

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2020

Bc. Jiří Papák



**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

**TIŠTĚNÝ FOTOLEKTROCHEMICKÝ SENZOR MODRÉHO  
SVĚTLA**

PRINTED PHOTOELECTROCHEMICAL SENSOR FOR BLUE LIGHT

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jiří Papák**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

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

**BRNO 2020**



## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1479/2019 Akademický rok: 2019/20  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Bc. Jiří Papák**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Tištěný fotoelektrochemický senzor modrého světla

### Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o senzorických aplikacích WO<sub>3</sub> fotoanod
2. Navrhněte a optimalizujte kapalnou formulaci pro depozici planárních fotoelektrochemických článků s WO<sub>3</sub> anodami
3. Připravte planární fotoelektrochemické články technikami materiálového tisku
4. Prostudujte vlastnosti připravených článků a prověřte jejich využitelnost jako senzorů modrého světla

### Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

-----  
Bc. Jiří Papák  
student(ka)

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

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

V Brně dne 31.1.2020

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá fotoelektrochemickými senzory určené k detekci záření v modré oblasti viditelného spektra. Jako polovodivý materiál pro výrobu senzoru, byla použita suspenze oxidu wolframového. Jednotlivé prvky senzoru byly nanášeny technikami tamponového tisku, nebo sítotiskem. Pomocí lineární voltametrie a chronoamperometrie byla proměřena velikost generovaného proudu a byla provedena radiometrická kalibrace. Vlastnosti vrstev byly charakterizovány profilometrií, optickým a elektronovým mikroskopem.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis focuses on electrochemical sensors to detect radiation in the blue region of the visible spectrum. As a semiconducting material for the manufacture of the sensor, a suspension of tungsten trioxide was found. The individual elements of the sensor were applied by pad printing techniques or screen printing. Using linear voltammetry and chronoamperometry, the magnitude of the generated current was measured and radiometric calibration was performed. The properties of the layers were characterized by profilometry, optical and electron microscopy.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

elektrochemický senzor modrého světla, oxid wolframový, materiálový tisk, tamponový tisk, sítotisk, lineární voltametrie, chronoamperometrie

## **KEY WORDS**

electrochemical blue light sensor, tungsten trioxide, material printing, pad printing, screen printing, linear voltammetry, chronoamperometry

PAPÁK, Jiří. *Tištěný fotolektrochemický senzor modrého světla*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123950>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....

Podpis studenta

### *Poděkování:*

*Chtěl bych poděkovat panu doc Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a rady při řešení této diplomové práce. Také děkuji své rodině za zázemí a podporu po celou dobu studia.*

# OBSAH

1 Úvod.....	7
2 Teoretická část.....	8
2.1 Heterogenní fotokatalýza .....	8
2.1.1 Elektrické vlastnosti fotoindukovaných polovodičů .....	8
2.2 Oxid wolframový .....	10
2.3 Depoziční techniky .....	11
2.3.1 Spincoating.....	11
2.3.2 Tamponový tisk.....	12
2.3.3 Sítotisk.....	13
2.4 Současný stav řešené problematiky.....	15
2.5 Použité analytické metody .....	18
2.5.1 Profilometrie.....	18
2.5.2 Optická mikroskopie .....	18
2.5.3 Elektronová mikroskopie .....	19
2.5.4 Lineární voltametrie .....	21
2.5.5 Chronoamperometrie.....	21
3 Cíl práce .....	23
4 Experimentální část .....	24
4.1 Požité chemikálie, přístroje a software .....	24
4.1.1 Chemikálie .....	24
4.1.2 Přístroje .....	24
4.1.3 Software .....	25
4.2 WO <sub>3</sub> senzor .....	25
4.2.1 Elektrody .....	25
4.2.2 WO <sub>3</sub> fotoaktivní vrstva.....	26
4.2.2.1 Spincoating.....	26
4.2.2.2 Tamponový tisk.....	27
4.2.3 Elektrolyt.....	27
4.2.3.1 Modifikace polyvinylalkoholu .....	27
4.2.3.2 Příprava elektrolytu .....	28
4.3. Elektrochemické metody.....	28
4.4 Charakterizace vrstev .....	29

5 Výsledky a Diskuse.....	30
5.1 Charakterizace suspenzí .....	30
5.2 Optimalizace suspenzí pro tamponový tisk.....	38
5.3 Optimalizace suspenze TS 96 h .....	40
5.3 Charakterizace senzoru s různou vlnovou délkou ozáření .....	44
5.4 Kalibrace senzoru .....	47
6 Závěr.....	50
7 Seznam použitých zdrojů .....	51
8 Seznam použitých zkratk.....	54

# 1 ÚVOD

Oxidy přechodných kovů, v podobě nanočasticových systému, se těší značné oblibě díky svým jedinečným fyzikálním a chemickým vlastnostem, které vedou k celé řadě aplikací. Mezi tyto materiály patří také tenkovrstvý oxid wolframový ( $\text{WO}_3$ ), který v porovnání s ostatními oxidy přechodných kovů, zejména pak oxidem titaničitým ( $\text{TiO}_2$ ), dokáže efektivně absorbovat záření v modré oblasti viditelného spektra a díky tomu nabízí potenciálně vyšší účinnost využití dopadajícího světelného zdroje. Světlem aktivovaný oxid wolframový pak nachází uplatnění v oblastech fotokatalýzy, senzorů citlivých na plyny, samočisticích površích, elektrochromních a fotochromních materiálů. Při nanášení tenkých vrstev fotoaktivních suspenzí oxidu wolframového můžeme volit z velkého množství depozičních technik (vakuové napařování, laserová depozice, ...). Mnoho technik vyžaduje velké množství výchozího materiálu a také zde není zajištěna reprodukovatelnost vytvořených vrstev. Tyto metody jsou většinou uzpůsobeny pro nízkonákladovou výrobu v malém měřítku, zejména pak v laboratořích. Díky tomu je u výroby fotoaktivních senzorů výběr metod značně zredukován. Pro jejich výrobu si především našly uplatnění tiskové a coating techniky.

I přesto že záření v modré oblasti viditelného spektra může mít podobnou škodlivost jako UV-A záření, jsme v dnešní době modrému světlu vystavováni stále častěji v podobě displejů elektronických zařízení, LED osvětlení. Záření může poškozovat pokožku, sítnici oka, nebo fotodegradovat materiály. Proto je vhodné pokusit se zkonstruovat senzor, který bude intenzitu dopadajícího modrého záření zaznamenávat.

Tato diplomová práce se zabývá konstrukcí fotoelektrochemického článku v planární konfiguraci s fotoaktivní vrstvou oxidu wolframového, která poskytuje odezvu v modré oblasti viditelného spektra.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Heterogenní fotokatalýza

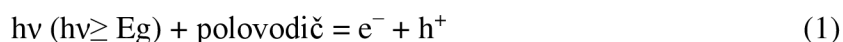
Katalýza je obecně proces, při kterém dochází ke zvýšení reakční rychlosti za pomoci katalyzátoru. U fotokatalýzy dochází k chemickému rozkladu látek působením dopadajícího záření, urychlené přítomností fotokatalyzátoru. Fotokatalyzátor absorbuje záření a vytváří elektron-díra páry, ty podléhají reakcím s molekulami na povrchu fotokatalyzátoru. Vznikající radikální molekuly dále reagují s molekulami okolního prostředí. Podle fáze katalyzátoru a reaktantů se fotokatalýza dělí na homogenní a heterogenní fotokatalýzu. U homogenní fotokatalýzy jsou všechny reagující složky a fotokatalyzátor ve stejné fázi. [1]

U heterogenní fotokatalýzy je fotokatalyzátor v jiné fázi než reagující složky, většinou je fotokatalyzátor pevného skupenství a reagující složky jsou skupenství kapalného, nebo plynného. Většina heterogenních fotokatalyzátorů jsou polovodiče, respektive oxidy přechodných kovů, např. oxid wolframový ( $\text{WO}_3$ ), oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) a oxid cíničitý ( $\text{SnO}_2$ ).

#### 2.1.1 Elektrické vlastnosti fotoindukovaných polovodičů

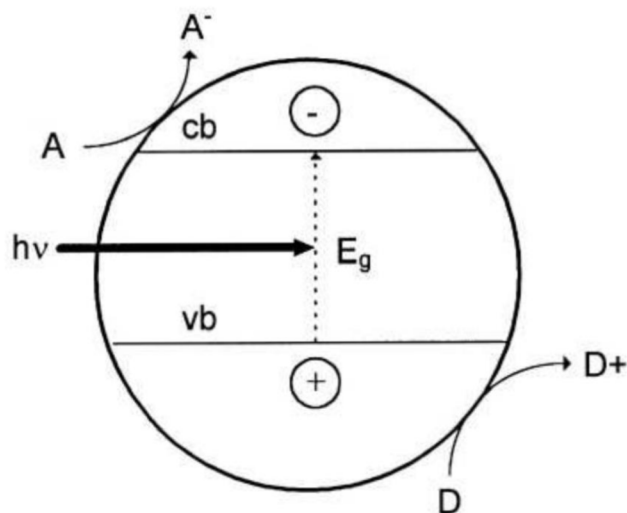
U pevných látek dochází k delokalizaci elektronů atomů v krystalové mřížce, atomy se zúčastňují vazeb v celém objemu látky. Energetický rozdíl jednotlivých energetických hladin je u pevných látek velmi malý – vznikají energetické pásy. Při heterogenní fotokatalýze nás zajímají celkem tři typy energetických pásů: valenční pás (vb) je zaplněn elektrony, vodivostní pás (cb) není, nebo částečně zaplněn elektrony a zakázaný pás ( $E_g$ ), elektrony nemohou nabývat energiím zakázaného pásu. Na základě šířky zakázaného pásu se pevné látky dělí na vodiče, polovodiče a izolanty. U vodičů dochází k překryvu valenčního a vodivostního pásu, elektrony mohou volně přecházet mezi těmito energetickými pásy. Polovodiče a izolanty mají zakázaný pás jehož energie je definovaná rozdílem vodivostního a valenčního pásu, pokud je energie zakázaného pásu menší než 3 eV jedná se o polovodič, elektron může přejít z valenčního do vodivostního pásu dodáním vnější energie (teplo, světlo). Izolant má energii zakázaného pásu větší než 3 eV, k excitaci elektronu zde dochází velmi obtížně. [2]

Při dostatečné energii dopadajícího záření ( $h\nu$ ) na povrch polovodiče, můžou elektrony excitovat z valenčního (vb) do vodivostního (cb) pásu přeskokem přes energetickou bariéru ( $E_g$ ). Uvolněním elektronů vznikají ve valenčním pásu kladné díry ( $h^+$ ), které se spolu s excitovanými elektrony podílí na vedení elektrického proudu, viz. rovnice (1).



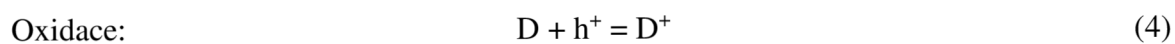
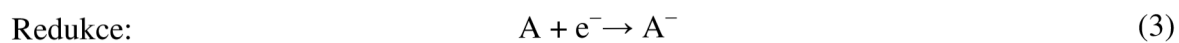
Elektron-díra pár ( $e^-h^+$ ) může snadno rekombinovat vyzářením tepelné energie. Rekombinaci se dá předejít adsorbováním vhodné molekuly na povrch fotokatalyzátoru, kde budou podléhat redoxní reakci s elektronem, či dírou. Akceptor (A) bude přijímat elektron a redukovat se, donor (D) bude naopak elektron odevzdávat katalyzátoru a oxidovat se (**Obr. 1**).

Redukce bude probíhat jen tehdy pokud redoxní potenciál adsorbovaných molekul bude kladnější než potenciál spodní hrany vodivostního pásu. Oxidace tedy probíhá pokud je redoxní potenciál adsorbovaných molekul menší než potenciál horní okraje valenčního pásu. [2, 3]



**Obr. 1:** Zjednodušené schéma heterogenní fotokatalýzy na povrchu ozářeného polovodiče. [1]

Průběh heterogenní fotokatalýzy oxidu wolframového se dá popsat po sobě jdoucích sérií oxidačně-redukční rovnic (1)-(4): [4]



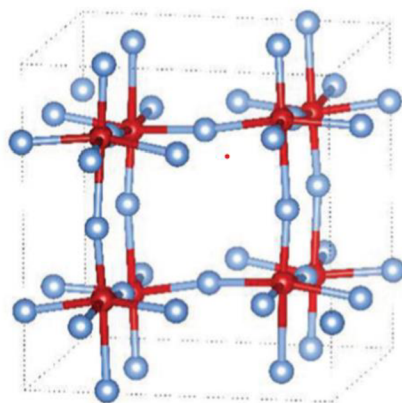


## 2.2 Oxid wolframový

Oxid wolframový ( $\text{WO}_3$ ) je anorganická sloučenina obsahující wolfram a kyslík, jejíž procentuální hmotností podíl jednotlivých prvků činí 79,3 % u wolframu a 20,7 % u kyslíku. V přírodě se vyskytuje ve formě minerálů, a to v tungstitu ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a meymacitu ( $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Oxid wolframový je vyráběn, jako meziprodukt při extrakci wolframu z jeho minerálů scheelitu ( $\text{CaWO}_4$ ) a wolframitu ( $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{WO}_4$ ). Nejčastěji využívanými výrobními procesy jsou rozklad kyseliny wolframové ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) za vysokých teplot, anebo rozpuštění této kyseliny v roztoku hydroxidu amonného ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Vzniklý roztok se odpaří za vzniku krystalů parawolframu amonného ( $5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ). Oxid wolframový vznikne promytím, sušením a kalcinováním těchto krystalů za vyšší teploty. [5]

Oxid wolframový zaujímá podobu krystalků, které mají žlutozelené zbarvení. Strukturu krystalů tvoří soubor oktahedrálních podjednotek  $[\text{WO}_6]$ . U těchto podjednotek je centrální atom wolfram obklopen šesti atomy kyslíku. Tyto atomy kyslíku jsou sdíleny se sousedními centrálními atomy wolframu

S měnící se teplotou dochází k rotaci, nebo naklápění  $[\text{WO}_6]$  podjednotek, krystalická fáze se mění na méně symetrickou. Je známo celkem pět symetrií v závislosti na rostoucí teplotě: monoklinická II ( $\epsilon\text{-WO}_3$ )  $\rightarrow$  triklinická ( $\delta\text{-WO}_3$ )  $\rightarrow$  monoklinická I ( $\gamma\text{-WO}_3$ )  $\rightarrow$  ortorombická  $\rightarrow$  ( $\beta\text{-WO}_3$ )  $\rightarrow$  tetragonální ( $\alpha\text{-WO}_3$ ). Rozdílnost struktury má vliv na elektrickou vodivost, u jedné krystalické  $\text{WO}_3$  jednotky se pohybuje v rozmezí  $10\text{--}10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Za pokojové teploty je nejstabilnější monoklinická I ( $\gamma\text{-WO}_3$ ) symetrie (**Obr. 2**). Jedná se o n-typ polovodič se šířkou zakázaného pásu 2,62 eV, tato energie odpovídá vlnové délce modrého světla 473 nm. V krystalické mřížce poměrně často dochází k vakanci kyslíku. Tento nestechiometrický oxid wolframu ( $\text{WO}_x$ ,  $x < 3$ ) má výrazně lepší elektrické vlastnosti, zmenšuje se šířka zakázaného pásu a zvyšuje se jeho konduktivita. Díky těmto vlastnostem se  $\text{WO}_3$  jeví jako vhodný kandidát pro fotokatalýzu ve viditelné oblasti spektra. [6]



**Obr. 2:** Krystalická struktura oxidu wolframového, atomy wolframu jsou znázorněny červeně a atomy kyslíku modře. [6]

## 2.3 Depoziční techniky

Při nanášení tenkých vrstev fotoaktivních suspenzí můžeme volit z velkého množství již optimalizovaných technik. Mnoho technik vyžaduje velké množství výchozího materiálu a také zde není zajištěna reprodukovatelnost vytvořených vrstev. Tyto metody jsou většinou uzpůsobeny pro nízkonákladovou výrobu v malém měřítku, zejména pak v laboratořích. Díky tomu je u výroby fotoaktivních senzorů výběr metod značně zredukován. Pro jejich výrobu si především našly uplatnění tiskové a coating techniky. Coating metody se vyznačují přímým nanášením funkčních kapalin (prekurzorů) na substrát a zahrnují techniky: spincoating, dipcoating a spraycoating.

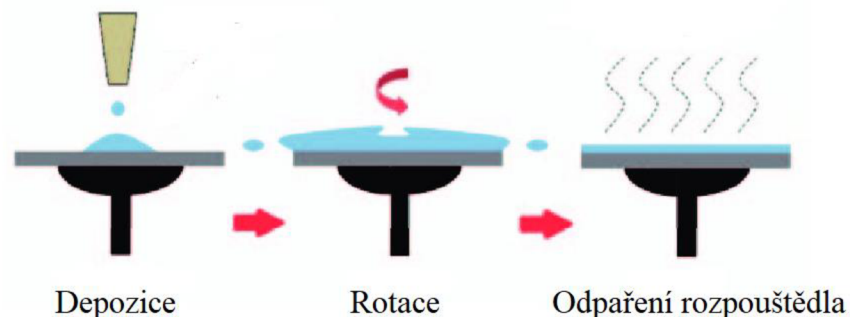
Tisk je přenos obrazu za pomoci tiskové formy a inkoustu na potiskovatelný materiál (substrát). Tiskem se prekurzor nanáší na substrát přímo anebo nepřímo. U nepřímé techniky se funkční kapalina přenáší nejprve z formy na přenosový prvek (např. tampon, válec) a poté již na cílové potiskovatelné medium. Na rozdíl od coating metod, tiskem dokážeme vytvářet i složitější obrazce.

Rozlišují se čtyři základní typy tisku, podle pozice tiskových míst vůči netiskovým místům na tiskové formě, na tisk z plochy, z výšky, z hloubky a průtlačný tisk. U tisku z plochy jsou tisknouce i netisknouce prvky v jedné rovině. Tyto prvky se od sebe odlišují afinitou k inkoustu. Tiskové body jsou k inkoustu více afinitní než netiskové body. Do tisku z plochy se řadí techniky ofsetu a litografie. Tisk z výšky má tisková místa nad úrovní netiskových míst. Tisk spočívá v nanesení inkoustu na tisková místa, ten je následně za pomoci tlaku přenesen na substrát. Patří sem metody knihtisku a flexotisku. Tisk z hloubky má tisková místa pod úrovní netisknoucích míst. Při tisku je inkoust nanesen na tiskovou formu. Z netisknoucích míst je nepotřebný inkoust setřen stěrkou a zbylá kapalina v prohlubních tiskových míst je přenesena tlakem na substrát. Patří sem hlubotisk a tamponový tisk. U průtlačného tisku (sítotisku) dochází k přenosu inkoustu přes tiskovou formu (síto) na substrát. [7]

V následujících kapitolách budou popsány jen depoziční techniky použité v experimentální části této diplomové práce. Jedná se o spincoating, tamponový tisk a sítotisk

### 2.3.1 Spincoating

Spincoating je bezkontaktní přímá metoda nanášení tenkovrstvých materiálů, při které dochází k přenosu kapaliny přímo na substrát. Nanášení probíhá v zařízení zvaném spincoater, v něm je umístěna má podložka, na niž se umístí substrát. Dále se na imobilizovaný substrát nanese kapalný prekurzor a poté zvolenou rotační rychlostí se roztočí podložka se substrátem (statická metoda). Také můžeme kapalný prekurzor nanášet již na rotující substrát (dynamická metoda). Odstředivé síly působící na otáčející substrát s funkční kapalinou vedou k vytlačení přebytečné kapaliny ze vzorku. Následně na substrátu po odpaření rozpouštědla vznikne tenká vrstva funkčního materiálu (**Obr. 3**).



**Obr. 3:** Znárodnění spincoating techniky. [8]

Tloušťka a topografie povrchu vrstvy jsou především závislé na úhlové rychlosti substrátu, viskozitě, těkavosti, molekulární hmotnosti a koncentrace prekurzoru. Tloušťka vytvořené vrstvy může být vyjádřena zjednodušenou empirickou rovnicí (5):

$$d = A\omega^{-B} \quad (5)$$

kde  $\omega$  je úhlová rychlost, A a B jsou empirické konstanty vztahující se na fyzikální vlastnosti prekurzoru a substrátu. [9]

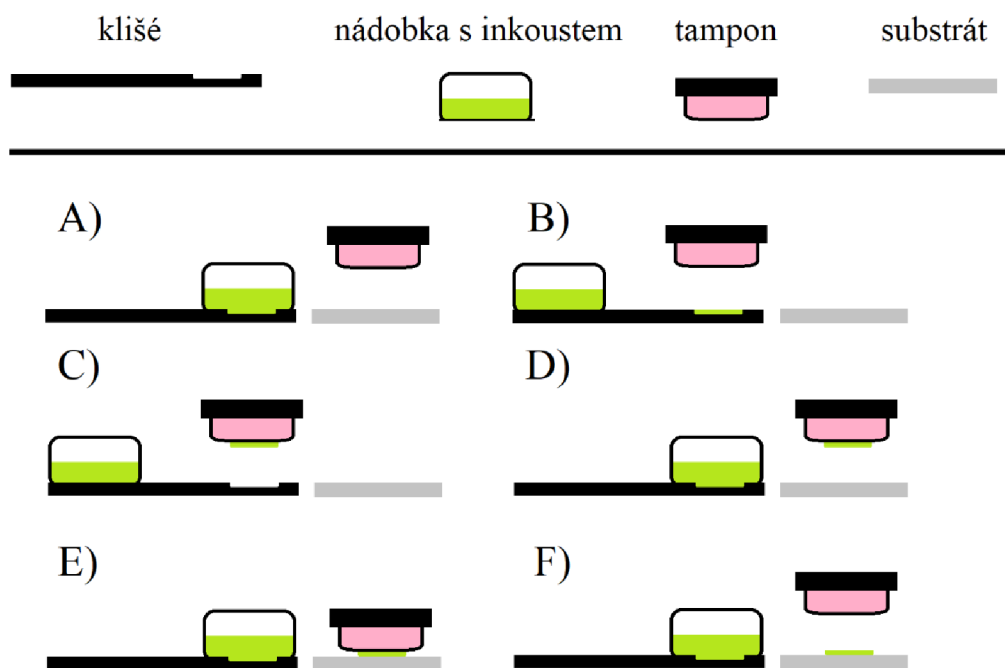
Spincoating je velmi vhodná technika pro laboratorní účely např. při optimalizaci a charakterizaci fotoaktivní materiálu, avšak neobstojí s dalšími tiskovými technikami během vysokonákladové produkce fotoaktivních senzorů. S každým substrátem se musí manipulovat zvlášť, což zvyšuje cenovou náročnost tisku a problémy při jeho automatizaci. Nemožnost tvorby vzorů deponovaných vrstev, snižuje použitelnost u senzorických aplikací. Také tato technika se vyznačuje velkou spotřebou prekurzoru, kdy větší část je nevyužita a končí v odpadu.

### 2.3.2 Tamponový tisk

Tamponový tisk je relativně jednoduchá nepřímá metoda tisku z hloubky, kdy vyleptaný obraz na povrchu desky je přenesen na silikonový tampon a následně se z tamponu obraz přenesen na substrát. Deska, na níž je vyleptaný obrazec (kliše) je vyrobena z vhodného materiálu (kov, sklo, nebo keramika). Nádobka s inkoustem má v sobě zabudovaná magnetická tělíska, která přitahují kliše k sobě. To umožňuje naplnění nádoby kapalinou a její pohyb po kliše bez nežádoucího úniku této kapaliny. Tiskový proces je relativně rychlý (řádově v sekundách) a většinou probíhá v cyklech (**Obr. 4**). [10]

Proces tisku začíná pohybem nádoby s inkoustem po kliše přes vyleptaný vzor (A **Obr. 4**). Při zpětném pohybu zůstává inkoust pouze v prohlubni kliše a současně dochází k přesunu tamponu nad obrazec (B **Obr. 4**). V dalším kroku je tampon přitlačen ke vzoru, což má za následek přenos obrazu na tampon (C **Obr. 4**). Tampon se zvedne a nádobka s inkoustem je přesunuta zpět nad vyleptaný vzor, kde dochází k jeho opětovnému naplnění inkoustem. Tampon nesoucí obraz je posunut nad substrát, z inkoustové vrstvy na tamponu dochází k částečnému odpaření rozpouštědla, a tak se inkoust stane více lepivý tzn. má lepší přenosové vlastnosti. Dochází k přenosu obrazu na substrát (D a E **Obr. 4**). Po odebrání substrátu s vytištěným obrazem a nahrazení novým nepotříštěným substrátem, může začít nový cyklus (F **Obr. 4**). [7]

Technika tamponového tisku je uzpůsobena pro tisk malých ploch, a také poskytuje relativně velké rozlišení vytisklých obrazů. Velká výhoda spočívá v použití nádoby s inkoustem, díky které můžeme použít těkavější rozpouštědla. Během tiskového cyklu nádoba s inkoustem nejdéle setrvává v poloze nad vyleptaným vzorem (A, D, E, F **Obr. 4**). Pouze na krátkou chvíli je inkoust vystaven okolnímu vzduchu (nedochází k jeho zbytečnému odpařování), a to při přenosu inkoustu na tampon. Odpaření inkoustu na tamponu může být v některých případech žádoucí, inkoust má poté lepší přenosové vlastnosti. Tamponový tisk se začal těšit oblibě zkonstruováním sofistikovanějších zařízení a také silikonového tamponu. Tyto změny umožnily tamponový tisk využít u materiálového tisku. Tisk se stal více dostupnější umožňující tisknout na dříve nepotisknutelné substráty.

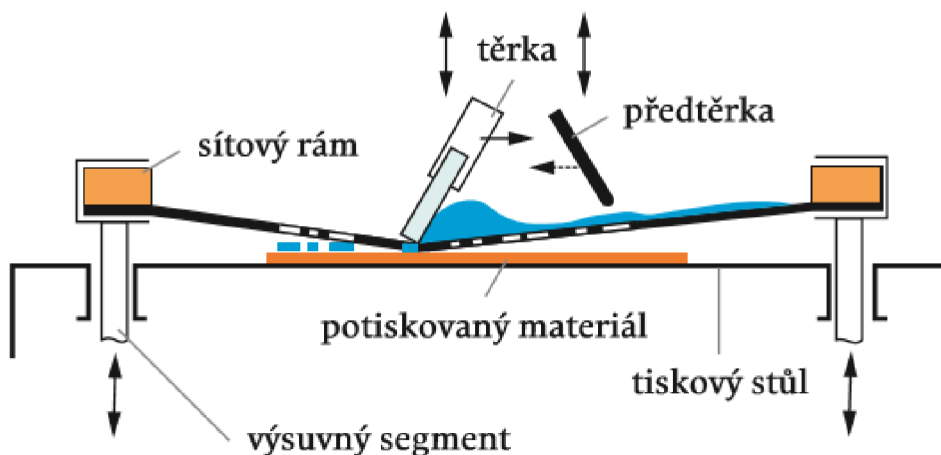


**Obr. 4:** Použité prvky při tisku (horní část) a schéma cyklu tamponového tisku (dolní část).

### 2.3.3 Síťotisk

Síťotisk je druh průtlačného tisku, u které inkoust prochází tiskovou formou. Tisková forma je zde jemná síťovina, která je upnutá v pevném rámu. Pevný rám může být ocelový, nebo hliníkový. Na rozdíl od hliníkového rámu jsou ocelové rámy stabilnější a méně se deformují, ale jsou těžší a rychleji korodují. Síťo je nejčastěji utkáno z jemných syntetických vláken. Vlákná mohou být buď z polyesteru (PET), nebo z polyamidu (PA). PET vlákná jsou pevnější a díky tomu je dosaženo lepší rozlišení tisku. PA vlákná jsou pružnější, a tak se využívají při potisku zaoblených předmětů. Vzor je na síti vytvořen pomocí speciální šablony. Ta pokrývá netisknouce místa, tisknouce místa jsou volná a propouští inkoust.

Při tisku se tisková forma umístí několik milimetrů nad substrát. Poté se na vrchní stranu síta naleje inkoust. Tisk probíhá pohybem třerky po sítu, kdy jejím tlakem se síto prohne a v místě hrany třerky dochází k dotyku síta a substrátu. V místě dotyku je inkoust protlačován tiskovými místy na potiskovatelný materiál. U sítotiskových strojů se také využívá předtřerka, která slouží k roznesení inkoustu po síte. Substrát je při tisku držen na tiskovém stole podtlakem, tak aby nedošlo k jeho přichycení na síto (**Obr. 5**). [7]



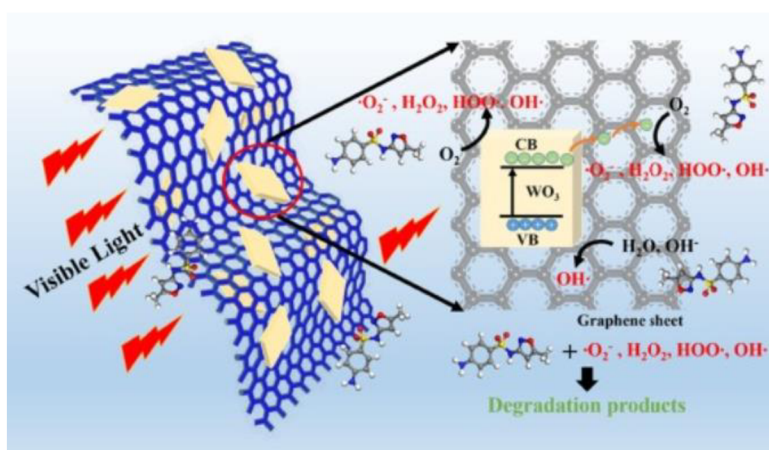
*Obr. 5: Schéma přenosu inkoustu v sítotiskárně. [2.3]*

Hlavní výhodou sítotisku je rychlost, reprodukovatelnost a nízká cena, která se projeví až při vyšších nákladech tisku. Kvalita vytištěných vrstev je dána složením inkoustu, ten by měl mít relativně vysokou viskozitu a nízkou těkavost použitého rozpouštědla. Kvalitu také ovlivní rychlost pohybu třerky a typ použitého síta. Senzory vytištěné pomocí této metody nacházejí uplatnění v mnoha oblastech, především pak ve farmacii, životním prostředí a potravinářství. [11]

## 2.4 Současný stav řešené problematiky

V následující kapitole je sepsán stručný souhrn zabývající se současným poznáním oxidu wolframového.

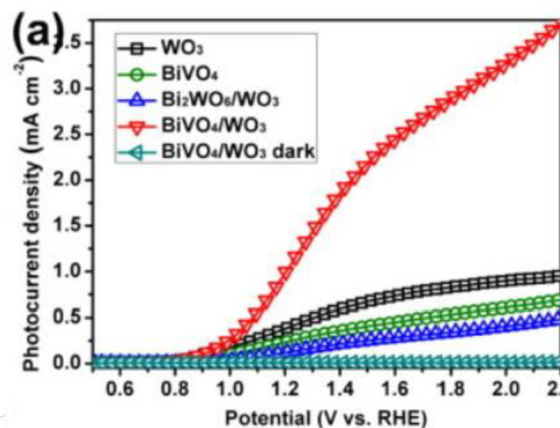
V článku od Wenyu Zhu a kol. zkoumali ve viditelném světle fotokatalytickou degradaci sulfamethoxazolu (SMX) za účasti grafen oxid-oxid wolframových kompozitů (RGO-WO<sub>3</sub>) (**Obr. 6**). Byly použity tři suspenze RGO-WO<sub>3</sub> kompozitů, u nichž rostl podíl použitého oxidu wolframového: RW-100, RW-200 a RW-400 [12].



**Obr. 6:** Mechanismu degradace SMX použitých kompozitů při ozáření viditelným světlem. [12]

Vědci navrhli relativně jednoduchou přípravu RGO-WO<sub>3</sub> kompozic s dobrou reprodukovatelností a fotostabilitou těchto kompozic. Kompozice RW-200 vykazovala nejlepší fotokatalytickou aktivitu. Koncentrace kompozice má vliv na degradaci, kdy při koncentraci 1 g·l<sup>-1</sup> RW-200 bylo dosaženo nejlepší účinnosti odstraňování SMX. Fotodegradace je výrazně ovlivněna pH prostředí, za neutrálních podmínek bylo dosaženo nejlepších výsledků. [12]

V článku od Canju Liu a kol. řešili generaci vodíku ve vodě za pomoci heterogenního filmu vanadičnanu bismutitého/oxidu wolframového (BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>). Vyvinuly nový způsob výroby heterogenní BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> a Bi<sub>2</sub>VO<sub>6</sub>/WO<sub>3</sub> vrstvy pomocí kalcinačního a hydrotermálního procesu. BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> kompozice dosahovala vysoké fotoelektrochemické aktivity s hustotou fotoproudu 2,92 mA·cm<sup>-2</sup> při napětí 1,81 V (**Obr. 7**). [13]

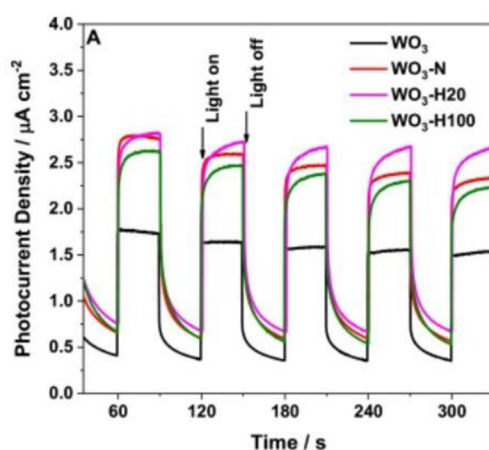


**Obr. 7:** Velikost fotoproudové hustoty připravených vrstev. [13]



Chao Zhang a kol. studovali použití světlem aktivovaného senzoru oxidu wolframového pro detekci oxidu dusičitého ( $\text{NO}_2$ ) ve vzduchu. Vrstvy deponované pomocí sítotisku dokázaly detekovat oxid dusičitý ve vzduchu při koncentraci 160 a 320 ppb. Senzor byl ozařován pomocí LED zdroje vybranými vlnovými délkami viditelného světla (oranžová, zelená, modrá a fialová), přičemž nejlepší odezvu měl senzor při osvětlení modrým světlem 475 nm. [14]

V článku od Yating Wang a kol. se snažili vytvořit oxid wolframový s vakancemi kyslíku v krystalické struktuře, za účelem zvýšení fotokatalytické aktivity ve viditelném světle. Vakance dosáhli vystavením oxidu wolframového průtoku plynu dusíku ( $\text{WO}_3\text{-N}$ ), nebo vodíku při koncentraci 8 % ( $\text{WO}_3\text{-H8}$ ), 20 % ( $\text{WO}_3\text{-H20}$ ), 50 % ( $\text{WO}_3\text{-H50}$ ) a 100 % ( $\text{WO}_3\text{-H100}$ ). Bylo zjištěno že deficit kyslíku v krystalové struktuře snižuje šířku zakázaného pásu, což může podpořit fotokatalytickou aktivitu ve viditelné oblasti spektra. Nejlepší fotokatalytickou aktivitu mělo  $\text{WO}_3$  vystaveno plynu při koncentraci vodíku 20 % ( $\text{WO}_3\text{-H20}$ ) (**Obr. 8**). [15]



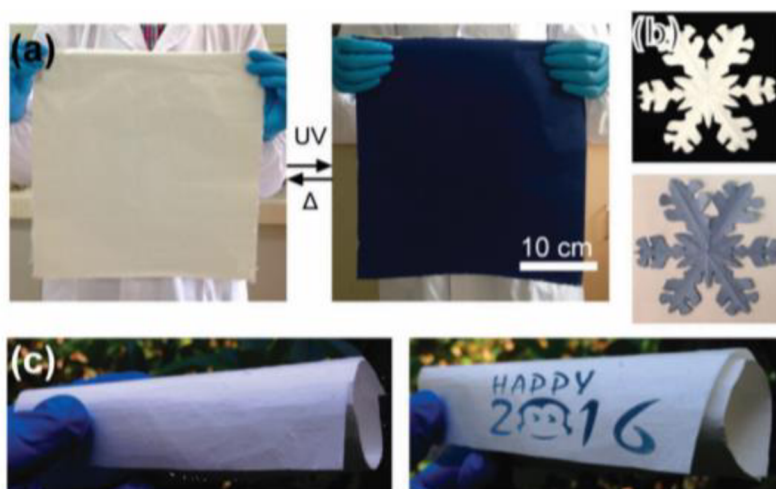
**Obr. 8:** Hustota fotoproudů  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{-N}$ ,  $\text{WO}_3\text{-H20}$  a  $\text{WO}_3\text{-H100}$ . [15]

Eseoghene H.Umukoro a kol. vytvořili kompozici oxidu wolframového a exfoliovaného grafitu (EG). Tuto kompozici  $\text{WO}_3\text{-EG}$  pak použili k elektrochemické fotodegradaci ve viditelném světle 2-nitrofenolu a barviva Oranž II ve vodě. Účinnost degradace byla 82 % a 95 % pro 2-nitrofenol a barvivo Oranž II po 180 a 120 minutách. Kompozice dosahuje degradace při relativně malé proudové hustotě  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . [4]

Junho Jun a kol vytvořili částice oxidu wolframového jejichž povrchu pokryli částicemi zlata. Bylo vytvořeno několik typů fotoanod v závislosti deponovaného množství částic zlata. Vzniklou kompozici optimalizovali na základě povrchové morfologie (velikost, tvar a stupeň pokrytí zlatem) a fotoelektrochemickými vlastnostmi. Kompozice absorbuje záření v ultrafialové a viditelné oblasti, což zvyšuje fotoproudovou hustotu, která dosahovala  $1,01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . [16]

Jing Wei a kol řešili aplikaci  $\text{WO}_3$  jako fotochromního inkoustu, využili nanodestičky  $\text{WO}_3$  dispergovaných v ethanolu. Inkoust byl natištěn na papír s různými vzory. Zbarvení výtisků bylo reversibilně přepínáno pomocí ultrafialového záření a působením ozonu mezi tmavě modrou a bledě žlutou. Tento proces mohl být opakován 8-10 x bez toho, aniž by docházelo k jeho útlumu. [17]

Později tato skupina vědců deponovala  $\text{WO}_3$  v inkoustové formulaci na polyvinylpyrrolidonový (PVP) polymer. V porovnání s používanými fotochromními organickými barvivy má tento materiál rychlejší odezvu na změnu ozáření, výrazně větší opakovatelnost a stabilitu fotochromního procesu. PVP/ $\text{WO}_3$  membrány mohou být připravovány až do velikosti  $0,3 \cdot 0,3 \text{ m}^2$  ((a) **Obr. 9**). Membrány jsou ohebné mohou být tvarovány do různých struktur, nebo vyřezávány do určitých tvarů, přičemž si zachovávají fotochromní vlastnosti ((b)(c), **Obr. 9**). [18]



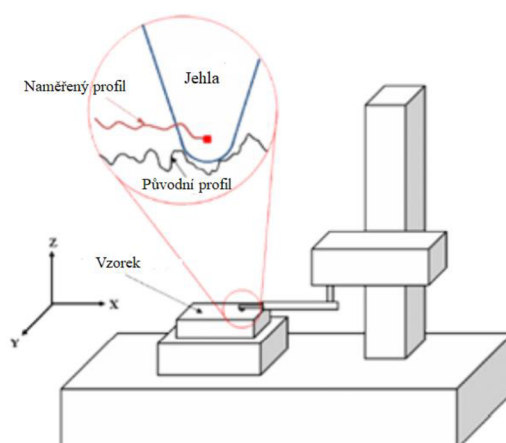
**Obr. 9:** Fotochromní PVP/ $\text{WO}_3$  membrány. (a) Membrána o velikosti  $0,3 \cdot 0,3 \text{ m}^2$  v bezbarvém a barevném stavu. (b) Membrána ve tvaru sněhové vločky v bezbarvém a barevném stavu. (c) Membrána zachovávající fotochromní vlastnosti při ohybu [18].



## 2.5 Použité analytické metody

### 2.5.1 Profilometrie

Profilometrie je technika umožňující určit povrchovou strukturu, morfologii a topologii analyzovaného vzorku. Tyto vlastnosti můžou být změřeny pomocí světla – bezkontaktní profilometrie, nebo využitím kovové jehly – kontaktní profilometrie. Kontaktní profilometr (**Obr. 10**) se skládá ze tří hlavních částí, a to z detektoru, stolku na upevnění vzorku a zařízení umožňující pohyb sondy, nebo stolku v prostoru. U kontaktní profilometrie se využívá mechanická sonda v podobě jehly, která se v definované vzdálenosti a přítlaku pohybuje po povrchu vzorku. Strukturu vzorku tedy určuje změna ve vertikálním směru hrotu vůči jeho referenční pozici. Jelikož je sonda v přímém kontaktu se vzorkem, tak u některých typů vzorků může docházet k jejich destrukci, nebo ulpíváním na povrchu hrotu, což má za následek znehodnocení měření. U bezkontaktní profilometrie je mechanická sonda nahrazena světlem. Po dopadu světla na vzorek se sleduje odražení záření pomocí detektoru. Z poskytnutého signálu je následně vymodelována 3D struktura povrchu vzorku. [19]

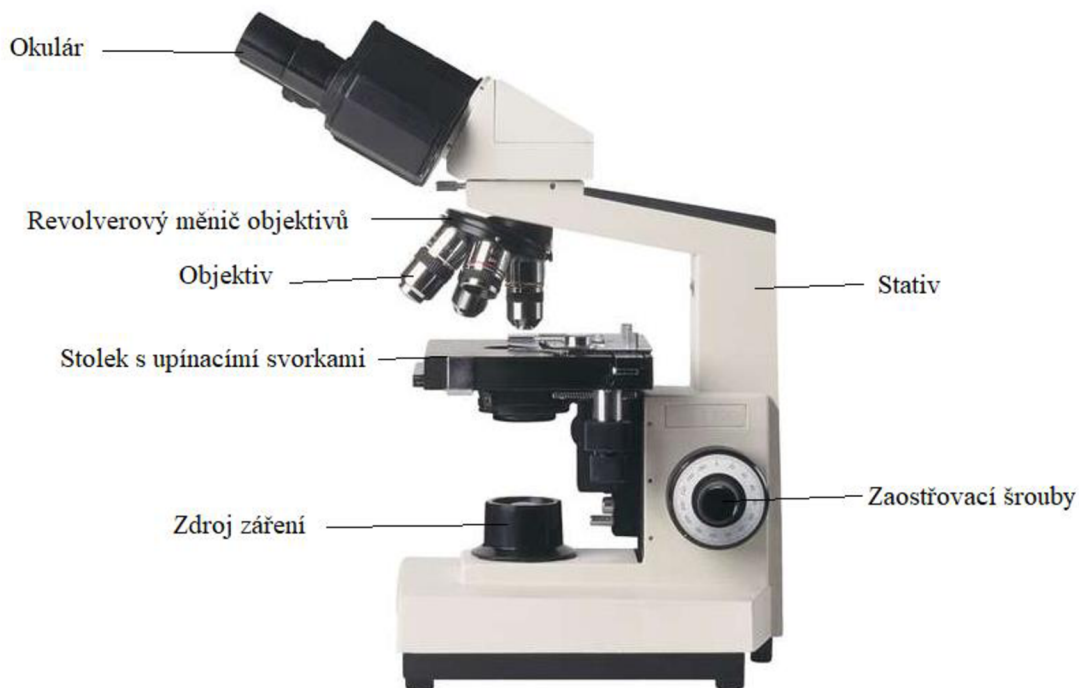


*Obr. 10: Schéma kontaktního profilometru. [19]*

### 2.5.2 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie je technika, která slouží k zobrazování malých objektů v určitém zvětšení. Optický mikroskop pracuje s viditelným světlem, které prochází přes soustavu čoček optické části přístroje. Hlavní soustavy čoček jsou objektiv a okulár (**Obr. 11**), lze je často vyměňovat s čočkami odlišných zvětšení. Pomocí objektivu se tvoří zvětšený a převrácený obraz sledovaného objektu. Tento obraz je pak dále pozorován okulárem. Finální obraz lze také sledovat pomocí digitální kamery, nebo fotoaparátu (technologie mikrofotografování).

Další část mikroskopu tvoří stativ, který slouží k opoře a usazení optické části mikroskopu. Ke stativu je připevněn stolek, na kterém je umístěn vzorek. Pomocí ostřících šroubů můžeme měnit vertikální pozici stolku, což slouží k zaostřování vznikajícího obrazu. Pod stolem je umístěn zdroj záření, využívají se klasické, nebo halogenové žárovky. Některé mikroskopy můžou obsahovat kondenzor, který soustřeďuje svazek záření emitovaného ze zdroje na vzorek. Podle způsobu ozařování vzorku se optická mikroskopie dělí na transmisní (světlo prochází vzorkem) a reflexní (světlo se odráží od vzorku) optickou mikroskopii. [20, 21]



**Obr. 11:** Schéma optického mikroskopu. [20]

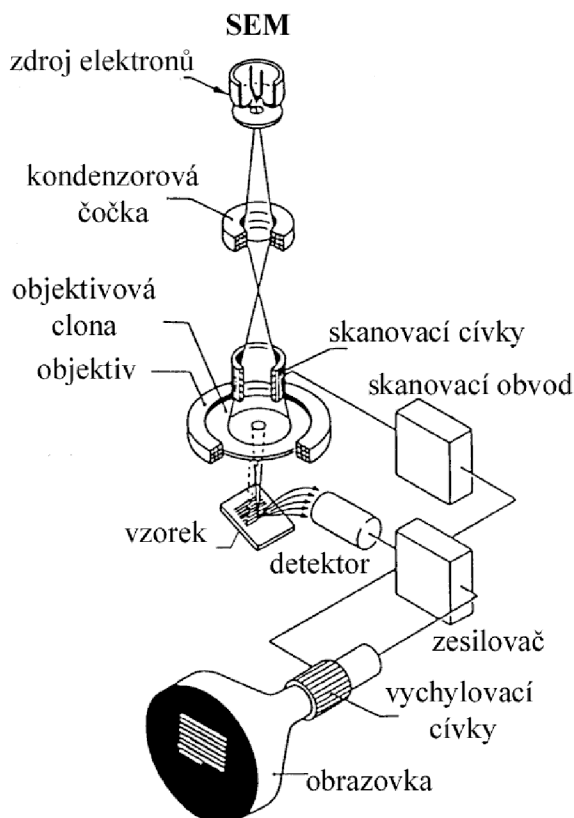
Hlavní nevýhodou optických mikroskopů je jejich relativně malé rozlišení, které je určeno vlnovou délkou a difrakcí světla v pozorovaném prostředí, dosahuje hodnot kolem 200 nm. Dalším limitujícím faktorem je špatný kontrast vzorků, který může vznikat při průchodu světla tenkými vzorky, nebo při odrazu světla od vzorků s vysokou odrazivostí. Pro zlepšení kontrastu bylo vyvinuto nespočet mikroskopických technik: metoda fázového kontrastu, tmavého pole, inverzní mikroskopie, polarizační mikroskopie, interferenční mikroskopie a fluorescenční mikroskopie. [21]

### 2.5.3 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je technika, která slouží k zobrazování objektů o velmi vysokém zvětšení za použití elektronového paprsku. Ozáření částicemi s kratšími vlnovými délkami poskytuje větší rozlišení. Využitím elektronů, které mají vlnovou délku menší vlnová délka fotonů, může tato technika dosáhnout, v porovnání s optickou mikroskopií, několikanásobně většího rozlišení. Rozlišují se dvě základní techniky elektronové mikroskopie: transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie (SEM) [22]

Transmisní elektronový mikroskop sleduje elektrony procházející analyzovaným materiálem. Skládá se z elektronového děla, které vytváří svazek elektronů. Zdroj elektronů je tvořen nejčastěji žhaveným wolframovým vláknem, z něhož jsou pak elektrony urychlovány elektrickým polem k anodě ve tvaru disku. Elektronový mikroskop nemůže pracovat za atmosférického tlaku, docházelo by ke srážkám elektronů s molekulami prostředí. Pro zamezení těchto srážek, pracuje elektronový mikroskop v evakuovaném režimu. Intenzitu a směr elektronového

svazku, který dopadá na vzorek, řídí soustava elektromagnetických čoček. Za vzorkem je další soustava čoček, která zaostřuje prošlé a rozptýlené primární elektrony atomy vzorku, a vytváří skutečný a vysoce zvětšený obraz. Tento elektronový obraz je následně převeden na obraz zaznamatelný lidským okem. Pro prohlížení, či zaostřování může být využita počítačová obrazovka. [22; 23]



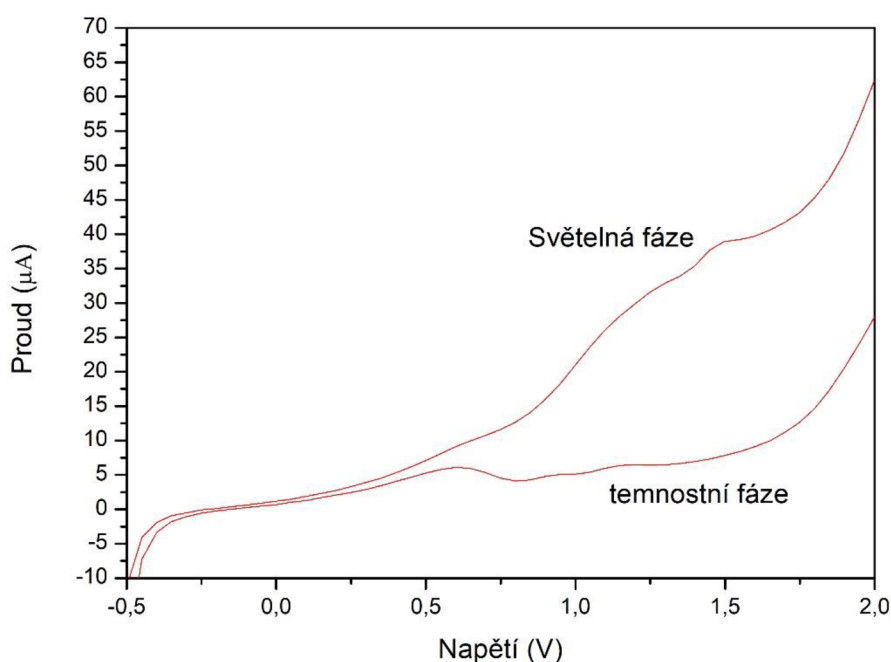
**Obr. 12:** Schéma Rastrovacího elektronového mikroskopu. [23]

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) (**Obr. 12**) umožňuje detailně sledovat topografii vzorku. SEM pracuje obdobně jako transmisní elektronový mikroskop, avšak sledují se zde vysoko energetické elektrony odražené od vzorku (poskytují informaci o topografii a materiálovém složení) a nízko energetické sekundární elektrony (informace o topografii). Je žádoucí, aby vzorek byl elektricky vodivý, poněvadž pak je dosaženo ostrého obrazu. U elektricky nevodivých materiálů, se vodivosti může dosáhnout vakuovým napařením tenké vrstvy zlata.

### 2.5.4 Lineární voltametrie

Lineární voltametrie je elektrochemická metoda, u které se proměřuje velikost elektrického proudu v závislosti na měnícím elektrickém napětím. Pro měření může být využito dvouelektrodové, nebo tříelektrodové zapojení. Jednodušší dvouelektrodové sestává z pracovní elektrody, u níž se mění elektrický potenciál, a pomocné protielektrody. Tříelektrodové zapojení navíc využívá referenční elektrodu se známým elektrickým potenciálem

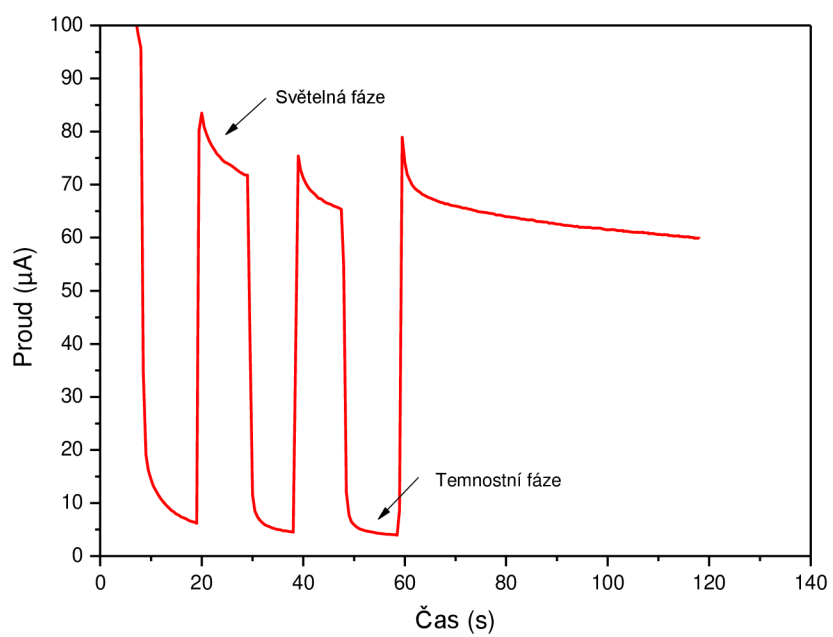
Velikost generovaného fotoproudu fotoelektrochemického článku je zjišťována analýzou senzoru ve dvou režimech, a to při dopadu záření a zastínění vzorku. Rozdíl velikostí proudů světelné a temnostní fáze pak určuje velikost fotoproudu konkrétního článku. [24]



*Obr.:13: Volt-ampérová charakteristika článku.*

### 2.5.5 Chronoamperometrie

Chronoamperometrie se také řadí do elektrochemických metod, je to technika velmi podobná lineární voltametrii, měří se zde velikost elektrického proudu v závislosti na čase za konstantního udržování elektrického napětí. Při zjišťování velikosti generovaných fotoproudů fotocitlivých článků je třeba odlišit velikost proudu při jejich osvětlení, nebo zastínění. V provedeném experimentu se tohle provádělo periodickým zakrýváním, 10 s pro světelnou a temnostní fázi, zdroje záření. První minutu měření se pravidelně opakuje světelná a temnostní fáze, přičemž se začíná světelnou fází, poté je v druhé části měření článek ozařován po dobu jedné minuty (**Obr. 14**).



*Obr. 14: Záznam chronoamperometrického měření. [25]*

### **3 CÍL PRÁCE**

Cílem této diplomové práce bylo prostudovat a sestavit literární rešerší, která shrnuje poznání o sensorických aplikací oxidu wolframového. Dalším cílem bylo navrhnout a optimalizovat kapalné formulace pro depozice planárních fotoelektrochemických článků s  $\text{WO}_3$  anodami. Dále připravit planární fotoelektrochemické články technikami materiálového tisku a prostudovat jejich vlastnosti a využitelnost jako senzorů modrého světla.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Požité chemikálie, přístroje a software

#### 4.1.1 Chemikálie

- Destilovaná voda
- 2,5 % hm.  $\text{WO}_3$  v 2-propanolu (Sigma Aldrich)
- 20 % hm  $\text{WO}_3$  v isobutanolu mleto 330 minut
- 20 % hm  $\text{WO}_3$  v isobutanolu mleto 96 hodin
- Tungsten oxide (VI), powder (Sigma Aldrich)
- Isobutanol
- Isopropanol
- Kyselina chlotistá 60% roztok (Sigma Aldrich)
- Glycerol
- Irgacure 2959
- Aceton (Penta)
- Dimethylsulfoxid (Penta)
- Polyvinylalkohol 8-88 (Fluka)
- Glycidylmethakrylát (Fluka)
- Methanol
- Hydroxid draselný
- Dowanol PM (1-methoxy-2-propanol) (Sigma Aldrich)
- Ethanol absolutní
- Neodisher

#### 4.1.2 Přístroje

- Automatická pipeta
- Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25l Powersonic
- Elektromagnetické míchadlo
- Analytická váha Scaltec
- Zdroj napětí BaseTech BT-153 pro jednosměrný proud
- Laboratorní sklo
- Ruční stroj pro tamponový tisk Teca HM 101
- Trepačka Heidolph, Vibramax 100
- PET fólie 150 mikrometrů, Fatra
- Křemenná kyveta
- Skleněné mlecí kuličky, průměr 1 mm
- Lampa 80 BQL7, 248 W, Ultralight AG
- Injekční stříkačky
- Tyčový mixér, Braun
- Nylonový filtr
- Analytická digitální váha, Sartorius Entris 224I – IS
- Radiometr X11 Optometer, Gigahertz-Optik
- Notebook HP

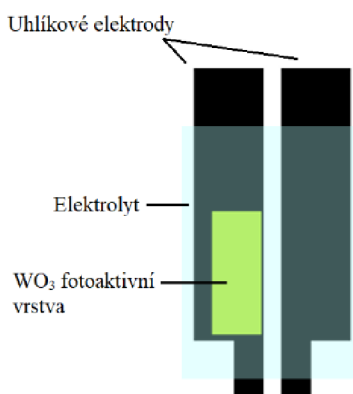
- Spin-coater Chemat Technology KW-4A
- Profilometr DetakXT
- Mikroskop NikonEclipse E200
- Fotoaparát Nikon D5000
- Sítotiskovým poloautomat RokuPrint 05
- Roithner Lasertechnik LED 380, 400, 420, 440 nm
- Ocean Optics DH-3 UV-VIS-NIR light source
- Vlákenný spektrometr ReD Tide USB650UV
- Elektronový mikroskop

#### 4.1.3 Software

- Microsoft Office Word 365
- Microsoft Office Excel 365
- OriginPro 7.5
- Vision 64
- VaChar
- Camera Control Pro 2
- OceanView

#### 4.2 WO<sub>3</sub> senzor

Při realizaci senzoru citlivého na modré světlo byla zvolena planární konfigurace s uhlíkovými elektrodami, fotoaktivní vrstvou z oxidu wolframového a gelovým elektrolytem (**Obr. 15**).



*Obr. 15: Schéma použitého senzoru.*

##### 4.2.1 Elektrody

Byly použity uhlíkové elektrody vytištěné technikou sítotisku v Centru organické chemie, Rybitví.



#### 4.2.2 WO<sub>3</sub> fotoaktivní vrstva

Při zhotování a optimalizaci fotoaktivního senzoru bylo použito několik suspenzí oxidu wolframového: 2,5 % hm. WO<sub>3</sub> v 2-propanolu (Sigma Aldrich) (SA), 20 % hm. WO<sub>3</sub> v isobutanolu mleto 330 minut (TS 330 min), bimodální směs suspenzí 2,5 % hm. WO<sub>3</sub> v 2-propanolu (Sigma Aldrich) a 2,5 % hm. WO<sub>3</sub> v isobutanolu mleto 330 minut v poměrech 1:1 (SA):(TS 330 min) a 1:3 (SA):(TS 330 min), dále 20 % hm. WO<sub>3</sub> v isobutanolu mleto 96 hodin (TS 96 h). Pro přehlednost jsou suspenze uvedeny v **Tab. 1**.

**Tab. 1:** Použité WO<sub>3</sub> suspenze

Značení	Suspenze
SA	2,5 % hm. WO <sub>3</sub> v 2-propanolu (Sigma Aldrich)
TS 330 min	20 % hm. WO <sub>3</sub> v isobutanolu mleto 330 minut
TS 96 h	20 % hm. WO <sub>3</sub> v isobutanolu mleto 96 hodin
1:1 (SA):(TS 330 min)	bimodální směs: 2,5 % hm. WO <sub>3</sub> v 2-propanolu (Sigma Aldrich) a 2,5 % hm. WO <sub>3</sub> v isobutanolu mleto 330 minut v poměru 1:1
1:3 (SA):(TS 330 min)	bimodální směs: 2,5 % hm. WO <sub>3</sub> v 2-propanolu (Sigma Aldrich) a 2,5 % hm. WO <sub>3</sub> v isobutanolu mleto 330 minut v poměru 1:3

Pro přípravu suspenzí TS 330 min a TS 96 h byl použit Tungsten oxide (VI), powder (Sigma Aldrich). Použitá suspenze WO<sub>3</sub> v isobutanolu byla rozemleta na kulovém mlýně po dobu 330 minut pro suspenzi TS 330 min, nebo 96 hodin pro suspenzi TS 96 h. Aparatura a proces mletí byl optimalizován kolegou [26]. Do skleněné kádinky o objemu 150 ml bylo nasypáno 45 g skleněných mletých kuliček s průměrem 1 mm a 56 ml 20 % hm WO<sub>3</sub> v isobutanolu, poté byl mlýn nastaven na rychlost otáčení 850 rpm a na požadovanou dobu mletí. Cílem mletí bylo připravit suspenzi WO<sub>3</sub> s určitou velikostí částic v závislosti na době mletí použité suspenze.

##### 4.2.2.1 Spincoating

Jako substrát byly použity obdélníková skla s tenkou vrstvou oxidu cíničitého dopovaným fluorem (FTO) o rozměrech 45 mm a 25 mm. Před samotným nanášením suspenzí na substrát, byla FTO skla očištěna ponořením do roztoku tenzidu Neodisher v poměru 1:5 a vystavena ultrazvukem po dobu 15 minut. Poté byla opláchnuta v destilované vodě a usušena proudem vzduchu. Očištěný substrát byl upevněn na rotační podložku spincoateru KW-4A. Polovina sklíčka byla vždy překryta páskou pro vytvoření rozhraní substrát-vrstva. Po nepřelepené části substrátu bylo špičkou automatické pipety rozprostřeno 65 μl suspenze WO<sub>3</sub>. Poté byl přístroj uveden do pracovního režimu, který u všech suspenzí pracoval vždy za stejných podmínek (**Tab. 2**). V první fázi došlo úplnému rozprostření a odstranění přebytečné suspenze ze substrátu, z důvodu odstředivé síly působící na nanesený prekurzor. Druhá fáze sloužila k odpaření těkavé složky suspenze.

*Tab. 2: Parametry spincoateru*

	Čas [s]	Rychlost otáčení [rpm]
<b>1. Fáze</b>	18	700
<b>2. Fáze</b>	10	2000

#### 4.2.2.2 Tamponový tisk

Tamponový tisk  $WO_3$  suspenzí probíhal na ručním stroji Teca HM 101. Tisklo se na uhlíkové elektrody, při přenosu z klišé na tampon bylo zapotřebí nechat pár sekund suspenzi na tamponu, tak aby se částečně odpařily těkavé složky suspenze a inkoust měl pak lepší přenosové vlastnosti. Doba setrvání suspenze na tamponu se pohybovala 10 s, nebo 5 s a shrnuje ji **Tab. 3**.

*Tab. 3: Doba setrvání inkoustu na tamponu*

Suspenze	Čas [s]
2,5 % SA	10
2,5 % TS 330 min	10
2,5 % TS 96 h	10
1:1 (SA):(TS 330 min)	10
1:3 (SA):(TS 330 min)	10
5 % TS 96 h	10
10 % TS 96 h	5
15 % TS 96 h	5
20 % TS 96 h	5

#### 4.2.3 Elektrolyt

Byl použit hydrogelový elektrolyt, kde jako polymerní matice je polyvinylalkohol (PVA) modifikovaný o methakrylové skupiny. Modifikovaný polyvinylalkohol (mPVA) je připravován reakcí PVA s glycidylmethakrylátem (GMA). Modifikovaný polymer podléhá UV iniciované radikálové polymeraci, dochází tedy k účinnému zasíťování mPVA. [27]

Do elektrolytu byl dále přidán humektant udržující vlhkost a kyselina chloristá pro zvýšení elektrické vodivosti.

##### 4.2.3.1 Modifikace polyvinylalkoholu

Ve 180 ml dimethylsulfoxidu bylo rozpuštěno 20 g 8-88 polyvinylalkoholu. Rozpouštělo se po dobu 1,5 hodiny, za stálého míchání na magnetické míchačce při teplotě 90 °C. Po úplném rozpuštění, byla teplota roztoku snížena a ustálena na 70 °C ± 5 °C. Do připraveného roztoku bylo po kapkách přidáváno 2 ml glycidylmethakrylátu (GMA), tak aby nedošlo k vytvoření sraženiny, či škaloupu v roztoku. Na analytických vahách bylo odměřeno 5 g hydroxidu draselného, který byl následně rozpuštěn ve 100 ml methanolu. 5 ml rozpuštěného hydroxidu sodného bylo opět přikapáváno pomocí injekční stříkačky do rozpuštěného polymeru.

Po hodině zahřívání při teplotě 70 °C ± 5 °C byl modifikovaný polymer vysrážen po částech v acetonu. Do malé kádinky bylo odlito 25 ml roztoku a k němu bylo přidáno malé

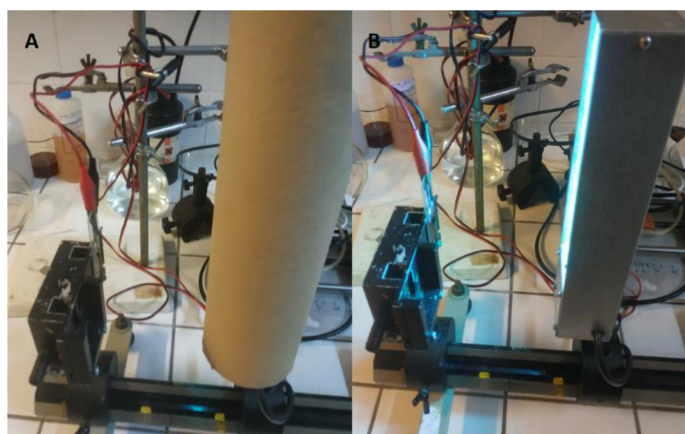
množství destilované vody. Tento roztok byl po částech odléván do acetonu. Vzniklá sraženina byla namotávána na skleněnou tyčinku a přemístěna do druhé kádinky s ethanolom. Zde docházelo pomocí mixéru k rozmixování sraženiny na jednotlivá vlákna modifikovaného PVA o methakrylové skupiny (mPVA). Vlákna byla přefiltrována přes nylonový filtr a přemístěna do acetonu, poté byly opět přefiltrovány přes nylonový filtr. Vlákna mPVA byla ponechána 5 dní na vzduchu, za účelem úplného odpaření rozpouštědla.

#### 4.2.3.2 Příprava elektrolytu

Byl připraven 10% roztok mPVA v destilované vodě. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,03 g fotoiniciátoru Irgacure 2959. Roztok byl ponechán v ultrazvuku za mírného zahřívání až do rozpuštění iniciátoru. Do 1 ml roztoku bylo přidáno 0,1 ml glycerolu a 0,1 ml 60% kyseliny chloristé. Kyselina chloristá zde slouží pro zvýšení vodivosti a glycerol zde udržuje vlhkost. Elektrolyt byl deponován štětečkem tak, aby byla překryta senzorická vrstva  $\text{WO}_3$  a současně se spojily obě elektrody. Deponovaný elektrolyt byl vytvrzen, aby došlo k zesíťování elektrolytu, pod UV zářením po dobu 3 minut. Pro UV vytvrzení byla použita rtuťová lampa 80 BQL7, 248 W.

### 4.3. Elektrochemické metody

Měření elektrochemických vlastností probíhalo na sestavené aparatuře (**Obr. 16**), která se skládala z posuvného držáku na vzorek, dvou krokosvorek a UV-A lampy Sylvania BL 350 11 W, radiometru X11 Optometer, Gigahertz-Optik a programu Vachar. Elektroda s fotoaktivní vrstvou zde sloužila jako pracovní elektroda (anoda). Pro články natištěné tamponem jako protielektroda byla použita uhlíková elektroda bez vrstvy  $\text{WO}_3$ . U vzorků deponovaných spincoatingem byla jako protielektroda použita nerezová jehla. Pomocí krokosvorek byl článek zapojen do elektrického obvodu, použitým elektrolytem došlo k propojení poločlánků. Intenzita dopadajícího záření vycházejícího z UV-A lampy Sylvania BL 350 11 W a měřené pomocí radiometru X11 Optometer, Gigahertz-Optik se pohybovala v rozmezí  $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Pro LED zdroj záření byla intenzita měřena vláknovým spektrometrem ReD Tide USB650UV a programem OceanViewpre, spektrometr byl zkalibrován pomocí Ocean Optics DH-3 UV-VIS-NIR light source. Intenzita záření všech typů LED se pohybovala kolem  $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ .



**Obr. 16:** Sestavená aparatura během temnostní fáze A a světelné fáze B

Parametry byly zadávány do programu Vachar. U lineární voltametrie bylo zvoleno napětí pohybující se od  $-0,5$  V do 2 V s krokem 25 mV a frekvencí 2 Hz. Měření probíhalo pro světelnou a temnostní fázi.

Chronoamperometrie probíhala za konstantního napětí 1,5 V s krokem 25 mV a frekvencí 2 Hz. V první minutě měření byla v 10 s intervalech měněna světelná a temnostní fáze. Druhou minutu byl článek vystaven osvětlu.

Kalibrace senzoru probíhala za konstantního napětí 1,5 V s krokem 25 mV a frekvencí 2 Hz. Byla sledována velikost generujícího fotoproudu na měnící se intenzitě ozáření. Na vzorek dopadalo po dobu 60 sekund záření o určité intenzitě, poté byla intenzita změněna oddálením zdroje záření od senzoru a opět proměřována po dobu 60 sekund.

#### 4.4 Charakterizace vrstev

Fotoaktivní  $WO_3$  vrstvy byly charakterizovány technikami optické a elektronové mikroskopie. U optické mikroskopie byl použit optický mikroskop Nikon Eclipse E200 a snímky byly pořízeny pomocí digitálního zrcadlového fotoaparátu Nikon D5000 a programu Camera Control Pro 2.

Tloušťka a profil povrchu byla charakterizována profilometrií pomocí profilometru DektakXT. Nastavení měření (**Tab. 4**) se provádělo v programu Vision 64. Vzorek byl vložen na podložku přístroje a pomocí příkazu tower down měřící hrot sjel k povrchu vzorku. S využitím kamery a pohybového kříže bylo na vzorku nalezeno vhodné místo pro měření, tak aby hrot analyzoval přibližně 1 mm substrátu a 2 mm tenké vrstvy. Příkaz single aquisition spustil měření.

*Tab. 4: Nastavené parametry profilometru*

Parametr	Hodnota
Typ skenu	Standart scan
Profil	Hills
Přítlak	3 mg
Typ hrotu	Radius 12,5 $\mu$ m
Rozsah hrotu	65 $\mu$ m a 6,5 $\mu$ m
Rozsah	3000 $\mu$ m
Rozlišení	0,999
Rychlost	20 s

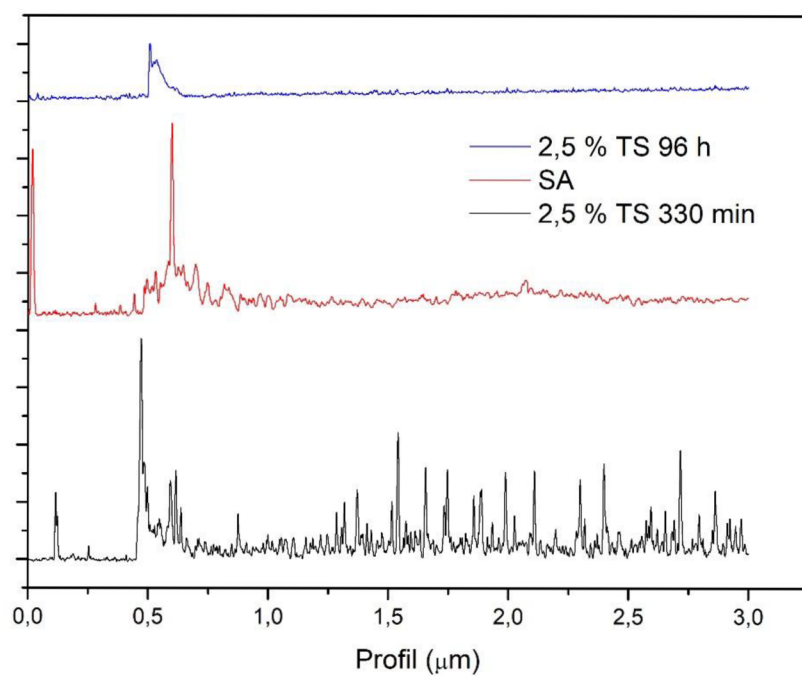
## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1 Charakterizace suspenzí

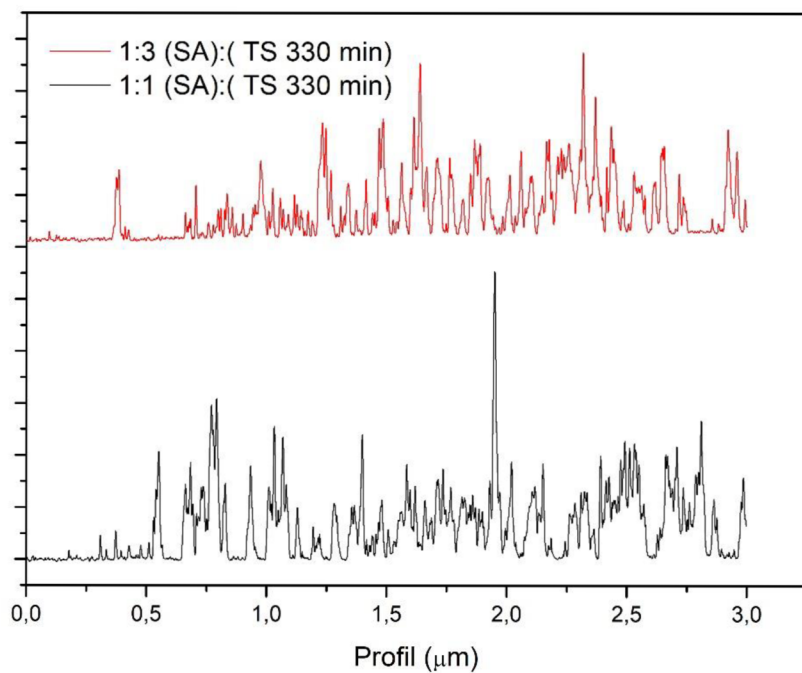
Pro charakterizaci  $\text{WO}_3$  suspenzí byla jako depoziční metoda zvolena spincoating, jelikož se jedná o bezkontaktní metodu nanášení, tak charakter vrstev nebude záviset na jejich přenosových vlastnostech během. Byly použity suspenze SA, 2,5 % hm. TS 330 min, 2,5 % hm. TS 96 h, 1:1 (SA):(TS 330 min) a 1:3 (SA):(TS 330 min). Vrstvy deponované na FTO substrátu byly charakterizovány pomocí profilometrie, optické mikroskopie, elektronové mikroskopie, a chronoamperometrie.

Na **Obr. 17** jsou zobrazeny profily jednotlivých suspenzí. U hodnoty profilu  $0,5 \mu\text{m}$  je pozorován pík, který je zapříčiněn nahromaděním suspenze na hranu lepící pásky. Je pozorováno že s delší dobou mletí suspenzí TS dochází ke zmenšování drsnosti vrstvy. **Obr. 20** ukazuje snímek vrstvy 2,5 TS 330 min, 10 000x zvětšený. Částice jsou u této suspenze relativně velké, pohybující se v rozmezí jednoho mikrometru. Také nedochází k úplnému pokrytí substrátu což se projevilo nejmenší odezvou na fotoproud **Obr. 29**. Vrstvy suspenzí SA a 2,5 % TS 96 h jsou si relativně podobné **Obr. 21**, **Obr. 22**, **Obr. 23** a **Obr. 24**, dochází zde k celistvému pokrytí substrátu porézní strukturou. Suspenze SA má nejvyšší odezvu na fotoproud  $15 \mu\text{A}$ , i když jsou si suspenze vzhledově podobné, tak velikost fotoproudu 2,5 % TS 96 h nedosahuje hodnot fotoproudu suspenze SA, to je dáno především menší tloušťkou vrstvy 2,5 % TS 96 h.

Na **Obr. 18** jsou profily bimodálního systému, u kterých po smíchání suspenzí SA a 2,5 % TS 330 dochází k rapidnímu nárůstu drsnosti. Na snímcích **Obr. 25** a **Obr. 27** lze vidět vytváření ostrůvků s aktivní vrstvou  $\text{WO}_3$  a odkrytou částí substrátu. U suspenze 1:3 (SA):(TS 330 min) jsou tyto plošky menší v porovnání s 1:3 (SA):(TS 330 min), u které je substrát více pokrytý vrstvou  $\text{WO}_3$ , to se také projeví na větší velikosti generovaných fotoproudů. Snímky z elektronového mikroskopu **Obr. 26** a **Obr. 28** navíc ukázaly, že smícháním suspenzí SA a 2,5 % TS 330 dochází k agregaci a vytvářením větších celků oxidu wolframového.

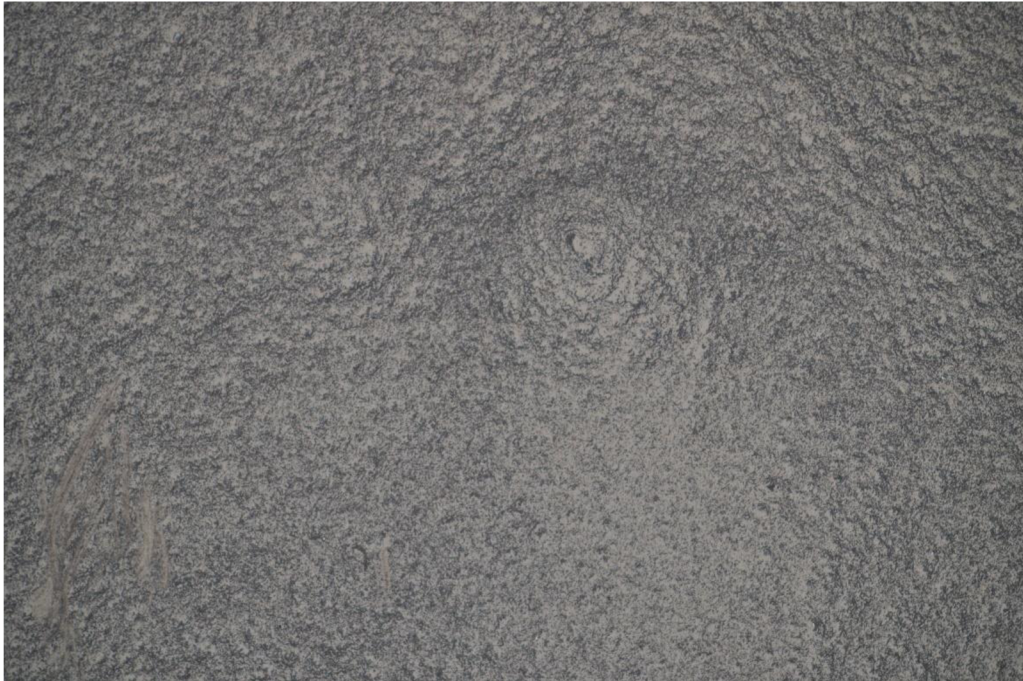


**Obr. 17:** Profil deponovaných suspenzí 2,5 % TS 96 h, SA a 2,5 % TS 330 min

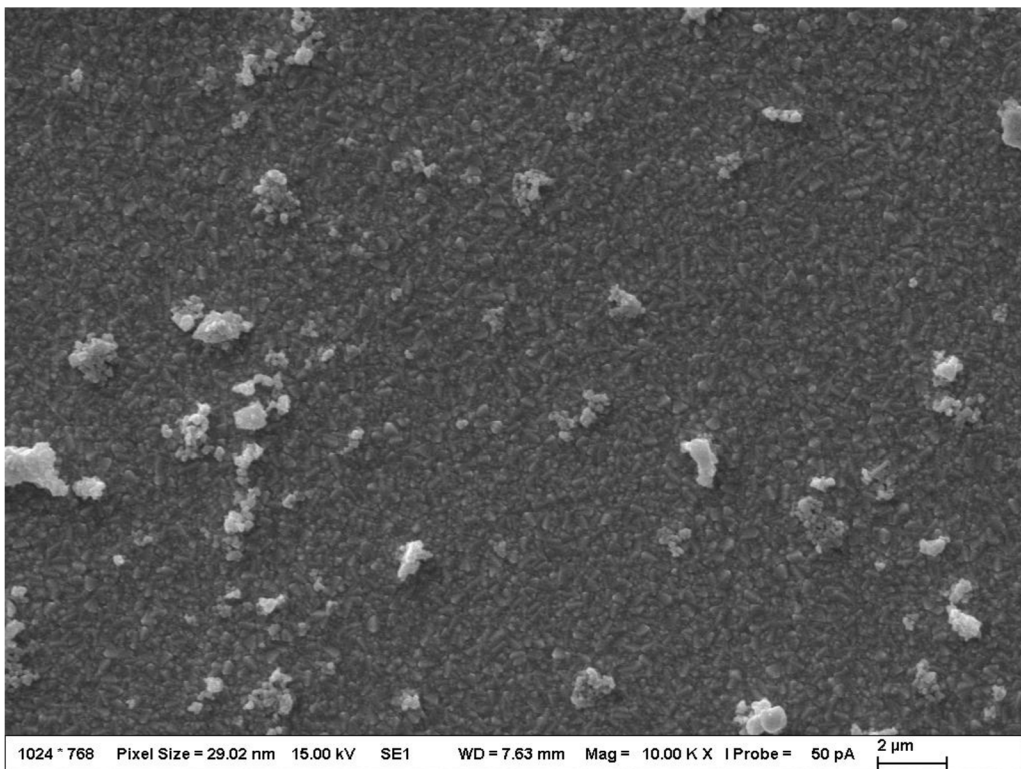


**Obr. 18:** Profil deponovaných suspenzí 1:1 (SA):(TS 330 min) a 1:3 (SA):(TS 330 min)

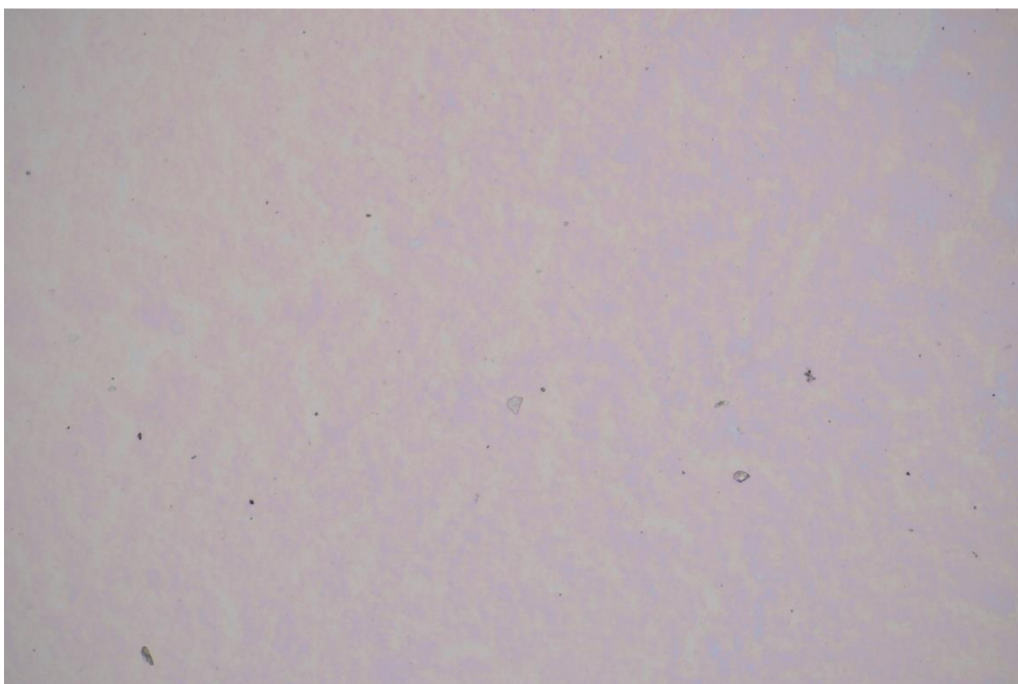




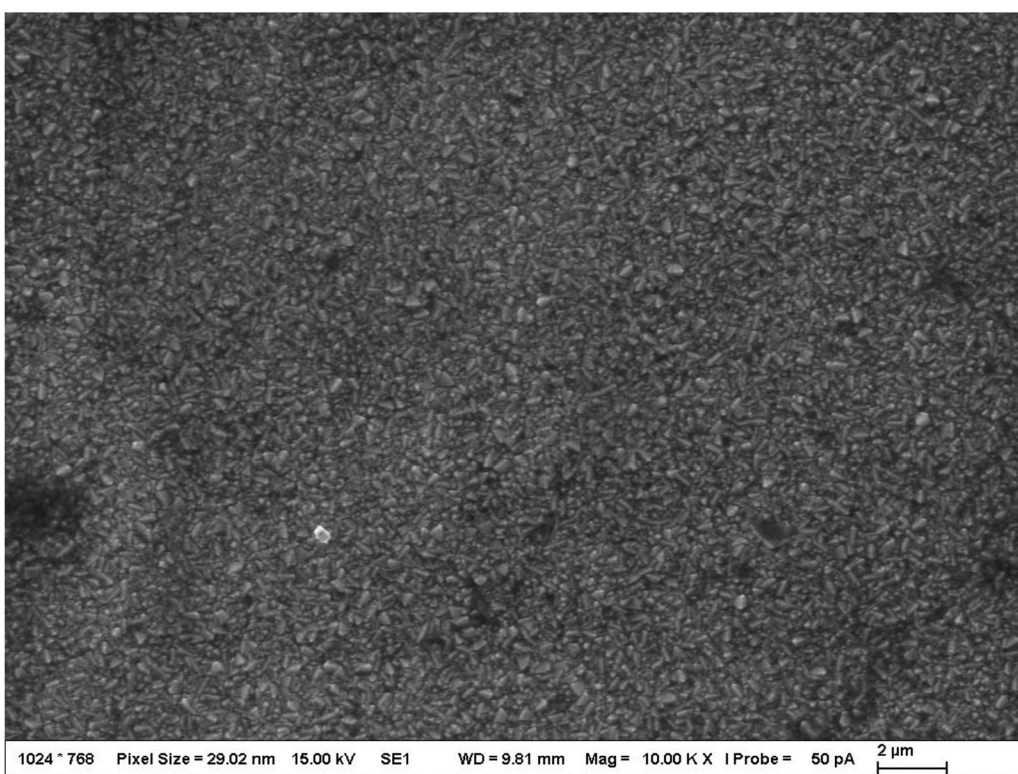
*Obr. 19: Snímek z optického mikroskopu vzorku 2,5 % TS 330 min, 10x zvětšený.*



*Obr. 20: Snímek z elektronové mikroskopie vzorku 2,5 % TS 330 min, 10 000x zvětšený*



**Obr. 21:** Snímek z optického mikroskopu vzorku SA, 10x zvětšený.

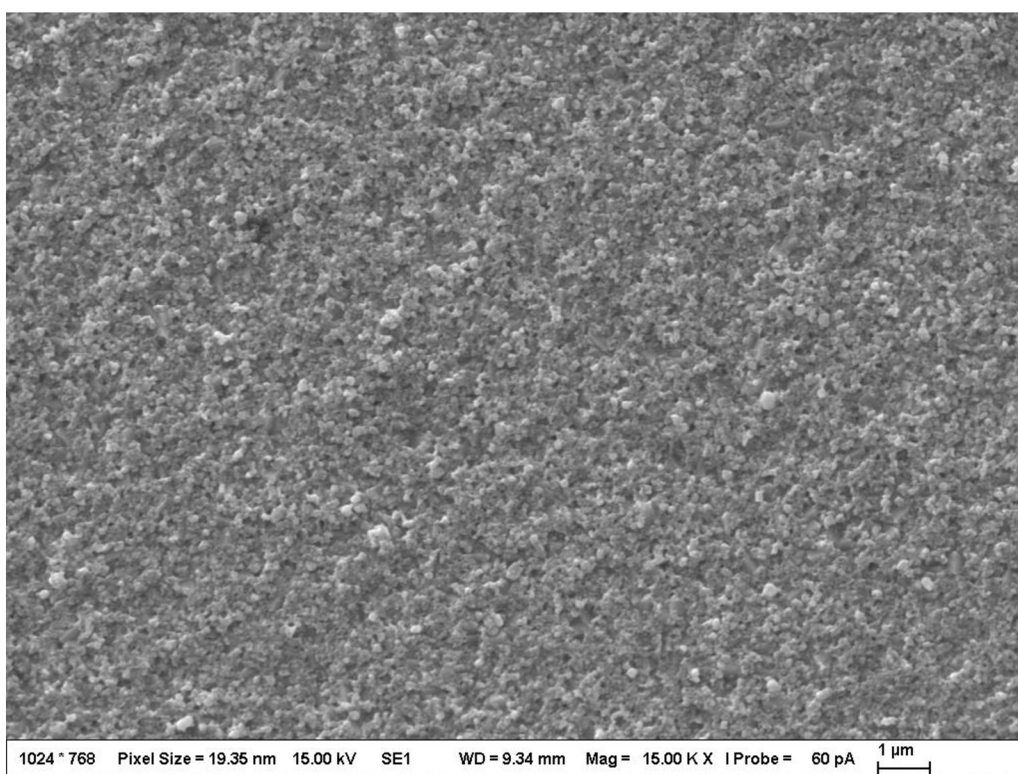


**Obr. 22:** Snímek z elektronové mikroskopie vzorku SA, 10 000x zvětšený

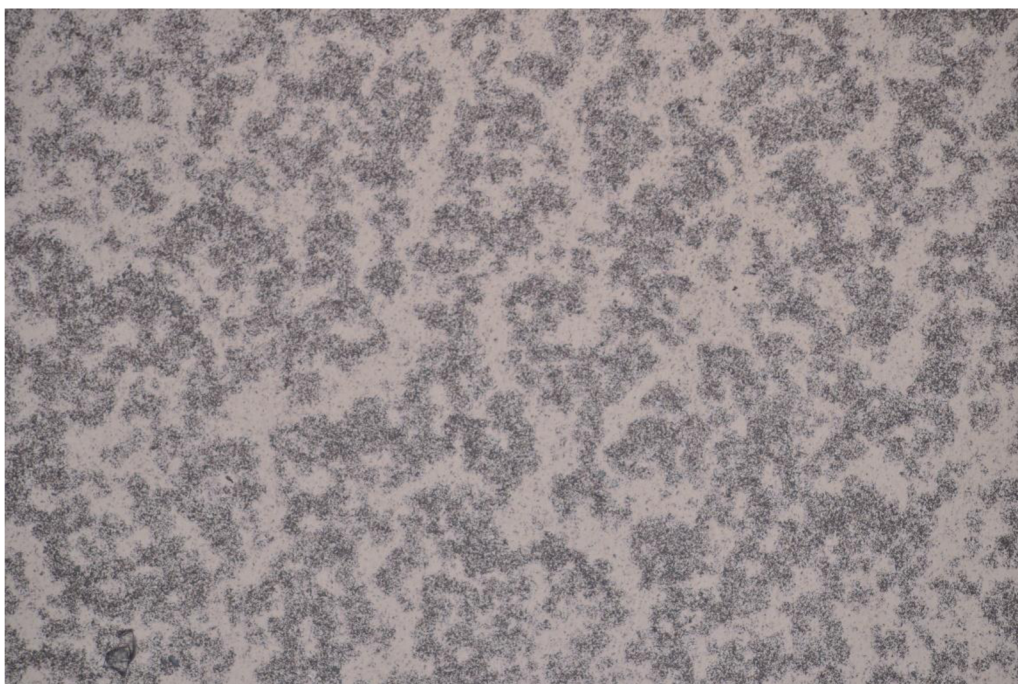




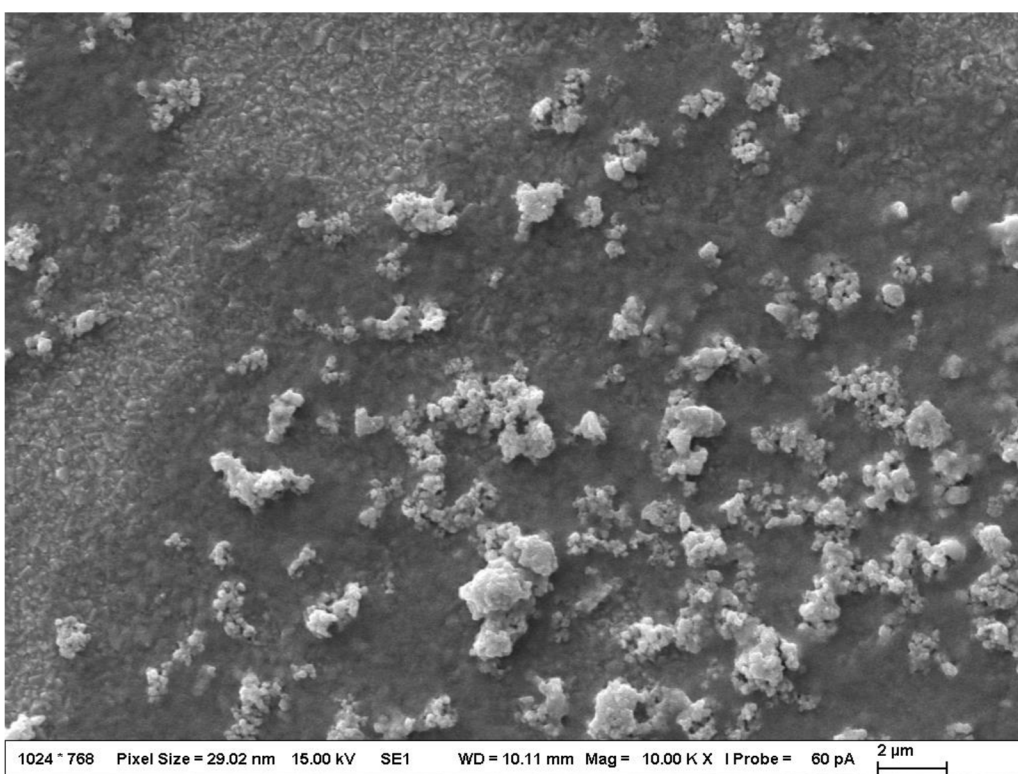
**Obr. 23:** Snímek z optického mikroskopu vzorku 2,5 % TS 96 h, 10x zvětšený.



**Obr. 24:** Snímek z elektronové mikroskopie vzorku 2,5 % TS 96 h, 15 000x zvětšený.

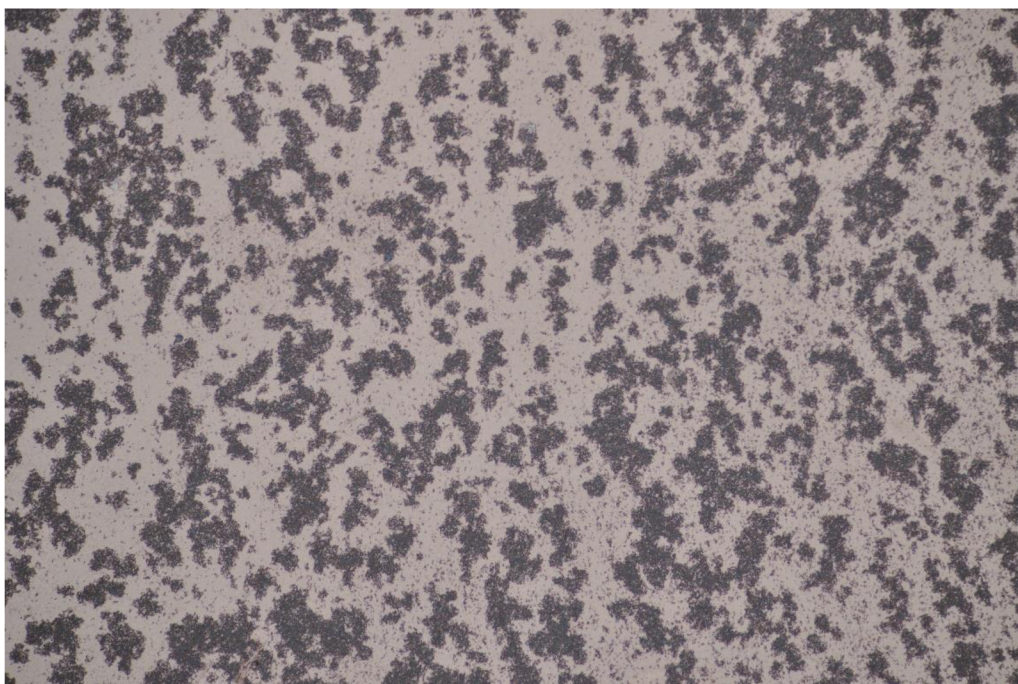


*Obr. 25: Snímek z optického mikroskopu vzorku 1:1 (SA):(TS 330 min), 10x zvětšený.*

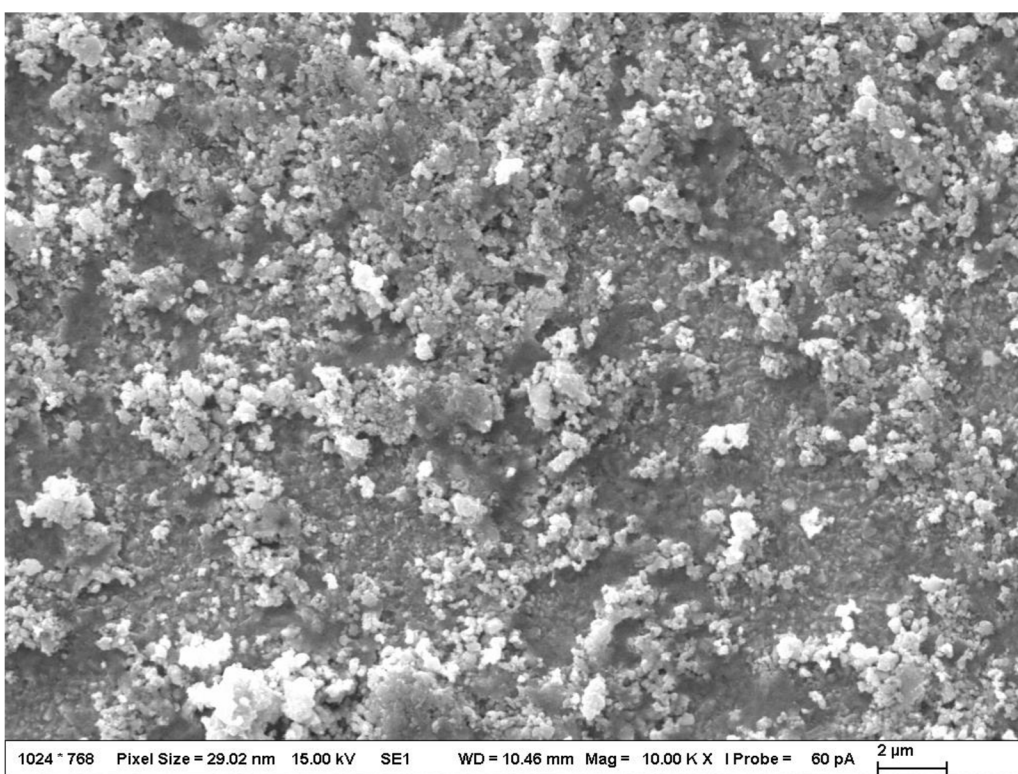


*Obr. 26: Snímek z elektronové mikroskopie vzorku 1:1 (SA):(TS 330 min), 10 000x zvětšený*

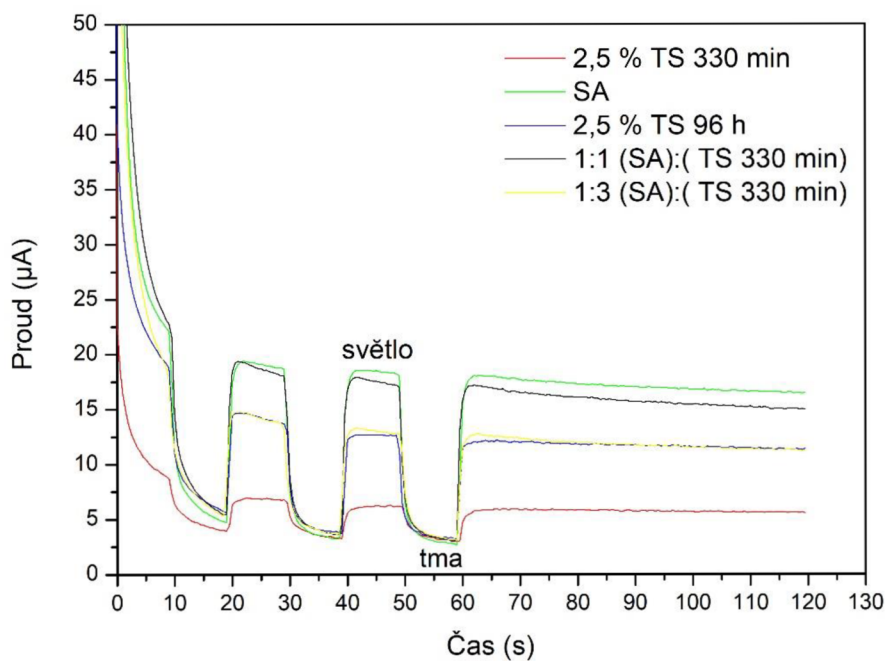




*Obr. 27: Snímek z optického mikroskopu vzorku 1:3 (SA):(TS 330 min), 10x zvětšený.*



*Obr. 28: Snímek z elektronové mikroskopie vzorku 1:3 (SA):(TS 330 min)*



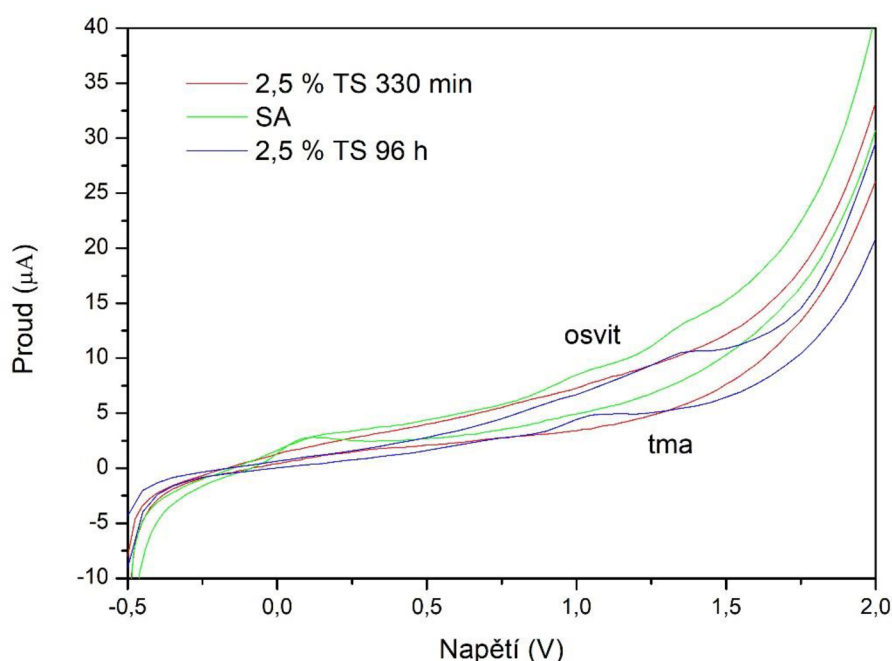
**Obr. 29:** Chronoamperometrický záznam suspenzí deponovaných spincoatingem. Střídání světelné a temnotní fáze se opakovalo v pravidelných časových intervalech 10 s. Intenzita dopadajícího záření byla  $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  v UV-A oblasti.

## 5.2 Optimalizace suspenzí pro tamponový tisk

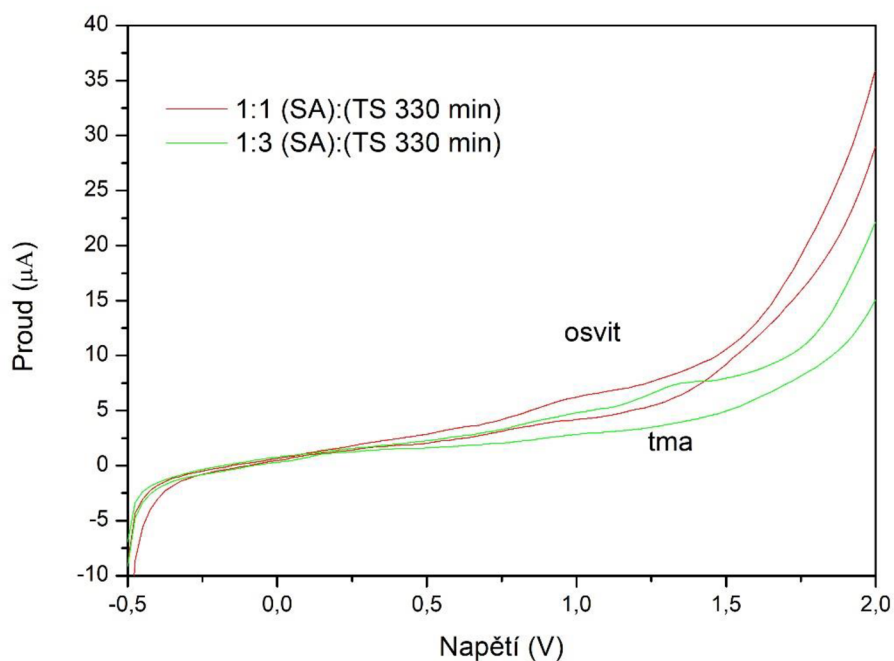
Pomocí tamponového tisku byly naneseny suspenze SA, 2,5 % hm. TS 330 min, 2,5 % hm. TS 96 h, 1:1 (SA):(TS 330 min) a 1:3 (SA):(TS 330 min), které byly charakterizovány pomocí lineární voltametrie a chronoamperometrie. Jako zdroj záření byla použita UV-A lampa Sylvania BL 350 11 W s intenzitou dopadajícího záření  $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Na **Obr. 30** a **Obr. 31** je zobrazena lineární voltametrie natištěných sensorů použitých suspenzí. Horní křivka popisuje velikost generovaného proudu při ozařování sensoru (světelná fáze), spodní křivka vyjadřuje velikost proudu při stínění vzorku (temnostní fáze). Největší nárůst fotoproud dosahuje sensor použité suspenze 2,5 % TS 96 h, v rozsahu napětí 0–1,75 V stoupal při osvětlení až na hodnotu  $13 \mu\text{A}$ , poté následoval prudký nárůst fotoproudu do hodnot  $29,3 \mu\text{A}$ .

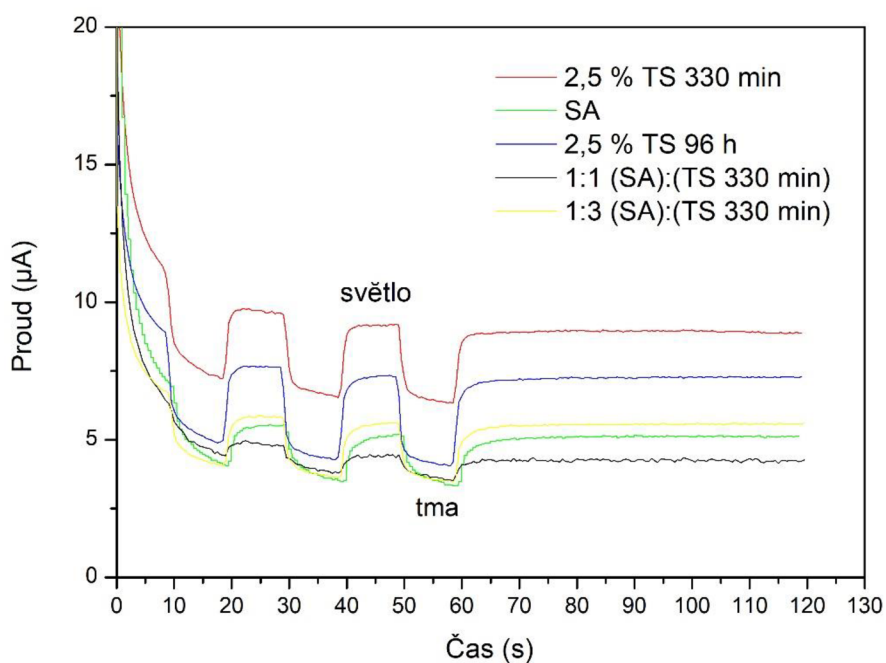
Na **Obr. 32**–**Obr. 41** je znázorněn chronoamperometrický záznam vzorku při osvětlení záření s vybranými vlnovými délkami za konstantního napětí 1,5 V. Všechny vrstvy poskytují stabilní fotoproudové odezvy. Hodnoty fotoproudu byly získány v čase 80 s, poté se od této hodnoty odečetla velikost temnostního proudu v čase 55 s. Suspenze 2,5 % TS 96 h měla odezvu na fotoproud  $3,26 \mu\text{A}$ , u suspenze 2,5 % TS 330 min byla velikost fotoproudu  $2,57 \mu\text{A}$ , u suspenze SA byla velikost fotoproudu  $1,49 \mu\text{A}$ , u suspenze 1:1 (SA):(TS 330 min) byla velikost fotoproudu  $0,72 \mu\text{A}$ , u suspenze 1:3 (SA):(TS 330 min) byla velikost fotoproudu  $2,07 \mu\text{A}$ . Velikostí generovaných fotoproudů se od spinovaných vrstev liší, protože u tamponového tisku kvalitu vrstvy charakterizují i přenosové vlastnosti použitého inkoustu (viskozita, těkavost složek). Jako nejvhodnější prekurzor pro zhotovování  $\text{WO}_3$  sensorů pomocí tamponového tisku byla zvolena suspenze TS 96 h.



**Obr. 30:** Lineární voltametrie suspenzí 2,5 % TS 330 min, SA a 2,5 % TS 96 h deponovaných tamponovým tiskem, během světelné a temnostní fáze. Intenzita dopadajícího záření byla  $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  v UV-A oblasti.



**Obr. 31:** Lineární voltametrie suspenzí 1:1 (SA):(TS 330 min) a 1:3 (SA):(TS 330 min) deponovaných tamponovým tiskem, během světelné a temnostní fáze. Intenzita dopadajícího záření byla  $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  v UV-A oblasti.



**Obr. 32:** Chronoamperometrie suspenzí 2,5 % TS 330 min, SA, 2,5 % TS 96 h, 1:1 (SA):(TS 330 min) a 1:3 (SA):(TS 330 min). Střídání světelné a temnostní fáze se opakovalo v pravidelných časových intervalech 10 s. Intenzita dopadajícího záření byla  $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  v UV-A oblasti.

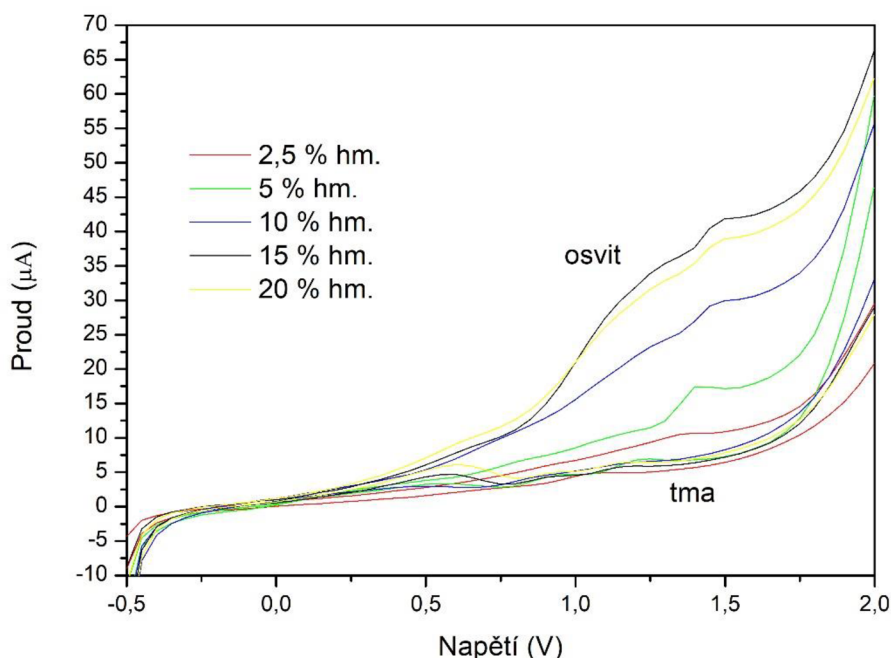


### 5.3 Optimalizace suspenze TS 96 h

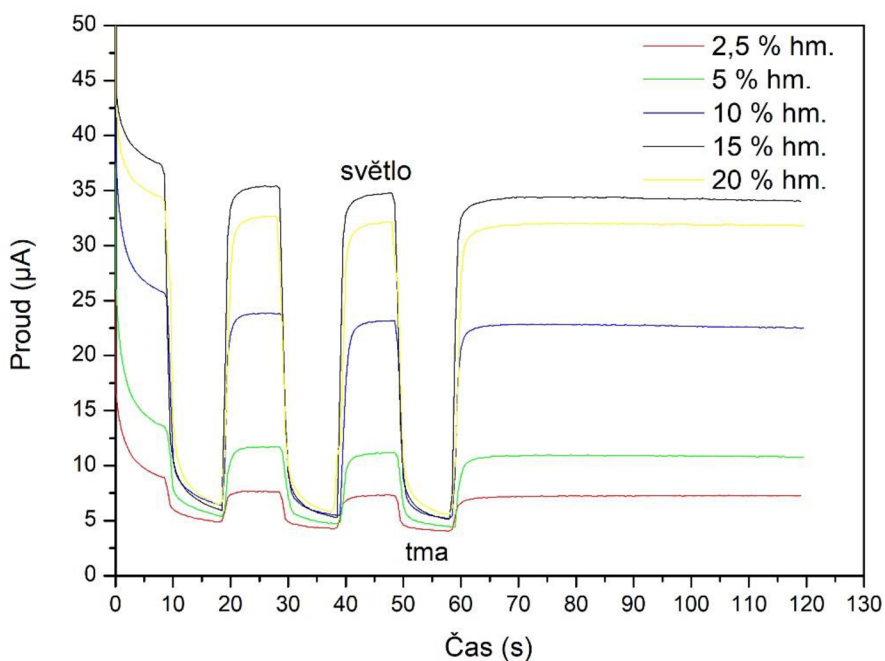
Suspenze TS 96 h v hmotnostních koncentracích 2,5 %, 5 %, 10 %, 15 % a 20 %  $\text{WO}_3$  byla nanášena pomocí techniky tamponového tisku ve třech vrstvách. Zhotovené senzory byly proměřeny pomocí lineární voltametrie a chronoamperometrie. Jako zdroj záření byla použita UV-A lampa Sylvania BL 350 11 W s intenzitou dopadajícího záření  $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Na **Obr. 33** je zobrazena lineární voltametrie natištěných sensorů při různé koncentraci použité suspenze TS 96 h. Horní křivka popisuje velikost generovaného proudu při ozařování sensoru (světelná fáze), spodní křivka vyjadřuje velikost proudu při stínění vzorku (temnostní fáze). Největší nárůst fotoproudu dosahuje senzor při 15 % hm. původní suspenze, v rozsahu napětí 0–1,75 V stoupal při osvětlení až na hodnotu  $44,4 \mu\text{A}$ , poté následoval prudký nárůst fotoproudu do hodnot  $72,5 \mu\text{A}$ .

Na **Obr. 34** je znázorněn chronoamperometrický záznam natištěných sensorů při různé koncentraci použité suspenze TS 96 h, za konstantního napětí 1,5 V. Hodnoty fotoproudu byly získány v čase 80 s, poté se od této hodnoty odečetla velikost temnostního proudu v čase 55 s. Vzorek s koncentrací 15 % měl odezvu na fotoproud  $28,69 \mu\text{A}$ , u koncentrace 20 % byla velikost fotoproudu  $26,4 \mu\text{A}$ , u koncentrace 10 % byla velikost fotoproudu  $17,3 \mu\text{A}$ , u koncentrace 5 % byla velikost fotoproudu  $5,37 \mu\text{A}$  a u koncentrace 2,5 % byla velikost fotoproudu  $2,8 \mu\text{A}$ . S rostoucí koncentrací suspenze rostla velikost generovaného fotoproudu až do 15 % hm. suspenze TS 96 h, při postupném nárůstu koncentrace se bude zvyšovat počet aktivních částic ve vrstvě. Avšak 20 % suspenze měla nižší odezvu na fotoproud než 15 % suspenze, což může být zapříčiněno horšími přenosovými vlastnostmi suspenze během tisku.



**Obr. 33:** Lineární voltametrie vzorků TS 96 h při různé hmotnostní koncentraci  $\text{WO}_3$ , během světelné a temnostní fáze. Intenzita dopadajícího záření byla  $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  v UV-A oblasti.



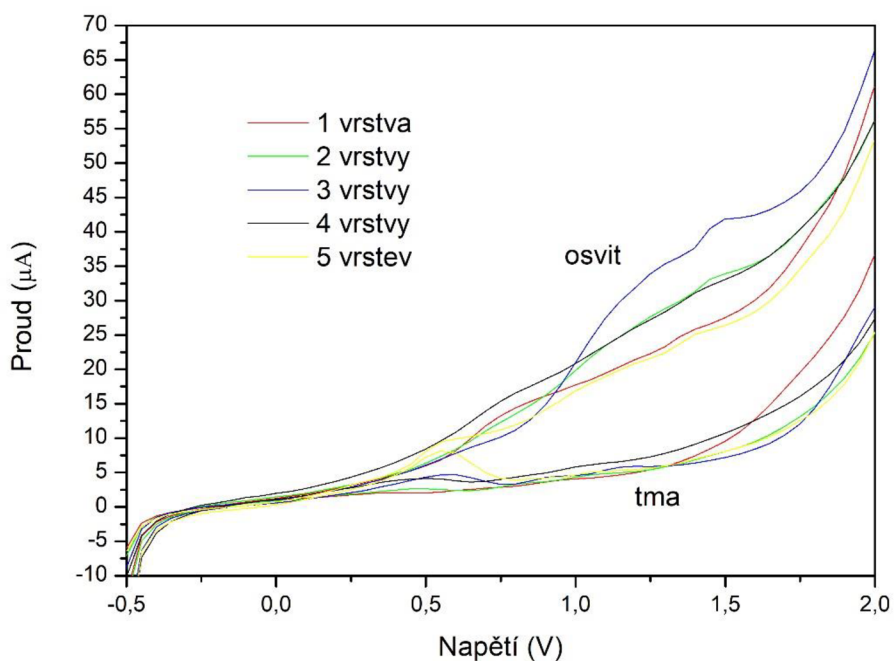
**Obr. 34:** Chronoamperometrie vzorku TS 96 h při různé hmotnostní koncentraci  $WO_3$ . Střídání světelné a temnostní fáze se opakovalo v pravidelných časových intervalech 10 s. Intenzita dopadajícího záření byla  $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  v UV-A oblasti.

15 % hm. suspenze TS 96 h byla nanášena v jedné (1L), dvěma (2L), třech (3L), čtyřech (4L) a pěti (5L) vrstvami pomocí tamponového tisku. Takto vytvořené senzory byly charakterizovány lineární voltametrií a chronoamperometrií. Jako zdroj záření byla použita UV-A lampa Sylvania BL 350 11 W s intenzitou dopadajícího záření  $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$

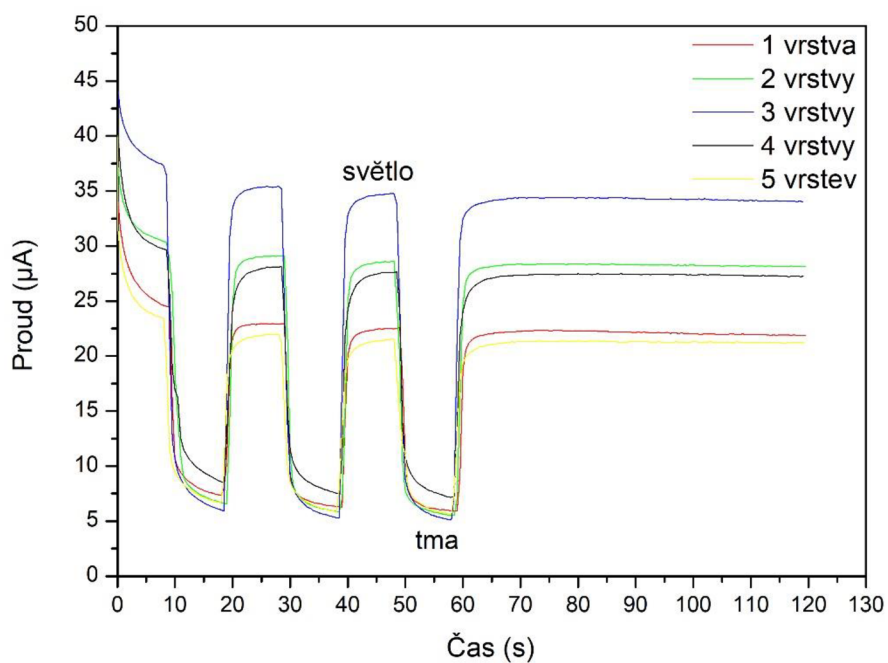
Na **Obr. 35** je zobrazena lineární voltametrie natištěných senzorů při různém počtu vrstev. Horní křivka popisuje velikost generovaného proudu při ozařování senzoru (světelná fáze), spodní křivka vyjadřuje velikost proudu při stínění vzorku (temnostní fáze). Velikost generovaného fotoproudu roste s počtem vrstev pro 1L, 2L a 3L 15 % TS 96 h, poté nastává postupný pokles generovaných fotoproudů pro senzory 4L a 5L 15 % TS 96 h. Tento trend potvrzuje záznam z chronoamperometrického měření **Obr. 36**, při konstantním napětí 1,5 V, i závislost velikosti proudu na počtu vrstev **Obr. 37**.

Pokles fotoproudu u senzorů s větším počtem vrstev může být zapříčiněn několika důvody. Vrstvy mají určitou porozitu, kdy nanášením dalších vrstev dochází k zalití pórů. Nanášený elektrolyt se pak nedostává do nejspodnějších částí  $WO_3$  aktivní vrstvy což má negativní dopad na velikost generovaného fotoproudu. Jelikož jsou použity černé uhlíkové elektrody, tak dochází k osvětlení vrstvy pouze z jedné strany, při větším počtu vrstev nedojde k prosvitu aktivní vrstvy, bude osvětlena a zaktivována jen ta nejsvrchnější část. U tlustších vrstev bude také elektronům trvat delší dobu dostat se k uhlíkovým elektrodám z povrchu aktivní vrstvy.

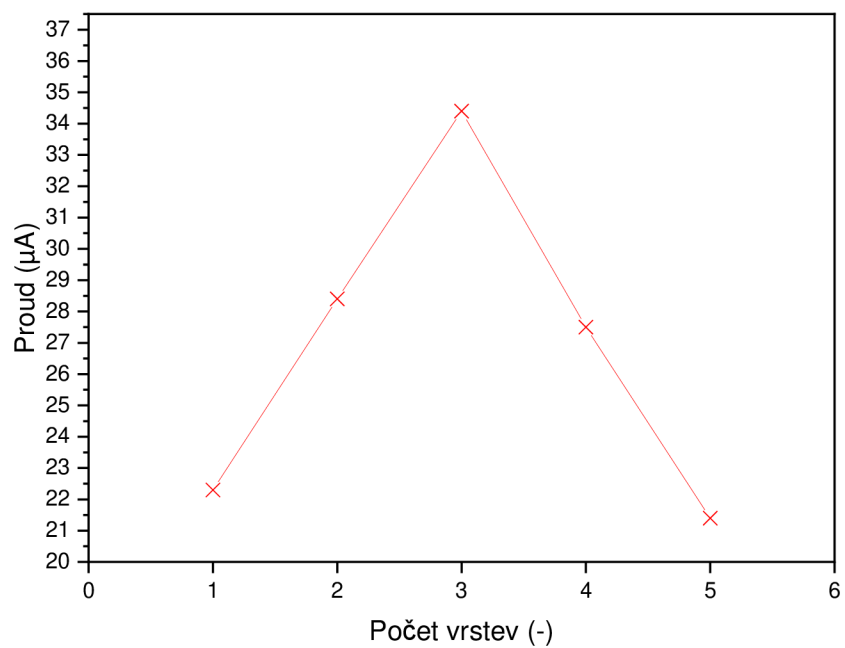




**Obr. 35:** Lineární voltametrie vzorku 15 % TS 96 h při různém počtu vrstev, během světelné a temnostní fáze. Intenzita dopadajícího záření byla  $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  v UV-A oblasti<sup>2</sup>.



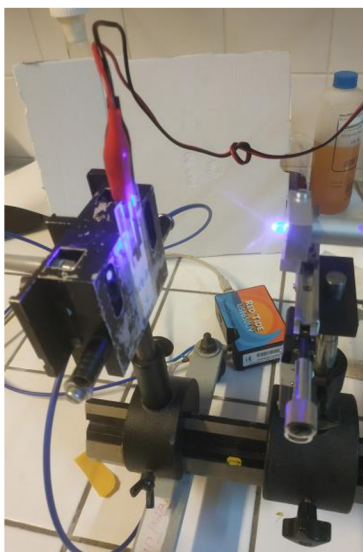
**Obr. 36:** Chronoamperometrie vzorku 15 % TS 96 h při různém počtu vrstev. Střídání světelné a temnostní fáze se opakovalo v pravidelných časových intervalech 10 s. Intenzita dopadajícího záření byla  $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  v UV-A oblasti.



**Obr. 37:** Znárodnění závislosti proudu na počtu vrstev vycházející z **Obr. 36**. Velikosti proudů byly odečítány v čase 80 s.

### 5.3 Charakterizace senzoru při různé vlnové délce ozáření

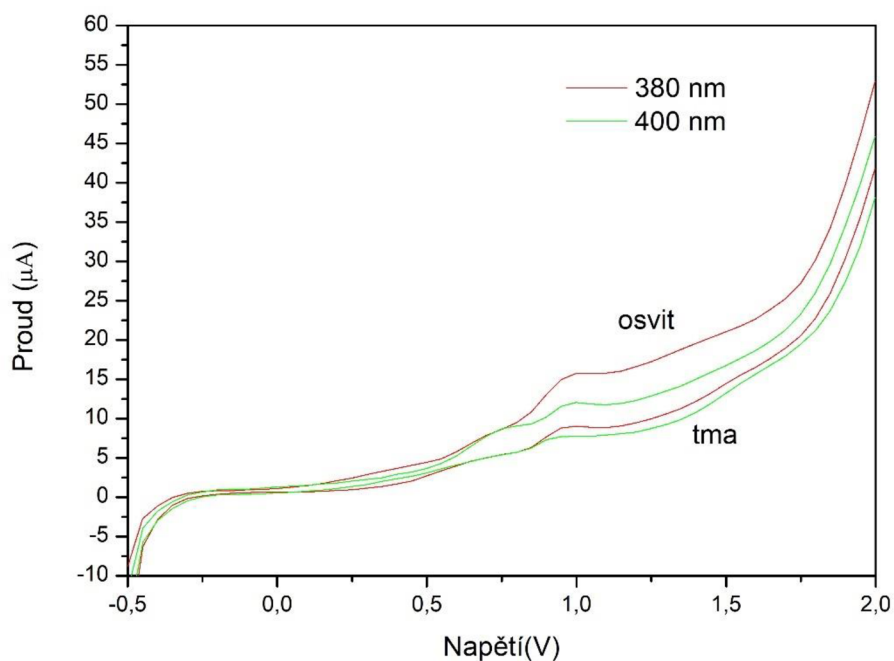
Senzor 3L 15 % TS 96 h byl proměřen pomocí lineární voltametrie a chronoamperometrie při vlnových délkách modré oblasti viditelného spektra dopadajícího záření. Jako zdroj záření byly použity světelné diody s emisí vlnových délek 380 nm, 400 nm, 420 nm a 440 nm. Intenzita dopadajícího záření se pohybovala v rozmezí  $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Intenzita byla měřena vláknovým spektrometrem ReD Tide USB650UV a programem OceanViewpre, spektrometr byl zkalibrován pomocí Ocean Optics DH-3 UV-VIS-NIR light source (**Obr. 38**). Spektrometr byl nastaven na rozsah vlnových délek od 350 nm do 480 nm. Konstantní intenzity ozáření bylo docíleno posouváním zdroje záření vůči měřenému vzorku.



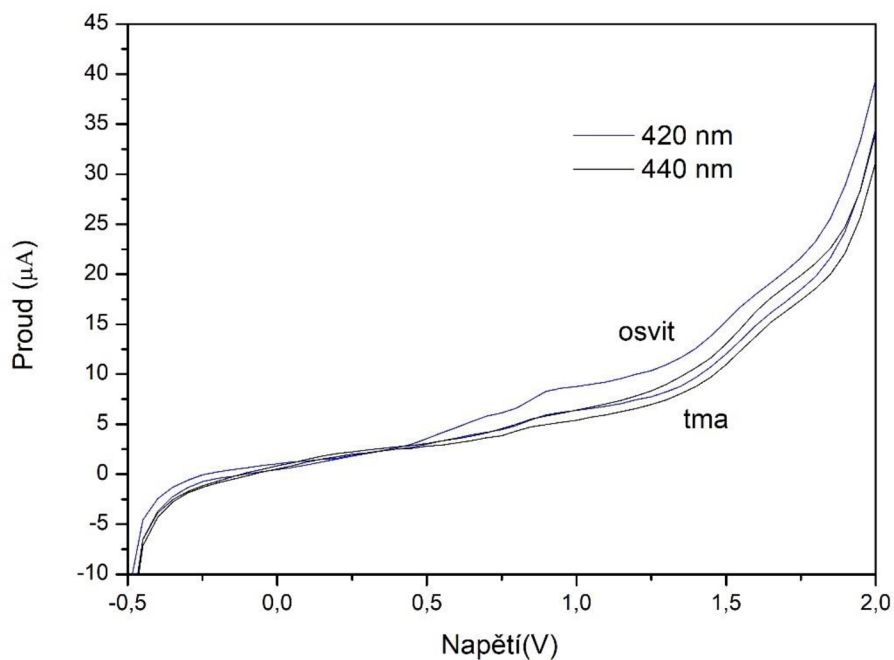
**Obr. 38:** Použitá aparatura.

Na **Obr. 39** a **Obr. 40** je zobrazena lineární voltametrie citlivosti senzoru na vybrané vlnové délky části viditelného spektra. Horní křivka popisuje velikost generovaného proudu při ozařování senzoru (světelná fáze), spodní křivka vyjadřuje velikost proudu při stínění vzorku (temnostní fáze). Senzor vykazoval odezvu na fotoproud při všech zvolených vlnových délkách, avšak s rostoucí vlnovou délkou dopadajícího záření, klesala velikost generovaného fotoproudu. Největší nárůst fotoproudu dosahuje senzor ozářen záření o vlnové délce 380nm, v rozsahu napětí 0–1,75 V stoupal při osvětlení až na hodnotu  $27,1 \mu\text{A}$ , poté následoval prudký nárůst fotoproudu do hodnot  $52,8 \mu\text{A}$ .

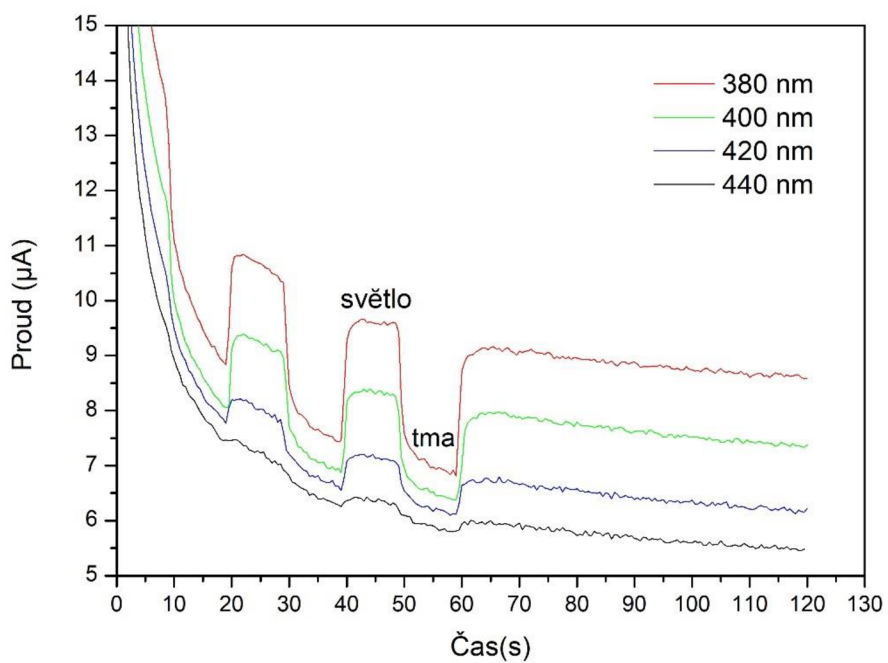
Na **Obr. 41** je znázorněn chronoamperometrický záznam vzorku při osvětlení záření s vybranými vlnovými délkami za konstantního napětí 1,5 V. Hodnoty fotoproudu byly získány v čase 80 s, poté se od této hodnoty odečetla velikost temnostního proudu v čase 55 s. Vzorek ozařován 380 nm měl odezvu na fotoproud  $2,29 \mu\text{A}$ , při osvětlení 400 nm byla velikost fotoproudu  $1,33 \mu\text{A}$ , při osvětlení 420 nm byla velikost fotoproudu  $0,6 \mu\text{A}$  a při osvětlení 440 nm byla velikost fotoproudu  $0,2 \mu\text{A}$ . Hodnoty fotoproudu jsou velmi nízké, což může být způsobeno malou intenzitou dopadajícího záření, a také malou energií tohoto záření, která se může blížit šířce zakázaného pásu použitého oxidu wolframového.



**Obr. 39:** Lineární voltametrie vzorku 3L 15 % TS 96 h při dopadu záření o vlnové délce 380 nm a 400 nm, během světelné a temnostní fáze. Intenzita dopadajícího záření byla  $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ .



**Obr. 40:** Lineární voltametrie vzorku 3L 15 % TS 96 h při dopadu záření o vlnové délce 420 nm a 440 nm, během světelné a temnostní fáze. Intenzita dopadajícího záření byla  $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ .



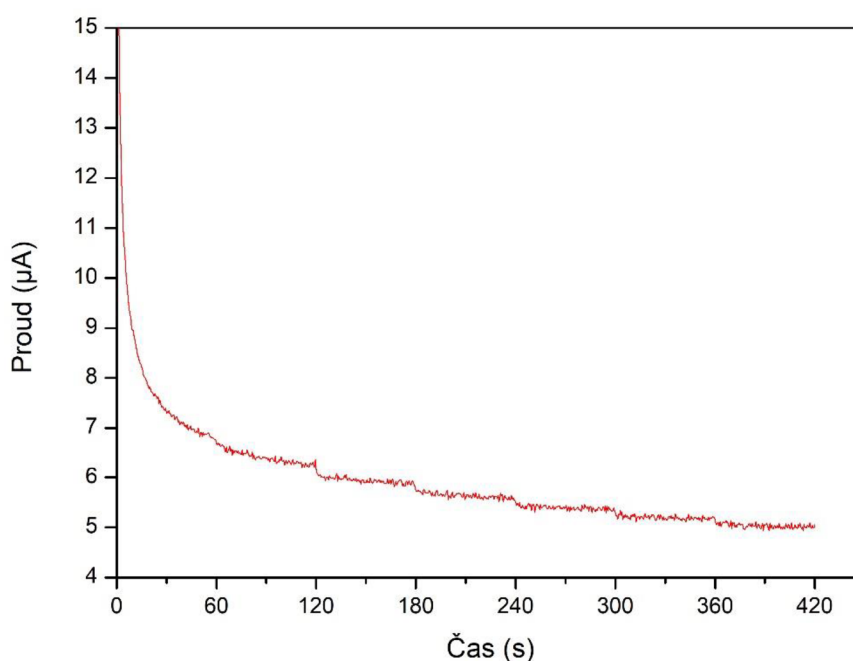
**Obr. 41:** Chronoamperometrie vzorku 3L 15 % TS 96 h při dopadu záření o vlnové délce 380 nm, 400 nm, 420 nm a 440 nm. Střídání světelné a temnotní fáze se opakovalo v pravidelných časových intervalech 10 s. Intenzita dopadajícího záření byla  $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ .

## 5.4 Kalibrace senzoru

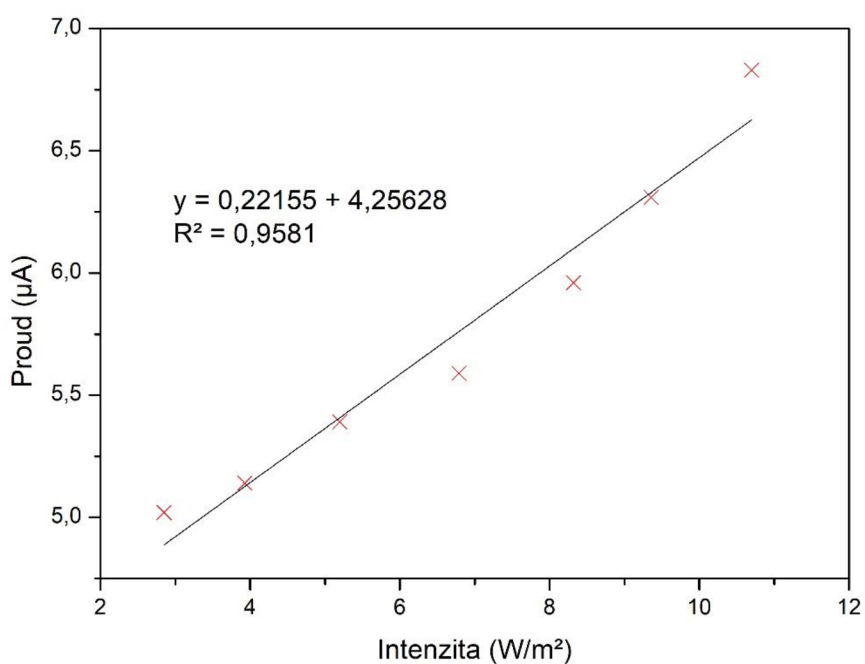
U senzoru 3L 15 % TS 96 h bylo provedeno chronoamperometrické měření při konstantním napětí 1,5 V a s postupně klesající intenzitou dopadajícího záření. Byly zvoleny LED zdroje s vlnovou délkou 380 nm a 400 nm. Intenzita byla měřena vláknovým spektrometrem ReD Tide USB650UV a programu OceanViewpre, spektrometr byl zkalibrován pomocí Ocean Optics DH-3 UV-VIS-NIR light source. Spektrometr byl nastaven na rozsah vlnových délek od 350 nm do 480 nm.

Intenzita záření LED 380 nm se pohybovala od 10,7 do 2,85 W·m<sup>-2</sup>. Intenzita byla pokaždé změněna po jedné minutě měření, a to oddálením zdroje záření od měřeného senzoru. Z chronoamperometrické závislosti **Obr. 42** bylo možné sestavit graf velikosti proudu na intenzitě dopadajícího záření **Obr. 43** tzn, kalibraci senzoru při vlnové délce 380 nm dopadajícího záření.

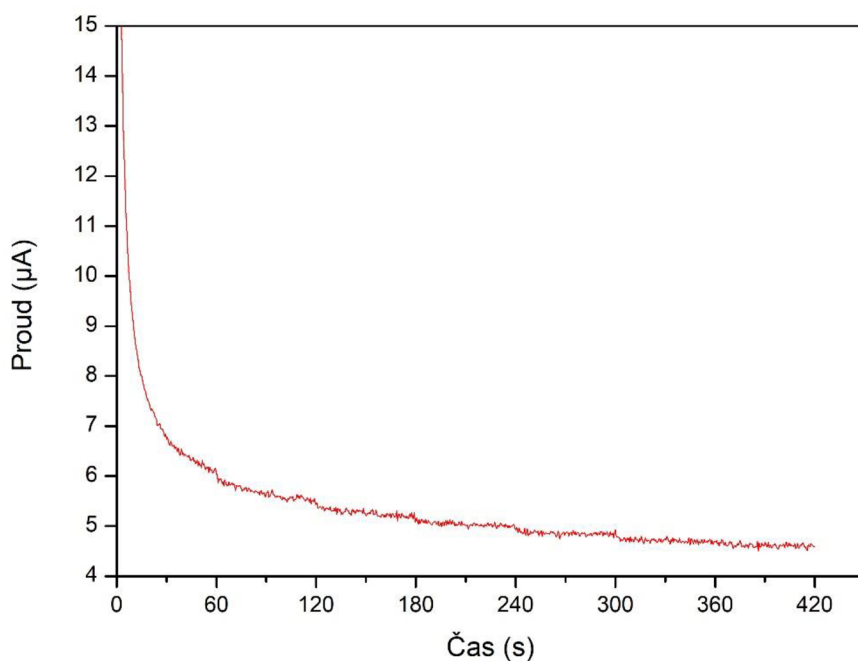
Pro zdroj záření LED 400 nm se intenzita pohybovala od 10,2 do 3,97 W·m<sup>-2</sup>. Chronoamperometrický záznam **Obr. 44** a kalibrace **Obr. 45** se sestavila stejným způsobem jako pro senzor ozařovaný LED 380 nm. V obou případech (**Obr. 43**, **Obr. 45**) s rostoucí intenzitou záření pro vlnové délky 380 nm a 400 nm velikost generovaného proudu lineárně roste, což je vhodné pro senzorické aplikace v modré oblasti spektra.



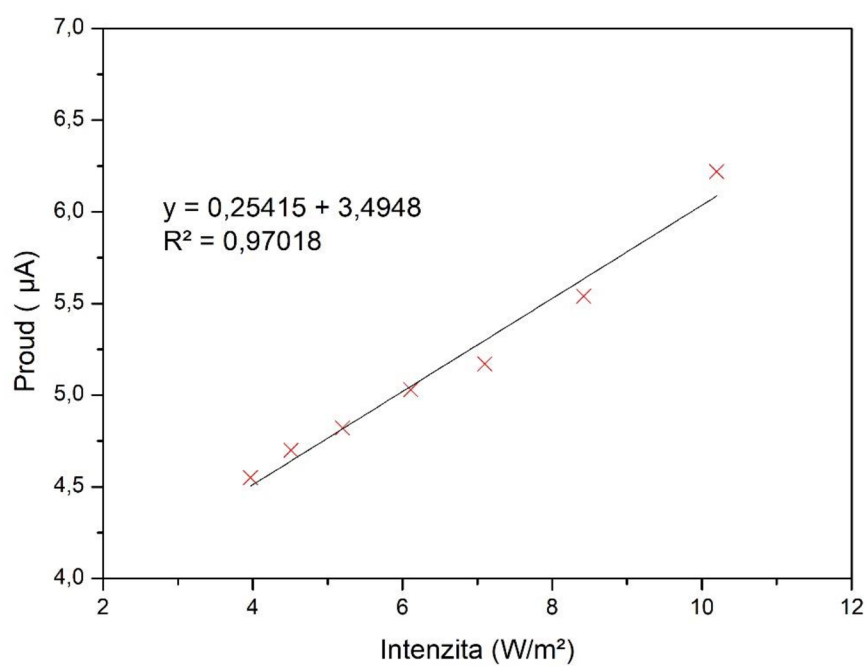
**Obr. 42:** Chronoamperometrická závislost vzorku 3L 15 % TS 96 h. Zdroj záření LED o vlnové délce 380 nm, intenzita dopadajícího záření se pohybovala v rozmezí 10,7–2,85 W/m<sup>2</sup>. Měřeno za konstantního napětí 1,5 V.



**Obr. 43:** Kalibrační závislost proudu na jednotlivých intenzitách dopadajícího záření vycházející z **Obr. 42**. Vzorek 3L 15 % TS 96 h. Zdroj záření LED o vlnové délce 380 nm.



**Obr. 44:** Chronoamperometrická závislost vzorku 3L 15 % TS 96 h. Zdroj záření LED o vlnové délce 400 nm, intenzita dopadajícího záření se pohybovala v rozmezí 10,2–3,97 W/m<sup>2</sup>. Měřeno za konstantního napětí 1,5 V.



**Obr. 45:** Kalibrační závislost proudu na jednotlivých intenzitách dopadajícího záření vycházející z **Obr. 44**. Vzorek 3L 15 % TS 96 h. Zdroj záření LED o vlnové délce 400 nm.



## 6 ZÁVĚR

Zhruba první polovina téhle diplomové práce shrnuje poznání o senzorických aplikací oxidu wolframového. Dále byly charakterizovány kapalné suspenze po jejich využití jako WO<sub>3</sub> fotoaktivní vrstvy fotoelektrochemických článků. Byly připraveny planární fotoelektrochemické články technikami tamponového tisku a sítotisku a proměřeny jejich vlastnosti při ozařování světla v modré oblasti viditelného spektra.

Pro charakterizaci kapalných prekurzorů byly použity suspenze: 2,5 % hm. WO<sub>3</sub> v 2-propanolu (Sigma Aldrich), 20 % hm. WO<sub>3</sub> v isobutanolu mleto 330 minut a 96 hodin, bimodální směs suspenzí 2,5 % hm. WO<sub>3</sub> v 2-propanolu (Sigma Aldrich) a 2,5 % hm. WO<sub>3</sub> v isobutanolu mleto 330 min v poměrech 1:1 (SA):(TS 330 min) a 1:3 (SA):(TS 330 min). Ze snímku pořízených pomocí elektronového mikroskopu vyplývá, že stupeň pokrytí substrátu aktivní vrstvou oxidu wolframového určuje velikost generovaného fotoproudu. Dále bylo zjištěno, že s delší dobou mletí se zmenšuje velikost částic v suspenzi 20 % hm. WO<sub>3</sub> v isobutanolu. Vytvořením bimodální směsi dojde k agregaci částic za vytvoření větších celků.

Při realizaci senzoru citlivého na modré světlo byla zvolena planární konfigurace s uhlíkovými elektrodami, fotoaktivní vrstvou z oxidu wolframového a gelovým elektrolytem. Jako nejvhodnější prekurzor pro zhotovování senzoru pomocí tamponového tisku se jevila suspenze 15 % hm. WO<sub>3</sub> v isobutanolu, mleto 96 hodin. Největší nárůst fotoproudu byl pak zaznamenán při pokrytí uhlíkových elektrod třemi vrstvami této suspenze. Při konstantním napětí 1,5 V a ozáření UV-A lampou o intenzitě 40 W·m<sup>-2</sup> dosahoval senzor stabilních fotoproudů 28.69 μA.

Tento senzor byl pak proměřen při ozáření pomocí LED zdroje vybranými vlnovými délkami 380 nm, 400 nm, 420 nm a 440 nm. Senzor vykazoval odezvu na fotoproud při všech zvolených vlnových délkách, avšak s rostoucí vlnovou délkou dopadajícího záření, klesala velikost generovaného fotoproudu. Také hodnoty byly relativně nízké, což může být zapříčiněno malou intenzitou dopadajícího záření, a také malou energií tohoto záření, která se může blížit šířce zakázaného pásu použitého oxidu wolframového. Senzor byl zkalibrován při dopadajícím záření o vlnových délkách 380 nm a 400 nm. Při kalibraci bylo zjištěno, že s rostoucí intenzitou dopadajícího záření velikost generovaného proudu lineárně roste, což je žádoucí pro senzorické aplikace v modré oblasti spektra.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PEKAŘ, Miloslav. Fyzikální chemie a fotochemie: [praktikum]. 1. Brno: Vysoké učení technické, 2003. ISBN 80-214-2470-2.
- [2] HALLIDAY, David, Robert RESNICK, Jearl WALKER a Petr DUB. Fyzika. Svazek 2. 2. přeprac. vyd. Brno: VUTIUM, 2013. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [3] KUMAR, Kundan a Anirban CHOWDHURY. Use of Novel Nanostructured Photocatalysts for the Environmental Sustainability of Wastewater Treatments. Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. Elsevier, 2020, 2020, 1, 949-964. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11149-X. ISBN 9780128131961.
- [4] UMUKORO, Eseoghene H., Moses G. PELEYEJU, Jane C. NGILA a Omotayo A. AROTIBA. Towards wastewater treatment: Photo-assisted electrochemical degradation of 2-nitrophenol and orange II dye at a tungsten trioxide-exfoliated graphite composite electrode. Chemical Engineering Journal [online]. 2017, 317, 290-301 [cit. 2020-05-21]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.084. ISSN 13858947.
- [5] PATNAIK, Pradyot. Handbook of inorganic chemicals. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-704-9439-8.
- [6] HUANG, Zhen-Feng, Jiajia SONG, Lun PAN, Xiangwen ZHANG, Li WANG a Ji-Jun ZOU. Tungsten Oxides for Photocatalysis, Electrochemistry, and Phototherapy. Advanced Materials. 2015, 27(36), 5309-5327. DOI: 10.1002/adma.201501217. ISSN 09359648.
- [7] KAPLANOVÁ, Marie. Moderní polygrafie. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-802-5442-302.
- [8] VOO, Richard, M MARIATTI a LC SIM. Properties of epoxy nanocomposite thin films prepared by spin coating technique. 2011, 27(4), 331-346. DOI: 10.1177/8756087911419745. ISSN 8756-0879.
- [9] MISHRA, Abhilasha, Neha BHATT a A.K. BAJPAI. Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications. Nanomaterials-Based Coatings. Elsevier, 2019, 2019, , 397-424. DOI: 10.1016/B978-0-12-815884-5.00012-0. ISBN 9780128158845.
- [10] BODENSTEIN, Christina, Hans SAUER, Felipe FERNANDES a Dörsam EDGAR. Assessing and improving edge roughness in pad-printing by using outlines in a one-step exposure process for the printing form. JOURNAL OF PRINT AND MEDIA TECHNOLOGY RESEARCH. 2019, 8(1). DOI: 10.14622/JPMTR-1903.

- [11] RENEDO, O. Domínguez, M.A. ALONSO-LOMILLO a M.J. Arcos MARTÍNEZ. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta*. 2007, 73(2), 202-219. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.03.050. ISSN 00399140.
- [12] ZHU, Wenyu, Faqian SUN, Ronn GOEI a Yan ZHOU. Facile fabrication of RGO-WO<sub>3</sub> composites for effective visible light photocatalytic degradation of sulfamethoxazole. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 207, 93-102. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.02.012. ISSN 09263373.
- [13] LIU, Canjun, Yahui YANG, Jie LI, Shu CHEN, Wenzhang LI a Xinde TANG. An in situ transformation approach for fabrication of BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunction photoanode with high photoelectrochemical activity. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 326, 603-611. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.179. ISSN 13858947.
- [14] ZHANG, Chao, Abdelhamid BOUDIBA, Carla BITTENCOURT, Rony SNYDERS, Marie.-Georges OLIVIER a Marc DEBLIQUY. Visible Light Activated Tungsten Oxide Sensors for NO<sub>2</sub> Detection at Room Temperature. *Procedia Engineering*. 2012, 47, 116-119. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.09.098. ISSN 18777058.
- [15] WANG, Yating, Jinqing CAI, Moqing WU, et al. Rational construction of oxygen vacancies onto tungsten trioxide to improve visible light photocatalytic water oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 239, 398-407. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.08.029. ISSN 09263373.
- [16] JUN, Junho, Suheol JU, Sungjin MOON, Soomin SON, Daihong HUH, Yuting LIU, Kwan KIM a Heon LEE. The optimization of surface morphology of Au nanoparticles on WO<sub>3</sub> nanoflakes for plasmonic photoanode. *Nanotechnology*. 2020, 31(20). DOI: 10.1088/1361-6528/ab70cf. ISSN 0957-4484.
- [17] WEI, Jing, Xiuling JIAO, Ting WANG a Dairong CHEN. The fast and reversible intrinsic photochromic response of hydrated tungsten oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, 3(29), 7597-7603. DOI: 10.1039/C5TC01350J. ISSN 2050-7526.
- [18] WEI, Jing, Xiuling JIAO, Ting WANG a Dairong CHEN. Electrospun Photochromic Hybrid Membranes for Flexible Rewritable Media. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, 8(43), 29713-29720. DOI: 10.1021/acsami.6b10620. ISSN 1944-8244.
- [19] Optical Profilometry. *Nanoscience Instruments* [online]. Nanoscience Instruments, c2020 [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/>
- [20] FORD, Brian J. a Robert R. SHANNON. Microscope. *Encyclopaedia Britannica* [online]. c2020 [cit. 2020-04-23]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/microscope>

- [21] M. W. Davidson and M. Abramowitz, "Optical Microscopy," Encyclopedia of Imaging Science and Technology, J. P. Hornak, editor, Wiley, NY, ISBN 0-471-33276-3, 1121-1156, 2002.
- [22] WHITEHOUSE, D J. Surface metrology. Measurement Science and Technology. 1997, 8(9), 955-972. DOI: 10.1088/0957-0233/8/9/002. ISSN 0957-0233.
- [23] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací. In: Společná laboratoř optiky [online]. [cit. 2020-05-19]. Dostupné z: [http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El\\_mikr/El\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html)
- [24] SCHOLZ, F. a A. M. BOND. Electroanalytical methods: guide to experiments and applications. . New York: Springer, c2010. ISBN 978-3-642-02914-1.
- [25] PAPÁK, Jiří. Příprava a vlastnosti vrstev oxidu wolframového zhotovených z koloidních disperzí. Brno, 2018. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
- [26] SAŇÁK, Tomáš. *Fotokatalytické vrstvy oxidu wolframového připravené materiálovým tiskem* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-05-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123953>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.
- [27] ČERNA, Marcela, Petr DZIK a Michal VESELÝ. Influence of Initiator and Plasticizer on Photochemical Cross-linking of Methacrylated Poly(vinyl alcohol). Journal of Photopolymer Science and Technology. 2012, 25(4), 415-426. DOI: 10.2494/photopolymer.25.415. ISSN 0914-9244.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

WO <sub>3</sub>	oxid wolframový
vb	valenční pás
cb	vodivostní pás
E <sub>g</sub>	energie zakázaného pásu
hν	energie dopadajícího záření
e <sup>-</sup>	elektron
h <sup>+</sup>	díra
WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	tungstit
WO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	meymacit
CaWO <sub>4</sub>	scheelit
(Fe, Mn) WO <sub>4</sub>	wolframit
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	kyselina wolframová
NH <sub>4</sub> OH	hydroxid amonný
5 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O·12WO <sub>3</sub> ·11H <sub>2</sub> O	parawolfram amonný
PET	polyester
PA	polyamid
SMX	sulfamethoxazolu
BiVO <sub>4</sub>	vanadičnan bismutitý
EG	exfoliovaný grafit
PVP	polyvinylpyrrolidon
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SA	2,5% hm. WO <sub>3</sub> v 2-propanolu (Sigma Aldrich)
TS 330 min	20% WO <sub>3</sub> v isobutanolu mleto 330 minut
TS 96 h	20% WO <sub>3</sub> v isobutanolu mleto 96 hodin
PVA	polyvinylalkohol
GMA	glycidylmethakrylát
mPVA	modifikovaný polyvinylalkohol o methakrylové skupiny
FTO	fluorem dopovaný oxid ciničitý