



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

TIŠTĚNÉ FOTOELEKTROCHEMICKÉ UV SENZORY

PRINTED PHOTOELECTROCHEMICAL UV SENSOR

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kateřina Vrbková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1180/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Kateřina Vrbková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Tištěné fotoelektrochemické UV senzory

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o polovodičových UV senzorech.
2. Pomocí technik materiálového tisku zhotovte TiO₂ fotoanody.
3. Navrhněte a optimalizujte elektrolytovou vrstvu.
4. Prostudujte fotoelektrochemické vlastnosti vytvořeného UV senzoru.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

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

Kateřina Vrbková
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce pojednává o senzorech, určených k detekci ultrafialového záření. Možnosti konstrukce UV senzorů je celá řada. Vždy je však jako citlivá složka užitá polovodičová součástka. Nejběžnějším materiálem pro tento účel je oxid titaničitý. V elektronice je užíván převážně díky svým vhodným fyzikálním a chemickým vlastnostem a dobré chemické stabilitě. Hlavním cílem práce je příprava fotoelektrochemického článku a zhotovení gelového elektrolytu, který uzavře elektrický obvod katody a anody a umožní tak volný průchod elektronů. Pro představu o výrobě takového senzoru je v teoretické části věnována konkrétním metodám celá kapitola, včetně elektrochemické metody, na které je založen náš senzor.

ABSTRACT

This paper deals with the sensors, designed for ultraviolet light detection. There are many options in UV sensors construction. But in any case, there is a semiconductor used as a sensitive component. The most common photocatalyst is titanium dioxide. In electronic it is mainly used due to its suitable physical and chemical properties and good chemical stability. The aim of the work is preparation of gel electrolyte, which can close the electrical circuit between cathodic and anodic compartment and allows the passage of electrons. The hole first chapter is devoted to methods of UV sensors production, including electrochemical method on which is based our sensor.

KLÍČOVÁ SLOVA: UV senzor, polovodič, heterogenní fotokatalýza, fotoelektrochemie, materiálový tisk, gelový elektrolyt

KEY WORDS: UV sensor, semiconductor, heterogeneous photocatalysis, photoelectrochemistry, material printing, gel electrolyte

VRBKOVÁ, K. *Tištěné fotoelektrochemické UV senzory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

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:

Na tomto místě bych ráda především poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce panu doc Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za neocenitelné rady a čas na konzultace. Ráda bych také poděkovala své rodině za zázemí a podporu.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Fotokatalýza.....	8
2.2	Fotokatalytické reakce na povrchu polovodiče	8
2.3	Oxid titaničitý	9
2.3.1	Výskyt	9
2.3.2	Vlastnosti a využití.....	9
2.3.3	Fotoelektrochemické vlastnosti TiO ₂	10
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	12
3.1	Příprava UV senzorů	12
3.1.1	Shottkyho diody	12
3.1.2	Metoda GLAD.....	14
3.1.3	UV senzor Grafen – TiO ₂	15
3.2	Metoda výroby fotoelektrochemického senzoru	16
3.2.1	Elektrochemická reakce	16
3.2.2	Elektrolyt.....	17
4	CÍL PRÁCE	20
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
5.1	Použité materiály a přístroje	21
5.1.1	Chemikálie	21
5.1.2	Přístroje a příslušenství	21
5.1.3	Software	21
5.2	Příprava zásobních roztoků s glycerolem	22
5.3	Příprava modifikovaného poly(vinyl alkoholu)	22
5.4	Příprava prekursoru gelového elektrolytu	23
5.5	Výroba fotoelektrochemických článků.....	24
5.5.1	Měření se sintrovanou elektrodou v kapalném roztoku HClO ₄	24
5.5.2	Měření na sintrované elektrodě s gelovým elektrolytem	24
5.5.3	Měření na uhlíkové elektrodě s gelovým elektrolytem	24
5.6	Metody měření vrstev	25

5.6.1	Elektrochemická měření.....	25
5.6.2	Rastrovací elektronová mikroskopie.....	26
6	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	27
6.1	Studium vlivu obsahu glycerolu.....	27
6.2	Studium vlastností UV senzoru s gelovým elektrolytem.....	28
6.3	SEM charakteristika vrstvy.....	31
7	ZÁVĚR.....	32
8	POUŽITÁ LITERATURA.....	33
9	SEZNAM ZKRATEK.....	35

1 ÚVOD

V poslední době hrají UV senzory zásadní roli v širokém rozsahu civilních i vojenských aplikací. Zejména s rozvojem vojenské technologie a utajených technologií jsou UV detektory stále nepostradatelnou součástí varovných systémů. V současné době patří mezi nejužívanější detektory fotonásobiče a křemíkové fotodetektory. Tyto součástky však vyžadují nákladné filtry k zmírnění nežádoucího záření. V minulosti byly vyráběny a zkoumány UV senzory založené na polovodičích s širokou délkou zakázaného pásma jako je například ZnO, GaN nebo karbid křemíku.

Nejatraktivnějším kovem pro přípravu UV senzorů se v poslední době stal oxid titaničitý. Součástí UV senzorů nachází široké uplatnění v přeměně solární energie, uskladnění vodíku a v nápravě znečištění životního prostředí převážně díky široké energii v zakázaném pásmu při pokojové teplotě. Ta činí 3,2 eV.

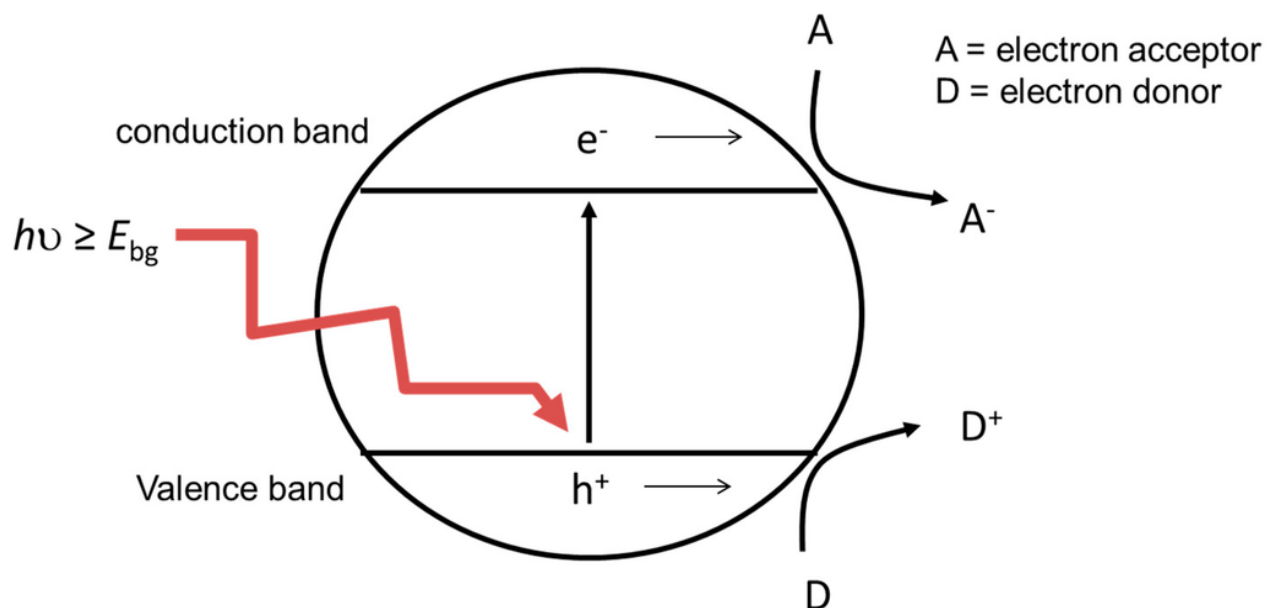
Navzdory širokým možnostem využití, které TiO₂ nabízí je jeho příprava snadná, laciná a široce dostupná. Z tohoto důvodu je možné realizovat UV senzory na bázi TiO₂ o velmi dobrých fotoelektrických vlastnostech.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Fotokatalýza

Katalýza je jev, při kterém je chemická reakce urychlována malým množstvím látky, která do chemické reakce nepřímo vstoupí a z ní odchází zase nezměněna. Pro průběh fotokatalytické reakce, probíhající na povrchu polovodiče je katalyzátor nezbytnou látkou [1].

Při fotokatalýze dochází k pohlcování světelného kvanta. Světlo s vysokou energií je užíváno k aktivaci chemických vazeb na povrchu. Vhodným fotokatalyzátorem může být například TiO_2 , WO_3 nebo ZnO . Názorné schéma fotokatalýzy je zobrazeno na Obr. 1: Mechanismus heterogenní fotokatalýzy na povrchu polovodiče .



Obr. 1: Mechanismus heterogenní fotokatalýzy na povrchu polovodiče [2].

Fotokatalytické reakce mohou probíhat mechanismem homogenní, nebo heterogenní fotokatalýzy. Dále se budeme soustředit pouze na principy heterogenní fotokatalýzy.

V heterogenní fotokatalýze je katalyzátorem polovodič a probíhá stejným mechanismem, jako heterogenní katalýza. Fotokatalýza probíhá na povrchu polovodiče. Reaktanty jsou na povrch polovodiče adsorbovány [3].

2.2 Fotokatalytické reakce na povrchu polovodiče

Jak již bylo zmíněno, fotokatalytické reakce probíhají na povrchu polovodičů. Mikročástice v polovodičové součástce nabývají jen určitých hodnot energií. Říká se, že energie je kvantována. Přípustné hodnoty energií, kterých mohou částice nabývat, nazýváme energetické hladiny. U polovodičů jsou energetické hladiny elektronů sdruženy do energetických pásů. Ostatní oblasti energií mezi energetickými pásy jsou pro částice zakázány. Pro polovodiče je hodnota zakázaného pásu menší, než 3 eV. Přechod mikročástice z jedné hladiny na druhou je možný pouze za přijetí, či odevzdání určitého kvanta energie. Mikročástice nejprve obsazují hladiny o nejnižší energii, aby energie celé soustavy byla co nejmenší. Ty, které jsou

umístěné na jiném pásu než základním, se nacházejí v excitovaném stavu. Nejnižší neobsazený pás se nazývá vodivostní. Nejvyšší zaplněný pás je pás valenční.

U polovodičů probíhá fotoelektrický jev, přesněji vnitřní fotoelektrický jev. Při fotoelektrickém jevu je elektronu předáno kvantum energie, které ho vypudí z povrchu látky. Takto uvolněný elektron je schopný po přidavku energie vést elektrický proud. Vnitřní fotoelektrický jev, probíhající u polovodičů, je specifikován uvolňováním elektronů z nitra materiálu.

Při bližším zkoumání výše popisovaných energetických hladin je valenční pás v případě polovodičů zcela zaplněný a vodivostní pás zcela prázdný. Právě díky této své elektronové struktuře a vysoké citlivosti na světlo jsou polovodiče užívány jako senzibilátory pro světlem indukované redoxní procesy. Při adsorpci fotonu o energii větší, než je energie zakázaného pásu, dochází k tvorbě páru elektron-díra.

Při absorpci fotonu dochází v polovodiči k porušení některých kovalentních vazeb. Přijetím dostatečného množství energie, potřebné k překonání zakázaného pásu, dojde k přeskočení elektronu z valenčního pásu do vodivostního. Při přeskočení elektronu tak dochází k vzniku díry. Ta má kladný náboj. Při setkání elektronu a díry dochází k zániku páru elektron-díra. Tomuto procesu se říká rekombinace. Při rekombinaci dochází k uvolnění energie. Tento typ vodivosti přísluší ale jen vlastním vodičům, polovodičům, o nulovém obsahu příměsí. V případě přítomnosti příměsí v polovodiči dochází jeho vlivem buď k děrové, nebo elektronové vodivosti. Podle typu příměsové vodivosti dále rozlišujeme polovodiče typu N a P.

Fotogenerované díry, které jsou přítomny ve valenčním pásu, mohou vystupovat jako oxidanty. Elektrony, excitované do vodivostního pásu mají redukční účinek. Nerovnováha mezi generací párů elektron-díra po absorpci záření způsobuje oxidační nebo redukční procesy. Dolní okraj vodivostního pásu představuje redukční potenciál fotoelektronů. Horní okraj valenčního pásu představuje oxidační potenciál fotoelektronů [4].

2.3 Oxid titaničitý

2.3.1 Výskyt

Oxid titaničitý je chemická sloučenina, která se vyskytuje v přírodě ve 3 různých modifikacích: rutil, anatas nebo brookit. V malém množství ho nacházíme v různých minerálech. Nejvýznamnějšími rudami jsou ilmenit (oxid železnato-titaničitý) a rutil. Vlastnosti oxidu jsou následně ovlivněny převážně tvarem a velikostí částic.

V přírodě je nejhojněji zastoupen ve formě rutilu. Anatas v přírodě není zastoupen v takovém množství, jako rutil. Jeho hlavní nevýhodou je jeho termodynamická nestálost. Brookit se v přírodě nachází pouze vzácně.

2.3.2 Vlastnosti a využití

TiO₂ je nerozpustný. Rozpustný je pouze v roztocích silných kyselin a silných zásad. Nanášení je možné buď formou suspenze, práškového TiO₂ ve vodě, nebo ve formě tenkých

vrstev filmu na inertním nosiči. Výhodou je, že ve formě tenkovrstvých filmů může být nanášen na velké množství různých materiálů, jako je například sklo, keramika, skelná vata, polymery a další.

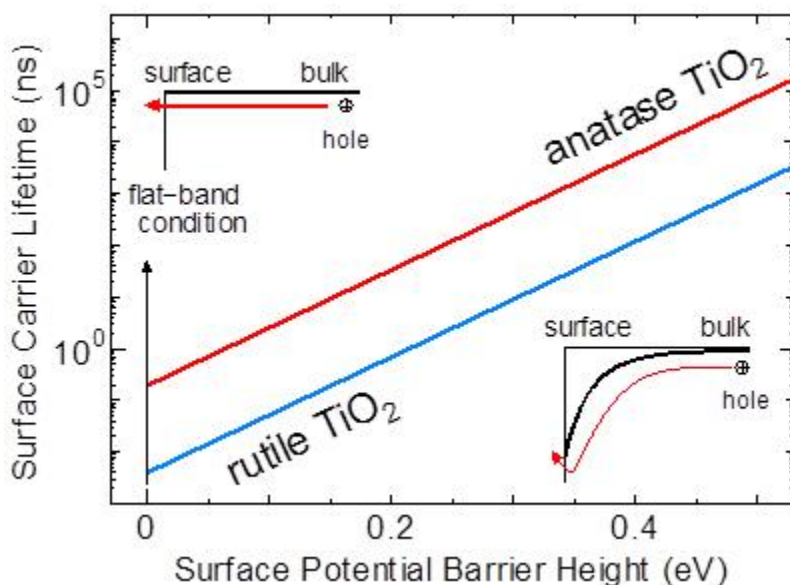
Nejhojnější využití nachází oxid titaničitý jako pigment v nátěrových hmotách převážně díky vysokým hodnotám indexu lomu ve viditelné části spektra. Další uplatnění pak oxid nachází ve fotokatalytické degradaci organických polymerů na netoxické látky. Příkladem je čištění odpadních vod [5].

2.3.3 Fotoelektrochemické vlastnosti TiO₂

Díky svým vhodným chemickým a fyzikálním vlastnostem je oxid titaničitý široce užíván v konvenční i organické elektronice. Jednou z těchto vlastností je jeho chemická stabilita a schopnost nepodléhat fotokorozi. Z dlouhodobého hlediska tak nedochází u oxidu titaničitého k redukci Ti(IV) na Ti(III).

TiO₂ je charakteristický jak svojí chemickou odolností, tak silnými hydrofilními vlastnostmi. Jeho chemická inertnost a netoxičita z něj činí jeden z nejatraktivnějších fotokatalyzátorů.

Zatímco ostatní fotokatalyzátory vyžadují intenzivní ultrafialové záření k zpracování velkého množství materiálu, TiO₂ je schopen efektivně využívat slabé hodnoty UV [6].



Obr. 2: Závislosti životnosti povrchu nosiče anatasu a rutilu na potenciálové bariéře povrchu [7].

Rozdíl ve fotokatalytické aktivitě mezi dvěma hlavní polymorfy, mezi anatasem a rutilem nebyl dosud plně objasněn. Obecně platí, že práškový anatas vykazuje jednoznačně vyšší fotokatalytickou aktivitu. Na několika příkladech byla prokázána jeho vyšší aktivita při rozkladu organických sloučenin. Ta může být zajištěna vyšším potenciálem ve vodivostním pásu, vyšší mobilitou nosičů nebo vyšší životností fotoindukovaných párů elektron-díra [8].

Nanorutil absorbuje UV záření vlnové délky 410 nm směrem ke kratším vlnovým délkám a je perfektní alternativou nebo doplňkem k ZnO a organickým UV absorbérům. Energie absorpce dále roste s klesající vlnovou délkou [9].

Fotokatalytická aktivita může být také prezentována na Obr. 2, kde životnost nosiče krystalového povrchu anatasu je desetkrát delší než životnost povrchu krystalů rutilu. Mnohem účinnější fotokatalyzátor lze tedy vynalézt pomocí volby životnosti povrchu nosiče chemickým zpracováním povrchu katalyzátoru [7].

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Příprava UV senzorů

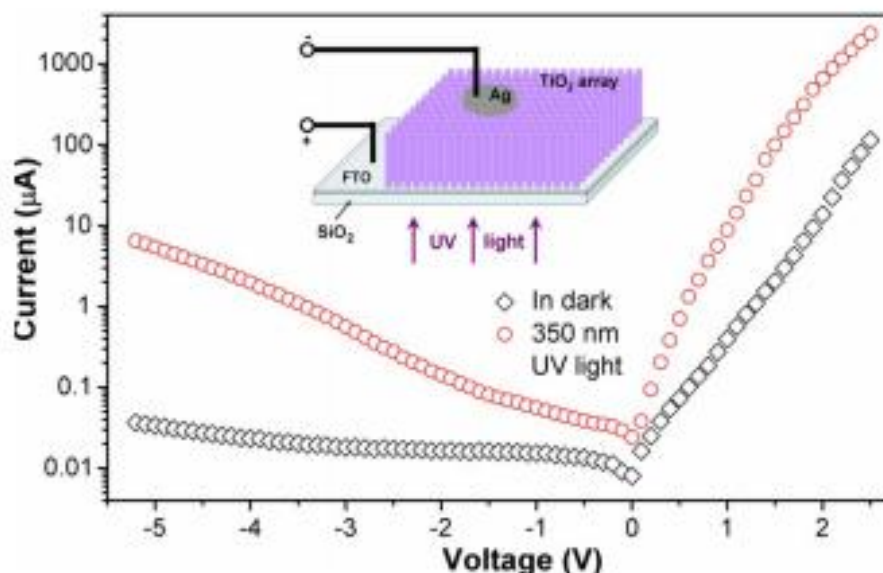
3.1.1 Schottkyho diody

Dioda je polovodičová součástka využívající PN přechod. Schottkyho diody využívají vlastnosti přechodu kov – polovodič. Výhodou je, že vedení proudu je u tohoto typu diod realizováno pouze majoritními nosiči elektrického náboje. Nevýhodou je pak nižší energetická bariéra vůči ostatním PN diodám. Další nevýhodou je malé závěrné napětí.

Materiály, které se pro výrobu Schottkyho diod používají jsou pro kov: hliník, zlato platina. Pro polovodič je to většinou křemík.

První možností výroby Schottkyho diody, jakožto UV senzoru na bázi TiO_2 , je elektrochemická anodizace titanové fólie.

Skleněný FTO je třeba nejprve vyčistit acetonem, ethanolem, deionizovanou vodou a usušit proudem dusíku. Následně je substrát umístěn do uzavřeného reaktoru a ponechán reagovat s toluenem, tetrabutyl titanem, dichloridem titaničitým, kyselinou octovou a deionizovanou vodou. Při ponechání průběhu reakce okolo šesti hodin při $150\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k tvorbě nanotyčinek o tloušťce přibližně dva mikrometry. Stříbrná pasta je dále přímo deponována na pole TiO_2 . Připravená Schottkyho dioda je znázorněna na Obr. 3. Na obrázku je znázorněna voltampérová charakteristika vzniklé diody během ozáření a za tmy. Rozdíl v poměru hodnoty proudu během ozáření a proudu ve tmě je větší o více než dva řády.

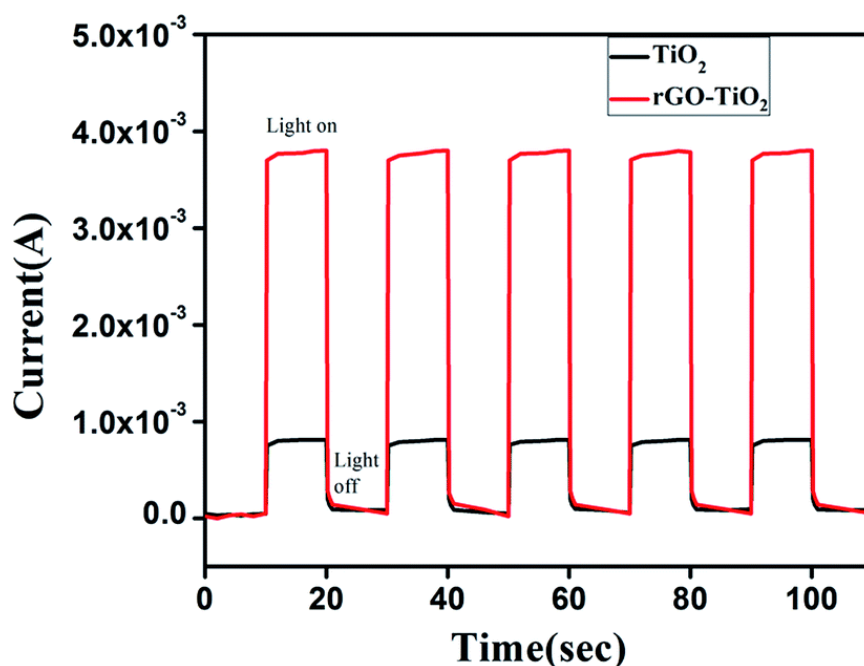


Obr. 3: Voltampérová charakteristika připravené Schottkyho diody pod UV zářením o vlnové délce 350 nm [10].

Vysokou citlivost senzoru je možné získat díky dobrému vnitřnímu zesílení, způsobeném desorpcí kyslíku a snížením Schottkyho bariéry. Zvýšení teploty by nemělo zabránit syntéze materiálu. Neprůhledný povrch a elektroda by mohly omezit absorpci světla [10].

Další možností výroby Schottkyho diod je užití fotolitografického procesu. Fotolitografie je postup, užívaný pro opracování tenkých vrstev a přenos geometrických obrazců, vzorků, a motivů užitím světla. Je to složitý a časově náročný proces. Začíná přípravou substrátu, leptáním, sušením, depozicí (nanesení materiálu na podložku), opětovným sušením, čímž dochází k odstranění rozpouštědla, vytvoření skrytého obrazu v rezistové vrstvě, tepelné zpracování, vyvolání, tvrzení vrstvy – zvýšení adheze, stabilizaci rozměru obrazců a optimalizaci chemických a fyzikálních vlastností vrstvy.

Poslední zmíněnou metodou výroby je hydrotermální syntéza. Při této metodě dochází k růstu nanokrystalů ve vysokotlakém vyhřívaném prostředí. Krystalografická fáze a morfologie povrchu snímaného filmu je v průběhu výroby řízena koncentrací NaOH. Oproti jiným metodám, jako je například výroba tepelným odpařováním, sol-gelovým procesem nebo pulzní laserovou depozicí má hydrotermální syntéza značné výhody. Metoda nevyžaduje pro výrobu ve větším měřítku příliš vysoké hodnoty teplot a potenciálů [11].



Obr. 4: Chronoamperometrické měření Schottkyho diody založené na kompozici TiO_2 a rGO-TiO_2 [12].

3.1.2 Metoda GLAD

Nanočástice TiO_2 citlivé na světlo na křemíkovém substrátu se dají vyrobit i užitím metody GLAD (Glancing Angle Deposition). Kolmou depozicí je nejdříve vyroben oxid křemíku, který je dále ozařován paprskem. Na křemíkovém substrátu tak dojde k vzniku tenkého filmu SiO_x . Další krok je pak samotné užití GLAD metody. Na výrobu tenkých částic oxidu titaničitého je na vyrobený křemíkový film nadeponováno TiO_2 . Touto metodou se dají vyrobit částice různých velikostí od 2 do 12cti nanometrů, s největším zastoupením částic velikostí 6 až 7 nanometrů.

V případě užití GLAD metody částice rostou díky efektu stínění atomů. Stíněným atomem může být atom libovolně nadeponované částice. Šíření nanosených atomů na substrátu pak dále závisí na rychlosti odpařování. Nižší rychlost odpařování atomů umožní rozptýlení na větších vzdálenostech předtím, než je zasáhne další atom. Tato skutečnost vede k zvýšení poloměru deponovaných atomů a v důsledku toho zvýšení nukleační oblasti atomů. Morfologie nanostruktur pak závisí především na rychlosti depozice, úhlu depozice, teplotě povrchu a rotační rychlosti.

Nízká teplota, nízká depoziční rychlost a malý úhel sklonu zdroje zabrání substrátu, aby se jeho atomy uspořádaly do krystalové struktury. Následně pak dochází k vzniku struktury amorfni.

Při depozici, probíhající za vysoké teploty a extrémně stinných podmínek, dochází k seskupení atomů do krystalové struktury a následné tvorby jediné krystalické nanostruktury. Nadeponovaný film oxidu titaničitého je amorfni pro malé tloušťky a jen krátké časy depozice. Ke změně z amorfniho na krystalický film oxidu titaničitého dochází až při delším trvání depozice a zvýšení vrstvy nanoseného filmu [13].

3.1.3 UV senzor Grafen – TiO₂

Kombinací grafenu s oxidem titaničitým je možné sestavit rozhraní polovodič – kov na výrobu fotovoltaického článku. Grafen je velice tenká forma uhlíku se strukturou podobnou grafitu. Takovýto senzor se dá připravit více způsoby. Příkladem je způsob nanesení nanočástic oxidu titaničitého na vrstvu grafenu, nebo střídavé sestavování vrstev oxidu titaničitého a oxidu grafenu.

Bylo zjištěno, že přístup konvenční sol-gelové chemie užíván pro výrobu grafen – křemičitého kompozitu nemůže být užit při výrobě senzoru na bázi oxidu grafenu a oxidu titaničitého. Na místo toho byla zkoušena strategie založená na míchání plátů oxidu grafenu s hydroxidem titaničitým na výrobu chemicky laditelného kompozitu, který může být dále užit, jako tisknutelný fotodetektor. Vyrobené struktury dále využívají nainjektovaný žádoucí náboj a separační vlastnosti v disperzním heterogenním prostředí a tím otevírají dveře široce aplikovatelné výrobní strategii pro kompozity založené na bázi grafenu ve fotovoltaice a UV senzorech.

Listy oxidu grafenu jsou díky své chemické struktuře vhodné ke smíchání s alkoholátem titanu pro vytvoření prekursoru při syntéze sol-gelu. Tato schopnost je dána převážně díky jejich rozpustnosti ve vodě a dobré vaznosti vodíku. Při pokusu o užití sol-gelové metody na výrobu kompozitu je možné užít různé varianty alkoholátů titanu. Většina alkoholátů titanu jsou rozpustné pouze v solích ethanolu, které nejsou mísitelné s roztoky oxidu grafenu.

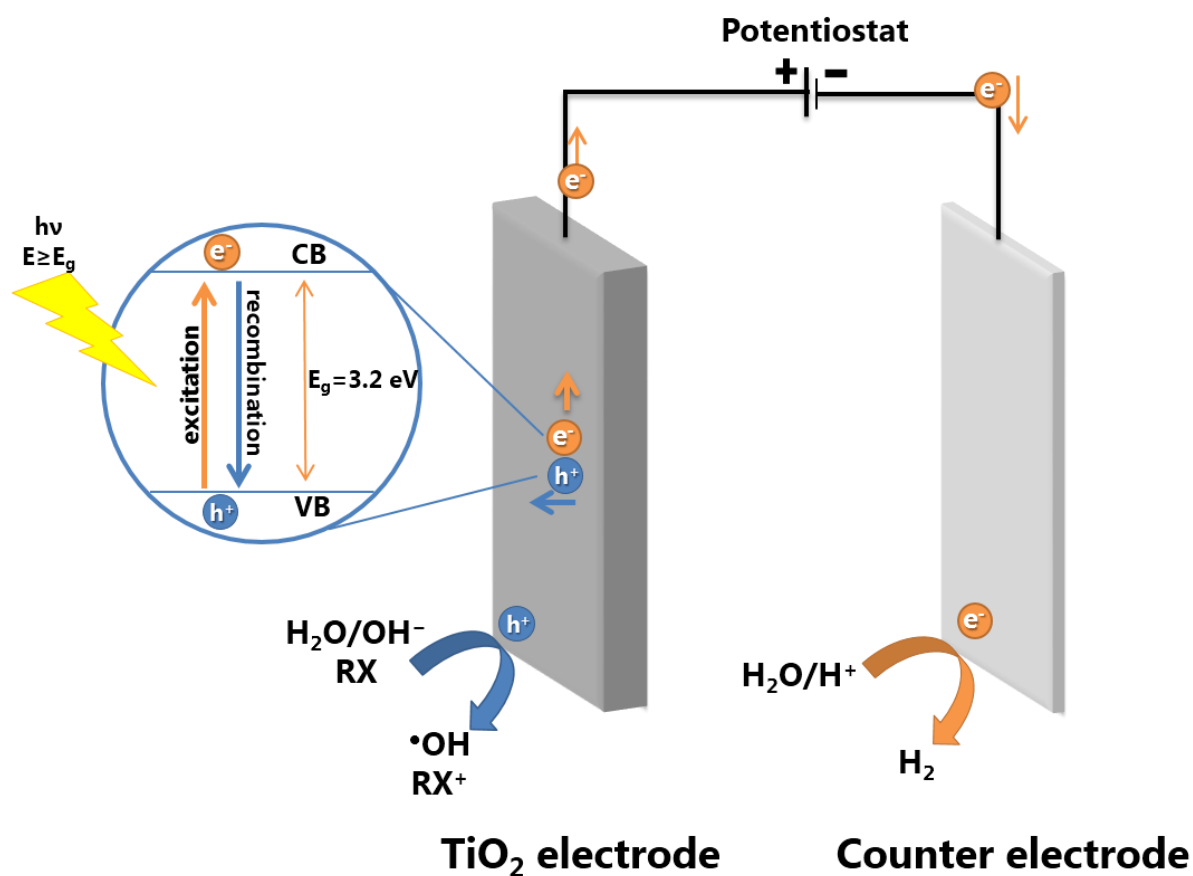
Hydrolyza solů ethanolu během přidávání vodného roztoku vede k vysrážení TiO₂ a nedochází tak k vzniku gelu. Pokusy použít alternativní prekursor jako butoxid titanu s delšími postranními řetězci než má ethanol pro zpomalení hydrolyzy nebyly o nic úspěšnější. Pouze malé procento oxidu grafenu může být začleněno do filmu.

S cílem překonat problémy slabého rozptylu oxidu grafenu v solu ethanolu a nadměrné hydrolyzy soli titanu po přidavku vodného roztoku oxidu grafenu je potřeba aplikovat jinou metodu. Ta zahrnuje užití iontové soli titanium (IV) bis(ammonium lactate) dihydroxide. Podstatné je, že takto připravený kompozitní roztok po čase tmavne. Takovou změnu je možné vysvětlit fotokatalytickým chováním TiO₂, způsobující fotoredukci oxidu grafenu na grafen. Termální žíhání pak transformuje takto připravené filmy do hladkých transparentních kompozitních filmů, připomínajících sklo. Kvalita filmu stejně tak, jako elektrická vodivost je ovlivněna velikostí použitých vloček oxidu grafenu [14].

3.2 Metoda výroby fotoelektrochemického senzoru

3.2.1 Elektrochemická reakce

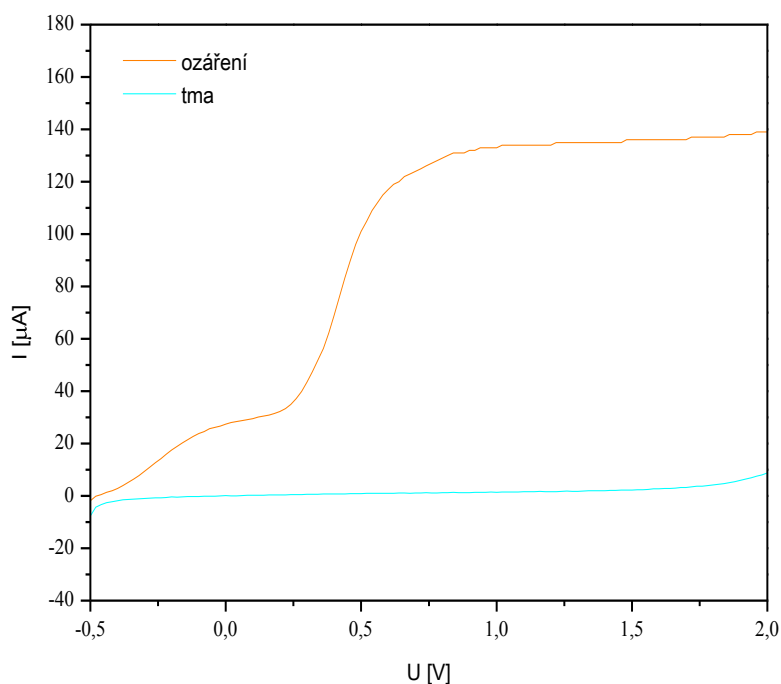
Používaný senzor je založen na elektrochemické reakci. Jestliže do roztoku elektrolytu vložíme elektrody, spojené s vnějším zdrojem o určitém napětí, dochází k procesu, kterému říkáme elektrolýza. Je to děj, při kterém je roztok rozkládán pomocí elektrického proudu. Na elektrodách potom dochází k chemickým reakcím, které jsou spojeny s výměnou náboje, označujeme je jako elektrodové reakce. Jednu elektrodu označujeme jako katodu a druhou jako anodu. Katoda je definována jako elektroda, na které probíhá redukce a anoda jako elektroda, na které probíhá oxidace. Kationty se z roztoku pohybují k záporné elektrodě, tedy ke katodě, a přijímají od ní elektrony. Anionty odevzdávají elektrony na kladné anodě.



Obr. 5: Schematické znázornění mechanismu separace a rekombinace nábojů ve fotoelektrochemickém systému. [13].

Fotoelektrochemický proces, který se odehrává na povrchu vyrobeného senzoru je znázorněn na Obr. 5. Fotoanodu zde tvoří TiO₂.

Princip detekce UV záření pomocí senzoru je vyobrazena na Obr. 6 na elektrodě, opracované tepelným sintrováním. Při ozáření elektrody pomocí záření o energii větší, než je šířka zakázaného pásu polovodiče, v našem případě TiO_2 , dochází k excitaci valenčních elektronů do vodivostního pásu. Pomocí napětí je potom přemístěn na protielektrodu. Vzniklý fotoproud je úměrný intenzitě dopadajícího záření. Za tmy nedochází ke generaci fotoproudu. V celé škále měřených potenciálů je příspěvek temnostního proudu téměř beze změny.



Obr. 6: Závislost generovaného fotoproudu sintrované elektrody s TiO_2 anodou při ozáření a za tmy.

3.2.2 Elektrolyt

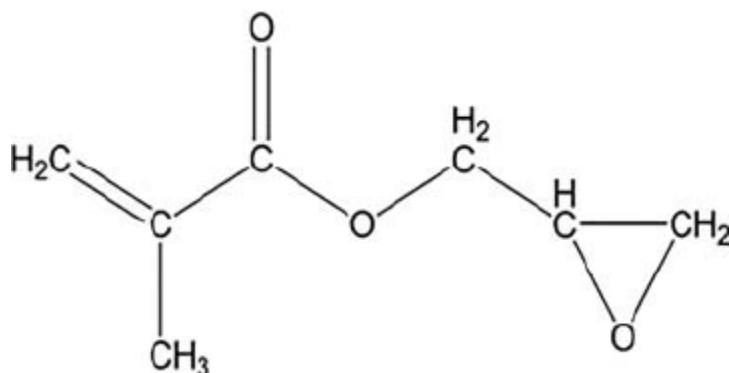
Hlavní komponentou elektrolytu je polymer poly(vinyl alkohol). PVA má jednoduchou lineární chemickou strukturu obohacenou o hydroxylové skupiny. Ve své monomerní formě jako vinylalkohol neexistuje ve stabilní formě z důvodu tautomerního přesmyku na acetaldehyd. Je rozpustný ve vodě a své uplatnění nachází převážně v biomedicínských aplikacích nebo k zisku hydrogelů.

Lze ho připravit polymerizací vinyl acetátu na poly(vinyl acetát) následované hydrolýzou vzniklého poly(vinyl acetátu) na poly(vinyl alkohol). Stupeň hydrolýzy, popřípadě obsah acetátových skupin v polymeru má následně celkový účinek na výsledné chemické vlastnosti, rozpustnost a krystalinitu polymeru. Stupeň hydrolýzy a polymerizace ovlivňuje rozpustnost PVA ve vodě. Ukázalo se, že PVA o vysokém stupni hydrolýzy má nízkou rozpustnost ve vodě a je obtížnější jej zkrystalizovat.

PVA je možné vyrobit radikálovou polymerizací a následující hydrolýzou, což má za následek poměrně širokou distribuci molekulových hmotností. Distribuci molekulových

hmotností můžeme chápat jako šířku rozpětí mezi obsahem nejkratších a nejdelších makromolekul, která se dá mimo jiné vyjádřit koeficientem polydisperzity. Distribuce molekulové hmotnosti je důležitá pro charakteristiku PVA, převážně díky jejímu vlivu na další vlastnosti polymeru, jako je například krystalinita, adheze, mechanická síla a rozpustnost [15].

Aby mohlo být PVA použito v široké škále různých aplikací, musí zesít'ovat. Síťování znamená, že polymerní řetězce se navzájem spojují za vzniku prostorové sítě. V průběhu síťování také dochází k odpaření vody, polymery ztrácejí svoji rozpustnost a stávají se tvarově stálé. V rozpouštědlech bobtnají. To znamená, že pouze zvětšují svůj objem. Polymerní řetězce s nepravidelnou strukturou nekrytalizují, jsou amorfní. Při nízkých teplotách jsou takovéto polymery tuhé, mají vysoký modul pružnosti, a nízkou houževnatost. Takovou fázi polymeru označujeme jako sklovitý stav. Následným zvýšením teploty nad teplotu skelného přechodu přecházejí polymery do kaučukovitého stavu a následně na taveniny. Dalším zvýšením teploty dosáhnou amorfní polymery teploty tečení. Je to teplota, při které dochází k vratným, či nevratným deformacím. Polymery s pravidelnou strukturou krytalizují. Takovéto polymery jsou vždy semikrytalické, tj. obsahují jak krytalické, tak amorfní oblasti. Podíl těchto oblastí označujeme jako stupeň krytalinity [16].

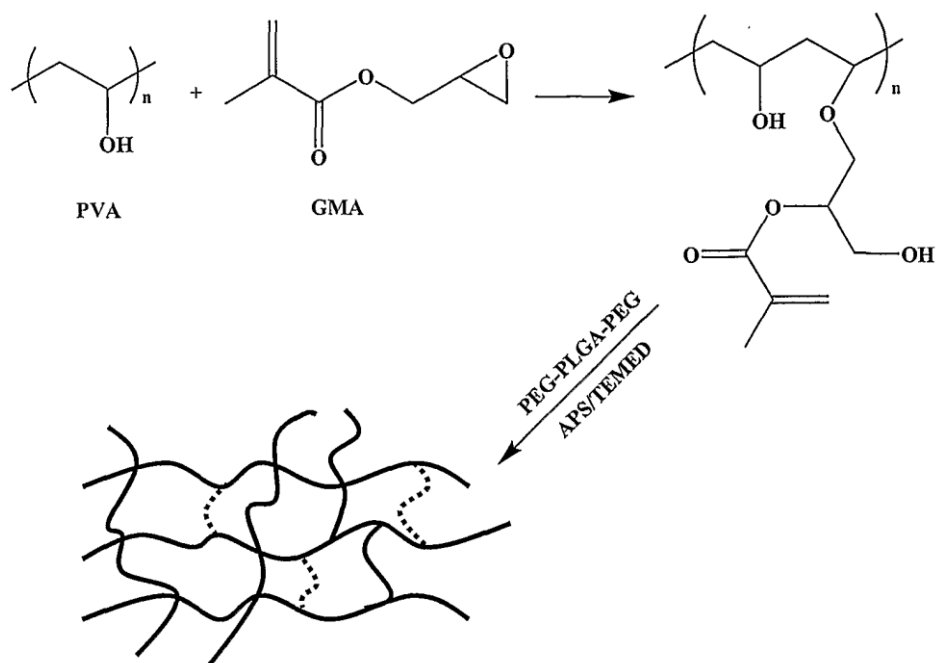


Obr. 7: Molekulová struktura Glycidyl metakrylátu [17].

V této práci budeme modifikovat polymer PVA o metakrylové skupiny. Polymer budeme modifikovat, protože přidání nenasycených vazeb umožňuje zesít'ování polymerů bez přidání síťovacího činidla. Metakrylové skupiny získáme z přidavku sloučeniny glycidyl metakrylátu. GMA je ester metakrylové kyseliny. Na Obr. 7 je možné si prohlédnout jeho strukturu. Jedinečný je převážně díky dvojně vazbě metakrylátu a vysoce reaktivním epoxidovým skupinám.

V průběhu reakce poly(vinyl alkoholu) s glycidyl metakrylátem je na řetězec polymeru ester připevněn pomocí epoxy skupiny a metakrylát tak zůstává beze změny. Otevírání epoxidového kruhu může být zprostředkováno buď kyselou, nebo bazickou katalýzou. Kyselou katalyzované otevírání epoxidového kruhu probíhá tak, že nukleofil napadá protonovaný epoxid ze strany opačné k atomu kyslíku. Při otevírání ve vodě dochází k tvorbě trans-1,2-diolů. Bazicky katalyzované otevírání epoxidového kruhu je typická nukleofilní reakce, při níž nukleofil napadá stericky méně bráněný atom uhlíku. V našem případě máme mírné podmínky reakce a ty tedy nechávají epoxidový kruh nedotčen. Glycidyl metakrylát podstupuje transesterifikaci. Transesterifikace je reakce, umožňující výměnu většinou

alkoholové, nebo jiné kyselé části esteru za jinou. Během transesterifikační reakce dochází k tvorbě glycidolového aniontu. Za těchto podmínek je PVA esterifikováno metakrylovou skupinou. Reakce probíhá mechanismem, který je zobrazen na Obr. 8 [18].



Obr. 8: Mechanismus modifikace PVA pomocí GMA [19].

Další složkou elektrolytu je glycerol. Glycerol přidáváme do gelu, protože plní roli vhodného změkčovadla. Ve svém malém hmotnostním obsahu do 10% zvyšuje plasticitu a tekutost materiálu. Pro zvýšení vodivosti je do elektrolytu přidávána kyselina chloristá. Díky měření v kapalném roztoku 0,1 M kyseliny chloristé o různé vodivosti bylo dokázáno, že se zvyšující se vodivostí dochází vždy ke zvyšování generovaného fotoproudu. Poslední komponentou elektrolytu je iniciátor Irgacure. Irgacure je účinný radikálový fotoiniciátor pro UV opracování systémů, zahrnujících nenasycené monomery a prepolymery.



Obr. 9: Připravený gelový elektrolyt.

4 CÍL PRÁCE

Cílem této práce bylo seznámení se se současným stavem přípravy senzorů, schopných vykazovat proudové odezvy po ozáření. V experimentální části je největší část zaměřena na složení a optimalizaci gelového elektrolytu. Materiálovým tiskem byly kolegy připraveny elektrody s fotoanodou z TiO_2 na různých typech substrátů. Fotoelektrický článek vznikne z vytištěné fotoanody, kterou je vodivá vrstva s TiO_2 a katody, kterou je pouze vodivá vrstva. Tyto elektrody jsou překryty vrstvou gelového elektrolytu. Ve výsledcích je tak prezentováno a diskutováno elektrochemické měření s různým složením připraveného elektrolytu na různých typech substrátu.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály a přístroje

5.1.1 Chemikálie

- Kyselina chloristá 60% roztok (Sigma Aldrich)
- Kyselina chloristá 0,1 M (Sigma Aldrich)
- Glycerol
- Poly(vinyl alcohol) 8-88 (Fluka)
- Aceton (Fluka)
- Ethanol (Sigma Aldrich)
- Triethylbutylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imid (Sigma Aldrich)
- Irgacure 2959 (Ciba)
- Dimethylsulfoxid (Penta)
- Glycidylmethakrylát (Fluka)
- Destilovaná voda

5.1.2 Přístroje a příslušenství

- Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25l Powersonic
- Zdroj UV – lampa Sylvania Lynx S BL350
- Křemenná kyveta
- Laboratorní pec Elsklo
- Elektromagnetické míchadlo
- Analytická váha Scaltec
- Skenovací elektronový mikroskop
- Automatická pipeta
- Radiometr Gigahertz-Opic X97 s čidlem pro měření UV 315-400 nm
- Lampa (UV-A+B+C) Ultralight 80 BQL7
- Zdroj UVB Vysokotlaková rtuťová výbojka OSRAM HQL 120 W
- Zdroj napětí BaseTech BT-153 pro jednosměrný proud
- Rastrovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F
- FTO skleněný substrát
- Notebook HP

5.1.3 Software

- Microsoft Office
- Microsoft Word
- Vachar T. 2.0
- Vision 64
- OriginLab verze 7.5

5.2 Příprava zásobních roztoků s glycerolem

Jak bylo popsáno v kapitole 3.2.2., jednou z hlavních komponent elektrolytu je glycerol. Zastává tu roli změkčovadla a zvyšuje tekutost materiálu. Byly připraveny roztoky o jeho různém hmotnostním obsahu. Množství kyseliny chloristé se po celou dobu optimalizace neměnilo.

Pro dosažení hmotnostní koncentrace glycerolu 10 % bylo do kádinky bylo odpipetováno 30 ml 0,1 M HClO₄ a 3,33 ml glycerolu. činila 27 mS/cm.

Pro dosažení hmotnostní koncentrace 6 % bylo do kádinky odpipetováno 30 ml 0,1 M HClO₄ a 1,90 ml glycerolu. Vodivost vzorku činila 22 mS/cm.

Pro dosažení hmotnostní koncentrace 4 % bylo do kádinky odpipetováno 30 ml 0,1 M HClO₄ a 1,25 ml. Vodivost vzorku činila 22 mS/cm.

Pro dosažení hmotnostní koncentrace 2 % bylo do kádinky odpipetováno 30 ml 0,1 M HClO₄ a 0,60 ml glycerolu. Vodivost vzorku činila 20 mS/cm. Pro větší přehlednost jsou tyto informace uvedeny v *Tab. 1*.

Tab. 1: Přehled přídavků glycerolu ke kyselině chloristé.

hm% glycerolu v kádinkách	HClO ₄ [ml]	Glycerol [ml]	Vodivost [mS/cm]
10	30	3,33	27
6	30	1,90	22
4	30	1,25	22
2	30	0,60	20

5.3 Příprava modifikovaného poly(vinyl alkoholu)

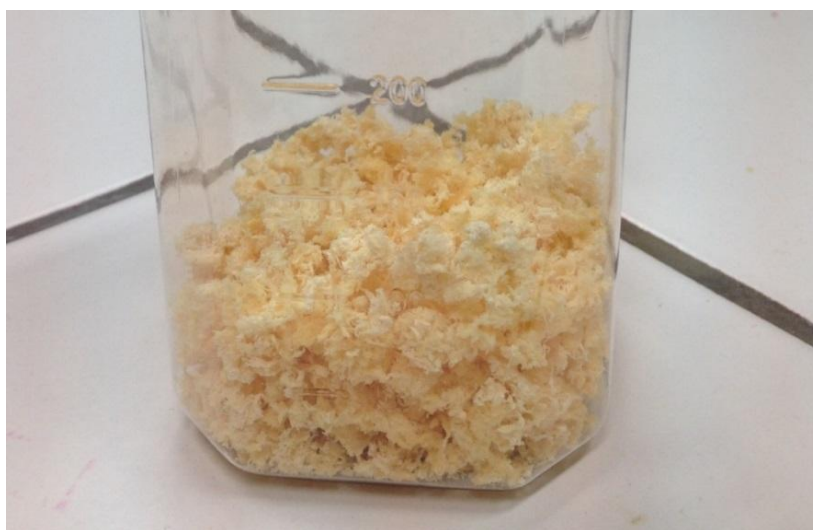
Jako hlavní komponenta elektrolytu byl využit modifikovaný polymer poly(vinyl alkohol). Nutnost a účel jeho modifikace je uveden v kapitole 3.2.2.

Postup modifikace začíná rozpuštěním 20 g prekurzoru PVA typu 8-88 v 180 ml DMSO. Rozpuštění trvalo přibližně 4 hodiny při stálé teplotě 95°C. Stálé teploty bylo dosaženo rozpouštěním v sušárně. Vzniklý gel, usazený na dně kádinky, bylo potřeba důkladně zamíchat do vytvoření homogenního roztoku. Poly(vinyl alkohol) byl dále míchán na magnetické míchače a udržován při teplotě 70° C ± 5°C. Do připraveného roztoku bylo z injekční stříkačky přidáváno po kapkách GMA tak, aby nedošlo k vytvoření sraženiny, nebo škrálopu na hladině. Celkový přídavek GMA činil 2,12 ml.

Na analytických vahách bylo odváženo 5 g hydroxidu draselného. Ten byl dále rozpuštěn ve 100 cm³ methanolu. 5 ml vzniklého roztoku bylo opět přikapáváno z injekční stříkačky do polymeru. Polyvinylalkohol byl opět míchán na magnetické míchače a udržován při teplotě 70° C ± 5°C.

Po hodině zahřívání byl roztok po částech odlíván do acetonu, kde docházelo k vysrážení. Vzniklá sraženina polymeru byla opatrně odebrána z acetonu a přemístěna do ethanolu. Tam byla rozmixována na jednotlivá vlákna polymeru. Ta byla následně opatrně přefiltrována přes nylonový filtr. Z filtru byla vlákna opět přemístěna do acetonu k vysušení a opět přefiltrována. Vzniklá vlákna polymeru byla ponechána 3 dny na vzduchu, aby důkladně proschla.

Usušený vzorek připraveného poly(vinyl alkoholu) činil 14,3 g. Stupeň konverze připraveného poly(vinyl alkoholu) činil 4 hmotnostní procenta. Příprava polymeru a výpočet jeho stupně konverze je prezentována v studii [18].



Obr. 10: *Modifikovaný PVA methakrylovými skupinami.*

5.4 Příprava prekurzoru gelového elektrolytu

Do vialky bylo odpipetováno 10 ml 10%tního PVA. Podíl sušiny činil 1 g, tudíž přídavek iniciátoru se měl pohybovat okolo 0,01 – 0,03 g. Naváženo bylo 0,0139 g. Roztok byl přendán do ultrazvuku s mírným zahříváním, kde došlo k úplnému rozpuštění iniciátoru v polymeru.

První varianta zahrnovala směs 1 ml připraveného roztoku modifikovaného PVA, 0,1 ml glycerolu a 0,1 ml 60%tní kyseliny chloristé.

Druhá varianta zahrnovala směs o 1 ml připraveného roztoku modifikovaného PVA, 0,1 ml glycerolu a 0,1 ml iontové kapaliny. Tahle varianta ale na elektrodě po vytvrzení nedržela.

Při výběru jednotlivých komponent byly sestaveny dvě možné varianty. První varianta po nanesení na elektrodě správně zesít'ovala a po fotoelektrochemickém měření vykazovala stabilní hodnoty fotoproudu. V případě druhé varianty iontová kapalina s gelem správně nezesít'ovala a roztekla se kolem gelu.

5.5 Výroba fotoelektrochemických článků

5.5.1 Měření se sintrovanou elektrodou v kapalném roztoku HClO_4

K měření byla použita sintrovaná elektroda E-38-10AD-1D-S $30\mu\text{m}/1\text{L}$. Elektroda byla kolegy připravena v optimálním poměru $\text{TiO}_2/\text{pojivo} = 75/25 \text{ hm}\%$. E-38-10AD je označení tiskové formulace a 1D je údaj o délce mletí. Písmeno S značí, že byla elektroda opracována sintrováním. Podrobnější informace o výrobě elektrod je prezentována ve studii [21].

Elektroda byla vypálena v peci při 450°C 30 minut. Po vypálení byl do elektrody proveden vryp korundovým štítkem tak, aby oba vzniklé prostory nebyly schopny vést proud, a to jak odděleně, tak spolu. Multimetrem byl odpor každé části změřen na $0,0001 \Omega$.

Pro měření v kapalném roztoku kyseliny chloristé byla do kyvetového reaktoru v místě vzorku umístěna kyveta s roztokem kyseliny. Elektroda byla umístěna do roztoku a podrobena fotoelektrochemickému měření. V prvním případě bylo měření prováděno s roztokem $0,1 \text{ M HClO}_4$ o vodivosti 37 mS/cm . V druhém případě byl roztok desetinásobně zředěn a jeho vodivost byla změřena na $3,5 \text{ mS/cm}$. Ve třetím případě byl roztok zředěn stonásobně a jeho vodivost byla změřena na $0,32 \text{ mS/cm}$.

V kapalném prostředí kyvety byly také změřeny všechny připravené hmotnostní koncentrace glycerolu v kyselině chloristé.

5.5.2 Měření na sintrované elektrodě s gelovým elektrolytem

Elektroda byla připravena stejným postupem jako v kapitole 5.5.1.

Výsledný gel byl rozetřen na elektrodu tak, aby byla překryta část elektrody s TiO_2 a část protielektrody přibližně ve stejném poměru. S takto připravenými elektrodami bylo prováděno fotoelektrochemické měření.

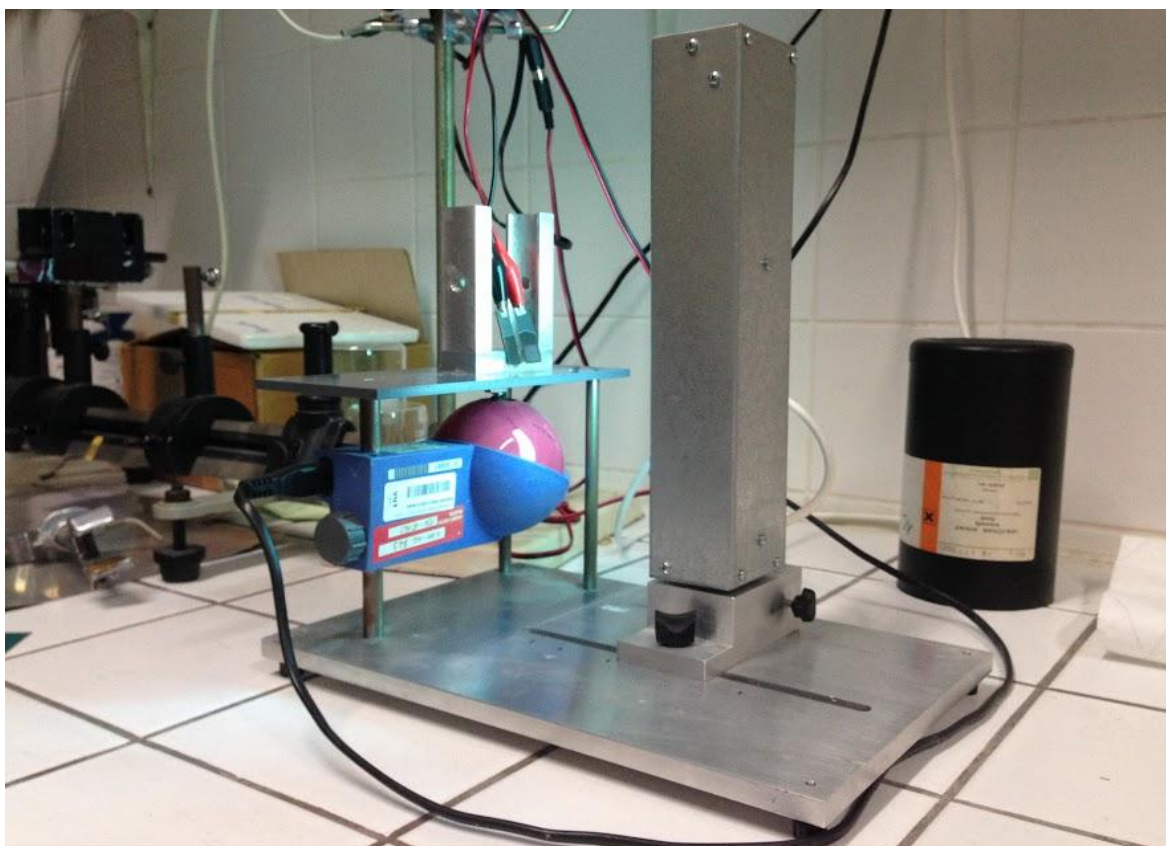
5.5.3 Měření na uhlíkové elektrodě s gelovým elektrolytem

Uhlíková elektroda byla kolegy připravena sítotiskem na sodnovápenatém skle ze sítotiskové uhlíkové pasty. Pro zhotovení sensorové vrstvy byla užita kompozice $75 \text{ hm}\% \text{ TiO}_2$ v sušině. Tyto elektrody byly následně opracovány UV vytvrzováním ve vodní lázni. Elektroda byla ponechána pod výbojovou lampou hodinu na vypálení, a to tím způsobem, že byla ponořena do cca 4 mm demineralizované vody. Výsledný kapalný elektrolyt byl rozetřen na elektrodu tak, aby byla překryta část elektrody s TiO_2 a část protianody přibližně ve stejném poměru. Elektrolyt byl dále převeden na gel pomocí UV vytvrzení. S takto připravenými elektrodami bylo prováděno fotoelektrochemické měření.

5.6 Metody měření vrstev

5.6.1 Elektrochemická měření

Pro měření byla užitá aparatura, která je zobrazena na Obr. 11. Sestava byla vybudována na platformě National Instruments Labview. K měření byl použit kyvetový reaktor pro fotoelektrochemické měření. Intenzita ozáření byla před každým měřením vždy kontrolována radiometrem. Funkčnost senzoru a jeho elektrolytové vrstvy byla zjišťována pomocí voltametrického a chronoamperometrického měření. Jako zdroj záření tu byla využita fluorescenční UV zářivka. Intenzita ozáření byla měněna posouváním zářivky společně s odečítáním měřené hodnoty ozáření na radiometru. Ten byl umístěn do pozice, ve které se následně nacházel vzorek. Měřicí aparatura je sestavena z držáku pro křemennou kyvetu, která byla užitá pouze u měření s kapalným roztokem kyseliny chloristé a článku, spojený se zdrojem jednosměrného napětí. Napětí, přiváděné na elektrody dále záviselo na typu měření.



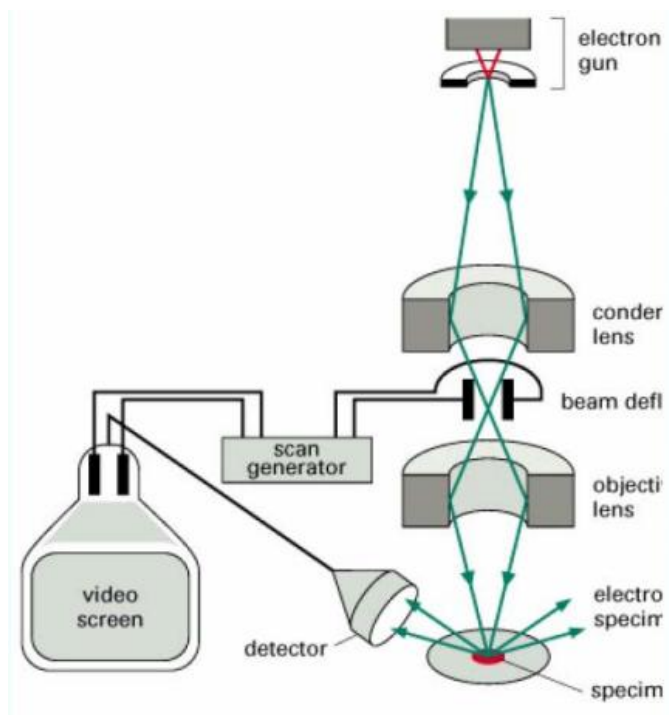
Obr. 11: Kyvetový reaktor k fotoelektrochemickému měření.

Při voltametrickém měření se na elektrody postupně přivádělo napětí a byl měřen procházející proud. V našem případě se hodnoty napětí pohybovaly v rozmezí od $-0,5$ do 2 V. Při chronoamperometrickém měření bylo na elektrody přiváděno konstantní napětí. Vzniklý fotoproud byl měřen v závislosti na čase.

Výstupem voltametrického měření je voltampérová charakteristika. V našem případě má voltametrická křivka nelineární, zakřivený charakter, který je typický pro diody.

5.6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda užívaná pro zobrazení povrchu sledovaného vzorku. Struktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku. Detekce vzorku ve vakuu zajišťuje snímání vzorku detailně bod po bodu. Elektronový svazek je zaostřován elektromagnetickým polem. Výsledné vhodné zaostření má následně vliv na zvětšení. Elektronový svazek, generovaný ze zdroje, dopadá na vzorek. Část těchto elektronů je odražena a část je absorbována. Odražený paprsek nám následně podává informaci o povrchu vzorku ve formě obrazu. Zobrazením z elektronového mikroskopu je výsledný obraz tvořen sekundárním signálem. Tyto sekundární signály nesou informaci o materiálovém složení povrchu [20].



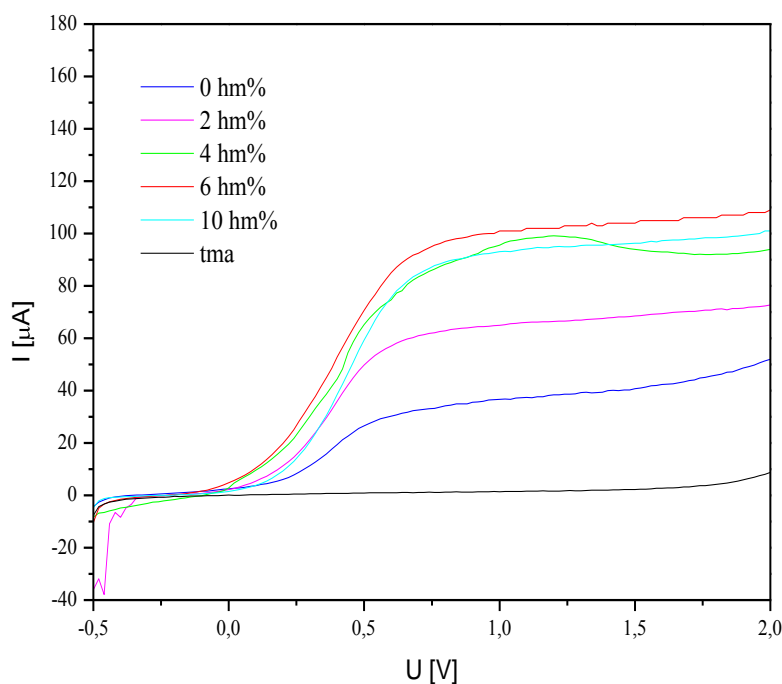
Obr. 12: Schéma elektronového mikroskopu [20].

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Hlavním cílem této práce bylo sestavení vhodné kompozice na výrobu gelového elektrolytu. Optimalizací elektrolytu byl vybrán nejvhodnější hmotnostní poměr všech složek a výsledný gel byl aplikován na tři různé typy elektrod.

6.1 Studium vlivu obsahu glycerolu

Pro výběr vhodného obsahu glycerolu bylo užito měření na sintrované elektrodě v kapalném roztoku 0,1 M kyseliny chloristé o vodivosti 37 mS/cm. Fotoelektrochemickým měřením byly porovnány hmotnostní obsahy glycerolu v rozmezí 0-10%. Při 0%tním obsahu glycerolu bylo měření prováděno pouze v čisté kapalně kyselině bez obsahu glycerolu. Pro zhodnocení bylo užito voltametrické i chronoamperometrické měření při ozáření i za tmy. Z obou měření byl vyvozen stejný závěr. Na Obr. 13 je zobrazeno voltametrické měření, z kterého je patrné, že nejvyšších hodnot fotoproudu dosahovalo měření o hmotnostním obsahu glycerolu 6%. Ke zvyšování docházelo až do hmotnostního obsahu 10%. Do výsledného elektrolytu jsme se rozhodli přidat hmotnostní obsah 8% glycerolu. 8%tní formulace byla použita pro zjednodušení následného přepočtu k ostatním komponentám elektrolytu.

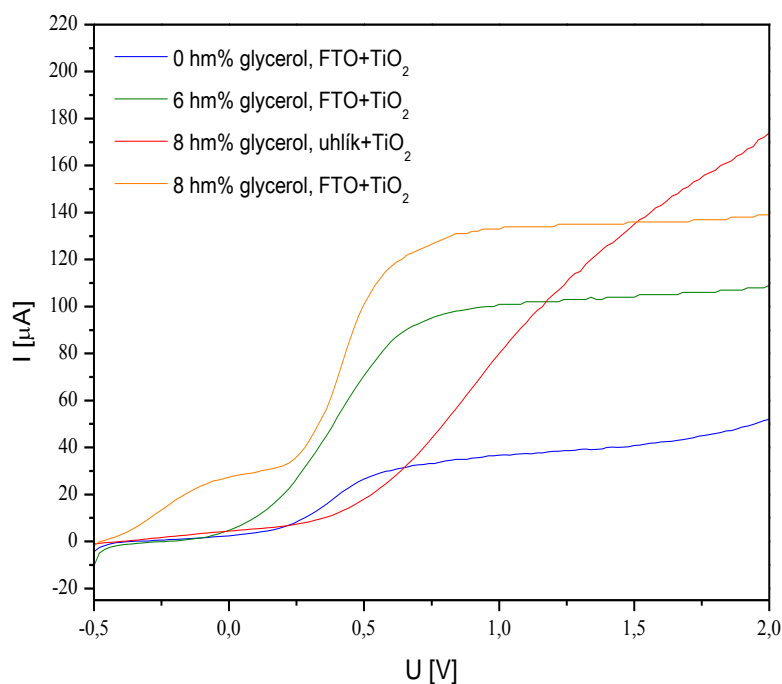


Obr. 13: Lineární voltametrie všech měřených hmotnostních obsahů glycerolu v kapalném roztoku 0,1M HClO_4 . Vzorek měřen na sintrované FTO elektrodě.

6.2 Studium vlastností UV senzoru s gelovým elektrolytem

Druhou fází optimalizace po výběru vhodného hmotnostního obsahu byla charakteristika senzoru pomocí fotoelektrochemického měření s gelem na elektrodách. K měření byla užita aparatura pro elektrochemické měření, zobrazena v kapitole 5.6.1.

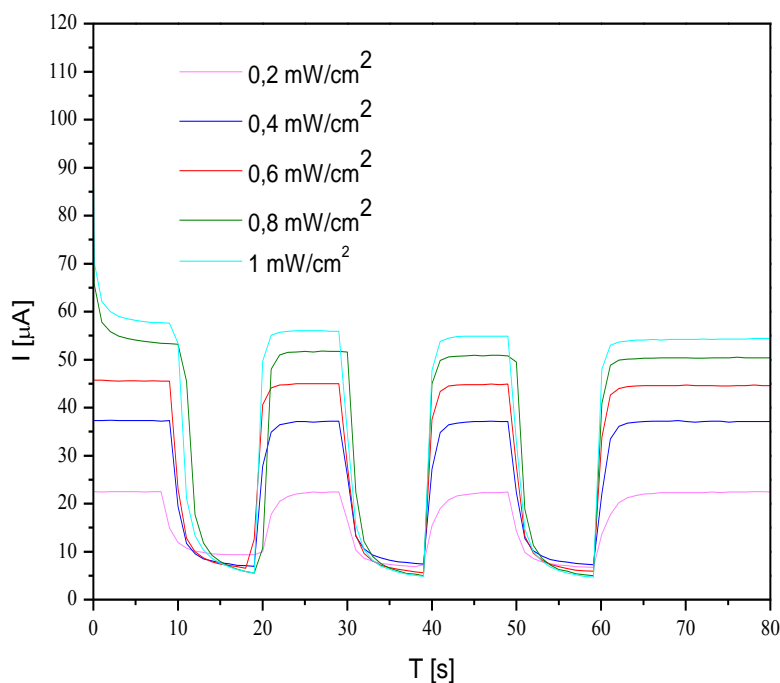
Porovnání všech typů měření je zobrazeno na voltametrické charakteristice na Obr. 14. Ten prezentuje skutečnost, že při měření s gelovým elektrolytem byly získány vyšší hodnoty generovaného fotoproudu, než v případě měření v kapalném roztoku kyseliny chloristé. Měření na uhlíkové a sintrované elektrodě vykázalo nejlepší výsledky. Stabilita elektrolytu byla zjišťována nejen lineární voltametří, ale i pomocí cyklické voltametrie. Při tomto typu voltametrie je potenciál lineárně zvětšován a poté opět zpětně snižován. Tato fáze měření nahoru k vyšším potenciálům a zpět k nižším je brána jako jeden cyklus. Měření jsme opakovali ve 3 cyklech a výsledkem byly stabilní hodnoty proudu.



Obr. 14: Lineární voltametrie měřená na všech typech článků. Měření v 0,1 M kapalném roztoku kyseliny chloristé je zobrazeno bez přídavku glycerolu a s 6%tním přídavkem, který je nejbližší přídavku, použitým v gelu.

K chronoamperometrickému měření byla užita aparatura pro elektrochemické měření, zobrazena v kapitole 5.6.1. Při chronoamperometrickém měření byly při jedné hodnotě napětí měřeny proudové odezvy. Vzorek byl vždy 10 sekund ozařován a 10 sekund měřen pouze za tmy. Takto to bylo aplikováno první minutu a druhou minutu byl vzorek pouze vystaven osvětlení a byla zkoumána proudová stabilita v čase. Vzorek byl ozařován hodnotami 0,2-1 mW/cm^2 s krokem 0,2 mW/cm^2 . Obr. 15 zobrazuje chronoamperickou charakteristiku uhlíkového senzoru. Z grafu je patrné, že se zvyšující se hodnotou intenzity ozáření dochází

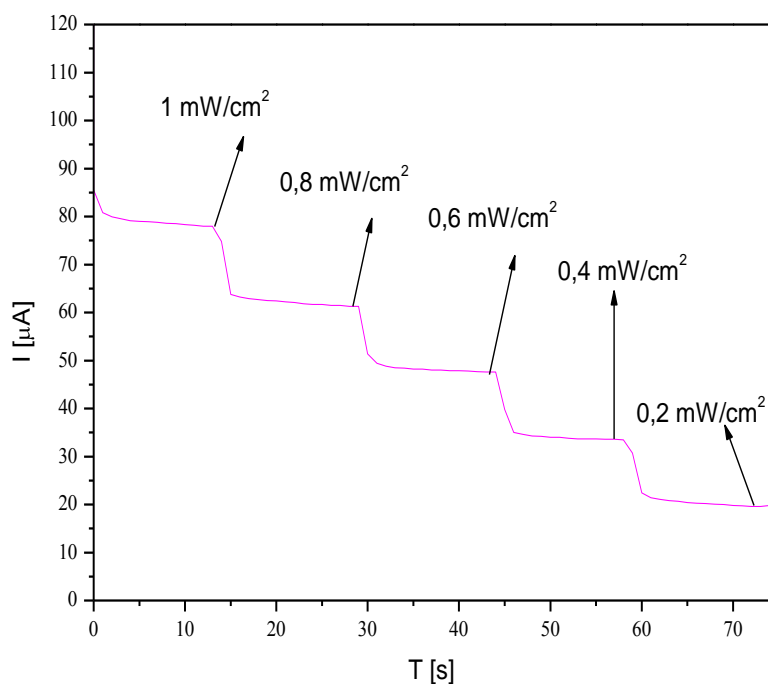
ke zvyšování fotoproudu. Je možné si povšimnout, že při všech hodnotách intenzit ozáření je generovaný fotoproud stabilní.



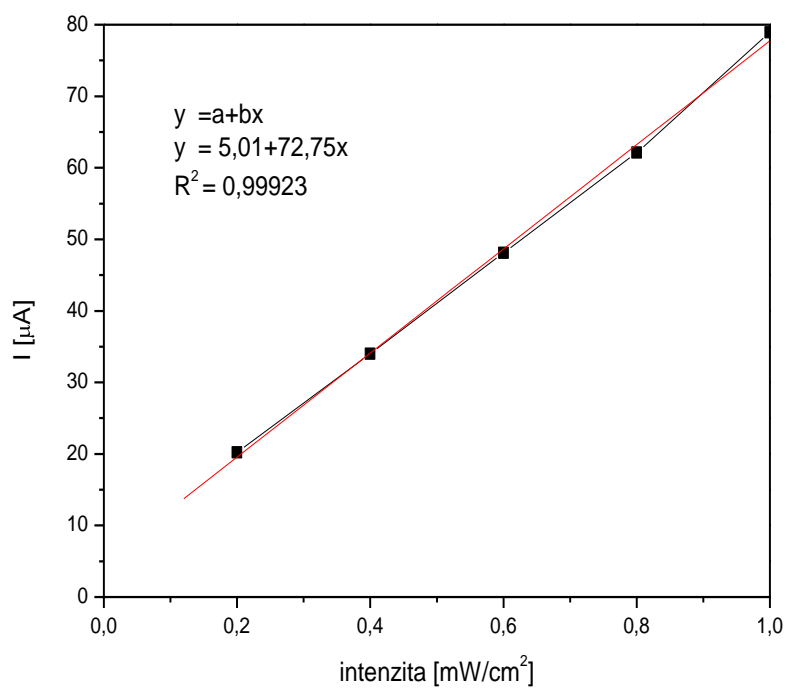
Obr. 15: Záznam chronoamperické charakteristiky, měřené na uhlíkové elektrodě s TiO_2 anodou. Intenzita osvětlení se pohybovala v rozmezí 0,2-1 mW/cm^2 s krokem 0,2 mW/cm^2 .

Záznam z chronoamperického měření při proměnlivé intenzitě ozáření je zobrazen na Obr. 16: Chronoamperický záznam měření na uhlíkové elektrodě s TiO_2 anodou za konstantního napětí 1 V. Vzorek byl při konstantním napětí 1V ozařován a každých 15 sekund byla v průběhu měření intenzita měněna směrem k nižším hodnotám a pak zpět k vyšším. Díky naměřeným výsledkům bylo možné zkonstruovat kalibrační závislost, která ukazuje množství celkového fotoproudu, který byl vygenerován při jednotlivých intenzitách ozáření. Kalibrační závislost je zobrazena na Obr. 17 a je možné si z ní povšimnout, že se zvyšující se hodnotou intenzity ozáření v měřeném rozsahu dochází stabilně k lineárnímu nárůstu generovaného proudu.

Při porovnání chronoamperometrického záznamu připravené Schottkyho diody založené na kompozici TiO_2 a rGO- TiO_2 , zobrazené na Obr. 4 a našeho připraveného senzoru je zřejmé, že Schottkyho diody s tímto typem kompozice vykazují vyšší proudové odezvy. To se ale netýká Schottkyho diod pouze na bázi TiO_2 . Tyto hodnoty se pohybují v desítkách mikroampérů stejně tak, jako hodnoty našeho zhotoveného senzoru. Je třeba zdůraznit, že při zhotovení fotocitlivého senzoru však nebyl kladen důraz na dosažení co nejvyšších hodnot proudu, ale zajistit stabilní reprodukovatelnost těchto hodnot.

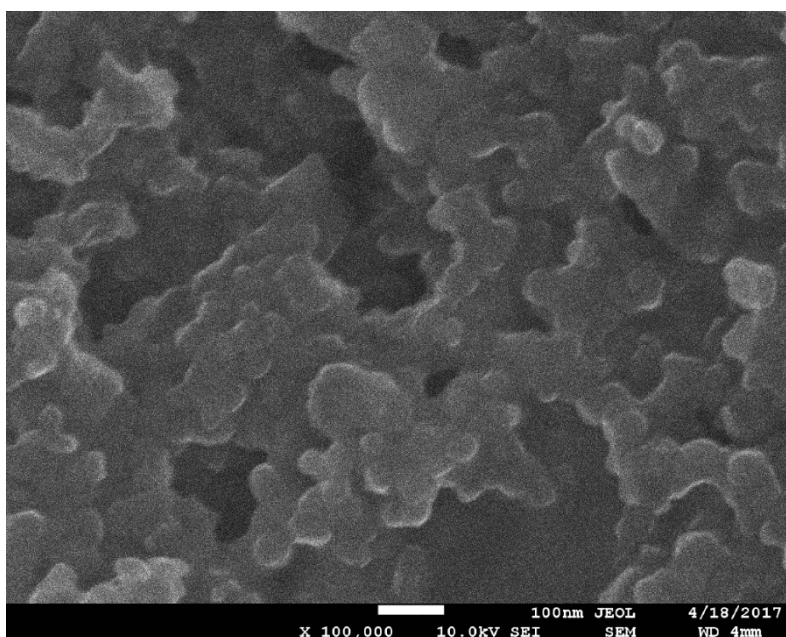


Obr. 16: Chronoamperický záznam měření na uhlíkové elektrodě s TiO_2 anodou za konstantního napětí 1 V. Intenzita osvětlení se pohybovala v rozmezí 0,2-1 mW/cm^2 s krokem 0,2 mW/cm^2 .

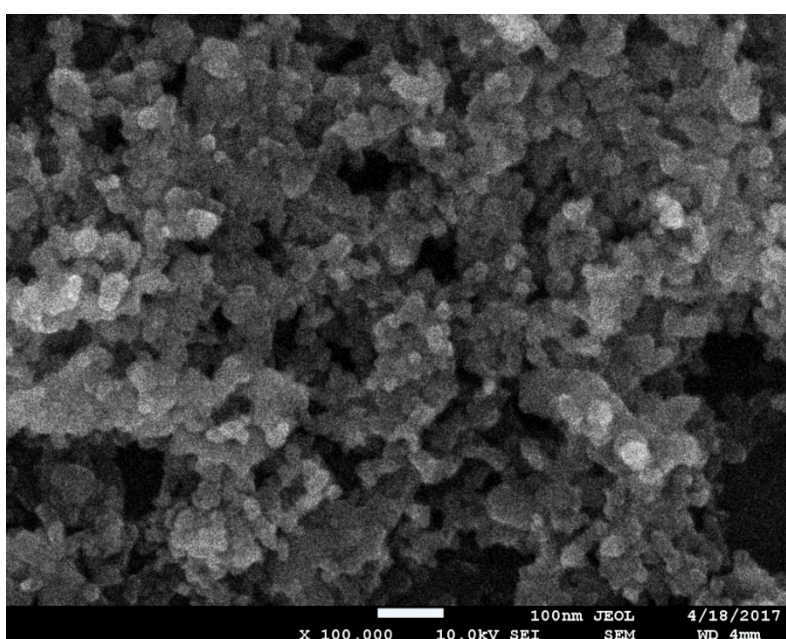


Obr. 17: Kalibrační závislost vynesena z Obr.16. Množství vygenerovaného proudu pro jednotlivé intenzity záření včetně příspěvku temného proudu. Měření probíhalo na uhlíkové elektrodě s TiO_2 anodou.

6.3 SEM charakteristika vrstvy



Obr. 18: Snímek ze SEM uhlíkové vrstvy při přiblížení 100 000.



Obr. 19: Snímek ze SEM vrstvy uhlíku s částicemi TiO_2 při přiblížení 100 000.

Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu poskytují informace o struktuře uhlíkové vrstvy a o vrstvě uhlíkové s částicemi TiO_2 . Zatímco uhlíková struktura vykazuje pod mikroskopem amorfni charakter, částice TiO_2 ukazují charakter krystalický.

7 ZÁVĚR

Cílem teoretické části práce bylo získat povědomí o fotokatalytických reakcích probíhajících na povrchu polovodičů a jejich aplikaci v UV senzorech. Cílem experimentální části práce bylo vyhledat vhodný elektrolyt, který uzavře elektrický obvod katody a anody a umožní tak volný průchod elektronů. Hlavními požadavky pro sestavení vhodného elektrolytu byla možnost jeho efektivního nanášení na elektrodu, možnost UV vytvrzení a stabilní a reprodukovatelné proudové odezvy.

Jako základ elektrolytu byla použita polymerní matrice. Pro tento účel byl vybrán modifikovaný poly(vinyl alkohol). Jeho příprava je uvedena v kapitole 5.3. Dalšími složkami elektrolytu je glycerol, fotoiniciátor a kyselina chloristá. Příprava vzorků a studium výběru vhodného hmotnostního obsahu glycerolu je prezentováno v kapitolách 5.2. a 6.1. Tato studie ukázala velice užitečné výsledky. S přidavkem glycerolu do hmotnostního obsahu 10% docházelo vždy k zvyšování fotoproudu. Do výsledného elektrolytu byl užit 8%tní hmotnostní obsah pro zjednodušení následného přepočtu k ostatním komponentám elektrolytu.

Z výsledků měření je možné si povšimnout malé odchylky v elektrických vlastnostech v případě měření na sintrované a uhlíkové elektrodě. Obě varianty měření s gelovým elektrolytem prezentovaly lepší vlastnosti, než v případě užití elektrolytu kapalného. Pro účely našeho senzoru nebylo zapotřebí dosáhnout co nejvyšší hodnoty fotoproudu. Příprava vrstev na FTO skle je poměrně zdlouhavá a vyplatí se tak opravdu pro účely dosažení co nejvyšších hodnot proudů, které lze využít např. u výroby solárních článků. Snazší výroba uhlíkové elektrody spolu s dobrými elektrickými vlastnostmi a dobrou reprodukovatelností se osvědčila jako nejlepší možný substrát pro výsledný senzor.

Návrh gelového elektrolytu, zhotovení a stanovení jeho fotoelektrochemických vlastností pro fotocitlivý senzor bylo úspěšně dosaženo. Jeho proudová odezva, pohybující se od jednoho do stovek mikroampér je vyhovující a snadno reprodukovatelná.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PEKAŘ, M., M. KLUČÁKOVÁ, M. VESELÝ a M. ČEPPAN. *Fyzikální chemie a fotochemie (praktikum)*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003. ISBN 80-214-2470-2.
- [2] BYRNE, A. John, S. Patrick DUNLOP a W. Jeremy HAMILTON. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection. *Molecules*. 2015, **20**(4), 5574-5615. DOI: 10.3390/molecules20045574.
- [3] SERPONE, Nick. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997, **104**(1-3), 1-12. DOI: 10.1016/S1010-6030(96)04538-8.
- [4] ATKINS, P. a J. DE PAULA. *Atkin's Physical Chemistry*. 7 edition. Oxford: Oxford university press, 2002. ISBN 0-19-879285-9. s. 999.
- [5] DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003, **48**(5-8), 53-229. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
- [6] FUJISHIMA, Akira a Tata NARASINGA RAO. Recent advances in heterogeneous TiO₂ photocatalysis. *Journal of Chemical Sciences*. 1997, **109**(6), 471. DOI: 10.1007/BF02869207.
- [7] OZAWA, Kenichi, Masata EMORI a Susumu YAMAMOTO. Electron-Hole Recombination Time at TiO₂ Single-crystal Surfaces: Influence of Surface Band Bending. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014, **5**(11), 1953-1957. DOI: 10.1021/jz500770c.
- [8] YUSUKE, Kakuma a Y. ATSUKO. Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 18691-18698. DOI: 10.1039/c5cp02004b.
- [9] HONG-FEI, Qi, Liu DA-BO a Feng-Li SUN. *THE FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ UV DETECTOR*. International congress of the aeronautical science, 2012.
- [10] ZHANG, Haifeng, Shengping RUAN a Hailong LI. Schottky Diode Ultraviolet Detector Based on TiO₂ Nanowire Array. *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*. 2012, (1), 33.
- [11] BESSEGATO, Guilherme Garcia, Thaís Tasso GUARALDO a Maria Valnice Boldrin ZANONI. *Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes* [online]. 2014 [cit. 2017-05-05]. DOI: 10.5772/58333. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.5772/58333>

- [12] DAS, Mrinmay, Joydeep DATTA, Arka DEY a Rajkumar JANA. One step hydrothermal synthesis of a rGO–TiO₂ nanocomposite and its application on a Schottky diode: improvement in device performance and transport properties. *Royal Society of Chemistry*. 2015, (5), 101582-101592. DOI: 10.1039/C5RA17795B.
- [13] CHAKRABARTTY, S., A. MONDAL, M.B. SARKAI, B. CHOUDHURI, A. K. SAHA a A. BHATTACHARYYA,. TiO₂ nanoparticles arrays ultraviolet-A detector with Au Schottky contact. *IEEE Photonics Technology Letters*. 2014, **26**(11), 1065-1068.
- [14] MANGA, Kiran Kuram a Shuai WANG. High-Gain Graphene-Titanium Oxide Photoconductor Made from Inkjet Printable Ionic Solution. *Advanced materials*. 2010, **22**(46), 5265–5270. DOI: 10.1002/adma.201002939.
- [15] FINCH, C. A. *Polyvinyl Alcohol, Properties and Applications*. London-New York-Sydney-Toronto: John & Sons Ltd, b.r., , 1–598.
- [16] MLEZIVA, Josef a Jaroslav KÁLAL. *Základy makromolekulární chemie: celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol technických oborů 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986. b.r.
- [17] POOSTFOROOSHAN, Jalal, Stephan RENNECKE a Manuel GENSCHE. Aerosol process for the In Situ Coating of nanoparticles with a Polymer Shell. *Aerosol Science and Technology*. 2014, **48**(10), 1111-1122. DOI: 10.1080/02786826.2014.964354.
- [18] ČERNÁ, 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.
- [19] *Readily shapeable xerogels having controllably delayed swelling properties*. 2007. PCT/US2006/029482. Uděleno 28. červenec 2006. Zapsáno 8. únor 2007.
- [20] ŠAFÁŘOVÁ, K. *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie [online]*. Olomouc: Centrum pro výzkum nanomateriálů [cit. 2016-07-15]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf. b.r.
- [21] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Martina PACHOVSKÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. All-printed planar photoelectrochemical cells with digitated cathodes for the oxidation of diluted aqueous pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017, **24**(14), 12547–12555. DOI: 10.1007/s11356-016-7385-7.

9 SEZNAM ZKRATEK

Zkratka	Vysvětlení zkratky
UV	ultrafialové záření
ZnO	oxid zinečnatý
GaN	nitrid galia
GLAD	glancing angle deposition
GO	graphene oxide
PVA	polyvinylalcohol (polyvinylalkohol)
GMA	glycidyl methacrylate (glycidylmethakrylát)
DMSO	dimethylsulfoxide (dimethylsulfoxid)
FTO	fluorine doped tin oxide
NaOH	hydroxid sodný