



# 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

# TENKÉ TIŠTĚNÉ VRSTVY OXIDU WOLFRAMOVÉHO PŘIPRAVENÉ MATERIÁLOVÝM TISKEM Z VODNÝCH PREKURZORŮ

TUNGSTEN TRIOXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY MATERIAL PRINTING OF AQUEOUS PRECURSORS

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Eliška Martinková

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Marcela Králová, Ph.D.

BRNO 2023

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1852/2022 Akademický rok: 2022/23  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Eliška Martinková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Marcela Králová, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Tenké tištěné vrstvy oxidu wolframového připravené materiálovým tiskem z vodných prekurzorů

### Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o přípravě WO<sub>3</sub> vrstev z kapalných prekurzorů nanášených technikami materiálového tisku.
2. Navrhněte kapalnou formulaci založenou na dopaminovém komplexu kyseliny peroxowolframové a optimalizujte její vlastnosti pro inkoustový tisk.
3. Připravte vrstvy různé tloušťky technikou inkoustového tisku
4. Prostudujte základní fyzikální a chemické vlastnosti připravených vrstev

### Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

-----  
Eliška Martinková  
studentka

-----  
Ing. Marcela Králová, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá materiálovým tiskem tenkých vrstev oxidu wolframového v přítomnosti vybraných templátovacích činidel. Jako templátovací činidla byla použita polyvinylpyrrolidon, polyoxyethylen(20)cetyether, polyethylenglykol a Pluronic 123. Tyto kompozice byly nanášeny metodou materiálového tisku na FTO skla a vypáleny v peci na 500 °C. Struktura a tloušťka vrstev byly analyzovány pomocí profilometru, SEM a AFM. Následně byly vlastnosti vrstev studovány pomocí fotoelektrochemických měření.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with material printing of thin layers of tungsten trioxide with selected templating agents. Polyvinyl pyrrolidone, polyoxyethylene(20)cetyl ether, polyethylene glycol and Pluronic 123 were used as templating agents. These compositions were applied by the material printing method on FTO glasses and annealed at 500 °C. The structure and thickness of thin films were analyzed using a profilometer, SEM and AFM. Subsequently, the properties of thin films were studied using photoelectrochemical measurements.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Oxid wolframový, fotokatalýza, bottom-up, materiálový tisk, tenké vrstvy, templátovací činidla

## **KEYWORDS**

Tungsten trioxide, photocatalysis, bottom-up, material printing, thin films, templating agents

MARTINKOVÁ, Eliška. *Tenké tištěné vrstvy oxidu wolframového připravené materiálovým tiskem z vodných prekurzorů* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-05-20]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/149896>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Marcela Králová.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Marcele Králové, Ph.D. a doc. Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a čas, který věnovali vedení mé práce. Také bych chtěla poděkovat celému kolektivu laboratoře fotochemie za užitečné rady a mé rodině za podporu během studia.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1	Oxid wolframový .....	8
2.2	Fotokatalýza .....	9
2.3	Elektrofotokatalýza .....	9
2.4	Elektrochromismus .....	10
2.5	Příprava kompozice.....	10
2.5.1	Top-down .....	11
2.5.2	Bottom-up .....	11
2.5.3	Brick-and-Mortar .....	12
2.6	Metody nanášení tenkých vrstev .....	12
2.6.1	Spin-coating .....	13
2.6.2	Dip-coating.....	13
2.6.3	Nástřikové metody .....	14
2.6.4	Inkoustový tisk.....	14
2.7	Použité analytické metody .....	16
2.7.1	Profilometrie .....	16
2.7.2	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	17
2.7.3	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM).....	17
2.7.4	Mikroskopie atomárních sil (AFM) .....	18
2.8	Elektrochemie .....	19
2.8.1	Voltametrie.....	19
2.8.2	Chronoamperometrie.....	19
2.9	Současný stav problematiky.....	20
2.9.1	Rozdíly mezi metodami top-down, bottom-up a brick-and-mortar .....	20
2.9.2	Bottom-up a templátování.....	21
2.9.3	Inkoustový tisk.....	22
<b>3</b>	<b>CÍL PRÁCE</b> .....	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>26</b>
4.1	Použité chemikálie a zařízení.....	26
4.1.1	Chemické látky .....	26
4.1.2	Nástroje a přístrojová technika.....	26
4.2	Příprava fotokatalyzátoru .....	27
4.2.1	Příprava komplexových prekurzorů .....	27
4.2.2	Filmotvorné látky .....	27

4.3	Nanášení vrstev .....	27
4.3.1	Spin-coating .....	27
4.3.2	Inkoustový tisk.....	28
4.4	Charakterizace.....	28
4.4.1	XRD .....	28
4.4.2	Povrch vrstev.....	28
4.5	Elektrofotokatalýza .....	29
4.5.1	Voltametrie.....	29
4.5.2	Chronoamperometrie.....	29
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>31</b>
5.1	XRD .....	31
5.2	Analýza vrstev nanesených metodou spin-coating .....	32
5.2.1	Profilometrie .....	32
5.2.2	Povrch vrstev (SEM, AFM) .....	34
5.2.3	Elektrofotokatalýza .....	35
5.3	Tištěné vrstvy .....	36
5.3.1	Elektrochemické měření – pro různé teploty .....	36
5.3.2	Profilometrie .....	39
5.3.3	Elektrochemické měření – pro různý počet vrstev.....	40
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>43</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....</b>	<b>49</b>

# 1 ÚVOD

Organické nečistoty jsou nepochybně jednou z hlavních skupin látek, které znečišťují pitnou i odpadní vodu. Tyto látky mají potenciální škodlivé účinky na zdraví lidí i zvířat. Není divu, že vzbuzují vážné obavy u celosvětové populace. Organické znečišťující látky, jako jsou například léčiva, pesticidy nebo další průmyslové chemikálie, byly detekovány ve významných množstvích v povrchových i podzemních vodách. Mnohé z nich nejsou snadno biologicky odbouratelné, a proto zůstávají v životním prostředí. Bohužel s rostoucí populací související s vyšší produkcí organických znečišťujících látek se také zvýšilo jejich množství ve vodním prostředí.

Na toto téma bylo zaměřeno mnoho studií, které se zabývaly způsoby řešení této situace. Zejména heterogenní katalýza vyvolala v posledních několika desetiletích zájem o výzkum a z počátku byl hlavním výzkumným objektem oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ). Heterogenní katalýza je zajímavá zejména jako technologie pro odstraňování organických nečistot z vody, protože je schopna zajistit kompletní oxidativní mineralizaci široké škály organických sloučenin. I když je  $\text{TiO}_2$  velmi chemicky stabilní a vysoce fotoaktivní polovodič, dochází u něj k excitaci pouze ultrafialovým (UV) zářením. To je způsobeno velkou energií jeho zakázaného pásu (3,2 eV). Vzhledem k tomu, že UV záření tvoří pouze malou část (asi 4 %) dopadající sluneční energie, fotokatalýza  $\text{TiO}_2$  není ideální z hlediska praktického využití. Proto začaly být zkoumány polovodiče s úzkým zakázaným pásem, které vykazují vynikající absorpci ve viditelné oblasti slunečního spektra. Jedním z aktivních materiálů ve viditelném světle je oxid wolframový ( $\text{WO}_3$ ), který bude diskutován i v této práci. [1]

$\text{WO}_3$  má šířku zakázaného pásu přibližně 2,7 eV, což umožňuje využití sluneční energie pro fotokatalýzu. Využívá se tedy pro šetrné čištění vod i vzduchu, což má dobrý vliv na životní prostředí.  $\text{WO}_3$  je také důležitým materiálem v elektrochromních zařízeních a chemických senzorech. Pomocí různých imobilizačních technik se nanáší na povrchy substrátů a vytváří na nich tenké transparentní vrstvy. Jeho využití můžeme najít v široké škále aplikací, například v solárních panelech, detektorech plynů, „chytrých“ oknech, displejích, fotoelektrických senzorech nebo se využívá pro fotokatalytickou dezinfekci. [1] [2]

Tato práce se zabývá zkoumáním fyzikálních a chemických vlastností tenkých tištěných vrstev  $\text{WO}_3$ , které byly připraveny materiálovým tiskem.  $\text{WO}_3$  byl připraven z vodných prekurzorů metodou bottom-up a pro výslednou kompozici byla přidána vhodná templátovací činidla, která upravovala vlastnosti kompozice pro inkoustový tisk. Povrch  $\text{WO}_3$  vrstev o různé tloušťce je zkoumán z hlediska fotokatalytických a senzorických vlastností.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

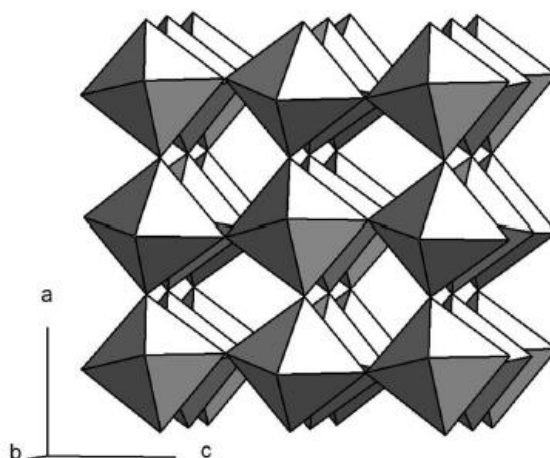
### 2.1 Oxid wolframový

Oxid wolframový ( $\text{WO}_3$ ) je nejběžnější sloučeninou wolframu, která se získává jako meziprodukt při výrobě wolframu z jeho minerálů. Za běžné teploty má citronově žluté zbarvení, které se při zahřátí mění na tmavě oranžové.  $\text{WO}_3$  má vysokou teplotu tání ( $1472\text{ }^\circ\text{C}$ ) i teplotu varu ( $1700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Jedná se o fotokatalyzátor, který má schopnost absorbovat světlo od UV záření až po viditelné světlo. Jeho šířka zakázaného pásu odpovídá přibližně  $2,7\text{--}2,8\text{ eV}$  při laboratorní teplotě. [3] [4]

Dalším způsobem výroby oxidu wolframového je komerčním postupem z kyseliny wolframové ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), která se získává z minerálu scheelitu. Tato kyselina se rozkládá při vysokých teplotách za vzniku  $\text{WO}_3$  nebo se rozpouští v roztoku hydroxidu amonného. Dále se odpařuje, čímž vznikají krystaly se vzorcem  $5(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Tyto krystaly se poté promyjí, vysuší a kalcinují při vyšších teplotách za vzniku oxidu wolframového.  $\text{WO}_3$  lze obecně získat zahříváním kovového wolframu, jeho karbidů, nižších oxidů nebo kyseliny wolframové na vzduchu. [3]

V přírodě se wolfram vyskytuje v několika minerálech. Nachází se například v scheelitu ( $\text{CaWO}_4$ ) a wolframitu  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ . Ve formě hydrátu se vyskytuje hlavně jako tungstit ( $\text{WO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a meymacit ( $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). [5]

Oxid wolframový se vyznačuje řadou modifikací vzniklých z ideální kubické struktury podobné perovskitu. Tato struktura podléhá světelné deformaci a vytváří oktaedry  $\text{WO}_6$ , které jsou uspořádané v různých konfiguracích. U některých dochází k přeměně struktury v závislosti na teplotě. Pod  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  se vyskytuje v monoklinické struktuře  $\alpha\text{-WO}_3$ , následuje klinická struktura  $\beta\text{-WO}_3$  v rozmezí od  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  do  $17\text{ }^\circ\text{C}$  a monoklinická struktura  $\gamma\text{-WO}_3$  v rozmezí  $17\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$ , která je stabilní při pokojové teplotě. Kosočtverečná struktura  $\delta\text{-WO}_3$  se objevuje v teplotním rozsahu  $330\text{--}740\text{ }^\circ\text{C}$  a tetragonální struktura se vyskytuje nad teplotou  $740\text{ }^\circ\text{C}$ . Kromě těchto struktur byla také objevena a popsána vysoko-teplotní struktura kosočtverečná a hexagonální. [6]



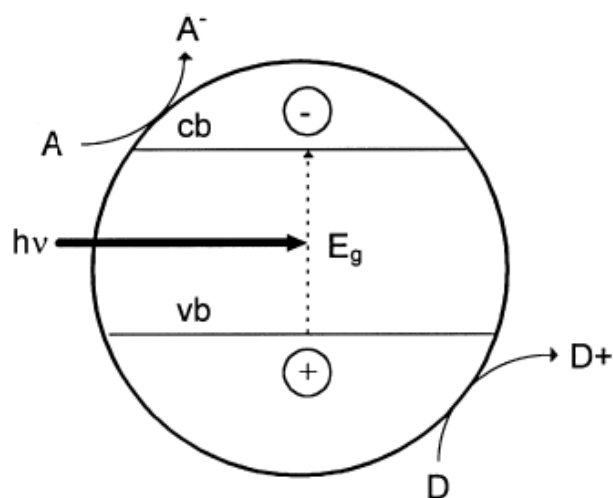
Obrázek 1 - monoklinická struktura  $\gamma\text{-WO}_3$ , převzato z [6]



## 2.2 Fotokatalýza

Heterogenní fotokatalýza je proces, při kterém se vlivem UV záření generují volné radikály. Především se jedná o hydroxyl radikály ( $\text{OH}\cdot$ ), které jsou velmi reaktivní. Dochází k redoxní reakci na povrchu fotoaktivní látky. Takovou látkou může být polovodič, který se vyznačuje elektronovou pásovou strukturou. V této struktuře se rozlišují dva pásy, valenční pás (vb) a vodivostní pás (cb). Tyto pásy jsou od sebe odděleny zakázaným pásem. Když je foton s vyšší nebo stejnou energií odpovídající energii zakázaného pásu absorbován polovodičem, tak se elektron z valenčního pásu excituje do vodivostního pásu. Současně se v místě po elektronu ve valenčním pásu generuje díra. Excitovaný elektron a nově generovaná díra se mohou buď okamžitě zpět rekombinovat, nebo mohou být transportovány na povrch polovodiče, kde reagují s donorem (D) nebo s akceptorem (A) částice adsorbované na povrchu. Tímto mohou být spuštěny anodové a katodové redoxní reakce. Jednoduchý proces heterogenní katalýzy je znázorněn na obrázku 2.

Pomocí heterogenní katalýzy jsou organické i anorganické sloučeniny, a dokonce i mikroorganismy, degradovány nebo přeměněny na méně škodlivé látky. Tento proces se využívá k čištění povrchů, vzduchu a odpadních vod. [7]



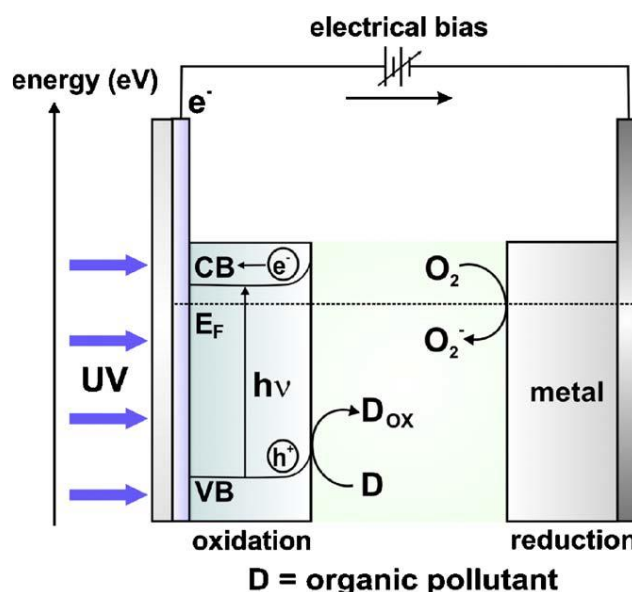
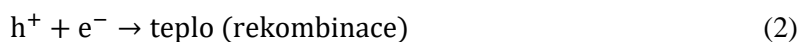
Obrázek 2 - jednoduché schéma heterogenní katalýzy; převzato z [7]

## 2.3 Elektrofotokatalýza

Reakce na povrchu katalyzátoru jsou elektrochemické povahy a popisují se pomocí elektrochemických principů. Elektrofotokatalýza probíhá na polovodičích, které obsahují oxid přechodného kovu. Jeden z příkladů těchto polovodičů je právě oxid wolframový.  $\text{WO}_3$  je polovodič typu N, což znamená, že kladné díry mohou ve valenčním pásu samy vyvolat oxidaci polutantu. [8]

Při ozáření polovodiče s fotony o energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu tohoto polovodiče, dojde ke vzniku nosičů nábojů. Některé z nich společně rekombinují, čímž se uvolní teplo. Tento jev je však nežádoucí. Ostatní nosiče náboje, které se neztratí rekombinací, jsou využity k přenosu elektronů na rozhraní polovodiče a kapaliny. V případě polovodiče typu N vedou díry ve valenčním pásu

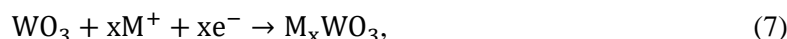
k oxidaci rozpuštěné látky. K tomu dochází buď přímo, nebo prostřednictvím OH radikálů. Elektrony ve valenčním pásu naopak vedou k redukci rozpuštěného kyslíku za vzniku superoxidových radikálů. Pokud se radikály nezúčastní žádného z degračních procesů, společně reagují za vzniku vody a kyslíku. [9]



Obrázek 3 - schéma elektrofotochemického degračního systému; převzato z [9]

## 2.4 Elektrochromismus

Změna barvy tenkých vrstev oxidu wolframového mezi tmavě modrým a transparentním zbarvením je způsobena přítomností malých kationtů a elektronů obsažených v elektrolytu. Tyto malé částice mohou reagovat s  $\text{WO}_3$ , ve kterém dojde ke změně valenčních stavů z  $\text{W}^{+6}$  na  $\text{W}^{+5}$ . Takový přechod je umožněn díky přenosu elektronů z vloženého iontu na atomy wolframu, při kterém je zachována jeho oxidová struktura. Tento jev se nazývá jako elektrochromismus a je popsán obecnou reakcí při vložení do vodného roztoku jako:



kde  $\text{M}^+$  je proton nebo iont alkalických kovů ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). [10]

## 2.5 Příprava kompozice

Je obecně známo, že metoda a podmínky syntézy mají vliv na strukturu a velikost krystalů  $\text{WO}_3$ , a tudíž i na jeho elektrické a optické vlastnosti. Obecné navržení kompozice se dá rozdělit do dvou hlavních

způsobů přípravy. Prvním z nich je metoda top-down neboli shora dolů a druhým způsobem přípravy je metoda bottom-up neboli zdola nahoru. [11]

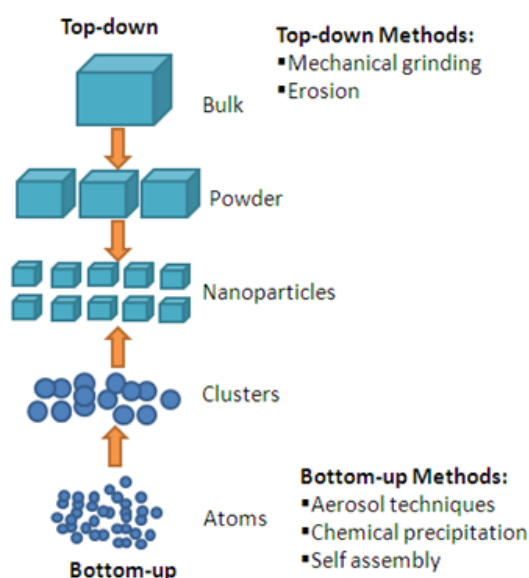
### 2.5.1 Top-down

Metoda top-down spočívá v rozkladu větších částic materiálu na menší jednotlivé částice za použití kontrolovaného mechanického opotřebování nebo pomocí chemických metod. Toho lze dosáhnout například mletím původního materiálu nebo leptáním kyselinou. Získané nanočástice slouží jako základní částice k tvorbě nového makromateriálu. Nevýhodou této metody bývá nedokonalost výsledné struktury a nemožnost její úpravy. I přesto je metoda top-down využívána častěji než metoda bottom-up díky své jednoduchosti. V budoucnu se však předpokládá omezení ve prospěch druhé metody přípravy. [12] [13]

### 2.5.2 Bottom-up

Metoda bottom-up je pravým opakem předchozího způsobu a staví od nejmenších jednotlivých částic, jako jsou atomy a molekuly, postupně k větším komplikovanějším strukturám. Tento postup zahrnuje samouspořádávání a molekulární vzorování. Příkladem tohoto postupu může být tvorba prášku při aerosolových technikách a poté stlačení a zpevnění částic do finální podoby materiálu.

Tímto způsobem se připravují také fotokatalyzátory. Ty vznikají díky prekurzorům, které jsou nejprve zahřáty na vysokou teplotu pro dosažení jedné z podmínek imobilizace. Jednou z těchto podmínek je přilnutí k substrátu. Během dalšího zahřívání spolu reagují hydroxylové skupiny povrchu katalyzátoru a substrátu za uvolnění molekuly vody. Touto reakcí dojde k vytvoření kovalentní vazby a tím je dosaženo větší přilnavosti fotokatalyzátoru k substrátu. [12] [13] [14]



Obrázek 4 - schematické zobrazení přístupu top-down a bottom-up; převzato z [15]

### 2.5.3 Brick-and-Mortar

V posledních letech došlo k velkému pokroku v metodě, která kombinuje oba výše zmíněné postupy dohromady. Jedná se o zavedení nanočástic získaných postupem top-down do sol-gel roztoku s částicemi získaných postupem bottom-up, nebo do roztoku rozpustných prekurzorů budoucího materiálu. Tuto metodu lze popsat jako postup „cihla a malta“. Nanokrystaly tady fungují jako cihly, pronikají do amorfni fáze, která plní roli chemického lepidla neboli malty. Tato malta drží jednotlivé cihly pohromadě. Při tepelném zpracování dochází ke zvýšení krystalinity a k vytváření porézních propojených struktur. Komponenty se formují do požadované konfigurace náhodnou interakcí pomocí termodynamických procesů, které mohou být lokálně upraveny. Velkým přínosem této metody je možnost kontrolovat hierarchická měřítka délek výsledných struktur a také využití benefitů obou metod zároveň. Další výhodou této metody je nižší potřebná teplota pro krystalizaci a silná adheze výsledného produktu k substrátu.

Materiály vyrobené touto metodou vytvořily základ pro další pokroky v oblasti fotoniky, elektroniky a mechaniky. [16] [17] [18]

## 2.6 Metody nanášení tenkých vrstev

Metody se dělí na metody nanášení z plynné a kapalně fáze. Dříve bylo velmi využíváno chemické a fyzikální napařování, které spadá do kategorie metod nanášení z plynné fáze. Tyto postupy jsou využívány díky své možnosti použití na velké množství různých materiálů. Ovšem skrývají i několik nevýhod jako je například velmi náročná aparatura, kde je nutné zajistit vakuum nebo inertní plyn, nebo také toxický odpad vznikající při napařování. Navíc tyto metody mají vysoké pořizovací i provozní náklady, a proto se od nich ustupuje ve prospěch nanášení z kapalně fáze.

Nanášení z kapalně fáze přináší možnost nanesení vrstev v atmosféře na nerovnoměrné povrchy. Dalšími pozitivními aspekty jsou efektivnost, snížení odpadu a lepší cenová dostupnost. Jejich nevýhodou je stále velká spotřeba materiálu. Proto své uplatnění našly tiskové techniky (sítotisk, inkoustový tisk). U těchto metod lze přesně definovat množství potřebného materiálu pro nanesení na povrch substrátu. Tím lze snížit celkovou spotřebu materiálu.

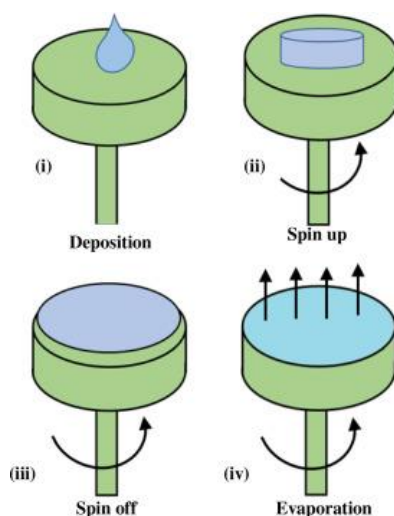
Vrstvy fotokatalyzátorů jsou nanášeny na různé povrchy, častěji však na průhledné materiály jako jsou skla nebo silikagel, ale i na neprůhledné materiály jako aktivovaný uhlík či kov. Od ideálního nosiče se očekává, že bude mít vysokou přilnavost, velký specifický povrch a omezenou degradaci nanesené vrstvy na nosiči.

Metoda nanesení by měla být vhodně zvolena na základě typu použitého nosiče a typu znečišťujících látek, které mají být degradovány. [14]

Vybrané metody nanášení jsou detailněji popsány v následujících kapitolách.

### 2.6.1 Spin-coating

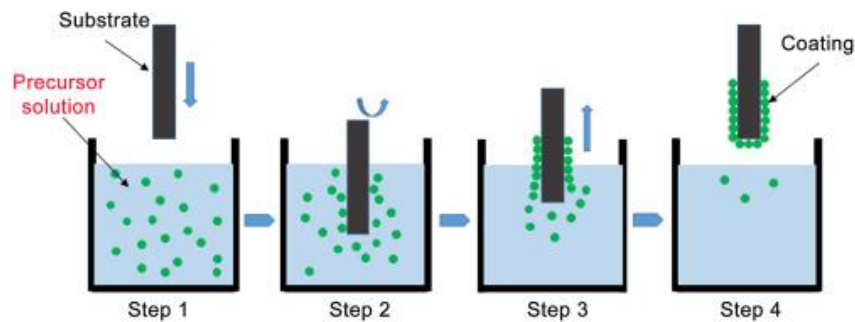
Při této metodě nanášení se doprostřed substrátu nanese určité množství roztoku. Substrát se otáčí určitou rychlostí po určitý čas kolem své osy a vlivem odstředivé síly se nanosená ovrstvací směs rozprostírá do tenké homogenní vrstvy. Přebytečný roztok je odnesen odstředivou silou pryč. V poslední fázi dochází k odpaření rozpouštědla z roztoku. Tloušťka vrstvy se pohybuje mezi stovkami nanometrů a desítkami mikrometrů. Kvalita povlaku závisí na reologických vlastnostech nanášeného roztoku. Ten by měl splňovat podmínky Newtonské kapaliny. To je látka, u které je rychlost deformace úměrná napětí a podléhá tak Newtonovu zákonu viskozity. Jedná se o rychlou a nenáročnou metodu, u které však vzniká velké množství odpadu. [19]



Obrázek 5 - schéma postupu u metody spin-coating; převzato z [20]

### 2.6.2 Dip-coating

Tuhle metodu lze popsat jako proces, při kterém je potahovaný substrát ponořen do roztoku a poté vytahován s přesně definovanou rychlostí za řízené teploty a atmosférických podmínek. Tloušťka povlaku je definována rychlostí vytahování, obsahem pevné látky v kapalině a její viskozitou. Výběrem vhodné viskozity lze tloušťku potahu měnit s vysokou přesností od desítek nanometrů až do desítek mikrometrů při zachování vysoké optické kvality. Fáze ovrstvacího procesu jsou: ponoření substrátu do nátěrové kapaliny, vytažení, při kterém přebytečný roztok odtéká pryč, a následná gelace vrstvy odpařením rozpouštědla. Metoda je opět jednoduchá, rychlá a levná, je ovšem zapotřebí zajistit stabilní teplotu a použít vhodně tvarované substráty. [19]



Obrázek 6 - znázornění postupu u metody dip-coating; převzato z [21]

### 2.6.3 Nástřikové metody

Příprava povlaků sprejováním neboli spray-coating nabízí několik výhod ve srovnání s předchozími metodami. Například rychlost potahování činí 1 m/min, což je asi 10krát rychlejší než u metody vytahování z roztoku. Odpad nátěrových roztoků je také mnohem menší. Tahle metoda vede k velmi homogenním potahům na tvrdých podkladech a je vhodná pro potahování nepravidelných skleněných povrchů. Od předchozích metod se liší taky tím, že používá méně těkavá rozpouštědla z důvodu odpařování rozpouštědel již při nástřiku. Na povrch substrátu by se pak dostaly jen samotné suché pevné částice, což by způsobovalo nerovnoměrně rozprostřenou vrstvu.

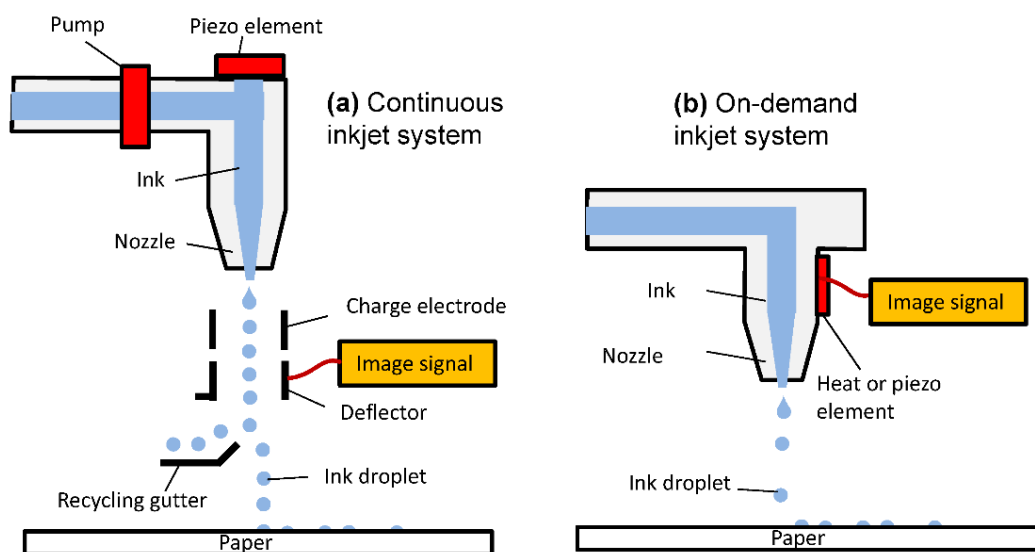
Sprejová pyrolýza neboli spray-pyrolysis je metoda podobná metodě nanášení stříkáním. U této metody se používá těkavé rozpouštědlo, které se odpařuje během nástřiku. Na povrch substrátu nenarazí kapičky, nýbrž malé suché částice ve formě prášku. Díky vysoké reaktivitě těchto částic se po styku s horkým povrchem vytvoří souvislý film na povrchu potahovaného materiálu. [19] [22]

### 2.6.4 Inkoustový tisk

Metoda nanášení inkoustovým tiskem se používá pro nanášení vrstev s velkou přesností. Technika inkoustového tisku byla původně vyvinutá pro tisk na papír nebo na polymerní, kovové a keramické substráty. Později došlo k vývoji tisku v dalších nových technologických oblastech jako je biotechnologie nebo elektronika. V současné době se tato technika používá k tisku široké škály optoelektronických zařízení, jako jsou například organické tranzistory s efektem pole (OFET), organické diody vyzařující světlo (OLED), různé senzory nebo solární články. Jedná se o bezkontaktní techniku, což znamená, že mezi tiskovou hlavicí a substrátem není žádný kontakt. Metoda je realizována pomocí digitálního přenosu dat přes počítač, který ovládá vypouštění jednotlivých kapek z tiskové hlavice. Každá vypuštěná kapka dopadá na přesně definovanou pozici na substrátu. Inkoustový tisk lze rozdělit na dvě metody podle způsobu dávkování kapek. První z nich je kontinuální tisk a druhá tzv. „drop-on-demand“ (DOD). V dnešní době převládá metoda tisku založená na DOD technologii.

V inkoustovém tisku je potřeba zajistit pravidelné tryskání kapek z tiskové hlavy, aby se zabránilo nestabilitě tisku, což způsobují například tzv. satelitní kapky nebo vychylování trysek. Každý tlakový puls generuje jedinou kapku složenou z hlavní kapky a jejího ocasu. Tato kapka by se mohla rozpadnout na již zmíněné satelitní kapky a způsobit tak klesající rozlišení tisku. Další vliv na konečné rozlišení vytištěného prvku má také rychlost dopadu kapky na substrát. Připravit tisknutelné inkousty vyrobené z nanomateriálů je velmi obtížné, protože různé vlastnosti kapalin, jako například hustota, povrchové napětí nebo viskozita, výrazně ovlivňují proces tisku. Tyto vlastnosti je zapotřebí pečlivě vyhodnotit a vyladit kvůli správné tvorbě a vystřikování kapiček z trysek. [23]

Základní rozdíl mezi DOD metodou a kontinuálním tiskem je umístění piezoelektrické membrány. Tato membrána u DOD tisku je umístěna na tiskové hlavici z boku a u kontinuálního tisku nad tiskovou hlavici. Kontinuální tisk představuje nepřetržitý tok inkoustu z tiskové hlavy a tvorba kapiček je tak rychlejší. Vychylovací elektrody zajišťují dopad kapiček na přesné místo a přebytečné kapičky jsou zachyceny a vráceny do zásobního roztoku. Oproti tomu DOD tisk je sice pomalejší, ale spotřeba inkoustu je menší. U této metody je piezoelektrická membrána aktivována pulzním napětím, které způsobuje její dynamické vychýlení a generuje tlakovou vlnu. Tato vlna vytlačí inkoust z tryšky, který se v důsledku povrchového napětí rozpadne na malé kapičky. Kapičky u této metody jsou menší než u metody kontinuálního tisku. [24]



Obrázek 7 - schematické znázornění (a) kontinuálního tisku, (b) „drop-on-demand“ tisku; převzato z [24]

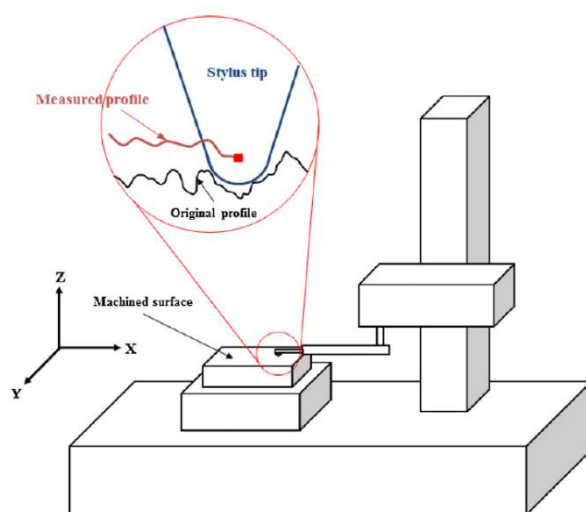
## 2.7 Použité analytické metody

### 2.7.1 Profilometrie

Tato metoda zjišťuje tloušťku, strukturu a drsnost vrstvy pomocí profilometru. Kontaktní profilometrie skenuje povrch plochého vzorku pomocí diamantové jehly, která se pohybuje po povrchu vzorku po předem nastavené dráze po určitý čas. Profil vrstvy se pomocí počítače vykresluje do grafu. V grafu můžeme pozorovat vrcholy, prohlubně nebo různé defekty a nerovnosti dané skenované vrstvy a můžeme také vyhodnotit její tloušťku. Výhodou této metody je přímé měření povrchu a možnost použití pro všechny typy povrchů. Měření profilu vrstvy je možno identicky zopakovat. Jedná se o široce používanou metodu hlavně v inženýrství, průmyslu nebo ve výzkumech. Nicméně, tlak vyvolaný jehlou může způsobit elastické a plastické deformace na povrchové vrstvě. Celková deformace však závisí na tvrdosti povrchové vrstvy. [25]

Druhý způsob zjištění tloušťky vrstvy je bezkontaktní. Jak už z názvu vyplývá, tato metoda při měření nemá kontakt s povrchovou vrstvou, a tudíž nepoškozuje povrch nanesené vrstvy při jejím měření. Měření probíhá pomocí laseru, který skenuje povrch vzorku a následně se vytváří profil vrstvy obdobně jako u předchozího typu. Avšak výběr laseru musí být pečlivý, protože reflexní nebo průsvitné povrchy mohou způsobit nekonzistenci při profilování. Bezkontaktní profilometry častěji generují roviny povrchu, což umožňuje analýzu ztráty objemu. Jedná se o rychlejší a přesnější metodu, než je kontaktní profilometrie. Další alternativou bezkontaktního profilometru se stal konfokální laserový skenovací mikroskop. [26]

V poslední době byl objeven způsob, jak se dají pomocí profilometru získat 3D mapy měřených povrchů. Standardní dvojrozměrný profilometr lze upravit tak, aby poskytoval trojrozměrná data bez významných ztrát výkonu. Získané výsledky se dále použijí k výpočtu skutečných ploch. [27]



Obrázek 8 – ukázka měření kontaktního profilometru; převzato z [28]

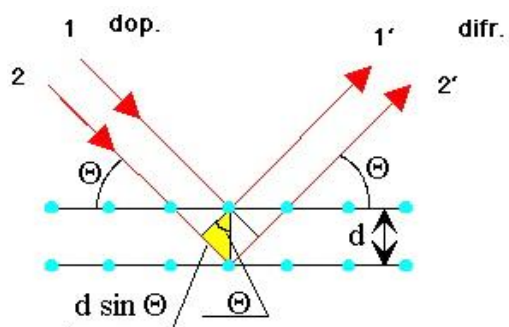


## 2.7.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní metoda využívaná pro získání informací o složení vzorku nebo informací o krystalové struktuře vzorku na atomové úrovni. Tato metoda se zabývá interakcí rentgenového záření s krystalovou mřížkou. Rentgenové záření se využívá kvůli jeho vlnové délce, která je podobná vzdálenosti mezi atomy ve vzorku. Po dopadu rentgenového záření na vzorek dochází k odrazu záření od atomů ve struktuře a směr paprsků se změní. Paprsky jsou odrazeny pod jiným úhlem, tzv. úhlem  $\theta$ , který je nazýván úhel difrakce. Během měření se otáčí vzorek i detektor, který zaznamenává intenzitu dopadajícího paprsku v závislosti na úhlu otočení. V určitých pozicích dochází ke konstruktivní interferenci. To se děje při podobných vlnových délkách odražených paprsků. Maximum interference paprsků nastává, když je jejich dráhový rozdíl roven celočíselnému násobku vlnové délky dopadajícího paprsku. Tento jev popisuje Braggova rovnice:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (8)$$

kde  $d$  je vzdálenost mezi vrstvami,  $\theta$  je úhel, který svírají paprsky záření s rovinou v krystalické mřížce,  $n$  je řád reflexe a  $\lambda$  je vlnová délka. [29]



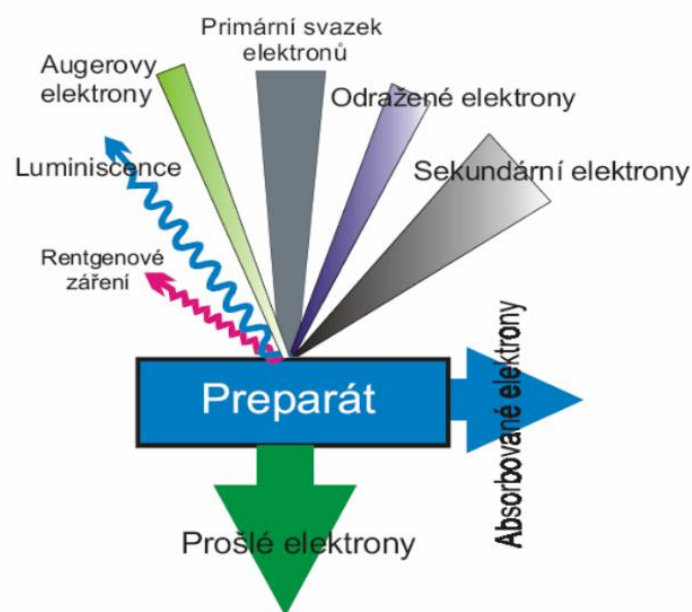
Obrázek 9 - schéma difrakce podle Braggova zákona; převzato z [30]

Pro kvalitní XRD data jsou vhodné monokrystalické vzorky o dostatečné velikosti a množství. Většinu krystalických pevných látek však lze připravit spíše jako polykrystalické prášky než jako monokrystaly a lze získat pouze práškové difrakční obrazce. Tyto obrazce vždy obsahují překrývající se vrcholy, protože trojrozměrná informace je komprimovaná do jednoho rozměru. To ovšem může znemožnit přesné určení struktury kvůli zakrytí polohy nebo intenzity některého z vrcholů. Proto je určení struktury z práškových XRD dat obtížnější. [31]

## 2.7.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronový mikroskop se využívá pro pozorování a diagnostiku vzorků při velkém zvětšení. Má vysokou rozlišovací schopnost a dokáže poskytnout snímky se zvětšením 10 – 1 000 000x. Oproti klasickým mikroskopům využívá místo světla svazek urychlených elektronů a soustavu elektromagnetických čoček. Zdrojem elektronů je katoda, která je připojena na záporný elektrický potenciál. Katoda je tvořena wolframovým vláknem žhaveným na teplotu 2800 K, při které dochází k termoemisi volných elektronů. Velikost napětí mezi katodou a anodou určuje urychlující napětí

elektronů, což ovlivňuje i jejich energii. Proud primárních elektronů vypuzený katodou prochází skrz kondenzorové čočky, které jsou zodpovědné za zaostření elektronového svazku. Prochází až k rastrovací cívce, která umožňuje rastrování svazku primárních elektronů po povrchu vzorku a k projekční čočce, která formuje výsledný elektronový svazek procházející až na vzorek. V tubusu mikroskopu je po celou dobu měření udržováno vakuum, proto se dají analyzovat pouze vodivé vzorky. Informace o vzorku získáme ze signálů při interakci primárních elektronů s jeho povrchem. Urychlené primární elektrony interagují se vzorkem buď pružným nebo nepružným rozptylem. U pružného rozptylu reagují primární elektrony s jádrem atomu. Při zakřivení jejich dráhy se generují zpětně odražené elektrony. Jejich počet vzrůstá s rostoucím protonovým číslem atomu. U nepružného rozptylu dochází k interakci v elektronovém obalu nebo v jádře. Dochází k excitaci nebo ionizaci a atom přechází do vyššího excitačního stavu. Při tomto rozptylu jsou z elektronového obalu vyraženy elektrony, které se nazývají sekundární. Přejítion elektronů z excitovaných stavů na nižší elektronové hladiny způsobí vyzáření energie v podobě kvanta RTG záření, anebo je energie předána některému z valenčních elektronů a ten je vyzářen jako tzv. Augerův elektron. [32]



Obrázek 10 – signály uvolňující se ze vzorku při interakci primárních elektronů se vzorkem; převzato z [33]

#### 2.7.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomární sil (atomic force microscopy) je technika založená na snímání polohy ostrého hrotu připevněného na ohebném nosníku, který se pohybuje po povrchu vzorku. Tato metoda se využívá k trojrozměrnému zobrazování povrchů a dosahuje velmi vysokého rozlišení až na atomární úrovni (v řádech 10 nm). Mechanismus detekce je závislý na různých technikách měření. K měření povrchu se využívají dva základní režimy – kontaktní a bezkontaktní režim. U kontaktního režimu je výchylka hrotu udržovaná na konstantní hodnotě a hrot kopíruje povrch vzorku. Druhou možností je, že vzdálenost od povrchu vzorku je konstantní a informace o topografii se získávají ze změny výchylky

hrotu. U bezkontaktního režimu se hrot přímo nedotýká povrchu a pohybuje ve vzdálenosti nad povrchem vzorku, kde působí přitažlivé a odpudivé síly. Hrot a vzorek na sebe působí především skrz Van der Waalsovy a elektrostatické síly. Tyto síly jsou velmi malé, proto se nosník rozkmitává a místo jeho ohnutí se měří velikost amplitudy. Velikost amplitudy závisí na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, proto lze pomocí změn amplitudy sestavit obraz povrchu vzorku. Detekce ohnutí nosníku se provádí pomocí laseru. Laserový paprsek dopadá na nosník, z něj se odráží podle zákona odrazu a dopadá na fotodetektor. Pokud se změní ohnutí nosníku, změní se i úhel dopadu laseru na nosník a také místo dopadu laseru na fotodetektor. [34] [35]

## **2.8 Elektrochemie**

Elektrochemie se zabývá studiem vlastností chemických soustav, které jsou schopné vést elektrický proud. Zkoumá procesy probíhající na rozhraní elektrod a elektrolytu. K elektrochemickým metodám patří voltametrie a chronoamperometrie.

### **2.8.1 Voltametrie**

Voltametrie je metoda využívající elektrodové reakce za průchodu elektrolytického proudu. Elektrodové reakce probíhají na dvou elektrodách ponořených v roztoku elektrolytu, mezi které je vkládáno napětí z vnějšího zdroje. Tohle zapojení se nazývá dvouelektrodové. Jedna z těchto elektrod je tzv. pracovní a druhá z těchto elektrod bývá označována jako referenční. U tříelektrodového zapojení se v obvodu navíc vyskytuje tzv. pomocná elektroda, jejíž úkolem je chránit celý měřicí systém při velkých neočekávaných napěťových změnách. Výstupem této metody je závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou na vloženém napětí, které se mění s časem. Voltametrie společně s potenciometrií jsou nejčastěji využívané elektroanalytické metody. [36]

Pomocí tzv. metody „choppingu“ je možno srovnávat fotokatalytické vlastnosti jednotlivých měřených vzorků. Fotokatalyzátor v obvodu pracuje jako fotoanoda. Při osvětlení vzorku dochází k fotokatalýze, což způsobí vzrůst elektrického proudu. Naopak za tmy dojde k poklesu proudu, protože fotokatalýza neprobíhá. Proto se využívá metoda „chopping“, kdy se voltametrické měření provádí za světla i za tmy podle nastaveného časovače, který střídavě vypíná a zapíná osvětlení vzorku. Výsledkem jsou dvě křivky znázorněné v jednom grafu, jedna pro odezvu při osvětlení a druhá pro odezvu za tmy. U této metody je dobře viditelná i doba odezvy mezi křivkami. [37]

### **2.8.2 Chronoamperometrie**

Pojmem chronoamperometrie je označována metoda, při níž se zaznamenává závislost proudu na čase za konstantního napětí. Jde o speciální druh voltametrie, tudíž lze využít i stejnou měřicí aparaturu. Nastavené konstantní napětí je aplikováno na pracovní elektrodu a musí být takové, aby byl zajištěn průchod limitního proudu. U této metody lze také využít metodu „chopping“ pro měření fotokatalytické aktivity vzorků. [38] [39]

## 2.9 Současný stav problematiky

### 2.9.1 Rozdíly mezi metodami top-down, bottom-up a brick-and-mortar

V současné době je příprava  $\text{WO}_3$  kompozic prováděna různými způsoby. Jedná se o metody přípravy popsané v kapitole 2.5. Způsob přípravy, ale také metoda nanášení tenkých vrstev, ovlivňují elektrické i optické vlastnosti  $\text{WO}_3$ , což bylo ověřeno v několika studiích. [40]

Reinhard a kol. se ve svojí práci zabývali komerčně dostupnými nanoprášky  $\text{WO}_3$  použitelnými pro fotoelektrochemické štěpení vody. Nanoprášky  $\text{WO}_3$  byly použity od tří producentů: Sigma–Aldrich (550086, <100 nm), ABCR (AB255349, 30–70 nm, 99+% Nano) a SkySpring Nanomateriály (8010CN, <100 nm, 99,5 %). Ve spojení práci použili přípravu nanoprášků  $\text{WO}_3$  pomocí metody top-down. 110 mg nanopráškového  $\text{WO}_3$  bylo smícháno s 10% acetylacetonem (25  $\mu\text{l}$ ) v hexylalkoholu a s 1% acetylacetonem (1,25 ml) v isopropanolu. Směs byla vložena do ultrazvukové lázně po dobu 1 hodiny, poté bylo přidáno 20 mg hydroxypropylcelulózy a směs byla dále míchána přes noc.  $\text{WO}_3$  filmy byly připraveny metodou „doctor blading“ nanesením 2 vrstev předem připravené suspenze na FTO substráty se sušením při 60 °C po dobu 15 minut mezi nimi. Filmy byly následně vypalovány při teplotě 700 °C po dobu 15 minut. Fotoanody  $\text{WO}_3$  připravené z komerčně dostupných  $\text{WO}_3$  nanoprášků vykazovaly fotoproudové hustoty až 3,5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  při 1,23 V. Tento pozoruhodný výkon lze připisat ideální nanostrukturě v kombinaci s vhodnou porézností. Měření v různých elektrolytech odhalilo, že fotoproud byl závislý na elektrolytu v následujícím pořadí: 1M  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  > 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  > 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) > 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 5,5), což ukazuje převážně na oxidaci elektrolytu než vody. Měření vývoje kyslíku ukázala, že množství kyslíku bylo nepřímo úměrné hodnotám fotoproudu, což ukazuje, že vysoká hodnota fotoproudu nemusí přímo korelovat s velkým vývojem kyslíku. V této práci bylo potvrzeno, že komerční nanoprášky nabízejí slibnou budoucnost pro vývoj fotoanod z těchto prekurzorů. [41]

Zhou a kol. ve svojí práci použili k přípravě kyseliny peroxowolframové (PTA) metodu bottom-up, kdy 3,66 g wolframu bylo přidáno k 60 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  za stálého míchání. Nezareagovaný  $\text{H}_2\text{O}_2$  byl rozložen pomocí refluxu při zahřívání na 60 °C po dobu 6 hodin. Po uplynutí jednoho týdne bylo k roztoku PTA přidáno 0,63 g dopamin hydrochloridu (DA) za vzniku žluté dopaminperoxowolframové kyseliny (DoPTA). Tento prekurzor byl nanesen na cínčité sklo dopované indiem (ITO sklo) pomocí metody spin-coating. Nanesené vrstvy byly sušeny při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny a následně vypáleny při 250, 300 nebo 350 °C po dobu 2 hodin. V práci bylo potvrzeno, že DA hraje významnou roli při stabilizaci, a to při tvorbě komplexů s wolframem na povrchu PTA. Ve srovnání se samotnou PTA vrstvou, DoPTA vykazuje lepší elektrokatalytické vlastnosti, vyšší optické schopnosti, vyšší odezvu nebo stabilitu cyklů. [42]

Nakajima a kol. ve svojí práci použili pro syntézu  $\text{WO}_3$  metodu „brick-and-mortar“ neboli „cihla a malta“. Disperze nanočástic („brick“) byla připravena mletím práškového  $\text{WO}_3$  v isopropanolu za mokra a poté byla přidána do roztoku toluenu fenoxidu wolframu („mortar“) za vzniku hybridní směsi

nazývané „NPS“. Ke směsi byl přidán polyethylenglykol (PEG 300) v poměru 1:1 a tato směs byla nanášena na FTO sklo metodou spin-coating. Vrstvy byly předehřáty na 500 °C po dobu 5 minut a opakovaně nanášeny do požadované tloušťky. Následně byly vzorky vypáleny na 550 °C po dobu 30 minut. Tyto vrstvy vykazovaly vysoké hodnoty fotoproudu ( $3,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) v roztoku elektrolytu 1M kyseliny sírové za osvětlení přes FTO sklo. Tento vysoký fotoproud byl získán především díky pevnému spojení mezi nanočásticemi a také díky nanoporézní struktuře. [43]

## 2.9.2 Bottom-up a templátování

Pro lepší filmotvorné vlastnosti se k prekurzorům připravovaných metodou bottom-up přidávají různá templátovací činidla. Tyto templátovací činidla snižují povrchové napětí roztoku a zvyšují jeho viskozitu, což je žádoucí při tvorbě filmu na potahovaných sklíčkách. Mohou také poskytnout cílenou porézní strukturu  $\text{WO}_3$  vrstvy, která má díky pórům větší specifický povrch a tím pádem i více míst, kde může probíhat fotoelektrokatalýza. [40]

Huang a kol. se ve svojí práci zabývali složením filmů  $\text{WO}_3$  s mikro-nano hybridní strukturou připravené pomocí kapalného prekurzorového plamene pro lepší snímání ozonu pod ppm.  $\text{WO}_3$  filmy byly připraveny z  $\text{WCl}_6$ , které bylo použito pro syntézu  $\text{WO}_3$  pomocí plamenového sprejování, a z polyethylenglykolu (PEG), který byl použit jako povrchově aktivní látka. Pro sprejování byl PEG rozpuštěn v deionizované vodě a  $\text{WCl}_6$  v bezvodém ethylalkoholu. Rozpuštěný  $\text{WCl}_6$  byl smíchán s roztokem PEG za stálého míchání a hodnota pH byla ustálena mezi 7–8 roztokem hydroxidu amonného. Plamenový sprejový systém byl použit pro nanášení povlaku. Výsledkem práce byla mikrostruktura  $\text{WO}_3$  filmů, kde nanočástice  $\text{WO}_3$  měly ve fázi tvorby povlaku tendenci agregovat do submikronových shluků a tyto propojené částice vzájemně vytvářely mikroporézní strukturu o velikosti pórů 4-8  $\mu\text{m}$ . Navíc agregáty byly akumulovány sférickými nanozrny o velikosti 20 nm a celková tloušťka povlaku odpovídala 700 nm. Mnoho parametrů hraje důležitou roli při ovlivňování strukturních vlastností povlaků. Hodnota pH, bezvodý ethylalkohol a koncentrace PEG roztoku prekurzoru byly shledány klíčovými parametry rozhodujícími o konstrukci mikro-nano hybridních struktur. Dále bylo zjištěno, že mikro-nano porézní vrstva  $\text{WO}_3$  vykazuje vzrůstající ozónovou citlivost a dobu odezvy při 150 °C a má dobrou citlivost na ozón při koncentracích nižších než ppm. [44]

Uchiyama a kol. se ve svojí práci zabývali zkoumáním nano a mikrostruktury filmových materiálů  $\text{WO}_3$  prostřednictvím kontroly krystalové fáze prekurzoru wolframu připraveného z vodného roztoku. Nanostruktury poskytují větší plochu povrchu, to znamená větší počet aktivních míst pro fotoelektrochemické reakce, což vede k efektivnější přeměně energie z fotonů. Reakční teplota byla pro nukleaci a růst wolframových zárodků byla nastavena na 50–60 °C, což je mírnější než u hydrotermální techniky. Nejprve byly vrstvy prekurzoru  $\text{WO}_3$  nanášeny na skleněné substráty prostřednictvím heterogenní nukleace z vodných roztoků  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  za mírných podmínek pod 60 °C a poté tepelně převedeny na monoklinické materiály  $\text{WO}_3$ . Tímto způsobem byly připraveny vrstvy  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

a  $(\text{NH}_4)_{0,33}\text{WO}_3$ . Vrstvy  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  měly strukturu částic ve tvaru destiček v mikronovém měřítku, zatímco vrstvy  $(\text{NH}_4)_{0,33}\text{WO}_3$  poskytly filmy s jemnými částicemi v nanoměřítku. Větší plocha povrchu jemných částic vedla k lepší fotoanodické odezvě v UV oblasti při 350 nm. Na druhou stranu, destičkové částice v mikronovém měřítku vykazovaly silný rozptyl světla ve viditelné oblasti, což prodloužilo délku světelné dráhy ve vrstvách filmu, a to vedlo ke zlepšení účinnosti využití světla při vlnových délkách nad 375 nm. [45]

### 2.9.3 Inkoustový tisk

Inkoustový tisk je nízkonákladová metoda, která dokáže nanést tiskovou formulaci  $\text{WO}_3$  na různé substráty. Kromě toho se inkoustovým tiskem mohou potisknout elektrochromní materiály na požadovaném místě bez dalšího litografického procesu nebo komplikovaných maskovacích kroků. Tloušťku elektrochromní vrstvy lze přesně ovládat změnou počtu tištěných vrstev. Oproti jiným technikám je tato metoda také časově nenáročná.

Chang-Jian a kol. se ve svojí práci zabývali přípravou kompozitu  $\text{WO}_3/\text{PEDOT:PSS}$  pro inkoustově tištěné elektrochromní okna a jeho výkonem pro tepelné stínění. Při přípravě roztoku  $\text{WO}_3/\text{PEDOT}$  byl nejdříve práškový  $\text{WO}_3$  rozpuštěn v 1% hm. ethanolu. Po uplynutí jedné hodiny byla tato suspenze smíchána s 10% obj. PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrenulfonát)) za stálého míchání. Poté bylo provedeno vysokoenergetické mletí rychlostí 2000 ot./min při pokojové teplotě pomocí cirkulačního mlýnku. Po 12 hodinovém mletí by měl být  $\text{WO}_3$  dobře dispergován a suspenze může po mletí vytvořit stabilní koloidní látku bez precipitace po dobu alespoň tří měsíců. Díky polymerní povaze PEDOT:PSS jsou výsledné kompozitní filmy připravené inkoustovým tiskem bez prasklin s jednotným povrchem. PEDOT:PSS může také fungovat jako vodivé pojivo pro usnadnění přenosu elektronů mezi nanočásticemi  $\text{WO}_3$ . Výhodou je ovšem to, že navrhovaná strategie není užitečná pouze pro  $\text{WO}_3$ , ale i pro jiné anorganické materiály. Také bylo vyrobeno elektrochromní zařízení hybridního typu a poprvé byla hodnocena jeho vlastnost stínění proti slunci. Výsledné elektrochromní filmy vykazují velkou optickou modulaci (54,1 %), rychlou dobu odezvy (1,1 s) a účinnost zbarvení  $83,87 \text{ cm}^2/\text{C}$ . Hybridní elektrochromní zařízení také vykazuje vynikající stínění proti slunci, které může snížit vnitřní teplotu z  $32,7 \text{ }^\circ\text{C}$  (vybělený stav) na  $29,4 \text{ }^\circ\text{C}$  (tmavý stav) pod osvětlením. [46]

Wojcik a kol. se zabývali kontrolou mikrostruktury tištěné dvoufázové vrstvy  $\alpha\text{-WO}_3/\text{TiO}_2/\text{WO}_x$  pro elektrochromní aplikace. Ve své práci porovnávali mikrostruktury  $\text{WO}_3$  vrstev nanesených standardními mokkými depozičními technikami a vrstvy vytištěné materiálovým tiskem. Příprava peroxopolywolframové kyseliny (PTA) byla provedena smícháním práškového  $\text{WO}_3$  s destilovanou vodou a peroxidem vodíku (50 ml, 1:1). Roztok byl míchán po dobu 24 hodin za stálého chlazení. Následně byl roztok přefiltrován a několikrát promyt vodou. Po zahřátí na  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  byl rozpuštěný oranžový krystalický prášek  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (PTA) považován za finální produkt. Jako zdroj

krystalické fáze byly použity dva typy nanočástic  $WO_x$ :  $WO_3$  (žlutý) a  $WO_{2,9}$  (modrý). Titanová pasta byla použita jako zdroj nanočástic  $TiO_2$ , které byly rozpuštěny v roztoku propanolu. Inkoust byl formulován pro každé laboratorní zařízení s přidavkem 3 % hm. Triton X-100. Pět jednotlivých vrstev o ploše  $1\text{ cm}^2$  bylo vytištěno na tiskárně Canon PIXMA IP4850 v pravidelných intervalech 1 min při 50% vlhkosti a teplotě  $28\text{ }^\circ\text{C}$  na ITO PET substráty. Všechny filmy byly sušeny při pokojové teplotě po dobu 24 hodin a žhánány při  $120\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Zařízení byla sestavena jako sendvičová struktura, která zahrnovala inkoustově potištěnou elektrochromní fólii, gelový elektrolyt pro ukládání iontů a dva průhledné vodiče (ITO PET fólie) oddělené oboustrannou páskou pro navázání elektrického kontaktu. Charakterizace struktury vrstev proběhla pomocí SEM a elektrochemické vlastnosti byly zjištěny pomocí sestavených zařízení skládající se z dvou elektrod, pracovní a referenční. Tento elektrochromní systém může poskytovat poměrně vysokou optickou modulaci ve viditelné oblasti spektra, i když má nízkou kapacitu náboje. Amorfni  $a\text{-}WO_3$  filmy vytištěné inkoustovým tiskem připravené z PTA prekurzoru a dvoufázové  $a\text{-}WO_3/TiO_2/WO_x$  filmy připravené z nanočástic  $WO_x$  a  $TiO_2$  dispergovaných ve stejném prekurzoru se po žhánání při  $120\text{ }^\circ\text{C}$  přemění na chemicky stabilní filmy. Velikost zrna, krystalinita a stechiometrie částic jsou závislé pouze na původu krystalů a jsou definovány ve fázi přípravy inkoustu. Tato flexibilita při výběru materiálu nejenže poskytuje tištěným zařízením lepší chemickou stabilitu, ale je také zodpovědná za vynikající elektrochromní výkon, který se odráží ve vysoké optické hustotě, zvýšené účinnosti zbarvení a rychlé kinetice bělení barev. Elektrochromní okno s inkoustovým tiskem navíc vykazuje špičkovou spotřebu energie na úrovni  $10\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  v procesu přepínání, což je 40krát nižší hodnota ve srovnání s komerčním oknem SAGE Electrochromic29 vyvinutým fyzickou cestou. [47]

Santos a kol. se ve svojí práci zabývali strukturou a morfologickým vlivem nanočástic  $WO_3$  na elektrochromní výkon tištěných dvoufázových vrstev  $a\text{-}WO_3/WO_3$ . Nanočástice  $WO_3$  byly připraveny pomocí hydrotermální syntézy z vodného roztoku s různou aciditou. Depozice dvoufázových filmů  $a\text{-}WO_3/WO_3$  byly provedeny ve dvou krocích. Nejprve byly nanočástice  $WO_x$  dispergovány v roztoku alkoholu (ethanol:voda 1:1) a poté byly přefiltrovány. Několik vrstev bylo vytištěno za stejných podmínek jako v článku [47]. Počet vrstev byl nastaven v závislosti na obsahu pevných částic, aby bylo zajištěno rovnoměrné pokrytí. Všechny filmy byly sušeny při pokojové teplotě po dobu několika hodin. Ve druhém kroku byl ve stejném rozpouštědle připraven roztok PTA (8% hm./hm.). Roztok byl míchán po dobu 15 minut při  $60\text{ }^\circ\text{C}$  a poté byl přefiltrován. Jednotlivé vrstvy byly vytištěny za stejných podmínek na nanočástice vytištěné v prvním kroku. Všechny filmy byly sušeny při pokojové teplotě po dobu 24 hodin a vypalovány při  $120\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Vrstvy byly charakterizovány pomocí SEM a XRD. Tyto metody potvrdily, že se ve vrstvách vyskytují různé krystalografické struktury, konkrétně  $o\text{-}WO_3\cdot 0,33H_2O$  nanotyčinky,  $m\text{-}WO_3$  nanodestičky nebo směs obou polymorfů. XRD provedená ve filmech nanočástic ukazuje vyšší deformaci monoklinické krystalové struktury během lithiace s ne zcela reverzibilním procesem. Dvoufázové filmy  $a\text{-}WO_3/WO_3$  byly porovnány s amorfními  $WO_3$  filmy pomocí elektrochromního měření.

Dvoufázové filmy vykazují vyšší optickou hustotu, zatímco amorfnní filmy vykazují nižší schopnost pro interkalaci lithia kvůli jeho hustší a kompaktní struktuře a nižší aktivní ploše povrchu. Dvoufázové filmy také vykazují zlepšený výkon v rámci reverzibility a stability reakce. Výsledkem této práce bylo zjištění, že dvoufázové struktury mají přínos pro budování elektrochromních zařízení a také schopnost použití inkoustového tisku pro nízkoteplotní a nízkonákladové zpracování s flexibilními substráty. [48]



### 3 CÍL PRÁCE

Cílem této bakalářské práce bylo prostudovat současný stav přípravy  $WO_3$  vrstev z kapalných prekurzorů nanesených pomocí materiálového tisku. Na základě toho navrhnout kapalnou formulaci založenou na dopaminovém komplexu kyseliny peroxowolframové a optimalizovat její vlastnosti pro inkoustový tisk. K roztoku DoPTA budou přidána různá templátovací činidla, ze kterých bude vybrán právě jeden tenzid. Tento tenzid bude použit pro tisk vrstev na vodivá FTO skla o ploše  $1\text{ cm}^2$ . Natištěné vrstvy o různých tloušťkách budou dále charakterizovány na základě jejich fyzikálních a chemických vlastností.

## **4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

### **4.1 Použité chemikálie a zařízení**

#### **4.1.1 Chemické látky**

- Kyselina wolframová, prášek; Sigma-Aldrich
- Peroxid vodíku, 30%; PENTA Chemicals Unlimited
- Dopamin hydrochlorid, prášek; Thermo scientific
- Polyethylenglykol, „PEG 1500“; Merck
- Polyvinylpyrrolidon 10000, „PVP 10“; Sigma-Aldrich
- Polyoxyethylen(20)cetyleter, „Brij 58“; Sigma-Aldrich
- „Pluronic 123“; Sigma-Aldrich
- Neodisher
- Aceton
- Isobutylalkohol
- Isopropylalkohol
- Kyselina chloristá; 0,1 M; Merck
- Destilovaná voda; FCH VUT

#### **4.1.2 Nástroje a přístrojová technika**

- Ultrazvuk PS02000A, Powersonic
- Analytická váha Entris, Sartorius
- Magnetická míchačka s ohřevem Hei-Standard, Heidolph
- Rotační vakuová odparka Hei-VAP Core, Heidolph
- Spincoater CHEMAT TECHNOLOGY SPIN-COATER KW-4A
- Fujifilm Dimatix 2831 Inkjet printer
- Rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS10
- Mikroskop atomárních sil TESP A V2
- Profilometr Bruker Detak XT
- Pec Elsklo MF5 s termoregulátorem OMRON E5CN FTO sklo
- Čidlo UV3701-4 (315-400 nm), Gigahertz-Optic
- Radiometr X97, Gigahertz-Optic
- UV LED dioda (365 nm)
- Automatické pipety
- Laboratorní sklo

## 4.2 Příprava fotokatalyzátoru

### 4.2.1 Příprava komplexových prekurzorů

Postup pro přípravu peroxowolframové kyseliny (PTA) byl převzat z článku Neumann-Spallart a Sadal [48]. V tomto postupu žlutý prášek  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (2,49 g) reagoval s 15% roztokem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 ml). Po 48 hodinách míchání byl získán čirý roztok PTA. Příprava prekurzorů byla provedena podle článku Zhou a kol. [42], kde bylo do roztoku peroxowolframové kyseliny (PTA) přidáno 0,315 g dopamin hydrochloridu (DA). Roztok ihned zreagoval za vzniku oranžovo-červeného zbarvení, které po 24 hodinách přešlo na žlutou barvu, a po 3 dnech se barva téměř vytratila a byl získán čirý roztok. Finální roztok byl vakuově odpařen za vzniku dopaminové peroxowolframové kyseliny (DoPTA). Výsledná sraženina byla nakonec rozpuštěna ve vodě za vzniku 20% roztoku DoPTA.

### 4.2.2 Filtotvorné látky

Pro zlepšení filtotvorných vlastností vrstev byly do 20% roztoku DoPTA přidávány 10% roztoky různých tenzidů. Byly použity polyvinylpyrrolidon (PVP 10), polyoxyethylen(20)cetyether (Brij 58), polyethylenglykol (PEG 1500) a Pluronic 123. Tyto roztoky byly namíchaný v poměru 2:1 (20% DOPTA:10% roztok tenzidu).

## 4.3 Nanášení vrstev

### 4.3.1 Spin-coating

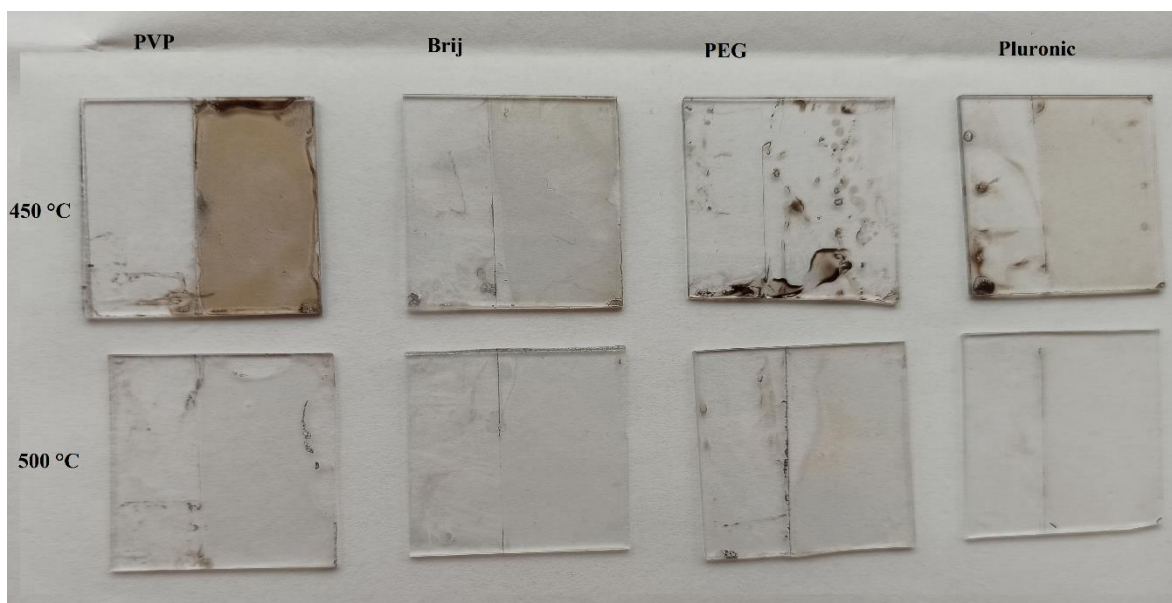
Tenké vrstvy byly nanášeny pomocí metody spin-coating na sklíčka o velikosti 25 x 25 mm. Tyto sklíčka byla očištěna v roztoku Neodisheru a následně vysušena. Každé sklíčko bylo z poloviny přelepeno lepicí páskou. Na druhou polovinu byla pomocí mikropipety do středu nanášena kapka roztoku o objemu 100  $\mu\text{l}$ . Na přístroji se kapka rozprostřela po sklíčku a tím se nanášela tenká vrstva. Tento proces byl proveden u všech roztoků (viz kapitola 4.2.2).

Tabulka 1 - nastavené parametry zařízení spin-coater

Fáze	I	II
Čas (s)	6	20
Otáčky (ot./min)	600	2000

Nanesené tenké vrstvy na sklíčkách byly vypalovány v peci na 450 °C po dobu 2 hodin. Vypálené vrstvy obsahovaly hodně organických nečistot, a proto byla zvolena vyšší teplota vypalování. Vrstvy vypálené na teplotu 500 °C obsahovaly znatelně menší množství organických nečistot. Všechny další nanesené vrstvy byly vypalovány na tuto vyšší teplotu po dobu 2 hodin.

Stejným způsobem byly nanášeny vrstvy jednotlivých roztoků na vodivá FTO skla o velikosti 44 x 26 mm. Poté byly tyto vrstvy vypáleny v peci na teplotu 500 °C po dobu 2 hodin.



Obrázek 11 - vypálené vrstvy jednotlivých roztoků nanesené na sklíčka; seřazeno PVP 10, Brij 58, PEG 1500 a Pluronic 123; první řádek vypáleno na 450 °C, druhý řádek na 500 °C

### 4.3.2 Inkoustový tisk

Inkoustový tisk byl realizován na tiskárně Dimatix, kde byly vytisknuty vrstvy o ploše 1 cm<sup>2</sup> s různými tloušťkami. Na přípravu tiskové formulace byl použit 20% roztok DoPTA obsahující 10% roztok Pluronicu v poměru 2:1. Celková tisková formulace se skládala z 1 ml této směsi, 200 μl isopropylalkoholu a 100 μl isobutylalkoholu. Tyto alkoholy byly přidány kvůli snížení povrchového napětí a viskozity. Celá tato formulace byla připravena ve dvojnásobném množství a následně naplněna do cartridge. Pomocí otáčení tiskové hlavy byla nastavena rozteč na 40 μm a úhel na 6,8 °. Následně byly vrstvy natisknuty na vodivá FTO skla, která byla předem očištěna v roztoku Neodisheru. Na jednotlivá FTO skla byl natisknut různý počet vrstev v rozmezí od 1 do 5.

## 4.4 Charakterizace

### 4.4.1 XRD

Jako první charakterizační metoda byla provedena rentgenová difrakční analýza jednotlivých vzorků. Pro měření byly kompozice obsahující DoPTA a daný tenzid v poměru 2:1 usušeny na vzduchu po dobu 3 dnů. Následně byly vypáleny v peci na teplotu 500 °C po dobu 2 hodin. Vzniklé jemné prášky se mírně lišily zbarvením v odstínech světle žluté barvy. Tyto prášky byly následně analyzovány pomocí rentgenového záření.

### 4.4.2 Povrch vrstev

Pomocí vybraných metod byl charakterizován povrch jednotlivých vrstev nanesených technikou spin-coating na vodivá FTO skla. Pro charakterizaci byly vybrány metody SEM, AFM a profilometrie.

Metoda SEM byla použita pro charakterizaci povrchu jednotlivých vrstev. Pro měření byl použit rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS10, který k zobrazování povrchů využívá svazek urychlených elektronů a soustavu elektromagnetických čoček. Tímto způsobem dokáže zachytit snímky s velkým zvětšením.

Metoda AFM byla také použita pro zjištění struktury povrchu jednotlivých vrstev. Zde byl použit mikroskop atomárních sil TESPA V2. Pomocí snímání polohy ostrého hrotu připevněného na ohebném nosníku vykresloval 3D povrch jednotlivých vrstev. Tato metoda se využívá k trojrozměrnému zobrazování povrchů a dosahuje velmi vysokého rozlišení až na atomární úrovni.

Profilometrie byla použita pro charakterizování tloušťky vrstvy a nerovnosti jejího povrchu. Měření bylo prováděno pomocí profilometru DektakXT. Všechny vzorky byly měřeny při identickém nastavení přístroje přes program Vision 64. Nastavené parametry přístroje jsou uvedeny v tabulce 2. Počátek snímání povrchu hrotem jehly byl nastaven na substrát, pokračoval na úroveň substrát-vrstva a dále po povrchu nanesené vrstvy. Síla, kterou hrot jehly namáhal povrch vzorku, se nastavila podle tvrdosti vrstvy. Hrot jehly se pohyboval podle nastavené délky dráhy a doby snímání.

*Tabulka 2 - nastavené parametry profilometru DektakXT pro měření*

Parametr	Hodnota
Profil	Hills
Trvání	10 s
Vzdálenost	3 mm
Typ	Standart Scan
Síla jehly	5 mg
Rozsah skenu jehly	6,5 $\mu\text{m}$
Typ jehly	Radius: 12,5 $\mu\text{m}$

## 4.5 Elektrofotokatalýza

### 4.5.1 Voltametrie

Měření bylo prováděno pomocí aparatury složené z křemenné kyvety, ve které byl míchán 0,1M roztok kyseliny chloristé pomocí magnetického míchadla. Do kyvety bylo umístěno FTO sklo s nanesenou vrstvou fotokatalyzátoru, které tvořilo fotoanodu, a jehla z nerezové oceli, která tvořila katodu. Jako zdroj UV záření byla použita UV LED dioda s vlnovou délkou 365 nm. Intenzita ozáření UV LED diody byla nastavena na hodnotu 15 W/m<sup>2</sup> pomocí radiometru X97 s vhodným čidlem. Tato dioda ozařovala fotoanodu, která bylo zapojena do elektrického obvodu. Při měření metodou voltametrie bylo aplikováno napětí v rozsahu -0,5 až 2,5 V s krokem 1 mV.

### 4.5.2 Chronoamperometrie

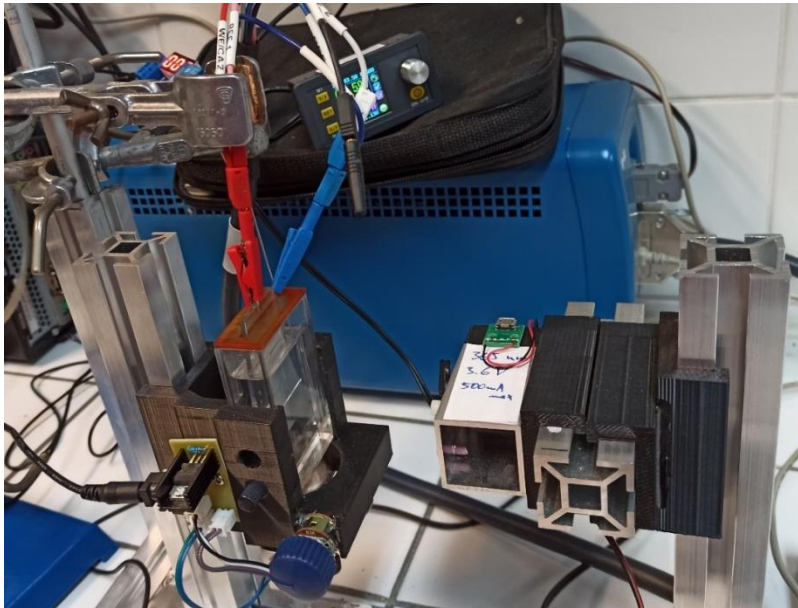
U chronoamperometrie bylo měření prováděno se stejnou aparaturou jako u voltametrie. U této metody bylo aplikováno konstantní napětí 1,7 V po dobu 2 minut. Obě měření s různými metodami byly

prováděny za periodického střídání doby osvětlení a tmy po 5 nebo 10 sekundách za pomoci časového spínače.

Zkratka IPCE udává hodnotu účinnosti fotonů při vypuzení elektronů do obvodu. Lze také popsat jako poměr fotoproudu na množství dopadajících fotonů. Tato hodnota se spočítá podle vztahu:

$$\text{IPCE} = \frac{1240 \cdot I_{ph}}{\lambda \cdot J_{ph}}, \quad (9)$$

kde  $I_{ph}$  je fotoproud ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $\lambda$  je vlnová délka (nm) a  $J_{ph}$  je zářivý výkon ( $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

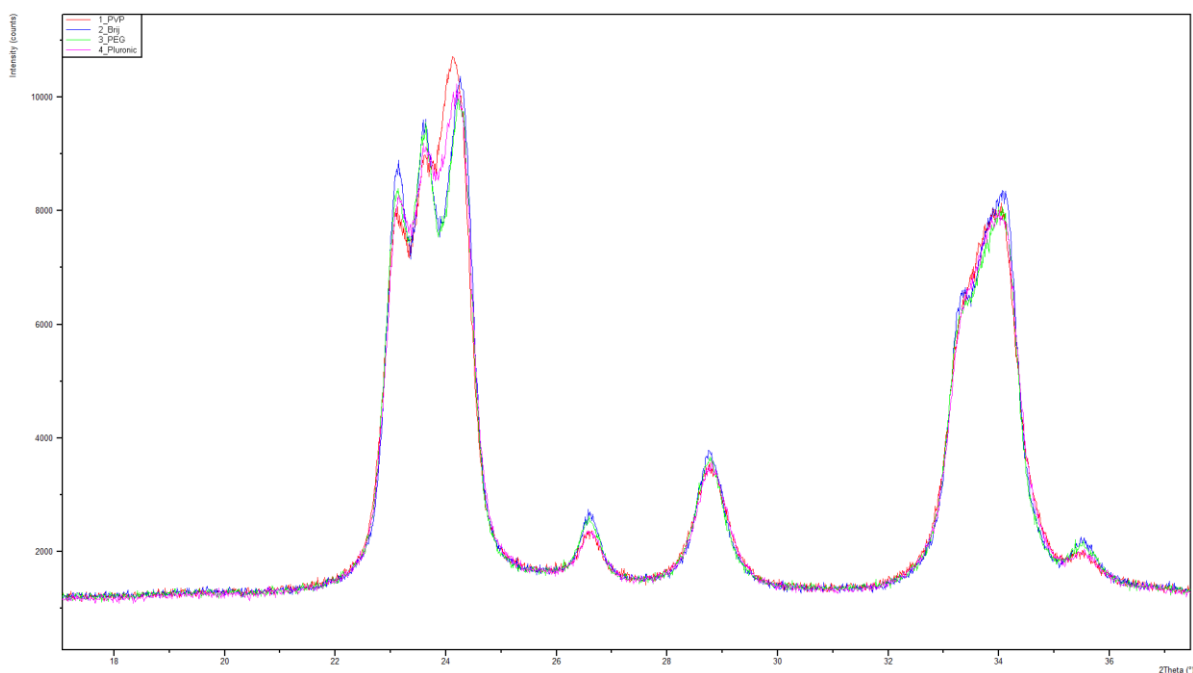


Obrázek 12 - ukázka aparatury pro fotoelektrochemické měření

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

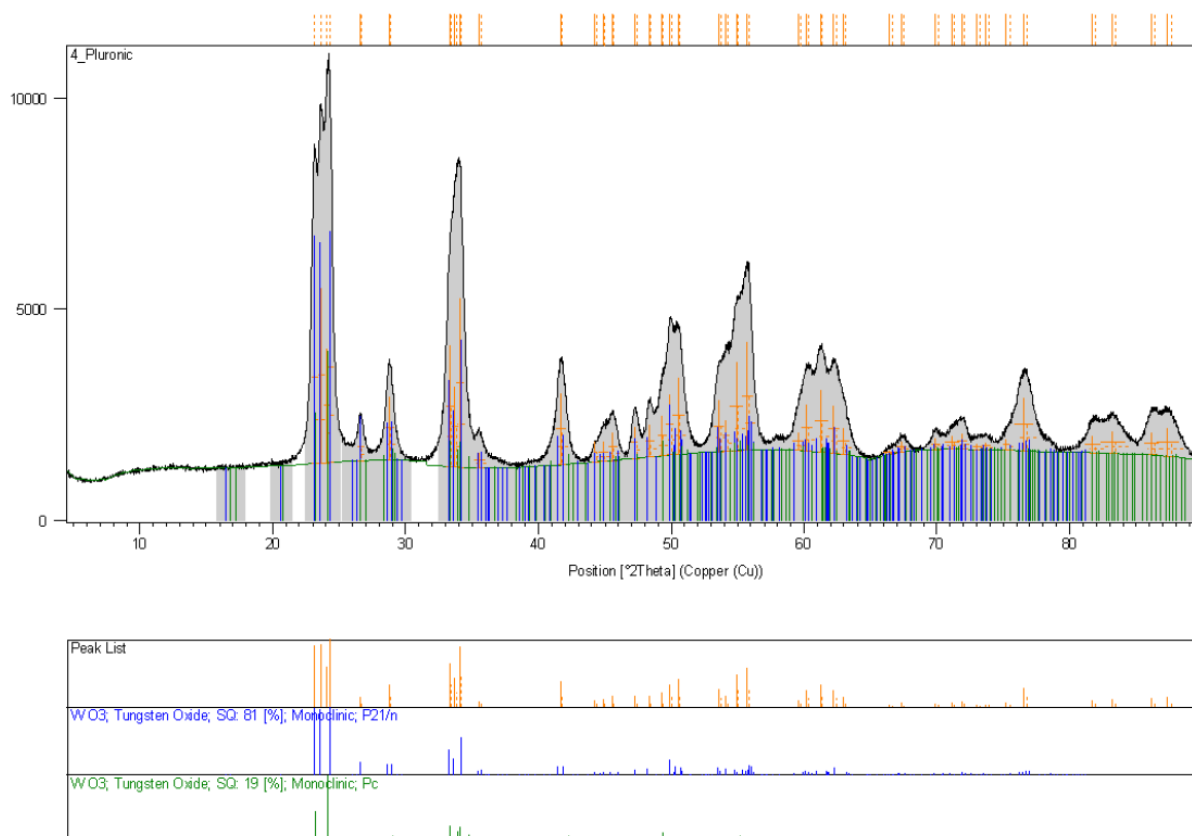
### 5.1 XRD

Vypálené prášky se skládají z krystalové struktury a amorfní složky. Díky krystalové struktuře jsou při tomto měření vykreslovány jasné vrcholy, pomocí kterých lze identifikovat složení daného vzorku. Amorfní složka se ukrývá pod křivkou v oblastech mezi vrcholy. Po vyhodnocení pomocí knihovny bylo zjištěno, že jednotlivé vzorky mají velmi podobné složení, jak lze vidět na obrázku 13. Ve všech kompozicích byla identifikována monoklinická struktura  $\alpha$ -WO<sub>3</sub> a  $\epsilon$ -WO<sub>3</sub>. Kompozice se lišily pouze zastoupením těchto struktur.



Obrázek 13 - vykreslení části záznamu XRD analýzy v jednom grafu pro všechny vzorky

Například u vzorku obsahujícího Pluronic bylo zastoupení monoklinických struktur 81 %  $\alpha$ -WO<sub>3</sub> a 19 %  $\epsilon$ -WO<sub>3</sub>. Výsledný graf z měření je zobrazen na obrázku 14. Kvůli podobným výsledkům byl vložen pouze jeden graf.



Obrázek 14 - záznam XRD analýzy pro vzorek obsahující Pluronic

## 5.2 Analýza vrstev nanesených metodou spin-coating

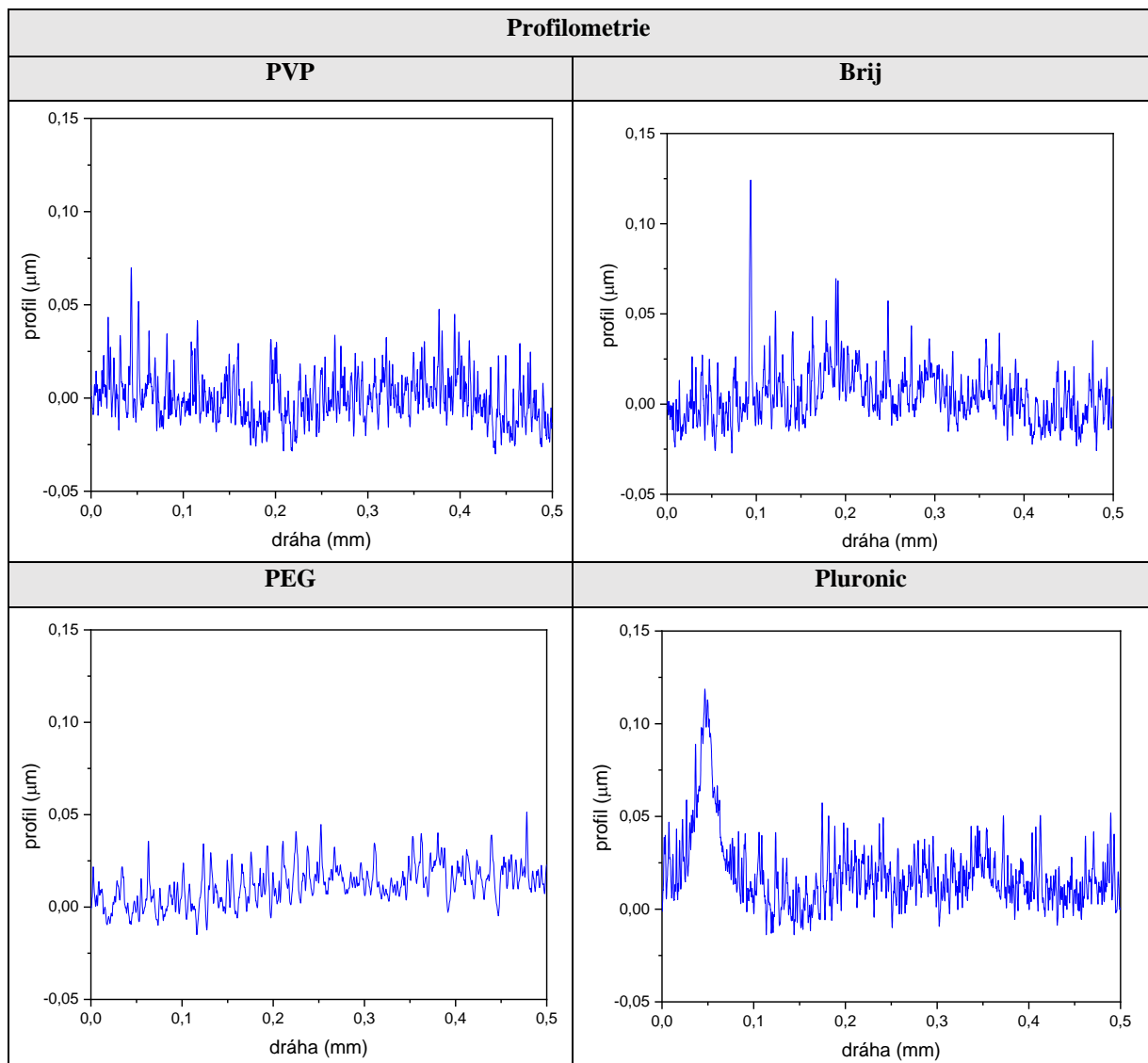
Jak už bylo zmíněno v kapitole 4.3.1, ovrstvovací formulace byly nanesené na vodivá FTO skla, která byla následně vypálena na teplotu 500 °C. Tyto formulace byly připraveny z 20% roztoku DoPTA a 10% roztoků těchto tenzidů: PVP, Brij, PEG a Pluronic. Nanesené vrstvy byly charakterizovány pomocí metod profilometrie, SEM a AFM. Na základě výsledků byl vybrán tenzid, se kterým bylo dále pokračováno na tiskárně.

### 5.2.1 Profilometrie

Tato metoda byla zvolena kvůli zjištění struktury povrchu a také kvůli možnému výskytu pórovité struktury ve vrstvách. Délka dráhy byla nastavena na 0,5 mm a počátek snímání byl přímo na vrstvě. U tohoto měření nebylo potřeba zaznamenávat přechod ze substrátu na vrstvu. Výskyt pórů se nepotvrdil a výsledek tohoto měření ukázal, že všechny vrstvy mají jednolitý povrch. V tabulce 3 jsou uvedeny grafy pro jednotlivé vrstvy získané snímáním povrchu pomocí hrotu. Vyšší vrcholy, které jsou občas zaznamenány, zobrazují organické zbytky, které jsou pozůstatkem z vypalování. Nejedná se tedy o již zmíněné póry.

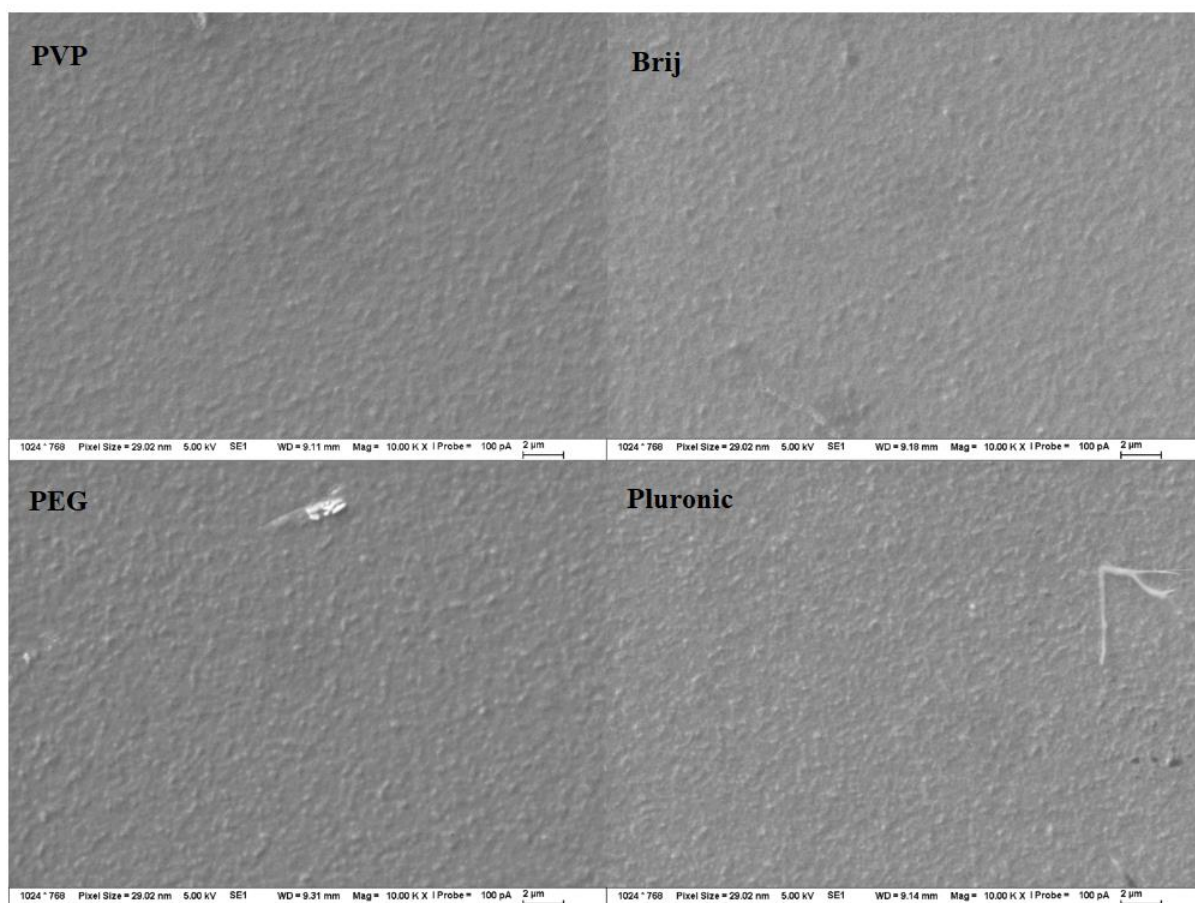


Tabulka 3 - charakteristika vrstev pomocí profilometrie



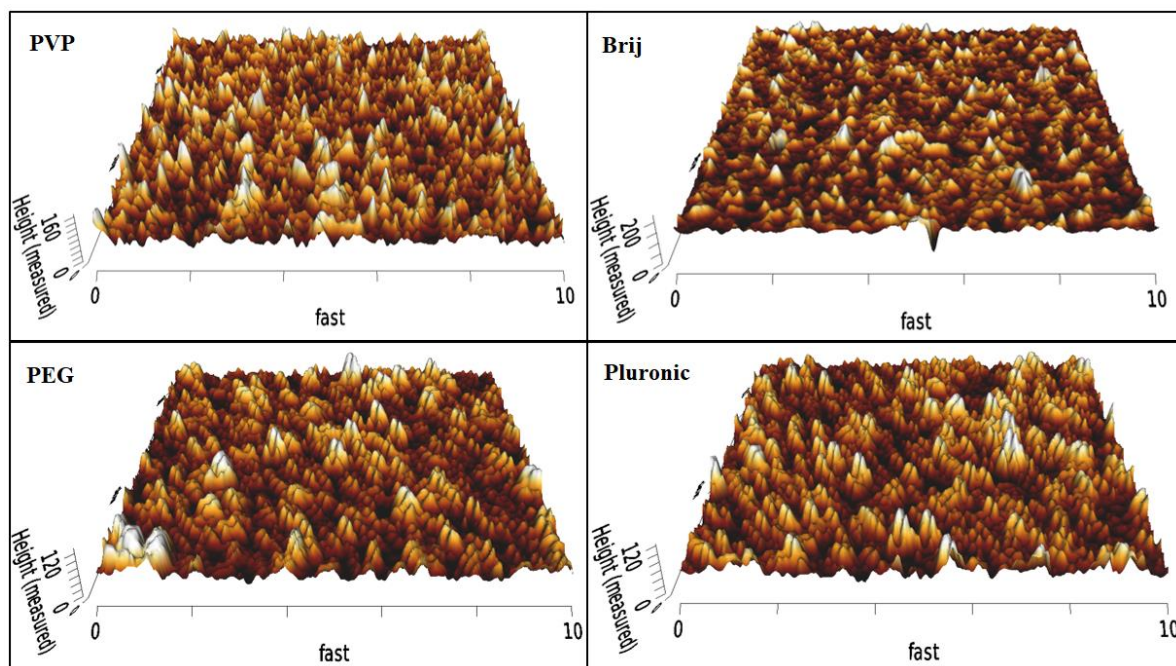
### 5.2.2 Povrch vrstev (SEM, AFM)

Obrázek 15 ukazuje záznam SEM měření a porovnání vzorků PVP, Brij, PEG a Pluronic se zvětšením 10 000x. Na snímcích lze vidět, že vrstvy jsou jedolité bez výrazných prasklin a porušení. Snímky neukazují přímo strukturu povrchu kvůli příliš malému zvětšení. Částečně také kopírují hrubost povrchu FTO skla kvůli velmi tenké nanesené vrstvě. Proto výsledky ze SEM měření nepřispěly k rozhodování u dalšího postupu na tiskárně.



Obrázek 15 - snímky z SEM měření vrstev obsahující PVP, Brij, PEG a Pluronic

Pomocí mikroskopie atomárních sil byl vykreslen 3D povrch jednotlivých nanesených vrstev o ploše 10 x 10 μm. Na snímcích na obrázku 16 jde vidět, že struktura povrchů je velmi podobná. Vykreslené struktury částečně kopírují hrubý povrch FTO skla, což jistě také ovlivňuje výsledné 3D zobrazení povrchu. Změřená výška vrcholů byla odečtena od nejnižšího bodu analyzované plochy, tudíž není relevantní k reálné výšce jednotlivých vrcholů. Proto jednotlivé změřené výšky nelze mezi sebou úplně porovnat.



Obrázek 16 - trojrozměrná struktura povrchu jednotlivých vrstev získaná metodou AFM

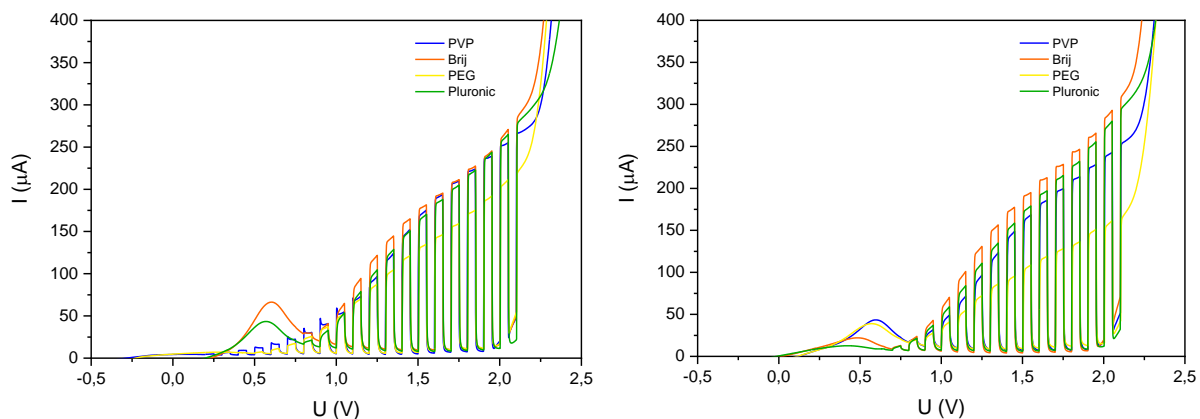
### 5.2.3 Elektrofotokatalýza

Na sklíčkách s nanesenými vrstvami bylo provedeno fotoelektrochemické měření metodami voltametrie a chronoamperometrie. Vrstvy o ploše  $4,94 \text{ cm}^2$  byly vloženy do  $0,1\text{M}$  roztoku kyseliny chloristé. Byly ozařovány UV LED diódou o intenzitě záření  $15 \text{ W/m}^2$ , jak bylo popsáno v kapitole 4.5.1. Vrstvy byly změřeny zepředu i zezadu. Zezadu byl naměřen nižší fotoproud kvůli vrstvě skla, přes kterou musí fotony projít, aby se dostaly k  $\text{WO}_3$  vrstvě.

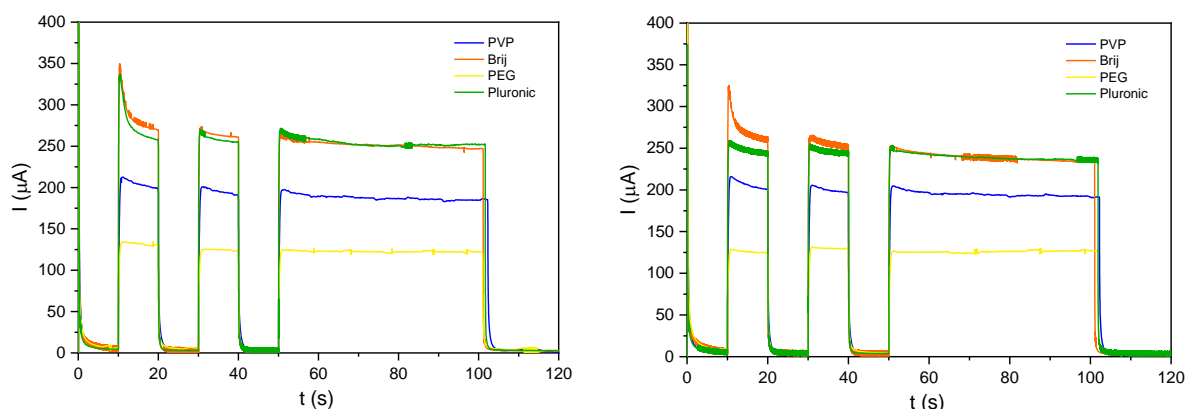
Změřené fotoproudy u jednotlivých vrstev při měření zepředu jsou uvedeny v tabulce 4. Nejvyšší hodnoty fotoproudu byly naměřeny u vrstev z Brije a Pluronicu. Proudová hustota jednotlivých vrstev byla získána podělením fotoproudů plochou vrstvy. Fotoproudy byly použity z metody chronoamperometrie. Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 17 a Obrázek 18) lze vidět průběh jednotlivých měření.

Tabulka 4 - změřené fotoproudy jednotlivých vrstev odečtené při napětí  $1,7 \text{ V}$  při měření zepředu

Tenzidy	Voltametrie	Chronoamperometrie	
	Fotoproudy [ $\mu\text{A}$ ]	Proudová hustota [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	
PVP	202	187	37,85
Brij	209	251	50,81
PEG	154	122	24,70
Pluronic	196	251	50,81



Obrázek 17 – voltametrické měření jednotlivých vrstev změřené zepředu (vlevo) a zezadu (vpravo)



Obrázek 18 - chronoamperometrické měření jednotlivých vrstev zepředu (vlevo) a zezadu (vpravo)

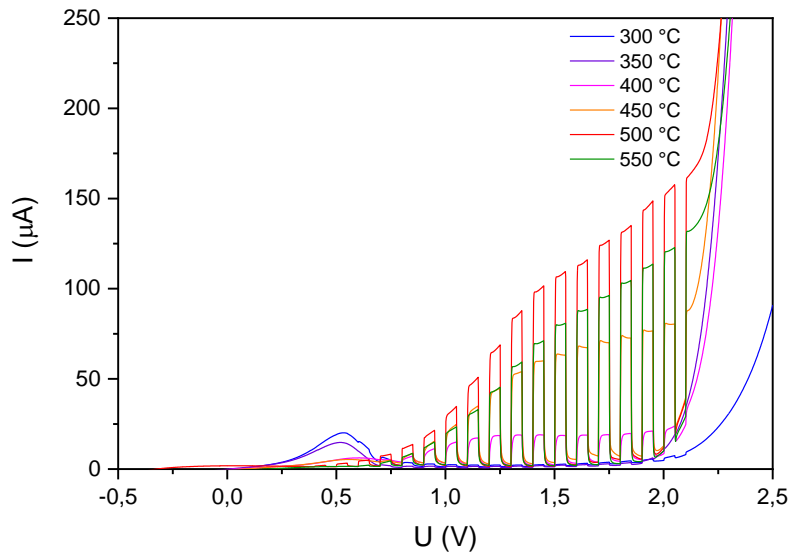
Na základě vyhodnocení předešlých měření byl vybrán tenzid Pluronic, který byl použit pro tisknutí finálních vrstev. Pluronic byl zvolen na základě výsledků z fotoelektrochemického měření, kde vykazoval srovnatelné hodnoty fotoproudu s Brijem, ale na základě filmotvorných vlastností bylo rozhodnuto v jeho prospěch.

### 5.3 Tištěné vrstvy

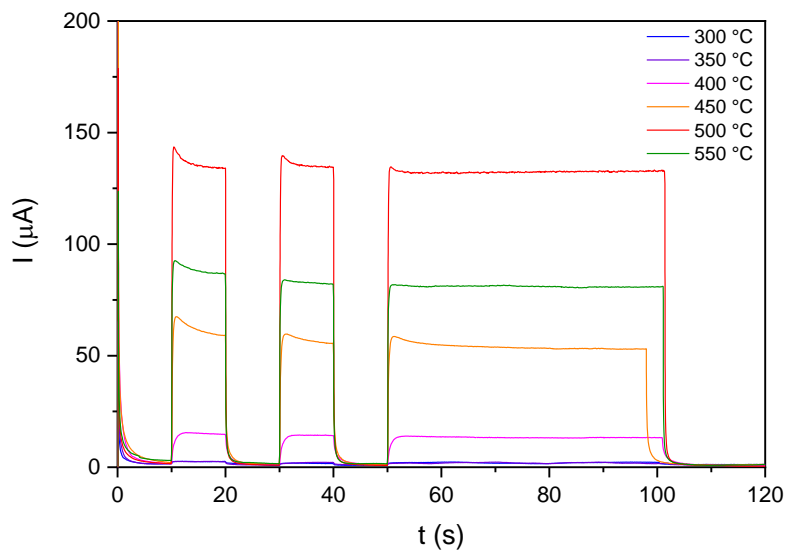
Na tiskárně Dimatix bylo vytisknuto pět vrstev o tloušťkách 1 vrstva, 2 vrstvy, 3 vrstvy, 4 vrstvy a 5 vrstev. Sklíčka o tloušťce tří vrstev byla postupně vypalována na teploty 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C a 550 °C.

#### 5.3.1 Elektrochemické měření – pro různé teploty

Vypálená sklíčka byla měřena metodou voltametrie a chronoamperometrie se stejným nastavením, jak bylo popsáno v kapitole 4.5.1. Výsledky jednotlivých měření jsou zachyceny v grafech na obrázcích 19 a 20.



Obrázek 19 - voltametrické měření vrstev vypálených na různou teplotu



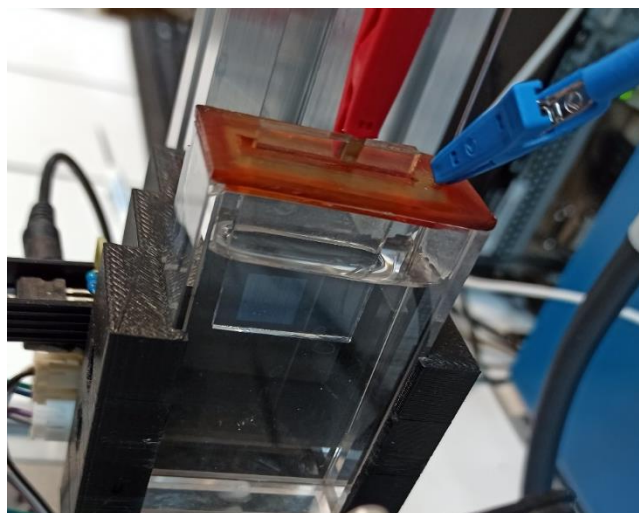
Obrázek 20 - chronoamperometrické měření vrstev vypálených na různou teplotu

Změřené fotoproudy u jednotlivých vrstev odečtené při napětí 1,7 V jsou uvedeny v tabulce 5. Proudová hustota je v tomto případě shodná s fotoproudem, protože plocha natištěných vrstev odpovídá 1 cm<sup>2</sup>. Nejvyšší hodnoty fotoproudu byly naměřeny u vrstvy vypálené na 500 °C. Na základě těchto výsledků byla pro všechny další vrstvy zvolena tato teplota.

Tabulka 5 - změřené fotoproudy jednotlivých vrstev při napětí 1,7 V u měření zepředu

Teploty vypalování [°C]	Voltmetrie	Chronoamperometrie
	Fotoproudy [ $\mu\text{A}$ ]	
300	2,47	1,63
350	4,35	1,65
400	16,9	13,2
450	70,4	53,1
500	125,0	132,0
550	94,8	81,0

V některých grafech zachycujících průběh měření metodou voltmetrie nastává nárůst a pokles fotoproudu v rozmezí 0,0 – 0,7 V. Tento jev je důsledkem elektrochromismu. Při vložení záporného potenciálu do obvodu dochází k pumpování elektronů a redukci  $\text{W}^{6+}$  na nižší oxidační stav. To způsobí porušení vazby a krystalické struktury  $\text{WO}_3$ . Záporný náboj pohlcených elektronů je kompenzován malými kationty  $\text{H}^+$  získaných z elektrolytu, v tomto případě z  $\text{HClO}_4$ . Vložení záporného potenciálu je doprovázeno charakteristickým tmavě modrým zbarvením  $\text{WO}_3$  vrstvy. Při nárůstu potenciálu k hodnotě 0,0 V dochází k opětovné oxidaci na  $\text{W}^{6+}$  a obnovení krystalické struktury  $\text{WO}_3$ . Toto obnovení je doprovázeno vypuzením kationtů  $\text{H}^+$  a vznikem náhlé změny proudu. Až po dosažení oxidačního stavu  $\text{W}^{6+}$  se objeví fotoproudová odezva na ozáření UV diodou. Charakteristické modré zbarvení vrstvy lze vidět na obrázku 21.

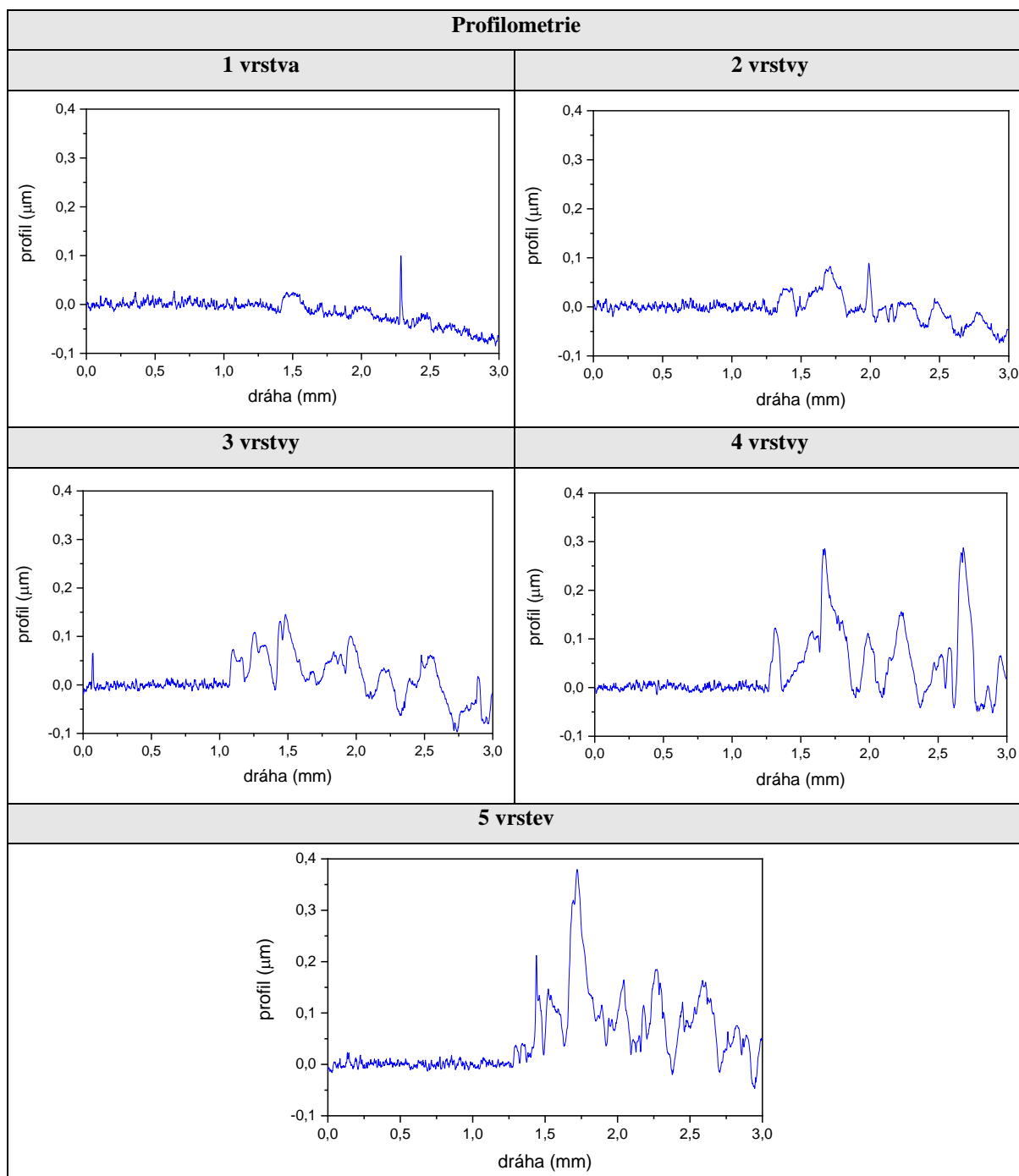


Obrázek 21 - ukázka jevu zvaný elektrochromismus při fotoelektrochemickém měření

### 5.3.2 Profilometrie

Další charakterizace natištěných vrstev proběhla pomocí metody profilometrie. Počátek měření hrotu byl nastaven tak, aby hrot nejprve snímal zhruba 1 mm povrchu FTO skla. Poté zaznamenal přechod ze substrátu na natištěnou vrstvu, kterou snímal po zbytek své dráhy se vzdáleností 3 mm. Změřené profily jednotlivých vrstev jsou zobrazeny v tabulce 6.

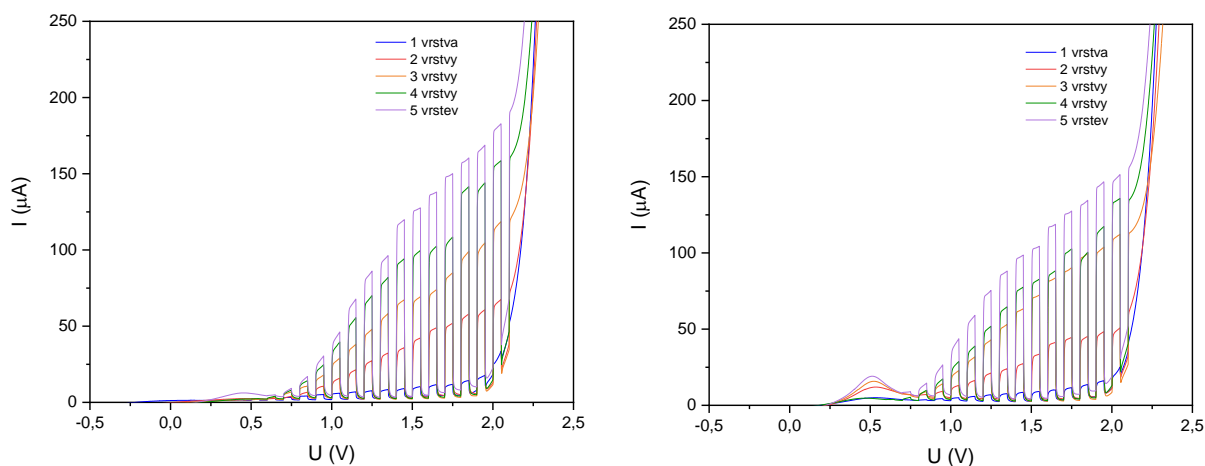
Tabulka 6 - změřené profily jednotlivých vrstev



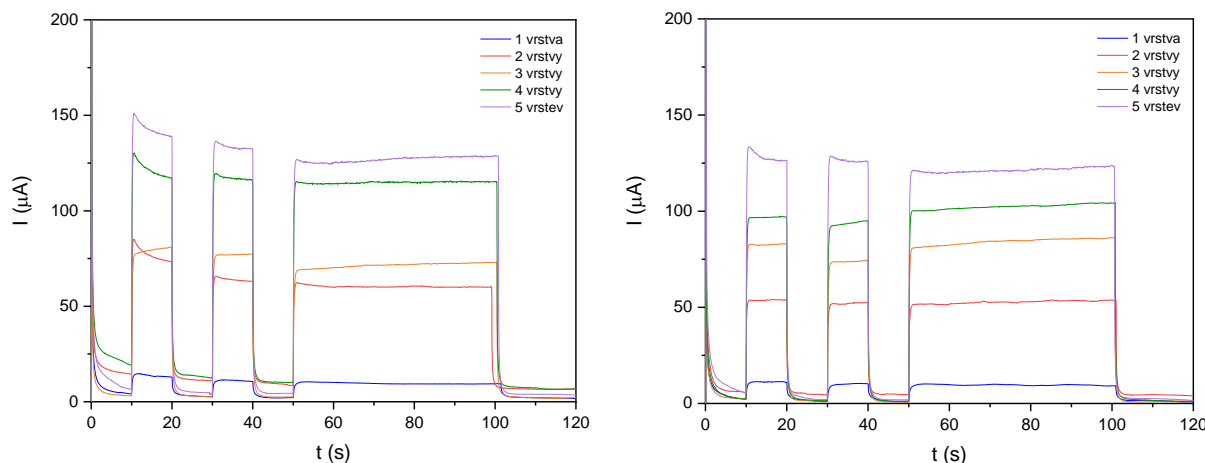
Z grafů jde vidět, že struktura vrstev není jednoduší. V profilu se pravidelně objevují vrcholy, které se s tloušťkou vrstvy zvyšují. To je způsobeno tzv. páskováním při tisku, což je důsledek typu cartridge, který není úplně vhodný pro naše účely. Cartridge mají velmi malé trysky, které právě způsobují již zmíněné páskování. Profil vrstev u některých skel postupně klesá. To může být způsobeno ohnutím skla při vypalování nebo nerovnoměrným nanesením formulace při tisku.

### 5.3.3 Elektrochemické měření – pro různý počet vrstev

Jako poslední měření byly provedeny metody voltametrie a chronoamperometrie. Výsledky měření jsou vykresleny v grafech (Obrázek 22 a Obrázek 23), kde nejvyšších hodnot fotoproudu dosahovala nejsilnější vrstva.



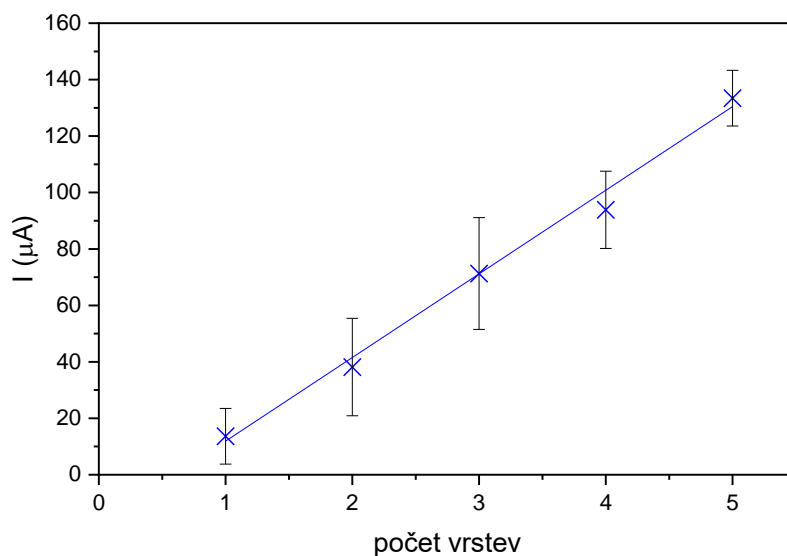
Obrázek 22 - voltametrické měření jednotlivých vrstev změřené zepředu (vlevo) a zezadu (vpravo)



Obrázek 23 – chronoamperometrické měření jednotlivých vrstev změřené zepředu (vlevo) a zezadu (vpravo)



V grafu na obrázku 24 jde vidět, že velikost fotoproudu lineárně roste s počtem vrstev. Fotoproud naměřený metodou chronoamperometrie odpovídá u jedné vrstvy hodnotě  $13 \pm 10 \mu\text{A}$ , u dvou vrstev  $38 \pm 17 \mu\text{A}$ , u třech  $71 \pm 20 \mu\text{A}$ , u čtyřech  $94 \pm 14 \mu\text{A}$  a u pěti  $133 \pm 10 \mu\text{A}$ . Proudová hustota je v tomto případě shodná s fotoproudem, protože plocha natištěných vrstev odpovídá  $1 \text{ cm}^2$ . Odchytky měření mohou být způsobeny při tisku, kdy nemuselo být naneseno stejné množství tiskové formulace na všechny vrstvy o jedné tloušťce, nebo tato formulace nemusela být nanesena rovnoměrně.



Obrázek 24 - závislost naměřeného fotoproudu na počtu vrstev

Zkratka IPCE udává hodnotu účinnosti fotonů při vypuzení elektronů do obvodu. Dá se také popsat jako poměr fotoproudu na množství dopadajících fotonů. Hodnoty IPCE byly u jednotlivých vrstev spočítány podle rovnice (9) a tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7. Nejlepší hodnota vyšla u nejsilnější vrstvy, tedy u 5 vrstev natištěných na sobě.

Tabulka 7 - hodnoty IPCE pro jednotlivé vrstvy

Počet vrstev	IPCE [%]
1	3,08
2	8,64
3	16,15
4	21,26
5	30,22

## 6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo navrhnout kapalnou formulaci založenou na dopaminovém komplexu kyseliny peroxowolframové a optimalizovat její vlastnosti pro inkoustový tisk. Příprava prekurzoru DoPTA byla provedena metodou bottom-up a byla převzata z předešlých prací zabývajících se tímto tématem. Pro zlepšení filmotvorných vlastností byla k roztoku DoPTA přidána různá templátovací činidla. V této práci byly zvoleny tenzidy polyvinylpyrrolidon (PVP 10), polyoxyethylen(20)cetyether (Brij 58), polyethylenglykol (PEG 1500) a Pluronic 123. Ovrstvovací formulace byly připraveny z roztoku DoPTA a tenzidu v poměru 2:1.

Na vodivá FTO skla byly nanášeny vrstvy jednotlivých formulací pomocí techniky spin-coating. Tyto vrstvy byly charakterizovány metodami profilometrie, elektrochemické měření, SEM, XRD a AFM. Vrstvy s různými tenzidy vykazovaly velmi podobné výsledky u všech metod kromě elektrochemického měření. Výsledný tenzid pro tisk byl vybrán pomocí tohoto měření, při kterém byly u jednotlivých vrstev naměřeny rozdílné hodnoty fotoproudů. Nejvyšší hodnoty fotoproudů se projeví u tenzidů Brij a Pluronic. Na základě filmotvorných vlastností vrstev bylo rozhodnuto ve prospěch Pluronicu.

Tisková formulace se skládala z roztoku DoPTA, Pluronicu 123, isopropylalkoholu a isobutylalkoholu. Tyto alkoholy byly přidány kvůli snížení povrchového napětí a viskozity. Na tiskárně Dimatix byly na FTO skla vytištěny vrstvy o ploše  $1 \text{ cm}^2$  s různými tloušťkami. Tyto natištěné vrstvy byly charakterizovány metodami profilometrie a elektrochemickým měřením.

Na základě snímání struktury povrchu vrstev bylo potvrzeno, že vrstvy nejeví žádné známky porozity a Pluronic lze považovat za filmotvorný. Na druhou stranu bylo zaznamenáno tzv. páskování při tisku. To způsobuje typ cartridge, která má malé trysky, což umožňuje tisk pouze velmi tenkých vrstev v rozmezí přibližně 100 – 200 nm. Do budoucna se bude s tímto problémem dále pracovat. Vytištěné vrstvy tedy nejsou ideální, ale i přesto vykazují velice dobré elektrochemické vlastnosti. U nejsilnější vrstvy byla naměřena hodnota proudové hustoty okolo  $0,14 \text{ mA/cm}^2$  při osvětlení UV zářením. Vrstvy obsahující oxid titaničitý vykazují hodnotu proudové hustoty okolo  $0,16 \text{ mA/cm}^2$  při osvětlení celým světelným spektrem. Při porovnání těchto hodnot bylo nakonec dosaženo velmi dobrých výsledků.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PELEYEJU, Moses Gbenga a Elvera Logie VILJOEN. WO<sub>3</sub>-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water – A review. *Journal of Water Process Engineering* [online]. Elsevier, 2021, **40**, 101930 [cit. 2023-01-31]. ISSN 2214-7144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2021.101930
- [2] SADALE, S.B., S.M. CHAOUR, O. GOROCHOV a M. NEUMANN-SPALLART. Photoelectrochemical and physical properties of tungsten trioxide films obtained by aerosol pyrolysis. *Materials research bulletin* [online]. OXFORD: Elsevier, 2008, **43**(6), 1472-1479 [cit. 2023-01-31]. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2007.06.035
- [3] PATNAIK, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2003. ISBN 0070494398.
- [4] WIDIYANDARI, Hendri, Agus PURWANTO, Ratna BALGIS, Takashi OGI a Kikuo OKUYAMA. CuO/WO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)* [online]. LAUSANNE: Elsevier B.V, 2012, **180**(15), 323-329 [cit. 2022-11-18]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2011.10.095
- [5] GREENWOOD, N. N. (Norman Neill) a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků. Svazek II*. Praha: Informatorium, 1993, s.794-1635. ISBN 80-85427-38-9.
- [6] LUNK, Hans-joachim a Hans HARTL. Discovery, properties and applications of tungsten and its inorganic compounds. *ChemTexts (Cham)* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, **5**(3), 1-37 [cit. 2022-11-19]. ISSN 2199-3793. Dostupné z: doi:10.1007/s40828-019-0088-1
- [7] LITTER, Marta I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B, Environmental* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 1999, **23**(2), 89-114 [cit. 2022-11-21]. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/S0926-3373(99)00069-7
- [8] NEUMANN-SPALLART, Michael. Aspects of Photocatalysis on Semiconductors: Photoelectrocatalysis. *Chimia* [online]. Swiss Chemical Society, 2007, **61**(12), 806-809 [cit. 2023-03-19]. ISSN 0009-4293. Dostupné z: doi:10.2533/chimia.2007.806
- [9] SHINDE, P.S., P.S. PATIL, P.N. BHOSALE, A. BRÜGER, G. NAUER, M. NEUMANN-SPALLART a C.H. BHOSALE. UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO<sub>2</sub> thin films. *Applied catalysis. B, Environmental* [online]. Elsevier B.V, 2009, **89**(1), 288-294 [cit. 2023-03-19]. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2009.02.025
- [10] LI, Chuan, J.H. HSIEH, Ming-tsung HUNG a B.Q. HUANG. Electrochromic study on amorphous tungsten oxide films by sputtering. *Thin solid films* [online]. LAUSANNE: Elsevier B.V, 2015, **587**, 75-82 [cit. 2023-04-30]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2014.12.022

- [11] PELEYEJU, Moses Gbenga a Elvera Logie VILJOEN. WO<sub>3</sub>-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water – A review. *Journal of Water Process Engineering* [online]. Elsevier, 2021, **40**, 101930 [cit. 2023-01-20]. ISSN 2214-7144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2021.101930
- [12] LIU, Yan, Sui MAI, Nan LI, Cynthia K.Y. YIU, Jing MAO, David H. PASHLEY a Franklin R. TAY. Differences between top-down and bottom-up approaches in mineralizing thick, partially demineralized collagen scaffolds. *Acta biomaterialia* [online]. OXFORD: Elsevier, 2011, **7**(4), 1742-1751 [cit. 2023-01-20]. ISSN 1742-7061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2010.11.028
- [13] ARORA, A. Ceramics in Nanotech Revolution. *Advanced engineering materials* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2004, **6**(4), 244-247 [cit. 2023-01-20]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200300532
- [14] 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]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2010, **389**(1), 1-8 [cit. 2023-01-20]. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2010.08.053
- [15] What are the methods used in nano Material synthesis?. In: *Quest10* [online]. [cit. 2023-01-23]. Dostupné z: <https://www.ques10.com/p/29063/what-are-the-methods-used-in-nano-material-synthes/>
- [16] ISAACOFF, Benjamin P a Keith A BROWN. Progress in Top-Down Control of Bottom-Up Assembly. *Nano letters* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2017, **17**(11), 6508-6510 [cit. 2023-01-20]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.7b04479
- [17] SZEIFERT, Johann M, Dina FATTAKHOVA-ROHLFING, Dimitra GEORGIADOU, et al. “Brick and Mortar” Strategy for the Formation of Highly Crystalline Mesoporous Titania Films from Nanocrystalline Building Blocks. *Chemistry of materials* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2009, **21**(7), 1260-1265 [cit. 2023-01-20]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm8029246
- [18] FATTAKHOVA-ROHLFING, Dina, Johann M SZEIFERT, Qianqian YU, Vit KALOUSEK, Jiri RATHOUSKÝ a Thomas BEIN. Low-Temperature Synthesis of Mesoporous Titania–Silica Films with Pre-Formed Anatase Nanocrystals. *Chemistry of materials* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2009, **21**(12), 2410-2417 [cit. 2023-01-24]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm803494u
- [19] SCHMIDT, H. a M. MENNIG. Wet Coating Technologies for Glass. *The Sol-Gel Gateway* [online]. Německo, 2000 [cit. 2023-1-25]. Dostupné z: <http://solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>
- [20] YILBAS, Bekir Sami, Abdullah AL-SHARAFI a Haider ALI. Chapter 3 - Surfaces for Self-Cleaning. In: *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility* [online]. Elsevier, 2019, s. 45-

98 [cit. 2023-01-26]. ISBN 9780128147764. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814776-4.00003-3>

- [21] NEACȘU, Ionela Andreea, Adrian Ionuț NICOARĂ, Otilia Ruxandra VASILE a Bogdan Ștefan VASILE. Chapter 9 - Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. In: *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering* [online]. William Andrew Publishing, 2016, s. 271-295 [cit. 2023-01-26]. ISBN 9780323428620. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2>
- [22] AEGERTER, M.A., J. PUETZ, G. GASPARRO a N. AL-DAHOUDI. Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings. *Optical materials* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2004, **26**(2), 155-162 [cit. 2023-01-26]. ISSN 0925-3467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2003.11.023
- [23] BONACCORSO, Francesco, Antonino BARTOLOTTA, Jonathan N. COLEMAN a Claudia BACKES. 2D-Crystal-Based Functional Inks. *Advanced materials (Weinheim)* [online]. WEINHEIM: Blackwell Publishing, 2016, **28**(29), 6136-6166 [cit. 2023-01-28]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201506410
- [24] LAU, Gih-keong a Milan SHRESTHA. Ink-jet printing of micro-electro-mechanical systems (MEMS). *Micromachines (Basel)* [online]. BASEL: MDPI, 2017, **8**(6) [cit. 2023-01-28]. ISSN 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi8060194
- [25] RUSNÁK, J., M. ZELENÁK, J. VALÍČEK, et al. Measurement of titanium surface roughness created by non-conventional cutting technology. *Research in Agricultural Engineering (Praha)* [online]. Prague: Czech Academy of Agricultural Sciences (CAAS), 2011, **57**(Special Issue), S57-S60 [cit. 2023-01-29]. ISSN 1212-9151. Dostupné z: doi:10.17221/48/2010-rae
- [26] PAEPEGAEY, Aude-marine, Matthew L BARKER, David W BARTLETT, Miten MISTRY, Nicola X WEST, Nicola HELLIN, Louise J BROWN a Philip G BELLAMY. Measuring enamel erosion: A comparative study of contact profilometry, non-contact profilometry and confocal laser scanning microscopy. *Dental materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2013, **29**(12), 1265-1272 [cit. 2023-01-29]. ISSN 0109-5641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2013.09.015
- [27] GILMOUR, K.R, S.J PAUL, M.R BOYD, M.T.J ASHBRIDGE a A.G LEACOCK. Modified 2D stylus profilometry and its application to frictional analyses in sheet metal forming operations. *Tribology international* [online]. OXFORD: Elsevier, 1999, **32**(10), 553-558 [cit. 2023-01-29]. ISSN 0301-679X. Dostupné z: doi:10.1016/S0301-679X(99)00085-7
- [28] LEE, Dong-hyeok a Nahm-gyoo CHO. Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer. *Measurement science & technology* [online]. BRISTOL: IOP Publishing, 2012, **23**(10), 105601-1-12 [cit. 2023-01-29]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/0957-0233/23/10/105601
- [29] X-ray diffraction (XRD) basics and application. In: *Libretxts Chemistry* [online]. 2022 [cit. 2023-04-01].

[https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Diffraction\\_Techniques/X-ray\\_diffraction\\_\(XRD\)\\_basics\\_and\\_application](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Diffraction_Techniques/X-ray_diffraction_(XRD)_basics_and_application)

- [30] *Difrakce rentgenového záření* [online]. České Vysoké Učení Technické v Praze [cit. 2023-03-23]. Dostupné z: [http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg\\_difrakce/4.html](http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html)
- [31] GAO, Pengyue, Qunchao TONG, Jian LV, Yanchao WANG a Yanming MA. X-ray diffraction data-assisted structure searches. *Computer physics communications* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2017, **213**, 40-45 [cit. 2023-03-20]. ISSN 0010-4655. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpc.2016.11.007
- [32] DEBBIE, J. Stokes. *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. 7. vydání. Chichester: Wiley, 2008, xii, 221 s. : il. ISBN 978-0-470-06540-2.
- [33] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie* [online]. In: . Olomouc: Centrum pro výzkum nanomateriálů [cit. 2023-03-28]. Dostupné z: [http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova\\_sem.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf)
- [34] Mikroskopie atomárních sil (AFM). *Katedra fyziky materiálů: Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta* [online]. 2022 [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.mff.cuni.cz/cs/kfm/experimentalni-vybaveni/mikroskopie-atomarnich-sil-afm>
- [35] AFM mikroskop. *Ústav fyziky Stavební fakulty VUT v Brně* [online]. [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: [http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/AFM\\_mikroskopie.pdf](http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/AFM_mikroskopie.pdf)
- [36] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [37] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Martina BLAŠKOVÁ, Marcela KRÁLOVÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. Inkjet-printed interdigitated cells for photoelectrochemical oxidation of diluted aqueous pollutants. *Journal of applied electrochemistry* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015, **45**(12), 1265-1276 [cit. 2023-01-30]. ISSN 0021-891X. Dostupné z: doi:10.1007/s10800-015-0893-1
- [38] GUY, Owen J. a Kelly-Ann D. WALKER. Graphene Functionalization for Biosensor Applications. In: *Silicon Carbide Biotechnology - A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications*. 2nd Edition. Elsevier, 2016, s. 1-2. ISBN 9780128029930. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-802993-0.00004-6
- [39] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [40] BENTLEY, John, Salil DESAI a Bishnu Prasad BASTAKOTI. Porous Tungsten Oxide: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. *Chemistry: a European journal* [online]. Germany: Wiley Subscription Services, 2021, **27**(36), 9241-9252 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0947-6539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.202100649

- [41] REINHARD, Sandra, Felix RECHBERGER a Markus NIEDERBERGER. Commercially Available WO<sub>3</sub> Nanopowders for Photoelectrochemical Water Splitting: Photocurrent versus Oxygen Evolution. *ChemPlusChem (Weinheim, Germany)* [online]. S. Reinhard, F. Rechberger, M. Niederberger, *ChemPlusChem* 2016, 81, 935. WEINHEIM: Blackwell Publishing, 2016, **81**(9), 935-940 [cit. 2023-04-23]. ISSN 2192-6506. Dostupné z: doi:10.1002/cplu.201600241
- [42] ZHOU, Dan, Boyang CHE, Junhua KONG a Xuehong LU. A nanocrystalline tungsten oxide electrochromic coating with excellent cycling stability prepared via a complexation-assisted sol-gel method. *Journal of materials chemistry. C, Materials for optical and electronic devices* [online]. CAMBRIDGE: Royal Soc Chemistry, 2016, **4**(34), 841-851 [cit. 2023-01-31]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/c6tc03194c
- [43] NAKAJIMA, Tomohiko, Aya HAGINO, Takako NAKAMURA, Tetsuo TSUCHIYA a Kazuhiro SAYAMA. WO<sub>3</sub> nanosponge photoanodes with high applied bias photon-to-current efficiency for solar hydrogen and peroxydisulfate production. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability* [online]. CAMBRIDGE: Royal Soc Chemistry, 2016, **4**(45), 17809-17818 [cit. 2023-04-07]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/c6ta07997k
- [44] HUANG, Jing, Xiaoxia WANG, Yongfeng GONG, Yi LIU, Ping ZHOU, Xinkun SUO, Dawei ZENG a Hua LI. Construction of WO<sub>3</sub> coatings with micro-nano hybrid structures by liquid precursor flame spray for enhanced sensing performances to sub-ppm ozone. *Materials letters* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2017, **205**, 106-109 [cit. 2023-04-09]. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2017.06.076
- [45] UCHIYAMA, Hiroaki a Yuki NAGAYASU. Nano-and micro-structural control of WO<sub>3</sub> photoelectrode films through aqueous synthesis of WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and (NH<sub>4</sub>)<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> precursors. *RSC advances* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2020, **10**(19), 11444-11449 [cit. 2023-04-09]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/d0ra01321h
- [46] CHANG-JIAN, Cai-wan, Er-chieh CHO, Shih-chieh YEN, Bo-cheng HO, Kuen-chan LEE, Jen-hsien HUANG a Yu-sheng HSIAO. Facile preparation of WO<sub>3</sub>/PEDOT: PSS composite for inkjet printed electrochromic window and its performance for heat shielding. *Dyes and pigments* [online]. OXFORD: Elsevier, 2018, **148**, 465-473 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0143-7208. Dostupné z: doi:10.1016/j.dyepig.2017.09.026
- [47] WOJCIK, Pawel Jerzy, Ana Sofia CRUZ, Lúcia SANTOS, Luís PEREIRA, Rodrigo MARTINS a Elvira FORTUNATO. Microstructure control of dual-phase inkjet-printed a-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>x</sub> films for high-performance electrochromic applications. *Journal of materials chemistry* [online]. CAMBRIDGE: Royal Soc Chemistry, 2012, **22**(26), 13268-13278 [cit. 2023-04-11]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/c2jm31217d
- [48] SANTOS, Lúcia, Pawel WOJCIK, Joana V. PINTO, Elamurugu ELANGO VAN, Jaime VIEGAS, Luís PEREIRA, Rodrigo MARTINS a Elvira FORTUNATO. Structure and Morphologic Influence of WO<sub>3</sub> Nanoparticles on the Electrochromic Performance of Dual-Phase a-WO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>

- Inkjet Printed Films. *Advanced electronic materials* [online]. HOBOKEN: Wiley, 2015, **1**(1-2) [cit. 2023-04-13]. ISSN 2199-160X. Dostupné z: doi:10.1002/aelm.201400002
- [49] NEUMANN-SPALLART, M. a S.B. SADALE. Photoelectrocatalysis with Drop-Cast Tungsten Trioxide Films. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* [online], **2010**(Vol 13, No 2), 127-131. ISSN 2292-1168. Dostupné z: doi:10.14447/jnmes.v13i2.180



## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	akceptor
AFM	mikroskopie atomárních sil
Brij	polyoxyethylen(20)cetylether
cb	vodivostní pás
D	donor
DA	dopamin hydrochlorid
DOD	inkoustový tisk drop-on-demand
DoPTA	dopaminovaná peroxowolframová kyselina
FTO	fluorem dopovaný oxid cíničitý
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peroxid vodíku
IPCE	poměr fotoproudu na množství dopadajících fotonů
ITO	indiem dopovaný oxid cíničitý
ITO PET	PET fólie potažená oxidem cíničitým dopovaným indiem
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylendioxythiofen):poly(styrensulfonát)
PEG	polyethylenglykol
PET	polyethylentereftalát
PTA	peroxowolframová kyselina
PVP	polyvinylpyrrolidon
RTG	rentgenové záření
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
TiO <sub>2</sub>	oxid titaničitý
UV	ultrafialové záření
vb	valenční pás
WCl <sub>6</sub>	chlorid wolframový
WO <sub>3</sub>	oxid wolframový
XRD	rentgenová difrakční analýza