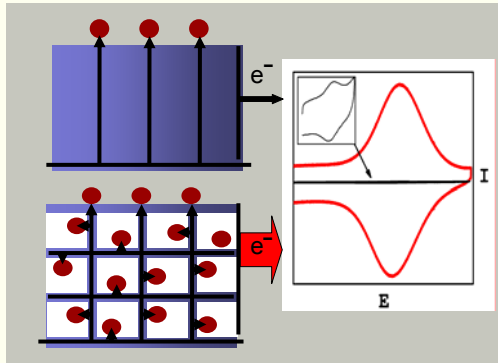
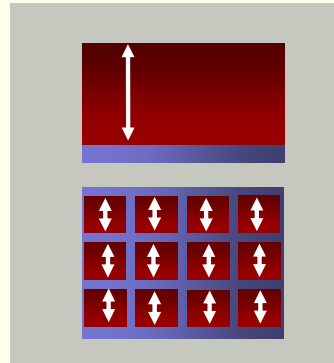


Mesoporézní vs. ploché elektrody

Imobilizované molekuly



Polovodičové vrstvy



Požadavky:

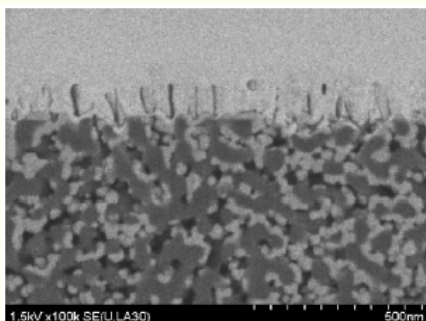
- **vhodná porozita**
velká plocha povrchu
vhodná velikost pórů, úzká PSD
vhodná konektivita – bez difuzních omezení
- **vysoká vodivost mřížky**
- **vysoká transparentnost**
- **vysoká krystalinita**

67

Mesoporézní ITO: state of the art

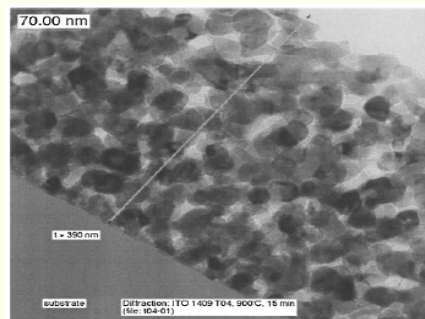
MOCVD v porézní matici

Hong Lin et al. (2004)

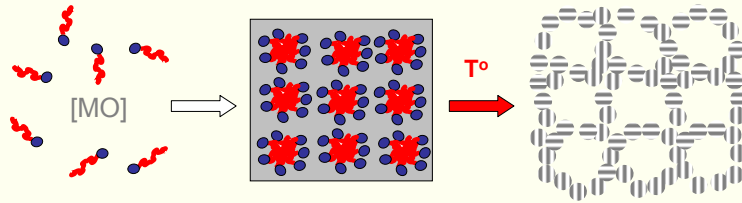


Sintrace nanočástic ITO

C. Goebbert et al (2000)



68



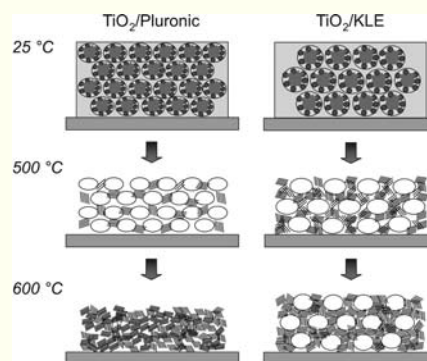
Sol-gel prekurzor: Zdroj In: In(III) acetylacetonát
 Zdroj Sn: Sn(IV) chlorid/alkoxid
 10 at. % Sn v In
 Templát: diblokový kopolymer KLE

Dip-coating: relativní vlhkost 18-20 %

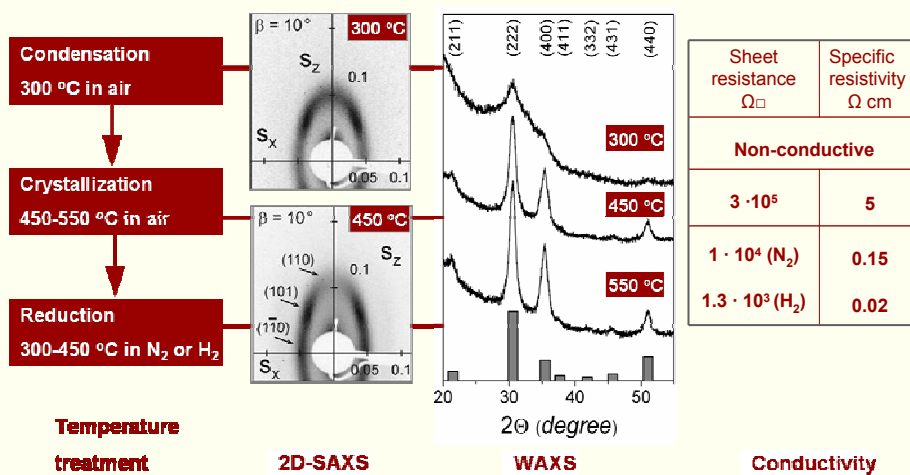


Výhody

- ▶ vyšší hydrofobní kontrast \Rightarrow silnější hnací síla pro samouspořádání – samorganizace dostatečně brzy
- ▶ nízká citlivost k alkoholům
- ▶ větší průřez micel \Rightarrow lepší lokalizace nanokrystalů anatasu
- ▶ vyšší termální stabilita o více než 50 K \Rightarrow zachování nanoarchitektury během procesu krystalizace



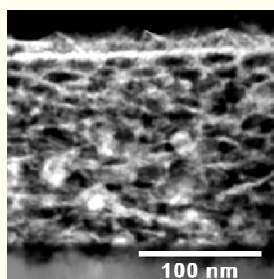
Mesoporézní ITO: charakterizace



71

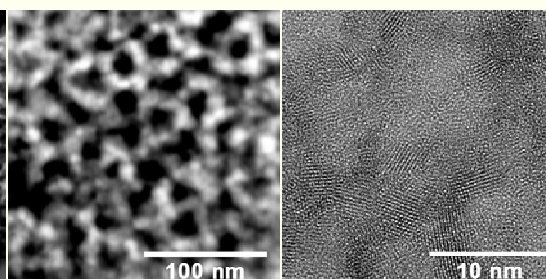
Mesoporézní ITO: TEM

STEM



Tloušťka filmu: 160 ± 10 nm

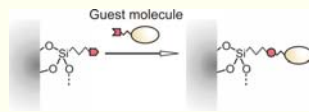
HRTEM



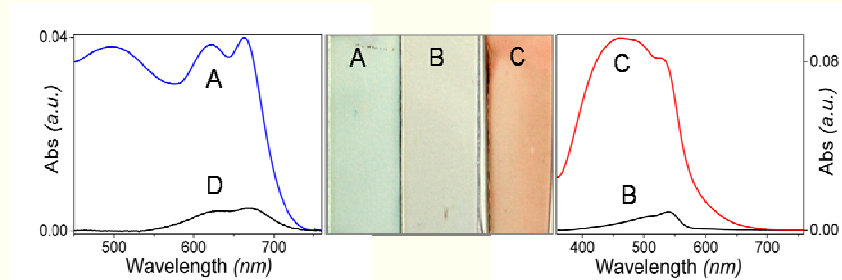
Velikost pórů: 16 x 8 nm
Síla stěny pórů: 7-9 nm

72

Imobilizace molekul



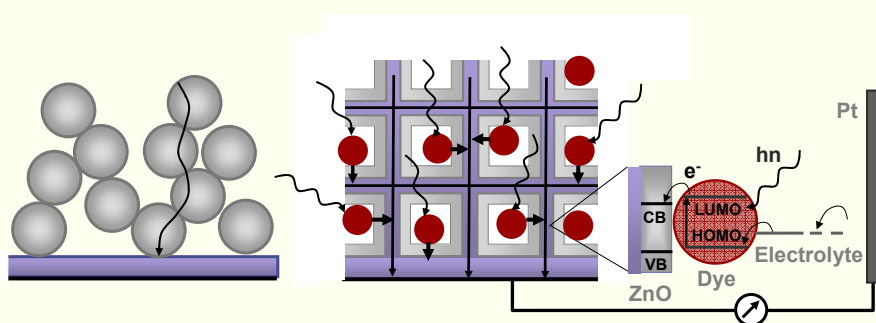
Iontové zakotvení



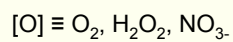
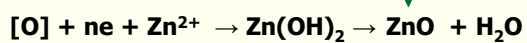
	Ftalocyanin	Eosin Y
Ploché ITO	0.007	0.008
Mesoporézní ITO	0.051 (7,3 x)	0.078 (9.3 x)

73

Nový koncept DSSC



Elektrodepozice ZnO



	U_{oc} , mV	I_{sc} , $\mu A/cm^2$
Ploché ITO	225	2.15
Mesoporézní ITO	286	70.5

Nárůst proudu: 33 x

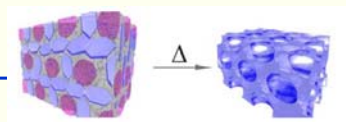
74

❶ Vyvinuta procedura pro přípravu mesoporézních filmů ITO s

dobře definovanou mesoporézní architekturou
pravidelně uspořádanými póry o velikosti 10-15 nm
velkým, dobře dostupným vnitřním povrchem
vysokou transparentností
dobrou elektrickou vodivostí
vysokou krystalinitou

❷ Filmy jsou schopné pojmout velké množství elektrochemicky a fotoelektrochemicky aktivních látek

snadný transport elektronů k zakotveným centrům
efektivní sběr fotoindukovaných elektronů



NUTNÉ: připravit vhodné cihličky – nanokrystaly směsných oxidů

Např. ATO, NbTiO₂

OBECNĚ: značně obtížné kvůli odlišné sol-gel chemii obou komponent

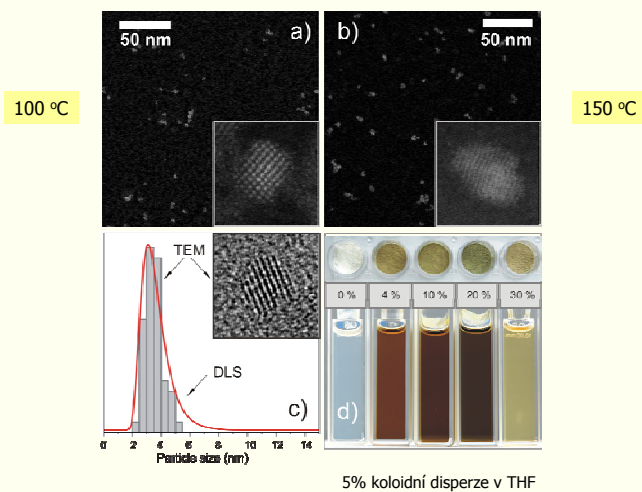
- rychlost hydrolyzy
- polykondenzace, polymerace

Proto: zásadní význam má volba prekurzorů (halogenidy, alkokoxy, acetáty)

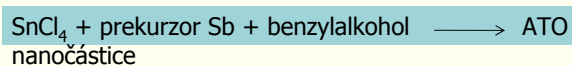
Nesmí dojít k fázové separaci!

CÍL: homogenní distribuce dopantu v krystalové mřížce základního oxidu

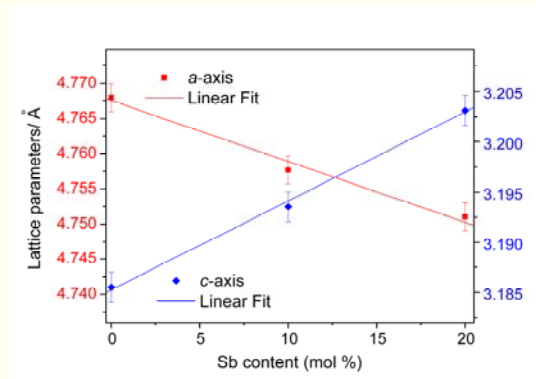
10% ATO



	100 °C			150 °C		
	Reakční čas, h	Výtěžek (%)	D, nm	Reakční čas, h	Výtěžek (%)	D, nm
SbCl ₅	18.5	20	3.2	1.5	75	4.0
Sb(ac) ₃	21	30	2.9	2	80	3.6
SbCl ₃	19.5	15	3.0	1.75	80	3.9
Sb(OEt) ₃	23	30	3.1	2.25	70	3.7



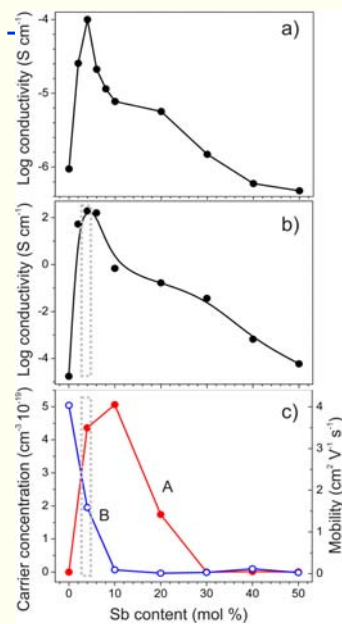
Krystalová mřížka ATO nanočástic



Vliv obsahu antimonu na parameter a (■) a c (♦) tuhého roztoku typu cassiterite . Stanoveno Rietveldovou a Le Bailovou analýzou difraktogramů.

79

Vodivost nanočástic



Vodivost pelet vylisovaných z ATO nanočástic syntetizovaných při 150 °C

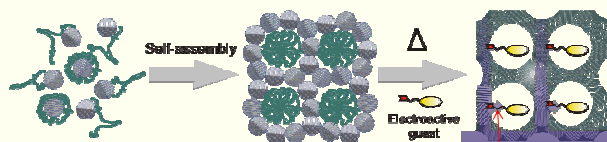
(a) Bez úpravy

(b) Po kalcinaci na vzduchu při 500 °C

80

Mesoporézní krystalická elektrodová vrstva

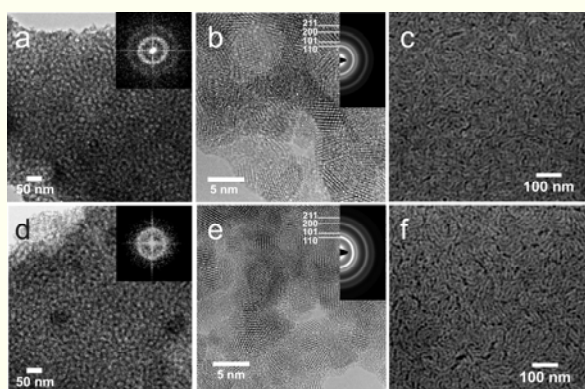
Tvorba mesoporézních krystalických elektrodových vrstev samouspořádáním krystalických nanočástic řízené amfifilními molekulami



Přímý tok elektronů k redox molekulám imobilizovaným v 3D vodivé struktuře

81

Mesoporézní krystalická elektrodová vrstva: EM



400 °C

500 °C

TEM

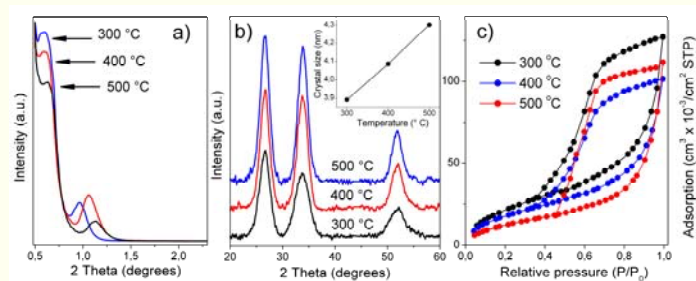
HRTEM, SEAD

SEM

82

Mesopórní krystalická elektrodová vrstva: charakterizace

20% ATO nanočástice

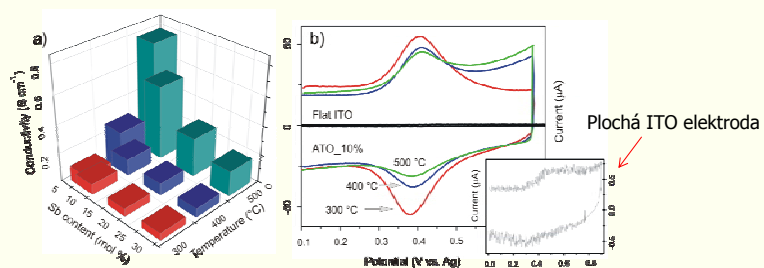


XRD

Adsorpční izotermie Kr při 77 K

83

Elektrická vodivost



Závislost elektrické vodivosti meso-ATO filmů na obsahu Sb a teplotě kalcinace

Cyklické voltamogramy ferocenkarboxylové kyseliny kovalentně zakotvené na meso-ATO filmech

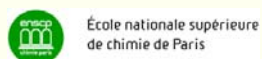
84

Transparentní vodivé vrstvy ATO s uniformní mesoporozitou a krystalickou strukturou

- byly připraveny z nanokrystalů ATO s použitím komerčně dostupných polymerů
- plně krystalická nanostruktura s dostatečnou elektrickou vodivostí již při 300 °C
- vysoká termická stabilita, prakticky bez smršťování, což je slabina materiálů připravených z amorfních sol-gel prekurzorů.
- příprava nanočástic s vysokou přesností zajišťuje velmi dobrou reprodukovatelnost
- nosiče pro zakotvení funkčních redox sloučenin - významně zvýšená elektrochemická odezva úměrná ploše povrchu elektrody

Přehled metod, které používáme pro přípravu uspořádaných mesoporézních vrstev různých oxidických materiálů (SiO_2 , TiO_2 , ITO, ATO, ZnO)

- ▶ vykazují vyjímečné morfologické, strukturní a elektrochemické vlastnosti
- ▶ snadno se modifikují funkcionalizací jejich povrchu nebo inkorporací molekul nebo nanočástic
- ▶ mají zajímavý aplikační potenciál v řadě moderních technologií, jako např. environmentální fotokatalýza, fotovoltaika, separace, sensorika apod.



Finanční podpora: MŠMT ČR, GA ČR, DFG, DAAD, CNRS, EU COST

