



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PLASMOCHEMICKÉ ÚPRAVY OXIDICKÝCH  
POLOVODIČOVÝCH FOTOANOD**

PLASMOCHEMICAL TREATMENT OF PHOTOANODES WITH SEMICONDUCTING OXIDE LAYER

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Zuzana Ďurašová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

**BRNO 2018**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1118/2017  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Zuzana Ďurašová**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název diplomové práce:

Plasmochemické úpravy oxidických polovodičových fotoanod

### Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o plasmochemických úpravách vrstev oxidických vrstev
2. Vytvořte fotoanody s aktivní vrstvou obsahující TiO<sub>2</sub> na různých substrátech
3. Opracujte vyrobené fotoanody pomocí atmosférické plazmy a optimalizujte tento proces.
4. Prostudujte vliv procesních parametrů při plasmatickém ošetření na vlastnosti výsledných fotoanod.

### Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Zuzana Ďurašová  
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Diplomová práca sa zaoberá plazmochemickou úpravou fotoanód, ktoré sú tvorené aktívnou vrstvou, obsahujúcou TiO<sub>2</sub>, deponovanou na dvoch rôznych substrátoch pomocou techniky materiállovej tlače. Pre proces plazmochemickej úpravy bola použitá nízкотeplotná atmosférická plazma, využívajúca difúzny koplanárny povrchový bariérový výboj (DCSBD). Experimentálna časť je zameraná na skúmanie vplyvu DCSBD na zhotovené fotoanódy, ktoré obsahujú rôzny počet aktívnych vrstiev, v závislosti na dĺžke pôsobenia plazmochemickej úpravy. Zároveň bola vykonaná optimalizácia procesu, nastavením výšky elektródy, na ktorej sa generuje DCSBD. Pre elektrochemickú charakterizáciu vrstiev bola použitá lineárna voltampérometria a chronoampérometria.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with a plasmochemical treatment of photoanodes with an active layer containing TiO<sub>2</sub> deposited on two different substrates by material printing. The plasmochemical treatment was performed by a low-temperature ambient-air plasma using a diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD). The experimental part is focused on the investigation of DCSBD influence on the fabricated photoanodes photoelectrochemical properties, and the influence of plasma treatment time. Process optimization was achieved by height adjustment of the electrode. The processed coatings were electrochemically investigated by linear sweep voltammetry and chronoamperometry.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

oxid titaničitý, TiO<sub>2</sub> fotoanódy, mezoporézne vrstvy, plazmové ošetrovanie, atmosférická plazma

## **KEY WORDS**

titanium dioxide, TiO<sub>2</sub> photoanodes, mesoporous coatings, plasma treatment, ambient-air plasma

ŘURAŠOVÁ, Z. *Plasmochemické úpravy oxidických polovodičových fotoanod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 68 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## *Pod'akovanie*

*Veľká vd'aka patrí doc. Ing. Petrovi Dzikovi Ph.D. za jeho cenné rady, odborné vedenie a podnetné pripomienky pri písaní tejto diplomovej práce. Zároveň by som chcela poďakovať Daniele a mojej rodine, ktorá mi bola veľkou oporou v priebehu celého štúdia. V neposlednom rade by som sa chcela poďakovať kolegyniam v laboratóriu 3078, pretože bez ich pozitívnej energie a elánu by táto diplomová práca pravdepodobne nevznikla.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Oxid titaničitý</b> .....	<b>8</b>
2.1.1	Mechanizmus heterogénnej fotokatalýzy na povrchu polovodiča TiO <sub>2</sub> .....	9
<b>2.2</b>	<b>Mezoporézne vrstvy TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>10</b>
<b>2.3</b>	<b>Syntéza mezoporéznych vrstiev TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>11</b>
2.3.1	Sól-gélová metóda .....	11
2.3.2	EISA metóda (odparovanie indukované samousporiadaním).....	12
<b>2.4</b>	<b>Nanášanie tenkých vrstiev TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>13</b>
2.4.1	Dip-coating (vyťahovanie z roztoku).....	13
2.4.2	Spin-coating (rotačné liatie).....	14
2.4.3	Technika materiálovej tlače .....	15
2.4.4	Ink-jet.....	15
2.4.4.1	Kontinuálny ink-jet .....	15
2.4.4.2	Drop on demand .....	16
2.4.5	Tlačiareň FujiFilm Dimatix .....	16
<b>3</b>	<b>SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1</b>	<b>Plazmochemické úpravy</b> .....	<b>20</b>
3.1.1	Generácia plazmy.....	20
3.1.2	Difúzny koplanárny povrchový bariérový výboj (DCSBD).....	20
3.1.3	Vplyv plazmochemického ošetrovania .....	21
3.1.4	Aplikácie DCSBD v praxi .....	23
<b>4</b>	<b>CIEĽ PRÁCE</b> .....	<b>25</b>
<b>5</b>	<b>POUŽITÉ ANALYTICKÉ METÓDY</b> .....	<b>26</b>
<b>5.1</b>	<b>Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)</b> .....	<b>26</b>
5.1.1	Inštrumentácia.....	26
5.1.2	Využitie XPS v katalýze .....	27
<b>5.2</b>	<b>Profilometrická analýza</b> .....	<b>27</b>
<b>5.3</b>	<b>Elektroanalytické metódy</b> .....	<b>28</b>
5.3.1	Voltampérometria s časovo lineárnym napäťovým priebehom.....	29
5.3.2	Chronoampérometria .....	30
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b> .....	<b>32</b>
<b>6.1</b>	<b>Chemikálie a použité zariadenia</b> .....	<b>32</b>
6.1.1	Chemikálie .....	32
6.1.2	Prístroje a príslušenstvo .....	32

6.1.3	Software .....	32
<b>6.2</b>	<b>Príprava zásobných suspenzií.....</b>	<b>33</b>
6.2.1	Suspenzia E38-10AD.....	33
6.2.2	Suspenzia E38-10DD.....	33
<b>6.3</b>	<b>Príprava zásobného elektrolytu.....</b>	<b>33</b>
6.3.1	Príprava kyseliny chloristej s koncentráciou 0,1 mol/dm <sup>3</sup> .....	33
<b>6.4</b>	<b>Použité substráty.....</b>	<b>33</b>
6.4.1	Povrchová úprava substrátov .....	33
<b>6.5</b>	<b>Depozícia vrstiev TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>34</b>
<b>6.6</b>	<b>Profilometrická analýza vrstiev.....</b>	<b>34</b>
<b>6.7</b>	<b>Plazmochemická úprava fotoanód .....</b>	<b>35</b>
<b>6.8</b>	<b>Optimalizácia procesu plazmochemickej úpravy .....</b>	<b>38</b>
<b>6.9</b>	<b>Príprava elektrochemických článkov .....</b>	<b>39</b>
6.9.1	Jednoelektrodový systém .....	39
6.9.2	Príprava ITO/PET fotoanód .....	39
6.9.3	Systém s viacnásobnými elektródami .....	40
<b>6.10</b>	<b>Fotoelektrochemické merania .....</b>	<b>40</b>
<b>7</b>	<b>VÝSLEDKY PRÁCE A DISKUSIA .....</b>	<b>44</b>
7.1	Jednoelektrodový systém .....	44
7.2	Fotoanódy na ITO/PET substráte .....	48
7.3	Systém s viacnásobnými elektródami .....	51
7.4	Optimalizácia plazmochemického procesu .....	54
7.4.1	Systém s viacnásobnými elektródami s optimalizovanou výškou.....	58
7.5	XPS analýza.....	60
<b>8</b>	<b>ZÁVER.....</b>	<b>61</b>
<b>9</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV .....</b>	<b>62</b>
<b>10</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV .....</b>	<b>68</b>

## 1 ÚVOD

Ožarované fotoanódy, tvorené rozhraním vodič/n-typ polovodiča sú najčastejšie využívanou kľúčovou zložkou vo fotoelektrochemických systémoch, ktoré sú vhodné pre získavanie slnečnej energie a enviromentálnu sanáciu. Farbivom scitlivené solárne články (DSSC), v ktorých je elektrochemický systém závislý na mezoporéznej  $\text{TiO}_2$  vrstve, ktorá je pokrytá fotocitlivým farbivom, predstavujú sľubnú, nízkonákladovú fotovoltaiickú technológiu a znamenajú najvýznamnejšiu aplikačnú oblasť pre polovodičové fotoanódy. Ďalšie oblasti využitia fotoanód zahŕňajú napr. fotokatalytickú úpravu vody, výrobu vodíka, akumuláciu energie a rôzne senzorické systémy. Oxid titaničitý je najviac využívaným polovodičovým materiálom pre spomínané účely. Fotoelektroaktívne vrstvy sú deponované početnými technikami či už v kvapalnej alebo plynnej fáze. Tradičné spôsoby nanášania vrstiev za mokra sú v súčasnosti nahradzované technikou materiálovej tlače. Povrchové vrstvy nanášané za mokra obsahujú rôzne funkčné aditíva pre zlepšenie mechanických, fyzikálnych a chemických vlastností výsledných vrstiev. Prirodzené prípadne vynútené sušenie len zriedka vytvára povrchové vrstvy s dostatočnou účinnosťou. Preto je potrebné uplatniť proces fixácie alebo vytvrdzovania. Jedným z alternatívnych prístupov vytvrdzovania vrstiev je v súčasnosti úprava atmosférickou plazmou v koplanárnom povrchovom bariérovom výboji. [1][2][3][4]

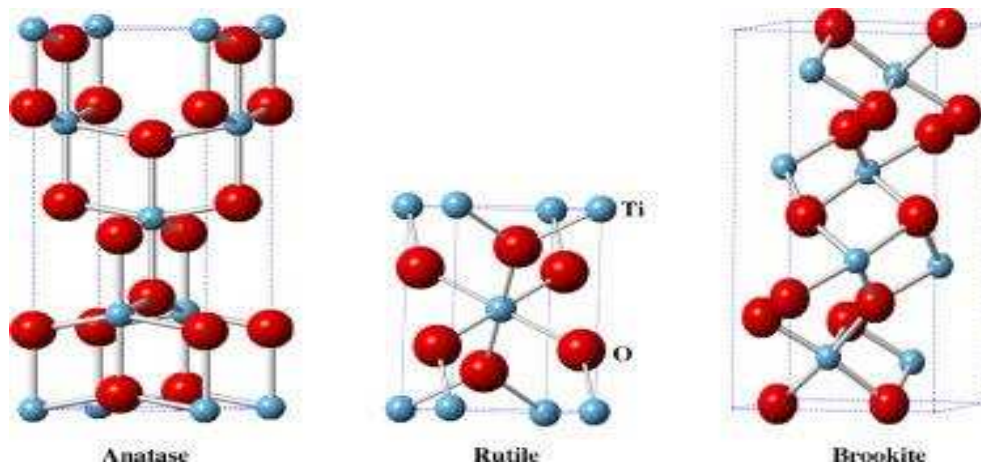
## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý predstavuje účinný fotokatalyzátor pre čistenie vody, ovzdušia a samočistiace povrchy. Okrem toho, môže byť použitý ako antibakteriálne činidlo, a to vďaka svojej silnej oxidačnej aktivite a superhydrofilite. V ideálnom prípade by mal fotokatalyzátor spĺňať nasledujúce vlastnosti: dostatočne fotoaktívny, biologicky a chemicky inertný, odolný voči fotokorózii, vhodný pre využitie svetelnej energie z VIS alebo blízkej UV oblasti, cenovo dostupný a netoxický. V súčasnosti sú najčastejšie využívané fotokatalyzátory na báze oxidov  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  alebo chalkogény  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdSe}$  a  $\text{CdTe}$ . [5][6]

$\text{TiO}_2$  je prírodne sa vyskytujúci oxid titánu. Existuje v troch alotropických modifikáciách ako anatas, rutil a brookit. Kryštalické štruktúry týchto alotropických modifikácií sú zobrazené na Obr. 1. V praktickom využití sa používa najčastejšie vo forme bieleho pigmentu. Takto upravený oxid titaničitý má výraznú belosť, je farebne stály, bežne sa používa ako farbivo v potravinárstve, v keramike alebo ako zložka niektorých kozmetických prípravkov (napr. opaľovacie krémy, zubné pasty). Je cenovo dostupný, nerozpustný vo vode, fotochemicky je stály a nie je toxický.  $\text{TiO}_2$  v porovnaní s inými polovodičmi najmenej podlieha fotokorózii. Neabsorbuje vo VIS oblasti spektra. Vyznačuje sa relatívne vysokou reaktivitou a chemickou stabilitou po ožiarení UV svetlom, ktorého energia presahuje zakázaný pás v kryštalickej fáze anatasu. Najviac využívaným fotokatalyzátorom ostáva  $\text{TiO}_2$  aj napriek tomu, že šírka jeho zakázaného pásu je približne 3,0 eV pre anatas a 3,2 eV pre rutil a na generáciu nosičov náboja diery a elektrónu je potrebné UV žiarenie. [5][6][7]

Ako bolo spomenuté vyššie,  $\text{TiO}_2$  má tri polymorfné štruktúry. Anatas a rutil majú tetragonálnu štruktúru, v prípade brookitu sa jedná o štruktúru ortorombickú. Stavebná jednotka rutilu je tvorená dvoma skupinami  $\text{TiO}_2$ , kým anatas obsahuje až štyri skupiny  $\text{TiO}_2$ . Kompaktnejšia štruktúra rutilu v porovnaní s anatasom, má za následok rozdielne fyzikálne vlastnosti. Rutil má vyšší index lomu a vyššiu špecifickú hmotnosť. Metastabilný anatas a brookit prechádzajú na termodynamicky stabilný rutil pri procese vypaľovania, po dosiahnutí teploty  $\sim 600$  °C. Anatas vykazuje najvyššiu fotokatalytickú aktivitu, ktorá je limitovaná šírkou jeho zakázaného pásu v UV oblasti ( $\lambda < 385$  nm). Vo VIS oblasti spektra absorbuje necelých 5% svetla. Modifikácia  $\text{TiO}_2$  (dopovaním pomocou dusíka, uhlíka alebo síry) umožňuje znížiť zakázaný pás anatasu., a tým zvýšiť absorpciu vo VIS oblasti spektra. [8][9][10]



**Obr. 1:** Kryštalická štruktúra alotropických modifikácií  $\text{TiO}_2$ : anatas, rutil, brookit [11]

Z rôznych druhov sa najviac používa  $\text{TiO}_2$  P25 (Evonik, Nemecko). Účinnosti iných používaných fotokatalyzátorov sa porovnávajú práve s účinnosťou tohto katalyzátora, ktorý slúži ako štandard. P25 má definovanú štruktúru a jej zloženie je anatas/rutil je v pomere 80:20. [7]

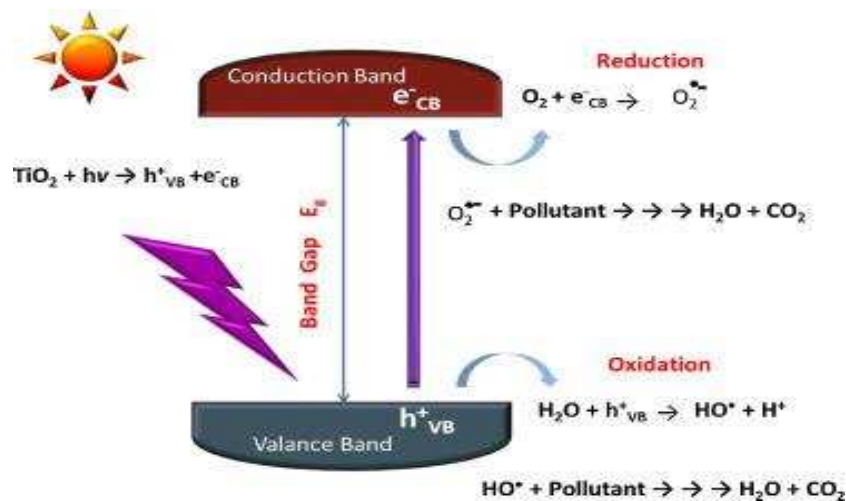
### 2.1.1 Mechanizmus heterogénnej fotokatalýzy na povrchu polovodiča $\text{TiO}_2$

Heterogénnu fotokatalýzu možno opísať ako urýchlenie fotoreakcie v prítomnosti katalyzátora. Fotokatalytický mechanizmus je iniciovaný absorpciou žiarenia s energiou väčšou alebo rovnou, ako je energia zakázaného pásu  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 3,2$  eV pre anatas). Pri reakcii dochádza k vzniku páru elektrón – diera ( $e^-/h^+$ ). [5][6]

Vygenerovaný elektrón je excitovaný do vodivostného pásu polovodiča (CB), vo valenčnom páse (VB) zároveň vzniká voľná vakancia – kladne nabitá diera. Fotogenerované elektróny a diery môžu podliehať spätnej rekombinácii, uvoľňovať absorbovanú energiu žiarenia v podobe tepla bez toho, aby sa zúčastnili chemickej reakcie, môžu sa zachytiť v metastabilných stavoch, prípadne môžu reagovať s akceptormi alebo donormi elektrónov, ktoré sú adsorbované na povrchu polovodiča. Na druhej strane sa môžu zúčastňovať na redoxných reakciách s adsorbovanými časticami, pretože kladne nabitá diera vo valenčnom páse je silne oxidujúca a záporne nabitý elektrón vo vodivostnom páse je silne redukujúci. Fotogenerované diery vo VB sa rozptyľujú do povrchu  $\text{TiO}_2$  a reagujú s adsorbovanými molekulami vody za vzniku hydroxylových radikálov ( $\text{OH}^\bullet$ ), s ktorými následne oxidujú organické molekuly na povrchu  $\text{TiO}_2$ , zatiaľ čo elektróny v CB sa zúčastňujú na redukčných procesoch, pri ktorých reagujú s molekulárnym kyslíkom za vzniku superoxidového radikálového aniónu ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Zjednodušený mechanizmus heterogénnej fotokatalýzy, sprevádzaný vznikom páru  $e^-/h^+$  a následných oxidačno – redukčných reakcií je znázornený na Obr. 2. [5][6][10][11][12]

Na povrchu polovodiča sa excitovaný elektrón a diera zapájajú do redoxných reakcií predovšetkým s vodou, hydroxylovými iónmi ( $\text{OH}^-$ ), organickými zlúčeninami alebo kyslíkom, ktoré majú za následok mineralizáciu polutantov. Pri reakcii s molekulami vody sú

kladne nabité diery schopné generovať hydroxylové radikály s vysokým oxidačno – redukčným potenciálom. [6]



**Obr. 2:** Schéma vzniku fotogenerovaného páru elektrón – diera [11]

Fotokatalyzátory využívajú UV žiarenie zo slnečného svetla alebo umelého svetelného zdroja, pričom energiu, ktorú získavajú pri jeho absorpcii, uplatňujú pri rozklade rôznych zlúčenín, vrátane organických materiálov, organických kyselín, pesticídov, farbív, mikróbov (vrátane vírusov), anorganických molekúl, ako sú napr. oxidy dusíka (NO<sub>x</sub>). [6]

## 2.2 Mezoporézne vrstvy TiO<sub>2</sub>

Aplikácia práškoveho TiO<sub>2</sub> vo forme vodnej suspenzie nie je výhodná najmä z hľadiska environmentálnej fotokatalýzy. TiO<sub>2</sub> sa na fotokatalytickej reakcii podieľa ako katalyzátor – nespotrebuje sa. Separácia a recyklácia fotokatalyzátora v práškovej forme je technologicky náročná a ekonomicky nevýhodná, a to najmä pri využití nanočasticových fotokatalyzátorov. Tomuto problému je možné predchádzať imobilizáciou fotokatalyzátora na vhodný nosič alebo prípravou tenkých fotoaktívnych poréznych vrstiev.

Základom klasifikácie pórov podľa rozmeru je skutočnosť, že niektoré fyzikálne procesy prebiehajú v póroch rôznej veľkosti odlišným mechanizmom. Mezoporézne vrstvy obsahujú póry o veľkosti 2–50 nm, aktívne interagujú s vonkajším prostredím, čo umožňuje zavedenie molekúl alebo nanoštruktúr do materiálov, napr. tenké vrstvy pre fotoniku, senzory a solárne články. Fotokatalýza je jednou z najrozšírenejších oblastí uplatnenia mezoporéznych materiálov, pretože dostatočne veľký špecifický povrch poskytuje značné výhody pri fotodegradácii niektorých organických polutantov. Vo všeobecnosti platí, že čím menšia je veľkosť častíc, tým väčší je špecifický povrch, a tým väčšia je aktivita. Tento efekt možno vysvetliť z hľadiska zvýšenia počtu aktívnych miest na meter štvorcový, ako aj zvýšenie adsorpčnej schopnosti polutantov na povrch katalyzátora. Mezoporézne prášky či tenké vrstvy sa využívajú pri čistení vody a ovzdušia, alebo pri rozklade acetónu, vody či farbív. Limitujúcim faktorom je aj hrúbka vrstiev, pretože v niektorých aplikáciách sú hrubšie vrstvy výhodnejšie. [9][13][14]

Pre praktické využitie modifikácií  $\text{TiO}_2$ , anatasu a rutilu, je vedľa chemickej čistoty a fázového zloženia, zásadne významná aj textúra materiálu. Dôvodom je, že morfológia katalyzátora výrazne vplýva na absorpciu svetla, ktorá je potrebná pre fotoexcitáciu a generáciu páru elektrón – diera. Fotokatalytická aktivita výslednej vrstvy  $\text{TiO}_2$  závisí od štruktúry kryštálovej fázy, hrúbky a porozity tenkých vrstiev. Vysoko porézna štruktúra povrchu je spomedzi týchto faktorov najviac nevyhnutná, pretože poskytuje oveľa väčší počet katalyticky aktívnych miest ako v prípade povrchov s vysokou hustotou. [10][15][16][17]

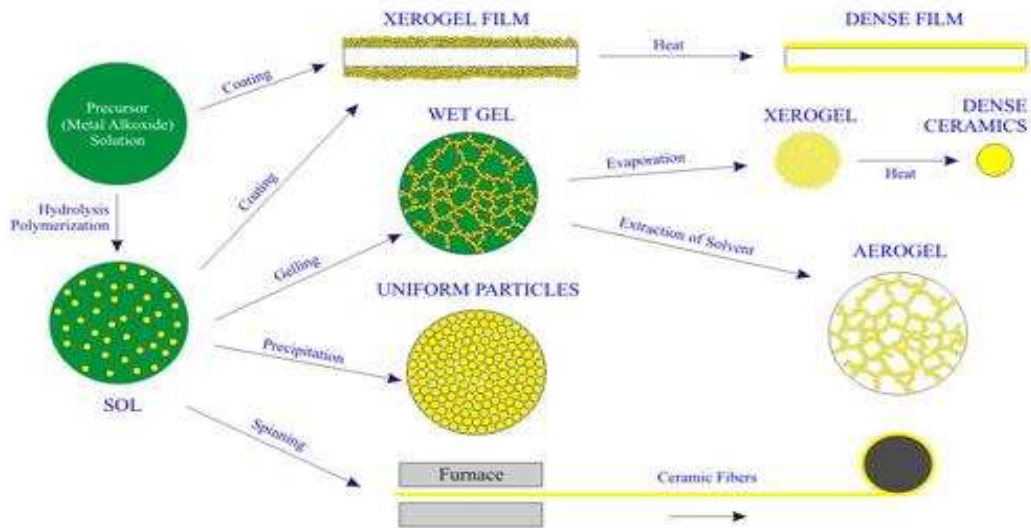
### **2.3 Syntéza mezoporéznych vrstiev $\text{TiO}_2$**

V posledných dvoch desaťročiach bolo navrhnutých množstvo metód na prípravu mezoporéznych vrstiev  $\text{TiO}_2$  vrátane metódy sól-gél, templátovej metódy, hydrotermálnej metódy, solvotermálnej metódy a EISA metódy. Ako najúčinnšie sa preukázali nasledujúce dve metódy. [18]

#### **2.3.1 Sól-gélová metóda**

Používa sa na prípravu anorganických oxidických materiálov, a taktiež pre syntézu organicko – anorganických kompozitných materiálov, ktoré je veľmi náročné získať inými technikami. Táto metóda je založená na príprave koloidnej suspenzie (sólú), ktorá je prevedená na viskózný gél a následne na pevný materiál (Obr. 3). Prekursor použité pri výrobe sólú sú zvyčajne anorganické kovové soli alebo organické kovové zlúčeniny, napr. alkoxidy kovov. Prvým krokom syntézy je zrážanie veľmi malých častíc pevnej látky vo forme koloidného sólú z vodného alebo bezvodého roztoku prekursoru. Pri odlievaní sólú do formy vzniká „mokrý“ gél (porézna, trojrozmerná, pevná štruktúra v kvapalnom prostredí). Sušením a tepelným opracovaním sa gél transformuje na materiál s vysokou hustotou, tzv. xerogél. Extrahovaním kvapaliny z „mokrého“ gélu pri superkritických podmienkach možno získať vysoko porézny materiál s extrémne nízkou hustotou, označovaný ako aerogél. [19][20][21]

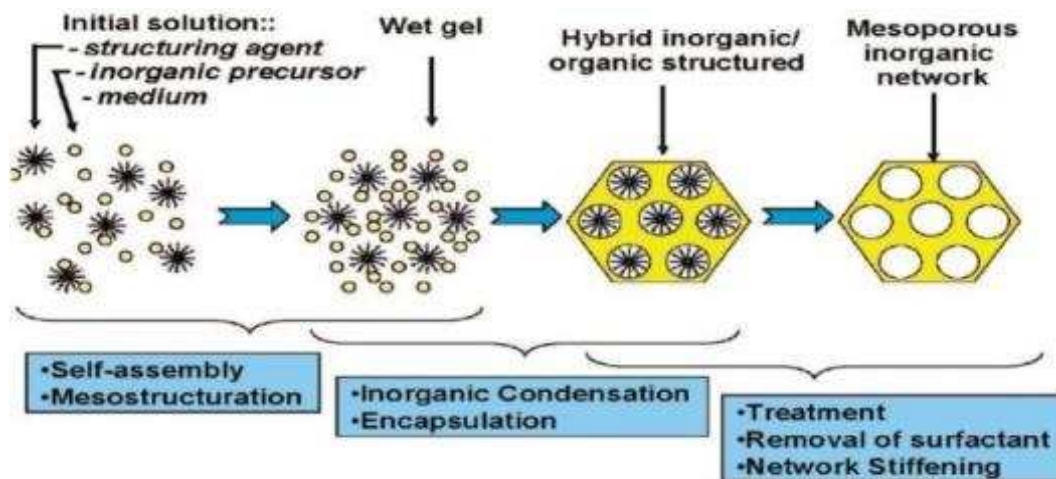
Využitím sól-gélového procesu je možné vyrábať pokrokové materiály v rôznych formách, ako napr. ultrajemné alebo sféricky tvarované prášky, vlákna, povlaky z tenkých vrstiev, porézne materiály, materiály s vysokou hustotou a extrémne porézne aerogélové materiály. [20]



Obr. 3: Schéma sál-gélovej metódy [20]

### 2.3.2 EISA metóda (odparovanie indukované samousporiadaním)

Všeobecnou definíciou self-assembly (tzv. samousporiadanie) je spontánna organizácia materiálov prostredníctvom nekovalentných interakcií (vodíková väzba, Van der Waalsove sily, elektrostatické sily,  $\pi$ - $\pi$  interakcie) bez vonkajšieho zásahu. Pri vytváraní mezoporéznych tenkých vrstiev metódou EISA zohráva dôležitú úlohu homogénny roztok, obsahujúci surfaktant, rozpustný alkoxid kovu alebo soľ daného kovu, alkohol (najčastejšie etanol), vodu a kyselinu (zvyčajne HCl), ktorý musí byť dôkladne premiešaný. Počiatočná koncentrácia surfaktantu v takomto roztoku, musí byť oveľa nižšia ako kritická micelárna koncentrácia. Roztok sa nanáša na substrát sprejovaním, technikou spin-coating alebo dip-coating a odparovanie prchavých zložiek (alkohol, HCl a voda) prebieha na rozhraní medzi vzduchom a vrstvou. V poslednom kroku sa dochádza k eliminácii surfaktantu, aby sa dosiahla požadovaná porozita a plne skvapalnená anorganická sieť. Na odstránenie surfaktantu je potrebná kalcinácia v rozsahu teplôt 400–550 °C. Jednotlivé kroky pri vytváraní mezoporéznych vrstiev metódou EISA sú ilustrované na Obr. 4. [22][23]



**Obr. 4:** Znárodnenie jednotlivých krokov tvorby mezoporéznych vrstiev metódou EISA [23]

Prípravu mezoporéznych vrstiev technikou EISA možno zosumarizovať do nasledujúcich 4 krokov [23]:

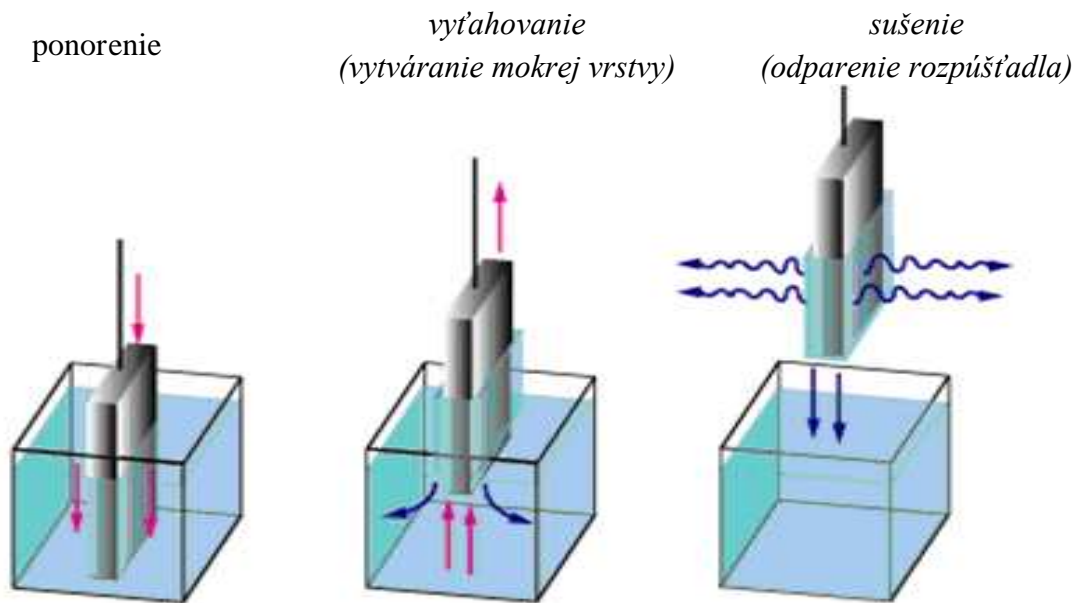
- ❖ odparenie rozpúšťadla, ktoré aktivuje proces self-assembly (samosporiadanie)
- ❖ ustálenie rovnováhy voda – rozpúšťadlo s okolím
- ❖ vytvorenie organicko – anorganickej mezoštruktúry
- ❖ kondenzácia anorganického prekursoru sprevádzaná tvorbou mezoporéznej siete

## 2.4 Nanášanie tenkých vrstiev $\text{TiO}_2$

V súčasnosti existuje celá rada technológií pre nanášanie veľmi tenkých vrstiev. Niektoré z nich je možné použiť aj na tvorbu nanovrstiev oxidu titaničitého, ktoré sú nanášané na rôzne substráty, ako napr. sklo, keramika alebo kovové dosky. Pre získanie vrstiev nanášaných za mokra (wet coatings) je potrebné zdôrazniť, že proces ovrstvovania musí prebiehať v dostatočne čistých podmienkach, kvapalina musí byť filtrovaná a sklo musí byť precízne očistené. [24]

### 2.4.1 Dip-coating (vyťahovanie z roztoku)

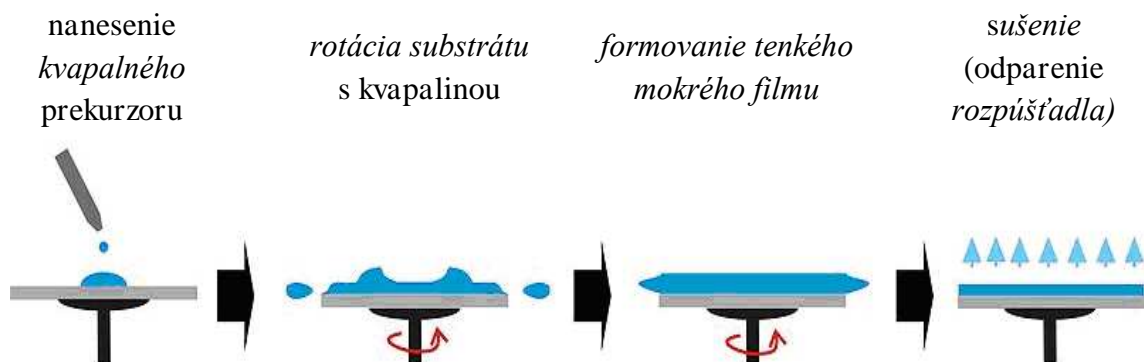
Technika je založená na vyťahovaní substrátu z kvapalného prekursoru konštantnou rýchlosťou. Jednotlivé kroky pri tvorbe tenkej vrstvy pomocou metódy dip-coating sú zobrazené na Obr. 5. Výslednú vrstvu ovplyvňuje rýchlosť vyťahovania, koncentrácia, odparovanie a viskozita prekursoru. Čím rýchlejšie vyťahujeme substrát, tým silnejšia resp. hrubšia je vrstva. Nevýhodou techniky dip-coating je obojstranné nanášanie, ktoré je nie vždy potrebné, ale taktiež veľká spotreba substrátu. Limitujúcim faktorom je aj plocha substrátu pokrytá vrstvou, ktorá je obmedzená len na niekoľko centimetrov. V extrémnych prípadoch umožňuje táto technika nanášať vrstvy na substrát, s rozmerom maximálne niekoľko metrov. Značnou nevýhodou je aj extrémne nízke využitie prekursoru. Väčšina prekursoru ostáva nevyužitá a v skutočnosti sa spotrebuje len veľmi malé percento substrátu pri nanášaní vrstvy. [25]



**Obr. 5:** Schéma metódy vyťahovania z roztoku (dip-coating) [26]

#### 2.4.2 Spin-coating (rotačné liatie)

Metóda spin-coating využíva odstredivú silu na vytvorenie tenkého filmu z kvapalného prekursoru. Dostatočné množstvo prekursoru sa umiestni do stredu substrátu, ktorý rotuje okolo svojej osi vysokou rýchlosťou (~3000 ot/s). Kvapalina sa šíri odstredivou silou, čím dochádza k vytvoreniu mokrého filmu daného prekursoru. Hrúbka výslednej tenkej vrstvy závisí od uhlovej rýchlosti rotujúceho substrátu, viskozity prekursoru, jeho koncentrácie a rýchlosti odparovania rozpúšťadla. Postup pri vytváraní tenkej vrstvy metódou spin-coating je zobrazený na Obr. 6. Nevýhodou techniky je obmedzená veľkosť ovrstvovaných substrátov, v dôsledku odstredivej sily. Substráty väčšie ako niekoľko centimetrov nemôžu rotovať príliš veľkou rýchlosťou. Okrem toho, pri rotácii substrátu dochádza k odstrieknutiu suspenzie, a tým dochádza k jej stratám. [25]



**Obr. 6:** Schéma metódy rotačného liatia [26]

Obe techniky vytvárania tenkých vrstiev sú extrémne citlivé na povrchové defekty, ktoré môžu vytvoriť akési stopy a prúžky, ale taktiež degradovať veľkú plochu ovrstveného substrátu. Drobné nečistoty, najmä prach, dokážu znehodnotiť nanosenú vrstvu TiO<sub>2</sub>.

Selektívne nanášanie vrstiev tzv. „patterning“ (vytváranie vzorov), ktoré nie je použiteľné u týchto klasických metód, je hlavnou nevýhodou, pretože neumožňujú nanášať požadované „vzory“ na daný substrát. Hľadajú sa preto ďalšie metódy nanášania prekursoru či sólu  $\text{TiO}_2$ , ktoré by nepodliehali daným nedostatkom a umožnili by nanášanie roztoku presne na požadované miesto, v definovanom množstve a definovanou rýchlosťou. [25][26]

### **2.4.3 Technika materiálovej tlače**

Základom techniky je nanášanie materiálu na substrát, pomocou niektorej z tlačiarenských techník (najpoužívanejšia je technológia ink-jet), kde sa tradičný atrament alebo farba nahradí funkčnou kvapalinou. Technika umožňuje nanášanie materiálov do vrstiev, štruktúrovaných vrstiev alebo vzorov (patterns). Od 3D tlače sa odlišuje tým, že plošné rozmery x a y sú podstatne väčšie ako tretí rozmer, ktorý v tomto prípade nepresahuje 1 mm. Obrovskou výhodou je vytváranie vrstiev od 10 nm až po 100  $\mu\text{m}$  opakovaným tlačením vrstvy. Nevyhnutnosťou je úprava povrchových vlastností substrátu, aby dochádzalo k správne nanášaniu funkčnej kvapaliny.

Materiálové tlačiarne sa od obvyčajnej atramentovej tlačiarne líšia ďalšími funkciami. Predovšetkým je to presnosť a opakovateľnosť mechanických posunov, ktoré umožňujú pracovať s rozlíšením tlače 5 mm a opakovateľnosťou 20 mm. [27]

Novým trendom materiálovej tlače je spájanie rôznych tlačiarenských agregátov do jednej linky, umožňujúcej pri jednom prechode, prípadne pri opakovaných prechodoch potlačovaného materiálu naniesť štruktúrované vrstvy rôznych materiálov o významne rozdielnej hrúbke. Klasické tlačiarenské technológie sú dopĺňané špeciálnymi technikami známymi z oblasti plošného ovrstvovania. Používajú sa tak agregáty hĺbkotlačové, flexotlačové a rotačné sieťotlačové, v kombinácii s ovrstvovacími technikami štrbinovými (slot die), nožového nanášania a valcového nanášania. V tomto prípade sa vždy jedná o selektívne nanášanie materiálov, teda techniku materiálovej tlače. [28]

### **2.4.4 Ink-jet**

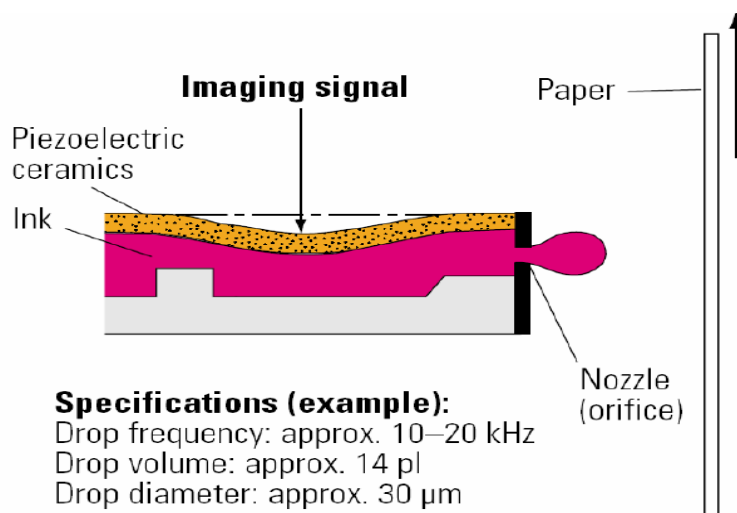
Je bezkontaktná tlačová technológia, pri ktorej tlačová hlava vypudzuje kvapky atramentu na potlačované médium. Predovšetkým v spôsobe, akým je atrament predávaný na potlačované médium sa jednotlivé technológie ink-jetu líšia. Existujú dve základné techniky ink-jetu.

#### **2.4.4.1 Kontinuálny ink-jet**

Prvým je kontinuálny systém tvorby kvapiek, pri ktorom dopadá nepretržitý prúd kvapiek atramentu na potlačované médium. Zo zásobníka je atrament privádzaný do generátora kvapiek, z ktorého účinkom periodického tlakového pôsobenia atrament vystriekava medzi pár nabíjajúcich elektród. V prípade tzv. binary deflection systému, sú kvapky selektívne elektrizované a putujú ďalej medzi pár deflekčných elektród, kde sú nabité kvapky účinkom elektrického poľa vychýlené zo svojho smeru. Nenabité kvapky pokračujú vo svojej dráhe a dopadajú na potlačovaný materiál, zatiaľ čo odchýlené kvapky sú zachytené a atrament je recyklovaný do zásobníka. [29]

#### 2.4.4.2 Drop on demand

Druhý princíp, drop on demand, sa vyznačuje tým, že jednotlivé kvapky atramentu sú z tlačovej hlavy vypudzované len vtedy, pokiaľ majú dopadnúť na potlačované médium. Jedna kvapka atramentu predstavuje jeden konkrétny vytlačený bod. Metóda drop on demand umožňuje používať dva odlišné spôsoby vytvárania kvapiek atramentu, a to termálny ink-jet, tzv. buble jet, a piezoelektrický ink-jet. V praxi však nachádza širšie uplatnenie piezoelektrický ink-jet, pri ktorom nedochádza k zahrievaniu kvapalného média pri nanášaní kvapiek na substrát. Základom je piezoelektrický systém, ktorý využíva pre vytváranie kvapiek hydrodynamický tlak, ktorý je vyvíjaný piezoelektrickým prvkom (piezoelektrickým kryštálom). V tlačovej hlave sa v blízkosti tlačových trysiek nachádza pružná membrána, ktorá je mechanicky spojená s piezoelektrickým prvkom. Privedením napät'ových impulzov na piezoprvek sa pripojená membrána deformuje, a tým sa mení objem priestoru medzi membránou a tryskami, čím je atrament vypudzovaný z tlačovej hlavy (Obr. 7). Následne sa napätie odpojí. Membrána sa vráti do pôvodného tvaru, v piezoelektrickej hlave klesne tak, doplní sa atrament a systém je pripravený k tvorbe ďalšej kvapky. Výhodou piezoelektrického systému je schopnosť „spätného chodu“, tj. atrament môže byť nasávaný späť do trysky, ale aj univerzálne použitie so širokou škálou rozpúšťadiel. [29]

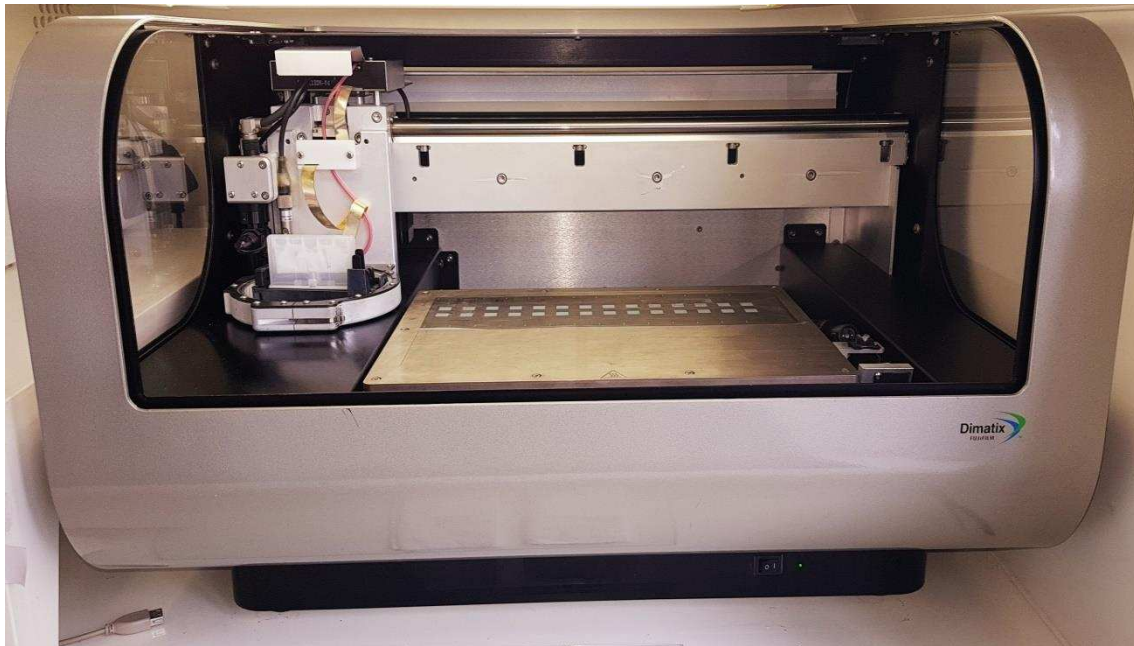


Obr. 7: Piezoelektrický systém technologického princípu drop on demand [30]

#### 2.4.5 Tlačiareň FujiFilm Dimatix

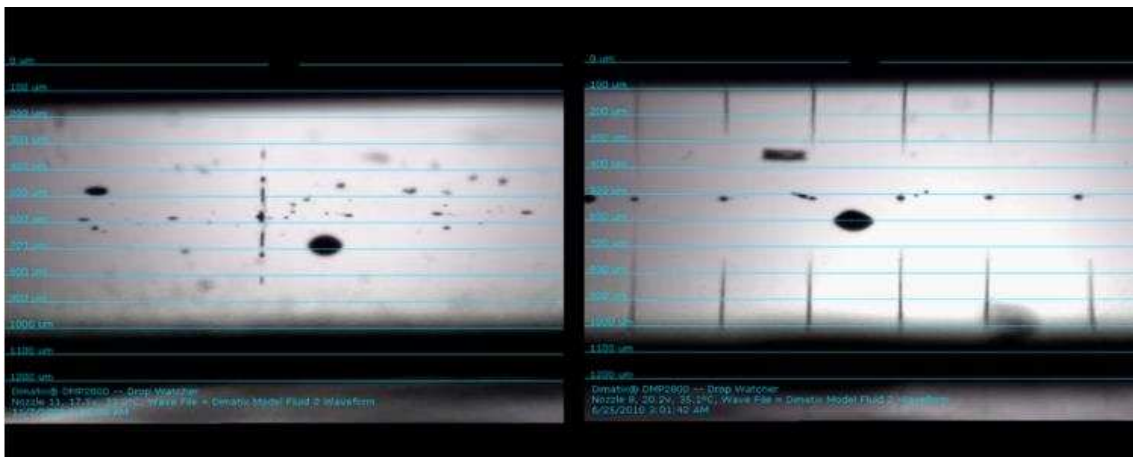
Jedná sa o materiálovú tlačiareň respektíve depozičné zariadenie, pracujúce na technike ink-jet, zobrazené na Obr. 8. Principiálne ide o atramentovú tlačiareň, ktorá je však konštrukčne upravená. Základom je tlačová hlava, ktorá obsahuje piezoelektrické tlačové prvky. Pri depozičii je kvapalný prekursor zavedený do tlačovej hlavy. Pomocou privedených elektrických signálov do tlačovej hlavy sa piezoelektrické prvky deformujú a následne vytlačujú kvapalinu cez tenkú trysku na daný substrát. Tlačovú hlavu, ktorá obsahuje 16 paralelných trysiek možno vyhrievať až na teplotu 70 °C a znižovať tak viskozitu polymérnych roztokov používaných pre tlač. Maximálna hrúbka substrátu je 25 mm, ktorý možno taktiež zahrievať na teplotu 60 °C, aby sa zvýšila rýchlosť odparenia rozpúšťadla. Ľubovoľné obrazce, vytvárané touto materiálovou tlačiarňou dosahujú veľkosť až 20×30 cm.

Tlačiareň FujiFilm Dimatix je vybavená dvoma kamerami, ktoré sprostredkujú detailnú kontrolu depozičného procesu. Stroboskopická horizontálna kamera prenáša spomalený a zväčšený pohľad na tlačovú hlavu (Obr. 9). Je tak možné kontrolovať priebeh tvorby kvapky, ich tvar, objem a rýchlosť, akou opúšťajú tlačovú hlavu. Zmenou elektrických signálov je možné optimalizovať rýchlosť, tvar a veľkosť kvapiek. Druhá kamera, vertikálna, sníma zväčšený pohľad zhora na substrát a slúži k jeho zameraniu na začiatku tlače. Pri vytváraní mnohonásobných vrstiev sú jednotlivé vrstvy postupne na seba nanášané bez toho, aby sa zo substrátu čokoľvek odstraňovalo. [27]



**Obr. 8:** Materiálová tlačiareň FujiFilm Dimatix

Materiálová tlačiareň Dimatix sa využíva na depozíciu rôznych kvapalných zložiek na pevné substráty, čím je možné presne, precízne a kontrolovane pripravovať tenké vrstvy alebo určité obrazce (patterns). Svoje uplatnenie nachádza aj v oblasti veľkoplošných aplikácií, napr. displeje, solárne články a podobné zložitejšie štruktúry. [27]

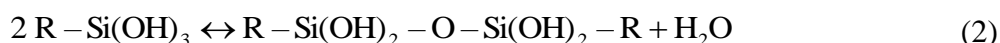
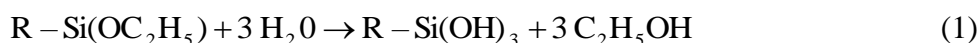


**Obr. 9:** Detailný pohľad zo stroboskopickej kamery na tlačovú hlavu

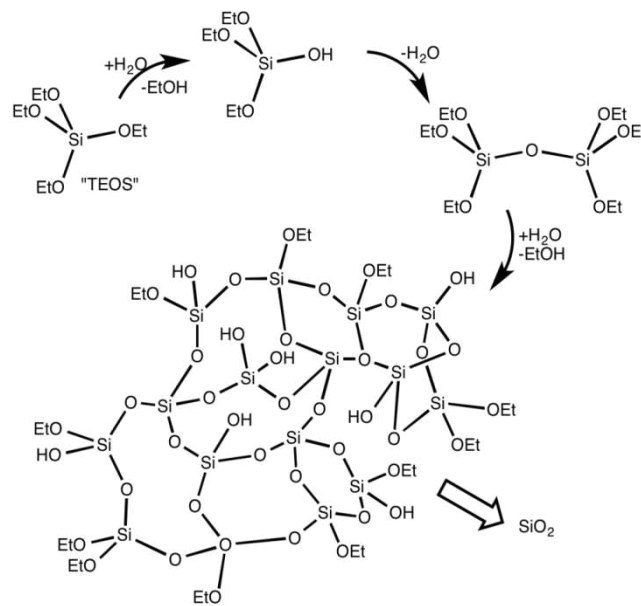
### 3 SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Konvenčné metódy nanášania vrstiev za mokra, tzv. wet-coatig metódy, sú veľmi populárne, pretože si vyžadujú relatívne jednoduché zariadenie a proces je možné vykonávať za atmosférického tlaku. Súčasťou vrstiev nanášaných za mokra sú rôzne funkčné prímеси. Ich úlohou je zlepšiť vlastnosti kvapalného zloženia pri procese tlačenia a sušenia, ale taktiež zlepšenie mechanických, fyzikálnych a chemických vlastností výsledných vrstiev. Spojivá, ako napr. reaktívne alkoxidy, grafén, silika, siloxány alebo rôzne vrstvy vytvárajúce polyméry, sú pridávané za účelom zlepšenia kohézie častíc, ktoré vytvárajú vytlačené vrstvy, ale taktiež na zlepšenie ich adhézie na substrát. Prídavkom spojív sa taktiež zlepšuje stabilita zásobnej suspenzie, reologické správanie pri ink-jetovej tlači. Oxid kremičitý (silika) bol úspešne použitý ako spojivo vo fotokatalytických povrchových vrstvách, ale uplatnenie nachádza aj v oblasti fotoanód na báze TiO<sub>2</sub>. Zmes siloxánových kondenzátov s nanočasticami TiO<sub>2</sub> predstavuje perspektívnu skupinu materiálov, ktoré sa nedávno začali používať ako katalyzátory a podporné materiály. Táto hybridná zmes zlepšuje fotokatalytické vlastnosti čistého TiO<sub>2</sub>, zvyšuje špecifický povrch a zlepšuje adsorpčné vlastnosti. Samotné spojivo napomáha stabilizovať častice TiO<sub>2</sub>, zabraňuje agregácii a zlepšuje prietok suspenzie cez tlačovú hlavu. Hybridné organokremičité spojivo je potrebné mineralizovať, aby sa stalo nerozpustným. [1][2][3]

Vhodným organickým prekurzorom pre syntézu organokremičitého spojiva predstavujú alkyl-alkoxy-silány, ktoré sa hydrolyzujú podľa rovnice (1). Procesom hydrolyzy sa získa alkyl-hydroxyl-silán, ktorý následne kondenzuje vratnou reakciou podľa rovnice (2). V dôsledku kondenzácie jednotlivých molekúl sa v závislosti na reakčných podmienkach, type alkylových resp. alkoxylových skupín a ich pomere vytvárajú lineárne, vetvené alebo sieťujúce kondenzáty schopné viazať v sebe fotokatalytické častice buď vo forme uzavretých zrn alebo priamo zakomponované do reťazca. Následnou úpravou, ktorá prebieha buď termálnym procesom alebo fotokatalytickým vytvrdzovaním, dochádza k mineralizácii kondenzátu až na SiO<sub>2</sub>. [31][32]



Syntéza organokremičitého spojiva vychádza zo Stöberovho procesu, ktorý sa využíva k príprave častíc SiO<sub>2</sub> s jednotnou a regulovateľnou veľkosťou. Jedná sa o sól-gél proces, pri ktorom je prekurzor SiO<sub>2</sub> hydrolyzovaný v alkohole (methanol alebo ethanol) za prítomnosti amoniaku ako katalyzátora. Pri reakcii vzniká ethanol a zmes ethoxysilánov, ktoré potom kondenzujú buď so samotnými molekulami TEOS alebo inými prítomnými silánovými skupinami, pričom dochádza k úbytku alkoholu alebo vody. Ďalšou hydrolyzou ethoxy skupín a následnou kondenzáciou dochádza k zosieťovaniu (Obr. 10). Jedná sa o jednostupňový proces, keďže hydrolyza a kondenzácia prebiehajú súčasne v jednej reakčnej nádobe. [33][34][35]



**Obr. 10:** *Hydrolyza a kondenzacia prekurzoru TEOS v Stöber procese [33]*

Modifikáciou Stöberovho procesu, nahradením prekurzoru TEOS iným prekurzorom, napr. MTEOS, možno získať namiesto gélovej trojrozmernej štruktúry lineárnu štruktúru, pričom sa získa materiál rozpustný v alkohole.

Medzi najviac využívané metódy vytvrdzovania siloxánových spojív patrí tepelné sintrovanie, UV vytvrdzovanie vysokotlakovou ortuťovou lampou a v súčasnosti do popredia sa dostávajúci proces plazmochemického opracovania koplánárnym dielektrickým bariérovým výbojom. Všetky spomínané metódy sú schopné oxidovať zvyškové metylové skupiny prítomné v spojive, a zároveň ho previesť na amorfný oxid kremičitý. Rýchlosť a rozsah tohto procesu sa však výrazne líši vo všetkých troch metódach, a má za následok rozdielne fyzikálno – chemické vlastnosti ošetrených hybridných  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  fotokatalytických vrstiev a fotoanód. [1]

Prirodzené alebo vynútené sušenie mokrych vrstiev, len zriedka poskytuje vrstvy s dostatočnou účinnosťou a mechanickou pevnosťou, a preto je potrebné aplikovať určitý spôsob fixácie alebo vytvrdzovania, najmä pokiaľ sa má spojivo zúčastniť určitého typu chemickej reakcie vytvrdzovania. Tepelné sintrovanie patrí medzi najjednoduchší spôsob spevnenia vrstiev  $\text{TiO}_2$  nanášaných za mokra. Jemné mezoporézne vrstvy sú vytvrdzované pri vysokých teplotách za pomoci pomalého procesu vedenia tepla (najmenej 30 min pri teplote viac ako  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) v elektrickej peci, aby sa odstránili všetky organické zložky prítomné v povrchovej vrstve. Vysoká teplota sintrovania neumožňuje použiť túto metódu pre teplocitlivé substráty a má za následok zhoršenie účinnosti transparentných vodivých oxidických substrátov. [1][2]

Ďalšou zaujímavou možnosťou je UV vytvrdzovanie. Ukázalo sa, že vrstvy vytlačené na substrát majú hydrofóbny charakter, ktorý je spôsobený prítomnosťou metylových skupín v organokremičitom spojive. Hoci sa tieto skupiny oxidovali procesom sintrovania, vrstvy si naďalej zachovali hydrofóbny charakter. Fotokatalytická degradácia metylových skupín,

ku ktorej dochádza pri UV vytvrdzovaní vytlačených vrstiev, spôsobuje zmenu zmáčavosti, čím sa vrstvy stávajú superhydrofilnými. Na rozdiel od sintrovania, je táto metóda použiteľná pre vytvrdzovanie vrstiev deponovaných na organických flexibilných substrátoch, a substrátoch citlivých na vysokú teplotu. [3]

### **3.1 Plazmochemické úpravy**

Moderné plazmové technológie dnes významne zasahujú do mnohých priemyselných odvetví a ďalších oborov ľudskej činnosti, ako je elektronika, strojárstvo, výroba automobilov, optika, textilný priemysel a zdravotníctvo. Plazmové technológie zvyšujú kvalitu a zdokonaľujú vlastnosti celej rady produktov a výrobných procesov: plazmové nanášanie vrstiev sa používa pre výrobu špeciálnych nástrojov a prípravu materiálov so špecifickými vlastnosťami, prípadne úpravu povrchu plastov alebo textílií; plazmochemické procesy umožňujú vytvárať nové syntetické materiály so špeciálnymi vlastnosťami; plazma pomáha pri likvidácii alebo recyklácii toxických a iných odpadových materiálov. [36]

Plazmové sintrovanie alebo plazmová mineralizácia organického spojiva vo vrstvách nanočasticového TiO<sub>2</sub> ponúka nový spôsob opracovania mezoporéznych tenkých vrstiev TiO<sub>2</sub> pri nízkych teplotách. Nízka teplota plazmového sintrovania (menej ako 150 °C) využíva plazmu generovanú v okolitom vzduchu, čím sa eliminuje potreba drahých a ťažko ovládateľných komôr, ktoré sa používajú za zníženého tlaku. [2]

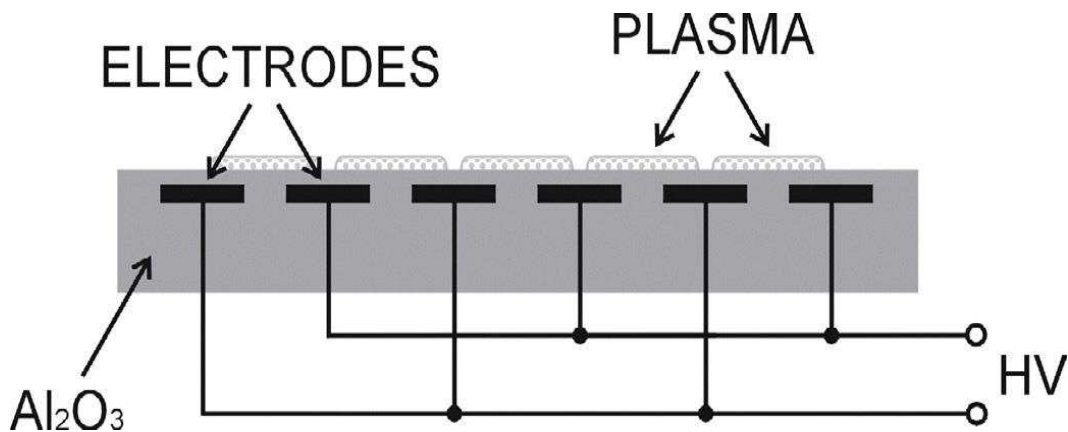
#### **3.1.1 Generácia plazmy**

Plazmu možno vygenerovať jednosmerným alebo striedavým prúdom, prípadne vysokofrekvenčným elektromagnetickým poľom. Pre laboratórny výskum je potrebné plazmu vytvoriť na požadovaný čas experimentu. Podobne je tomu aj pri technickom využití plazmy. V zásade rozlišujeme dva spôsoby generácie plazmy. Jeden z nich spočíva v ohriatí plynu na vysoké teploty, keď nastáva termická ionizácia (náraz atómov, molekúl). Takto vytvorená plazma sa nachádza v stave termodynamickej rovnováhy, tzv. rovnovážna plazma, kedy majú všetky častice rovnakú teplotu, a teda aj energiu. Rovnovážna plazma nie je vhodná pre povrchové úpravy. V praxi sa však stretávame s druhým spôsobom generácie plazmy. Je založený na využití elektrických výbojov. Elektrickým výbojom v plyne nazývame všetky javy, pri ktorých sa plyn alebo para stávajú elektricky vodivými. Znamená to, že v plyne alebo v pare sú voľne pohyblivé, elektricky nabité častice (ióny, elektróny). Je to fyzikálny jav, ktorý je charakterizovaný vznikom elektrického prúdu v plynnom prostredí. Plazma, ktorá takto vzniká nie je v rovnovážnom stave, nakoľko je teplota ľahších elektrónov odlišná od teploty ťažších častíc (molekúl, atómov, iónov). Preto hovoríme, že výbojová plazma je nerovnovážna. Pre technické využitie má veľký význam, pretože je možné samostatne kontrolovať teplotu iónov a neutrálnych častíc, a teplotu elektrónov. [36][37]

#### **3.1.2 Difúzny koplánarný povrchový bariérový výboj (DCSBD)**

Na generovanie plazmy za atmosférického tlaku môže byť použitý povrchový dielektrický bariérový výboj s rovinným usporiadaním elektród, tzv. difúzny koplánarný povrchový bariérový výboj. DCSBD pracuje na princípe dielektrického bariérového výboja (DBD), v ktorom sú dielektricky pokryté elektródy, napájané vysokým napätím striedavého prúdu,

väčšinou pri frekvenciách 10 až 500 kHz. Elektroódový systém DCSBD je tvorený sústavou paralelných elektroód v tvare prúžkov, ktoré sú umiestené do dielektrika, povrchový výboj je generovaný na povrchu dielektrika (Obr. 11). Vizualne rozptýlená plazma, ktorá vzniká na povrchu dielektrika, v skutočnosti pochádza z difúzneho povrchového výboja plazmy, generovanej na povrchu elektroódového systému nad kovovými elektroódami. Hlavný rozdiel medzi DCSBD výbojom a inými plazmovými zdrojmi spočíva v tom, že plazma nie je generovaná vo vnútri objemu medzi elektroódami, ale nad systémom elektroód na povrchu dielektrika vo forme tenkej, plochej vrstvy, pričom teplota plynu ostáva nízka (70 °C). Mikrovýboje vznikajú pozdĺž upravovaného materiálu. Konfigurácia DBD výboja, v ktorom plazma vzniká v priestore medzi elektroódami, je limitovaná šírkou medzi elektroódami a hrúbkou ošetrovaného materiálu, ktorá musí byť menšia ako 2 mm. Pri takomto usporiadaní vznikajú mikrovýboje, ktoré sú orientované kolmo na ošetrovaný materiál. DCSBD výboj generuje plazmu, ktorá je podstatne rovnomernejšia a má oveľa vyššiu hustotu výkonu (až do 100 W/cm<sup>3</sup>) aj napriek tomu, že vrstva plazmy je tenká 0,3 mm a je vizualne rozptýlená. [2][38][39]



Obr. 11: Prierez schéma DCSBD elektroódového systému (dielektrikum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [39]

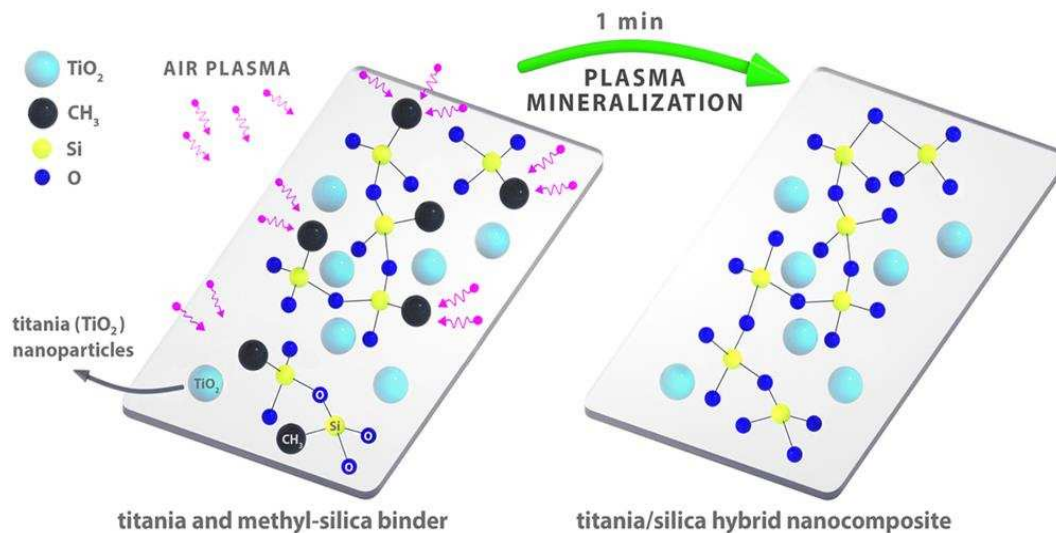
Vlastnosti DCSBD plazmy [40]:

- ❖ schopnosť vytvárať tenkú, makroskopicky rovnomernú plazmu s vysokou hustotou
- ❖ homogenita DCSBD plazmy narastá s hustotou výkonu výboja
- ❖ hustota výkonu tenkej difúznej DCSBD vrstvy plazmy dosahuje rádovo 100 W/cm<sup>3</sup>
- ❖ DCSBD plazma je mechanicky odolná a bezpečná
- ❖ na vytvorenie homogénnej plazmy DCSBD technológiou nie sú potrebné vzácne plyny a ich prímеси (hélium, argón)

### 3.1.3 Vplyv plazmochemického ošetrovania

Elektrochemické merania poskytujú prehľad o tom, ako procesy vytvrdzovania ovplyvňujú kľúčové vlastnosti polovodičov, tzn. generáciu náboja a jeho transport. Rozsah generovaného fotoprúdu závisí od procesu ošetrovania a môže byť použitý ako nepriame kritérium rozsahu mineralizácie spojiva. Meraním fotoprúdu možno sledovať stupeň premeny spojiva vo vrstvách, deponovaných na elektricky vodivom substráte, ktoré boli podrobené plazmochemickému ošetrovaniu. Účelom ošetrovania DCSBD plazmou, je odstránenie metylových skupín vo väzbách Si-CH<sub>3</sub> a pretransformovanie polo-organického spojiva

na dokonale mineralizovaný amorfny  $\text{SiO}_2$  (Obr. 12). Odstránenie uhlíka je sprevádzané oxidačnými procesmi, pričom zvýšené množstvo kyslíka sa pozoruje s narastajúcim časom plazmochemického ošetrovania. Oxidačný proces vo veľkej miere zahŕňa kremík v organokremičitom spojive a vedie k porušeniu väzieb Si–C. Rozsah mineralizácie výrazne závisí od pórovitosti danej vrstvy a jej hrúbky. [1][2][4]



**Obr. 12:** Mineralizácia účinkom plazmochemického ošetrovania [2]

Štruktúrnou analýzou povrchu bolo zistené, že mineralizačný účinok plazmy nemá žiadny negatívny vplyv na morfológiu mezoporéznych vrstiev. Dôvodom je, že generovaná plazma má príliš nízku teplotu na to, aby spôsobila poškodenie alebo mala deformačný účinok. Pri plazmochemickom ošetrovaní po dobu 64 s nebol pozorovaný žiadny vplyv na kryštalovú štruktúru. [2]

Plazmochemické ošetrovanie v prípade polovodičových vrstiev vedie k ustálenému nárastu veľkosti fotoprúdu v závislosti od doby plazmochemickej úpravy. U vzoriek, ktoré neboli ošetrované plazmochemicky, sa preukazuje nízka hodnota fotoprúdu, spôsobená izolovaným charakterom spojiva a skutočnosť, že v základnom nepracovanom stave pokrýva spojivo väčšinu pórov katalyzátora, a zabraňuje tak ich kontaktu. Oxidáciou zvyškových metylových skupín sa spojivo zráža a preskupuje, otvára nové póry vo vrstve a umožňuje kontakt medzi pórmi katalyzátora. Priebeh tohto procesu je sprevádzaný nárastom pohyblivosti fotogenerovaných elektrónov a prejavuje sa zvýšením fotoprúdu generovaného po ožiarení. [1][2]

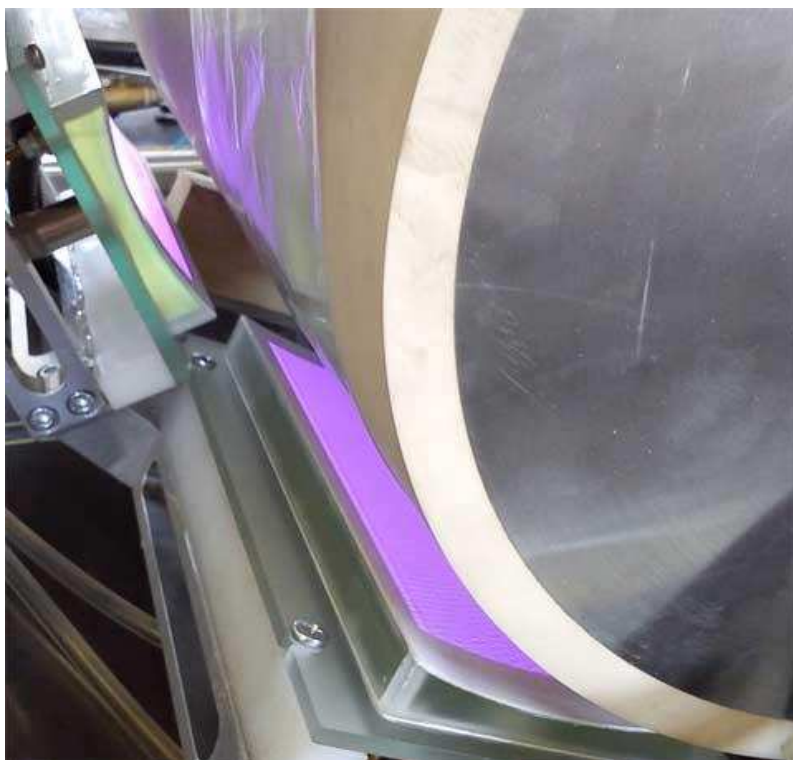
Tenke porézne vrstvy podliehajú rýchlejšej počiatkovej povrchovej oxidácii spojiva, po ktorej nasleduje pomalšia mineralizácia, zasahujúca do hĺbky pórov. Následkom rozsiahlej oxidácie spojiva dochádza k významnému nárastu vodivosti vrstvy, prejavujúcej sa nárastom hodnôt fotoprúdu. Na druhej strane, v prípade vrstiev s vyššou hustotou a väčšou hrúbkou, je prienik plazmy do vnútra pórov obmedzený, následkom čoho sú hodnoty fotoprúdov podstatne nižšie. [2]

Vysoká účinnosť DCSBD plazmy pochádza z rovinného usporiadania elektród. Napriek nízkej teplote plazmochemického ošetrovania, je možné účinne odstrániť organické časti spojiva, pričom mezoporézna štruktúra  $\text{TiO}_2$  fotoanód sa naďalej zachováva. Proces mineralizácie plazmou si nevyžaduje vysoké teploty pri opracovaní, a v porovnaní s ostatnými metódami (tepelné sintrovanie a UV vytvrdzovanie) prebieha v minimálnom časovom rozpätí. [2][4]

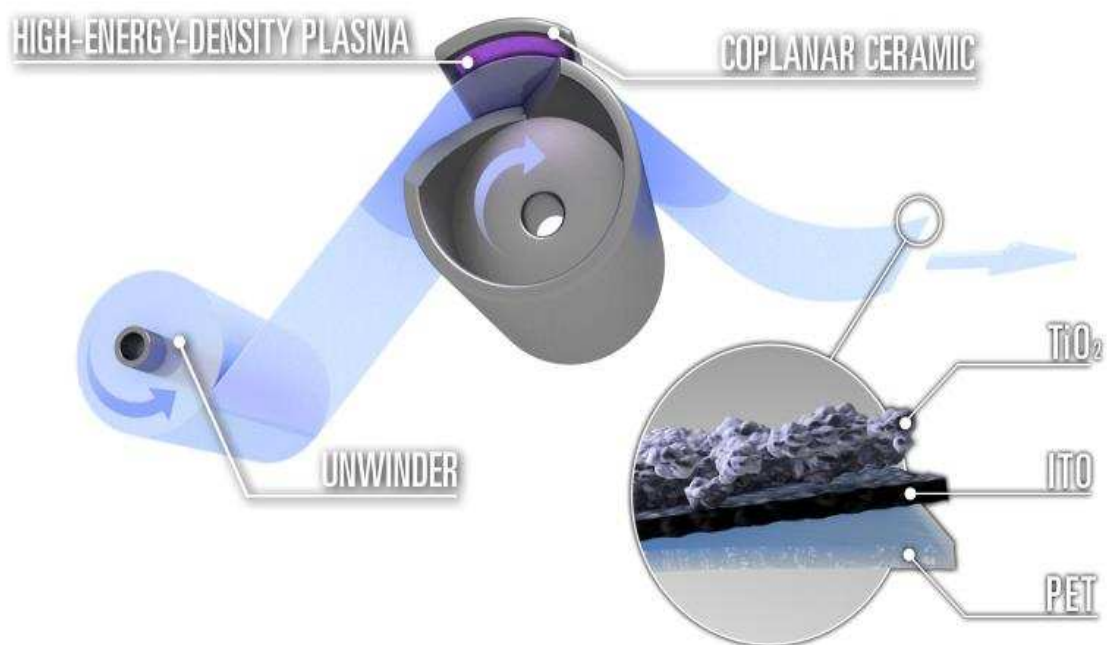
Aj napriek tomu, že tepelné sintrovanie poskytuje najvyššie hodnoty fotoprúdov a vynikajúcu mechanickú odolnosť, metóda nie je použiteľná pre organické substráty, ktoré sú vystavené nadmernému tepelnému namáhaniu. V oblasti tlačenej elektroniky to predstavuje obrovskú nevýhodu, nakoľko si vyžaduje použitie cenovo dostupných, flexibilných polymérnych nosičov. Hodnoty fotoprúdov u zvyšných dvoch metód (UV vytvrdzovania a plazmového ošetrovania) sú pomerne nižšie, ale napriek tomu prijateľné a postačujúce pre mnoho potenciálnych aplikácií, ktoré využívajú lacnú výrobu procesom roll-to-roll na organických polymérnych substrátoch. Inou alternatívou je UV vytvrdzovanie, ktorého značnou výhodou je nízka teplota. Tento proces je však pre praktické využitie časovo náročný. Využitím plazmochemického ošetrovania možno dosiahnuť fotoelektroaktívne vrstvy  $\text{TiO}_2$  za dostatočne krátky čas. [1][2]

### 3.1.4 Aplikácie DCSBD v praxi

Polymérne tenké filmy, ako napr. PET a PEN predstavujú perspektívne materiály pre nízkonákladovú tlačenu elektroniku. Plazmové opracovanie tenkých neporéznych materiálov si vyžaduje zachovanie určitej vzdialenosti medzi generovanou plazmou a ošetrovaným materiálom. Z tohto dôvodu bola vyvinutá a testovaná zakrivená konštrukcia DCSBD (Obr. 13), ktorá môže byť priamo použitá v roll-to-roll výrobných linkách a zároveň poskytovať rovnakú účinnosť a hustotu plazmy ako plochý DCSBD. Značnou výhodou je neobmedzená hrúbka materiálu a homogénne plazmové ošetrovanie. DCSBD taktiež umožňuje ošetrovať polymérne filmy s vytlačenými vodivými štruktúrami pre aplikáciu v elektronike, ktorá pracuje s flexibilnými filmami (Obr. 14). Kovové vlákna a povrchové vrstvy, obsahujúce nanočastice sú často deponované spolu s nosným polymérom alebo organickým spojivom. Ošetrovanie DCSBD po dobu 30 s (až do niekoľko minút) pri nízkej teplote ( $70^\circ\text{C}$ ) vedie k vypaľovaniu a mineralizácii nosných polymérov a organických spojív v nano- a mezo-poréznych povrchových vrstvách. Rýchly proces ošetrovania DCSBD plazmou okolitého vzduchu so zavedením do roll-to-roll výrobných jednotiek, by mohol predstavovať významný pokrok vo veľkovýrobe flexibilnej elektroniky, v oblasti rôznorodých aplikácií. [40]



**Obr. 13:** Ukážka aplikácie zakriveného DCSBD vo výrobnjej linke roll-to-roll [40]



**Obr. 14:** Proces plazmovej mineralizácie mezoporéznych  $\text{TiO}_2$  flexibilných fotoanód [4]

#### **4 CIEĽ PRÁCE**

Cieľom tejto diplomovej práce bolo preštudovať súčasný stav o plazmochemických úpravách oxidických vrstiev, ktoré sú neodmysliteľnou súčasťou fotoelektrochemických systémov, ako napr. elektrochemické články, solárne články a DSSC. Fotoanódy, ktoré boli tvorené aktívnou vrstvou obsahujúcou  $\text{TiO}_2$  boli opracované pomocou atmosférickej plazmy, ktorá nachádza široké uplatnenie najmä v oblasti organických substrátov, nakoľko pri procese plazmochemickej úpravy nedochádza k ich poškodeniu vplyvom vysokej teploty, ktorú si vyžaduje napr. tepelné sintrovanie. Podstatnou výhodou je aj časová nenáročnosť procesu plazmochemického ošetrovania v porovnaní s UV vytvrdzovaním, čím nachádza tento proces uplatnenie v priemyselných aplikáciách. Ďalším z cieľov diplomovej práce bola optimalizácia procesu plazmochemického ošetrovania a jej vplyv na vyhotovené fotoanódy. Zároveň bol preskúmaný vplyv doby plazmochemického ošetrovania na vlastnosti fotoanód, ktoré boli vyrobené na dvoch rôznych substrátoch – na FTO vodivom substráte a ITO/PET vodivom substráte. Takisto bol preskúmaný vplyv plazmochemického ošetrovania na viacvrstvové fotoanódy.

## 5 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METÓDY

### 5.1 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

Povrchové vrstvy materiálov sa veľmi často odlišujú od objemovej časti vzorky, a to predovšetkým svojím zložením a štruktúrou. K analýze povrchov a rozhrania sa používa spektroskopia fotoelektrónov, generovaných RTG žiarením. Táto metóda nachádza uplatnenie predovšetkým vo výskume nanomateriálov, v aplikácii povrchových úprav a v hodnotení korózie, teda všade tam, kde chceme sledovať vrstvy materiálov o hrúbke jednotiek až stoviek nanometrov. [41]

Metóda XPS je v súčasnosti jednou z najrozšírenejších metód štúdia povrchov látok (niekoľko  $\text{mm}^2$ ) a veľmi tenkých vrstiev. Medzi jej prednosti patrí schopnosť získať informácie nie len o tom, z akých prvkov je povrch zložený, ale aj o väzbách atómov k svojmu okoliu. Metódou možno identifikovať a stanoviť obsah prvkov vo vzorke od lítia po urán. Poskytuje analytické informácie o zložení a vlastnostiach analyzovaného materiálu do hrúbky približne 5 nm. Vzorkou býva zvyčajne tuhá látka, ktorá musí spĺňať aspoň tieto predpoklady: nesmie sa chemicky deštruovať účinkom RTG žiarenia, musí byť stála pri tlaku rádovo  $10^{-8}$  Pa a teplote do 150–200 °C. [42][43][44]

Podstatou metódy je fotoelektrický jav, ktorý nastáva pri procese primárnej excitácie, spôsobenej RTG žiarením, ktoré generuje elektróny (fotoelektróny) s diskretnou energiou, obsahujúce informácie, týkajúce sa povrchu skúmanej vzorky. Princípom techniky XPS je nepružná zrážka fotónu s elektrónom atómu v analyzovanej látke, pri ktorej je elektrón emitovaný do vákuu. Kvantum energie žiarenia sa celé predá elektrónu a predaná energia sa rozdelí na energiu spotrebovanú na oddelenie elektrónu z elektrónového obalu atómu – čo možno priradiť väzbovej energii elektrónu, na výstupnú prácu elektrónu spotrebovanú pri opustení povrchu materiálu a na kinetickú energiu elektrónu, s ktorou sa elektrón pohybuje už mimo študovaný materiál. Vďaka známej hodnote energie fotónov budiaceho žiarenia a zistenej hodnote kinetickej energie nám táto technika umožňuje sledovať väzbovú energiu elektrónov každého prvku s atómovým číslom väčším ako 2. Vytvorené fotoelektróny majú pri pohybe v materiáli veľkú pravdepodobnosť interakcie, čím predávajú časť svojej energie. Najväčšiu pravdepodobnosť toho, že povrch materiálu elektrón opustí bez ďalšej interakcie, má elektrón, ktorý je emitovaný z posledných atómových vrstiev. [41][44]

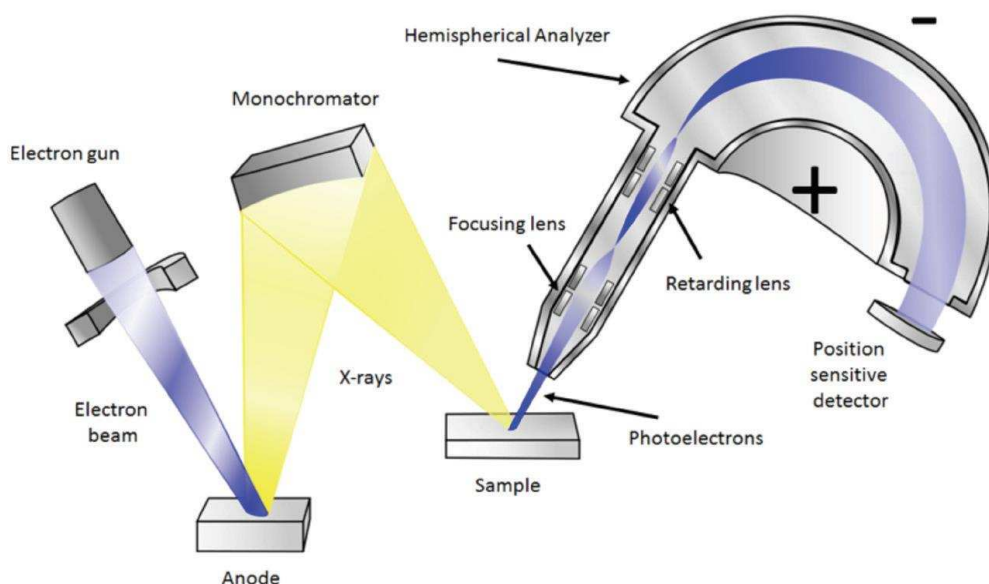
#### 5.1.1 Inštrumentácia

Súčasťou XPS systému je zdroj RTG žiarenia. Štandardný RTG zdroj pre laboratórne účely používa elektrónové delo na vyvolanie röntgenovej emisie z kovovej anódy (najčastejšie používaná je hliníková anóda). Okrem hliníkovej anódy sa veľmi často používa strieborná a horčíková, ale je možné použiť aj iné kovy. Zo zdroja emitované RTG žiarenie dopadá na vzorku. Fotóny žiarenia prenikajú do hĺbky pod povrch vzorky. Energia absorbovaného fotónu je predaná vnútornému elektrónu, ktorý je následne z atómu emitovaný s kinetickou energiou, ktorá je rovná rozdielu energie fotónu a väzbovej energie elektrónu k atómu. Fotoelektróny „vznikajúce“ v povrchových oblastiach (niekoľko nm) môžu vzorku opustiť a byť detegované. Rozdelenie ich kinetických energií meriame hemisférickým analyzátorom.

Celé zariadenie – zdroj aj analyzér sú umiestnené vo vákuovej aparatúre, pretože pre jeho správnu funkciu je nutný tlak menší než  $10^{-5}$  Pa. Ďalšou dôležitou súčasťou je vstupná optika, ktorá slúži k fokusácii a vymedzeniu elektrónov vstupujúcich do analyzátora, a elektrónová optika zabezpečujúca prenos fotoelektrónov cez hemisférický analyzér. Prenos RTG lúčov a fotoelektrónov v systéme si vyžaduje iba mierne vákuum, ale XPS zariadenia pracujú pri ultra nízkych tlakoch, aby udržali povrch vzorky a jednotlivé súčasti prístroja bez nečistôt. Schéma usporiadania jednotlivých častí prístroja pre XPS analýzu je na Obr. 15. [42][45]

### 5.1.2 Využitie XPS v katalýze

Najväčší význam a nezastupiteľnú úlohu zohráva XPS v štúdiu vlastností tuhých katalyzátorov. XPS ako metóda štúdia povrchov, dokáže kvantitatívne charakterizovať prvkové zloženie povrchu katalyzátora a oxidačný stav jednotlivých atómov, čím vytvára podmienky pre pochopenie, cieľavedomú modifikáciu a optimalizáciu vlastností katalyzátorov a fungovania katalýzy. [43]



Obr. 15: Schéma usporiadania aparatúry v XPS [45]

## 5.2 Profilometrická analýza

Profilometria je jednou z mikroskopických techník, ktorá umožňuje kvantitatívne meranie nerovnosti povrchu. Profilometer sa používa na určenie povrchovej topografie tuhých vzoriek. Moderné profilometre možno rozdeliť do dvoch skupín: kontaktné profilometre a bezkontaktné profilometre. [46][47]

V prípade kontaktných profilometrov je zvisle umiestnený hrot (spravidla zhotovený z diamantu) v kontakte so vzorkou, pričom vykonáva laterálny pohyb cez povrch vzorky, na stanovenú vzdialenosť pri stanovenej kontaktnej sile. Hrot sleduje obrysy v každom bode povrchu, pričom sa zaznamenáva výška hrotu. Povrchové zmeny, monitorované vertikálnym posunom hrotu, sú funkciou polohy pre získanie profilu povrchu danej vzorky. Výsledný 1D

scan alebo 2D mapa sú následne analyzované. Mechanický hrot zachytáva rysy na pomerne veľkej ploche (~100 mm), s x-y rozlíšením 5 μm a z-rozlíšením 0,01 μm. Kontaktná profilometria patrí medzi priame techniky. V porovnaní s optickou profilometriou, je táto metóda oveľa menej ovplyvnená znečisťujúcimi látkami na povrchu vzorky. [46][47]

Optická profilometria je bezkontaktná metóda, ktorá poskytuje rovnaké informácie ako kontaktná profilometria. Výhodou optickej profilometrie je vysoké vertikálne rozlíšenie a jednoduchá obsluha. Najväčšou výhodou tejto metódy je práve bezkontaktná technika, a práve preto, prístroj a vzorky nemôžu byť poškodené opotrebovaním povrchu prípadne nedbanlivosťou obsluhovateľa. [47]

Profilometre generujú obraz výšky daného povrchu. Typ sondy a sila vyvíjaná sondou na povrch, obmedzujú typy povrchov, ktoré môžu byť skúmané touto technikou. Aj napriek tomu, že optické techniky sú vhodnejšie pre relatívne mäkké materiály, technika využívajúca mechanický hrot je vhodnejšia pre skúmanie plôch s väčším rozmerom, ktoré majú výrazný profil v povrchovej štruktúre. [46]

### **5.3 Elektroanalytické metódy**

Elektrochemická analýza je založená na meraní elektroanalytických veličín (potenciál, náboj, odpor, kapacita atď.). Využíva vzťah medzi kvalitou alebo množstvom analyzovanej látky a elektrochemickou veličinou. [48]

Elektrochemický článok je základným prvkom všetkých elektroanalytických metód. Je tvorený dvoma elektródami, ktoré sú umiestnené v prostredí vhodného elektrolytu. Elektrochemický článok je teda kombináciou dvoch polčlánkov – elektród. V užšom slova zmysle je elektróda vodič I. rádu, ktorý privádza alebo odvádza elektrický náboj do alebo z vodiča II. rádu. Rozlišuje sa katóda, ktorá privádza do sústavy elektróny, a na ktorej dochádza k redukcii. Anóda je elektróda, ktorá elektróny zo sústavy odvádza, a na ktorej dochádza k oxidácii.

Imobilizácia polovodičových fotokatalyzátorov na vodivé substráty poskytuje jednoduchý prístup k vlastnostiam skúmaných pri kontakte s kvapalinami, ako napr. fotopotenciál, fotoprúd (anodický prúd) a temný prúd (katodický prúd), ktoré sú funkciou aplikovaného napätia. K prenosu elektrónov dochádza na rozhraní s okolitým kvapalným médiom – elektrolytom. Pri spojení n-typu polovodiča s elektrolytom vzniká gradient elektrochemického potenciálu, ktorý vťahuje kladne nabitú diery smerom k rozhraniu. Aplikovaním vonkajšieho napätia možno tento potenciál zvýšiť do takej miery, že sa zaistí úplná separácia všetkých nosičov náboja (stav vyčerpania), pretože všetky majoritné nosiče (elektróny) sú vťahované do vnútorného objemu polovodiča a sú extrahované na spätný kontakt. To sa prejaví tak, že pri určitom potenciáli sa prestáva pod osvetlením zvyšovať generovaný prúd a je limitovaný len množstvom fotónov, ktoré dopadajú a sú absorbované polovodičom. Čím nižšie je napätie, tým nižší je fotoprúd, ktorého pokles je spôsobený rekombináciou nosičov náboja. [49]

Účinnosť konverzie dopadajúcich fotónov (IPCE) je mierou toho, ako efektívne zariadenie premieňa dopadajúce svetlo na elektrickú energiu pri danej vlnovej dĺžke. Hodnotu IPCE možno stanoviť podľa rovnice (3). [49][50]

$$\text{IPCE} = \frac{j}{F \cdot I} \quad (3)$$

$j$ ..... plošná hustota elektrického prúdu

[A/m<sup>2</sup>]

$F$ ..... Faradayova konštanta

[A.s.mol<sup>-1</sup>]

$I$ .....intenzita svetla

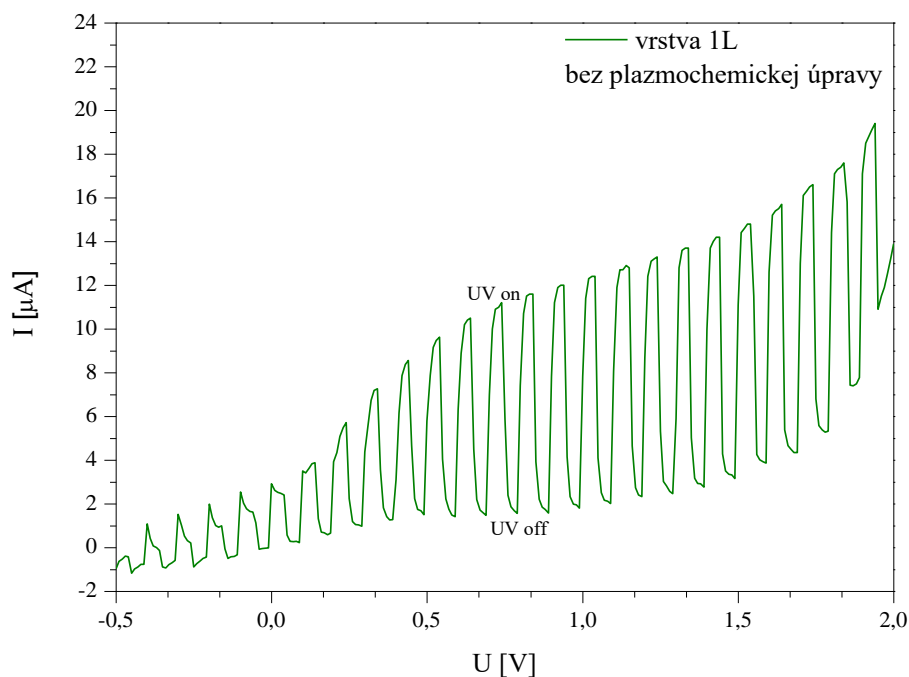
[W/cm<sup>2</sup>]

### 5.3.1 Voltampérometria s časovo lineárnym napät'ovým priebehom

Pod pojmom voltampérometria rozumieme súhrn elektroanalytických metód, ktoré sú založené na registrácii a vyhodnotení závislosti prúdu, prechádzajúceho pracovnou elektródou ponorenou v analyzovanom roztoku, od meniaceho sa potenciálu, ktorý sa vkladá na túto elektródu z vonkajšieho zdroja. Analytickým signálom je veľkosť prúdu prechádzajúceho elektródou v prítomnosti analytu pri vhodnom potenciáli. Elektrochemický článok pre voltampérometrické merania, tzv. voltampérometrická cela, obsahuje okrem pracovnej elektródy, ponorenej do analyzovateľného roztoku ešte referenčnú (porovnávaciu) elektródu. Napätie zo zdroja, vkladané na pracovnú a referenčnú elektródu je merané voltmetrom a prúd prechádzajúci článkom je meraný ampérmetrom. Vzhľadom k tomu, že potenciál nepolarizovateľnej referenčnej elektródy je konštantný, so zmenou vloženého napätia sa mení iba potenciál polarizovateľnej pracovnej elektródy. [48][51]

V prípade lineárnej voltampérometrie sa vkladajúci potenciál na pracovnú elektródu s časom lineárne mení. Rastie alebo klesá. Vkladaním pozitívneho potenciálu dochádza k nárastu fotogenerovaného prúdu, ktorý súvisí s tvorbou a hromadením voľných nosičov náboja, ktoré vznikajú v dôsledku absorpcie UV. Výstupom merania je voltampérogram, ktorý zobrazuje závislosť prúdu od potenciálu. [3][48][51]

Príklad voltampérometrickej krivky s lineárnym napät'ovým priebehom je na Obr. 16. Horná línia krivky predstavuje prúd generovaný pri lineárnom náraste vkladajúceho napätia pri UV ožarovaní a označuje sa ako light curve (svetlá krivka), ktorá popisuje profil celkového fotogenerovaného prúdu dodávaného napätím, tzn. počet voľných nosičov náboja generovaných v polovodiči a vťahovaných do vonkajšieho elektrického obvodu aplikovaným napätím. Dolná línia krivky predstavuje prúd generovaný pri lineárnom náraste vkladajúceho napätia bez UV ožarovania a označuje sa ako dark curve (temná krivka). Rozdiely medzi fotogenerovaným prúdom a temným prúdom vždy odpovedajú celkovému prúdu článku. [3]



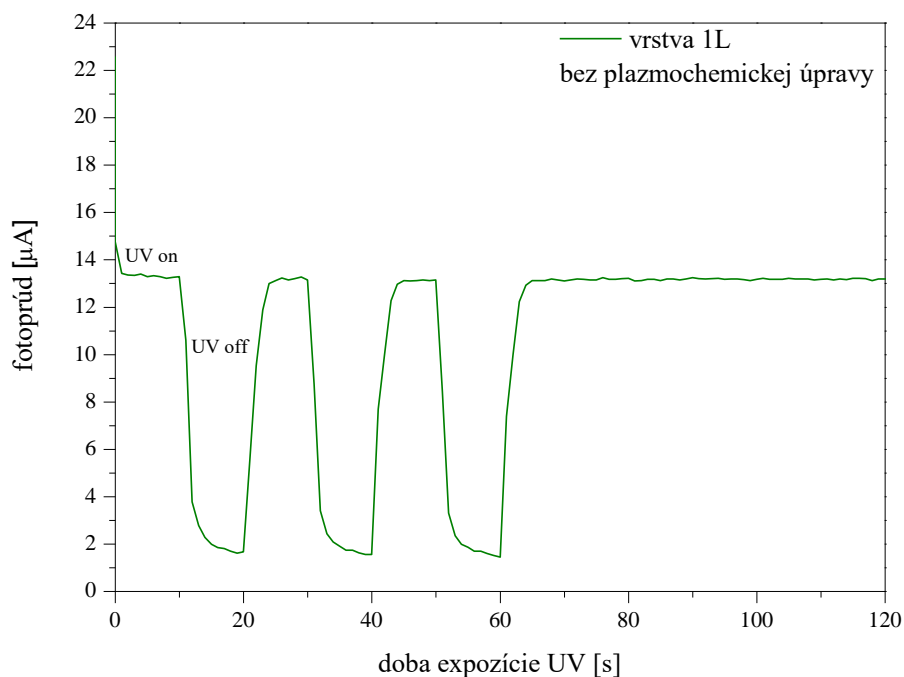
**Obr. 16:** Voltampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od vkladaneho napätia s lineárnym narastaním hodnôt v rozsahu  $-0,5-2$  V pre vrstvu 1L bez plazmochemickej úpravy; počas celej doby merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 50 mV, kedy dochádzalo k rýchlemu nárastu fotoprúdu (UV on), nasledujúcich 50 mV bola vzorka bez expozície UV žiarením, v dôsledku čoho dochádzalo k prudkému poklesu fotoprúdu (UV off); intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7$  mW/cm<sup>2</sup>

### 5.3.2 Chronoampérometria

Okrem spôsobu s lineárnou časovou zmenou potenciálu, možno rozpúšťanie zložiek sledovať napr. registrovaním časovej zmeny prúdu pri konštantnom potenciáli. Táto technika sa označuje ako ampérometria. Konštantný potenciál je spravidla zvolený tak, aby elektródou prechádzal limitný prúd. Jedná sa o špeciálny prípad voltampérometrie, preto je možné k ampérometrickej analýze v princípe použiť rovnaké usporiadanie experimentu, ako k analýze voltampérometrickej. [48][51]

Pri chronoampérometrických meraniach sa na pracovnú elektródu aplikuje potenciálový skok a pozoruje sa výsledný prúd v závislosti na čase. Pred začiatkom experimentu je elektróda udržiavaná na potenciáli, pri ktorom nedochádza k žiadnemu faradaickému procesu, potom sa potenciál stupňuje na hodnotu, pri ktorej dochádza k redoxnej reakcii. Nulový čas je definovaný ako čas, pri ktorom sa spúšťa potenciálový skok. [52]

Príklad chronoampérometrickej krivky je na Obr. 17. Krivka znázorňuje stabilitu generovaného fotoprúdu v čase pri vloženom konštantnom napätí 1 V pri ožiarení UV a bez ožiarenia UV.



**Obr. 17:** Chronoampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením pre vrstvu IL bez plazmochemickej úpravy; v priebehu prvej minúty merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 10 s, kedy sa pozoroval rýchly nárast fotoprúdu (UV on), nasledujúcich 10 s bola vzorka bez expozície UV žiarením, kedy dochádzalo k prudkému poklesu fotoprúdu (UV off); v priebehu druhej minúty merania bola vzorka vystavená kontinuálnemu ožarovaniu UV, pri ktorom generovaný fotoprúd dosahoval konštantnú hodnotu; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7 \text{ mW/cm}^2$

## 6 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 6.1 Chemikálie a použité zariadenia

#### 6.1.1 Chemikálie

- Oxid titaničitý P25, Sigma Aldrich
- Oxid titaničitý Pk20, Centrum organickej chémie s.r.o., Pardubice
- Kyselina chloristá 60% roztok, Sigma Aldrich
- 1-hexanol 98% roztok, Honeywell
- Neodisher<sup>®</sup> LM 3, Dr. Weigert
- Isobutylalkohol, Penta
- Isopropylalkohol, Penta
- Dowanol PM
- Abeson 1% roztok (riedené deionizovanou vodou), Penta
- Deionizovaná voda

#### 6.1.2 Prístroje a príslušenstvo

- Laboratórne sklo
- Stopky
- Automatické pipety Lasany
- Zdroj UV – lampa Sylvania Lynx S 11 W
- Čistička ultrazvuková Kraintek K-2LM
- Radiometer Gigahertz-Optic X97 s čidlom pre meranie UV 315–400 nm
- Multiméter UNI-T UT71A
- Magnetické miešadlo LabEgg
- Zdroj napätia BaseTech BT-153 pre jednosmerný prúd
- Zdroj napätia UNI-T UTP3701 pre jednosmerný prúd
- Merný modul National Instruments (nekomerčný produkt zostrojený FCH VUT)
- Kremenná kvveta pre UV 15×40×70 mm
- Laboratórna trepačka Heidolph, Vibramax 100
- Nerezová ihla
- FTO sklenený substrát
- ITO/PET fólia
- Prototyp prístroja pre plazmochemické opracovanie RPS50+, CEPLANT,
- Materiálová tlačiareň Dimatix Materials Printer DMP 2831
- Profilometer DiktakXT

#### 6.1.3 Software

- Microsoft Office Word 2010
- Microsoft Office Excel 2010
- Dimatix Drop Manager
- Vision 64
- OriginPro verzia 7.5
- Vachar T 2.0 (nekomerčný produkt zostavený na FCH VUT Brno – verzia 2016)

## 6.2 Príprava zásobných suspenzií

### 6.2.1 Suspenzia E38-10AD

Východisková suspenzia s označením E38-10A bola pripravená do sklenenej vialky o objeme 20 ml, zmiešaním 6 ml disperzie  $\text{TiO}_2$  (20 hmot. % nanočasticového  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 v rozpúšťadle Dowanol PM) s 2 ml roztoku organokremičitého spojiva (tzv. SiBi), ktoré bolo pripravené kolegom (20 hmot. % v bezvodom ethanole) a 6 ml isobutanolu. Do vialky boli následne pridané sklenené guľôčky o veľkosti 1 mm v objeme, približne,  $2 \text{ cm}^3$ . Zmes bola umiestnená na laboratórnu trepačku po dobu 12 hodín s nastavením otáčok na 1 000 rpm. Proces guľového mletia zabraňuje tvorbe veľkých agregátov  $\text{TiO}_2$  a zaisťuje bezproblémový priechod suspenzie cez trysky tlačiarne pri depozícii na substrát. Pred samotným procesom depozície bola východisková suspenzia E38-10A zriedená s hexanolom v pomere 1:1, čím sa získala konečná zásobná suspenzia s označením E38-10AD. Použitie hexanolu zlepšuje viskozitu suspenzie a jej deopozíciu na substrát. Výsledný hmotnostný pomer  $\text{TiO}_2$ /spojivo bol 75:25.

### 6.2.2 Suspenzia E38-10DD

Zásobná suspenzia s označením E38-10DD bola pripravená rovnakým spôsobom ako v prípade prípravy suspenzie E38-10AD, s tým rozdielom, že namiesto  $\text{TiO}_2$  P25 (Evonik, Nemecko) sa použil  $\text{TiO}_2$  Pk20 (Centrum organickej chémie s.r.o., Pardubice), ktorý pochádza od iného výrobcu. Doba guľového mletia sa v tomto prípade zvýšila o polovicu, teda na 24 hodín.

## 6.3 Príprava zásobného elektrolytu

### 6.3.1 Príprava kyseliny chloristej s koncentráciou $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Bol pripravený zásobný roztok kyseliny chloristej s koncentráciou  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Roztok bol pripravený do odmernej banky o objeme 1 000 ml, zriedením 10,9 ml 60% roztoku  $\text{HClO}_4$  a doplnením destilovanou vodou po celkový objem 1 000 ml. Roztok bol dostatočne premiešaný a následne bola zmeraná jeho vodivosť. Výsledná vodivosť kyseliny chloristej s koncentráciou  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  dosahovala hodnotu  $37 \mu\text{S/cm}^2$ .

## 6.4 Použité substráty

Pre depozíciu jednotlivých suspenzií boli použité nasledujúce substráty: FTO vodivé sklo ( $\text{SnO}_2/\text{F}$  – vrstva oxidu cínového dopovaná fluórom) s rozmerom  $26 \times 45 \times 2 \text{ mm}$ ; ITO/PET vodivá fólia ( $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$  – vrstva oxidu cínového dopovaná indiom) s rozmerom  $100 \times 300 \times 0,127 \text{ mm}$ , ktorá bola podľa potreby nastrihaná na menšie časti; mikroskopické resp. sodno – vápenaté sklo s rozmerom  $26 \times 76 \times 1 \text{ mm}$ .

### 6.4.1 Povrchová úprava substrátov

Substrát FTO skla bol pred samotným procesom depozície tenkých vrstiev ponorený do kúpeľa, aby sa z povrchu odstránili nežiaduce nečistoty a zlepšila sa hydrofilita substrátu. Dve 100 ml vialky boli naplnené roztokom tenzidu – Neodisher<sup>®</sup> LM 3 (silne alkalický tenzid, ktorý sa používa na čistenie v ponorných kúpeľoch) a deionizovanou vodou, v pomere 1:1 a umiestnené do ultrazvuku pri ohreve  $50\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$  (so zvyšujúcou sa teplotou narastá

superhydrofilizácia). Substrát bol ponorený do roztoku po dobu 5 minút. Následne bol opláchnutý v dvoch kadičkách s deionizovanou vodou a na záver vysušený prúdom studeného vzduchu.

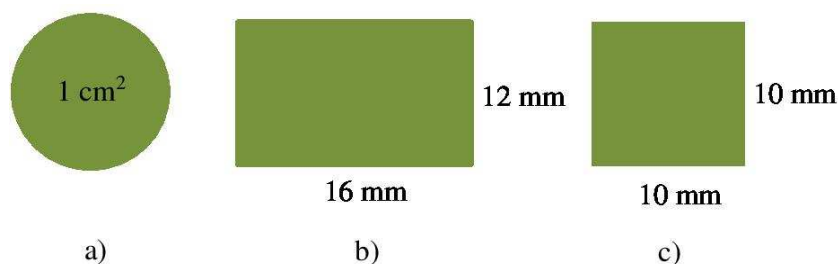
Pre overenie vodivej strany FTO substrátu bol použitý multimeter s prednastaveným meraním odporu.

U mikroskopického skla bol použitý rovnaký postup, ale po opláchnutí v deionizovanej vode bolo sklo ponorené do roztoku 1% Abesonu.

V prípade ITO/PET fólie bol povrch pretretý buničinou jemne nasiaknutou isopropylalkoholom.

## 6.5 Depozícia vrstiev TiO<sub>2</sub>

Fotoaktívne vrstvy boli deponované technikou materiálovej tlače na jednotlivé substráty v troch rôznych vzoroch (Obr. 18). Pre depozíciu vrstiev v požadovaných vzoroch bola použitá materiálková tlačiarň Fujifilm Dimatix, ktorej princíp je popísaný v kapitole 2.4.5. Tlačová hlava bola naplnená požadovanou suspenziou v objeme 3 ml. Rozpätie trysiek bolo nastavené na 30 µm, tzn. 33,3 kvapiek/mm, 1 111 kvapiek/mm<sup>2</sup>. Vrstvy boli nanášané na substrát v počte 1L až 4L, pričom 1L označuje vrstvu nanesenú jedenkrát a 4L označuje vrstvu nanesenú štyrikrát, ktorá bola získaná opakovaným nanášaním vrstvy 1L na seba.



**Obr. 18:** Vrstvy deponované materiálkovou tlačiarňou vo forme vzorov: a) vzor pre FTO substrát (jednoelektrodový systém), b) vzor pre FTO substrát (systém s viacnásobnými elektródami), c) vzor pre ITO/PET fotoanódu

## 6.6 Profilometrická analýza vrstiev

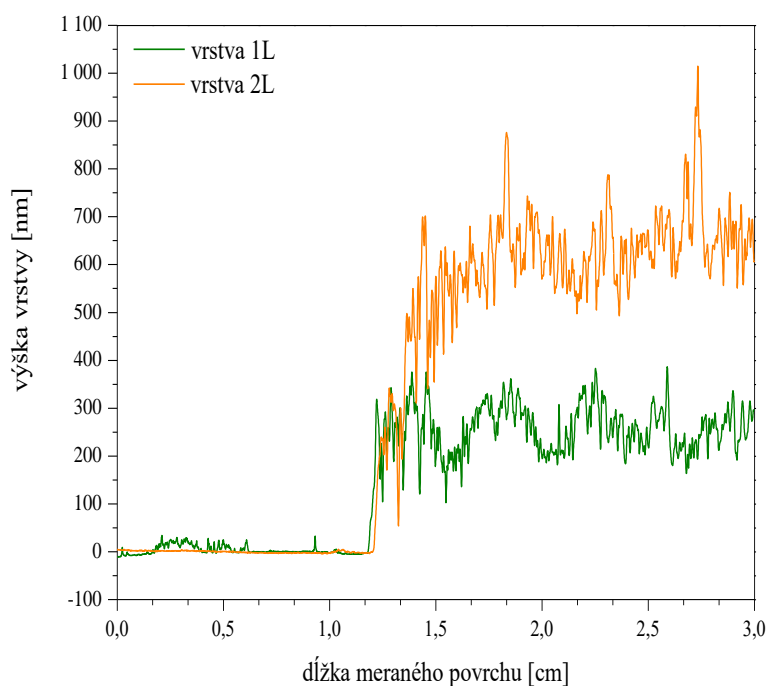
Cieľom profilometrickej analýzy, ktorej princíp je zhrnutý v kapitole 5.2, bolo zdefinovať konkrétnu výšku nanášaných vrstiev v rozsahu 1L až 4L, ktoré budú ďalej diskutované pod označením 1L, 2L, 3L a 4L. Pri profilometrickej analýze jednotlivých vrstiev bol použitý profilometer DiktakXT, ktorý bol ovládaný pomocou počítačového programu Vision 64. Nastavenie profilometra a jednotlivé parametre sú uvedené v Tab. 1. Pre profilometrickú analýzu bola použitá jediná séria vzoriek (celkom 4 kusy) s fotoaktívnou vrstvou TiO<sub>2</sub> v tvare štvorca (20×20 mm), ktorá bola deponovaná na mikroskopické sklíčko. Všetky vzorky boli merané pri identickom nastavení prístroja. Počet nanesených vrstiev a ich prislúchajúce hrúbky sú uvedené v Tab. 2. Ukážka profilometrickej analýzy vrstiev 1L a 2L je na Obr. 19.

**Tab. 1:** Nastavenie parametrov profilometra DiktakXT pri profilometrickej analýze

Parameter	Hodnota
Profile	Hills and valleys
Scan duration	15 s
Scan length	3 000 $\mu\text{m}$
Scan type	Standard scan
Stylus force	5 mg
Stylus scan range	6,5 $\mu\text{m}$
Stylus type	Radius: 12,5 nm

**Tab. 2:** Počet deponovaných vrstiev a im odpovedajúca hrúbka

Počet vrstiev	Výška vrstvy [nm]
1L	258
2L	628
3L	968
4L	1 155



**Obr. 19:** Ukážka profilometrickej analýzy vrstiev 1L a 2L

## 6.7 Plazmochemická úprava fotoanód

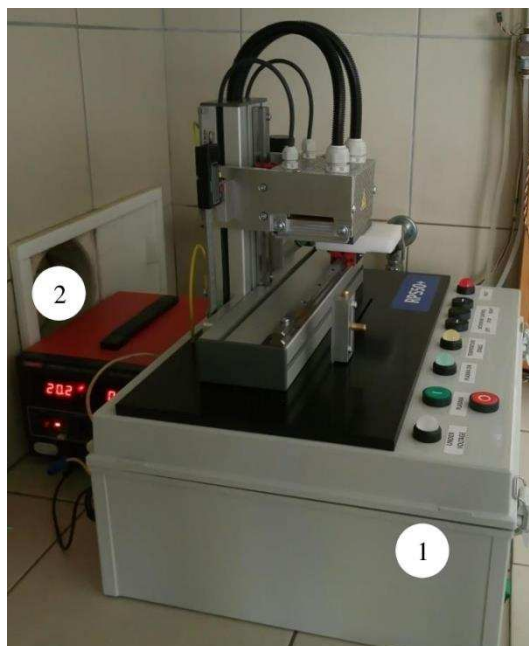
Všetky pripravené vzorky boli plazmochemicky opracované. Pre proces plazmochemickej úpravy bol použitý prototyp prístroja zobrazený na Obr. 20, ktorý zabezpečoval generovanie bariérového výboja, a ktorého súčasťou je externý zdroj napätia pre jednosmerný prúd. Popis jednotlivých častí prístroja je na Obr. 21. Pred samotným procesom bolo potrebné nastaviť výšku elektródy, teda vzdialenosť vzorky od elektródy, na ktorej sa generuje bariérový výboj (Obr. 22). Na pomocnú podložku, ktorá slúžila ako držiak pre vzorky, bola nalepená

obojsstranná lepiaca páska, čím sa zabezpečilo dostatočne silné upevnenie vzorky na podložku, čo bolo potrebné najmä v prípade opracovania ITO/PET fotoanód, keďže samotný substrát ITO/PET fólie je príliš tenký a pri nedostatočnom uchytení na podložku, by mohlo dochádzať k jeho odlepeniu pri procese plazmochemickej úpravy. Na podložku s nalepenou lepiacou páskou bolo umiestnené FTO sklo bez nanesej fotoaktívnej vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Pomocou komponentu prístroja bola elektróda, na ktorej sa generuje bariérový výboj, spustená do najnižšej možnej polohy voči povrchu FTO skla. Táto poloha bola považovaná za nulovú polohu elektródy, teda nulovú vzdialenosť elektródy od povrchu FTO skla. Použitím ďalšieho komponentu bola nastavená požadovaná výška elektródy. Odporúčaná výška elektródy bola nastavená na 0,30 mm.

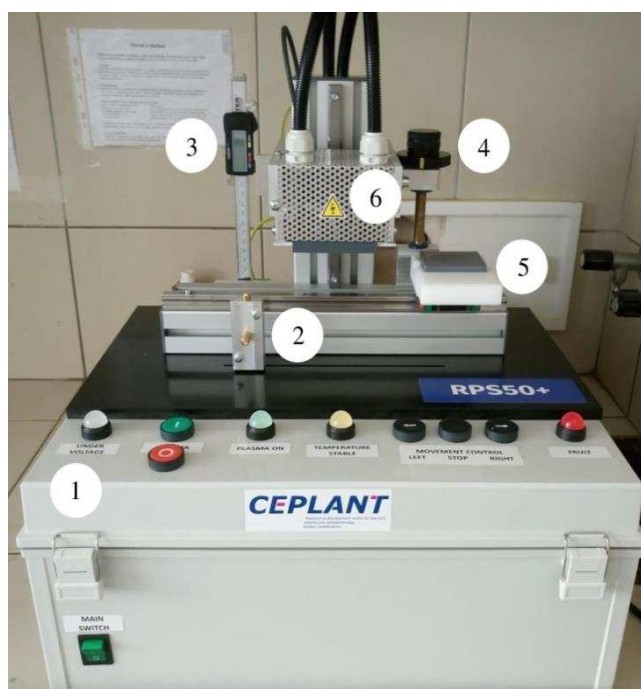
Ďalším krokom bola stabilizácia generovaného bariérového výboja, ktorá bola vykonaná tak, že pred prvým plazmochemickým opracovaním vzorky sa generovaný bariérový výboj nechal ustáliť po dobu 5 minút. Po ustálení výboja sa vzorka umiestnila na pohyblivú podložku a prostredníctvom externého zdroja napätia pre jednosmerný prúd bolo nastavené napätie, ktoré umožňovalo regulovať dobu plazmochemickej úpravy vzoriek. Pre plazmochemickú úpravu vzoriek bola použitá časová séria 2, 4, 8, 16, 32 a 64 s. Vzorky bez plazmochemickej úpravy slúžili ako referencia. Hodnoty napätia a odpovedajúci čas plazmochemickej úpravy sú uvedené v Tab. 3.

Pre plazmochemickú úpravu vzoriek po dobu 8 s bola použitá rovnaká hodnota napätia ako v prípade plazmochemickej úpravy vzoriek po dobu 4 s, ale s tým rozdielom, že vzorka umiestnená na pohyblivej podložke vykonala dvojnásobný pohyb, aby sa dosiahol požadovaný čas 8 s pri zvolenom napätí 8,1 V.

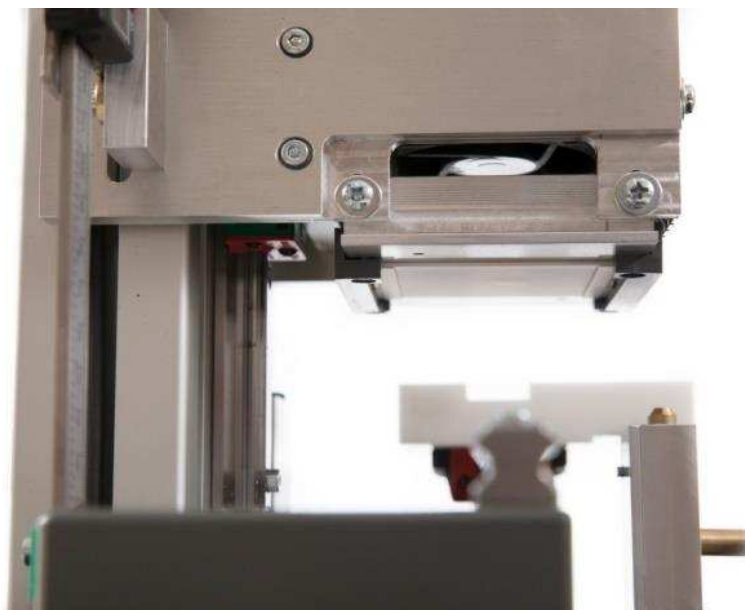
V prípade plazmochemickej úpravy vzoriek po dobu 16, 32 a 64 s, bola použitá rovnaká hodnota napätia ako v prípade plazmochemickej úpravy vzoriek po dobu 8 s. Tieto vzorky boli manuálne umiestnené pomocou pohyblivej podložky pod plochu elektródy, na ktorej sa generuje bariérový výboj. V okamihu, keď pohyblivá podložka so vzorkou bola umiestnená pod elektródu, boli spustené stopky, ktoré slúžili na meranie požadovanej doby plazmochemickej úpravy vzoriek.



**Obr. 20:** Prototyp prístroja pre plazmochemickú úpravu vzoriek: 1 – prístroj s jednotlivými komponentami a zdroj vysokého napätia pre striedavý prúd, ktorý zabezpečuje generovanie bariérového výboja – plazmy, 2 – externý zdroj napätia pre jednosmerný prúd, umožňujúci regulovať čas plazmochemickej úpravy vzoriek



**Obr. 21:** Popis jednotlivých častí prístroja: 1 – ovládanie prístroja, 2 – pohyblivý jazdec, 3 – pohyblivá podložka pre umiestnenie vzorky, 4 – komponent pre nastavenie požadovanej vzdialenosti, 5 – meradlo vzdialenosti s digitálnym ukazovateľom, 6 – zdroj bariérového výboja – zdroj vysokého napätia pre striedavý prúd, na ktorý sú napojené dielektrikom pokryté elektródy



**Obr. 22:** Detailný pohľad na elektródu, na ktorej sa generuje bariérový výboj

**Tab. 3:** Hodnoty napätia a im odpovedajúca doba plazmochemickej úpravy vzoriek

Čas plazmochemickej úpravy [s]	U [V]
0	–
2	11
4	8,1
8	8,1
16	8,1
32	8,1
64	8,1

### 6.8 Optimalizácia procesu plazmochemickej úpravy

Optimalizácia procesu plazmochemickej úpravy vzoriek bola vykonaná nastavovaním výšky elektródy, na ktorej sa generuje DCSBD výboj, od povrchu použitého substrátu. Pre proces optimalizácie boli použité vzorky s viacnásobnými elektródami na FTO substráte, ktoré obsahovali fotoaktívnu vrstvu tvorenú suspenziou E3810-DD. Celkovo bolo použitých 7 kusov vzoriek, vrátane vzorky bez plazmochemickej úpravy, ktorá slúžila ako referencia. Pre všetky vzorky bola zvolená rovnaká doba plazmochemickej úpravy, a to 32 s pri napätí 8,1 V. Keďže zvolené napätia odpovedá plazmochemickej úprave s časom 4 s, vzorky boli manuálne umiestnené pod plochu elektródy pomocou pohyblivej podložky a potrebný čas bol odmeraný stopkami. V prípade vzorky s označením Vzorka 2, bola vykonaná orientácia článku, tzn. že počas plazmochemickej úpravy bola vzorka pootočená o uhol 90° voči pôvodnej polohe po každých ôsmich sekundách. Celkovo sa tak vykonali 3 pootočenia vzorky v čase 8, 16 a 24 s. U ostatných vzoriek bola použitá iba jedna orientácia článku, a to pôvodná orientácia. Jednotlivé parametre ako aj použité výšky elektród pri procese optimalizácie plazmochemickej úpravy sú zhrnuté v Tab. 4.

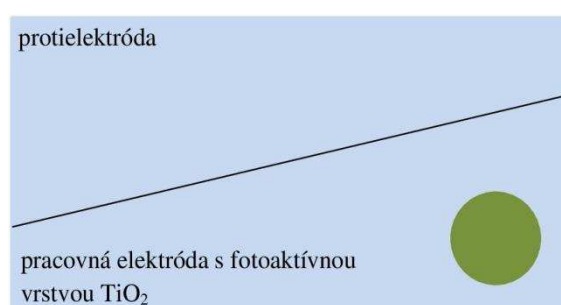
**Tab. 4:** Jednotlivé parametre pri procese optimalizácie plazmochemickej úpravy

Označenie vzorky	Čas plazmochemickej úpravy [s]	U [V]	Nastavená výška [mm]	Orientácia vzorky
Vzorka 0	–	–	–	–
Vzorka 1	32	8,1	0,30	1 orientácia
Vzorka 2	32	8,1	0,30	otáčanie
Vzorka 3	32	8,1	0,25	1 orientácia
Vzorka 4	32	8,1	0,20	1 orientácia
Vzorka 5	32	8,1	0,15	1 orientácia
Vzorka 6	32	8,1	0,10	1 orientácia

## 6.9 Príprava elektrochemických článkov

### 6.9.1 Jednoelektrodový systém

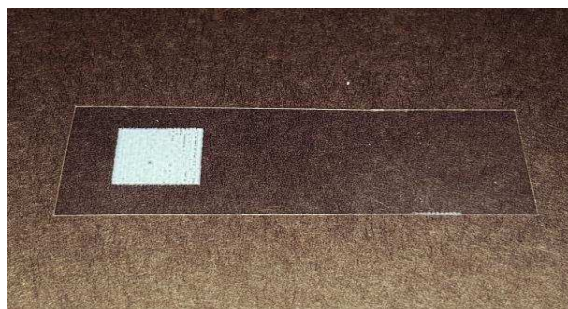
Na vodivej strane FTO skla bol pomocou korundovej doštičky vytvorený vryp pozdĺž celej plochy FTO skla. Bol tak vytvorený elektrochemický článok pozostávajúci z pracovnej elektródy (fotoanódy), ktorá obsahovala fotoaktívnu vrstvu  $\text{TiO}_2$  v tvare kruhu s celkovou plochou  $1 \text{ cm}^2$ . Protielektrodou bola vodivá strana FTO skla bez vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Ukážka vytvoreného elektrochemického článku je na Obr. 23.



**Obr. 23:** Elektrochemický článok vytvorený na FTO vodivom substráte, pozostávajúci z pracovnej elektródy (fotoanódy, ktorá obsahuje fotoaktívnu vrstvu  $\text{TiO}_2$ ) a protielektrody, ktorá je tvorená vodivou stranou FTO skla bez fotoaktívnej vrstvy

### 6.9.2 Príprava ITO/PET fotoanód

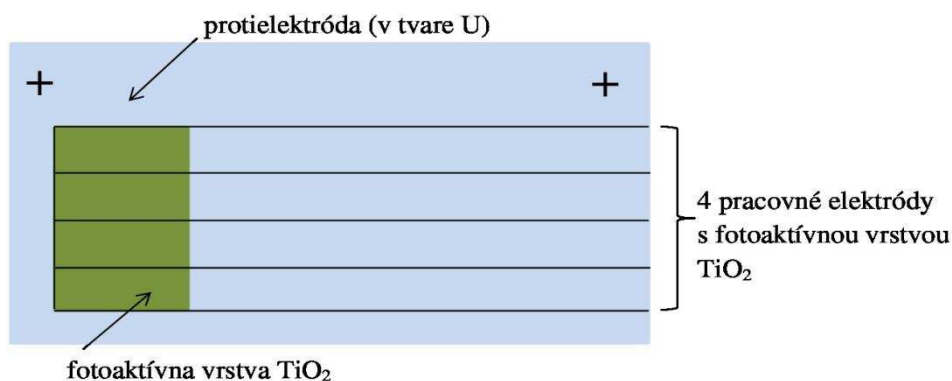
ITO/PET fólia s celkovým rozmerom  $100 \times 300 \times 0,127 \text{ mm}$ , ktorá obsahovala viaceré deponované fotoaktívne vrstvy  $\text{TiO}_2$  (Obr. 18-c), bola nastrihaná na menšie rozmery ( $6 \times 2 \text{ cm}$ ). Pri fotoelektrochemických meraniach bola ITO/PET fólia s deponovanou fotoaktívnou vrstvou  $\text{TiO}_2$  priamo použitá ako pracovná elektróda (fotoanóda). Protielektrodou bola nerezová ihla. Ukážka vytvorenej fotoanódy na ITO/PET substráte je na Obr. 24.



**Obr. 24:** Ukážka fotoanódy na ITO/PET substráte s fotoaktívnou vrstvou  $\text{TiO}_2$   $10 \times 10$  mm

### 6.9.3 Systém s viacnásobnými elektródami

Tento systém pozostáva zo štyroch paralelných elektród, ktoré boli vytvorené laserovým gravírovaním do vodivej strany povrchu FTO skla. Laserové gravírovanie bolo uskutočnené kolegami v digitálnej dielni FabLab Brno. K vytvoreniu systému s viacnásobnými elektródami bola použitá laserová rezačka Trotec Speedy 300. Na povrch všetkých štyroch paralelných elektród bola následne deponovaná fotoaktívna vrstva  $\text{TiO}_2$  (Obr. 18-b), čím sa vytvoril elektrochemický článok, pozostávajúci zo 4 paralelných pracovných elektród a jednej protielektródy, ktorú predstavovala vodivá strana FTO skla bez fotoaktívnej vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Krížiky vygravírované do horných rohov vodivého FTO skla, slúžili pre kalibráciu materiálovej tlače pri depozícii fotoaktívnych vrstiev  $\text{TiO}_2$ . Účelom vytvorenia tohto 4-elektrodového systému je eliminácia chýb pri meraní fotoelektrochemických charakteristík, keďže systém obsahuje až 4 pracovné elektródy (fotoanódy) na jednom substráte a jednu protielektródu. Výhodou tohto systému je menšia časová náročnosť pri meraní. Ukážka vytvoreného 4-elektrodového elektrochemického článku je na Obr. 25.



**Obr. 25:** Elektrochemický článok vytvorený na FTO vodivom substráte, pozostávajúci zo 4 paralelných pracovných elektród (fotoanód, ktoré obsahujú fotoaktívnu vrstvu  $\text{TiO}_2$ ) a protielektródy v tvare písmena U, ktorá je tvorená vodivou stranou FTO skla bez fotoaktívnej vrstvy

### 6.10 Fotoelektrochemické merania

Fotoelektrochemické merania zahŕňali meranie voltampérometrických a chronoampérometrických charakteristík v programe Vchar T 2.0 nasledujúcim spôsobom. Do kremennej kyvety o veľkosti  $15 \times 40 \times 70$  mm, ktorá bola umiestnená na držiaku, bolo napipetovaných 30 ml kyseliny chloristej s koncentráciou  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Do kyvety bolo následne pridané magnetické miešadlo a bol zapnutý zdroj UV žiarenia – UV lampa Sylvania Lynx S 11 W. Pred vložením

elektrochemického článku sa zdroj UV žiarenia nechal ustáliť po dobu 5 minút, aby intenzita žiarenia dosahovala pri každom meraní elektrochemického článku približne rovnakú hodnotu, a to  $1,7 \text{ mW/cm}^2$ . Presná hodnota bola kontrolovaná pomocou rádiometra pred každou výmenou vzorky. Vzďialenosť UV lampy od kremennej kyvety bola nemenná a dosahovala hodnotu 4,5 cm. Následne bol do kremennej kyvety vložený elektrochemický článok, ktorý bol ožarovaný vždy z prednej strany, teda zo strany, kde bola deponovaná fotoaktívna vrstva  $\text{TiO}_2$ . V prípade elektrochemických článkov na FTO substráte (jednoelektrodový systém 6.9.1 a systém s viacnásobnými elektródami 6.9.3) bola ako pracovná elektróda použitá tá časť FTO skla ktorá obsahovala deponovanú fotoaktívnu vrstvu  $\text{TiO}_2$ , protielektrodou bolo čisté FTO sklo. Elektrochemický článok bol spojený s externým zdrojom napätia pre jednosmerný prúd pomocou svoriek. Pri meraní voltampérometrických charakteristík bolo na pracovnú elektródu aplikované napätie v rozsahu od  $-0,5 \text{ V}$  do  $2 \text{ V}$  s krokom  $10 \text{ mV}$ . Charakteristika prúdu bola premeraná za tmy a za osvitú UV lampou, tzn. že v priebehu jedného cyklu merania sa po dobu každých  $50 \text{ mV}$  striedalo svetlo a tma, až kým sa nedosiahla hodnota napätia  $2 \text{ V}$ . Voltampérometrická charakteristika vzorky sa vždy začínala osvitom UV lampou. Ukážka aparatury, ktorá bola použitá pri meraní voltamérometrických charakteristík je na Obr. 26. Nastavenie jednotlivých parametrov merania je v Tab. 5.

**Tab. 5:** Nastavenie parametrov pri meraní voltampérometrických charakteristík

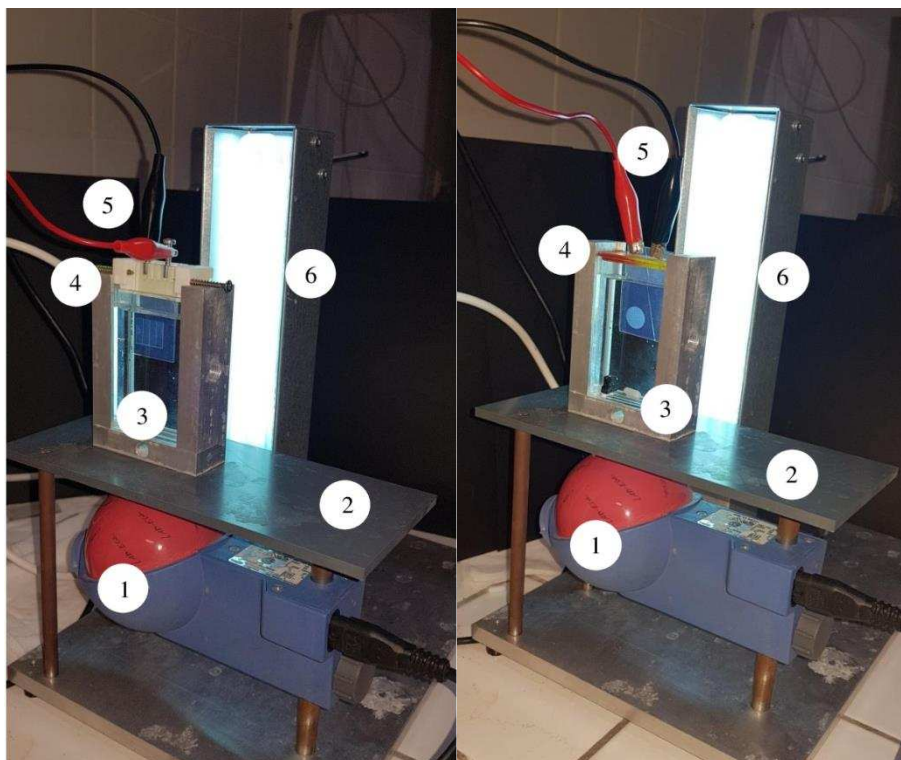
U start [V]	U end [V]	dU [mV]	Intenzita UV [mW/cm <sup>2</sup> ]
-0,5	2	10	~1,7

Pri meraní chronoampérometrických charakteristík bol použitý rovnaký postup, a zároveň rovnaká aparatura, ako pri meraní charakteristík voltampérometrických. Meranie prebiehalo za konštantného napätia  $1 \text{ V}$  s frekvenciou  $1 \text{ Hz}$ . Charakteristika prúdu bola meraná po dobu dvoch minút, pričom v priebehu prvej minúty sa po každých  $10 \text{ s}$  striedalo svetlo a tma, tzn. že počas  $10 \text{ s}$  bol článok vystavený UV žiareniu a ďalších  $10 \text{ s}$  bol bez UV žiarenia. V priebehu druhej minúty bol elektrochemický článok vystavený kontinuálnemu UV žiareniu. Chronoampérometrická charakteristika vzorky sa vždy začínala osvitom UV lampou. Nastavenie jednotlivých parametrov pri meraní chronoampérometrických charakteristík je v Tab. 6.

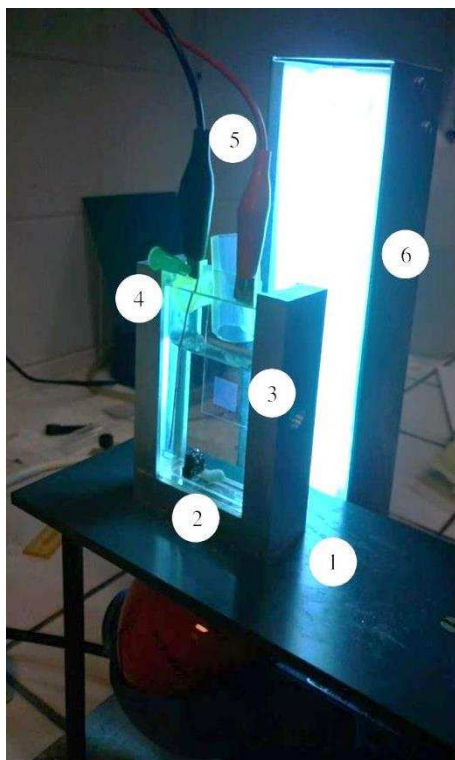
**Tab. 6:** Nastavenie parametrov pri meraní chronoampérometrických charakteristík

U start [V]	U end [V]	Frekvencia [Hz]	Intenzita UV [mW/cm <sup>2</sup> ]
1	–	1	~1,7

Meranie fotoelektrochemických charakteristík na ITO/PET fotoanódach, ktoré slúžili ako pracovné elektródy, prebiehalo v tej istej aparatury s rovnakým nastavením parametrov, avšak jediným rozdielom bola použitá protielektroda, ktorou bola, v tomto prípade, nerezová ihla. Ukážka aparatury, ktorá bola použitá pri meraní je na Obr. 27.



**Obr. 26:** Aparatúra použitá pre fotoelektrochemické merania na FTO substráte (voltampérometrické a chronoampérometrické merania): 1 – magnetické miešadlo, zabezpečujúce kontinuálne premiešavanie elektrolytu, 2 – držiak pre kremennú kyvetu (15×40×70 mm), 3 – kremenná kyveta s elektrolytom (30 ml 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub>), 4 – držiak pre uchytienie elektrochemického článku (jednoelektrodový systém/systém s viacnásobnými elektródami), 5 – svorky umožňujúce privádzať napätie z externého zdroja na zhotovený elektrochemický článok (červená svorka je napojená na pracovnú elektródu – fotoanódu a čierna svorka je napojená na protielektrodu), 6 – UV lampa Sylvania Lynx S 11 W – zdroj UV žiarenia (intenzita ~1,7 mW/cm<sup>2</sup>)



**Obr. 27:** Aparatúra použitá pre fotoelektrochemické merania ITO/PET fotoanód: 1 – držiak pre kremennú kyvetu (15×40×70 mm), 2 – kremenná kyveta s elektrolytom (30 ml 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub>) a magnetickým miešadlom, ktoré zabezpečuje kontinuálne premiešavanie elektrolytu, 3 – ITO/PET fotoanóda s fotoaktívnou vrstvou TiO<sub>2</sub> (pracovná elektróda), 4 – nerezová ihla (protielektróda), 5 – svorky umožňujúce privádzať napätie z externého zdroja na zhotovený elektrochemický článok (červená svorka je napojená na pracovnú elektródu – fotoanódu, čierna svorka je napojená na protielektródu), 6 – UV lampa Sylvania Lynx S 11 W – zdroj UV žiarenia (intenzita ~1,7 mW/cm<sup>2</sup>)

## 7 VÝSLEDKY PRÁCE A DISKUSIA

### 7.1 Jednoelektrodový systém

Prvá séria vzoriek bola zhotovená na FTO substráte, ktorý obsahoval fotoaktívnu vrstvu v rozsahu 1L až 4L, tvorenú suspenziou E3810-AD. Všetky vzorky boli plazmochemicky opracované podľa časovej série 2, 4, 8, 16, 32 a 64 s. Každá vrstva zahŕňala počet vzoriek, odpovedajúci časovej sérii pre plazmochemickú úpravu, a zároveň jednu referenčnú vzorku bez plazmochemickej úpravy. Pre každý čas plazmochemického opracovania boli použité 2–4 kusy vzoriek. Výška elektródy, na ktorej sa generoval bariérový výboj bola nastavená podľa odporúčaní výrobcu a dosahovala hodnotu 0,30 mm. Pre každú vzorku, ktorá obsahovala daný počet vrstiev (1L, 2L, 3L a 4L) bola zmeraná voltampérometrická a chronoampérometrická charakteristika elektrochemických článkov vytvárajúcich jednoelektrodový systém (Obr. 28). Voltampérometrické merania boli vykonávané za účelom preverenia stability pracovnej elektródy – fotoanódy pri vkladanom napätí (rozsah  $-0,5-2$  V), zároveň slúžili na jej uvedenie do normálnej činnosti. Chronoampérometrické merania umožnili sledovať stabilitu fotoprúdu vzhľadom na dobu expozície UV žiarením pri konštantnom napätí 1 V s frekvenciou 1 Hz, v priebehu dvoch minút merania, pri striedaní UV ožarovania a tmy. Ukážka voltampérometrickej a chronoampérometrickej charakteristiky pre vzorku s počtom vrstiev 3L, ktorá bola plazmochemicky opracovaná po dobu 64 s je na Obr. 29 a Obr. 30. Z chronoampérometrickej charakteristiky každej vzorky, ktorá zahŕňala aj meranie referenčnej – neopracovanej vzorky bola vypočítaná priemerná hodnota fotoprúdu (priemerné hodnoty fotoprúdov boli vypočítane z 2–4 meraní jednoelektrodových systémov, tzn. že pre daný čas plazmochemickej úpravy nebol striktné použitý vždy rovnaký počet vzoriek, a pohyboval sa v rozmedzí 2–4 kusov). Získané priemerné hodnoty fotoprúdov pre jednotlivé vrstvy v rozsahu 1L až 4L boli vynesené do grafu v závislosti na dobe plazmochemickej úpravy. Výsledný graf je na Obr. 31.

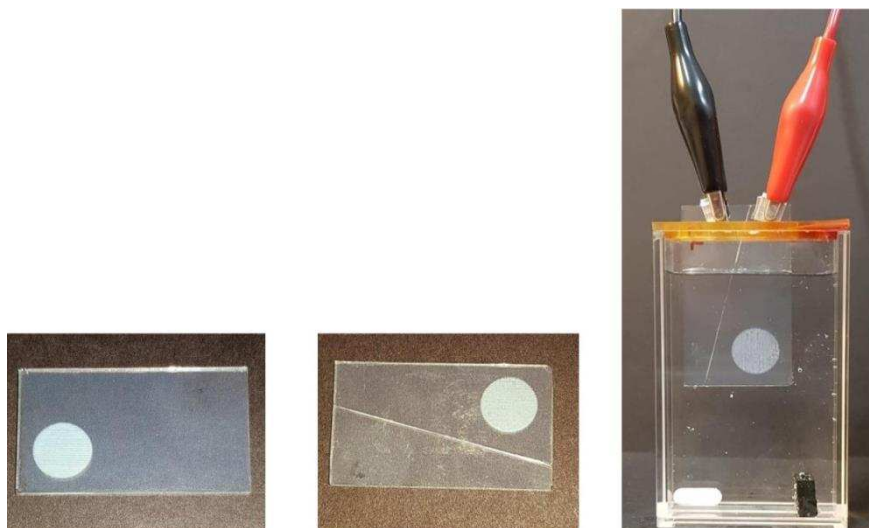
Na Obr. 29 možno pozorovať súčasne lineárny nárast a pokles generovaného fotoprúdu pri vkladanom napätí  $-0,5-2$  V. Horná línia voltampérometrickej krivky predstavuje tzv. light curve (svetlú krivku), ktorá odpovedá generovanému fotoprúdu pri ožiarení UV, a zároveň popisuje profil celkového fotoelektrického prúdu dodávaného napätím, ktorý odpovedá počtu voľných nosičov náboja generovaných v polovodiči. V oblasti  $0,5-2$  V sa fotoprúd pomerne stabilne ustáľuje na hodnote, ktorá je prakticky nezávislá na vkladanom napätí. Všetky nosiče náboja sú v tejto oblasti extrahované do vonkajšieho obvodu. Dolná línia voltampérometrickej krivky predstavuje tzv. dark curve (temnú krivku), kedy nedochádza k vzniku žiadneho fotoprúdu v dôsledku absencie UV žiarenia. Práve pôsobením UV žiarenia vznikajú fotogenerované diery a elektróny, ktoré zvyšujú vodivosť systému. Pri absencii UV žiarenia je preto hodnota prúdu minimálna resp. takmer nulová pričom závisí len na vkladanom napätí.

Na Obr. 30 je zobrazená časová závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením v trvaní dvoch minút. V priebehu prvej minúty merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu a následne tme po dobu 10 s, čím sa preverila stabilita generovaného fotoprúdu daného elektrochemického článku v čase, pri vloženom konštantnom napätí 1 V, pri ožarovaní UV a bez ožarovania UV, teda v tme. Ako možno vidieť, hodnota generovaného

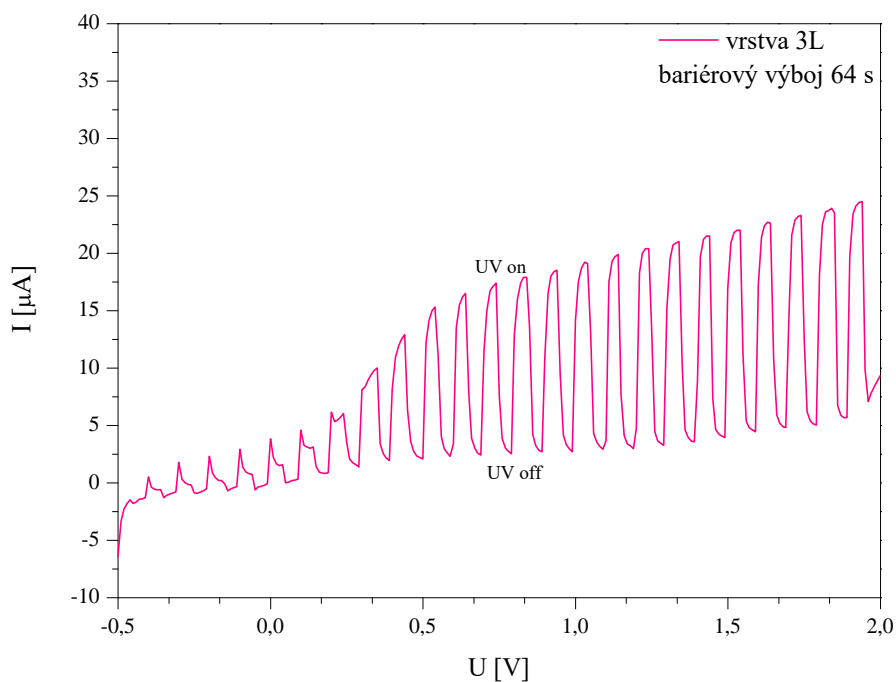
fotoprúdu je prakticky nemenná na úrovni jednotiek mikroampérov, či už pri pôsobení UV žiarenia (v obrázku znázornené ako UV on) alebo v tme (v obrázku znázornené ako UV off). Dosahovaná stabilná hodnota fotoprúdu je potvrdená v priebehu druhej minúty merania, kedy fotoprúd nedosahuje takmer žiadne zmeny, prípadne len zanedbateľné zmeny, ktoré sú na úrovni desiatín mikroampérov.

Na Obr. 31 je zobrazená grafická závislosť priemerných hodnôt fotoprúdov od času plazmochemickej úpravy vzoriek pre jednotlivé vrstvy v rozsahu 1L až 4L. V grafe možno pozorovať určitý trend narastania hodnôt fotoprúdov v závislosti na čase plazmochemickej úpravy pre všetky vrstvy, ktorý je pozorovateľný najmä pri plazmochemickej úprave po dobu 16, 32 a 64 s. Možno teda predpokladať že pôsobenie bariérového výboja v trvaní niekoľko sekúnd (2, 4 a 8 s) nepostačuje k úplnej mineralizácii organokremičitého spojiva, ktoré je prítomné vo fotoaktívnej vrstve, v dôsledku čoho je rozdiel medzi priemernými hodnotami fotoprúdov pre krátke pôsobenie plazmochemickej úpravy takmer minimálny (vrstvy 1L, 2L, 4L) prípadne žiadny (vrstva 3L). Vrstvy 1L a 2L poskytujú najlepšie hodnoty fotoprúdov, ktoré narastajú takmer lineárne, čo možno pripísať profilu jednotlivých vrstiev, ktorý je vhodný na to, aby mineralizácia bariérovým výbojom prebiehala do úplnej hĺbky týchto vrstiev a zasahovala tak póry, čím sa zabezpečí úplne odstránenie organických skupín prítomných v spojive. Naproti tomu profil vrstiev 3L a 4L neumožňuje hĺbkovú mineralizáciu spojiva, pretože preniknutie bariérového výboja do vnútra vrstvy je obmedzené, a k jeho pôsobeniu dochádza iba na povrchu vrstvy.

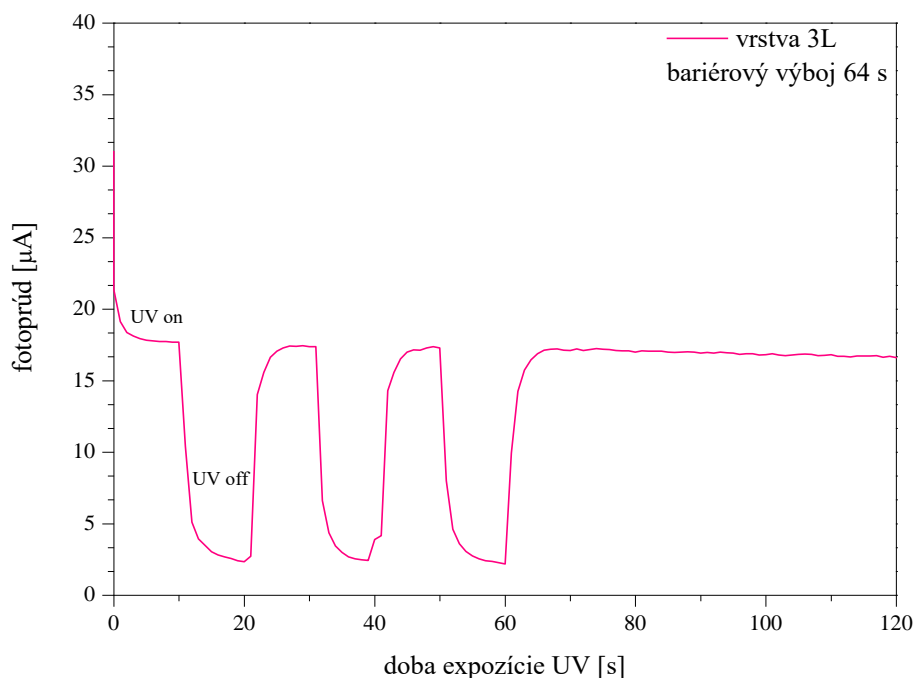
Pri porovnaní priemerných hodnôt fotoprúdov medzi referenčnou vzorkou, ktorá je bez plazmochemickej úpravy a vzorkami, ktoré boli plazmochemicky ošetrované je však pozorovateľný výrazný nárast fotoprúdov, čím možno predpokladať celkový pozitívny vplyv bariérového výboja na vyhotovené fotoanódy. Priebeh jednotlivých kriviek, ktorý vykazuje určitú anomáliu najmä v oblasti s krátkym časom plazmochemickej úpravy je pravdepodobne zaťažený chybou pri meraní, kedy sa pre každý čas plazmochemickej úpravy použili 2–4 kusy vzoriek, ktoré nebolo možné naraz podrobiť fotoelektrochemickým meraniam. Pri meraní sa totiž používal jednokanálový merný modul, ktorý neumožnil zapojenie všetkých elektrochemických článkov do jednotného systému.



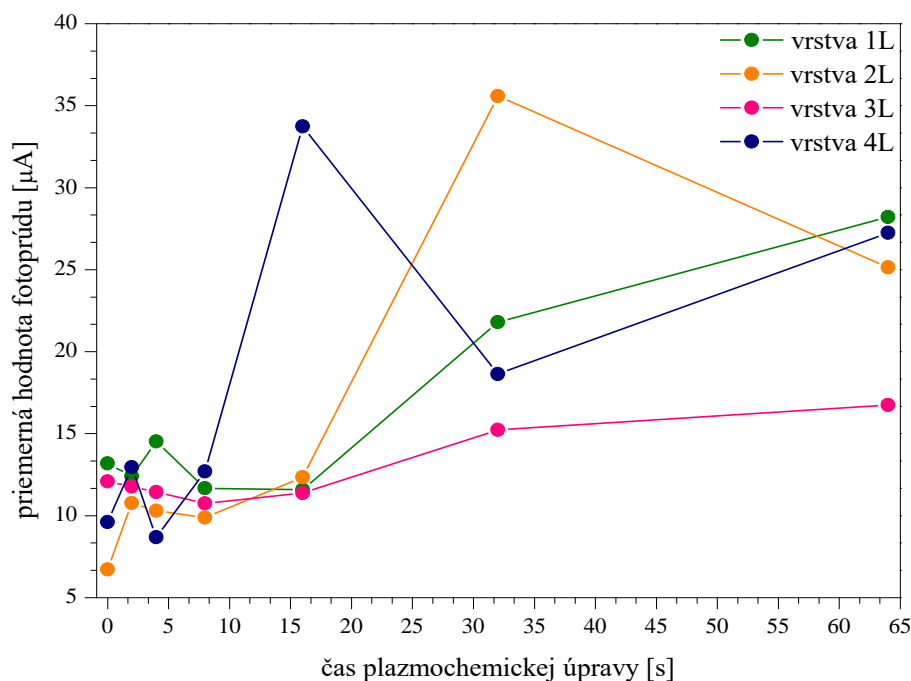
**Obr. 28:** Vytvorenie jedoelektrodového systému na FTO substráte a jeho zapojenie pri fotoelektrochemických meraniach



**Obr. 29:** Voltampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od vkladanejho napätia s lineárnym narastaním hodnôt v rozsahu  $-0,5-2 \text{ V}$  pre vrstvu 3L plazmochemicky opracovanú po dobu 64 s na FTO substráte; počas celej doby merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 50 mV (UV on), nasledujúcich 50 mV bola vzorka bez expozície UV žiarenia (UV off), čím sa získal profil svetlej krivky, popisujúci priebeh fotoprúdu v závislosti na UV ožarovaní a profil temnej krivky, ktorá popisuje prúd nezávislý na UV ožarovaní; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7 \text{ mW/cm}^2$



**Obr. 30:** Chronoampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením pre vrstvu 3L plazmochemicky opracovanú po dobu 64 s na FTO substráte; v priebehu prvej minúty merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 10 s (UV on), nasledujúcich 10 s bola vzorka bez expozície UV žiarením (UV off); v priebehu druhej minúty merania bola vzorka vystavená kontinuálnemu ožarovaniu UV, čím sa potvrdila stabilita generovaného fotoprúdu pri UV ožarovaní v čase; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7 \text{ mW/cm}^2$



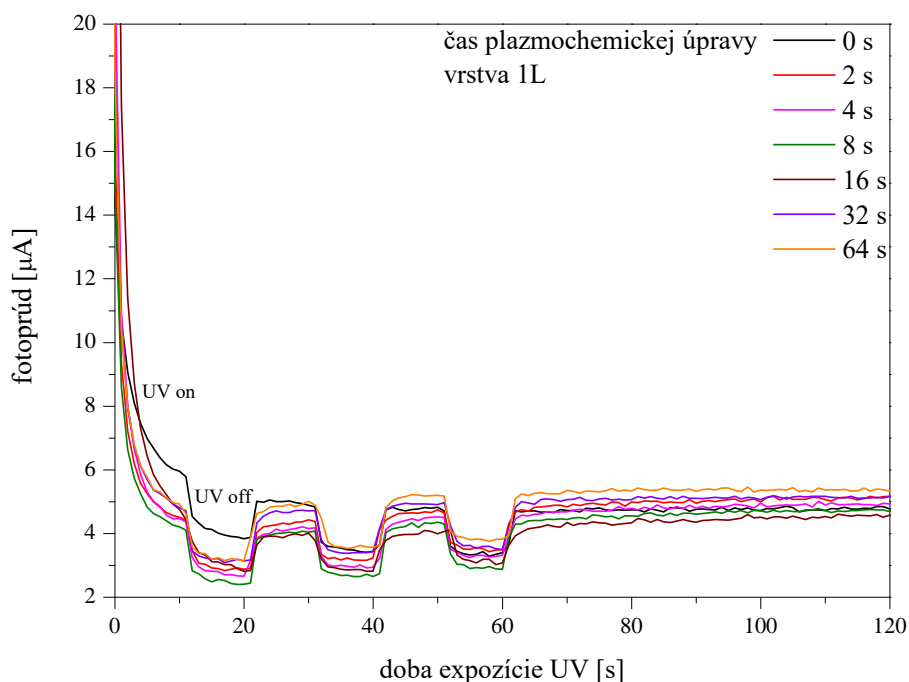
**Obr. 31:** Grafická závislosť priemerných hodnôt fotoprúdu (priemerné hodnoty fotoprúdu boli vypočítané z 2–4 meraní na jedoelektrodových systémoch) od času plazmochemickej úpravy vzoriek, získaných pri meraní chronoampérometrických charakteristík jedoelektrodových systémov s fotoaktívnou vrstvou ( $1 \text{ cm}^2$ ), tvorenou suspenziou E3810-AD pre vrstvy 1L až 4L na FTO substráte; výška elektródy  $0,30 \text{ mm}$

## 7.2 Fotoanódy na ITO/PET substráte

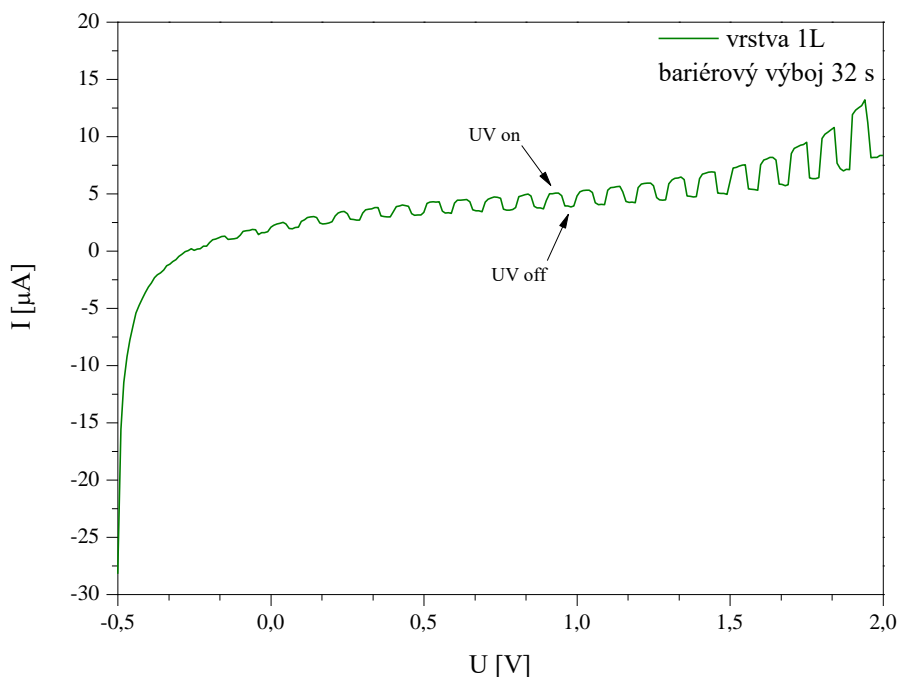
Druhá séria vzoriek bola zhotovená na ITO/PET substráte, ktorý obsahoval jedinú fotoaktívnu vrstvu, 1L, tvorenú suspenziou E3810-AD. Všetky vzorky boli plazmochemicky opracované podľa časovej série 2, 4, 8, 16, 32 a 64 s. Počet vzoriek odpovedal časovej sérii pre plazmochemickú úpravu, a zároveň obsahoval referenčnú – neopracovanú vzorku. Výška elektródy, na ktorej sa generoval bariérový výboj bola nastavená podľa odporúčaní výrobcu a dosahovala hodnotu 0,30 mm. Pre každú vzorku, ktorá obsahovala vrstvu 1L, bola zmeraná voltampérometrická a chronoampérometrická charakteristika. Keďže vzorky vyhotovené na ITO/PET substráte boli priamo použité ako pracovné elektródy – fotoanódy, pri meraní fotoelektrochemických charakteristík bola použitá nerezová ihla, ktorá slúžila ako protielektroda. Ukážka voltampérometrickej a chronoampérometrickej charakteristiky pre vzorku s vrstvou 1L, ktorá bola plazmochemicky opracovaná po dobu 32 s, je na Obr. 33 a Obr. 34.

Ako možno vidieť na Obr. 32, ktorý znázorňuje grafickú závislosť fotoprúdov jednotlivých vzoriek od doby expozície UV žiarením, s postupným zvyšovaním doby plazmochemického opracovania je rozdiel medzi hodnotami fotoprúdov pri UV ožarovaní (v obrázku UV on) minimálny a pohybuje sa na úrovni jednotiek mikroampérov. Pri kontinuálnej expozícii UV žiarením v čase od 60 do 120 s, bola potvrdená stabilita generovaných fotoprúdov pre jednotlivé vzorky, ktoré dosahovali hodnotu v rozmedzí od 4 do 5  $\mu\text{A}$ , vrátane referenčnej vzorky. Pri porovnaní plazmochemicky opracovaných vzoriek s referenčnou vzorkou nebol pozorovaný významný nárast fotoprúdov po UV ožiarení, ktoré v určitých prípadoch dokonca vykazovali nižšie hodnoty fotoprúdov ako referenčná vzorka. Tento trend možno pozorovať na začiatku merania (doba expozície prvých 10 s) a zároveň v priebehu merania po uplynutí 20 s (doba expozície od 20 do 30 s). Hodnoty prúdov namerané pri absencii UV žiarenia (v obrázku UV off) dosahujú pomerne malé hodnoty, a pohybujú sa na úrovni od 2,5 do 4  $\mu\text{A}$ , pričom v niektorých prípadoch dosahuje referenčná vzorka podstatne vyššiu hodnotu prúdu (napr. v časovom rozmedzí merania od 10 do 20 s) alebo hodnotu, ktorá je porovnateľná s plazmochemicky opracovanými vzorkami.

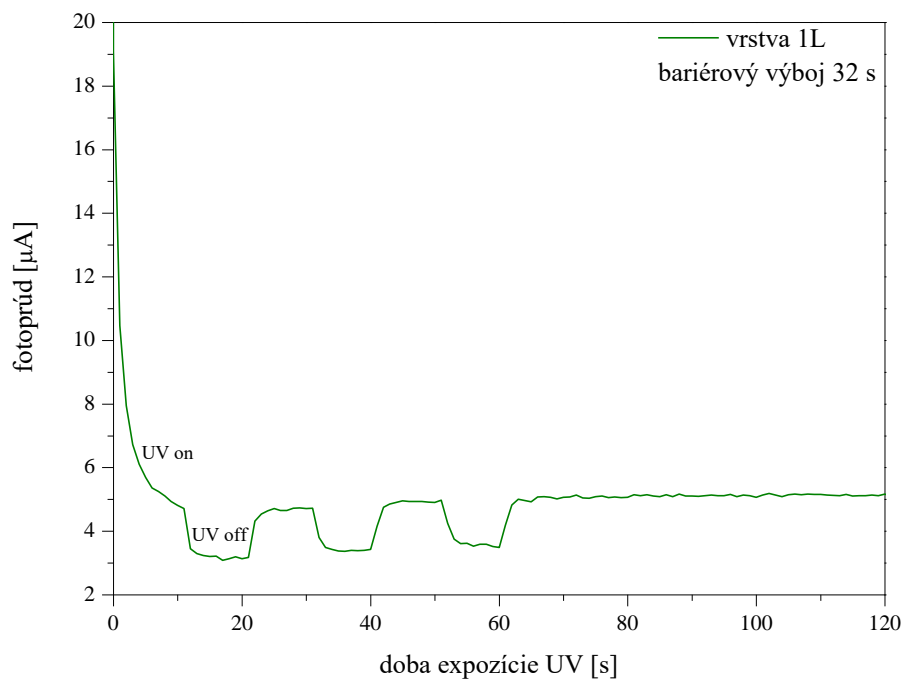
Vzhľadom na to, že plazmochemická úprava ITO/PET fotoanód nepreukázala značný nárast hodnôt fotoprúdov, ako pri meraní jednoelektródových systémov na FTO substráte, neboli tieto vzorky podrobené ďalším experimentom. Vplyv dielektrickej konštanty ITO/PET substrátu pravdepodobne ovplyvnil štruktúru bariérového výboja, ktorý neposkytoval uspokojivé výsledky pri plazmochemickej úprave, a preto sa experimentálna časť ďalej zaoberá meraním na FTO substráte.



**Obr. 32:** Chronoampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdov od doby expozície UV žiarením pre vzorky obsahujúce vrstvu 1L na ITO/PET substráte, ktoré boli plazmochemicky opracované podľa časovej série uvedenej v legende grafu; UV on označuje expozíciu UV žiarením, UV off označuje absenciu UV žiarenia; výška elektródy 0,30 mm



**Obr. 33:** Voltampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od vkladanejho napätia s lineárnym narastaním hodnôt v rozsahu  $-0,5-2$  V pre vrstvu 1L plazmochemicky opracovanú po dobu 32 s na ITO/PET substráte; počas celej doby merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 50 mV (UV on), nasledujúcich 50 mV bola vzorka bez expozície UV žiarenia (UV off), čím sa získal profil svetlej krivky, popisujúci priebeh fotoprúdu v závislosti na UV ožarovaní a profil temnej krivky, ktorá popisuje prúd nezávislý na UV ožarovaní; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7$  mW/cm<sup>2</sup>



**Obr. 34:** Chronoampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením pre vrstvu 1L plazmochemicky opracovanú po dobu 32 s na ITO/PET substráte; v priebehu prvej minúty merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 10 s (UV on), nasledujúcich 10 s bola vzorka bez expozície UV žiarením (UV off); v priebehu druhej minúty merania bola vzorka vystavená kontinuálnemu ožarovaniu UV, čím sa potvrdila stabilita generovaného fotoprúdu pri UV ožarovaní v čase; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7 \text{ mW/cm}^2$

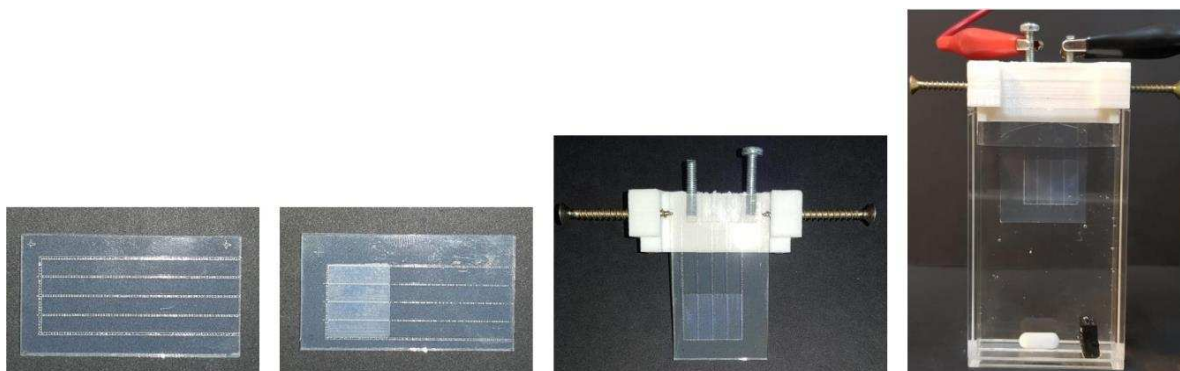
### 7.3 Systém s viacnásobnými elektródami

Tento systém obsahoval súčasne 4 paralelné pracovné elektródy na jednom substráte, vytvorené laserovým gravírovaním do vodivého povrchu FTO skla, s fotoaktívnou vrstvou, tvorenou suspenziou E3810-AD v rozsahu 1L a 2L, a jednu protielektroódu, tvorenú iba vodivou stranou FTO skla, ktorá ohraničovala pracovné elektródy (Obr. 35). Výhodou bolo najmä to, že príprava elektrochemického článku si nevyžadovala vytvorenie vrypu pozdĺž celej plochy vodivej strany FTO skla a takisto aj skrátenie doby merania. Všetky vzorky boli plazmochemicky opracované podľa časovej série 2, 4, 8, 16, 32 a 64 s. Počet vzoriek pre jednotlivé vrstvy (1L, 2L) odpovedal časovej sérii pre plazmochemickú úpravu, a zároveň obsahoval referenčnú – neopracovanú vzorku. Výška elektródy, na ktorej sa generoval bariérový výboj, bola nastavená podľa odporúčaní výrobcu a dosahovala hodnotu 0,30 mm. Pre každú elektródu danej vzorky s jednotlivým počtom vrstiev (1L a 2L) bola zmeraná chronoampérometrická charakteristika, ktorá zahŕňala aj meranie referenčnej vzorky. Ukážka chronoampérometrickej charakteristiky pre vzorku s vrstvou 2L, ktorá bola plazmochemicky opracovaná po dobu 32 s, je na Obr. 36. Z chronoampérometrických charakteristík všetkých 4 elektród bola vypočítaná priemerná hodnota fotoprúdov. Získané priemerné hodnoty pre jednotlivé vrstvy boli vynesené do grafu v závislosti na dobe plazmochemickej úpravy. Výsledný graf s vynesenými chybovými úsečkami je na Obr. 37.

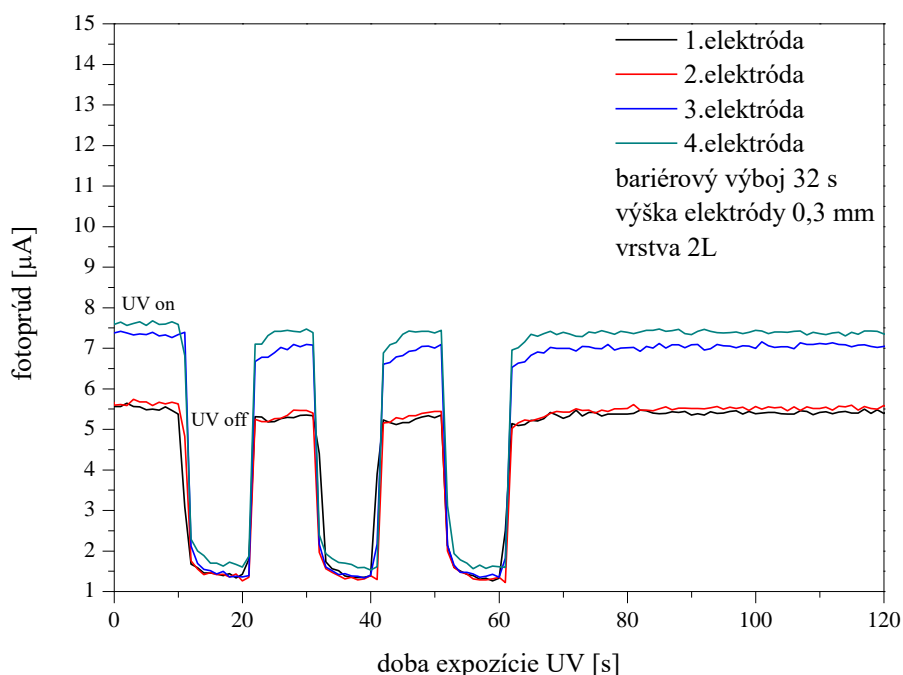
Na Obr. 36 je zobrazená časová závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením v trvaní dvoch minút. Hodnoty fotoprúdov pre jednotlivé elektródy sa od seba navzájom odlišujú. Prvá a druhá elektróda dosahujú prakticky rovnakú hodnotu už na začiatku merania, ktorá je následne potvrdená v priebehu druhej minúty merania, kedy sa jednotlivé fotoprúdy ustávajú na približne rovnakej hodnote  $5,5 \mu\text{A}$ . Naproti tomu tretia a štvrtá elektróda dosahujú hodnotu, ktorá je takmer o  $2 \mu\text{A}$  vyššia v porovnaní s prvou a druhou elektródou. Tento efekt možno pripísať nehomogenite bariérového výboja pri plazmochemickom ošetrovaní vzorky. Možno teda predpokladať, že generovaný bariérový výboj nebol v dostatočnej blízkosti na to, aby prenikal do vnútra pórov fotoaktívnej vrstvy. Jeho pôsobenie bolo obmedzené len na povrch danej vrstvy. V dôsledku toho neprebehla úplná mineralizácia organokremičitého spojiva vo fotoaktívnej vrstve, čo sa prejavilo odlišnými hodnotami fotoprúdov pre jednotlivé elektródy na jednom elektrochemickom článku.

Na Obr. 37 je zobrazená grafická závislosť priemerných hodnôt fotoprúdov od času plazmochemickej úpravy vzoriek pre vrstvy 1L a 2L. V grafe možno pozorovať lineárny nárast fotoprúdov so zvyšujúcim sa časom plazmochemickej úpravy pre obe vrstvy, pričom vrstva 2L vykazuje lineárny nárast bez väčších anomálií v porovnaní s vrstvou 1L. Z grafu je jasne vidieť, že vrstva 1L dosahuje podstatne vyššie priemerné hodnoty fotoprúdov ako vrstva 2L. Jedným z dôvodov môže byť hrúbka vrstvy, ktorá je v prípade 2L takmer dvojnásobná, a ktorá pravdepodobne zamedzuje prístupu bariérového výboja do vnútra pórov fotoaktívnej vrstvy. Taktiež možno pozorovať výrazný nárast priemerných hodnôt fotoprúdov pri plazmochemickej úprave po dobu 32 a 64 s. Dlhšie pôsobenie bariérového výboja má teda pozitívny vplyv na fotoaktívnu vrstvu a účinne odstraňuje organické zvyšky prítomné v spojive.

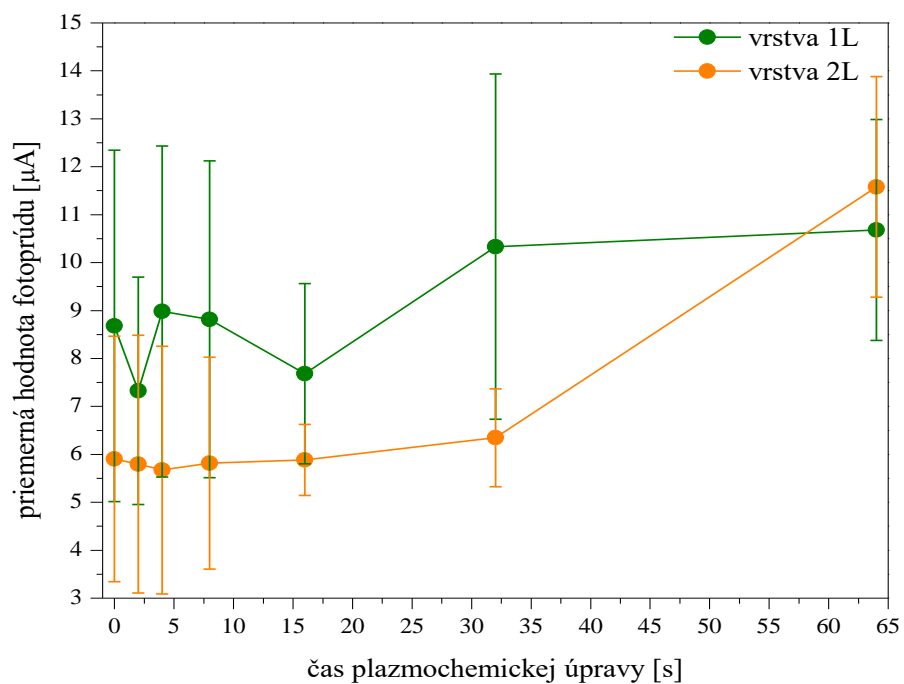
Napriek tomu, že závislosti priemerných hodnôt fotoprúdov pre vrstvy 1L a 2L vykazujú určité odchýlky, je potrebné poznamenať, že pri meraní systémov s viacnásobnými elektródami je vývoj fotoprúdov podstatne lepší ako pri meraní s jednoelektródovým systémom. Systém s viacnásobnými elektródami tak umožňoval eliminovať chyby, ku ktorým dochádzalo pri meraní jednoelektródového systému, keďže pre každý čas plazmochemickej úpravy boli použité 2–4 kusy vzoriek, obsahujúce pracovné elektródy a protielektródy, ktoré boli merané separátne. Systém s viacnásobnými elektródami bol preto použitý pri uskutočňovaní ďalších experimentov.



**Obr. 35:** Vytvorenie systému s viacnásobnými elektródami na FTO substráte a jeho zapojenie pri fotoelektrochemických meraniach



**Obr. 36:** Chronoampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením pre vrstvu 2L plazmochemicky opracovanú po dobu 32 s na FTO substráte so štyrmi paralelnými pracovnými elektródami; v priebehu prvej minúty merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 10 s (UV on), nasledujúcich 10 s bola vzorka bez expozície UV žiarením (UV off); v priebehu druhej minúty merania bola vzorka vystavená kontinuálnemu ožarovaniu UV, čím sa potvrdila stabilita generovaného fotoprúdu v čase, pre jednotlivé elektródy pri ožarovaní UV; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7 \text{ mW/cm}^2$



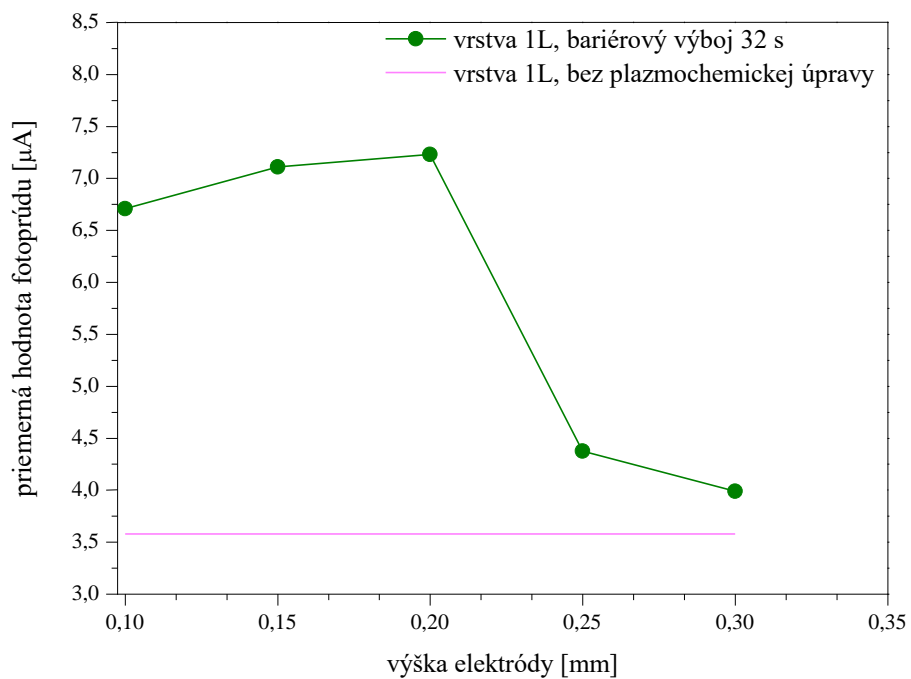
**Obr. 37:** Grafická závislosť priemerných hodnôt fotoprúdov od času plazmochemickej úpravy vzoriek, získaných pri meraní chronoampérometrických charakteristík systému s viacnásobnými elektródami s fotoaktívnou vrstvou, tvorenou suspenziou E3810-AD pre vrstvy 1L a 2L na FTO substráte; výška elektródy 0,30 mm

## 7.4 Optimalizácia plazmochemického procesu

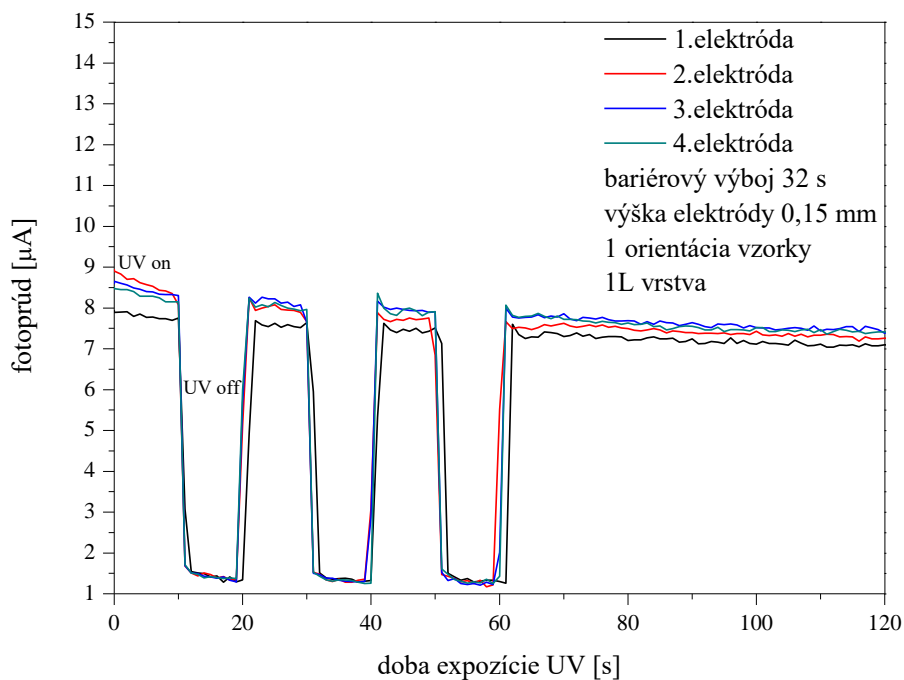
Optimalizácia plazmochemického procesu bola vykonaná nastavovaním výšky elektródy na ktorej sa generuje bariérový výboj. Výška elektródy, ktorá bola použitá pri plazmochemickej úprave predchádzajúcich vzoriek dosahovala hodnotu 0,30 mm a bola odporúčaná výrobcom. Pre proces optimalizácie boli použité vzorky so systémom viacnásobných elektród na FTO substráte, ktoré obsahovali novú fotoaktívnu vrstvu, tvorenú suspenziou E3810-DD v rozsahu 1L. Použitá kompozícia sa od predchádzajúcej odlišuje tým, že fotokatalyzátor  $\text{TiO}_2$  pochádza od iného výrobcu. Jednotlivé vzorky boli plazmochemicky opracované po dobu 32 s, pričom pri každej z nich bola nastavená iná výška elektródy, a teda iná vzdialenosť elektródy od FTO skla. Výnimkou bola nastavovaná výška elektródy s hodnotu 0,30 mm, pri ktorej sa vykonala orientácia vzorky, tzn. že v priebehu 32 s, kedy bola vzorka plazmochemicky opracovaná sa v priebehu každých 8 s pootočila o uhol  $90^\circ$  voči pôvodnej polohe. Pre každú elektródu danej vzorky bola zmeraná chronoampérometrická charakteristika, ktorá zahŕňala aj meranie referenčnej – neopracovanej vzorky. Z chronoampérometrických charakteristík všetkých 4 elektród bola vypočítaná priemerná hodnota fotoprúdov. Získané priemerné hodnoty pre vrstvu 1L boli vynesené do grafu v závislosti na výške elektródy. Výsledný graf je na Obr. 38.

Z Obr. 38 je zrejmé, že pri každej zvolenej výške elektródy dochádza k výraznému nárastu fotoprúdov pri porovnaní s referenčnou vzorkou, ktorej hodnota fotoprúdu je nemenná a dosahuje približne  $3,6 \mu\text{A}$ . Najvyšší nárast fotoprúdu, takmer o dvojnásobok, odpovedá výške elektródy s hodnotami 0,10; 0,15 a 0,20 mm. V prípade výšky elektródy 0,15 a 0,20 mm možno pozorovať len veľmi malú zmenu hodnoty fotoprúdu, ktorá sa pohybuje na úrovni desiatín mikroampéra a ustáva sa na hodnote  $7,5 \mu\text{A}$ . Možno teda predpokladať, že nastavením výšky elektródy na hodnoty 0,15 alebo 0,20 mm bude účinok bariérového výboja približne rovnaký. Grafické závislosti fotoprúdu od doby expozície UV žiarením na Obr. 39 a Obr. 40 poukazujú na skutočnosť, že rozdiely fotoprúdov v prípade výšky elektródy 0,15 a 0,20 mm sú minimálne. V oboch prípadoch sa generovaný fotoprúd ustáva medzi hodnotami 8 až  $8,5 \mu\text{A}$ . U vzorky, ktorá bola plazmochemicky opracovaná pri nastavenej výške elektródy 0,10 mm, dochádzalo k poškodeniu fotoaktívnej vrstvy na FTO substráte, z dôvodu malej vzdialenosti elektródy od FTO substrátu.

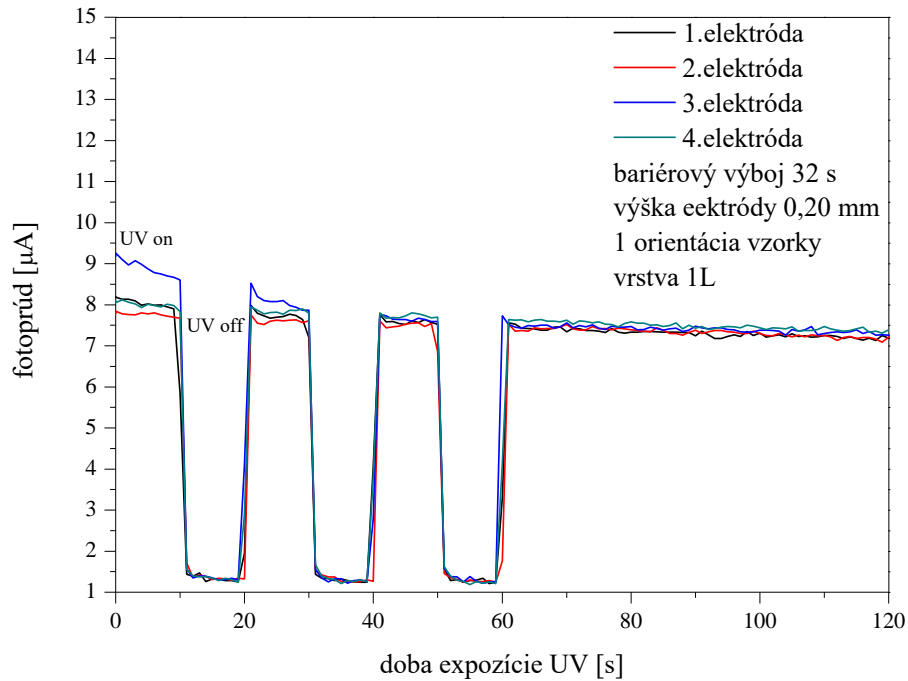
Cieľom optimalizácie plazmochemického procesu bola homogenizácia bariérového výboja, ktorý má vplyv na výsledné hodnoty fotoprúdov. Pôvodná výška, používaná pre predchádzajúce vzorky bola nastavená podľa odporúčaní výrobcu a dosahovala hodnotu 0,30 mm. Bariérový výboj, ktorý sa generoval pri takomto nastavení výšky elektródy, spôsoboval to, že v systéme so 4 paralelnými pracovnými elektródami, vykazovali chronoampérometrické charakteristiky každej jednej elektródy značnú rozbiehavosť fotoprúdov, ktorú spôsobovala nehomogenita generovaného bariérového výboja, a ktorú bolo potrebné optimalizovať. Výška elektródy, ktorá bola vyhodnotená na základe procesu optimalizácie a použitá pre nasledujúce experimenty bola zvolená na hodnotu 0,15 mm.



**Obr. 38:** Grafická závislosť priemernej hodnoty fotoprúdov od nastavovanej výšky elektródy pre systém s viacnásobnými elektródami na FTO substráte s fotoaktívnou vrstvou, tvorenou suspenziou E3810-DD v rozsahu 1L; graf zároveň obsahuje krivku, ktorá odpovedá vzorke bez plazmochemickej úpravy



**Obr. 39:** Chronoampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením pre vrstvu 1L plazmochemicky opracovanú po dobu 32 s na FTO substráte so štyrmi paralelnými pracovnými elektródami s fotoaktívnou vrstvou, tvorenou suspenziou E3810-DD; v priebehu prvej minúty merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 10 s (UV on), nasledujúcich 10 s bola vzorka bez expozície UV žiarením (UV off); v priebehu druhej minúty merania bola vzorka vystavená kontinuálnemu ožarovaniu UV, čím sa potvrdila stabilita generovaného fotoprúdu v čase, pre jednotlivé elektródy pri ožarovaní UV; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7 \text{ mW/cm}^2$ ; výška elektródy 0,15 mm



**Obr. 40:** Chronoampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením pre vrstvu 1L plazmochemicky opracovanú po dobu 32 s na FTO substráte so štyrmi paralelnými pracovnými elektródami s fotoaktívnou vrstvou, tvorenou suspenziou E3810-DD; v priebehu prvej minúty merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 10 s (UV on), nasledujúcich 10 s bola vzorka bez expozície UV žiarením (UV off); v priebehu druhej minúty merania bola vzorka vystavená kontinuálnemu ožarovaniu UV, čím sa potvrdila stabilita generovaného fotoprúdu v čase, pre jednotlivé elektródy pri ožarovaní UV; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7 \text{ mW/cm}^2$ ; výška elektródy 0,20 mm

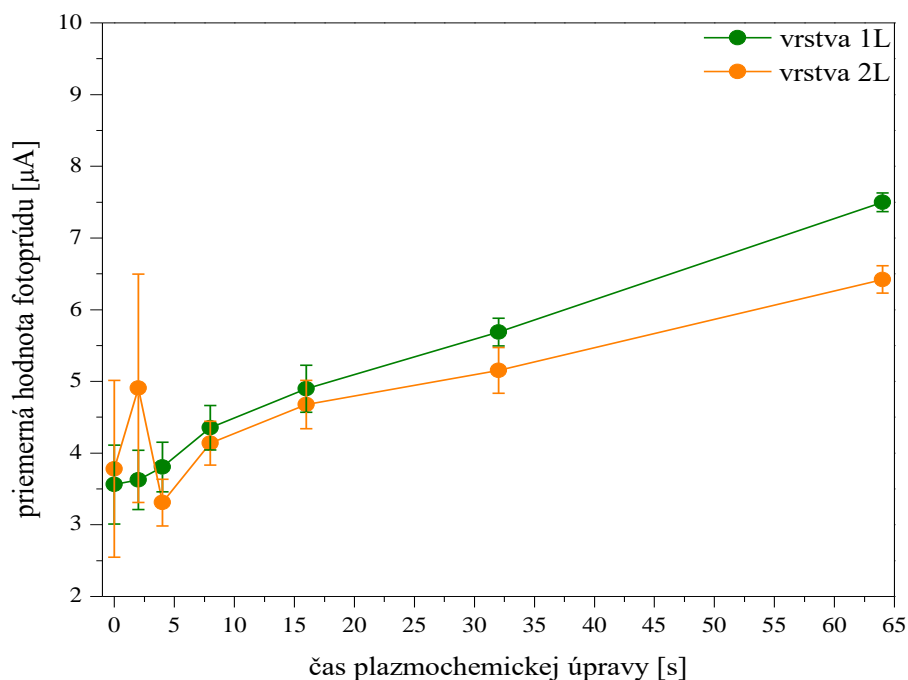
#### 7.4.1 Systém s viacnásobnými elektródami s optimalizovanou výškou

Na základe optimalizácie plazmochemického procesu bola pre nasledujúcu sériu vzoriek použitá výška elektródy 0,15 mm.

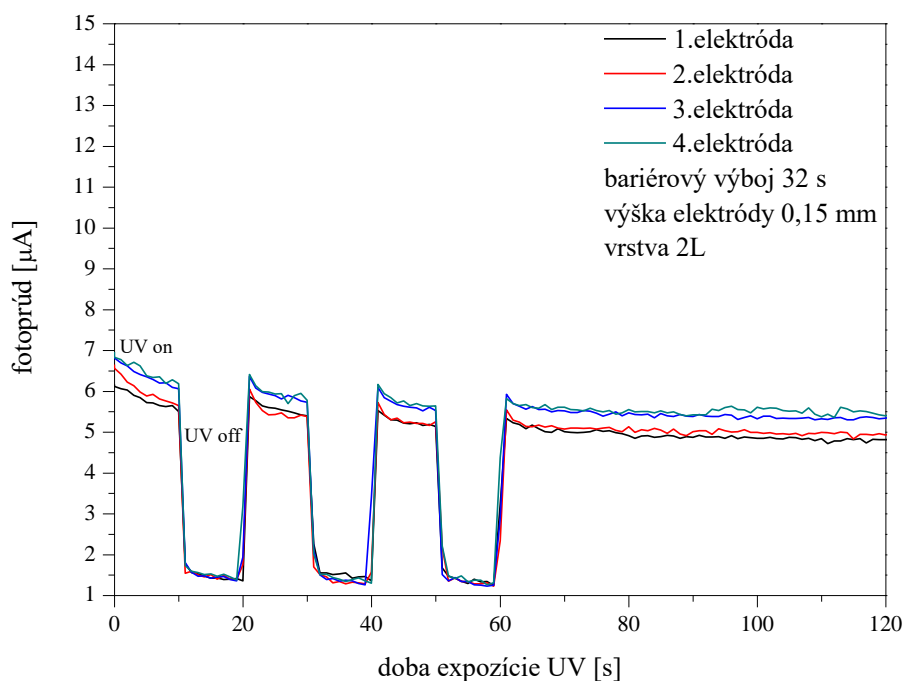
Systém so štyrmi paralelnými pracovnými elektródami na FTO substráte obsahoval fotoaktívnu vrstvu, tvorenú suspenziou E3810-DD v rozsahu 1L a 2L. Všetky vzorky boli plazmochemicky opracované podľa časovej série 2, 4, 8, 16, 32 a 64 s. Počet vzoriek pre jednotlivé vrstvy (1L, 2L) odpovedal časovej sérii pre plazmochemickú úpravu, a zároveň obsahoval referenčnú – neopracovanú vzorku. Pre každú elektródu danej vzorky s jednotlivým počtom vrstiev bola zameraná chronoampérometrická charakteristika, ktorá zahŕňala aj meranie referenčnej vzorky. Ukážka chronampérometrickej charakteristiky pre vzorku s vrstvou 2L, ktorá bola plazmochemicky opracovaná po dobu 32 s, je na Obr. 42. Z chronoampérometrických charakteristík všetkých 4 elektród bola vypočítaná priemerná hodnota fotoprúdov. Získané priemerné hodnoty pre jednotlivé vzorky s daným počtom vrstiev boli vynesené do grafu v závislosti na dobe plazmochemickej úpravy. Výsledný graf s vynesenými chybovými úsečkami je na Obr. 41.

Obr. 41 znázorňuje grafickú závislosť priemerných hodnôt fotoprúdov od času plazmochemickej úpravy vzoriek pre vrstvy 1L a 2L. V grafe možno pozorovať rovnomerný nárast fotoprúdov, ktorý má lineárny priebeh najmä pre vrstvu 1L. Opäť možno predpokladať, že v prípade vrstvy 2L sú hodnoty fotoprúdov nižšie v dôsledku izolovaného charakteru spojiva, kedy dochádza k zamedzeniu prístupu bariérového výboja do vnútra poréznej vrstvy, v dôsledku čoho dochádza iba k povrchovej mineralizácii spojiva. Profil vrstvy 2L dosahuje takmer dvojnásobnú hrúbku v porovnaní s vrstvou 1L. Rozdiely fotoprúdov medzi týmito vrstvami sú navzájom porovnateľné a preto možno predpokladať, že stanovená výška elektródy (0,15 mm) má pozitívnejší účinok na dané vrstvy. Chybové úsečky zároveň naznačujú podstatné zníženie rozptylu hodnôt a chýb, v porovnaní so systémom s viacnásobnými elektródami, kde bola pre plazmochemickú úpravu vzoriek nastavená výška 0,30 mm (Obr. 37). V prípade vzoriek, ktoré boli plazmochemicky opracované po dobu 4, 8, 16, 32 a 64 s, sú merania zaťažené len minimálnou chybou.

Optimalizovaná výška elektródy, na ktorej sa generuje bariérový výboj, preukázala jeho účinnosť už pri relatívne krátkych časoch, tzn. že pre mineralizáciu organokremičitého spojiva je možné aplikovať bariérový výboj v trvaní 4–16 s. Zároveň možno potvrdiť celkové zlepšenie procesu plazmochemickej úpravy čo potvrdzujú aj chybové úsečky vynesené v Obr. 41.



**Obr. 41:** Grafická závislosť priemerných hodnôt fotoprúdov od času plazmochemickej úpravy vzoriek, získaných pri meraní chronoampérometrických charakteristík systému s viacnásobnými elektródami, s fotoaktívnou vrstvou, tvorenou suspenziou E3810-DD pre vrstvy 1L a 2L na FTO substráte; výška elektródy 0,15 mm



**Obr. 42:** Chronoampérometrická krivka znázorňujúca grafickú závislosť fotoprúdu od doby expozície UV žiarením pre vrstvu 1L plazmochemicky opracovanú po dobu 32 s na FTO substráte so štyrmi paralelnými pracovnými elektródami s fotoaktívnou vrstvou, tvorenou suspenziou E3810-DD; v priebehu prvej minúty merania bola vzorka striedavo vystavená UV žiareniu po dobu 10 s (UV on), nasledujúcich 10 s bola vzorka bez expozície UV žiarením (UV off); v priebehu druhej minúty merania bola vzorka vystavená kontinuálnemu ožarovaniu UV, čím sa potvrdila stabilita generovaného fotoprúdu v čase, pre jednotlivé elektródy pri ožarovaní UV; intenzita UV žiarenia  $\sim 1,7 \text{ mW/cm}^2$ ; výška elektródy 0,15 mm

## 7.5 XPS analýza

Pre XPS analýzu boli použité vzorky, tvorené vrstvou 1L, ktorá obsahovala suspenziu E3810-DD deponovanú na mikroskopickom sklíčku. Skúmali sa vzorky v celkovom počte 7 kusov, vzorka bez plazmochemickej úpravy – referenčná vzorka a vzorky, ktoré boli plazmochemicky opracované podľa časovej série 2, 4, 8, 16, 32 a 64 s. Analýza XPS vzoriek prebiehala v partnerskej spolupráci s Prírodovedeckou fakultou Masarykovej univerzity v Brne, použitím prístroja Al K $\alpha$  ESCALAB 250Xi (ThermoFisher Scientific). Samotné meranie bolo prevedené zaškolenou osobou za prítomnosti RNDr. Tomáša Homolu Ph.D., nakoľko XPS analýza si vyžadovala odbornú spôsobilosť a určitú prax.

V Tab. 7 sú uvedené koncentrácie jednotlivých prvkov na povrchu vrstvy 1L v závislosti na čase plazmochemickej úpravy spolu s referenčnou vzorkou. Koncentrácia uhlíka u referenčnej vzorky dosahuje hodnotu 32,3% a s narastajúcim časom plazmochemickej úpravy postupne klesá. Možno teda predpokladať, že plazmochemickou úpravou dochádza k odstráneniu metylových skupín vo väzbách Si-CH<sub>3</sub>, čo sa prejavuje poklesom koncentrácie uhlíka na povrchu fotoaktívnej vrstvy. Zároveň sa pozoruje malý nárast koncentrácie titánu, čo možno pripísať otváraniu nových pórov vo vrstve, ktoré boli zamedzené metylovými skupinami v spojive. Koncentrácia sodíka, ktorá dosahuje nízke hodnoty v porovnaní s ostatnými prvkami, pochádza z povrchu skla, na ktorom boli vzorky skúmané, a zároveň potvrdzuje veľmi dobrú porovitosť vrstvy, ktorá umožňuje XPS analýze zasahovať samotný substrát. Aj napriek určitým odchýlkam, konkrétne v prípade vzorky Plazma 64 s, je pozorované zníženie koncentrácie uhlíka a celková mineralizácia plne v súlade s experimentmi, ktoré sú uvedené v publikácii [2].

**Tab. 7:** Koncentrácia prvkov v závislosti na čase plazmochemickej úpravy, pre vrstvu 1L, tvorenú suspenziou E3810-DD, detegované XPS analýzou; Plazma 2 s označuje plazmochemickú úpravu v trvaní 2 s

Vzorka	Koncentrácia prvkov				
	C 1s [%]	O 1s [%]	Ti 2p [%]	Si 2p [%]	Na 1s [%]
Referencia	32,3	43,8	7,3	3,5	32,3
Plazma 2 s	19,7	52,7	10,0	3,4	19,7
Plazma 4 s	24,9	50,6	7,4	3,2	24,9
Plazma 8 s	18,8	53,5	9,8	3,5	18,8
Plazma 16 s	12,1	60,6	9,6	3,9	12,1
Plazma 32 s	11,9	60,3	9,5	4,1	11,9
Plazma 64 s	14,3	57,6	9,8	3,4	14,3

## 8 ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo vyrobiť fotoanódy s aktívnou vrstvou obsahujúcou  $\text{TiO}_2$  na rôznych substrátoch – FTO vodivom substráte a ITO/PET vodivej fólii, ktoré boli následne podrobené úprave atmosférickou plazmou. Bol preskúmaný vplyv atmosférickej plazmy na vyhotovené fotoanódy, ktorý zahŕňal optimalizáciu procesu, vykonanú nastavením výšky elektródy, na ktorej sa generuje bariérový výboj. Aktívna vrstva obsahovala dva typy  $\text{TiO}_2$  – Evonik P25 a Aeroxid Pk20.

Pre fotoanódy vyhotovené na FTO substráte (jednoelektródový systém), ktoré boli tvorené fotoaktívnou vrstvou v rozsahu 1L až 4L, obsahujúcou Evonik P25, bola pre vrstvy 3L a 4L zaznamenaná podstatne nižšia hodnota fotoprúdov. Dôvodom je zníženie porézności daných vrstiev ich opakovaným nanášaním na substrát, čím dochádza k obmedzeniu pôsobenia bariérového výboja len na povrch vrstvy, ktorý následne nie je schopný mineralizovať spojivo vo vnútri pórov týchto vrstiev. Pozitívnejšie výsledky boli získané pre vrstvy 1L a 2L, pri ktorých bol pozorovaný nepravidelný priebeh kriviek, spojený s nárastom či poklesom fotoprúdov, a preto bol pre ďalšie experimenty použitý systém so štyrmi paralelnými pracovnými elektródami s počtom deponovaných vrstiev 1L a 2L, ktorý umožnil eliminovať chyby, vznikajúce pri meraní na jednoelektródových systémoch. Systém s viacnásobnými elektródami síce preukázal lineárny nárast fotoprúdov pre vrstvy 1L a 2L, ale pre potreby zníženia rozptylu hodnôt a chýb merania bola vykonaná optimalizácia procesu plazmochemickej úpravy. Pre proces optimalizácie boli použité vzorky s fotoaktívnou vrstvou, obsahujúcou druhý typ  $\text{TiO}_2$  – Aeroxid Pk20. Optimalizáciou sa získala hodnota výšky elektródy, ktorá zabezpečila zlepšenie účinnosti bariérového výboja pri mineralizácii spojiva. Výška elektródy, ktorá pôvodne dosahovala hodnotu 0,30 mm bola optimalizovaná na hodnotu 0,15 mm a následne použitá pri ďalších experimentoch, vykonávaných na systéme so štyrmi paralelnými pracovnými elektródami. Tieto experimenty potvrdili pozitívny účinok bariérového výboja pri takto zvolenej výške elektródy, pričom dosahované hodnoty fotoprúdov boli zaťažené minimálnou chybou.

Pri experimentoch, v ktorých bol ako substrát použitá ITO/PET fólia s aktívnou vrstvou obsahujúcou suspenziu E3810-AD, boli zaznamenané hodnoty fotoprúdov takmer o dvojnásobok nižšie v porovnaní s experimentmi, uskutočnenými na FTO substráte. Použitá výška elektródy dosahovala hodnotu 0,30 mm a nebola ďalej optimalizovaná, keďže nasledujúce experimenty sa sústreďovali na FTO substrát, ktorý poskytoval pozitívnejšie výsledky. Je potrebné zdôrazniť, že fotoanódy na flexibilnom organickom substráte aj napriek tomu nachádzajú široké uplatnenie najmä v oblasti tlačenej elektroniky, ktorá pracuje s flexibilnými tenkými filmami. Proces plazmochemickej úpravy poskytuje unikátny spôsob úpravy tenkých filmov s vodivými vrstvami, a to vďaka svojej nízkej teplote, ktorá nepoškodzuje použitý organický substrát.

Nepriame pozorovanie mineralizácie spojiva bolo potvrdené technikou XPS, ktorá preukázala postupný pokles koncentrácie uhlíka vo vrstve s narastajúcim časom plazmochemickej úpravy.

## 9 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Martina PACHOVSKÁ, Michael NEUMANN-SPALLART, Vilma BURŠÍKOVÁ a Tomáš HOMOLA. The influence of curing methods on the physico-chemical properties of printed mesoporous titania patterns reinforced by methylsilica binder. *Catalysis Today* [online]. Elsevier B.V, 2018, **2018**, 1–7 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.01.012. ISSN 0920-5861.  
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586118300129>
- [2] HOMOLA, T., P. DZIK, M. VESELÝ, J. KELAR, M. ČERNÁK a M. WEITER. Fast and Low-Temperature (70 °C) Mineralization of Inkjet Printed Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoanodes Using Ambient Air Plasma. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. American Chemical Society, 2016, **8**(49), 33562-33571 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1021/acsami.6b09556. ISSN 19448244.  
Dostupné z: <https://pubs-acscs-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/ipdf/10.1021/acsami.6b09556>
- [3] KRALOVA, Marcela, Petr DZIK, Vít KASPAREK, Michal VESELÝ a Jaroslav CIHLAR. Cold-Setting Inkjet Printed Titania Patterns Reinforced by Organosilicate Binder. *Molecules* [online]. Basel: MDPI AG, 2015, **20**(9), 16582-16603 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.3390/molecules200916582.  
Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1420-3049/20/9/16582/htm>
- [4] HOMOLA, Tomáš, Masoud SHEKARGOFTAR, Richard KRUMPOLEC, Zuzana ĎURAŠOVÁ, Michal VESELÝ a Mirko ČERNÁK. Low-temperature (70 °C) ambient air plasma-fabrication of inkjet-printed mesoporous TiO<sub>2</sub> flexible photoanodes. *Flexible and Printed Electronics* [online]. 2017, **2**(3) [cit. 2018-04-27]. DOI: 0.1088/2058-8585/aa88e6.  
Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-8585/aa88e6/pdf>
- [5] ZALESKA, Adriana. Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents on Engineering* [online]. 2008, **3**(2), 157–1648 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.2174/187221208786306289.  
Dostupné z: <http://www.ingentaconnect.com/contentone/ben/eng/2008/00000002/00000003/art00002?crawler=true>
- [6] IBHADON, Alex a Paul FITZPATRICK. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* [online]. Basel: MDPI AG, 2013, **3**(1), 189-218 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.3390/catal3010189.
- [7] FUJISHIMA, A, Xt ZHANG a Da TRYK. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* [online]. ELSEVIER SCIENCE BV, 2008, **63**(12), 515-582 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001. ISSN 0167-5729.  
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572908000757>
- [8] RAHIMI, Nazanin, Randolph A. PAX a Evan Maca. GRAY. Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. Elsevier Ltd, 2016, **44**(3), 86-105 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002. ISSN 0079-6786.  
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678616300139?via%3Dihub>

- [9] INNOCENZI, Plinio a Luca MALFATTI. Mesoporous thin films: properties and applications. *Chemical Society Reviews* [online]. 2013, **42**(9), 4198-4216 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1039/c3cs35377j. ISSN 0306-0012.  
Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2013/CS/c3cs35377j#!divAbstract>
- [10] SHAN, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. GHAZI a Suraya Abdul RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A, General* [online]. Elsevier B.V, 2010, **389**(1), 1-8 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053. ISSN 0926-860X.  
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X10006344?via%3Dihub>
- [11] ETACHERI, Vinodkumar, Cristiana DI VALENTIN, Jenny SCHNEIDER, Detlef BAHNEMANN a Suresh C. PILLAI. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews* [online]. Elsevier B.V, 2015, **25**(2), 1-29 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003. ISSN 1389-5567.  
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556715000441?via%3Dihub>
- [12] NAKATA, Kazuya a Akira FUJISHIMA. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews* [online]. Elsevier B.V, 2012, **13**(3), 169-189 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001. ISSN 1389-5567.  
Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S1389556712000421>
- [13] SCHNEIDER, Petr. *Textúra porézních látek*. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR, 2007.
- [14] THIRUVENKATACHARI, Ramesh, Saravanamuthu VIGNESWARAN a Il MOON. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. Boston: Springer US, 2008, **25**(1), 64-72 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1007/s11814-008-0011-8. ISSN 0256-1115. Dostupné z: <https://link-springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007%2Fs11814-008-0011-8>
- [15] KLUSOŇ, Petr a Josef KRÝSA. *NANOMATERIÁLY A FOTOKATALÝZA sborník příspěvků* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2010 [cit. 2018-04-27]. ISBN 978-80-7080-759-0.  
Dostupné z: <http://www.nanopin.eu/pdf/sbornik10.pdf>
- [16] CHOI, Hyeok, Elias STATHATOS a Dionysios D. DIONYSIOU. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B, Environmental* [online]. Elsevier B.V, 2006, **63**(1), 60-67 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.09.012. ISSN 0926-3373. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337305003474?via%3Dihub>

- [17] ČERNÁ, Marcela, Michal VESELÝ a Petr DZIK. Physical and chemical properties of titanium dioxide printed layers. *Catalysis Today* [online]. Elsevier B.V, 2011, **161**(1), 97-104 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.019. ISSN 0920-5861. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110007601?via%3Dihub>
- [18] CREPALDI, E.L., G.J.D.A.A. SOLER-ILLIA, D. GROSSO, F. CAGNOL, F. RIBOT a C. SANCHEZ. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2003, **125**(32), 9770-9786 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1021/ja030070g. ISSN 00027863. Dostupné z: <https://pubs-acscs-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/ja030070g>
- [19] HENCH, L.L. a J.K. WEST. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews* [online]. 1990, **90**(1), 33-72 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1021/cr00099a003. ISSN 00092665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00099a003>
- [20] Chemat Technology INC: A Total SOI-Gel Solution. Chemat Group USA-CHINA-EUROPE [online]. 2014 [cit. 2018-04-27]. Dostupné z: <http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx>
- [21] HOLT, PF a DT KING. THE CHEMISTRY OF SILICA SURFACES. *JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY* [online]. 1955, (3), 773-779 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1039/jr9550000773. Dostupné z: [http://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=C4QOgbjeBsDNqNGkrZm&page=1&doc=1](http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=C4QOgbjeBsDNqNGkrZm&page=1&doc=1)
- [22] BRINKER, C. Jeffrey, Yunfeng LU, Alan SELLINGER a Hongyou FAN. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999, **11**(7), 579-585 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7579::AID-ADMA5793.0.CO;2-R. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/epdf/10.1002/%28SICI%291521-4095%28199905%2911%3A7%3C579%3A%3AAID-ADMA579%3E3.0.CO%3B2-R>
- [23] MAHONEY, Luther a Ranjit KOODALI. Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO<sub>2</sub> for Energy and Environmental Applications. *Materials* [online]. Basel: MDPI AG, 2014, **7**(4), 2697-2746 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.3390/ma7042697. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/4/2697/htm>
- [24] MOROZOVA, M., P. KLUSON, P. DZIK, M. VESELY, M. BAUDYS, J. KRYSKA a O. SOLCOVA. The influence of various deposition techniques on the photoelectrochemical properties of the titanium dioxide thin film. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. Boston: Springer US, 2013, **65**(3), 452-458 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1007/s10971-012-2957-6. ISSN 0928-0707. Dostupné z: <https://link-springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007%2Fs10971-012-2957-6>

- [25] VESELÝ, Michal, Jana CHOMOUCÁ a Petr DZIK. Thin Layers of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Prepared by Inkjet Printing of a Sol-gel Precursor. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* [online]. 2016, **13**(2), 172–183 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1515/jaots-2010-0205. ISSN 1203-8407. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/view/j/jaots.2010.13.issue-2/jaots-2010-0205/jaots-2010-0205.xml>
- [26] Materiálový tisk samočisticích vrstev. Chempoint [online]. Brno, b.r. [cit. 2018-04-27]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/materialovy-tisk-samocisticich-vrstev>
- [27] Materiálová tiskárna Dimatix. Chempoint [online]. Brno, b.r. [cit. 2018-04-27]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/materialova-tiskarna-dimatix>
- [28] VESELÝ, Michal a Petr DZIK. WOOD, PULP AND PAPER 2014 POLYGRAFIA ACADEMICA 2014: *Materiálový tisk nebo 3D tisk?* [online]. Bratislava: Slovenská chemická knižnica FCHPT STU, 2014 [cit. 2018-04-27]. ISBN 978-80-89597-16-1. Dostupné z: [https://pdfsecret.com/download/wood-pulp-and-paper-2014-polygrafia-academica-2014\\_5a31f00bd64ab212338fcff1\\_pdf](https://pdfsecret.com/download/wood-pulp-and-paper-2014-polygrafia-academica-2014_5a31f00bd64ab212338fcff1_pdf)
- [29] Technologické principy inkoustového tisku. Chempoint [online]. Brno, b.r. [cit. 2018-04-27]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/technologicke-principy-inkoustoveho-tisku>
- [30] KIPPAN, Helmut. *Handbook of Print Media*. 1. Nemecko: Springer, 2001. ISBN 3–540–67326–1
- [31] GRGORI, D., I. BENCHENAA, F. CHAPUT, S. THRIAS, J.-L. GARDETTE, D. LONARD, C. GUILLARD a S. PAROLA. Mechanically stable and photocatalytically active TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> hybrid films on flexible organic substrates. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2014, **2**(47), 20096-20104 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1039/c4ta03826f. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/tb#!recentarticles&adv>
- [32] JUNLABHUT, P., S. BOONRUANG, W. MEKPRASART a W. PECHARAPA. Ag nanoparticle-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid optical sensitive thin film for optical element applications. *Surface & Coatings Technology* [online]. Elsevier B.V, 2016, **306**, 262-266 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.033. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0257897216305242>
- [33] STÖBER, Werner, Arthur FINK a Ernst BOHN. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968, **26**(1), 62-69. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5). ISSN 0021-9797. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979768902725>
- [34] VAN BLAADEREN, A, J VAN GEEST a A VRIJ. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism: Particle formation and growth mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1992, **154**(2), 481-501. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90163-G](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90163-G). ISSN 0021-9797. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002197979290163G>

- [35] BOGUSH, G.H., M.A. TRACY a C.F. ZUKOSKI. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction: Control of size and mass fraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988, **104**(1), 95-106. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1). ISSN 0022-3093.  
Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309388901871>
- [36] AUBRECHT, Vladimír. *FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ Fyzika a diagnostika plazmatu*. Brno, b.r.
- [37] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *ZÁKLADY FYZIKY PLAZMY*. Bratislava, 2004.
- [38] HOMOLA, T., J. MATOUŠEK, M. KORMUNDA, L.Y.L. WU a M. ČERNÁK. Plasma Treatment of Glass Surfaces Using Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge in Ambient Air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. 2013, **33**(5), 1-14 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1007/s11090-013-9467-3. ISSN 02724324.  
Dostupné z: <https://link-springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007%2Fs11090-013-9467-3>
- [39] ČERNÁK, M., E. ČERNÁKOVÁ, I. HUDEDEC, D. KOVÁČIK a A. ZAHORANOVÁ. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials. *European Physical Journal: Applied Physics* [online]. 2009, **47**(2), 1–6 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1051/epjap/2009131.  
Dostupné z: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00497324/document>
- [40] Diffuse coplanar surface barrier discharge - DCSBD. CEPLANT R&D Centre [online]. 2011–2016 [cit. 2018-04-27]. Dostupné z: <http://ceplant.cz/low-cost-plasma.html#dcsbd-R2R1+%20http://ceplant.cz/research.html>
- [41] KUDRNOVÁ, Marie, Jana PETRŮ, Petr SAJDL a Bohumil BARDA. *METODA XPS PRO VÝZKUM NANOMATERIÁLŮ*. Rožnov pod Radhoštěm, 2009.
- [42] ČECHAL, J. a T. ŠIKOLA. *Metoda XPS v Laboratoři povrchů a tenkých vrstev ÚFI*. VUT v Brně, b.r
- [43] MILATA, Viktor, Peter SEGĽA a Vlasta BREZOVÁ. *Aplikovaná molekulová spektroskopie*. Bratislava: STU, 2008. ISBN 9788022729604.
- [44] Analýza a mapování povrchů metodou XPS. Chempoint [online]. Brno, b.r. [cit. 2018-04-27].  
Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/analyza-a-mapovani-povrchu-metodou-xps>
- [45] CUSHMAN, Cody, Shiladitya CHATTERJEE, George H. MAJOR, Nicholas SMITH, Adam ROBERTS a Matthew LINFORD. Trends in Advanced XPS Instrumentation. 1. Overview of the Technique, Automation, High Sensitivity, Imaging, Snapshot Spectroscopy, Gas Cluster Ion Beams, and Multiple Analytical Techniques on the Instrument. 2016
- [46] MURTHY, N.S. 9 - Techniques for analyzing biomaterial surface structure, morphology and topography 9 - Techniques for analyzing biomaterial surface structure, morphology and topography. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*. Woodhead Publishing, 2011, s. 232-255. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857090768.2.232>. ISBN 978-1-84569-640-5.  
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696405500099>

- [47] WANG, Huaiyu a Paul K. CHU. Characterization of Biomaterials: Chapter 4. Surface Characterization of Biomaterials. Elsevier Inc. Chapters, 2013, 2013. ISBN 9780128070987.
- [48] LABUDA, Ján, Ivan ŠPÁNIK, Pavol TARAPČÍK et al. *Analytická chémia*. 1. Bratislava: STU, 2014. ISBN 978-80-227-4242-9.
- [49] NEUMANN-SPALLART, Michael. Aspects of Photocatalysis on Semiconductors: Photoelectrocatalysis. *CHIMIA International Journal for Chemistry* [online]. 2007, **61**(12), 806–8094 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.2533/chimia.2007.806.  
Dostupné z: <http://www.ingentaconnect.com/content/scs/chimia/2007/00000061/00000012/art00009>
- [50] Incident photon-to-current efficiency (IPCE). *Plasticphotovoltaics.org—a hub for OPV research* [online]. 2017 [cit. 2018-04-27].  
Dostupné z: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/characterization/lc-advanced-c/lc-ipce.html>
- [51] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005, 188 s. : il. ISBN 80-246-1146-5.
- [52] Chronoamperometry Purpose. Gamry Instruments [online]. 2018 [cit. 2018-04-27].  
Dostupné z: [https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20-%20Audience%20A/Content/PE/Experimental\\_Techniques/Chronoamperometry/Purpose.htm](https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20-%20Audience%20A/Content/PE/Experimental_Techniques/Chronoamperometry/Purpose.htm)

## 10 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

$\lambda$	vlnová dĺžka
$e^-$	elektrón
$h^+$	kladne nabitá diera
CB	vodivostný pás conduction band
DBD	dielektrický bariérový výboj dielectric barrier discharge
DCSBD	difúzny koplánarný povrchový bariérový výboj diffuse coplanar surface barrier discharge
DSSC	farbivom scitlivené solárne články dye-sensitized solar cells
EISA	odparovanie indukované samousporiadaním evaporation-induced self-assembly
ESCA	elektrónová spektroskopia pre chemickú analýzu electron spectroscopy for chemical analysis
eV	elektrónvolt
FT-IR	infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
FTO	fluórom dopovaný oxid ciničitý fluorine doped tin oxide
ITO	indiom dopovaný oxid ciničitý indium tin oxide
MTEOS	methyltriethoxysilán
PEN	polyetyénnaftalát
PET	polyetyléntereftalát
rpm	otáčky za minútu revolutions per minute
RTG	röntgenové žiarenie
TEOS	tetraethoxysilán
U	napätie
UV	ultrafialové žiarenie
V	volt – jednotka napätia
VB	valenčný pás valence band
VIS	viditeľné žiarenie
XPS	röntgenová fotoelektrónová spektroskopia X-ray photoelectron spectroscopy