



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

**OPTIMALIZACE GELOVÉHO ELEKTROLYTU PRO TIŠTĚNÝ
UV SENZOR NA BÁZI FOTOELEKTROCHEMICKÉHO
ČLÁNKU**

OPTIMALIZATION OF GEL ELECTROLYTE FOR PRINTED UV SENSOR BASED ON
PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Vrbková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1486/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Kateřina Vrbková**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Optimalizace gelového elektrolytu pro tištěný UV senzor na bázi fotoelektrochemického článku

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o senzorických aplikacích TiO₂ fotoanod
2. Navrhněte a optimalizujte kapalnou formulaci pro depozici gelové elektrolytové vrstvy
3. Připravte planární fotoelektrochemické články technikami materiálového tisku
4. Prostudujte vlastnosti připravených článků a prověřte jejich využitelnost jako senzorů UV ozáření

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. Kateřina Vrbková
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 práce se zabývá konstrukcí fotoelektrochemického článku, určeného k detekci ultrafialového záření a ověření jeho využitelnosti jako senzoru UV záření. Vyráběný fotoelektrochemický článek obsahuje senzorskou vrstvu fotoaktivního polovodiče oxidu titaničitého, uhlíkové elektrody a polymerní elektrolyt na bázi poly(vinyl alkoholu). Senzorická vrstva umožňuje detekci UV záření za následného generování fotoproudu. Fotoelektrochemický článek je vyráběn technikami materiálového tisku, přesněji sítotiskem, tamponovým tiskem a inkoustovým tiskem. Vrstva gelového elektrolytu byla charakterizována optickou mikroskopií a reometrií. Funkčnost senzoru byla ověřena užitím elektroanalytických metod měření.

ABSTRACT

This paper deals with the construction of photoelectrochemical cell, used for detection of ultraviolet radiation as a UV sensor. Photoelectrochemical cell consists of three layers, layer of photoactive semiconductor titanium dioxide, carbon electrodes and poly(vinyl alcohol) polymer electrolyte. The sensor layer enables the detection of UV radiation with the subsequent generation of photocurrent. Material printing techniques, such as screenprinting, pad printing and inkjet printing were used to produce the cell. Gel electrolyte was characterized by optical microscopy and rheometry. Sensor functionality was verified by use of electroanalytical techniques.

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, Kateřina. *Optimalizace gelového elektrolytu pro tištěný UV senzor na bázi fotoelektrochemického článku*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123970>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

Podpis studenta

Poděkování:

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

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Polovodiče.....	8
2.2 Oxid titaničitý.....	8
2.2.1 Fotokatalytické reakce na povrchu TiO ₂	9
2.3 Příprava vrstev materiálovým tiskem.....	10
2.3.1 Sítotisk.....	10
2.3.2 Inkoustový tisk.....	11
2.3.3 Tamponový tisk.....	12
2.4 Reologie.....	13
3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	14
3.1 Struktury kov-polovodič-kov (MSM).....	14
3.2 Schottkyho diody.....	15
3.3 Fotoelektrochemické senzory.....	15
3.4 Elektrolyt na bázi polymerní matrice.....	17
3.5 Využití sítotisku pro tisk senzorů.....	18
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 Použité analytické metody.....	22
5.2.1 Elektroanalytické měření.....	22
5.3.2 Reometrie.....	24
5.3.3 Optická mikroskopie.....	24
5.3.4 Kontaktní profilometrie.....	25
5.3 Struktura senzoru.....	25
5.3.1 Uhlíkové elektrody.....	26
5.3.2 Senzorická vrstva TiO ₂	26
5.3.3 Elektrolyt.....	27

6 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	31
6.1 Studium tiskové verze elektrolytu.....	31
6.2 Studium vlivu viskozity.....	33
6.3 Studium fotoelektrochemické odezvy elektrolytové vrstvy	35
6.4 Studium vícevrstevných verzí elektrolytu.....	37
6.5 Výsledný UV senzor.....	38
7 ZÁVĚR.....	43
8 POUŽITÁ LITERATURA.....	44
9 SEZNAM ZRATEK.....	50

1 ÚVOD

Solární energie je nevyčerpatelným a čistým zdrojem energie. Zařízení, umožňující konverzi energie slunečního záření na jinou formu energie, běžně dělíme do dvou hlavních kategorií. Jednou z nich jsou zařízení užívající infračervenou oblast spektra. Tyto zařízení transformují energii slunečního záření na teplo. Druhou kategorií jsou zařízení, používající viditelnou/UV oblast spektra, měnící energii slunečního záření na energii elektrickou, běžně označované souhrnným pojmem solární články. Solární články pak klasifikujeme do dalších tří kategorií. Jednou z nich jsou fotovoltaické solární články, obsahující ve své struktuře p-n přechod. Další jsou solární články založené na Schotkyho bariéře, vzniklé na rozhraní kovu a polovodiče. Poslední kategorií jsou fotoelektrochemické solární články, charakteristické spojením polovodiče a elektrolytu. Fotoelektrochemické články oproti fotovoltaickým zařízením disponují nízkými náklady na jejich výrobu a jednoduchostí této výroby [1].

Konstrukce fotoelektrochemických článků je typická obsahem fotoaktivního polovodiče a elektrolytu [1]. Fotokatalytické vlastnosti určitých materiálů mohou být v těchto člancích užity ke konverzi energie slunečního záření na energii chemickou. Fotokatalýza TiO_2 je široce užívána v různých aplikacích a produktech zejména v oblasti životního prostředí a energetiky. Těmito aplikacemi se rozumí například užití TiO_2 v samočisticích površích, v systémech čištění vody a vzduchu, sterilizaci, vývoji vodíku a ve fotoelektrochemických přeměnách. Oxid titaničitý je již mnoho let užíván v široké škále průmyslového a spotřebního zboží jako jsou barvy, nátěry, kosmetika, léčiva, k úpravě vody apod. [2].

Vyráběný fotoelektrochemický článek je primárně určen pro senzorické využití. Levným tiskem vyráběný UV senzor má potenciální využití v řadě odvětví kosmetického, obalového, textilního průmyslu apod. Článek obsahuje senzorickou vrstvu fotoaktivního polovodiče oxidu titaničitého, uhlíkové elektrody a elektrolyt. Senzorická vrstva umožňuje detekci UV záření za následného generování fotoproudu. Pro konstrukci UV senzorů se v současnosti hojně užívají techniky materiálového tisku. Tisk senzorů a elektronických součástek je užíván zejména díky možnosti použití různých druhů substrátů a nízkým nákladům na jejich výrobu. Vrstvy UV senzoru, konstruovaného v práci, jsou natištěny zmíněnými technikami materiálového tisku. Charakteristika a funkčnost senzoru byla ověřena užitím elektroanalytických metod měření.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polovodiče

Polovodiče jsou látky, které se za určitých podmínek chovají jako izolanty a za jiných podmínek jako vodiče elektrického proudu. I když jsou polovodiče schopny elektrický proud vést, od kovových vodičů se jejich vlastnosti výrazně odlišují. Zatímco u kovových vodičů je elektrický proud veden pouze volnými elektrony, u polovodičů je proud veden jak zápornými nosiči náboje (elektrony), tak kladnými (dírami). Důležitou odlišností kovových vodičů a polovodičů je reakce na světlo. Osvětlení u kovových vodičů nemá vliv na vodivost. Naopak v polovodičích se při osvětlení zmenšuje odpor [3].

Kladné a záporné částice, obsažené v polovodičových součástkách, nabývají jen určitých hodnot energií. Tyto hodnoty nazýváme energetické hladiny. Energetické hladiny jsou v polovodičových materiálech seskupeny do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný pás se nazývá pás valenční. Nejnižší neobsazený pás se nazývá vodivostní. Mezi oběma pásy leží pás zakázaný. Hodnota zakázaného pásu u polovodičů nabývá zpravidla hodnot menších než 3 eV [4]. Poslední neméně důležitou energetickou hladinou je tzv. Fermiho hladina. Pro vlastní polovodič (např. čistý křemík) se Fermiho hladina nachází přímo uprostřed zakázaného pásu [5]. Fermiho hladinu chápeme jako míru rovnovážného elektrochemického potenciálu pevného materiálu [6].

2.2 Oxid titaničitý

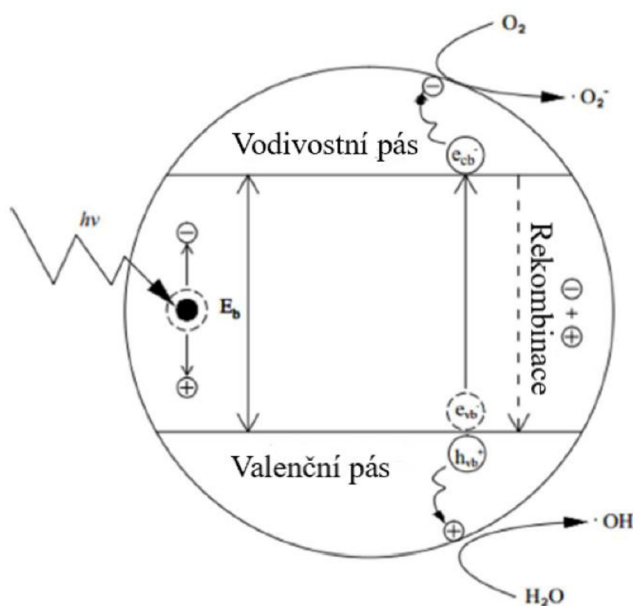
Oxid titaničitý je bílá pevná anorganická látka. Přirozeně se v přírodě vyskytuje v několika druzích hornin ve třech hlavních polymorfních modifikacích [7]. Těmi jsou rutil, anatas a brookit.

Oxid titaničitý může být pro finální aplikace využit ve dvou formách, a to buď ve formě mikročástic pigmentů nebo nanočástic. Vlastnosti těchto dvou forem jsou značně odlišné. Bílý pigment TiO_2 je charakteristický vysokým indexem lomu, silným rozptylem světla a schopností odrazit dopadající záření. Díky těmto schopnostem je využíván převážně v aplikacích vyžadujících neprůhlednost a jas bílé barvy, jako jsou nátěrové hmoty, plasty, papír, textilie apod. Jelikož k rozptylu světla v nanočásticích TiO_2 už nedochází, je pro bílé pigmenty užíván rutil s velikostí zrn v řádech mikrometrů [8]. Vlastnosti pigmentu jsou obecně určovány distribucí velikosti částic, chemickým složením a morfologií povrchové úpravy [9].

Nanočástice TiO_2 jsou oproti bílému pigmentu mnohem jemnější, transparentní a své uplatnění nachází jako účinné UV absorbéry či fotokatalyzátory. Ne všechny modifikace však mohou být užity pro fotokatalytické účely. Jak již bylo popsáno, zatímco rutil je nejhojněji využíván jako pigment, anatas je vhodnější modifikací pro fotokatalytické aplikace. Za přítomnosti UV záření je anatas schopný vytvářet radikály, které mohou být užity při degradaci organických polutantů. V důsledku hydrofilního charakteru nanočástic TiO_2 se na povrchu sorbuje voda a tvoří se uzavřený film, ve kterém mohou být polutanty z povrchu snadno odstraněny. Tohoto principu se dále využívá u samočisticích povrchů [8].

2.2.1 Fotokatalytické reakce na povrchu TiO₂

Fotokatalytické reakce řadíme mezi heterogenní fotochemické reakce, probíhající na povrchu polovodičů. Obecný mechanismus fotokatalýzy na povrchu TiO₂ je znázorněn na Obr. 1. Podstatou tohoto mechanismu je fotoabsorpce světla polovodičem a excitace elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního. Excitované elektrony za sebou ve valenčním pásu zanechávají kladné nosiče náboje, dochází tak k vzniku páru elektron-díra (e⁻ – h⁺). Fotoabsorpce a generace páru (e⁻ – h⁺) jsou spolu vzájemně provázány. Uvedený pár však vzniká v případě absorpce fotonu, jehož energie je větší, než je energie zakázaného pásu polovodiče [4]. Rutil má hodnotu zakázaného pásu 3.0 eV, anatas 3.2 eV [10].



Obr. 1 Mechanismus fotokatalýzy na povrchu TiO₂ [10]

Výše popsaný excitační proces může být popsán rovnicí níže [10]:



Většina fotogenerovaných párů e⁻ – h⁺ následně po excitaci rekombinuje. Pokud k rekombinaci nedochází, interagují vzniklé volné elektrony na povrchu katalyzátoru s elektron-akceptorními látkami. V případě TiO₂ je touto látkou kyslík. Elektrony tak redukuje kyslík za vzniku superoxidového radikálu ·O₂⁻ dle rovnice níže [10]:



Díry interagují na povrchu katalyzátoru s elektron-donorními látkami. V případě TiO₂ jsou oxidovanými látkami voda nebo hydroxylový anion. Vždy však dochází k vzniku hydroxylového radikálu dle rovnic níže [10]:



2.3 Příprava vrstev materiálovým tiskem

Materiálový tisk je využíván pro nanášení funkčních materiálů pomocí tiskových technik. V materiálovém tisku uplatňujeme techniky jako ofset, flexotisk, tamponový tisk, inkoustový tisk, či sítotisk. Výše zmíněné tiskové techniky se liší podle potřeby užívání tiskové formy a podle umístění prvků tiskové formy přenášející barvu či funkční materiál.

Mezi výhody užití tiskových technik při nanášení tenkých vrstev fotokatalyzátorů je možnost vzorování, vysoká přesnost a opakovatelnost, možnost soutisku více vrstev apod. [11].

2.3.1 Sítotisk

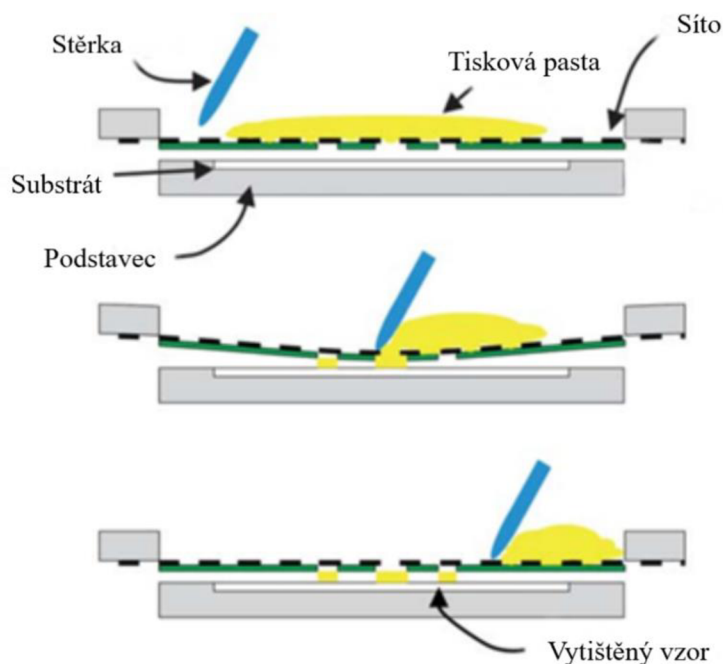
Sítotisk se běžně řadí do kategorie tlustovrstvé technologie. Jejím charakteristickým znakem je amorfni struktura, vytvářena nevakuumy depozičními metodami a následným vypalováním. Tato technologie je zejména používána v elektronice pro realizaci vodivých, odporových a dielektrických vrstev [12]. Využití nachází sítotisk nejen v elektrotechnice, ale také v textilním průmyslu při potisku textilií aj.

Pro samotný tisk jsou nezbytné čtyři komponenty: tiskové médium (tisková pasta), síto, substrát a stěrka. Proces tisku je zobrazen na Obr. 2 Síto je umístěno nad substrátem a na něj je aplikována tisková pasta. Tisk je zahájen pohybem stěrky po sítu se současným stlačením síta a protlačení tiskové pasty přes síto na potiskovaný materiál [13].

Funkcí stěrky je přenos tiskové pasty skrz síto na substrát. Obvykle se vyrábí z materiálu jako je polyuretan nebo neopren. Tlak stěrky na síto je nastavitelný a umožňuje dosažení přesné a opakovatelné tloušťky tisku. Tiskové pasty většinou vykazují pseudoplastické chování. Pseudoplastické chování se vyznačuje poklesem viskozity s rostoucím napětím. Tato vlastnost je pro tiskovou pastu zásadní. Pasta musí mít při tisku minimální viskozitu, aby ji bylo možné protlačit skrz síto a zároveň musí být více viskózní po tisku, aby bylo dosaženo dobré kvality vzniklého filmu [13].

Síto se skládá ze tří základních částí, šablony, ok a rámu. Šablona definuje tvar vzoru, který má být vytištěn na substrát a množství nanesené pasty, tedy i tloušťku tištěné vrstvy. V mikroelektronice jsou síta většinou vyráběna z polyesteru, nylonu nebo nerezové oceli. Rozlišení šířky tištěných čar je převážně určeno počtem ok. Počet ok na cm^2 tak definuje hustotu síta [14]. Nejběžnějším materiálem pro tvorbu šablon je užití světlocitlivé emulze. Světlocitlivé emulze jsou ve vodě rozpustné polymery, nejčastěji založené na PVA, které se po expozici UV zářením stávají nerozpustnými. Světlocitlivá emulze je nanášena na síto a po jejím vysušení je na její povrch nanášen pozitivní fotografický film a materiál je vystaven UV záření. Exponovaná místa s obsahem světlocitlivé emulze se po osvětlení stávají nerozpustnými, zatímco zbylá místa zůstávají ve vodě rozpustná a po vyvolání jsou teplou vodou z povrchu vymyta [13].

Faktorů, ovlivňujících kvalitu sítotisku je několik. Samotné síto je nejvíce ovlivňováno počtem ok, jejich průměrem a tloušťkou. Tisková pasta se odvíjí od jejího složení, viskozity, velikosti a distribucí částic, homogenity, stability apod. [15]. Sítotisk má oproti jiným tiskovým metodám hned několik výhod. Nástroj pro vytvoření vzoru je levný a jednoduchý. Samotné tiskové zařízení není nijak komplexní a povrch, na kterém má být požadovaný vzor vytištěn nemusí být nutně rovný. Hlavní výhoda spočívá ve velikosti tloušťky potisku, která je větší než při užití jiných metod materiálového tisku. Tloušťku je zároveň možné snadno regulovat [13].



Obr. 2 Schéma sítotiskové aparatury [16]

2.3.2 Inkoustový tisk

Inkoustový tisk je řazen mezi nekontaktní tiskové metody. Prostřednictvím inkoustového tisku je možné vytisknout požadované množství materiálu na substrát z obrazu předem designovaného na počítači. Tisk probíhá na vybranou oblast substrátu pomocí generování kapek ze zásobníku inkoustu. V závislosti na způsobu vypuzování kapiček inkoustu na substrát jsou technologie inkoustového tisku děleny do dvou hlavních kategorií, kontinuální inkoustový tisk (CIJ) a technologie drop on demand (DOD) [17].

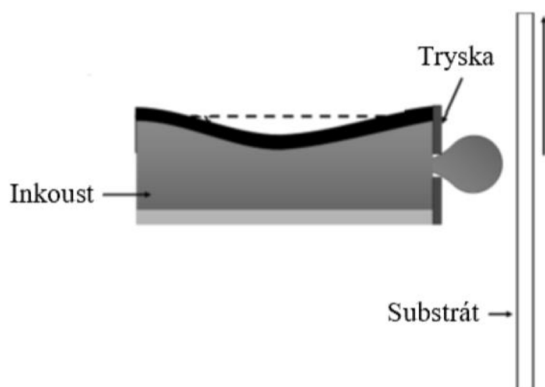
Při kontinuálním inkoustovém tisku je inkoust vytlačován tryškou, která nepřetržitě vypuzuje proud rovnoměrně rozložených kapiček za vysoké frekvence. Kontinuální tisk je široce rozšířen v aplikacích vyžadujících vysoké tiskové rychlosti. V průběhu tisku jsou produkovány kapičky velkých rozměrů, přibližně kolem 40 μm . Z tohoto důvodu je tiskové rozlišení relativně malé. Pro CIJ tisk je možné použít těkavé inkousty na bázi rozpouštědel, umožňující rychlé zasychání inkoustu a jeho správné přilnutí pro použití na různých typech substrátů. Užití těkavých inkoustů na bázi rozpouštědel činí však z této metody technologii ne příliš ekologicky přínosnou. Během tisku jsou kapičky nabity elektrostatickým polem a dále jsou vychýleny tak, aby dopadly na požadovanou plochu. Ostatní kapičky jsou dále odváděny přes filtr zpět do zásobníku. Při tisku technologií drop on demand jsou kapky inkoustu vypuzovány z trysek pomocí tlakových pulzů pouze v případě, že jsou potřeba. Dle způsobu generování těchto tlakových pulzů a následného vypuzování kapek inkoustu dělíme dále technologii drop on demand na tisk termální, elektrostatický a piezoelektrický [17].

Při termálním inkoustovém tisku jsou kapičky vytvářeny v tiskové komoře. V komoře jsou zabudována tepelná tělíska, která jsou zahřívána na teplotu 300–400 $^{\circ}\text{C}$. Zahříváný inkoust se teplotou odpařuje a formuje bubliny, které vystřelí kapičku inkoustu přes tryšku na substrát. Tento proces se dále opakuje. Pomocí této technologie je možné vytvářet kapky o malých

rozměrech. Limitujícím faktorem je výběr vhodného inkoustu. Použitá tekutina musí být jednak schopna se při daných teplotách v tiskové komoře odpařit a zároveň těmto vysokým teplotám odolat. Z tohoto důvodu nejsou termální inkoustové tiskárny vhodné pro tisk polymerů [17].

Piezelektrické inkoustové tiskárny obsahují piezo-krytal, který se nachází v tiskové hlavě. Po přivedení elektrického napětí vytváří dostatečný tlak na to, aby byl inkoust protlačen skrz tryšku. Aplikované napětí, délka pulzu a rozměr trysky určuje velikost kapek. V porovnání s termálním inkoustovým tiskem má piezelektrický tisk značné výhody. Tisková hlava má dlouhou životnost a zároveň nejsou žádná omezení na výběr inkoustu [17]. Schéma principu fungování piezelektrické inkoustové tiskárny je zobrazen na Obr. 3.

V případě elektrostatických inkoustových tiskáren jsou vypuzované kapky inkoustu poháněny elektrostatickými silami. Ty jsou aplikovány mezi elektrodu a tryšku, aby přitahovaly volné náboje přítomné v inkoustu na jejich povrch. Následně je nabitá tekutina oddělena od inkoustové hlavy a opouští ji ve formě kapky [17].



Obr. 3 Schéma fungování piezelektrické inkoustové tiskárny [17]

Hlavní nevýhodou je fakt, že běžně dostupné inkousty obsahují nerozpustné částice v řádech mikro či nano rozměrů. Tyto částice se během tiskového procesu mohou shlukovat a srážet a tím může dojít k ucpaní tiskové hlavy [17]. Pro použití v aplikacích materiálového tisku se však výhradně používá již zmíněný piezelektrický způsob [11]. Na tomto principu taktéž funguje tiskárna Fujifilm Dimatix, pomocí níž byla připravena sada vrstev.

2.3.3 Tamponový tisk

Tamponový tisk je nepřímou tiskovou technikou, kde silikonový tampon přenáší 2-D obraz z klišé (tisková forma) a přenáší ho na 3-D objekt. Hlavní výhodou této tiskové techniky je možnost potisku materiálů, které jsou tvarově různé a není možné je potisknout tradičními tiskovými technikami. Hojně je využíván ve farmaceutickém průmyslu pro potisk tablet a gelových kapsulí, v medicíně pro potisk medicínského vybavení jako insulinová pera, katetry apod. [18].

Tiskový proces začíná naplněním tiskové formy inkoustem. Inkousty se navrhuje tak, aby se na vzduchu staly lepkavými a snadněji se tak přichytili jak k tamponu, tak i na potiskovaný produkt. Tampon je pod tlakem přitisknut na tiskovou formu s inkoustem. Jakmile se tampon zvedne, zůstane na něm malé množství inkoustu a je přeneseno

na potiskovaný materiál. Tisková forma je opět naplněna inkoustem a celý proces se opakuje. Typů tiskových tamponů je celá řada a liší se nejen jejich materiálem, ale také tvarem a velikostí. Inkousty se liší převážně užitím v různých aplikacích. Výběr správného inkoustu se řídí různými kritérii, jako je například potřebná adheze inkoustu k produktu, odolnost proti opotřebení, lesklost či matnost vytištěného inkoustu apod. [18].

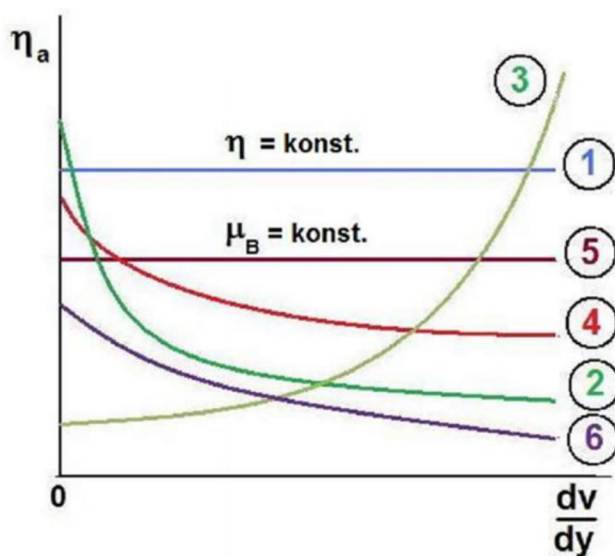
2.4 Reologie

Reologie je vědní obor, zabývající se studiem vnitřní reakce látek na působení vnějších sil, jejich deformovatelností a tokovými vlastnostmi. V případě ideálního viskózního materiálu, uvažujeme pro tečné napětí Newtonův zákon

$$\tau = \eta D \quad (5)$$

kde součinitel η je dynamická viskozita a D představuje tzv. gradient rychlosti. Viskozita charakterizuje vnitřní tření newtonské kapaliny a její hodnota závisí na teplotě a tlaku. U plynů s rostoucí teplotou viskozita roste, naopak u kapalin s rostoucí teplotou viskozita klesá. Gradientem rychlosti můžeme chápat rychlost deformace či rychlost smyku, kdy gradient rychlosti charakterizuje tvarové změny v tekutině. Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti je zobrazena na Obr. 4.

Tekutiny, řídicí se Newtonovým zákonem se označují jako newtonovské. Ty, které se jím naopak neřídí jsou kapaliny neneutronovské. Základními typy neneutronovských kapalin jsou kapaliny pseudoplastické, dilatantní a Binghamské kapaliny. U pseudoplastických kapalin se viskozita s rostoucím gradientem rychlosti zmenšuje. To může být výhodou zejména v aplikacích, kdy existuje snaha o snížení energetické náročnosti, např. míchání či tok kapaliny potrubím. Dilatantní kapaliny to mají přesně naopak. S rostoucím gradientem rychlosti dochází ke zvyšování viskozity kapaliny. Binghamské kapaliny vykazují tokové vlastnosti až po překročení určitého napětí [19].



Obr. 4 Závislost viskozit tekutin na smykové rychlosti 1) newtonská 2) pseudoplastická 3) dilatantní 4) plastická 5) Binghamova 6) Eyringův model [20]

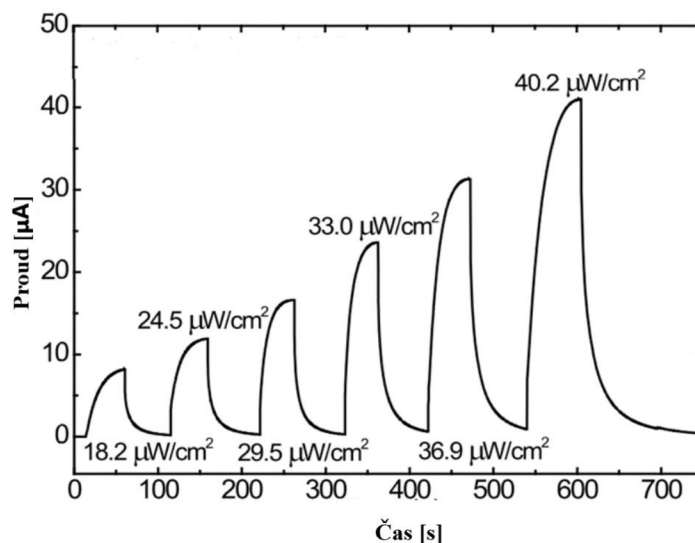
3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Studium a vývoj senzorů v posledních letech zaujal převážně díky svým malým velikostem, rychlé odezvě a vysoké citlivosti. Hojně jsou v těchto aplikacích užívány oxidy kovů. Jsou jimi například GaN, ZnO nebo TiO₂. Senzory UV záření lze zkonstruovat různými způsoby, jedním z nich je příprava fotoelektrochemického senzoru, tedy způsobu, na kterém funguje senzor používaný v této práci. Slibné aplikace však poskytují i senzory, založené na jiných principech, jako jsou MSM struktury, Shottkyho diody aj.

3.1 Struktury kov-polovodič-kov (MSM)

MSM struktury jsou charakteristické dvěma Shottkyho přechody, tedy dvěma kovovými elektrodami, které jsou naneseny na polovodič. Na elektrody je přivedeno elektrické napětí. Světlo dopadající na polovodič v něm generuje kladné a záporné nosiče náboje, které jsou shromažďovány elektrickým polem a vytváří fotoproud [21].

Detektor UV záření založený na TiO₂ s MSM strukturou demonstrovali ve své práci **Kim a spol.** [22]. Tenký film TiO₂ byl deponován na křemíkový substrát. Pro definování výsledné struktury byl vzorek podroben procesu konvenční fotolitografie. Na polovodičovou strukturu byly deponovány vrstvy Ti/Au. Vzorek byl ozařován UV zářením o vlnové délce 365 nm při různých intenzitách ozáření. Chronoamperometrickou závislost generovaného fotoprodu na čase můžeme vidět na Obr. 5.

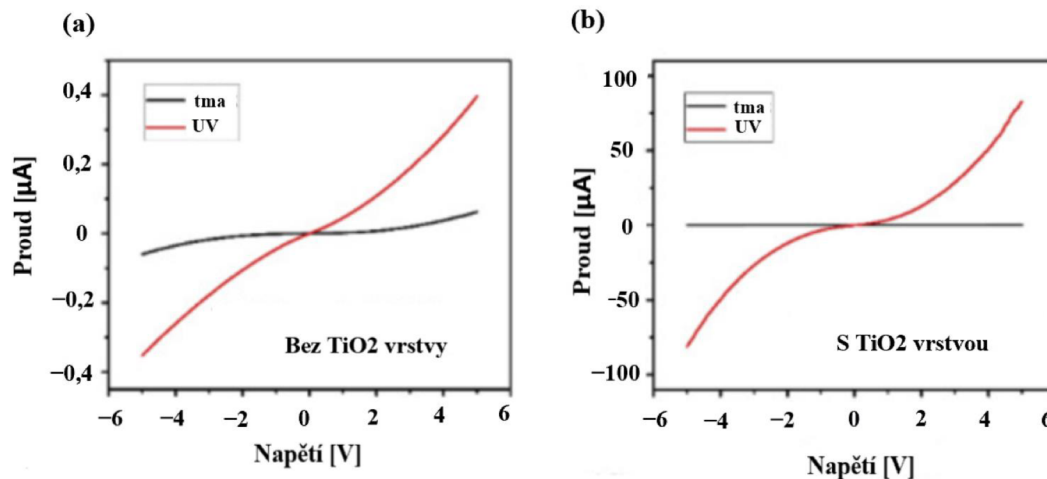


Obr. 5 Chronoamperometrie MSM UV senzoru ozařovaného zářením o $\lambda=365$ nm a různých intenzitách ozáření [22]

Chu a spol. [23] zkonstruovali struktury MISIM kov-izolátor-polovodič-izolátor-kov. Jako kov byly použity stříbrné elektrody, polovodič byl použit film TiO₂/SiO₂. Tyto struktury byly vyrobeny magnetronovým naprašováním. V porovnání s MSM strukturami vykazují MISIM struktury za stejných podmínek jednoznačné zlepšení fotokatalytických vlastností a vodivosti.

3.2 Schottkyho diody

Schottkyho dioda je dioda, jejíž základem je spojení kovu a polovodiče. Klasická dioda je složena spojením dvou typů polovodičů, polovodiče typu p a typu n. Jejich spojením pak vzniká p-n přechod. V Schottkyho diodě nahrazuje kov (nejčastěji je to hliník nebo platina) polovodič typu p. Přechod, který tak vzniká spojením kovu a polovodiče typu p se nazývá Schottkyho bariéra, která je potenciálovou energetickou bariérou [24].

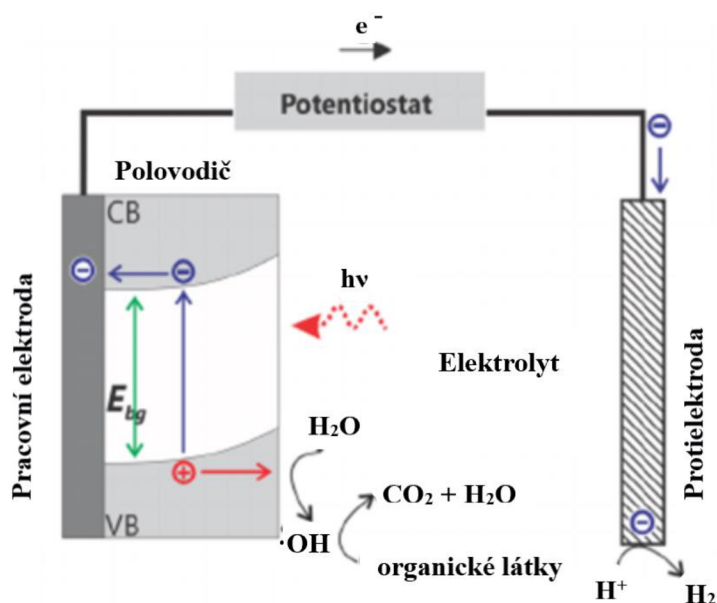


Obr. 6 Voltampérová charakteristika UV detektoru na principu Schottkyho diody (a) bez vložené vrstvy TiO_2 (b) s vrstvou TiO_2 [25]

UV detektor Au- TiO_2 -ZnO na principu Schottkyho diody sestavili **Zhen a kol.** [25]. Rozhraní přechodu mezi zlatou elektrodou a nanotyčinkami oxidu zinečnatého obohatili o vrstvu TiO_2 . Pro porovnání sestavili i UV detektor bez vložené vrstvy TiO_2 . Výsledky ukázaly, že proudová odezva senzoru s TiO_2 vrstvou byla vylepšena z jednotek mikroampér až na desítky mikroampér současně s poklesem temného proudu. Voltampérová charakteristika UV detektoru na principu Schottkyho diody je znázorněna na Obr. 6.

3.3 Fotoelektrochemické senzory

Jak již bylo zmíněno v úvodu, fotoelektrochemické solární články jsou typické obsahem fotoaktivního polovodiče a elektrolytu. Článek tedy obsahuje fotoaktivní polovodičovou elektrodu, nejčastěji ponořenou do roztoku elektrolytu obsahujícího redoxní pár, a protielektrodu. Protielektrodou může být kov či polovodič. Po ozáření přechodu mezi fotoaktivním polovodičem a elektrolytem o velikosti záření většího, než je šířka zakázaného pásu použitého polovodiče dochází ke generaci páru elektron-díra. Při použití TiO_2 jakožto fotoaktivního polovodiče dochází k vzniku procesů popsaných blíže v kapitole 2.2.1. Minoritní nosiče náboje (díry) migrují do elektrolytu a majoritní nosiče náboje se přes externí obvod dostávají na protielektrodu [1]. Po ozáření UV zářením dochází k vzniku fotoproudu, který je úměrný intenzitě dopadajícího záření. Bez přítomnosti záření článkem proud neprochází (respektive malý tzv. temný proud). Schéma zapojení fotoelektrochemického článku v obvodu je znázorněno na Obr. 7.



Obr. 7 Schéma zapojení fotoelektrochemického článku [26]

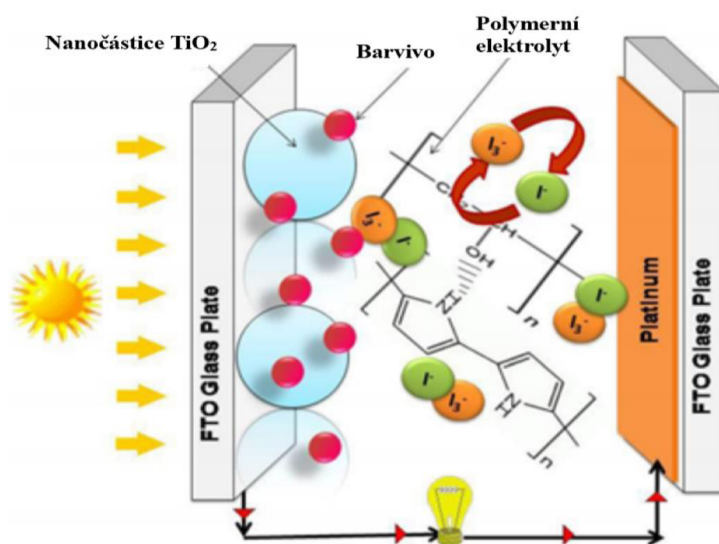
Pro fotoelektrochemické aplikace je typické provádět výzkum s kapalným elektrolytem. Velkou nevýhodou užití kapalného formy elektrolytu je nejen možnost koroze elektrody, ale i nutnost užití reaktorů. V současné době je vyvíjena celá řada pevných elektrolytů. Výhodou elektrolytu, nacházejícího se v pevném stavu je absence zmíněného nežádoucího faktoru koroze elektrody, ale také jednodušší a robustnější konstrukce tohoto zařízení [27]. Konverzi energie slunečního záření na elektřinu užitím polovodiče a elektrolytu prokázali již **Gerisher a Goberech** [28] a **Ellis** [29] v roce 1976. Od té doby bylo vyvinuto značné úsilí při zkoumání různých typů polovodičů a účinnosti přeměny energie. Náhoda kapalného elektrolytu za elektrolyt pevný byla dále publikována již v roce 1999, kdy **Phillias a kol.** [30] zkonstruovali elektrochemický článek založený na CdSe elektrodě a polymerním elektrolytu. Polovodič CdSe má šířku zakázaného pásu 1,75 eV. Použitý elektrolyt se skládal z modifikovaného polyenthynglykolu v komplexu s redoxním párem CsT/T₂. Následkem záření přitom docházelo na fotonodě k oxidaci T⁻ na T₂ a na ITO katodě k redukci T₂ elektrony na T⁻. Autoři ozářovali článek viditelným světlem o intenzitě 100 mW·cm⁻² a získali proud o velikosti až 891 μA·cm⁻². Pro zvýšení fotoproudu navrhli užití více vodivého elektrolytu.

Xu a kol. [27] vyrobili v roce 2017 fotoelektrochemický článek, kde původně kapalným elektrolytem nahradili elektrolytem tuhým, přesněji polymerní membránou. Fotoanoda byla založená na TiO₂. Pt/C katoda byla vyrobena metodou drop-casting, kdy suspenze obsahující platinu byla nanášena na uhlíkový papír. Metodou drop-casting byl vyroben i polymerní elektrolyt. Na filter ze skleněných vláken byl přikapáván roztok Nafionu 5 a dále ponechán přes noc, aby zaschl. Tento pevný elektrolyt byl poté vložen mezi katodu a anodu. Po aplikaci vnějšího tlaku o hodnotě 13 kPa, dvanácti hodinách a pokojové teplotě byla vyrobena tři vrstvá membrána, která byla vložena do komerčně dostupného fotoelektrochemického článku. Po ozáření UV-A o intenzitě 4 mW·cm⁻² byl pozorován fotoproud o velikosti přibližně 400 μA·cm⁻² [27].

3.4 Elektrolyt na bázi polymerní matrice

Využití polymerní matrice při výrobě elektrolytu pro fotoelektrochemické senzory je značně rozšířeno. Při tvorbě vodivého polymerního elektrolytu pro konstrukci barvivoem senzibilizovaných solárních článků využívají **Manikandan a kol.** [31] kombinaci 85 % PVA a 10 % PPy. Zbýlých 5 % činí redoxní pár KI/I₂. Polypyrol má v těchto aplikacích uplatnění převážně díky jeho vysoce vodivým vlastnostem, jednoduché syntéze a stabilitě. Polymerní elektrolyt byl připraven rozpuštěním PVA v DMSO za stálého míchání a zahřívání při 60 °C po dobu dvou hodin. Do roztoku PVA byly přidávány různé hmotnostní obsahy polypyrolu od 2 do 10 hmotnostních procent. Redoxní složka elektrolytu, tedy KI a I₂, byla přidána do roztoku a míchána po dobu dvou hodin. Tímto byl připraven vodivý elektrolyt, který byl převeden do tuhé formy pomocí sušení při 60 °C přes noc. TiO₂ fotoanoda byla připravena nanosením nanočástic TiO₂ na FTO sklo. Na výrobu platinové protielektrody byla použita platinová pasta, taktéž nanosená na FTO sklo. Článek byl vyroben vložením elektrolytu mezi fotoanodu a protielektrodu. Článek byl ozařován zářením o intenzitě 100 mW·cm⁻² a byl měřen faktor plnění a účinnost článku. Schéma článku je znázorněno na Obr. 8.

V roce 2020 publikovali **Bandara a kol.** [32] při přípravě barvivoem senzibilizovaných solárních článků využití polymerního gelového elektrolytu, založeného na RbI a Hex₄NI. V práci se zaměřovali převážně na zvýšení vodivosti elektrolytu, čehož bylo dosaženo přidáním zmíněné soli RbI, kdy současně s adekvátně se zvětšujícím množstvím RbI se zvýšila zároveň i vodivost elektrolytu. Nejvyšší vodivost elektrolytu byla naměřena při 4,19 mS cm⁻¹ a poměru 3:1 RbI:Hex₄NI. Tato skutečnost může být zapříčiněna větší mobilitou kationtů rubidia, které jsou mnohem menší v porovnání s Hex kationty. Jako polymerní matrice byl zvolen polyakrylonitril, poly(ethylen carobonát) a poly(propylen carbonát). Jako fotoanoda byly použity nanočástice TiO₂. Společně v kombinaci se čtyřmi vrstvami nanočástic TiO₂ dosahují tyto články účinnost kolem 7 %.



Obr. 8 Schéma vodivého polymerního elektrolytu pro konstrukci barvivoem senzibilizovaných solárních článků s kombinací PVA, PPy a redoxního páru KI/I₂ [31]

Vysokou účinnost, přesněji 5,8 % dosahovaly články, které vyrobili v roce 2020 **Tan a kol.** [33]. Gelový elektrolyt na bázi kopolymeru byl obohacen o nanočástice $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ pro zvýšení účinnosti článku. Nanočástice v elektrolytu mění vodivost tím, že ovlivňují jeho celkovou krystalinitu. Transport iontů se z největší části odehrává v amorfni části polymerního elektrolytu. Nanočástice v amorfni oblasti fungují jako plnivo, které zvyšuje mechanické vlastnosti polymeru, ale zároveň si umožňuje udržet své kapalné vlastnosti z hlediska vysoké iontové mobility. Jako kopolymer byl použit poly(vinyl alkohol-co-etylen). Kopolymer byl použit pro dosažení vyšší účinnosti. Výhodou této kombinace kopolymeru je množství hydroxylových skupin, které má ve své struktuře. Množství hydroxylových skupin totiž podmiňuje transport nosičů náboje. Vodivost elektrolytu byla stanovena na $3,75 \text{ mS cm}^{-1}$. Vodivý polymerní elektrolyt použili ve své práci **Mark-Lee a kol.** [34]. Jako hlavní složka elektrolytu byl použit kopolymer na bázi tří látek poly(vinylidenefluorid-ko-hexafluoropropylen), poly(methylmetakrylát) a lithium tetrafluoroborát. Tento elektrolyt byl použit pro zlepšení fotokatalytické stability TiO_2 fotoanody. Zdrojem světla byla xenonová lampa o intenzitě záření $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ se kterou byla obdržena hustota fotoproudu v jednotkách miliampér. Bylo potvrzeno, že užitím této protektivní vrstvy v podobě již zmíněného elektrolytu byla zlepšena nejen fotokatalytická stabilita, ale byly pozorovány i vyšší hodnoty naměřených fotoproudů.

3.5 Využití sítotisku pro tisk senzorů

Sítotisk je běžně užívanou metodou materiálového tisku pro výrobu elektrochemických i biologických senzorů. Tisk pomocí sítotisku vyčnívá nejen v oblasti velice cenově příznivé techniky, vysoké reprodukovatelnosti, ale také třeba adaptibilitě pro použití různých typů komerčně dostupných inkoustů. **Choudhry a kol.** [35] jako první vyzkoumali roli polymerního pojiva, použitého při výrobě elektrod pomocí sítotisku. Následně pak vyhodnotili vliv množství použitého polymeru na voltametrickou odezvu. Překvapivě zjistili, že konstanta rychlosti přenosu elektronů klesala v závislosti na zvyšujícím se množství polymerního pojiva. Tisk elektrodového systému pomocí sítotisku a jeho následné užití jako elektrochemický senzor reportovali například **Ibáñez-Redín a kol.** [36]. Uhlíkové elektrody tiskli na PET folii pomocí polyesterového síta s počtem 150 ok. Uhlíkový prekurzor byl připraven z kompozitu obsahujícího uhlíkovou čern a elektrochemicky redukováného oxidu grafenu. Tato homogenní disperse byla nanášena sítotiskem na PET folii a dále tepelně opracována. Odezva tohoto senzoru se pohybovala v řádech jednotek mikroampér.

Elektrolyt pomocí sítotisku tiskli **Kuok a kol.** [37] pro jeho využití v kondenzátorech, kdy kondenzátor chápeme jako elektrochemické zařízení, sloužící k ukládání energie se schopností rychlého nabíjení a vybíjení. Pasta pro tisk elektrod byla vyrobena smísením SnO_2 nanočástic a uhlíkových nanotrubiček. Dva různé typy ethylcelulózy byly použity k úpravě viskozity pasty pro sítotisk. Gelový elektrolyt byl připraven smísením $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a PVA. Tato směs byla zahřívána při $80 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu čtyř hodin a vychlazena na pokojovou teplotu. Gelový elektrolyt byl na sítotiskem vytištěné uhlíkové elektrody rozetřen. V tomto případě elektrolyt nanášen sítotiskem nebyl a po rozetření byl ponechán na vzduchu, aby uschnul. Stejný způsob jsme původně při nanášení gelového elektrolytu používali také. Tento způsob je však nepraktický z hlediska užití senzoru pro sériovou výrobu.

UV síťovatelný iontový gel, vytištěný síťotiskem byl prezentován od **Zare Bidoky a kol.** [38]. Tento elektrolyt byl užíván při konstrukci transistoru. Kovové a polovodičové součástky, běžně užívané v tranzistorech mohou být jednoduše vyráběny pomocí fotolitografie, to však neplatí pro tuhý elektrolyt. Iontový gel se skládal ze směsi polymerů označované jako SEAS a iontové kapaliny, označované jako EMI TFSI. Síťování zajistila přítomnost azidů navázáním na boční skupiny polyesterových jednotek. Za účelem dosažení ideální viskozity pro tisk byl iontový gel zchlazen na teplotu 5 °C a viskozitu $7 \cdot 10^{-3}$ Pa·s. Po natištění byl gel podroben síťování díky expozici UV záření po dobu 3 minut. Vytištěná tloušťka vrstvy se pohybovala v hodnotách mezi 500–1000 nm. Zvýšení viskozity gelového elektrolytu pomocí ochlazení je nepochybně zajímavý a funkční způsob úpravy viskozity pro tisk pomocí síťotisku, otázkou zůstává, jak moc je vhodný pro potřeby sériové výroby.

Různé způsoby přeměny sol gelového roztoku ZnO na síťotiskovou pastu demonstrovali **Sarkar a kol.** [39] v článku z roku 2015. První dvě pasty byly připraveny z sol gelového roztoku ZnO, přičemž jedna s použitím povrchově aktivních látek a pojiv a druhá bez nich. Jako pojivo byla použita ethylcelulóza, která je nejčastěji používaným pojivem pro síťotiskové pasty připravované z prášků ZnO a TiO₂. Na výrobu třetí pasty byly použity ZnO nanočástice, které byly nejdříve obdrženy ve formě prášku a poté se přidaly do viskózní pasty současně s přísadami modifikátory pasty. Zajímavým postřehem je, že při odpařování rozpouštědla, ve kterém byly rozpuštěny nanočástice ZnO došlo ke srážení nanostruktur ZnO a vytváření shluků. Agregovat během odpařování rozpouštědla začal i druhý roztok, to vyústilo ve vytvoření nehomogenní pasty. V případě přítomnosti rozpuštěných částic v roztoku se tedy odpařování nejeví jako nejlepší řešení z důvodu zmíněného srážení a aglomerace.

4 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je prostudovat současný stav problematiky a poznání o sensorických aplikacích fotoanod oxidu titaničitého a na základě těchto poznatků navrhnout a zoptimalizovat kapalnou formulaci pro depozici gelové elektrolytové vrstvy tištěného UV senzoru. Na základě navržené elektrolytové vrstvy zkonstruovat fotoelektrochemický článek technikami materiálového tisku, prostudovat vlastnosti připraveného článku a prověřit jeho využitelnost jako senzor UV záření.

Tato práce vzniká v rámci projektu „Senzor UV záření pro flexibilní elektronické systémy.“ Zadavatelem práce je s OTK Kolín. Cílem projektu je navrhnout systém fotocitlivého senzoru na bázi TiO_2 . Účelem je, aby senzor po ozáření vykazoval reprodukovatelnou elektronickou odezvu, která by se měla pohybovat v proudových odezvách v řádech jednotek až stovek mikroampér. Odezva senzoru by se měla pohybovat v závislosti na intenzitě dopadajícího záření. Senzor je složen z několika vrstev. Na konstrukci finálního senzoru se podílí více kolegů. Jako substrát slouží PET fólie, na které jsou pomocí sítotisku nanесeny dvě uhlíkové elektrody z komerčně dostupné uhlíkové pasty. Sensorická vrstva je tištěna kolegy prostřednictvím technik materiálového tisku. Poslední vrstvou je vrstva gelového elektrolytu. Úkolem této práce je zoptimalizovat již vytvořenou kapalnou formulaci elektrolytové vrstvy, jejíž složení bylo vyvinuto v rámci zpracování bakalářské práce. Výsledkem optimalizace bude možnost tisku této vrstvy pomocí sítotisku.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály a přístroje

5.1.1 Chemikálie

- Uhlíková pasta, Henkel Locite EDAG PF 407C
- Kyselina chloristá 60% roztok, Sigma Aldrich
- Glycerin bezvodý, Onex Chemie
- Poly(vinyl alkohol) 18-88, Fluka
- Poly(vinyl alkohol) 8-88, Fluka
- Aceton, Fluka
- Ethanol, 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
- Laboratorní pec Elsklo
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o
- Elektromagnetické míchadlo
- Analytická váha Scaltec
- Automatická pipeta
- Radiometr Gigahertz-Opic X97 s čidlem pro měření UV 315-400 nm
- Lampa 80 BQL7, 248 W, Ultralight
- Zdroj UVB Vysokotlaková rtuťová výbojka OSRAM HQL 120 W
- Zdroj napětí BaseTech BT-153 pro jednosměrný proud
- PET fólie 150 mikronů, Fatra
- Sítotiskový poloautomat, RokuPrint 05
- Profilometr Bruker Dektak XT
- Rheometr TA Instrument AR-G2
- Mikroskop Olympus IX70
- Konduktometr inoLab Cond Level 2 P
- Notebook HP

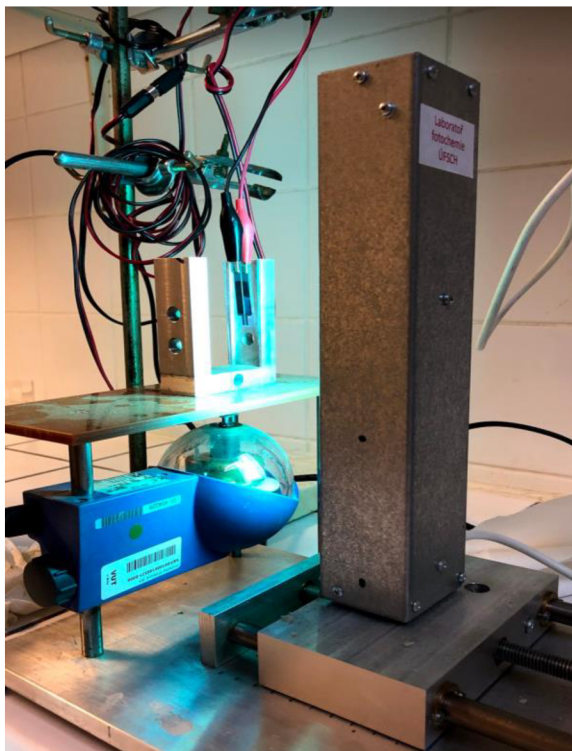
5.1.3 Software

- Microsoft Office
- Vachar T. 2.0
- Vision 64, Bruker software
- OriginLab verze 7.5
- Autodesk Inventor

5.2 Použité analytické metody

5.2.1 Elektroanalytické měření

Sestava elektroanalytického měření byla vybudována na platformě National Instruments Labview. Sestava se skládá z fluorescenční UV-A zářivky, jejímž lineárním posouváním je měněna intenzita dopadajícího záření. Ta je vždy před měřením ověřována pomocí radiometru. Intenzita je měřena v místě, ve kterém se pak nachází studovaný vzorek. Další částí aparatury je držák pro uchycení vzorku. Vzorek je pomocí krokosvorek propojený se zdrojem jednosměrného napětí. Aparatura pro fotoelektrochemické měření je znázorněna na Obr. 9.



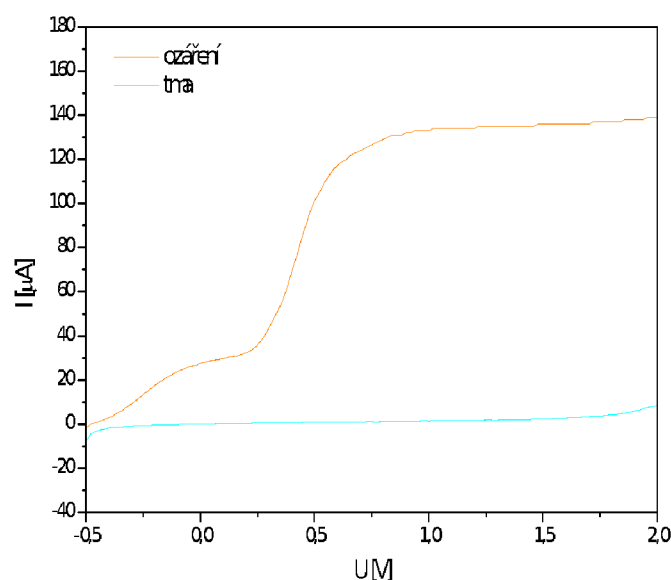
Obr. 9 Aparatura pro fotoelektrochemické měření, sestavená v laboratoři Fotochemie na Fakultě chemické

5.3.1.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je metoda, při které je sledována závislost proudu, procházejícího pracovní elektrodou na potenciálu. Potenciál je na elektrodu vkládán z vnějšího zdroje. Potenciál je zpočátku v systému lineárně zvyšován od počáteční hodnoty až k tzv. potenciálu zlomovému a dále je snižován k potenciálu konečnému. Zpravidla je hodnota počátečního potenciálu rovna hodnotě potenciálu konečnému a celý tento proces tak trvá jeden cyklus. Během tzv. dopředného scanu vzniká produkt. Cyklická voltametrie umožňuje při zpětném scanu tento vzniklý produkt znovu reoxidovat či zredukovat [40]. Více než jeden cyklus se provádí pro potřeby ověření stability a reprodukovatelnosti odezvy článku.

5.2.1.2 Lineární voltametrie

O lineární voltametii hovoříme tehdy, omezíme-li cyklickou voltametrii pouze na polovinu cyklu. V případě lineární voltametrie se potenciál, vkládaný na elektrodu, lineárně mění v závislosti na čase [40]. Ukázka voltampérové charakteristiky senzoru, zkonstruovaného v laboratoři Fotochemie na Fakultě chemické je znázorněn na Obr. 10. Měření probíhalo na sintrované elektrodě s kapalným elektrolytem 0,1 M H₂SO₄. Více o přípravě senzoru je popsáno v článku [41].



Obr. 10 Ukázka voltampérové charakteristiky fotoelektrochemického senzoru sintrované elektrody s kapalným elektrolytem. Sensorická vrstva TiO₂ byla natištěna na FTO sklo. Jako elektrolyt byl použit kapalným roztok 0,1 M H₂SO₄. Měřeno při intenzitě ozáření 1 mW/cm² s napětím od -0,5 do 2 V [42]

5.3.1.3 Chronoamperometrie

Chronoamperometrie je metoda, ve které je na pracovní elektrodu aplikován konstantní potenciál a je měřen proud, procházející vzorkem, v závislosti na čase. Změny proudu se projevují jako vzestup či pokles v difúzní vrstvě analytu, přítomného na povrchu pracovní elektrody. Difúzní vrstvou rozumíme vrstvu, nacházející se v blízkosti pracovní elektrody, ve které se koncentrace analytu liší od jeho koncentrace ve zbytku roztoku [43].

5.3.2 Reometrie

Pro měření reologických vlastností elektrolytu byl použit rotační reometr TA Instrument AR-G2. Rotační reometrie je technika, která umožňuje měřit reologické vlastnosti tekutin i polotuhých materiálů a poskytuje informace o viskozitě i viskoelasticitě materiálu [44].

Rotační viskozimetry jsou založeny na měření torzní síly, kterou působí rotující kapalina na element, zavěšený na torzním vlákně [45] a na měření úhlového posunutí a úhlové rychlosti [44]. Pro měření se používá několik typů geometrie jako užití dvou soustředěných válců, kužel a deska nebo užití paralelních desek [44]. Nastavení rotačního viskozimetru pro měření viskozity vzorů gelového elektrolytu jsou zobrazeny v Tab. 1.

Tab. 1 Parametry měření dynamické viskozity rotačním viskozimetrem Reometr TA Instrument AR-62

Teplota	25 °C
Geometrie	double gap souosé válce
Doba temperace	3 minuty
Rozsah smykových rychlostí	0.01–100 s ⁻¹
Počet bodů na dekádu	6
Tolerance	5 %
Shoda po sobě jdoucích bodů v rámci tolerance	3
Maximální doba na měření jednoho bodu	2 minuty
Měřicí mezera	500 mikrometrů
Počet opakování	2

5.3.3 Optická mikroskopie

Optický mikroskop, často také označovaný jako světelný optický mikroskop, je typem mikroskopu, využívajícím viditelné světlo a systém čoček k zvětšení obrazu vzorku. Tato metoda se řadí mezi metody zobrazovací. Hlavními výhodami metody je její nenáročnost na přístrojové vybavení a snadné ovládání. Metoda umožňuje zobrazení širokého spektra různobarevných materiálů [46], stejně tak jako průhledné či neprůhledné předměty. V případě pozorování průhledných předmětů je předmět osvětlován procházejícím světlem. V případě neprůhledných předmětů je to světlem odraženým [47]. Často jsou mikroskopy nastaveny na práci v polarizovaném světle, v takovém případě mikroskop obsahuje i polarizátor, který snižuje oslnění vyvolané rozptýleným nebo odraženým světlem [47].

Mikroskop se skládá z osvětlovací, mechanické a optické části. Osvětlovací část zahrnuje zdroj světla, kondenzor a clonu. Světlo se soustřeďuje na vzorek pomocí kondenzoru [46]. Ten umožňuje zkontrastnění obrazu [47]. Clonakoriguje množství dopadajícího světla. Mechanická část se skládá z podstavce, stojanu a stolku s křížovým posunem. Stolek s křížovým posunem umožňuje uchycení preparátu [46]. Optická část zahrnuje objektiv, okulár a tubus [47]. Objektiv vytváří zvětšený, skutečný a převrácený obraz předmětu. Okulár zprostředkovává pozorování obrazu okem. Předmět pozorovaný okulárem je tentýž předmět, vytvořený objektivem. Tubus je část mikroskopu, která nastavuje vzájemné polohy objektivu a okuláru [47].

5.3.4 Kontaktní profilometrie

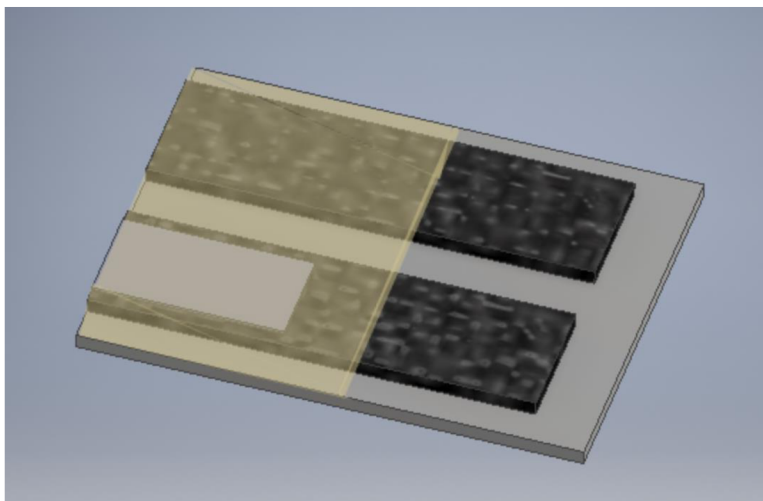
Profilometrie je technika, užívaná k analýze topografických dat povrchu materiálu. Výsledkem profilometrické analýzy jsou data o morfologii a drsnosti povrchu. Existují dva typy profilometrů, kontaktní a optický. V průběhu analýzy pomocí kontaktního profilometru se po povrchu vzorku pohybuje sonda, která ho skenuje a zaznamenává jeho výchylky [48]. Nastavení profilometru Dektak XT, který byl použit k měření tloušťky uhlíkové vrstvy a tloušťky celého senzoru je znázorněno v Tab. 2.

Tab. 2 Parametry měření tloušťky vrstev senzoru profilometrem Dektak XT

Profil	Hills
Trvání	10 s
Vzdálenost	2 mm
Rozlišení	0,6664 μm
Typ	Standard scan
Síla jehly	3 mg
Rozsah skenu jehly	65,5 μm
Typ jehly	Radius: 12,5 μm

5.3 Struktura senzoru

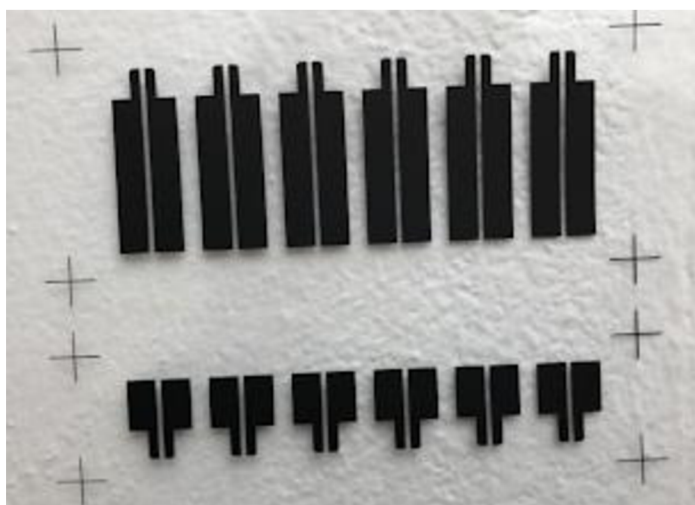
Zkonstruovaný UV senzor je složen ze tří vrstev, nanesených na PET folii, která tu slouží jako substrát. První vrstvou nanesenou přímo na substrátu jsou dvě uhlíkové elektrody. Na jedné z elektrod je nanesená senzorická vrstva TiO_2 a celý tento systém je překrytý gelovým elektrolytem. Podélný řez senzorem je zobrazen na Obr. 11.



Obr. 11 Podélný řez senzorem: substrát (šedá) na němž jsou nanesené dvě uhlíkové elektrody (černá), na jedné z nich je senzorická vrstva TiO_2 (modrá) a celý elektrodový systém je překrytý gelovým elektrolytem (běžová)

5.3.1 Uhlíkové elektrody

Uhlíkové elektrody byly vytištěny pomocí sítotisku. Pro tisk bylo vybráno síto s motivem dle předlohy zadavatele. Síto má označení 90-48Y. Číslo 90 značí hustotu vláken na cm a číslo 48 značí tloušťku vláken v mikrometrech. Y je označení barvy síťoviny. Na sítotiskové aparatuře bylo manuálně nastaveno správné umístění síta a stěrky. Uhlíková pasta byla umístěna před motiv na sítu. V průběhu tisku byl ještě dále upravován přítlak stěrky k sítu, aby bylo dosaženo vytisknutí celého motivu na PET folii. Vytisknuté vzorky byly dále sušeny na hotplate desce po dobu cca 1 minuty při 90 °C. Sítotiskem vytištěné uhlíkové elektrody jsou znázorněny na Obr. 12. Vrchní část slouží pro potřeby elektroanalytického měření v laboratoři, kdy je potřeba místa na uchycení krokosvorek a lepší manipulaci s vzorkem. Spodní varianta je design, který odpovídá požadavkům zadavatele.



Obr. 12 Sítotiskem vytištěné uhlíkové elektrody

5.3.2 Senzorická vrstva TiO₂

Pro měření byly používány dvě verze natištěné suspenze TiO₂. Tyto vrstvy byly připraveny kolegy v laboratoři Fotochemie. Jedna verze vrstev nanočástic TiO₂ byla natištěna pomocí inkoustového tisku na tiskárně Dimatix. Suspenze pro tisk této vrstvy se skládala z organokřemičitého pojiva, suspenze nanočástic TiO₂ a isobutanolu. Na jednu z uhlíkových elektrod byla natištěna plocha o velikosti 0,5 cm². Senzorická vrstva byla před nanesením elektrolytu vytvrzena pod rtuťovou lampou po dobu 30 minut ve vodní lázni. Více informací o přípravě a charakterizaci senzorické vrstvy popisuje článek [41].

Druhá verze tisku vrstvy TiO₂ byla provedena pomocí taponového tisku na stroji Teca HM 101. Do suspenze byl k organokřemičitému pojivu, nanočásticím TiO₂ a isobutanolu přidán ještě isopropanol. Senzorická vrstva byla stejně jako v případě vrstev, vytištěných pomocí inkoustového tisku, vytvrzena pod rtuťovou lampou též po dobu 30 minut.

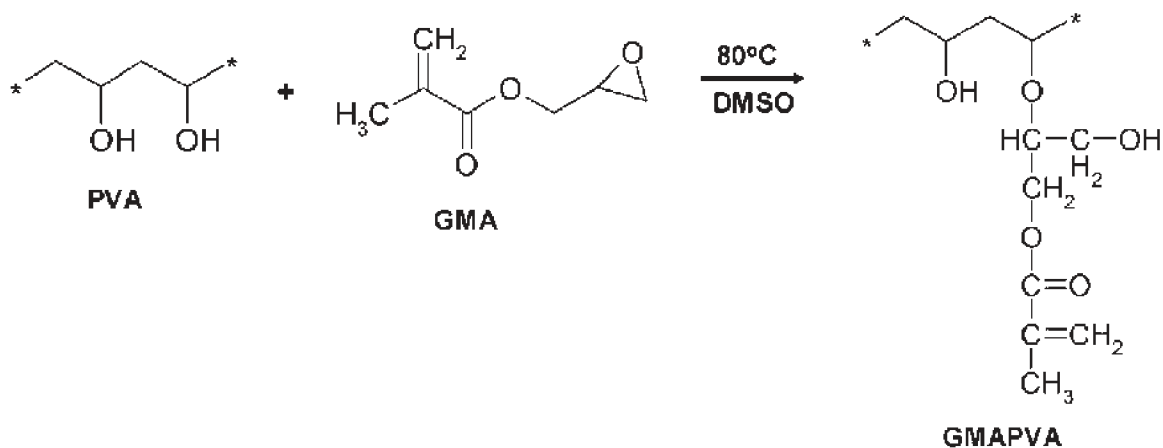
5.3.3 Elektrolyt

Vhodně sestavená verze funkčního gelového elektrolytu již byla připravena v rámci zpracování bakalářské práce. Tato verze je však příliš tekutá, a tudíž nevhodná pro použití do sériové výroby. Tuto kompozici je třeba optimalizovat tak, aby bylo možné ji vytisknout některou z technik materiálového tisku.

V rámci procesu optimalizace již navržené kapalně formulace do tisknutelné formy byla provedena řada pokusů. Zpočátku se jevílo jako nejlepší řešení z elektrolytu odpařit větší množství vody. Z hlediska náročnosti opakovatelnosti a přesnosti tohoto řešení však bylo od této varianty upuštěno a byla zvolena varianta opačná, tudíž elektrolyt zahustit přísadkou nějaké vhodné látky, nebo optimalizací polymerní matrice.

5.3.3.1 Složení elektrolytu

Hlavní komponentou elektrolytu je polymer poly(vinyl alkohol). Poly(vinyl alkohol) má jednoduchou chemickou strukturu, která je tvořena uhlíkovým řetězcem s bočními hydroxylovými skupinami. Jako monomer vinyl alkohol neexistuje ve stabilní formě z důvodu tautomerního přesmyku na acetaldehyd. Z tohoto důvodu je polymer vyráběn polymerizací vinyl acetátu na poly(vinyl acetát) následován jeho hydrolyzou za vzniku poly(vinyl alkoholu). Stupeň hydrolyzy společně s obsahem acetátových skupin má vliv na celkové chemické vlastnosti polymeru jako je rozpustnost a krystalinita. Stupeň hydrolyzy a polymerizace ovlivňuje rozpustnost polymeru ve vodě. PVA o vysokých stupních polymerizace vykazuje ve vodě nízkou rozpustnost [49]. Poly(vinyl alkohol) budeme pro potřeby práce modifikovat o metakrylové skupiny. Přidání nenasyčených vazeb do struktury polymeru umožní síťování bez nutnosti přísadky síťovacího činidla. Po aplikaci UV záření dochází k radikálové síťovací polymerizaci za vzniku polymerní sítě [50]. V práci je použit poly(vinyl alkohol) s označením 8-88 a 18-88. První číslo označuje viskozitu v mPa.s a druhé číslo značí stupeň hydrolyzy v mol. % [51]. Schéma modifikace poly(vinyl alkoholu) metakrylovými skupinami prostřednictvím přísadky glycidyl metakrylátu je zobrazeno na Obr. 13.



Obr. 13 Schéma modifikace poly(vinyl alkoholu) metakrylovými skupinami prostřednictvím přísadky glycidyl metakrylátu [52]

Aby nedocházelo k vysychání polymeru je do elektrolytu přidáván glycerol. Ten plní roli humektantu a změkčovadla, zvyšuje plasticitu a tekutost materiálu. Bylo prokázáno, že do hmotnostního obsahu 10 % přítomnost glycerolu zároveň zvyšuje generovaný fotoproud senzoru [42]. Další komponentou elektrolytu je fotoiniciátor Irgacure. Irgacure je radikálový fotoiniciátor, který absorbuje UV záření, rozpadá se a vytváří radikály. Tím startuje polymerizaci jakožto řetězovou reakci [53]. Polymerizují boční metakrylátové skupiny a provazují makromolekuly PVA. Vzniká tak 3D síť poly(vinyl alkoholu)-co-(metakrylátu) [50].

Poslední komponentou elektrolytu je kyselina chloristá. Ta je do elektrolytu přidávána z důvodu zvýšení elektrické vodivosti. Původní verze senzoru nezahrnovala kyselinu chloristou přímo ve své struktuře, ale pouze v ní probíhalo měření. Senzor byl ponořen v několika milimetrech kyseliny. Již dříve bylo prokázáno, že podobné proudové odezvy má senzor při měření v kapalném roztoku 0,1 M roztoku kyseliny chloristé a senzor s gelovým elektrolytem, obsahujícím určité množství 64% kyseliny chloristé. Při přepočtu k ostatním komponentám gelu je množství kyseliny přesně 1/10 složení gelu. Vodivost kapalného elektrolytu s 0,1 M roztokem kyseliny chloristé byla již dříve stanovena na 27 mS/cm. Vodivost gelového elektrolytu byla stanovena na 189,3 mS/cm.

5.3.3.2 Příprava modifikovaného polymeru poly(vinyl alkoholu)

Postup modifikace začíná rozpuštěním 20 g prekurzoru PVA v 180 ml DMSO. Rozpuštění trvalo přibližně 1,5 hodiny při stálé teplotě 95 °C za občasného míchání. 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 míchačce 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 škraloupu na hladině. Celkový přírůstek GMA činil 2,1 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. Poly(vinyl alkohol) byl poté po dobu jedné hodiny míchán na magnetické míchačce a udržován při teplotě 70 °C ± 5 °C.

Po hodině zahřívání byl roztok po částech odlíván do acetonu, kde docházelo k jeho vysrážení. Vzniklá sraženina byla v dalším přírůstku acetonu rozmixována do vatovité konzistence. Ta byla následně opatrně přefiltrována přes nylonový filtr. Z filtru byla sraženina opět přemístěna do acetonu k vysušení a opět přefiltrována. Vzniklá vlákna polymeru byla ponechána jeden den na vzduchu, aby důkladně proschla. Stupeň konverze připraveného PVA činil 4 mol. %. Modifikovaný poly(vinyl alkohol) je zobrazen na Obr. 14.



Obr. 14 Modifikovaný poly(vinyl alkohol)

5.3.3.3 Příprava zásobního roztoku gelového elektrolytu

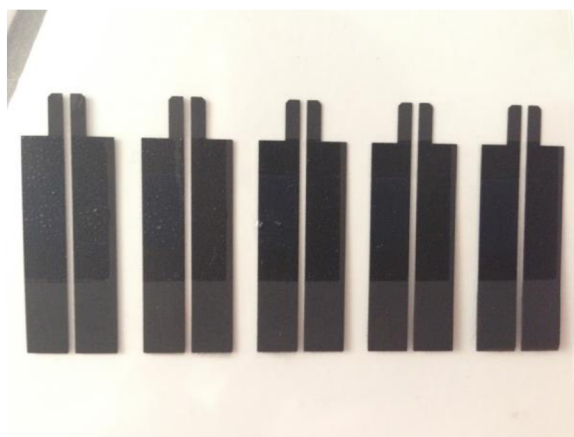
Byl připraven roztok polymeru ve vodě. Roztok byl pomalu zahříván v sušárně, než došlo k jeho úplnému rozpuštění. Tento proces trval přibližně 1,5 hodiny. Do vialky bylo odpipetováno 10 ml polymeru. K němu byl přidán fotoiniciátor Irgacure. Podíl sušiny je 1 g, tudíž přídavek iniciátoru se pohyboval okolo 0,03 g. Vzniklý roztok byl následně rozpouštěn v ultrazvuku za mírného zahřívání po dobu 1 hodiny. Do takto připraveného roztoku bylo napipetováno množství 1 ml glycerolu a 1 ml 60 % kyseliny chloristé.

5.3.3.4 Výroba tiskové verze

Původní verze gelu, připraveného v rámci zpracovávání bakalářské práce, počítala s použitím modifikovaného poly(vinyl alkoholu) připraveného z typu 8-88 a z něj vytvořený roztok s obsahem 10 hmotnostních procent. Tato verze je však hodně tekutá a nehodí se pro tisk pomocí sítotisku. V kapitole 6.1 je diskutováno použití PVA typu 18-88 o hmotnostním obsahu 13 % na výrobu tiskové verze elektrolytu.

5.3.3.5 Tisk elektrolytové vrstvy

Na sítotiskové aparatuře bylo manuálně nastaveno správné umístění síta a stěrky. Elektrolyt byl umístěn před motiv na sítu. Pro tisk bylo použito síto se stejným označením jako pro tisk uhlíkových elektrod, avšak s jiným motivem, aby byla pouze překryta část se senzorickou vrstvou. Vytištěný elektrolyt byl vytvrzen pod UV lampou po dobu 3 minut. Již v minulosti bylo prokázáno, že ideální doba vytvrzení elektrolytové vrstvy se nachází v intervalu 3 a 4 minut. Při kratší době se elektrolyt nestihne dostatečně zesíťovat a delší vytvrzování způsobuje pokles fotoproudu až v jednotkách mikroampér. Výsledný vytištěný senzor, obsahující všechny výše zmíněné vrstvy, je zobrazen na Obr. 15.



Obr. 15 Výsledné UV senzory se všemi vytištěnými vrstvami

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Studium tiskové verze elektrolytu

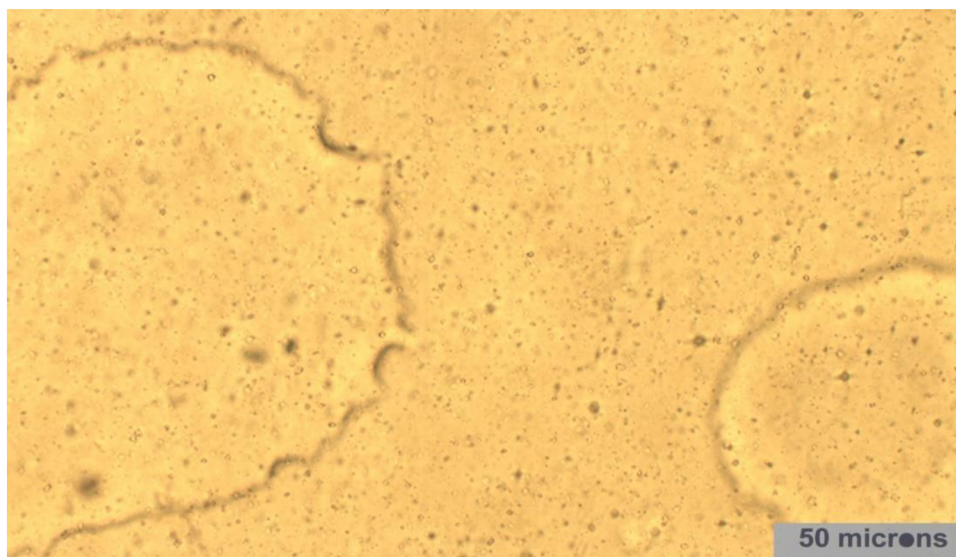
Původní verze gelu, připraveného v rámci zpracovávání bakalářské práce, počítala s použitím modifikovaného poly(vinyl alkoholu) připraveného z typu 8-88 a z něj vytvořený roztok s obsahem 10 hmotnostních procent. Tato verze je však hodně tekutá a nehodí se pro tisk pomocí sítotisku. Jelikož používáme polymer, který předtím musíme modifikovat, nemáme na výběr velké množství typů poly (vinyl alkoholu), které by byly zároveň viskóznější a zároveň by se daly snadno modifikovat. Jednou z možností je tedy použití stávajícího PVA typ 8-88, který se snadno modifikuje. V dizertační práci [51] byly popsány následující poznatky: Viskozita vodného roztoku polymeru závisí na stupni polymerace, hydrolyzy polymeru, hmotnostní koncentraci ve vodě a na teplotě. PVA může být namícháno v široké škále různých koncentrací, nemělo by však dojít k překročení k maximálnímu množství pevného podílu v roztoku, z důvodu jeho zpracovatelnosti. Pro PVA typ 8-88 bylo v dizertační práci spočítána maximální koncentrace 25 %. Pro typ 18-88 je to 16 %. Zároveň bylo popsáno, že v případě skladování roztoku za pokojové či nižší teploty, bude viskozita narůstat, současně se však může objevovat gelovatění. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.5, **Choudhry a kol.** [35] jako první vyzkoumali roli polymerního pojiva, použitého při výrobě elektrod pomocí sítotisku. Následně pak vyhodnotili vliv množství použitého polymeru na voltametrickou odezvu. Bylo zjištěno, že se vzrůstajícím množstvím polymeru klesá voltametrická odezva článku. Pro optimalizaci budeme tedy volit variantu použití spíše menších koncentrací polymeru a takový typ polymeru, který se bude dát modifikovat stávajícím způsobem.

Z výše zmíněných poznatků, které jsou brány do úvahy při zahušťování elektrolytu vyplývají následující kritéria:

- Použití takového prekurzoru PVA, který bude možné modifikovat.
- Nepřekročit maximální množství pevného podílu polymeru v roztoku z hlediska dobré zpracovatelnosti.
- Příliš nezvětšovat množství polymeru v roztoku, aby nedošlo k znatelnému snížení voltametrické odezvy.

Jednou z možností, jak výše zmíněných kritérií dosáhnout bylo zahustit již stávající elektrolyt o hmotnostním obsahu 10 %, připraveného z PVA 8-88 vhodným aditivem, který elektrolyt pouze zahustí a nijak neovlivní funkčnost senzoru. Bylo zjištěno, že při přidavku malého hmotnostního obsahu siliky dojde k žádoucímu zahuštění a vliv na proudovou odezvu senzoru není žádný. Problémem přidavku siliky je skutečnost, že se díky její přítomnosti elektrolyt stává značně nehomogenní. Problém s nehomogenitou při použití nanočástic za účelem vytvoření sítotiskové pasty z sol-gelového roztoku bylo popsáno již v kapitole 3.5.

Další metodou je použití viskóznějšího typu PVA, který se nám podaří modifikovat stejně, jako jeho méně viskóznější formu. Byl zvolen typ PVA 18-88, který má viskozitu až o 10 mPa.s větší. Po prozkoumání vhodného hmotnostního poměru dle výše zmíněných kritérií byla vybrána koncentrace o hmotnostním obsahu 13 % PVA 18-88 se kterou se dobře pracovalo a dala se dobře natisknout bez nutnosti přidavku zahušťovacího aditiva.

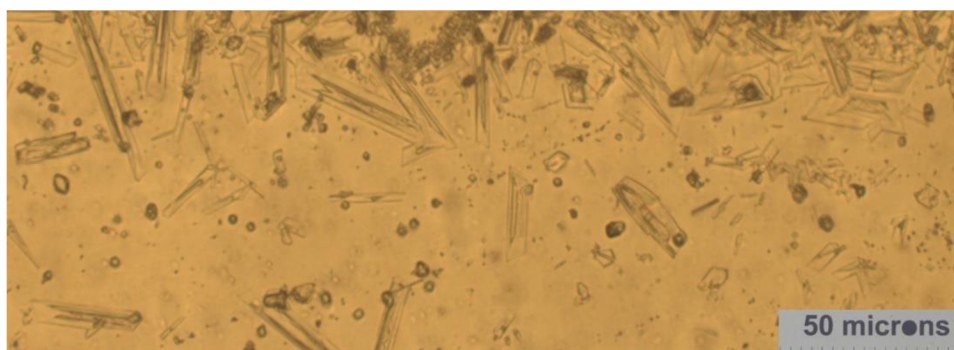


Obr. 16 Snímek vzorku gelového elektrolytu o hmotnostním obsahu 10 % PVA typu 18-88

Volba vhodné kompozice elektrolytu je demonstrována prostřednictvím snímků z optického mikroskopu. V případě užití původní verze elektrolytu s hmotnostním obsahem 10 % PVA typu 8-88, se nepodařilo na snímcích zachytit žádné struktury a nepodařilo se ani žádný kvalitní snímek zhotovit. Tato verze obsahovala vysoké množství vody, elektrolyt nesmáčel substrát, stahoval se do kapiček a není s ním tedy možné pokrýt přesně definovanou oblast pro tisk dle šablony zadavatele.

V případě užití elektrolytu, připraveného z PVA typu 18-88 s hmotnostním obsahem 10 % dojde k výraznému zlepšení. Vody je v elektrolytu značně méně, a tudíž můžeme pozorovat i zlepšení při tisku dle zadané šablony. Stále je však v elektrolytu více vody, která zapříčiňuje jeho roztékání. Toto roztékání lze pozorovat převážně na vytištěných okrajích. V tomto případě se snímek podařilo zhotovit a je zobrazen na Obr. 16. Na snímku můžeme pozorovat kapky vody o velikosti až několik stovek mikronů.

Nejlepší výsledky byly pozorovány při užití varianty 13 % hmotnostního obsahu PVA, připraveného z typu 18-88. Elektrolyt stále obsahuje určité množství vody, po vytištění se však na substrátu neroztéká a drží tvar. Snímek vzorku elektrolytu je zobrazen na Obr. 17. Na snímku si můžeme povšimnout přítomnosti struktur o velikosti desítek až stovek mikronů. Tyto struktury jsou pravděpodobně krystalické struktury polymeru.

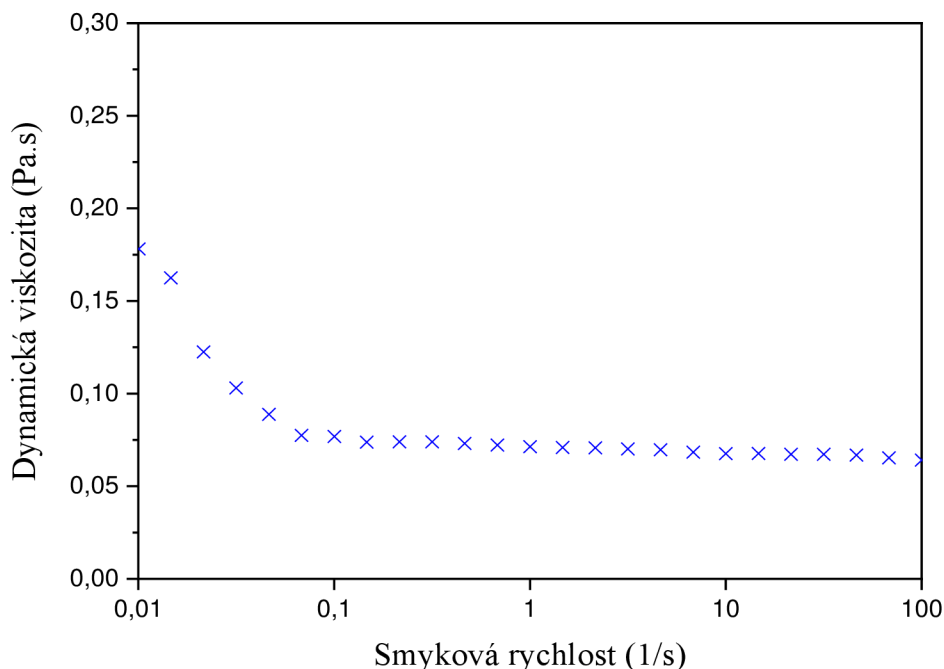


Obr. 17 Snímek vzorku gelového elektrolytu o hmotnostním obsahu 13 % PVA typu 18-88

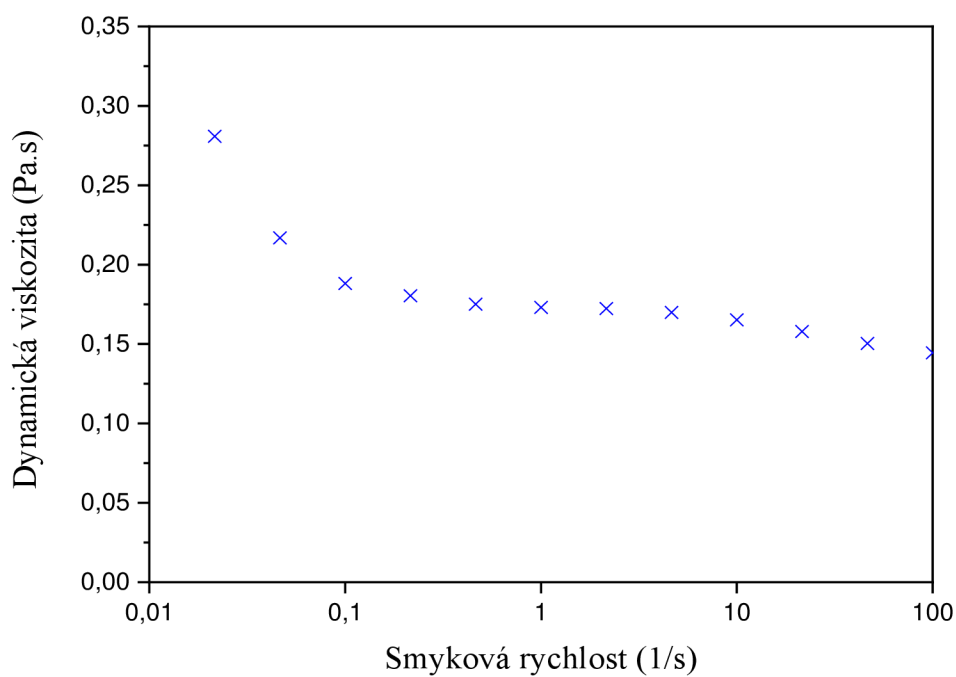
6.2 Studium vlivu viskozity

V následující kapitole je zkoumána dynamická viskozita 3 vzorků gelového elektrolytu. Dynamická viskozita byla měřena pro vzorky s 10 % hmotnostním obsahem PVA typu 8-88 a 18-88 a vzorek s hmotnostním obsahem 13 % PVA typu 18-88.

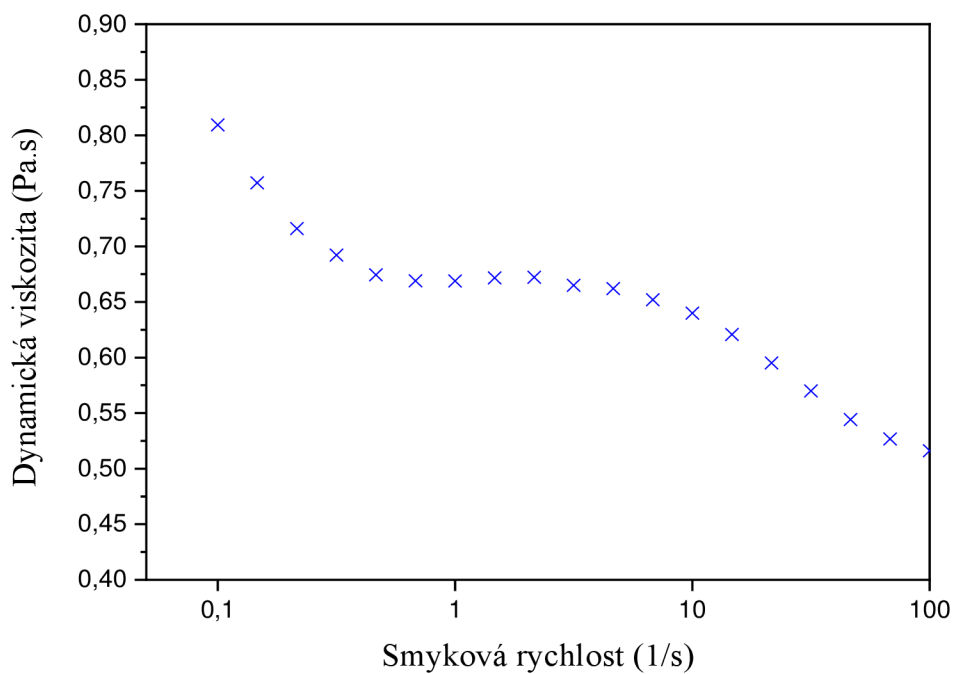
Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti pro původní vzorek, vytvořený z prekursoru PVA 8-88 s 10 % hmotnostním obsahem PVA můžeme vidět na Obr. 18. Měření byla provedena dvě a z nich byl udělán průměr. Dle charakteristiky tokové křivky můžeme vidět, že při zvyšování smykové rychlosti nedochází téměř ke změně viskozity a gelový elektrolyt se v tomto případě dá považovat za newtonovskou kapalinu. Dynamická viskozita vzorku se pohybuje okolo 0,65 Pa.s. Toková křivka má podobnou charakteristiku i v případě vzorku s 10 % hmotnostním obsahem typu 18-88, zobrazeném na Obr. 19. Ten je navíc přibližně o 0,06 Pa.s viskóznější. Při menších hodnotách smykové rychlosti vykazuje křivka opět konstantní průběh. Po překročení určité hodnoty smykové rychlosti však můžeme dále pozorovat mírné snižování viskozity. Odlišnou závislost, než oba předchozí vzorky vykazuje poslední vzorek s 13 % hm. obsahem PVA typu 18-88, zobrazeném na Obr. 20. Oblast konstantní viskozity při zvyšujících se hodnotách smykové rychlosti je podobná jako u předchozího vzorku. Po překročení smykové rychlosti o hodnotě 10s⁻¹ dochází však k výraznému snižování viskozity se stále narůstající smykovou rychlostí. Dle charakteristiky tokové křivky vykazuje elektrolyt plastické chování. Hodnota dynamické viskozity pro tento vzorek je více než osmkrát viskóznější než původní vzorek a více než trojnásobně větší než druhý vzorek.



Obr. 18 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti pro 10 % vzorek gelového elektrolytu, připraveného z prekursoru 8-88



Obr. 19 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti pro 10 % vzorek gelového elektrolytu, připraveného z prekursoru 18-88

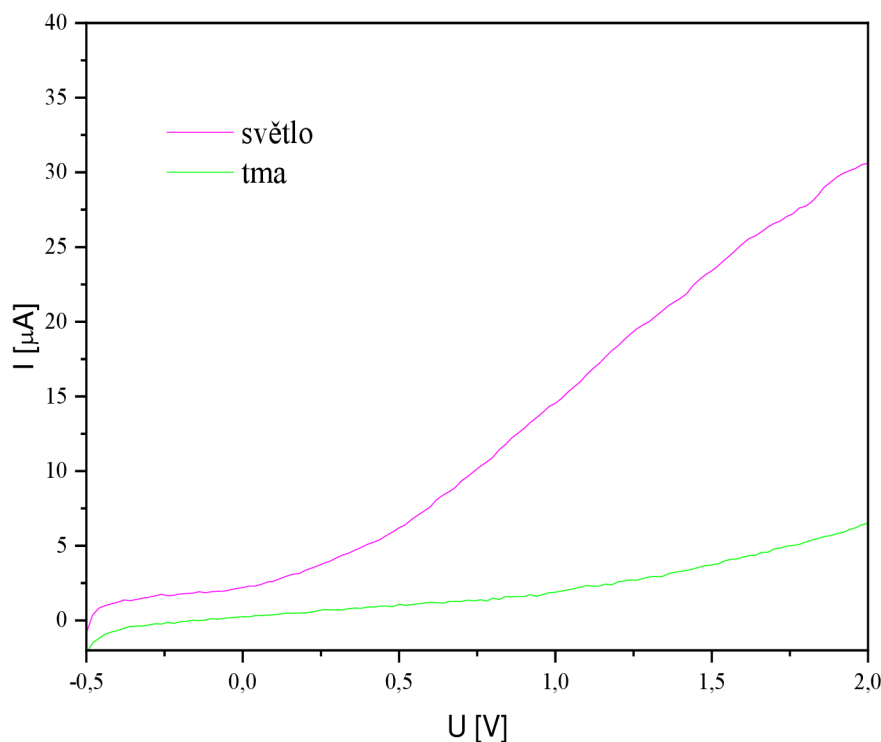


Obr. 20 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti pro 13 % vzorek gelového elektrolytu, připraveného z prekursoru 18-88

6.3 Studium fotoelektrochemické odezvy elektrolytové vrstvy

Pro ověření funkčnosti nově natištěné kompozice gelového elektrolytu byl použit již zavedený model senzoru. Ten se skládá z uhlíkové vrstvy, natištěné pomocí sítotisku z komerčně dostupné uhlíkové pasty Henkel u nás v laboratoři a sensorické vrstvy natištěné kolegy pomocí inkoustového tisku. Sensorická vrstva byla natištěna se vzdáleností 40 mikrometrů mezi středy kapek. Na tento ověřený model byla natištěna zvolená kompozice elektrolytu, tedy 13% roztok PVA 18-88. Lineární voltametrii takto připraveného senzoru můžeme vidět na Obr. 21. Měření probíhalo při intenzitě 1mW/cm^2 s napětím vkládaném na elektrody v rozmezí od $-0,5\text{ V}$ do 2 V .

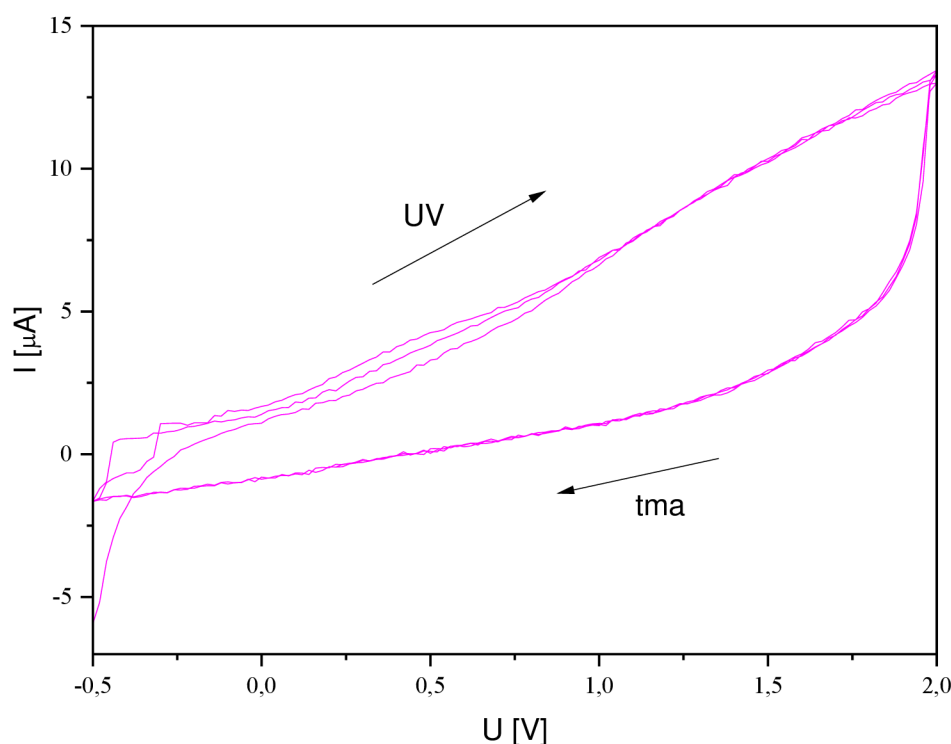
Pokud bychom porovnali voltampérovou charakteristiku původních vzorků s gelovým elektrolytem o hm. obsahu 10 % typu 8-88 natřeného na elektrody s nově natištěným senzorem, dostaneme oproti původnímu stavu snížení proudu o velikosti přibližně $10\mu\text{A}$. Tento rozdíl může být způsoben větším množstvím polymeru s delšími vlákny, která mohou do určité míry omezovat plynulý transport nosičů náboje. Z měření nicméně vyplývá, že změna kompozice elektrolytu nijak nenarušila celkovou funkčnost UV senzoru.



Obr. 21 Lineární voltametrie UV senzoru se senzoricou vrstvou natištěnou inkoustovým tiskem a 13 % hm. obsahem PVA typu 18-88. Vzorek měřen za intenzity ozáření 1mW/cm^2 s napětím v rozmezí od $-0,5$ do 2 V

Pro splnění požadavků zadavatele byl kolegy změněn proces tisku sensorické vrstvy. Namísto inkoustového tisku, byla sensorická vrstva nově tištěna pomocí tamponového tisku. Na sensorickou vrstvu byla opět natištěna nová kompozice gelového elektrolytu s hmotnostním obsahem 13 % PVA typu 18-88 pomocí sítotisku. Vytiskovaný vzorek byl podroben

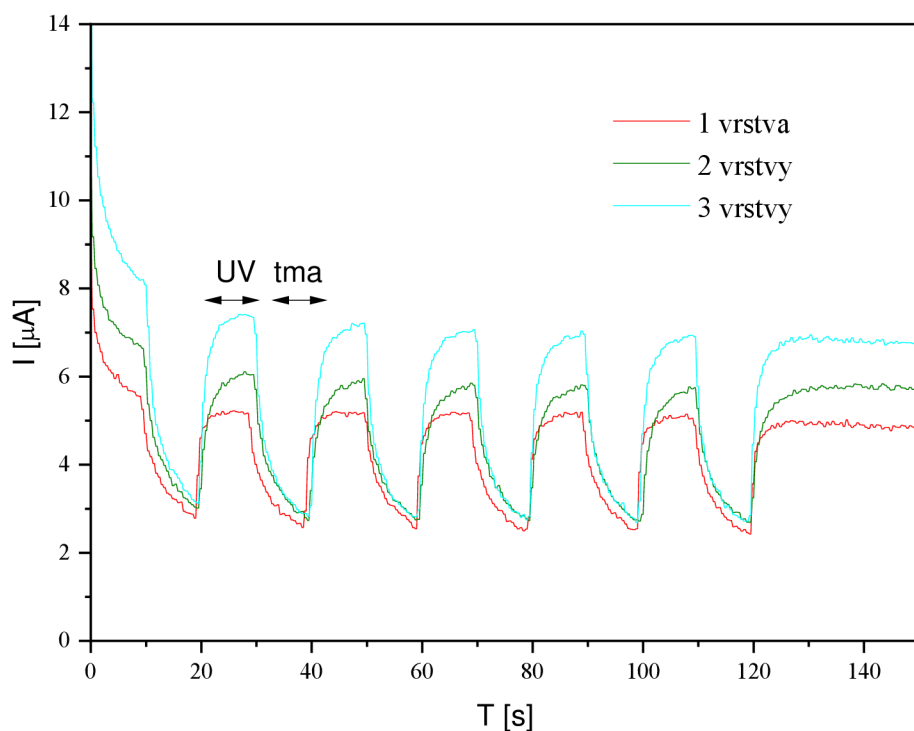
fotoelektrochemickému měření. Z předešlého výzkumu, který byl veden v laboratoři Fotochemie a reportován v diplomové práci [54] můžeme vidět, že oproti vzorkům se sensorickou vrstvou natištěnou pomocí inkoustového tisku dochází v případě užití tamponového tisku ke snížení generovaného proudu senzorem přibližně o polovinu. Tento pokles fotoproudu tedy není primárně způsoben změnou kompozice gelového elektrolytu, ale změnou kompozice pro tisk sensorické vrstvy. Pro studium stabilní odezvy senzoru byla proměřena cyklická voltametrie. Na Obr. 22 můžeme vidět, že odezva senzoru na světlo se pohybuje v jednotkách mikroampér. Stoupající křivka charakterizuje sensor po ozáření a po dosažení hodnoty 2 V je měřen zpětný cyklus, kdy je sensor měřen za tmy. Při zpětném cyklu na obrázku můžeme pozorovat pokles k hodnotám blízkým nule. I v tomto případě můžeme vidět, že změna kompozice nijak nenarušila funkčnost senzoru.



Obr. 22 Cyklická voltametrie UV senzoru se sensorickou vrstvou natištěnou pomocí tamponového tisku a gelovým elektrolytem s 13 % hm. obsahem PVA typ 18-88 vytištěným pomocí sítotisku. Měřeno při intenzitě ozáření 1 mW/cm^2 s napětím od $-0,5$ do 2 V

6.4 Studium vícevrstevných verzí elektrolytu

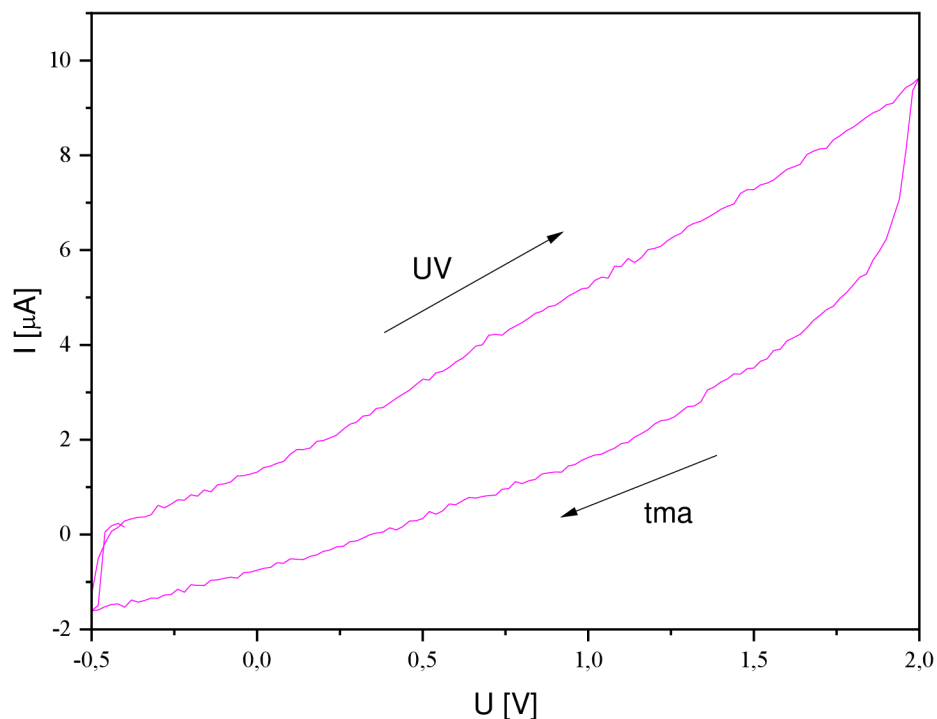
Byla měřena závislost množství generovaného fotoproudu senzoru při použití více vrstev elektrolytu. Pro měření byl vybrán vzorek připravený stejným způsobem, jako bylo popsáno v kapitole 6.3. Senzorická vrstva byla natištěna kolegy pomocí tamponového tisku, kompozice gelového elektrolytu s 13 % hm. obsahem PVA 18-88 byla natištěna pomocí sítotisku. Byly připraveny 3 vzorky s lišícími se počty vrstev gelového elektrolytu. Na Obr. 23 je zobrazena chronoamperometrická charakteristika senzorů s různým počtem vrstev elektrolytu. Vzorky byly po dobu 2 minut vždy 20 sekund ozařovány a 20 sekund ponechány bez ozáření, měřeny při konstantním napětí 1 V s intenzitou ozáření 1 mW/cm². Závislost byla naměřena pro 1, 2 a 3 vrstvy. Závislost ukazuje, že s rostoucím počtem vrstev elektrolytu dochází i k nárůstu fotoproudu. Nejvyšších hodnot tak bylo naměřeno při 3 vrstvách elektrolytu.



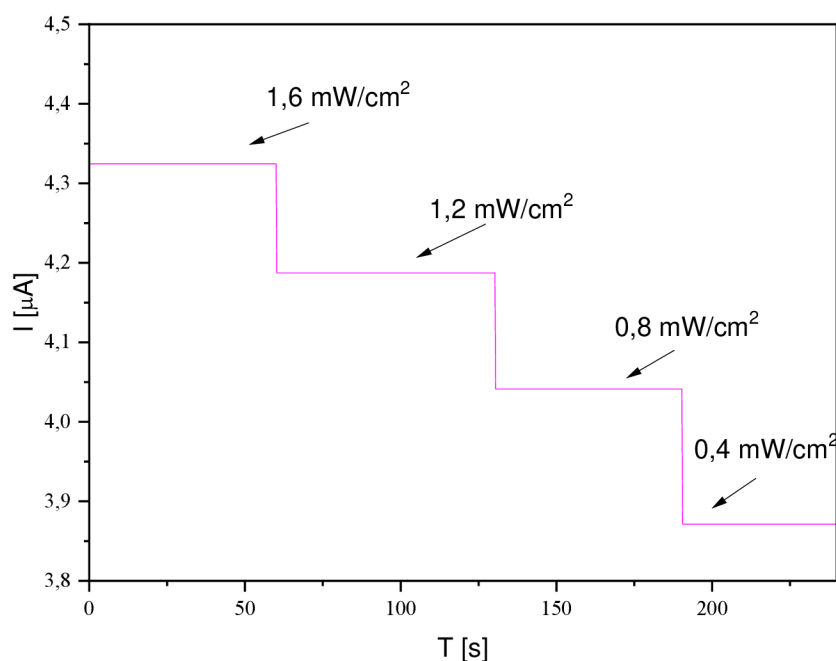
Obr. 23 Chronoamperometrická charakteristika UV senzorů s lišícími se počty vrstev gelového elektrolytu. Měřeno při konstantním napětí 1 V s intenzitou ozáření 1 mW/cm². Vzorky byly po dobu 2 minut 20 sekund ozařovány a 20 sekund ponechány bez ozáření.

6.5 Výsledný UV senzor

Posledním krokem, který byl proveden v rámci práce na výzkumném projektu byl tisk uhlíkové vrstvy zadavatelem. Zadavatel vytiskl uhlíkové elektrody na substrát, v laboratoři Fotochemie byla tištěna senzorická vrstva pomocí tamponového tisku a gelový elektrolyt pomocí sítotisku. Pro takto připravené vzorky byla proměřena fotoelektrochemická charakteristika. Cyklická voltametrie senzoru je zobrazena na Obr. 24. Stoupající křivka charakterizuje senzor po ozáření a po dosažení hodnoty 2 V je měřen zpětný cyklus, kdy je senzor měřen za tmy. Při zpětném cyklu na obrázku můžeme pozorovat pokles k hodnotám blízkým nule. Charakteristika byla měřena při intenzitě ozáření 1 mW/cm^2 s aplikovaným napětím v rozmezí od $-0,5$ do 2 V . Z grafu je patrné, že při užití jiné kompozice pro tisk uhlíkových elektrod došlo k mírnému snížení generovaného fotoproudu. Toto snížení se však pohybuje pouze v jednotkách mikroampér.

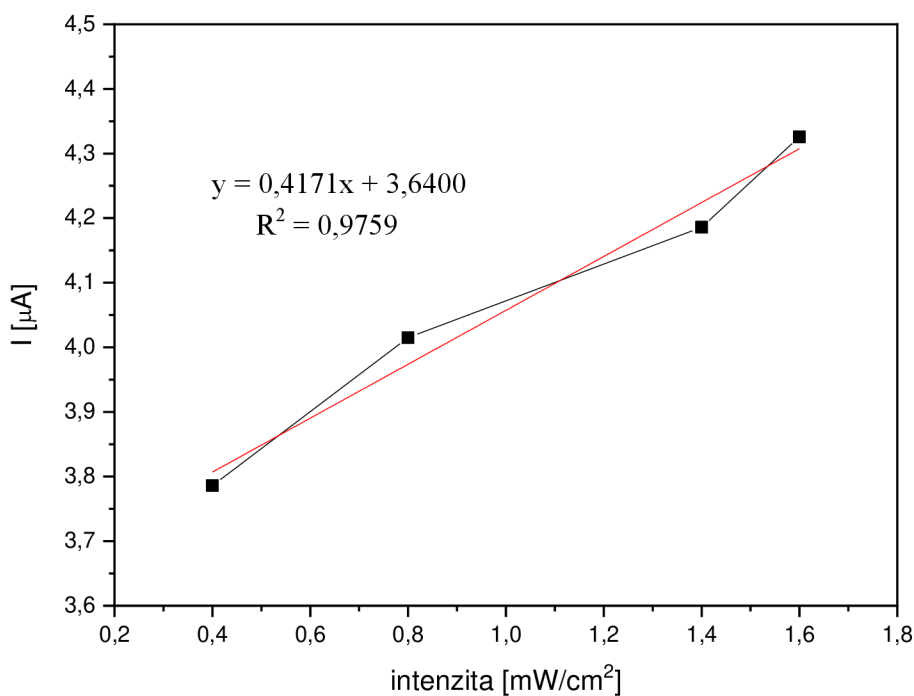


Obr. 24 Cyklická voltametrie senzoru s natištěnou uhlíkovou vrstvou zadavatelem, senzorickou vrstvou natištěnou tamponovým tiskem a elektrolytem natištěným sítotiskem. Měřeno za intenzity ozáření 1 mW/cm^2 s aplikovaným napětím od $-0,5$ do 2 V



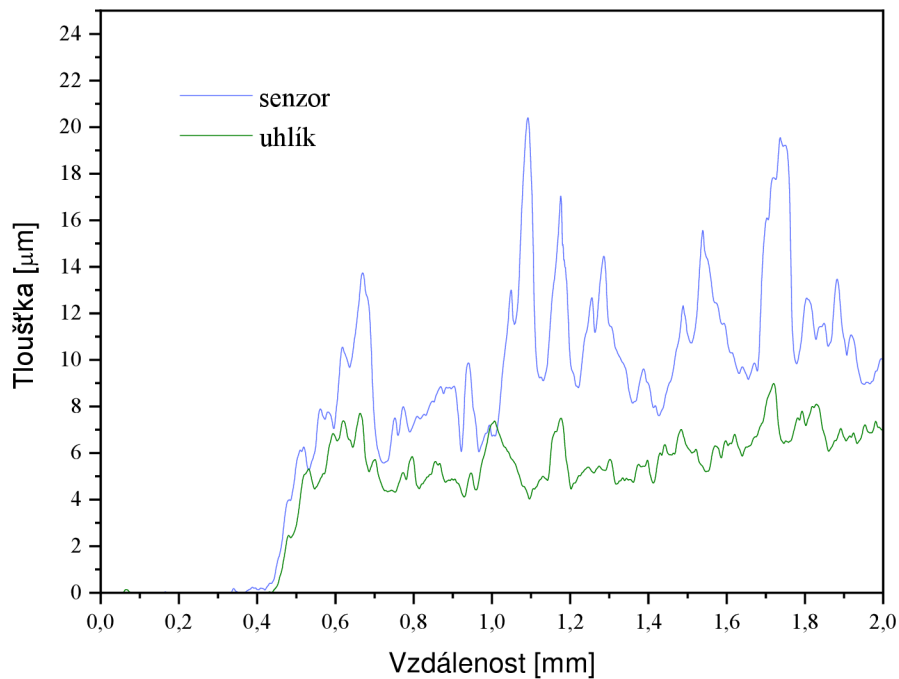
Obr. 25 Chronoamperometrická charakteristika měření UV senzoru s natištěnou uhlíkovou vrstvou zadavatelem, senzorickou vrstvou natištěnou tamponovým tiskem a elektrolytem natištěným sítotiskem. Měřeno za proměnné intenzity ozáření v rozmezí od 1,6 do 0,4 mW/cm² a konstantního napětí 1 V. Pro charakteristiku byla použita zprůměrovaná data proudové odezvy pro jednotlivé intenzity ozáření

Pro potřeby kalibrace senzoru byla měřena chronoamperometrická charakteristika s proměnlivou intenzitou ozáření, zobrazena na Obr. 25. Prostřednictvím této charakteristiky je možné zkonstruovat kalibrační závislost s celkovým množstvím vygenerovaného fotoproudu senzorem za určité intenzity ozáření. Změny intenzity bylo docíleno posouváním zdroje UV záření. Závislost byla měřena za konstantního napětí 1 V. Intenzita ozáření byla snižována po 60 sekundách z 1,6 na 0,4 mW/cm² s krokem 0,4 mW/cm². Z grafu je patrné, že senzor pro zvolené intenzity ozáření generuje stabilní odezvu fotoproudu. Se snižující se intenzitou ozáření dochází zároveň ke snižování velikosti vzniklého fotoproudu. Kalibrační závislost je zobrazena na Obr. 26. Hodnoty vygenerovaného fotoproudu senzorem se pohybují v závislosti na intenzitě ozáření v rozsahu 3,8–4,3 μA.



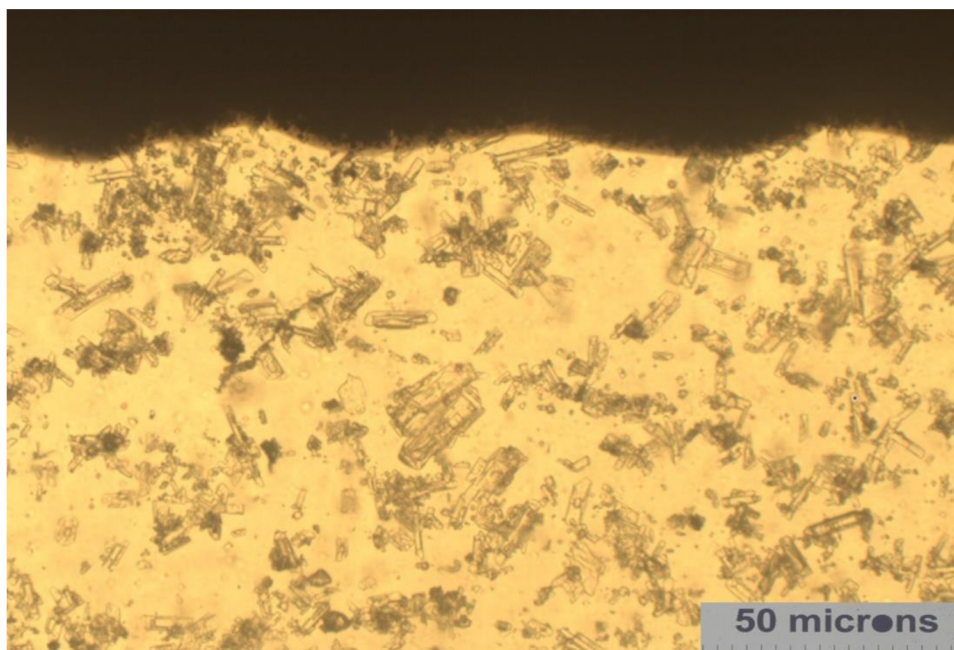
Obr. 26 Kalibrační závislost vynesena z Obr. 25. Závislost generovaného fotoproudu na intenzitě ozáření

Byla měřena profilometrická analýza povrchu senzoru. Závislost tloušťky vrstvy na vzdálenosti měřeného povrchu je znázorněna na Obr. 27. Profilometrická analýza byla jednou měřena při přechodu ze substrátu na uhlíkovou vrstvu a podruhé při přechodu ze substrátu na senzor. Přechod ze substrátu na senzor v sobě zahrnuje vrstvu uhlíku, senzorické vrstvy TiO₂ a gelový elektrolyt. Při vzdálenosti 0,4 mm je možné u obou závislostí pozorovat prudký nárůst tloušťky. Uhlíková vrstva vykazuje v porovnání s vrstvou senzoru stabilnější trend tloušťky vrstvy. Ta se pohybuje v rozmezí 4–8 µm. Tloušťka vrstvy celého senzoru naproti tomu má velké rozpětí v jednotkách µm. Odchytky v tloušťce vrstvy senzoru mohou být primárně zapříčiněny nesterjnorodou tloušťkou elektrolytové vrstvy.

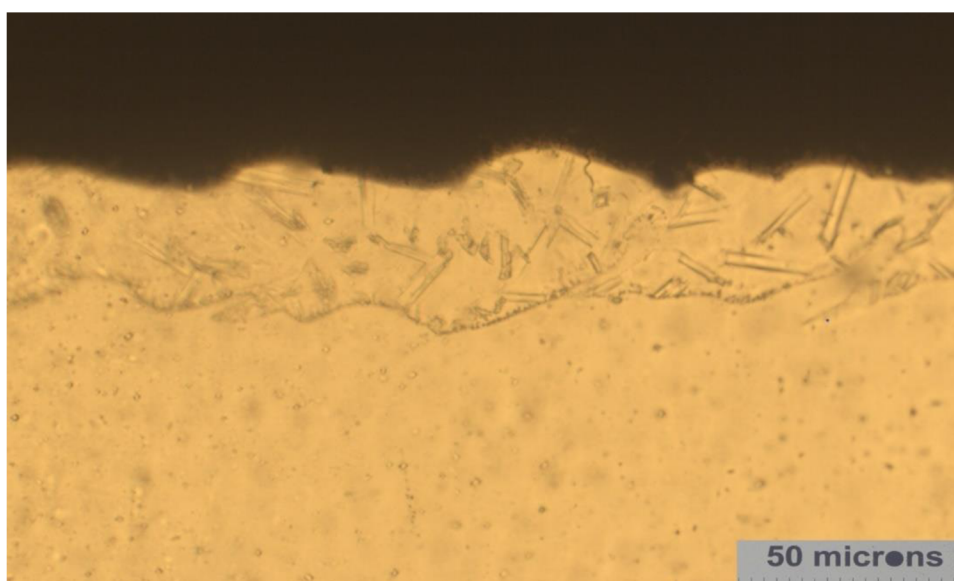


Obr. 27 Závislost tloušťky vrstvy na vzdálenosti měřeného povrchu. Měřeno pro vrstvu substrát-senzor a substrát-uhlík

Senzor byl charakterizován také snímkem z optického mikroskopu. Na snímku, zobrazeném na Obr. 28 můžeme vidět rozhraní UV senzoru s uhlíkovou vrstvou a gelového elektrolytu o hmotnostním obsahu 13 % typ PVA 18-88, natištěného pomocí sítotisku. Na Obr. 29 je možné vidět rozhraní substrátu (PET folie), gelového elektrolytu o stejné kompozici a uhlíkové vrstvy.



Obr. 28 Snímek rozhraní UV senzoru s uhlíkovou vrstvou natištěnou pomocí sítotisku a gelového elektrolytu o hmotnostním obsahu 13 % typ PVA 18-88 natištěnou pomocí sítotisku



Obr. 29 Snímek rozhraní PET folie, gelového elektrolytu o hmotnostním obsahu 13 % typ PVA 18-88 natištěnou pomocí sítotisku a uhlíkové vrstvy

7 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo navrhnout a zoptimalizovat kapalnou formulaci pro depozici gelové elektrolytové vrstvy tištěného UV senzoru. Na základě navržené elektrolytové vrstvy zkonstruovat fotoelektrochemický článek technikami materiálového tisku, prostudovat vlastnosti připraveného článku a prověřit jeho využitelnost jako senzor UV záření.

Kapalná formulace pro depozici gelové elektrolytové vrstvy byla vytvořena z PVA typu 18-88, modifikovaném o metakrylové skupiny. Tento typ byl zvolen díky možnosti jeho modifikace o metakrylové skupiny a zároveň jeho zvýšené viskozitě, tu má až o 10 mPa.s větší, než původní typ 8-88, se kterým se dříve pracovalo. Po prozkoumání vhodného hmotnostního poměru byla vybrána koncentrace o hmotnostním obsahu 13 % PVA 18-88 se kterou se dobře pracovalo a která se dala natisknout bez nutnosti přídavku zahušťovacího aditiva. Volba vhodné kompozice elektrolytu byla demonstrována prostřednictvím snímků z optického mikroskopu. Předchozí kompozice obsahovaly více vody, díky které elektrolyt nesmáčel substrát, stahoval se do kapiček a nebylo možné s ním pokrýt přesně definovanou oblast pro tisk dle šablony zadavatele. Na snímku byly patrné kapky vody o velikosti až několik stovek mikronů. Naopak varianta s užitím 13 % hmotnostního obsahu PVA substrát dobře smáčela. Na snímku bylo možné pozorovat, že v elektrolytu nejsou přítomné žádné větší kapky vody a je patrný vznik struktur.

Za účelem ověření funkčnosti senzoru s nově navrženou kompozicí gelového elektrolytu byl použit zavedený model senzoru. Ten se skládá z uhlíkové vrstvy, natištěné pomocí sítotisku z komerčně dostupné uhlíkové pasty u nás v laboratoři a senzorické vrstvy TiO_2 , natištěné kolegy pomocí inkoustového tisku. Funkčnost byla ověřena prostřednictvím elektroanalytických metod měření. Bylo zjištěno, že změna kompozice elektrolytu nijak nenarušila funkčnost senzoru. Z chronoamperometrické závislosti množství generovaného fotoproudu na čase při užití více vrstev gelového elektrolytu bylo prokázáno, že se zvyšujícím se počtem vrstev elektrolytu dochází i ke zvyšování fotoproudu. Z profilometrické analýzy povrchu senzoru vyplývá, že tloušťka uhlíkové vrstvy se pohybuje v rozmezí 4–8 μm . Naproti tomu tloušťka celého senzoru se pohybuje v rozmezí jednotek μm . Záznam měření pomocí cyklické voltametrie prokázal, že senzor vykazuje stabilní odezvu při více cyklech měření.

Pro přiblížení požadavkům zadavatele byla uhlíková vrstva dále tištěna přímo zadavatelem, senzorická vrstva TiO_2 pomocí tamponového tisku kolegy a gelový elektrolyt pomocí sítotisku. Při použití jiné kompozice pro tisk uhlíkových elektrod došlo k mírnému snížení generovaného fotoproudu v řádech jednotek mikroampér.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] CHANDRA BABU, K. S., O. N. SRIVASTAVA a G. V. SUBBA RAO. Photoelectrochemical solar cells: Present status. *Current Science*. 1994, **66**(10), 715-729.
- [2] NAKATA, Kazuya a Akira FUJISHIMA. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, **13**(3), 169-189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001. ISSN 13895567. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556712000421>
- [3] KUSALA, Radoslav. Fotovoltaika. *Solární energie* [online]. ČEZ, 2006 [cit. 2019-08-07].
- [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] DOLEŽAL, Martin, Jana NEVŘALOVÁ, Miloslav OTÝPKA a Věroslav VALA. *Solární energie* [online]. Tábor: Střední průmyslová škola strojní a stavební, 2013 [cit. 2019-06-27]. Dostupné z: http://zelenymost.cz/files/solarni_energie.pdf
- [6] OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2010, **11**(4), 157-178. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001. ISSN 13895567. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556711000037>
- [7] *About Titanium Dioxide*. Titanium Dioxide manufacturers association for a brighter future, 2013. Dostupné také z: http://www.cristal.com/safety-health-and-environment/Documents/TDMA_About_TiO2__Brochure.pdf
- [8] STEINBACH, Christoph. Titanium Dioxide - Material Information. *Information about nanomaterials and their safety assessment* [online]. Germany [cit. 2019-10-20].
- [9] VERONOVSKI, Nika. TiO₂ Applications as a Function of Controlled Surface Treatment. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. InTech, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.72945. ISBN 978-1-78923-326-1. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/titanium-dioxide-material-for-a-sustainable-environment/tio2-applications-as-a-function-of-controlled-surface-treatment>
- [10] ZHU, Zhiwei, Huanhuan CAI a Da-Wen SUN. *Titanium dioxide (TiO₂) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods*. 2018, **75**, 23-35. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.02.018. ISSN 09242244. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092422441730729X>

- [11] VESELÝ, Michal. *Fotokatalýza od teorie k aplikacím: Photocatalysis from theory to application : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Fyzikální chemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2016. ISBN 978-80-214-5414-9.
- [12] SZENDIUCH, Ivan. *Mikroelektronika a technologie součástek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, 2009. ISBN 978-80-214-3960-3.
- [13] HOBBY, Alan. Printing thick film hybrids. *SunChemical* [online]. [cit. 2019-10-28]. Dostupné z: http://www.gwent.org/gem_thick_film.html
- [14] WHITE, Neil. Thick Films. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2017, , 1-1. DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9_29. ISBN 978-3-319-48931-5. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-48933-9_29
- [15] PAN, JIANBIAO, GREGORY L. TONKAY a ALEJANDRO QUINTERO. Screen printing process of design of experiments for fine line printing of thick film ceramic substrates. *Journal of Electronics Manufacturing*. 1999, **09**(03), 203-213. DOI: 10.1142/S096031319900012X. ISSN 0960-3131. Dostupné také z: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S096031319900012X>
- [16] METTERS, Jonathan P., Rashid O. KADARA a Craig E. BANKS. New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments. *The Analyst*. 2011, **136**(6). DOI: 10.1039/c0an00894j. ISSN 0003-2654. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0an00894j>
- [17] SOLEIMANI-GORGANI, Atasheh. Inkjet printing. IZDEBSKA, Joanna a Sabu THOMAS. *Printing on Polymers*. 2016, s. 231-246. ISBN 978-0-323-37468-2.
- [18] *Printing international* [online]. Belgium [cit. 2019-12-23]. Dostupné z: <https://www.printinginternational.com/>
- [19] HOLUBOVÁ, Renata. *Základy reologie a reometrie kapalin*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-4178-8.
- [20] HOLEČEK, Ondřej, Andra NISTOR a Martin KROUPA. *Reologické chování tekutin – stanovení reogramů – [RC]*. Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů. Dostupné také z: <https://fchi.vscht.cz/>
- [21] PASCHOTTA, R. Metal--semiconductor--metal photodetectors. *Encyclopedia of laser physics and technology*. 1st edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-3-527-40828-3.
- [22] KIM, Sang Hun, Soo Hyun LEE a Jae Su YU. Fabrication and optimization of the thermally treated titanium dioxide thin film-based ultraviolet photodetectors.

- Semiconductor Science and Technology*. 2018, **33**(1). DOI: 10.1088/1361-6641/aa9d3a. ISSN 0268-1242. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0268-1242/33/i=1/a=015020?key=crossref.7c3b37b913b9e34da29d94e737addcba>
- [23] CHU, Tung-Te, Yu-Jen HSIAO, Liang-Wen JI a Jih-Wei YANG. Metal-insulator-semiconductor-insulator-metal structure of TiO₂/SiO₂ Thin Films for Ultraviolet (UV) Photodetectors. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*. 2015, **10**, 8951-8958.
- [24] Schottky diode. *Physics and Radio-Electronics* [online]. [cit. 2019-12-26]. Dostupné z: <https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/schottkydiode.html>
- [25] ZHENG, Xin, Yihui SUN, Haiying QIN, Zhenguo JI a Hongzhong CHI. Interface engineering on ZnO/Au based Schottky junction for enhanced photoresponse of UV detector with TiO₂ inserting layer. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152537. ISSN 09258388. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838819337831>
- [26] BESSEGATO, Guilherme Garcia, Thaís Tasso GUARALDO, Juliana Ferreira DE BRITO, Michelle Fernanda BRUGNERA a Maria Valnice Boldrin ZANONI. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*. 2015, **6**(5), 415-441. DOI: 10.1007/s12678-015-0259-9. ISSN 1868-2529. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s12678-015-0259-9>
- [27] XU, Kaiqi, Athanasios CHATZITAKIS a Truls NORBY. *Solid-state photoelectrochemical cell with TiO₂ nanotubes for water splitting*. 2017, **16**(1), 10-16. DOI: 10.1039/C6PP00217J. ISSN 1474-905X. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6PP00217J>
- [28] GERISCHER, H. a J. GOBRECHT. On the Power-Characteristics of Electrochemical Solar Cells. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1976, **80**(4), 327-330. DOI: 10.1002/bbpc.19760800412. ISSN 00059021. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bbpc.19760800412>
- [29] ELLIS, Arthur B., Steven W. KAISER a Mark S. WRIGHTON. Visible light to electrical energy conversion. Stable cadmium sulfide and cadmium selenide photoelectrodes in aqueous electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*. 1976, **98**(6), 1635-1637. DOI: 10.1021/ja00422a087. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00422a087>
- [30] PHILIAS, J.-M. a B. MARSAN. All-solid-state photoelectrochemical cell based on a polymer electrolyte containing a new transparent and highly electropositive redox couple. *Electrochimica Acta*. 1999, **44**(17), 2915-2926. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00010-9.

ISSN 00134686. Dostupné také z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468699000109>

- [31] MANIKANDAN, K. M., A. YELILARASI, P. SENTHAMARAIKANNAN, S. S. SARAVANAKUMAR, Anish KHAN a Abdullah M. ASIRI. The conducting polymer electrolyte based on polypyrrole-polyvinyl alcohol and its application in low-cost quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018, **22**(12), 3785-3797. DOI: 10.1007/s10008-018-4070-4. ISSN 1432-8488. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-018-4070-4>
- [32] BANDARA, T.M.W.J., L. Ajith DESILVA, J.L. RATNASEKERA, K.H. HETTIARACHCHI, A.P. WIJERATHNA, Madhavi THAKURDESAI, Joshua PRESTON a I. ALBINSSON. High efficiency dye-sensitized solar cell based on a novel gel polymer electrolyte containing RbI and tetrahexylammonium iodide (Hex4NI) salts and multi-layered photoelectrodes of TiO₂ nanoparticles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019, **103**, 282-290. DOI: 10.1016/j.rser.2018.12.052. ISSN 13640321. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118308542>
- [33] TAN, C.Y., F.S. OMAR, Norshahirah M. SAIDI, N.K. FARHANA, S. RAMESH a K. RAMESH. Optimization of poly(vinyl alcohol-co-ethylene)-based gel polymer electrolyte containing nickel phosphate nanoparticles for dye-sensitized solar cell application. *Solar Energy*. 2019, **178**, 231-240. DOI: 10.1016/j.solener.2018.12.043. ISSN 0038092X. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X18312180>
- [34] MARK-LEE, Wun Fui, Tian Khoon LEE, Kim Hang NG, Lorna Jeffery MINGGU, Azizan AHMAD a Mohammad B. KASSIM. Passivated dye-sensitised TiO₂ photoanode with conductive polymer with improved photocatalyst stability for photoelectrochemical application. *Ionics*. 2018, **24**(7), 2093-2098. DOI: 10.1007/s11581-018-2457-y. ISSN 0947-7047. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11581-018-2457-y>
- [35] CHOUDHRY, Nadeem A., Dimitrios K. KAMPOURIS, Rashid O. KADARA, Norman JENKINSON a Craig E. BANKS. Next generation screen printed electrochemical platforms: Non-enzymatic sensing of carbohydrates using copper(ii) oxide screen printed electrodes. *Analytical Methods*. 2009, **1**(3). DOI: 10.1039/b9ay00095j. ISSN 1759-9660. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b9ay00095j>
- [36] IBÁÑEZ-REDÍN, G., D. WILSON, D. GONÇALVES a O.N. OLIVEIRA. Low-cost screen-printed electrodes based on electrochemically reduced graphene oxide-carbon black nanocomposites for dopamine, epinephrine and paracetamol detection. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018, **515**, 101-108. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.12.085. ISSN 00219797. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979717314753>

- [37] KUOK, Fei-Hong, Chen-Yu LIAO, Chieh-Wen CHEN, Yu-Chuan HAO, Ing-Song YU a Jian-Zhang CHEN. Screen-printed SnO₂/CNT quasi-solid-state gel-electrolyte supercapacitor. *Materials Research Express*. 2017, **4**(11). DOI: 10.1088/2053-1591/aa9405. ISSN 2053-1591. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/2053-1591/4/i=11/a=115501?key=crossref.26e1151239eeea01083416136b895fbd>
- [38] ZARE BIDOKY, Fazel, Boxin TANG, Rui MA et al. Sub-3 V ZnO Electrolyte-Gated Transistors and Circuits with Screen-Printed and Photo-Crosslinked Ion Gel Gate Dielectrics: New Routes to Improved Performance. *Advanced Functional Materials*. 2019. DOI: 10.1002/adfm.201902028. ISSN 1616-301X. Dostupné také z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201902028>
- [39] SARKAR, Kuhu, Erik V. BRADEN, Shannon A. BONKE, Udo BACH a Peter MÜLLER-BUSCHBAUM. Screen-Printing of ZnO Nanostructures from Sol-Gel Solutions for Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*. 2015, **8**(16), 2696-2704. DOI: 10.1002/cssc.201500450. ISSN 18645631. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201500450>
- [40] *Cyklická voltametrie* [online]. In: . UPOL, Katedra fyzikální chemie [cit. 2019-12-28].
- [41] 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.
- [42] VRBKOVÁ, Kateřina. *Tištěné fotoelektrochemické UV senzory*. Brno, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
- [43] REZAEI, Behzad a Neda IRANNEJAD. Electrochemical detection techniques in biosensor applications. *Electrochemical Biosensors*. Elsevier, 2019, , 11-43. DOI: 10.1016/B978-0-12-816491-4.00002-4. ISBN 9780128164914. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128164914000024>
- [44] *Rheology theory and applications* [online]. TAINSTRUMENTS.COM [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: https://people.clarkson.edu/~skrishna/DHR_Rheology_Theory.pdf
- [45] BARTOVSKÁ, Lída a Marie ŠIŠKOVÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html
- [46] KARASOVÁ, Alexandra a Andra NISTOR. *Optická (světelná) mikroskopie* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected

- [47] Popis mikroskopu. *Intraco micro* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://www.intracomicro.cz/teorie/popis-mikroskopu/>
- [48] Optical Profilometry. *Nanoscience Instruments* [online]. [cit. 2020-05-24]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/>
- [49] HASSAN, Christie M. a Nikolaos A. PEPPAS. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, , 37-65. Advances in Polymer Science. DOI: 10.1007/3-540-46414-X_2. ISBN 978-3-540-67313-2. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/3-540-46414-X_2
- [50] 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.
- [51] KUNOVJÁNEK, Miroslav. *Studium vodivosti PVA membrán, obsahujících alkalické hydroxidy*. Brno, 2015. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [52] MUSCATELLO, Michelle M. Ward a Sanford A. ASHER. Poly(vinyl alcohol) Rehydratable Photonic Crystal Sensor Materials. *Advanced Functional Materials*. 2008, **18**(8), 1186-1193. DOI: 10.1002/adfm.200701210. ISSN 1616301X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200701210>
- [53] UV technologie. *Servis centrum: pro sitotisk, digitální a tamponový tisk* [online]. Brno: SERVIS CENTRUM a.s. [cit. 2020-02-05].
- [54] VIČAROVÁ, Monika. *Tištěný UV senzor na bázi fotoelektrochemického článku*. Brno, 2019. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

9 SEZNAM ZRATEK

UV	ultrafialové záření
e^-	electron
h^+	díra
$\cdot OH$	hydroxylový radikál
$\cdot O_2^-$	superoxidový radikál
FTO	fluorem dopovaný oxid ciničitý
PET	polyethylene
PVA	poly(vinyl alcohol)
DMSO	dimethylsulfoxid
GMA	glycidylmethakrylát
Hex ₄ NI	tetrahexylammonium jodid
ITO	oxid inditotitaničitý
PPy	polypyrrol
SEAS	poly(styrene)- <i>b</i> -poly(ethylacrylate)- <i>b</i> -poly(styrene)
EMI TFSI	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide