

Diplomová práce



České
vysoké
učení technické
v Praze

F3

Fakulta elektrotechnická

Tištěné elektrochemické senzory

Bc. Dalibor Dobeš

Školitel: Ing. Alexandr Laposka, Ph.D.
Květen 2021

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Dobeš** Jméno: **Dalibor** Osobní číslo: **466265**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra mikroelektroniky**
Studijní program: **Elektronika a komunikace**
Specializace: **Elektronika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Tištěné elektrochemické senzory

Název diplomové práce anglicky:

Printed Electrochemical Sensors

Pokyny pro vypracování:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o tištěných elektrochemických senzorech.
2. Navrhněte vhodné materiály a proces přípravy pro realizaci planárních elektrochemických senzorů.
3. Připravte a charakterizujte planární elektrochemické senzory technikami materiálového tisku.
4. Proveďte analýzu dosažených výsledků.

Seznam doporučené literatury:

- [1] A. Moya, G. Gabriel, R. Villa, and F. Javier del Campo, "Inkjet-printed electrochemical sensors," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 3, no. 1, pp. 29–39, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.coelec.2017.05.003.
- [2] R. Tortorich, H. Shamkhalichenar, and J.-W. Choi, "Inkjet-Printed and Paper-Based Electrochemical Sensors," *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 2, p. 288, Feb. 2018, doi: 10.3390/app8020288.
- [3] S. Smith, P. Madzivhandila, L. Ntuli, P. Bezuidenhout, H. Zheng, and K. Land, "Printed Paper-Based Electrochemical Sensors for Low-Cost Point-of-Need Applications," *Electrocatalysis*, vol. 10, no. 4, pp. 342–351, Jul. 2019, doi: 10.1007/s12678-019-0512-8

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Alexandr Lapos, Ph.D., katedra mikroelektroniky FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **01.02.2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **21.05.2021**

Platnost zadání diplomové práce: **30.09.2022**

Ing. Alexandr Lapos, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Alexandru Laposovi Ph.D. za konzultace a vedení práce. Dále musím poděkovat Ing. Vojtěchu Povolnému za umožnění vstupu do laboratoře a příležitostné rady ohledně tisku. V neposlední řadě chci poděkovat svým přátelům a své rodině, která mi byla vždy oporou.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze, května 30, 2021

I declare that I have prepared the submitted work separately and that I have listed all the information sources used in accordance with the Methodological Guidelines for the observance of ethical principles in the preparation of university theses.

Prague, 30. May 2021

Abstrakt

Tato práce se zabývá realizací a charakterizací tištěných elektrochemických senzorů. V teoretické části popisuje základní poznatky o elektrochemii a dále možné metody tisku. Vlastní realizace senzoru probíhala technologií inkjet a k tisku byly použity dva inkousty, a to stříbrný a uhlíkový. Dva typy natištěných senzorů byly charakterizovány cyklickou voltametrií a elektrochemickou impedanční spektroskopií. Z dosažených výsledků byl určen další postup realizace tištěných elektrochemických senzorů.

Klíčová slova: Elektrochemie, Senzor, Cyklická Voltametrie, Elektrochemická Impedanční Spektroskopie, Inkjet, Stříbro, Uhlík

Školitel: Ing. Alexandr Laposa, Ph.D.
Fakulta elektrotechnická,
Technická 1902/2,
166 27 Praha 6

Abstract

This work deals with the implementation and characterization of printed electrochemical sensors. The theoretical part describes the basic knowledge of electrochemistry and possible printing methods. The actual implementation of the sensor was carried out using inkjet technology with two inks used for printing, namely silver and carbon. Two types of printed sensors were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Based on the achieved results, new procedure for the implementation of printed electrochemical sensors was presented.

Keywords: Electrochemistry, Sensor, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Inkjet, Silver, Carbon

Title translation: Printed electrochemical sensors

Obsah

1 Úvod	1	5 Praktická část	29
1.1 Cíle práce	2	5.1 Materiálová tiskárna	29
1.2 Struktura práce	2	5.2 Použité materiály a substrát	31
2 Elektrochemie	3	5.2.1 Stříbrný inkoust	31
2.1 Elektrodové děje	3	5.2.2 Uhlíkový inkoust	32
2.1.1 Oxidačně redukční děje	3	5.2.3 Dielektrický inkoust	33
2.1.2 Nernstova rovnice	4	5.3 Nastavení a kontrola před tiskem	33
2.1.3 Elektrická dvojrstva	4	5.4 Návrh motivů	36
2.2 Rozdělení elektrod	5	5.5 Charakterizace stříbrného inkoustu	37
2.2.1 Druhy elektrod	6	5.6 Charakterizace uhlíkového inkoustu	37
2.2.2 Pracovní elektroda	6	5.7 Výroba planárního senzoru	38
2.2.3 Referentní elektroda	7	5.8 Příprava roztoků	40
2.2.4 Pomocná elektroda	7	5.9 Cyklická voltametrie	40
2.3 Elektrochemické cely	8	5.9.1 Komerční senzor Micrux - RS rovnice	41
2.4 Elektrodové systémy	9	5.9.2 Komerční senzor Micrux - vliv SR	41
2.4.1 Dvouelektrodové zapojení	9	5.9.3 Tyčinkové elektrody	43
2.4.2 Tříelektrodové zapojení	10	5.9.4 Tištěný senzor - Ag	44
2.5 Potenciostat	10	5.9.5 Test tištěné CE - Ag	44
2.5.1 Základní zapojení	11	5.9.6 Test tištěné RE - Ag a AgCl	45
2.5.2 Výrobci	11	5.9.7 Test tištěné WE - Ag	47
3 Elektrochemické analytické metody	13	5.9.8 Tištěný senzor - Ag : test elektrolytů	47
3.1 Voltametrie	13	5.9.9 Komerční senzor Micrux : test elektrolytů	48
3.2 Cyklická Voltametrie	14	5.9.10 Tištěný senzor - C : test elektrolytů	49
3.2.1 Randlesova-Sevcikova rovnice	15	5.9.11 Tištěný senzor - C	50
3.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie	16	5.9.12 Tištěný senzor - C : test CE	51
4 Planární provedení	19	5.10 Elektrochemická impedanční spektroskopie	52
4.1 Technologie	19	5.11 Shrnutí výsledků	53
4.1.1 Sítotisk	20	6 Závěr	55
4.1.2 Inkjet	20	Seznam zkratk	57
4.2 Substráty	21	Literatura	59
4.3 Materiály vhodné pro inkjet tisk	22	A Vybavení v laboratoři	65
4.4 Úprava natištěného materiálu - vytvrzování	23	A.1 Ostatní	69
4.4.1 Intenzivní pulzní světlo - IPL	24		
4.4.2 UV vytvrzování	25		
4.5 Planární elektrody	25		
4.5.1 Geometrie	26		
4.5.2 Úprava povrchu elektrod	26		
4.5.3 Quasi reference electrode(česky?)	27		
4.6 Informace článků o tištěných elektrochemických senzorech	27		

Obrázky

1.1 Stav vývoje inkjet technologie, převzato z [1]	2	4.8 Geometrie senzoru	26
2.1 Redoxní reakce : převzato z [5] ..	4	4.9 Funkcionalizace WE, převzato z [41]	27
2.2 Modely dvojrvtvy: a) Helmhöltzův b) Gouyův-Chapmanův c) Sternův, převzato z [8]	5	5.1 Tiskárna Dimatix v laboratoři ..	30
2.3 Pracovní elektroda : upraveno z [14]	6	5.2 Cartridge s ANP Silverjet	31
2.4 Referentní elektroda, upraveno z [13]	7	5.3 Cartridge s JR-700 Carbon inkjet ink	32
2.5 Pomocná elektroda, převzato z [14]	8	5.4 Cartridge s DM-INI-7003	33
2.6 Elektrochemická cela s elektrodama, převzato z [14]	8	5.5 Drop watcher pro sledování kapek 1	34
2.7 FIA cela pro SPE senzor, upraveno z [16]	9	5.6 Drop watcher pro sledování kapek 2	34
2.8 Dvouelektrodové zapojení, převzato z [3]	10	5.7 Waveform editor pro nastavení průběhu dávkování	35
2.9 Tříelektrodové zapojení, převzato z [3]	10	5.8 Nastavení cartridge	35
2.10 Potenciometr zapojení, upraveno z [17]	11	5.9 Okno orientační kamery	36
3.1 voltametrické metody, převzato z [21]	14	5.10 Návrhový software CleWin	37
3.2 Voltamogram, převzato z [17] ..	15	5.11 Uhlíkové testovací struktury ...	37
3.3 3D impedanční spektrum, převzato z [12]	16	5.12 Postup výroby tištěného elektrochemického senzoru	38
3.4 Randelsův ekvivalentní obvod, převzato z [12]	17	5.13 Natištěné stříbrné vrstvy : zleva 1 , 2 , 3	39
3.5 Nyquistův graf, převzato z [24] .	18	5.14 Natištěné dielektrické vrstvy : první netvrzená, třetí tvrzená	39
4.1 Glukoměr, převzato z [29]	19	5.15 Dva typy senzorů : plně Ag a s uhlíkovou WE a CE	40
4.2 Sítotisk : a) rovinný b) rotační , převzato z [26]	20	5.16 Voltamogram - Micrux	41
4.3 DOD a) Termální b) piezoelektrický c) elektrohydrodynamický, převzato z [29]	21	5.17 Voltamogramy - Micrux - vliv SR	42
4.4 Úprava papírového substrátu, převzato z [31]	22	5.18 Závislost velikosti proudu na SR	43
4.5 nanočástice vs MOD, převzato z [32]	23	5.19 Porovnání různých WE u tyčinkových elektrod	43
4.6 Vytvrzování pomocí IPL, převzato z [37]	24	5.20 Voltamogram tištěného Ag a Micrux senzoru	44
4.7 Postup tvorby planárního senzoru, převzato z [38]	25	5.21 Rozdíl mezi různými CE	45
		5.22 Rozdíl mezi různými RE	46
		5.23 Rozdíl mezi různými WE	47
		5.24 Testování elektrolytů na Ag senzoru	48
		5.25 Destrukce materiálu vlivem vysokého proudu	48
		5.26 Testování elektrolytů na Micrux senzoru	49
		5.27 Testování elektrolytů na uhlíkovém senzoru	50
		5.28 Voltamogram tištěného C a Micrux senzoru	50

5.29 Rozdíl mezi různými CE	51
5.30 EIS senzorů	52
5.31 EIS tištěného Ag a Micrux senzoru	53
A.1 IPL v laboratoři Cemis	65
A.2 IPL display s oknem pulzu	65
A.3 IPL komora	66
A.4 UV LED pro vytvrzování	66
A.5 Potenciostat Ossila	67
A.6 PC s měřicí aparaturou	67
A.7 Měřicí aparatura	68
A.8 Bode 100 a Keysight	68
A.9 Všechny natištěné struktury	69

Tabulky

4.1 Seznam některých článků o elektrochemických senzorech	28
5.1 Základní informace k tiskárně	30
5.2 Základní vlastnosti cartridge	30
5.3 Ideální vlastnosti inkoustu pro tisk	30
5.4 Základní vlastnosti ANP Silverjet DGP-40LT-15C [51]	31
5.5 Základní vlastnosti JR-700HV[51]	32
5.6 Základní vlastnosti DM-INI-7003 [52]	33
5.7 Charakterizace uhlíkových struktur	38
5.8 Hodnoty peaků pro různé SR	42
5.9 Hodnoty peaků pro různé WE	44
5.10 Hodnoty peaků pro různé CE	45
5.11 Hodnoty peaků pro různé RE	46
5.12 Hodnoty peaků pro různé CE	51

Kapitola 1

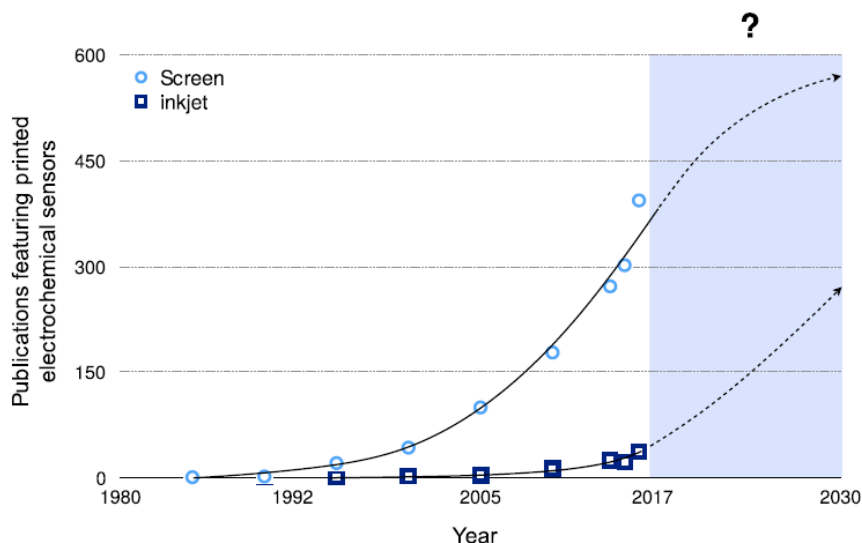
Úvod

Elektrochemické senzory jsou nedílnou součástí každodenního života. Užívají se v mnoha rozmanitých oblastech ovlivňující náš každodenní život. Příkladem může být kontrola kvality potravin, využití v medicíně, výrobě či monitorování životního prostředí. Jednou z aplikací s největším dopadem na kvalitu lidského života je glukoměr. Řada dalších aplikací elektrochemických senzorů se neustále vyvíjí. Návrh a optimalizace těchto senzorů je předmětem rozsáhlých prototypovacích studií, při čemž technika návrhu je stěžejní pro kvalitu, dostupnost a cenu.

To umožňují rychlé a jednoduché výrobní procesy, jako je sítotisk, litografie a inkjet tisk. Velkou výhodou těchto metod je možnost tisku široké palety materiálů pro různé aplikace na různé substráty, jako je sklo, kapton, papír či polyestery PEN a PET. Díky flexibilitě některých substrátů je možné realizovat biosenzory, které se v blízké budoucnosti stanou nedílnou součástí medicíny. Hlavní výhodou sítotisku oproti inkjetu je fakt, že se jedná o odzkoušenou technologii s možností využití široké škály materiálů. Stav této technologie zajišťuje vysokou produktivitu a spolehlivost. Inkjet sice nedosahuje tak vysoké produktivity jako sítotisk, ale vyniká v úspoře tištěného materiálu, jelikož se tiskne pouze užitečná část. Další výhodou je v snadné a rychlé možnosti úpravy tištěných motivů, kde u zmíněného sítotisku lze vyměnit pouze celou šablonu. Tyto vlastnosti ho předurčují k vývojové a prototypovací fázi.

Elektrochemický senzor lze kompletně zhotovit technologií inkjet, ale při současném stavu této technologie se potýkáme s jistými omezeními. Lze jmenovat například nutnou optimalizaci inkoustů pro bezproblémový tisk a rychlost. Nutno zmínit, že zhotovení elektrochemického senzoru kompletně přes inkjet tisk je možný, ale běžně se aktuálně využívá kombinace technologií kvůli současným omezením inkjetu, u kterých je předpoklad, že se postupem času odstraní. Obrázek 1.1 znázorňuje vývoj inkjetu oproti sítotisku, kdy je očekáván exponenciální nárůst využití, což jde ruku v ruce se zdokonalováním.[1]

Inkjet-printed electrochemical sensors are at a very early stage of development



Obrázek 1.1: Stav vývoje inkjet technologie, převzato z [1]

1.1 Cíle práce

- Seznámení se s základními principy elektrochemie a elektrochemických senzorů
- Rešerše aktuálního stavu výroby a vlastností tištěných elektrochemických senzorů
- Navržení a zrealizování tištěných elektrochemické senzorů pomocí technologie Inkjet
- Charakterizace a analýza výsledků tištěných senzorů pomocí cyklické voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie

1.2 Struktura práce

V první části jsou popisovány základní informace o elektrochemii a analyzačních metodách. Následují kapitoly o tiskových metodách a související problematice. Praktická část se věnuje použitým přístrojům k výrobě a analýze senzorů a interpretaci jejich výsledků.

Kapitola 2

Elektrochemie

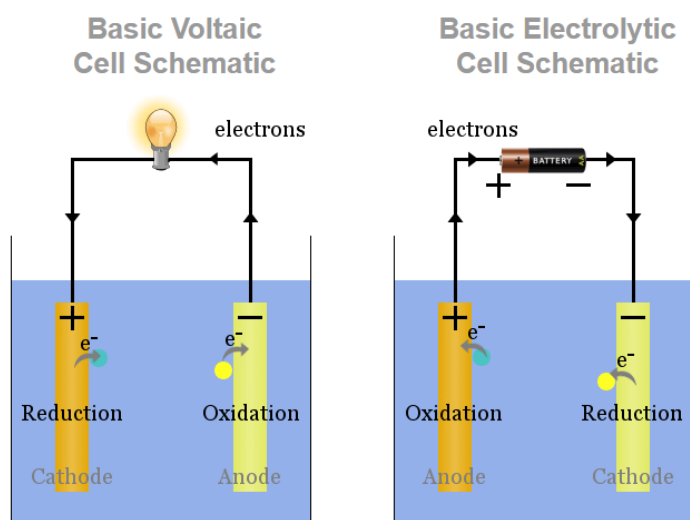
Elektrochemie se zabývá rovnováhami a ději v soustavách, ve kterých se vyskytují elektricky nabitě částice. Základním elektrochemickým heterogenním systémem je elektroda ponořená do elektrolytu, což je látka, která se v roztoku rozkládá na ionty. Tento systém je tvořen dvěma fázemi. Jednou fází je elektroda zastupující vodič první třídy (kovy a uhlík), kde přenos náboje zajišťuje pohybující se elektron. Druhou fází je elektrolyt, kde k přenos náboje zajišťují volné, elektricky nabitě ionty. Jedna elektroda ponořená do roztoku tvoří poločlánek. [2][3]

2.1 Elektrodové děje

Elektrodový děj vzniká v těsné blízkosti elektrody ponořené do roztoku a jedná se o samotnou reakci přenosu náboje. K celkovému elektrodovému procesu patří i přenos elektroaktivní látky k elektrodě a vylučování vzniklého produktu na elektrodě. Cílem je přenést zkoumanou elektroaktivní látku k elektrodě difuzí, která probíhá díky koncentračnímu rozdílu v blízkosti elektrody díky elektrolýze. Naopak je snaha zamezit přenosu pomocí migrace vyvolávané elektrickým polem mezi elektrodami. Proto se do roztoků přidává nosný elektrolyt (pufr) převyšující několikanásobně koncentraci zkoumané látky, který přenáší většinu náboje a migrace zkoumané látky je minimální.[4]

2.1.1 Oxidačně redukční děje

Při oxidačně redukčnímu neboli redoxnímu ději dochází k přenosu (výměně) elektronu, při němž se mění oxidační číslo. Zvyšuje-li se oxidační číslo, látka ztrácí elektron. Tento proces se nazývá oxidace, v opačném případě redukce. Oxidační a redukční děje způsobují jejich příslušná činidla, kde oxidační činidlo jako fluor, kyslík nebo chlor přijímají elektrony od jiné látky, kterou oxidují, a sami sebe redukují. Obrázek 2.1 ilustruje dva případy redoxní reakce, a to spontánní a nespontánní. Spontánní reakce je schopna převést chemickou energii na elektrickou. Nespontánní reakce probíhá vlivem přiložení vnějšího napětí, kde se na katodě vytlačují elektrony, které zde redukci látky. [3]



Obrázek 2.1: Redoxní reakce : převzato z [5]

2.1.2 Nernstova rovnice

Jednou ze základních rovnic elektrochemie je Nernstova rovnice popisující závislost potenciálu elektrody na koncentraci iontů v roztoku u jejího povrchu.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.1)$$

kde E – elektrodový redoxní potenciál, E^0 – standardní elektrodový potenciál, R – molární plynová konstanta (8,314 J/K.mol), T – teplota v kelvinech (teplota ve °C + 273,15), n – počet vyměněných elektronů, F – Faradayova konstanta (96485 C/mol), Faradayova konstanta vyjadřuje poměr mezi molární hmotností a elektrochemickým ekvivalentem látky, a – aktivita oxidované nebo redukované formy

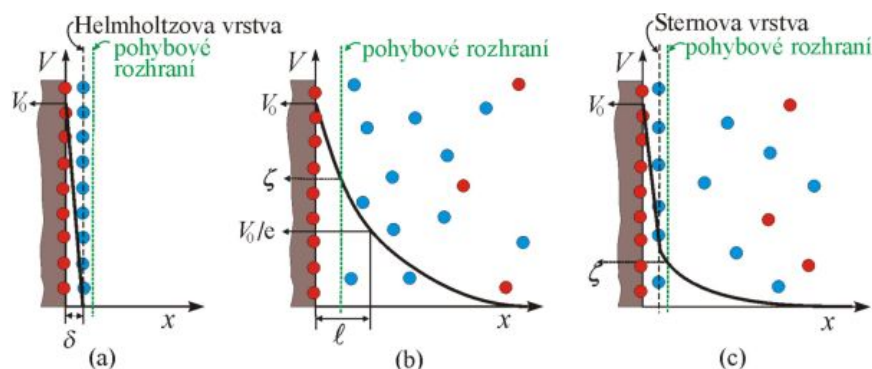
2.1.3 Elektrická dvojrstva

Elektrická dvojrstva je oblast dvou opačně nabitých vrstev, typicky rozhraní elektrody a roztoku elektrolytu. Při ponoření elektrody do roztoku dojde k nábojové nerovnováze a započnou reakce k dosažení rovnovážného stavu. Jednu vrstvu tvoří nabitý povrch elektrody, který přitahuje opačně nabitě částice elektrolytu. Tím vznikne v prostorové oblasti blízko elektrody nehomogenní dvojrstva, která se popisuje třemi modely, jež jsou ilustrovány na obrázku 2.2. První je Helmholtzův model, který je obdobou deskového kondenzátoru, kde náboj nabitého povrchu je plně kompenzován opačně nabitým nábojem vnější vrstvy. Tento model nejvíce odpovídá realitě u vysokých koncentracích elektrolytů.

Dalším modelem je Gouyův-Chapmanův model, kde koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od elektrody. Vychází z matematické teorie, která počítá s rovnovážným stavem mezi elektrostatickými silami a

tepelným pohybem iontů. Přesnost tohoto popisu difuzní vrstvy roste s mírou zředění elektrolytu.

Posledním modelem je Sternův model, potenciál dvojvrstvy klesá ze začátku prudce na hodnotu potenciálu tzv. Sternovy vrstvy a poté pomalu k nule. Popis tímto modelem nejvíce odpovídá při středních koncentracích elektrolytu.[4][7]



Obrázek 2.2: Modely dvojvrstvy: a) Helmholtzův b) Gouyův-Chapmanův c) Sternův, převzato z [8]

Kapacita elektrické dvojvrstvy je základem superkapacitorů, které vyplňují pomyslnou mezeru mezi elektrochemickými články a kapacitami. Vynikají krátkou dobou nabíjení a vybíjení, dlouhou životností a dosahují vysoké hodnoty kapacity. Nevýhodou je nízké pracovní napětí a schopnost uchovávat méně energie. Superkapacitory jsou tvořeny porézními elektrodami namočenými v elektrolytu oddělenými separátorem. Dělí se na superkapacitory s elektrickou dvojvrstvou neboli electric double-layer capacitors (EDLCs), pseudokapacitory a hybridní kapacitry. První zmíněný uchovává náboj elektrostaticky přes Helmholtzovu vrstvu, pseudokapacitory využívají elektrochemické redoxní reakce a hybridní superkapacitory využívají obou principů. K analýze superkapacitorů se využívají metody jako cyklická voltametrie a elektrochemická impedanční spektroskopie, které jsou rozvedeny v kapitole 3.[9][10]

2.2 Rozdělení elektrod

Elektroda je obecně elektrický vodič v kontaktu s nekovovou částí elektrického obvodu jako vakuem, plynem nebo elektrolytem. V elektrochemii se dělí na katodu a anodu, kde na katodě probíhá redukce a na anodě oxidace. Elektrody se dělí na několik druhů podle materiálů a reakcí, které na nich probíhají. Dále se dělí podle funkce, kterou zastávají v elektrochemickém systému.[2][11]

2.2.1 Druhy elektrod

Elektrody prvního druhu patří mezi nejjednodušší typ elektrod a jedná se o kovové nebo plynové elektrody ponořené do roztoku vlastních iontů, kde dochází k jedné chemické reakci. Dále se dělí na kationtové, kde je kov ponořený do roztoku s kationty kovu, a aniontové, kde prvek vysílá do roztoku své anionty. Nejdůležitější elektrodou je vodíková, která vykazuje nulový potenciál.

Elektrody druhého druhu jsou kovové elektrody se slabou vrstvou málo rozpustné soli. Mají často stálý a opakovatelný potenciál, a proto se využívají jako referenční elektrody. Příkladem může být kalomelová a argentschloridová elektroda.

Oxidačně redukční elektrody jsou kovové elektrody ušlechtilých kovů jako Pt a Au ponořených do roztoků, ve kterých probíhají redoxní reakce, a elektroda slouží jako kontakt.[2][11]

2.2.2 Pracovní elektroda

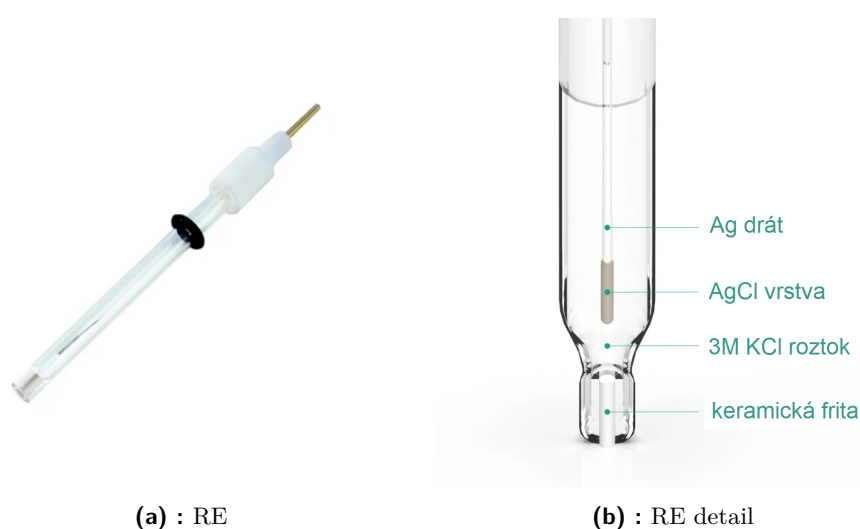
Pracovní elektroda neboli pracovní elektroda (WE) je polarizovatelnou, oxidačně redukční elektrodou, sloužící k samotnému měření. Důležitými vlastnostmi je elektrochemická stabilita pro velký potenciálový rozsah, odolnost vůči oxidaci vystavením vzduchu a různých elektrolytů a rychlý a opakovatelný přenos elektronů. Proto se běžně užívá ušlechtilých kovů, jako je zlato, platina a někdy i stříbro. Z nekovových materiálů se využívá uhlík, konkrétním příkladem skelný uhlík. Povrch této elektrody má být předem definován, jelikož je jedním z faktorů určující velikost protékajícího proudu, a proto je většina elektrody izolovaná a odkrytá je jen koncová plocha. U planárního provedení je WE běžně kruhového tvaru a často se provádí úprava této elektrody, kde se takzvaně funkcionalizuje pro zlepšení odezvy systému na zkoumanou látku. Na obrázku 2.3 je pracovní elektroda v klasickém provedení.[3][12]



Obrázek 2.3: Pracovní elektroda : upraveno z [14]

2.2.3 Referentní elektroda

Referentní elektroda nebo srovnávací, zkráceně RE, je obvykle elektrodou druhého druhu, vůči které se vztahuje potenciál WE. Tato elektroda je nepolarizovatelná a má konstantní elektrochemický potenciál. Jednou z nejčastějších kromě vodíkové a kalomelové elektrody je argentchloridová elektroda ze stříbrného drátku s tenkou vrstvou AgCl. Celou elektrodu pak tvoří drátek ponořený v roztoku KCl ohraničený skleněnou baňkou s úzkým lehce propustným otvorem dle obrázku 2.4. [3][12]



Obrázek 2.4: Referentní elektroda, upraveno z [13]

2.2.4 Pomocná elektroda

Pomocná elektroda, v angličtině auxiliary nebo counter electrode (CE), je elektroda vyskytující se u tří a více elektrodových systémů, kde hlavním úkolem je odvádět proud od RE. Důležité je, aby byla elektrochemicky neaktivní a dobře vodivá, a proto se využívají materiály jako platina a uhlík. Velikost povrchu této elektrody má být stejná nebo větší než WE a v planárním provedení běžně opisuje část kružnice kolem ní. Na obrázku 2.1 je elektroda s platinovým drátkem.



Obrázek 2.5: Pomocná elektroda, převzato z [14]

2.3 Elektrochemické cely

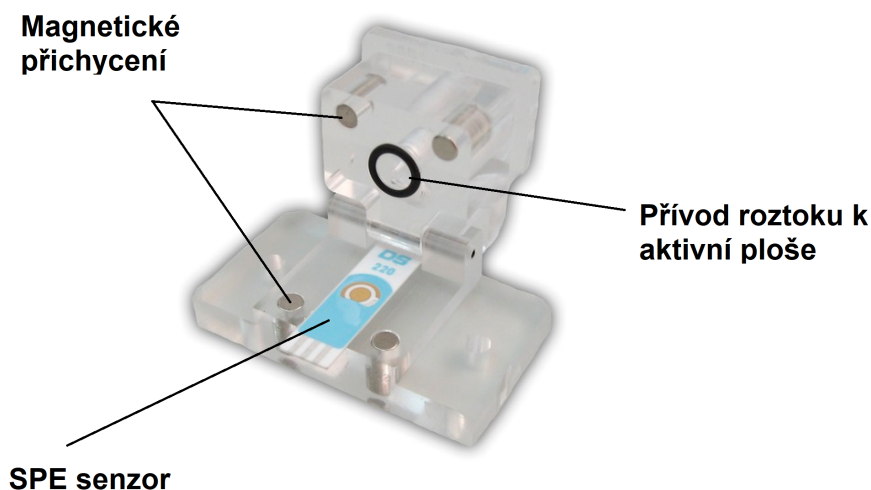
Elektrochemická cela je zařízení, kde chemická reakce generuje elektrickou odezvu nebo naopak je tato reakce vyvolána elektrickým proudem. Pro klasické elektrody je cela většinou skleněná nádobka s otvory pro umístění jednotlivých elektrod. Mohou být přítomny další otvory pro přívod a odvod inertního plynu k odvedení kyslíku, aby neovlivňoval měření. Na obrázku 2.6 je elektrochemická cela od firmy Ossila.[15]



Obrázek 2.6: Elektrochemická cela s elektrodama, převzato z [14]

Ačkoliv se při použití planárních senzorů dá použít podobný princip, kdy je senzor ponořen do elektrolytu v cele ve svislé poloze, spíše se využívá speciálních cel s přesnými rozměry pro planární senzory. Ty mohou být uzpůsobeny pro využití kapky (drop) látky na pracovní plochu, nebo pro takzvané vstříkovací (injection) analýzy jako flow injection analýza (FIA) a batch injection analýza (BIA). FIA využívá neustálého toku média, do kterého je vstříkovaný analyzovaný roztok před aktivní plochou, kde se zkoumají

reakční špičky (peaky). BIA nevyužívá toku média ale analyzovaná látka je mikropipetou vstříkována na aktivní oblast. Následující obrázek 2.7 zachycuje planární tříelektrodový systém a celu pro FIA.



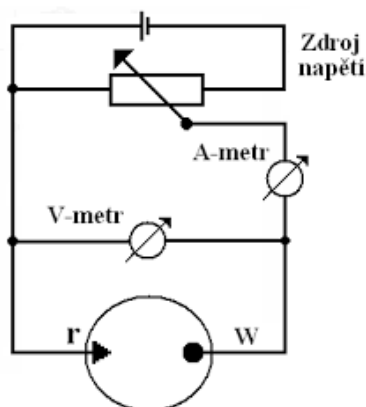
Obrázek 2.7: FIA cela pro SPE senzor, upraveno z [16]

2.4 Elektrodové systémy

Systém elektrochemického měření se obvykle skládá z dvou nebo tříelektrodového zapojení, popřípadě více. Obě zapojení fungují na podobném principu, ale tříelektrodové zapojení vzniklo k odstranění nevýhod spojených s dvouelektrodovým k zvýšení kvality měření.[11]

2.4.1 Dvouelektrodové zapojení

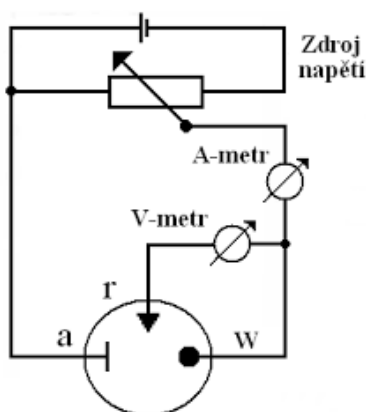
Dvouelektrodové zapojení se skládá ze dvou elektrod, a to pracovní WE a RE. Napětí mezi těmito elektrodami je měřeno voltmetrem a proud ampérmetrem znázorněné na následujícím obrázku 2.8. Zde vzniká problém, kdy proud procházející pracovní elektrodou vytváří úbytek napětí v roztoku, a proto není možné určit přesnou hodnotu napětí na této elektrodě.[3][11][12]



Obrázek 2.8: Dvouelektrodivé zapojení, převzato z [3]

2.4.2 Tříelektrodivé zapojení

Tříelektrodivé zapojení využívá navíc pomocné neboli sběrné elektrody CE, která slouží k odebírání proudu. Proud již neprochází mezi WE a RE, čímž nevzniká úbytek napětí v roztoku mezi těmito elektrodami, a napětí na WE je tedy přesné. Voltmetr tedy v zapojení sleduje napětí mezi pracovní a referenční elektrodou a ampérmetr měří proud protékající přes pracovní a pomocnou elektrodu dle obrázku 2.9.[3][11][12]



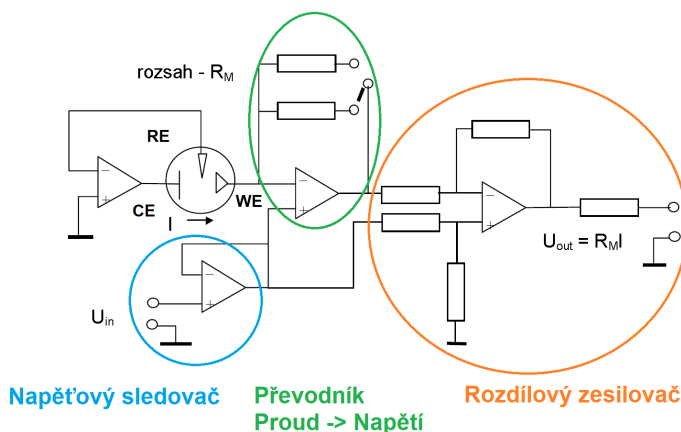
Obrázek 2.9: Tříelektrodivé zapojení, převzato z [3]

2.5 Potenciostat

Při použití tříelektrodivého zapojení je třeba použít potenciostat, což je zařízení udržující konstantní potenciál WE vůči RE nezávisle na velikosti protékajícího proudu. [17][18]

2.5.1 Základní zapojení

Z elektronického hlediska je potenciostat zapojení několika operačních zesilovačů OZ. Schémata zapojení s jedním nebo i více OZ je celá řada, ale neměnnou částí je RE vstupující do OZ, jelikož do něj nemůže téct proud, což je základním předpokladem RE. Na následujícím obrázku 2.10 je příklad jedné z možných konstrukcí.



Obrázek 2.10: Potenciometr zapojení, upraveno z [17]

Referentní elektroda je zapojena na invertující vstup a tudíž jí může protékat jen zanedbatelný proud. Proud z výstupu OZ jde přes pomocnou a pracovní elektrodu, která vstupuje do převodníku proud->napětí. Toto napětí jde do diferenciálního zesilovače společně s excitačním napětím U_{in} z napětového sledovače a výstupní napětí U_{out} je dále zpracováno. Toto zapojení je spíše ilustrativní a k docílení spolehlivého přístroje jsou nutné další součástky a obvody k odstranění nedostatků a přidání funkcí jako kompenzace napětového úbytku pro zvýšení přesnosti měření nebo proudové a napětové posílení pro zvýšení výkonu.[18]

2.5.2 Výrobci

Ačkoliv zařízení jako takové je důležité, stejně důležitý je i software, který je nedílnou součástí. Z počátku byly potenciostaty nezávislé, ale v dnešní době jsou navrženy pro komunikaci s osobním počítačem, kde je možné rychle měnit podmínky analýzy, ukládat data a jiné. Různé společnosti se neliší pouze rozdílnými HW parametry potenciostatů, ale i SW, který zaujímá i význačnou část na ceně. Příkladem můžou být Tektronix se svými potenciostaty Keithly, Metrohm, který má jednu z nejširších nabídek produktů pro elektrochemii, a Ossila, jehož vybavení bylo využíváno v této práci.

Kapitola 3

Elektrochemické analytické metody

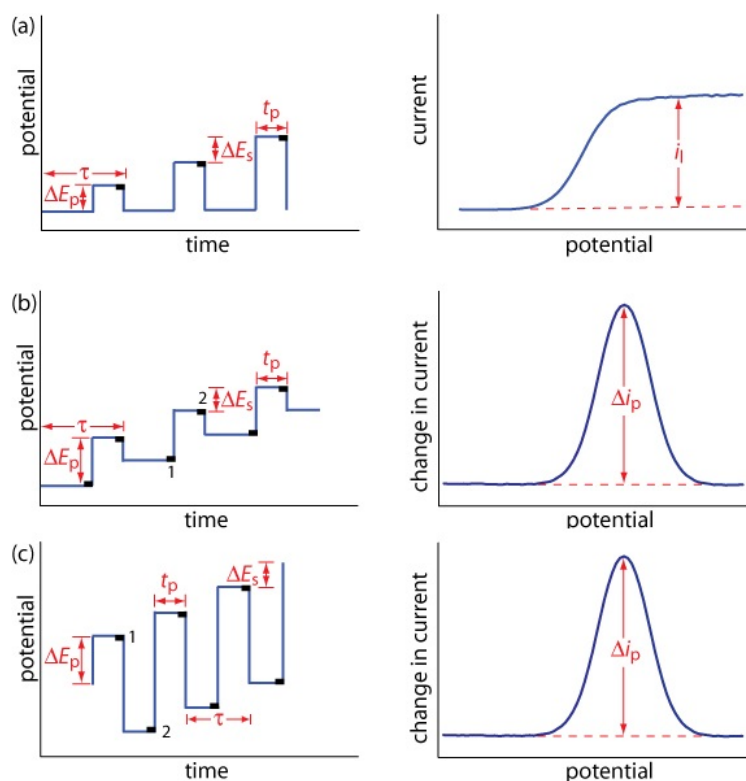
Elektrochemické analytické metody využívají elektrochemických reakcí v roztocích, které souvisí se snadno měřitelnými elektrickými veličinami. Měří se veličiny jako rozdíl napětí mezi elektrodami, proud protékající roztokem, vodivost roztoku, permitivita a jiné. Tyto veličiny jsou spjaty s typem látky v roztoku a jeho koncentrací. Jednou z nejrozšířenějších metod je voltametrie, která vychází z polarografie, což je metoda využívající neustále se obnovující rtuťovou kapku jako pracovní elektrodu. Výsledkem je takzvaný polarogram, což je závislost proudu na napětí ve tvaru vln, kde poloha vlny určuje druh látky a proudový nárůst její koncentraci. Za objev této metody získal Čech Jaroslav Heyrovský roku 1959 Nobelovu cenu za chemii. [11][19]

3.1 Voltametrie

Voltametrie je nejpoužívanější elektrochemickou metodou využívající tříelektroodový systém viz kapitola 2.4.2 využívaná především v analytické chemii, zejména při zkoumání oxidačních a redukčních vlastnostech organických či anorganických látek. Výstupem měření je voltamogram, který stejně jako polarograf je závislostí proudu protékajícím roztokem na potenciálu aplikovaného na elektrody. Voltametrie zahrnuje celou řadu typů, které se od sebe liší především velikostí a tvarem aplikovaného potenciálu, a tím pádem i odlišným voltamogramem. Příkladem může být Cyklická Voltametrie (CV), která bude rozvedena více v následující kapitole, Normální Pulzní Voltametrie (NPV), Diferenciální Pulzní Voltametrie (DPV), Voltametrie Čtvercové vlny (SWV), Lineární voltametrie a další na obrázku 3.1.[4][11][20]

- a) Normální Pulzní Voltametrie (NPV)
proud se měří pouze na konci cyklu
- b) Diferenciální Pulzní Voltametrie (DPV)
proud se měří cca 17ms před začátkem pulzu a 17ms ke konci a výsledné ip je dáno rozdílem těchto proudů
- c) Voltametrie Čtvercové vlny (SWV)

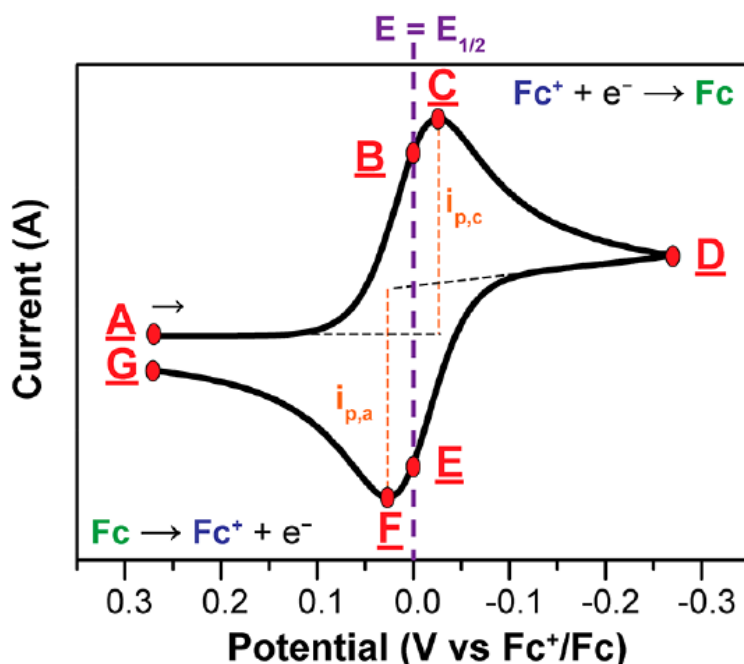
Výhodou je možnost nastavení τ na velmi malou hodnotu (5ms) oproti 1s a tím výrazně snížit dobu analýzy.



Obrázek 3.1: voltametrické metody, převzato z [21]

3.2 Cyklická Voltametrie

Cyklická voltametrie je jednou z potenciodynamických metod vynikající díky své jednoduchosti a rychlosti zkoumání redoxního chování látek širokou škálou potenciálů. Průběh potenciálu se skládá ze dvou částí a to dopředného a zpětného skenu tvořící jeden cyklus. Dopředná část začíná počáteční hodnotou a zvyšuje se až do zlomové. Od zlomové hodnoty se potenciál zmenšuje k původní hodnotě, což je zpětný sken. Celý cyklus se může několikrát po sobě opakovat, jelikož k reakci dochází jen v blízkosti povrchu elektrod. Na následujícím obrázku 3.2 lze vidět průběh aplikovaného potenciálů a výsledný voltamogram.



Obrázek 3.2: Voltamogram, převzato z [17]

Mezi body A a D dochází u elektrody k redukci Fc^+ na Fc a teče katodický proud. V bodě C vytvořená difuzní vrstva Fc brání redukci Fc^+ a proud klesá až do bodu D, kde se obrací směr růstu potenciálu, Fc začíná oxidovat na Fc^+ a teče anodický proud až do bodu G. Body B a E určují rovnoměrnou koncentraci Fc^+ a Fc , což je značeno jako standardní redoxní potenciál značený v Nernstově rovnici jako E_0 viz kapitola 2.1.2. Nejdůležitějšími body jsou C a F značící maxima katodického a anodického proudu značené jako I_{pc} a I_{pa} , které definují příslušné potenciály E_{pc} a E_{pa} . Z hodnot potenciálů se určuje látka v roztoku a z velikosti proudů její koncentrace. Dále pak rozdíl mezi potenciály E_{pc} a E_{pa} určuje, je-li děj reverzibilní, což je schopnost zpětné oxidaci po redukci a naopak. Obecně se jedná o děje s rychlými reakcemi.[6][12]

3.2.1 Randlesova–Sevcikova rovnice

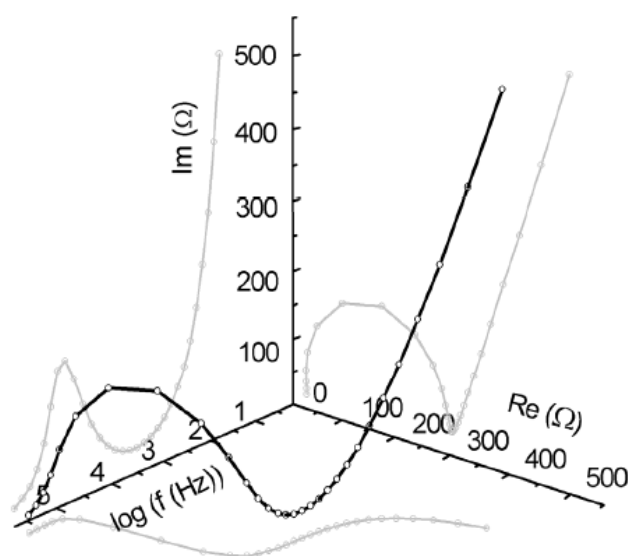
Důležitou rovnicí Cyklické voltametrie je Randlesova–Sevcikova rovnice, která se využívá ke stanovení aktivní plochy pracovní elektrody. Podmínkou této rovnice v základním tvaru je reverzibilita systému, jinak se rozšiřuje o koeficient přenosu a počet elektronů při přechodu náboje. Další důležitou částí této rovnice je rychlost snímání neboli scan rate (SR), udávající změnu napětí za jednotku času. Čím je změna větší, tím je vyšší i koncentrační gradient, a tedy i vyšší proud.[3][12]

$$i_p = 0,4463 \cdot nFAC \cdot \sqrt{\left(\frac{nFvD}{RT}\right)} \quad (3.1)$$

kde i_p = maximální proud [A], n = počet vyměněných elektronů během redoxního děje [-], A = povrch elektrody [cm^2], F = Faradayova konstanta (C/mol), D = difuzní koeficient [cm^2/s], C = koncentrace [$mol \cdot cm^{-3}$], v SR = rychlost průběhu měření [V/s], R = molární plynová konstanta ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

3.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

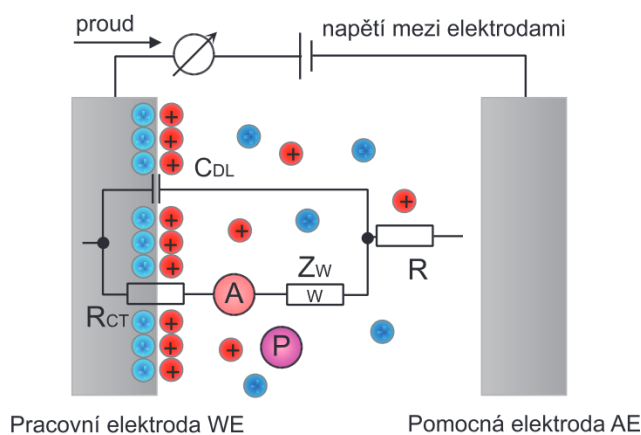
Elektrochemická impedanční spektroskopie je metodou popisu elektrochemického chování systému, kde se na pracovní elektrodu přivádí konstantní potenciál se superponovaným střídavým napětím o malé amplitudě a měří se proud. Jelikož je přítomna střídavá složka, tak se z poměru napětí a proudu získá impedance, nikoli běžný odpor. Ta je komplexní a má reálnou složku nezávislou na frekvenci odpovídající odporu a imaginární frekvenčně závislou složku tzv. reaktanci. EIS je pak analýza při změnách frekvence střídavé složky od 1MHz do 0,1 mHz. Frekvence se mění nejčastěji od nejvyšší po nejnižší, protože při vyšších frekvencích se měří podstatně rychleji a některé systémy mohou mít omezenou stabilitu. Měření nejčastěji probíhá na potenciostatu v tříelektrodevém zapojení. Hlavní výhody EIS je skutečnost, že lze měřit i v roztocích o malé vodivosti díky neměnnému potenciálu během měření a podmínky na elektrodě nebudí tak velké změny v systému jako voltametrické metody. Následující obrázek 3.3 zachycuje 3D zobrazení frekvence, reálné složky a imaginární složky. Nejčastěji se využívá část imaginární složky vůči reálné neboli Nyquistův graf. [22]



Obrázek 3.3: 3D impedanční spektrum, převzato z [12]

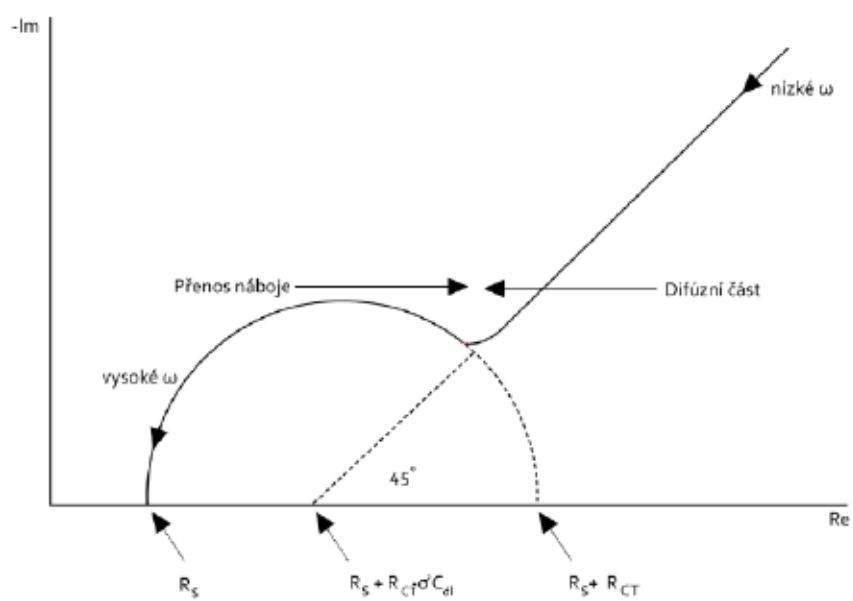
Tuto část impedančního spektra se následně snažíme popsat ekvivalentním obvodem a jeho rovnicí se proloží naměřená data. Snahou je sestavení

ekvivalentního obvodu s co nejmenším počtem prvků, které by měli mít svou fyzikální interpretaci, jako na obrázku 3.4. Tento obvod je tvořen elektrickými a elektrochemickými prvky zapojených sériově a paralelně nahrazující skutečný děj na fázovém rozhraní mezi elektrolytem a elektrodou. Elektrickými prvky jsou rezistor a kondenzátor, kde fyzikální interpretací rezistoru je odpor roztoku R nebo odpor přenosu náboje R_{ct} a kondenzátor C_{dl} reprezentuje kapacitu elektrické dvojvrstvy. V obvodu jsou i elektrochemické prvky jako Warburgova impedance, člen konstantního fázového posunu atd. Prvek CPE modeluje chování dvojvrstvy a jeho vlastnosti leží mezi rezistorem a kondenzátorem. Konkrétně se myslí posunutí proudu před napětím, kde u rezistoru je fázový posun 0° a u kondenzátoru 90° . Je-li fázový posun roven 45° jedná se o Warburgovu impedanci, což znamená, že reálná a imaginární část impedance je stejná při všech frekvencích. [22]



Obrázek 3.4: Randlesův ekvivalentní obvod, převzato z [12]

Nejjednodušším modelem je Randlesův ekvivalentní obvod, který je znázorněn na obrázku XY. Obvod je složen z rezistoru R a R_{ct} , kondenzátoru C_{dl} a Warburgovy impedance Z_w . Toto zapojení reprezentuje náhradní obvod pro rozhraní na jedné elektrodě s roztokem a jeho vlastnosti jsou vyneseny na Nyquistově diagramu na obrázku 3.5, kde na ose x leží reálná část impedance a na ose y imaginární část. Ten se dělí na dvě části, kde první část ve tvaru polokruhu odpovídá přenosu náboje přes dvojvrstvu a získá se na vyšších frekvencích. Lineární část popisuje charakter elektrolytu a projevuje se na nižších frekvencích. Z výsledných diagramů se dá takto určit rychlost přenosu náboje, kdy při převažující lineární části dochází k přenosu rychleji a v opačném případě pomaleji. [22][23]



Obrázek 3.5: Nyquistův graf, převzato z [24]

Kapitola 4

Planární provedení

Klasické elektrochemické měření využívající všech výhod laboratorního prostředí je důležitou součástí vývoje a důkladné analýzy látek, nových zařízení, či zdokonalování současných metod. Na druhou stranu složitost a časová náročnost přípravy je nevyhovující pro rychlou analýzu s určitou tolerancí výsledku. Místo často náročné a dlouhé přípravy měřicího zařízení a roztoku je možné díky planárním sensorům rychlá, spolehlivá a levná analýza. Nevýhodou ale je nutná úprava senzoru sloužící pro jednoúčelovou analýzu. Příkladem důležitosti planárních sensorů může být glukometr na obrázku 4.1, kterým si diabetici měří hladinu krevního cukru.



Obrázek 4.1: Glukoměr, převzato z [29]

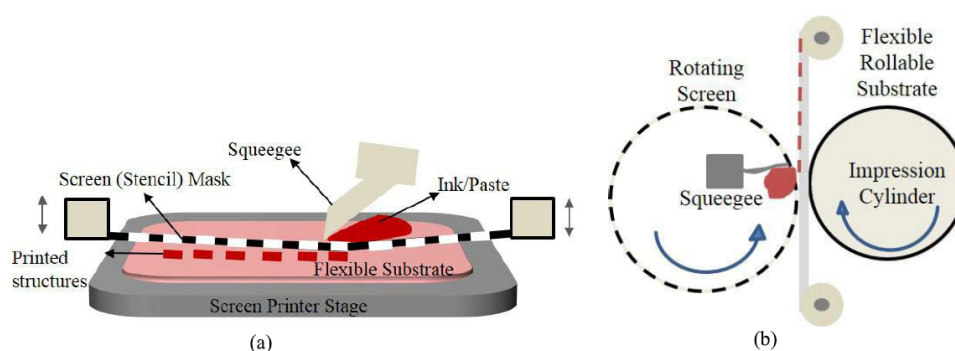
4.1 Technologie

Možností výroby planárních sensorů je v současné době několik díky neustále rostoucímu poli využití ohebné elektroniky. Společným rysem je nízká cena nákladů při výrobě a neustále rostoucí paleta používaných materiálů na různé substráty. Podobně jako u litografie hlavními parametry jsou rychlost tisku a použité rozlišení. Technologie užívané k tisku sensorů se dají rozdělit na dvě skupiny, a to kontaktní a bezkontaktní. Během kontaktního tisku je tištěný materiál ve fyzickém kontaktu se substrátem. Mezi tuto skupinu se řadí hlubotisk a flexotisk. Lze sem zařadit i roll-to-roll R2R, což je proces využívaný i u

některých bezkontaktních metod. R2R využívá rotace válců, při níž se předává materiál od zdroje až k substrátu, jejíž hlavní devízou je především zvýšení produktivity při výrobě velkých sérií. Druhou skupinou je bezkontaktní tisk zahrnující sítotisk, štěrbínové nanášení (slot-die), aerosol jet a inkjet. Sítotisk a inkjet patří mezi nejvýznamnější při výrobě elektrochemických senzorů, a proto budou více rozvedeny v následujících kapitolách.[26]

4.1.1 Sítotisk

Sítotisk je aktuálně nejprobádanější a nejvyužívanější tiskovou metodou pro elektronické prvky. Hlavní výhodou je rychlost, univerzálnost a opakovatelnost výstupu. Další výhodou oproti technologiím jako inkjet a aerosolJet je daleko vyšší tolerance pro vlastnosti materiálu, které jsou pro tyto jetové technologie kritické. Sítotiskové tiskárny se dají rozdělit na rovinné (flatbed) a rotační pro R2R výrobu. Rovinná tiskárna se skládá ze síta, stírací lišty, sítotiskového rámu a substrátu. Nejdříve je nutné vytvořit tištěný motiv pomocí síta, na které se nanese světlocitlivá emulze. Mezi tímto povrchem a UV zdrojem je připravený motiv, který zabraňuje ozáření a vytvrzení daných míst, které jsou následně smyty vodou. Tato vytvořená maska je umístěna nad substrát v tzv. odtrhové vzdálenosti a stírací lišta přejíždí přes masku a protlačuje přes ni tištěný materiál. Výsledná kvalita záleží na faktorech jako přítlak a úhel stěrky, rychlost tisku, mezera mezi sítem a substrátem a viskozita roztoku. Rotační uspořádání využívá dvou a více rotujících válců, což umožňuje plynulou a rychlou výrobu, ale rotační síta jsou dražší a hůře se čistí. Jednou z největších nevýhod sítotisku je nutnost použití většího množství materiálu, což může limitovat tuto metodu při používání drahého materiálu, jako jsou ušlechtilé kovy. Následující obrázek 4.2 ilustruje základní principy sítotisku.[3][26]

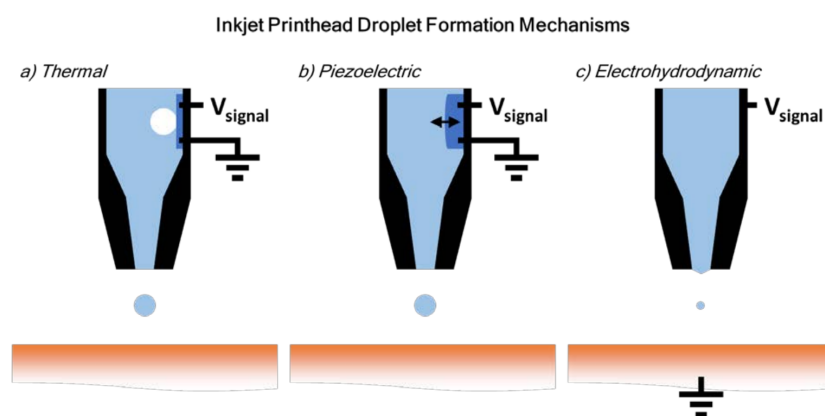


Obrázek 4.2: Sítotisk : a) rovinný b) rotační , převzato z [26]

4.1.2 Inkjet

V této práci bude využívána technologie inkjet neboli inkoustový tisk, což je jedna z nejslibnějších metod výroby nejen elektrochemických senzorů, ale i

obecně elektroniky na ohebné substráty. Hlavní výhodou je spotřeba pouze užitečného materiálu na rozdíl od sítotisku, což vysoce snižuje náklady na zvláště drahý materiál. Druhou velice důležitou výhodou je využívání digitálně vytvořených motivů, které mohou být jednoduše a rychle upraveny a téměř okamžitě začleněny do výroby. Materiál je tisknut přes mikrometrové trysky, fungující na několika různých principech. Tento systém se nazývá drop on demand (DOD) a nejvýznamnějšími jsou termální, piezoelektrický a elektrohydrodynamický. Termální systém docílí vytvoření kapky přes vzniklou vzduchovou bublinu, piezoelektrický využívá piezoelektrického jevu, který způsobí změnu tvaru trysky po přivedení napětí stlačením hrdla a elektrohydrodynamický využívá vysokého napětí mezi tryskou a pomocnou elektrodou, kde DC napětí vytvoří nepřetržitý proud a AC na různých frekvencích zajišťuje DOD. Obrázek 4.3 ilustruje tyto tři systémy.[26][27][28]



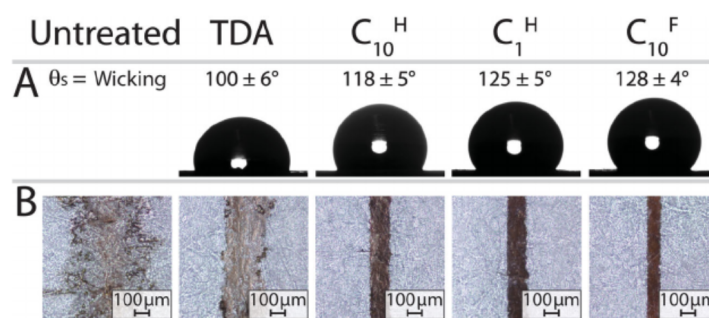
Obrázek 4.3: DOD a) Termální b) piezoelektrický c) elektrohydrodynamický, převzato z [29]

Současně jednou z největších nevýhod inkjet tisku je jeho nízká rychlost tisku oproti jiným metodám, která je nežádoucí u masové produkce. Další nevýhodou je nezbytnost užití rozpouštědel o správné viskozitě a koncentraci pro optimální výstup materiálu z trysky, aby nedocházelo k jejímu ucpávání. Přítomnost rozpouštědla ale ovlivňuje jak dráhu letu kapiček, tak jejich interakci s povrchem substrátů vedoucí k možnému roztékání, či jiným chybám. Dojde-li k ucpání nevhodně upraveným nebo degradovaným materiálem, může dojít k trvalému zničení cartridge. K částečnému zamezení těchto nežádoucích jevů jsou tiskárny často vybaveny systémy vyhříváním cartridge i substrátu. Úprava substrátu před tiskem a úprava natištěného materiálu k odstranění rozpouštědla je důležitou součástí inkjet procesu, který bude probrán v následujících kapitolách.[26] [27][30]

4.2 Substráty

Jedním z hlavních kritérií vhodného substrátu pro tištěnou elektroniku je ohebnost, která je důležitá pro využití R2R ke zvýšení nízkonákladové a rychlé

výroby. Dalšími důležitými vlastnostmi jsou tepelná stabilita, nízký koeficient tepelné roztažnosti a celková odolnost vůči rozpouštědlům, vlhkosti a plynům. Možnými kandidáty jsou tenké sklo, kovové fólie, papír a plasty. Tenké sklo i přes svou ohebnost je stále křehké, kovové fólie jsou vysoce tepelně odolné, ale problém je jejich vysoká cena. Papírový substrát je velice oblíbený pro tisk elektrochemických senzorů, ale jsou často nutné úpravy povrchu k dosažení správného tisku. Na obrázku 4.4 je ukázka vlivu chemické povrchové úpravy papírového substrátu na rozlišení tisku a kontaktního úhlu kapky z článku [31].



Obrázek 4.4: Úprava papírového substrátu, převzato z [31]

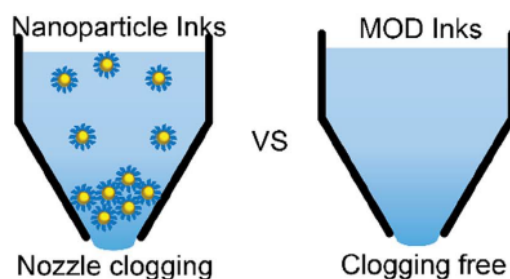
Poslední zmíněné byly plastové substráty, které jsou díky svým vlastnostem téměř ideálním kompromisem mezi fyzickými, chemickými, mechanickými a optickými vlastnostmi. Dále jsou dobře kompatibilní s R2R, což je důležitá část velkovýrobního procesu. Příkladem plastových substrátů může být polyethylentereftalát (PET) a polyethylennaftalát (PEN) řadící se do skupiny polokrystalických polymerů. Jednou z největších nevýhod PET substrátů je jejich maximální povolená teplota, která může být často překročena při tepelné úpravě natištěného materiálu.[1][26][31]

4.3 Materiály vhodné pro inkjet tisk

Materiály využívané pro tisk elektrod elektrochemických senzorů jsou převážně kovy jako stříbro (Ag), zlato (Au) a platina (Pt). Tyto kovy mají velmi dobré vlastnosti, jako je vysoká vodivost, chemická odolnost a hlavně kompatibilita s inkjet technologií. Dalšími kovovými materiály může být měď (Cu) nebo nikl (Ni). Lze využít i uhlíku (C) v podobě grafenu, grafitu nebo uhlíkových nanotrubic CNT a polymerů, například PEDOT:PSS. Uhlíkové materiály mají výhodu chemické stability, ale dosahují vyššího odporu. Kovové inkousty pro inkjet se dělí na dvě skupiny, a to nanočásticové nebo metallo-organicky rozložené MOD.[32]

Nanočásticový inkoust obsahuje nanočástice daného kovu v tekutině umožňující tisk. Tato tekutina musí splňovat podmínky, mezi které patří vhodná viskozita a povrchové napětí k bezproblémovému tisku, při čemž samotné

nanočástice nesmí být větší jak 50 nm, aby nedošlo k ucpání trysky. Další výhodou menších nanočástic je nižší teplota tání, která je důležitá při upravě natištěné struktury. Ta je hned po tisku nevodivá a teprve až po sintrační (tepelné) či UV úpravě získá žádané vlastnosti. Teplota sintrace je důležitým faktorem inkoustů, jelikož mnoho substrátů jako PET špatně snáší teploty nad 130°C. Nejběžnějším nanočásticovým materiálem je stříbro (Ag) pro svou vodivost a chemickou odolnost, kdy například měď (Cu) podléhá široké škále nežádoucích korozi. Na obrázku 4.5 je porovnání nanočástic a MOD inkoustu.[1][32]



Obrázek 4.5: nanočástice vs MOD, převzato z [32]

MOD inkousty využívají rozpustné, kovy obsahující prekurzory. Tyto inkousty neobsahují žádné částice, které mohou ucpat trysku. Inspirací pro MOD inkousty je metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), kdy mnoho inkoustů pochází z modifikovaných prekurzorů používaných pro MOCVD. Tato sloučenina se skládá z kovového jádra a tzv. ligandu, což je podpůrná částice poskytující elektronové páry centrálnímu atomu. Působením termolýzy se uvolní obal s kovová jádra se sintrací spojí. Teploty pro sintraci se pohybují od 150°C do 580°C, což pro mnoho substrátů je nežádoucí. Příkladem pro MOD inkousty mohou být měď(Cu), zlato(Au), platina (Pt) a stříbro(Ag).[32]

Důležitou součástí senzoru je i tisk dielektrických a ideálně hydrofobních materiálu sloužící k vymezení aktivní plochy a ochraně vodivých cest elektrod. Využívanými materiály jsou SU-8, polymery jako silikonový olej a polyamid. V některých člancích se také využívá voskování. Dielektrické materiály jsou často po tisku tvrzeny UV zářením. [1][32][33][34]

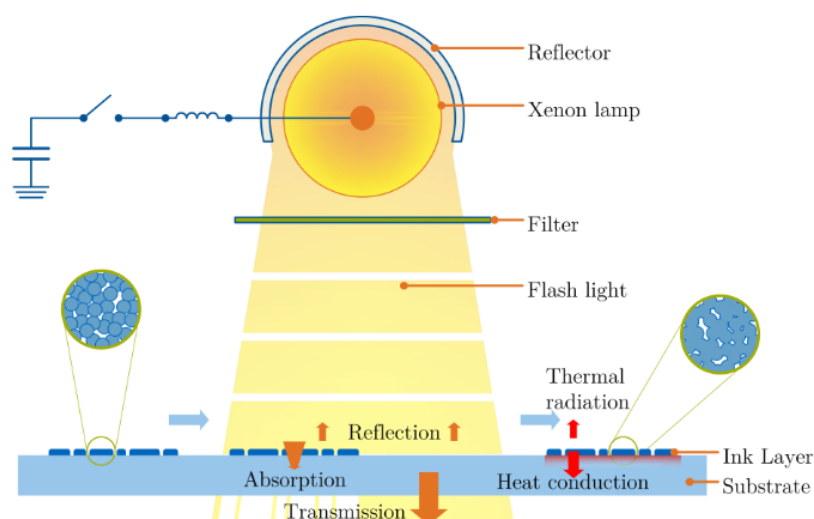
4.4 Úprava natištěného materiálu - vytvrzování

Po natištění má inkoust většina špatné, či žádné z žádaných vlastností kvůli velkému obsahu rozpouštědel nutných k tisku, a proto musí projít následným zpracováním(post-processing, aktivací). Obecně se tato úprava skládá ze tří částí, kde první je odpařování, při němž se při zvýšení teploty zbavíme rozpouštědla. Druhou částí je takzvané slinování, kde dochází ke spojení zbylých vodivých nanočástic. Poslední částí je vytvrzování, kde dochází k zlepšení většinou chemických, mechanických a elektrických vlastností. Existuje několik způsobů a technologií k dosažení požadovaných vlastností

tištěných struktur, kde hlavními konkurenčními parametry jsou rychlost, teplota, kompatibilita s R2R a samozřejmě cena. Jednotlivými příklady mohou být konvenční pec využívající horkého vzduchu, elektrické žíhání, plazmové žíhání, elektronové žíhání, vystavení ultrafialovému záření (UV) a využití intenzivního pulzního světla (IPL). [35][36][37]

4.4.1 Intenzivní pulzní světlo - IPL

Jednou z nejslibnějších metod úpravy materiálu pro tištěnou elektroniku, která se již využívá ve výrobě je IPL. Principem této metody je ozáření tištěné plochy krátkým světelným pulzem emitovaným z výbojky. Materiály jako kovy nebo uhlík dokáží rychle absorbovat toto záření a zahřát se až na teploty nad 1000°C , čímž dojde ke kvalitnímu slinování. Díky délce pulzu a své průhlednosti nebo odrazivosti je substrát chráněn a nehrozí jeho poškození jako u jiných metod, kde hranice tepelného poškození, kupříkladu plastového substrátu PET, je okolo 140°C . Další výhodou je možnost využití IPL ke spuštění chemických reakcí díky širokospektrálnímu záření. Nevýhodou je pak nutnost odpaření rozpouštědla před IPL, jelikož dochází k reakci při rychlém ohřevu. Na obrázku 4.6 je znázorněn princip IPL, kde se nejdříve nabije kondenzátor, který je během několika milisekund vybit do výbojky. Induktor v obvodu vytváří obdélníkový pulz. Emitované záření je reflektorem nasměřováno na danou plochu a prochází filtrem k snížení podílu UV. Natištěné částice absorbují záření a rychle se zahřívají na vysoké teploty. Substrátem jako PET většina záření projde a k zahřívání nedochází. Po slinutí nanočástic je teplo buď vyzářeno do okolí, nebo absorbováno pouze na povrch substrátu díky jeho několikanásobně větší tloušťce a nízké tepelné vodivosti. [35][37]



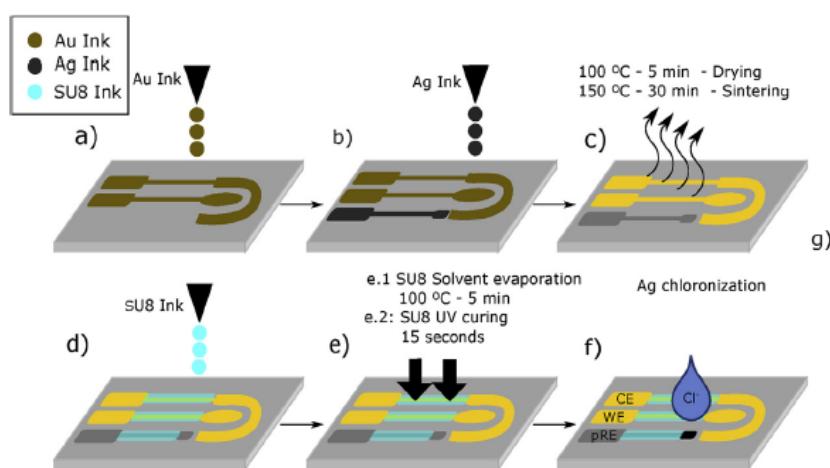
Obrázek 4.6: Vytvrzování pomocí IPL, převzato z [37]

4.4.2 UV vytvrzování

Vytvrzování za pomoci UV záření slouží především k úpravě dielektrických, izolačních a ochranných materiálů. Při vystavení UV zářením začínají dvě složky spolu reagovat, čímž dochází v inkoustu k polymeraci a téměř okamžitému vytvrzení. Výhodou inkoustů tvrzených UV zářením je jejich možnost využití na téměř jakémkoli substrátu. Další výhodou je jednoduchost zařízení, jejich nízká spotřeba energie při vytvrzování, absence těkavých rozpouštědel a rychlost vytvrzování. Proces vytvrzování sice trvá déle než třeba IPL, ale je možné ho použít hned po natištění. K UV vytvrzování se také využívají UV LED, které mají ještě vyšší energetickou účinnost, jsou menší a je možné jimi vytvrzovat pouze částečnou plochu a neprodukuje ozón.[35][36][37]

4.5 Planární elektrody

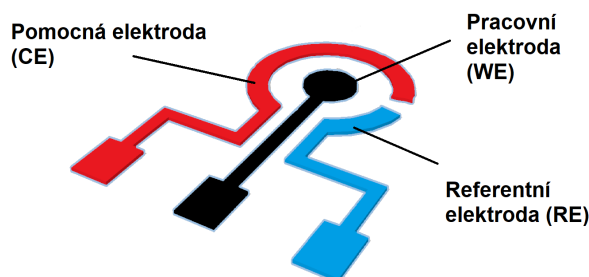
Tvorba planárního elektrochemického senzoru metodou materiálového tisku se skládá z několika kroků. Prvním krokem, pokud není potřeba upravit substrát před tiskem, bývá většinou tisk vodivého materiálu k vytvoření WE a CE. Stejným nebo jiným materiálem může být natištěna RE, která se v dalších krocích může i nemusí upravovat. Následuje tepelná, fotonická či jiná úprava natištěných materiálů rozvedených v kapitole 4.4. Po úpravě dochází k tisku izolačního materiálu, který slouží k definici plochy materiálu určeného k analýze zakrytím přívodů mezi elektrodami a kontakty. Tento izolační materiál bývá často upravován UV zářením. Dalšími možnými kroky mohou být úpravy WE a RE, kde úprava WE slouží k zvýšení proudové odezvy na specifickou zkoumanou látku a úprava RE slouží k přiblížení struktury ke klasické RE k zajištění co nejstabilnějšího potenciálu během analýzy. Na obrázku 4.7 je znázorněn obecný postup tisku elektrochemického senzoru.[32][33][38]



Obrázek 4.7: Postup tvorby planárního senzoru, převzato z [38]

4.5.1 Geometrie

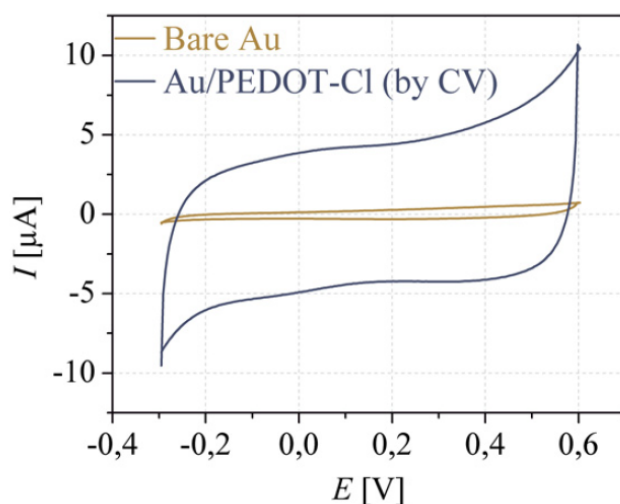
Rozměry tříelektrodových planárních senzorů se pohybují v řádu desítek milimetrů v obvykle obdélníkovém tvaru. Poloha aktivní části a celkové rozměry jsou pak specifické pro danou firmu, která často s tištěnými planárními senzory nabízí i elektrochemické cely usnadňující analýzu. Drtivě převládá kruhový tvar aktivní oblasti, kde uprostřed bývá WE a kolem ní ve tvaru kružnice je CE a RE. Tvar elektrod může být i hranatý, ale ten se využívá spíše při vlastní výrobě a analýza probíhá ponořením konce substrátu s elektrodami do měřeného roztoku, což vyžaduje jeho větší množství. Velikost RE téměř vůbec neovlivňuje velikost katodického a anodického proudu, a proto její velikost je ze všech elektrod nejmenší. Naproti tomu velikost plochy CE by měla mít minimálně stejná jako plocha WE, nebo i větší, protože proud prochází mezi WE a CE. Na následujícím obrázku 4.8 je ukázka možného návrhu planárního tištěného senzoru. [3][39]



Obrázek 4.8: Geometrie senzoru

4.5.2 Úprava povrchu elektrod

Po natištění je běžné před samotnou analýzou předupravit (pre-treatment, pre-cleaning) povrch WE. Cílem je zbavení se nečistot, zvýšení elektronové aktivity a zlepšení opakovatelnosti a spolehlivosti měření. Tato úprava je pro elektrochemický senzor nejjednodušší přes elektrochemickou proceduru, a to CV. Princip spočívá v několikanásobném opakování cyklů v roztoku nosných elektrolytů jako KCl, HCl nebo H₂SO₄. [40] Po této úpravě jsou některé materiály pak připravené k elektrochemické detekci díky svým dobrým elektrokatalytickým vlastnostem a afinitě pro biomolekuly. Příkladem může být stříbro nebo palladium. K dosažení lepších výsledků nebo analýze biologických látek je často nutná funkcionalizace WE. Ta je možná přes metody, jako materiálový růst, konkrétně oxidaci a chloraci, nebo přímým nanášením materiálu, kde lze u některých látek využít inkjet tisk. [32] Úpravu elektrody lze provádět i za pomoci CV dle článků [32],[33] a [41]. Na obrázku 4.9 je znázorněn vliv úpravy zlaté WE na proudové odezvě.



Obrázek 4.9: Funkcionalizace WE, převzato z [41]

4.5.3 Quasi reference electrode(česky?)

Quasi reference electrode (qRE), někdy označovaná i jako pseudo reference electrode (pRE), je RE, která nemá přesně definovaný potenciál jako klasické provedení z kapitoly 2.2.3, a po určitém počtu měření se její potenciál mění.[42] Nejčastěji je planární RE realizovaná za pomoci stříbra. Cílem je vytvoření Ag/AgCl rozhraní, které může být realizováno například natištěním vrstvy AgCl na Ag vrstvu. Většinou se k tomu využívá síťotisk, jelikož při inkjet tisku inkoust obsahující AgCl může ucpávat trysky.[32] Další možností je využití CV při daných parametrech v roztoku HCl nebo přímým nanášením NaClO, které je po určité době působení odstraněno deionizovanou vodou.[43][44]. Na univerzitě v Glasgow se podařilo vytvořit plně tištěnou Ag/AgCl/KCl RE s odlišným potenciálem pouze 5mV vůči klasické RE v de-ionizované vodě.[45] Jako qRE se dá využít i pouze stříbrná nebo uhlíková elektroda, kde se ale dají očekávat horší vlastnosti ohledně stability.

4.6 Informace článků o tištěných elektrochemických senzorech

Na následující tabulce 4.1 je shrnutí několika článků zabývajících se tištěnými elektrochemickými senzory s nejdůležitějšími parametry.

TYP	ANALYT	ANALYZAČNÍ METODA	MATERIÁLY	SUBSTRÁT	REF
Inkjet	glukóza	CV, Chronoamperometrie	PEDOT:PSS	papír	[46]
Inkjet	FeSO ₄	Potenciální kroková voltametrie	CNT	papír	[47]
Sítotisk	ferrokyanid draselný	CV, EIS	uhlík	různé	[40]
Sítotisk	dusičnan kademnatý	EIS	uhlík, stříbro	PET	[39]
Inkjet	ferrokyanid draselný	CV, EIS	Ag, Au	papír	[41]
Inkjet	ferrokyanid draselný	CV, EIS	Ag, Au	papír	[33]
Inkjet	ferrokyanid draselný	CV	Ag, Au	PEN	[38]
Inkjet	kyselina askorbová, oxid siřičitý	CV	Ag, Ag+AuNP	PET	[48]

Tabulka 4.1: Seznam některých článků o elektrochemických senzorech

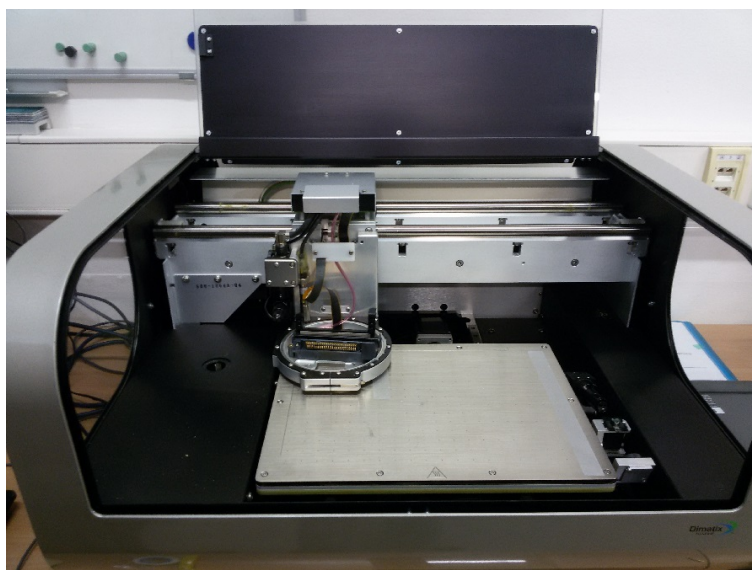
Kapitola 5

Praktická část

K vytvoření elektrochemického senzoru technologií inkjet se nabízejí čtyři materiály, a to platina (Pt), zlato (Au), stříbro (Ag) a uhlík (C). Platina a zlato jsou nejvíce využívané materiály pro WE a CE. Problémem těchto dvou materiálů je ale obtížný tisk a samotná výroba. V diplomové práci [49] byl využit platinový inkoust Pt-LT-20 a v článku [38] zlatý inkoust Au-LT-20 od Fraunhoferova institutu pro keramické technologie a systémy IKTS. V článku [50] se kvůli nedostatečným parametrům platinového inkoustu od IKTS rozhodli vytvořit svůj vlastní platinový inkoust pro inkjet a aerosolJet tisk, kdy platina ve zředěném roztoku H_2PtCl_6 byla redukována ethylenglykolem v přítomnosti PVP (polyvinylpyrrolidon). Kvůli parametrům, jako je vysoká cena a nutná optimalizace tisku pro Pt a Au inkoust, byl zvolen jako hlavní materiál stříbro, které je nejvyužívanějším inkjet materiálem díky své vysoké vodivosti a spolehlivosti během tisku. Dále byl využit i uhlíkový inkoust, který ale bylo nutné nejdříve charakterizovat.

5.1 Materiálová tiskárna

K veškerému tisku se využívala tiskárna Dimatix DMP 2831, která je dostupná v laboratoři Nanolit na katedře mikroelektroniky. Tato tiskárna využívá piezoelektrického DOD, zmíněného v kapitole 4.1.2 a je zachycena na obrázku 5.1. Základní informace o tiskárně jsou vypsány v tabulce 5.1, v tabulce 5.2 jsou informace o použité cartridge a v tabulce 5.3 jsou doporučené vlastnosti inkoustu pro ideální tisk.



Obrázek 5.1: Tiskárna Dimatix v laboratoři

Rozměry (W/H/D)	673 mm / 584 mm / 419 mm
Tisková plocha	210 mm x 315 mm (do 0,5 mm)
Hmotnost	43 kg
Opakovatelnost posuvu	$\pm 25 \mu\text{m}$
Zajištění substrátu	pomocí vakua
Výhřev substrátu	až do 60 °C
Výhřev tiskové jednotky	až do 70 °C
Frekvence nanášení kapek	1 - 20 kHz
Formát vstupních dat	soubory konvertované do bitmapy

Tabulka 5.1: Základní informace k tiskárně

Trysky	16 piezoelektrických, rozteč 254 μm
Objem kapky	10 pl
Objem	1,5 ml

Tabulka 5.2: Základní vlastnosti cartridge

Viskozita [cPs]	10 - 12
Povrchové napětí [dyn / cm]	28 - 42
ph (potenciál vodíku)	4 - 9
Hustota [g / cm ³]	> 1
Teplota tání [°C]	> 100
Velikost částic [μm]	< 0,2 μm (1/100 velikosti trysky)

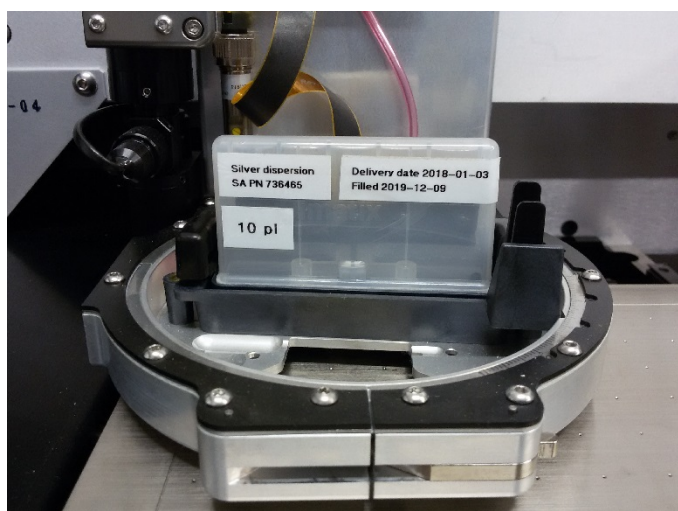
Tabulka 5.3: Ideální vlastnosti inkoustu pro tisk

5.2 Použité materiály a substrát

Veškerý tisk probíhal na substrát PET kvůli již provedené úpravě povrchu od výrobce. Výhody použití tohoto substrátu a informace o dalších možných použitelných substrátech jsou v kapitole 4.2. Pro tisk aktivní části senzoru byly využity dva inkousty. Jeden vysoce vodivý obsahující nanočástice stříbra a druhý rezistivní obsahující uhlík. Hlavním důvodem využití těchto inkoustů byla jejich cenová dostupnost a rychlá aplikovatelnost. Materiály jako platina (Pt), zlato (Au) a uhlíkové nanotrubičky CNT vyžadují komplexnější přípravu a jsou několikanásobně dražší.

5.2.1 Stříbrný inkoust

K tisku elektrod, přívodů a kontaktů se využíval inkoust obsahující nanočástice stříbra, konkrétně ANP Silverjet DGP-40LT-15C (Sigma Aldrich PN 736465). Tento materiál se plní do takzvaných cartridge, které se skládají z vyměnitelného zásobníku a tiskové hlavy. V této práci byl použit cartridge s dávkováním 10 pl. Na obrázku 5.2 je fotka zasazené cartridge v tiskárně.



Obrázek 5.2: Cartridge s ANP Silverjet

Obsah pevných částic [%]	30 - 35
Povrchové napětí [dyn / cm]	35 - 38
Viskozita [cPs]	10 - 17
Vytvrzovací teplota [°C]	120 - 150
Rezistivita [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]	11 - 12
Substrát	plastický film

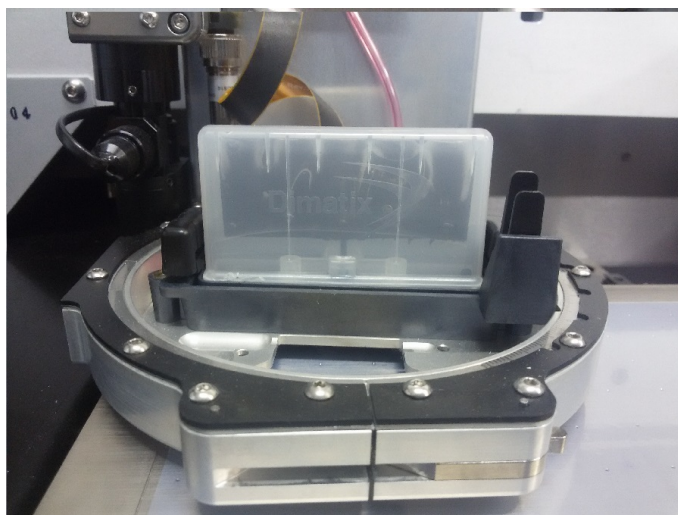
Tabulka 5.4: Základní vlastnosti ANP Silverjet DGP-40LT-15C [51]

Cartridge s inkoustem ANP Silverjet DGP-40LT-15C musí být skladována

v chladničce při teplotě 4 - 8°C, aby nedocházelo k degradaci materiálu. Před instalací cartridge je nutné jej nechat odstát ve svislé poloze přibližně 20 minut, aby inkoust mohl stéci do jednotlivých trysek, a také kvůli přizpůsobení teploty na okolí. Dále se provádí vizuální kontrola pinů, aby se očistily případně zanesené a ucpané trysky. Není-li vše v pořádku, je nutné očistit spodní část cartridge isopropylalkoholem o vysoké čistotě (čistota pro mikroelektroniku).

■ 5.2.2 Uhlíkový inkoust

K tisku WE a CE se kromě stříbrného inkoustu využil i uhlíkový JR-700HV, který obsahuje uhlíkové saze (carbon black). Žádné skladovací podmínky nebyly v datasheetu vypsány, a tak před použitím dochází jen k vizuální kontrole trysek. Pokud je výstupní plocha zanesena, je nutné ji též otřít isopropylalkoholem. I přes příznivé vlastnosti udávané výrobcem docházelo během tisku k ucpaní trysek nebo k usazování materiálu na trysce, kde postupem času inkoust zasychal a bylo nutné tento povrch očistit. Na obrázku 5.3 je zasazený cartridge s uhlíkovým inkoustem v tiskárně.



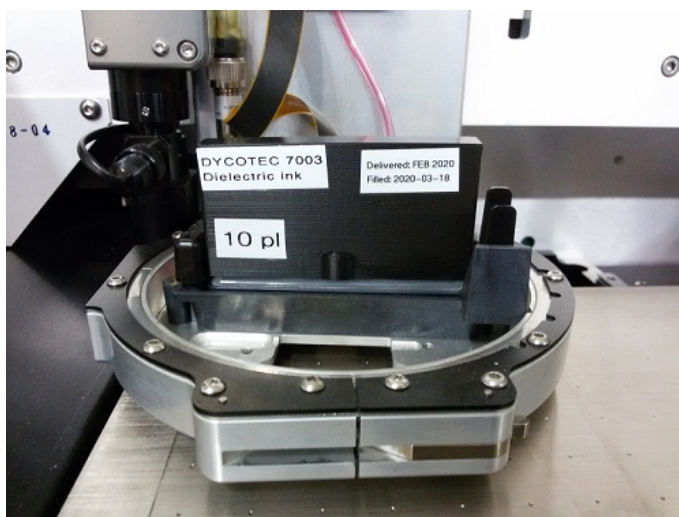
Obrázek 5.3: Cartridge s JR-700 Carbon inkjet ink

Obsah pevných částic (carbon black)[%]	5
Povrchové napětí [dyn / cm]	30-35
Viskozita [cPs]	8-12
Vytvrzovací teplota [°C]	100 - 250
Rezistivita [$\Omega \cdot \text{cm}$]	0.85 - 0.52
Substrát	Polyimid a PET

Tabulka 5.5: Základní vlastnosti JR-700HV[51]

5.2.3 Dielektrický inkoust

K definování aktivní plochy a zároveň zamezení roztékání kapky analyzovaného roztoku na kontakty byl použit dielektrický inkoust DM-INI-7003, který se vytvrzuje za pomoci UV záření. Kvůli tomu je nutné se během tisku zamezit pronikání UV záření. Cartridge je navíc celou dobu pod krytem viz následující obrázek 5.4.



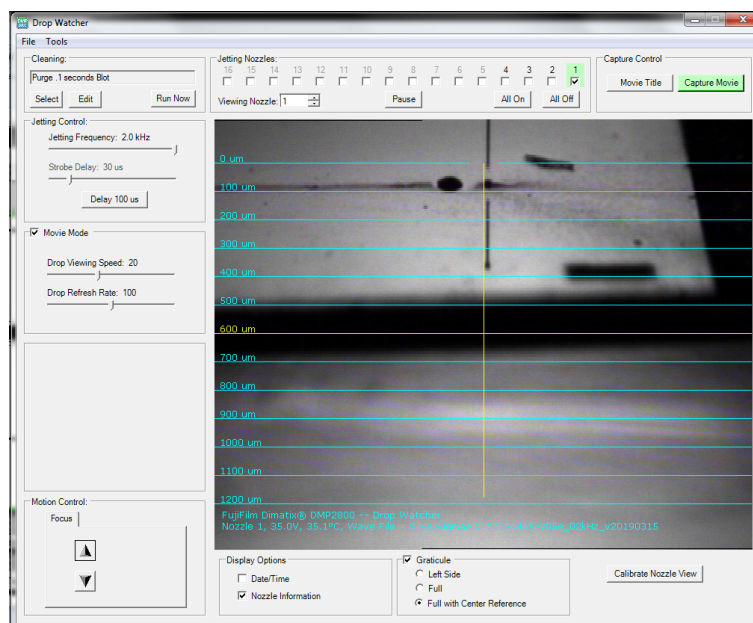
Obrázek 5.4: Cartridge s DM-INI-7003

Obsah pevných částic [%]	100
Povrchové napětí [dyn / cm]	34-36
Viskozita [cPs]	10-16
UV vlnová délka [nm]	380-390
UV vytvrzovací energie [mJ/cm ²]	500-1000

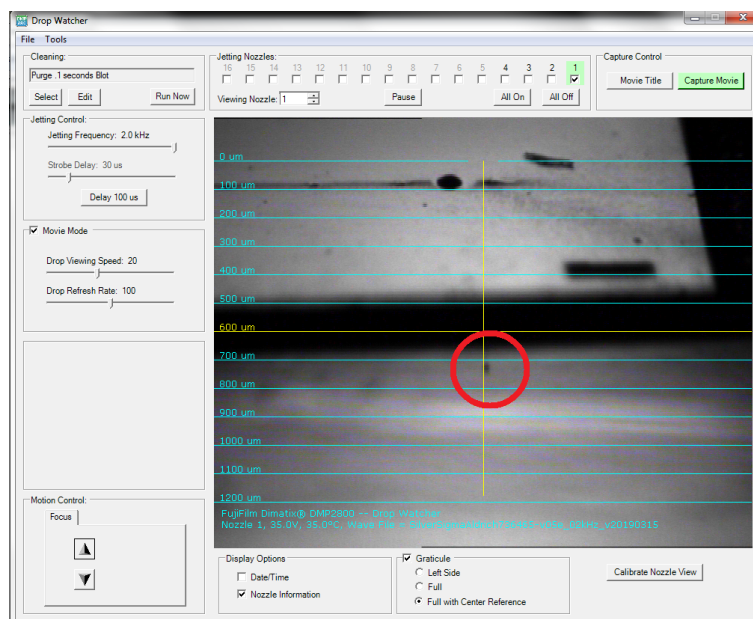
Tabulka 5.6: Základní vlastnosti DM-INI-7003 [52]

5.3 Nastavení a kontrola před tiskem

Software tiskárny umožňuje několik možností optimalizace tisku. Prvním z nich je takzvaný drop watcher, umožňující kontrolu jednotlivých trysek, jejich čisticí cykly a nastavení frekvence. Na následujících obrázcích, konkrétně obrázek 5.5 a obrázek 5.6, lze vidět trajektorie kapky vycházející z trysky číslo 1. Lze samozřejmě zkontrolovat a přenastavit všech 16 trysek. Na prvním obrázku lze vidět, že tryska číslo 1 není ucpaná a vystřelená kapka se pohybuje po přímce. Na druhém obrázku lze odečíst rychlost kapky, která je okolo 7 m/s, což se pro tisk osvědčilo. Při tisku více tryškami je nutné používat pouze sousední trysky a je potřeba každou z nich takto zkontrolovat, aby nedošlo ke zhoršení kvality tisku.

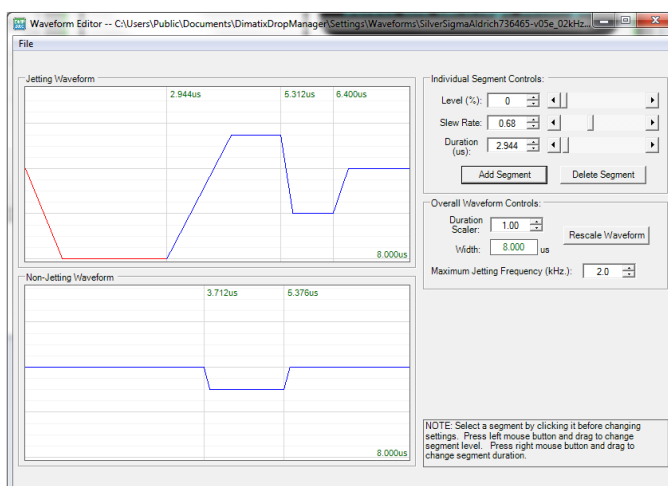


Obrázek 5.5: Drop watcher pro sledování kapek 1



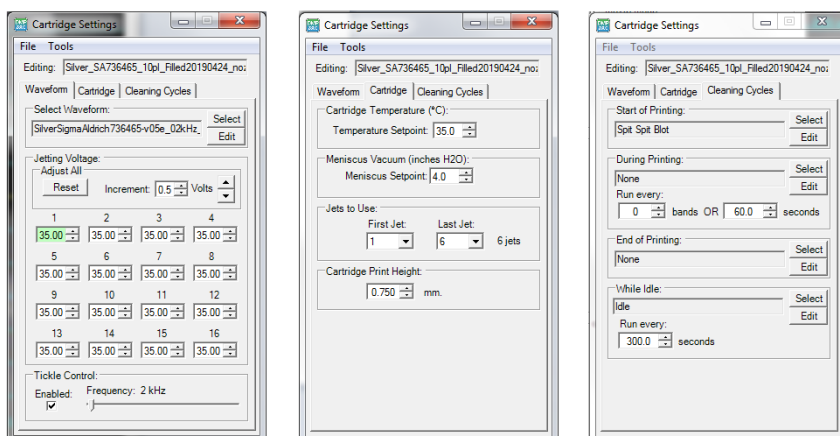
Obrázek 5.6: Drop watcher pro sledování kapek 2

Pro každý inkoust je potřeba lehce rozdílné nastavení dle jeho vlastností, jakou je třeba viskozita. K tomu slouží waveform editor, kde je možné nastavit nejen výšku napětí, ale i jeho trvání a dobu přeběhu. Následující obrázek 5.7 zachycuje průběh napětí při tisku.



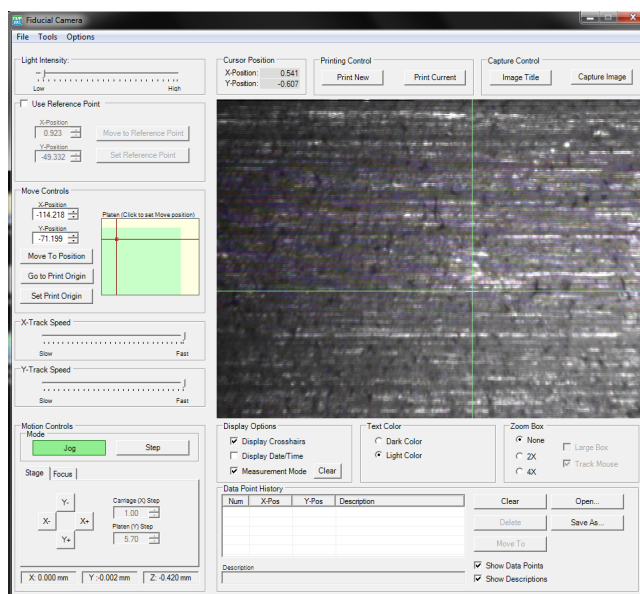
Obrázek 5.7: Waveform editor pro nastavení průběhu dávkování

Těsně před samotným tiskem lze ještě měnit některé parametry, a to v Cartridge settings. V tomto nastavení lze měnit globální nastavení waveformu pro jednotlivé trysky jako napětí a frekvenci, ale je možné měnit i teplotu, výšku nad substrátem nebo počet a intervaly čistících procesů. Na obrázku 5.8 lze vidět možnosti nastavení cartridge. Například ke stejné rychlosti téměř prázdného a plného zásobníku je třeba u staršího nutno použít vyšší napětí.



Obrázek 5.8: Nastavení cartridge

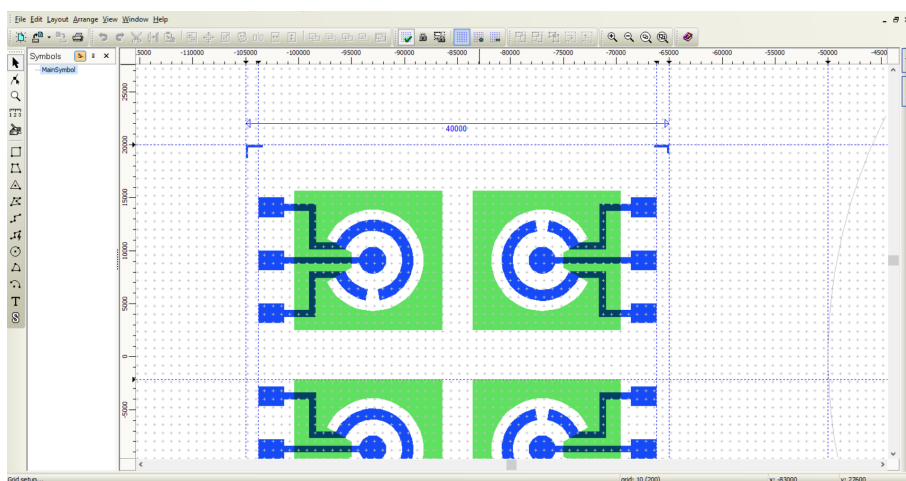
Posledním krokem je nastavení počátku tisku pomocí orientační kamery, pomocí níž je možné měřit vzdálenosti, úhly a pořizovat fotky. Na obrázku 5.9 je snímek okna orientační kamery s výše popsánymi možnostmi.



Obrázek 5.9: Okno orientační kamery

5.4 Návrh motivů

Návrh veškerých motivů probíhal ve vývojovém prostředí CleWin, konkrétně ve verzi 5.4.8.0. Tento software je velice intuitivní a ovládání je jednoduché. Jedním z nejdůležitějších nastavení je nastavení rozlišení mřížky. Ve většině případů postačuje hodnota 100 μm . Lišta pro volbu tvaru pro návrh se nachází vlevo spolu s nástroji jako pravítko a lupa. V pravé části se nachází záložka Layers, kde lze jednoduše přepínat mezi použitými vrstvami. Výsledný návrh se dá exportovat do formátu .bmp, který je vhodný pro software tiskárny k finální konverzi na formát určený k tisku. Při výběru plochy, která má být exportována, je zde možnost nastavení rozlišení. Pro všechny motivy byla zvolena hodnota 25 μm , což odpovídá 1016 dpi. Na obrázku 5.10 lze vidět sadu čtyř elektrochemických senzorů s poloměrem WE 1 mm, kde vodivá část senzoru je modré barvy a dielektrická zelené.



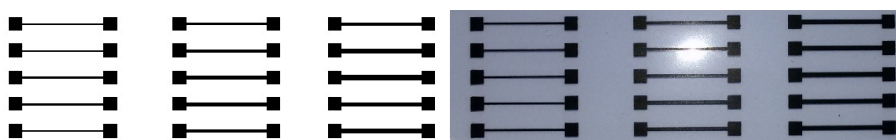
Obrázek 5.10: Návrhový software CleWin

5.5 Charakterizace stříbrného inkoustu

Charakterizace stříbrného inkoustu nebyla nutná, protože důkladná charakterizace byla provedena v diplomové práci [35], kde při použití pulzu s parametry 200J/300 μ s IPL dosahuje stříbrná struktura o délce 1,3 cm a šířce 200 μ m hodnoty 4 Ω . To odpovídá přibližně 60 m Ω / \square .

5.6 Charakterizace uhlíkového inkoustu

Pro charakterizaci uhlíkového inkoustu byly použity struktury o délce 1,2 cm s různou šířkou 200 μ m 400 μ m 600 μ m. Odpor struktur byl měřen na multimetru Keysight. Kvůli obtížím docházejícím během tisku byly natištěny 4 vrstvy. Po natištění byly změřeny orientační hodnoty odporu a poté umístěny do pece na 140°C po dobu 10 minut. Po opětovném měření nedošlo k téměř žádné změně odporu, a tyto malé změny byly jak ve zvýšení, tak i snížení odporu. Podobných výsledků se dosáhlo i při úpravě pomocí IPL. Tepelná úprava tedy slouží pouze k odpaření rozpouštědla. Na obrázku 5.11 je návrh a realizace těchto struktur.



Obrázek 5.11: Uhlíkové testovací struktury

Při měření odporu byly řádky, kde nedocházelo k žádnému nebo špatnému tisku. Hodnoty v těchto řádkách byly i dvacetkrát vyšší, a proto se do následující tabulky 5.7 vybraly údaje svědčící o správném tisku. Z naměřených

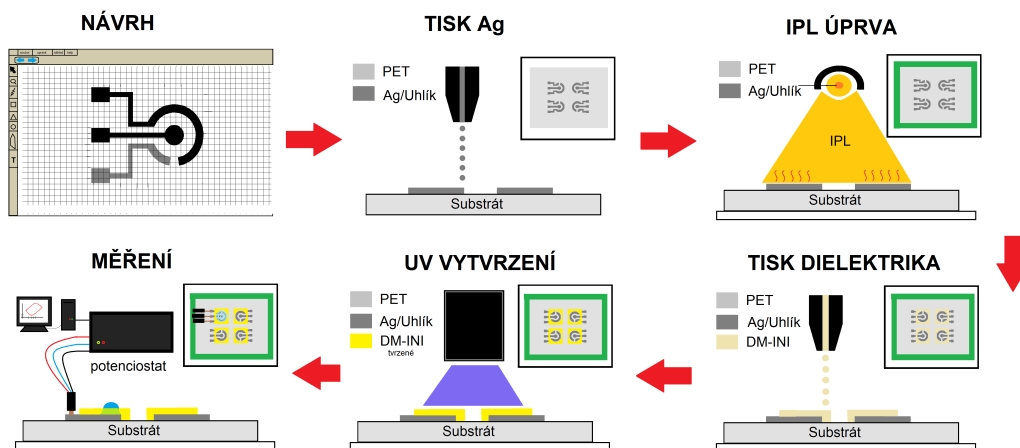
hodnot byl vypočítán aritmetický průměr, směrodatná odchylka σ a odpor na čtverec.

Šířka	200 μm	400 μm	600 μm
Naměřené hodnoty odporu $R[\text{k}\Omega]$ pro 4 vrstvy	94	45	31
	100	48,1	32
	120	58,2	38
	130	64,3	43
	131	64	44
	64	33	23
	92	44	29
	100	48	34
	140	92	64
	88	42	29
88	43	29	
Průměr [$\text{k}\Omega$]	104,1	52,7	36
Směrodatná odchylka σ	22,59	16,58	13
$\text{k}\Omega/\square$	1,735	1,757	1,8

Tabulka 5.7: Charakterizace uhlíkových struktur

5.7 Výroba planárního senzoru

Celkový postup od realizace, tvorby a analýzy je znázorněn na obrázku 5.12.



Obrázek 5.12: Postup výroby tištěného elektrochemického senzoru

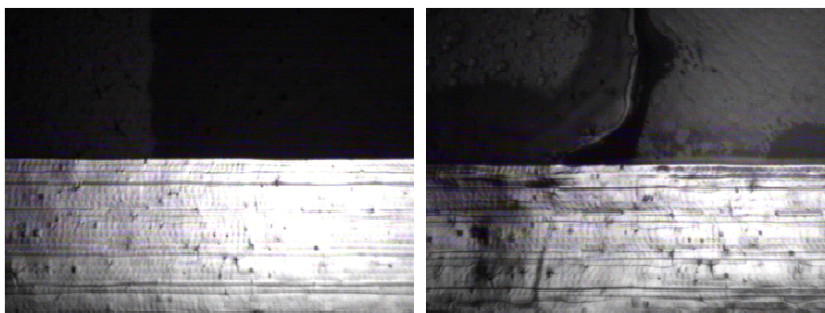
Prvním krokem je vytvoření návrhu v návrhovém softwaru. Z důvodu omezených rozměrů pro vytvrzování IPL je nutné dodržet maximální rozměry 7 x 7 cm. K zajištění rovnoměrného vytvrzování je dále doporučeno mít rozměry struktury ještě menší, a to 4x4 cm. Po dokončení návrhu a jeho exportování do formátu .bmp je ještě nutné ho převést na formát .ptf v softwaru tiskárny. Software tiskárny se spouští po zapnutí tiskárny a vyzve

uživatele k umístění cartridge. Pokud bylo vše splněno z kapitoly 5.2.1 nebo 5.2.2, tak po umístění cartridge si uživatel vybere jedno z uložených nastavení pro daný inkoust, nebo si vytvoří nové. Dále je doporučeno zkontrolovat drop watcher, jestli všechny užívané trysky fungují správně, popřípadě zvýšit nebo snížit jejich počet podle potřeby. Po nahrání motivu zbývá umístit substrát a přichytit ho k plotně vakuem, aby během tisku nedošlo k nárazu tiskové hlavy do substrátu. Dále je nutné nastavit výšku hlavy od substrátu podle jeho tloušťky, konkrétně na 150 μm , a výhřev plotny na odpařování rozpouštědla inkoustu na 35°C. Následně byly natisknuty tři vrstvy pomocí stříbrného nebo čtyři vrstvy uhlíkového inkoustu. Na obrázku 5.13 lze vidět jednotlivé fotky z tiskárny podle počtu vrstev stříbrného inkoustu.



Obrázek 5.13: Natištěné stříbrné vrstvy : zleva 1 , 2 , 3

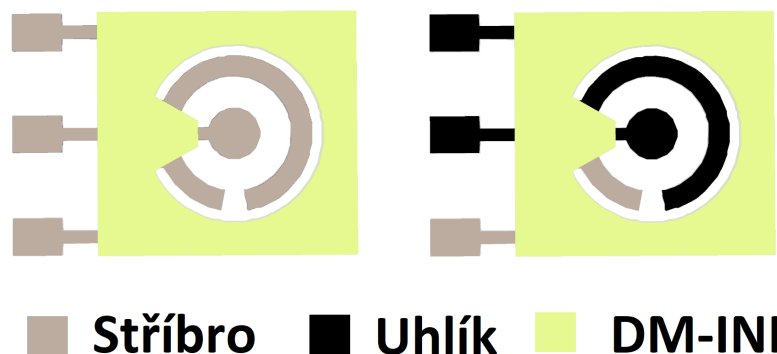
Po tisku byl vyjmut substrát a nastříhán podle natištěných značek na čtverce 7 x 7 cm, které byly nalepeny pomocí lepicí pásky na čtvrtkový papír o rozměru 10,5 x 10,5 cm. Tyto karty byly umístěné do vysušecího boxu po dobu minimálně 24 hodin, jelikož by po okamžitém umístění do IPL komory došlo k destrukci kvůli přítomnosti zbytkové vlhkosti. Více informací se nachází v [35]. Vytvrzování probíhalo při nastavení pulzu o energii 200 J a době trvání 300 μs . Na vytvrzení byly použity dva pulzy. Následuje zpětná umístění vytvrzené struktury do tiskárny pro natištění dielektrické vrstvy viz obrázek 5.14.



Obrázek 5.14: Natištěné dielektrické vrstvy : první netvrzená, třetí tvrzená

Nutné je zajištění co nejvyššího zarovnání s tiskovou hlavou buď ideálním umístěním, nebo softwarovým srovnáním plotny. Další důležitou částí je navýšení výšky tiskové hlavy od substrátu na 750 μm a výhřev substrátu na 45°C. Pro tisk dielektrickým inkoustem bylo využito 15 trysek, konkrétně 2-16.

Bylo natištěny 3 vrstvy a po každé vrstvě se po dobu 2 minut vytvrzovalo pomocí UV LED lampy. Na obrázku 5.15 lze vidět ilustraci zhotovených senzorů.



Obrázek 5.15: Dva typy senzorů : plně Ag a s uhlíkovou WE a CE

5.8 Příprava roztoků

Pro elektrochemické měření bylo namícháno několik roztoků. Jako hlavní médium pro všechny roztoky sloužila deionizovaná voda (DI). Pro testování senzorů na odezvu za přítomnosti pouze elektrolytu bylo použito několik elektrolytů, konkrétně KCl, KNO₃, NaOH o molární koncentraci 0,1 M a pufr fosforečnanu draselného obsahující K₂HPO₄ a KH₂PO₄ v poměru (0,536/0,464) M.

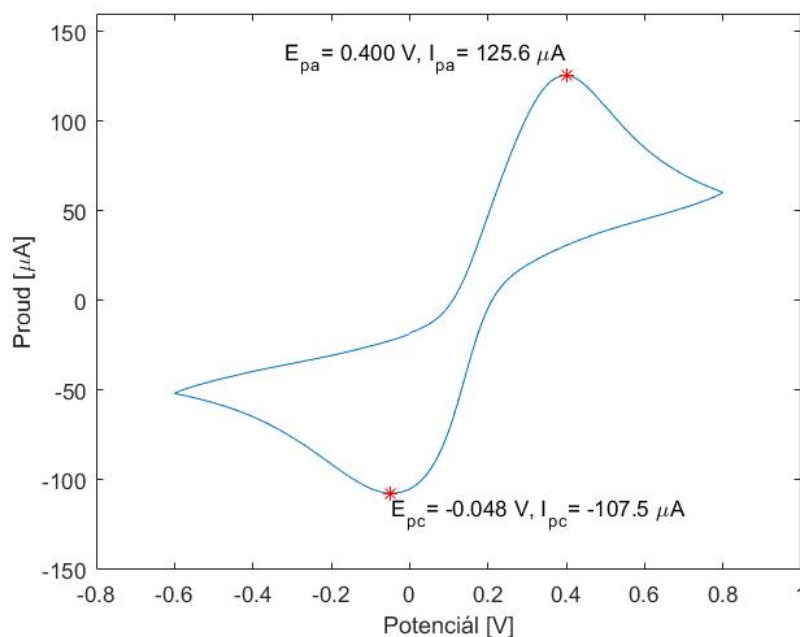
Pro analýzu redoxní reakce a EIS byl zvolen standard pro elektrochemii, pár hexakynoželeznatanu/hexakynoželezitanu draselného (K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆]) o koncentraci (10/10) mM v 0,1 M KCl.

5.9 Cyklická voltametrie

Veškeré měření CV bylo provedeno na potenciostatu od firmy Ossila s dostupným softwarem. Následující podkapitoly zachycují postup měření a analýzu výsledků, přičemž zachycené v grafech jsou třetí cykly měření. Při měření plně planárního systému byla využita mikropipeta s nastaveným objemem 30 μL a při kombinaci tištěné struktury s tyčinkovými elektrodami bylo nutné sensor z karty odstříhnout a ponořit do roztoku v elektrochemické cele. K veškerým měřením kromě měření samotných elektrolytů byl použit roztok K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] dále označovaného jako K4/K3 o koncentraci (10/10) mM v 0,1 M KCl. Jako standardní skenovací rychlost SR byla zvolena hodnota 100 mV/s kromě měření, kde SR byla předmětem analýzy.

5.9.1 Komerční senzor Micrux - RS rovnice

Jako reference byl použit komerční senzor od firmy Micrux. Tento senzor je vyroben sítotiskovým tiskem s uhlíkovou WE a CE a stříbrnou RE. Průměr WE je 3 mm. V dostupném datasheetu nebyly přítomné žádné pokyny ohledně předčištění. Obrázek 5.16 zachycuje průběh redoxní reakce při SR 100 mV/s v potenciálovém okně od -0.6 V do 0.8 V. Hodnoty proudových peaků byly porovnány s výsledky Randlesovy–Sevcikovy rovnice a následně odvozena skutečná plocha elektrody.



Obrázek 5.16: Voltamogram - Micrux

Randlesova–Sevcikova rovnice se dá za podmínky teploty 25°C zjednodušit na následující tvar.

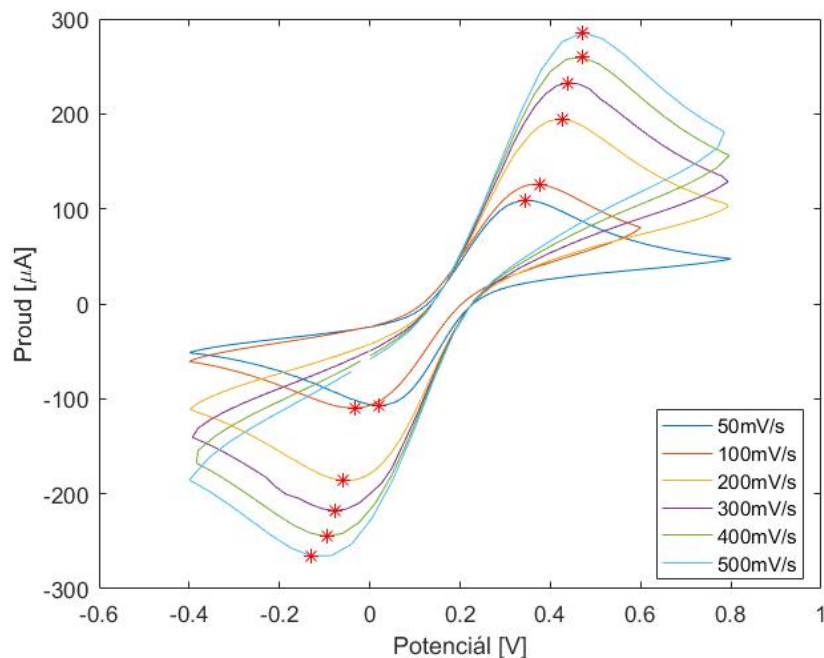
$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

Pro dosazené hodnoty $n=1$, $D=7,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $v=0,1 \text{ V/s}$, $C=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ a $A=0,071 \text{ cm}^2$ vyšla hodnota očekávaného proudu i_{pa} 162 μA . Tento proud je o 29% vyšší než naměřená hodnota. Za rozdíl v těchto hodnotách může nejspíše menší aktivní plocha WE než navržená výrobcem, lehké poškození WE nebo nežádoucí kontaminace roztoku.

5.9.2 Komerční senzor Micrux - vliv SR

Na komerčním senzoru micrux byl dále testován vliv SR pro 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s a 500 mV/s. Na obrázku 5.17 jsou znázorněny průběhy, v tabulce 5.8 hodnoty potenciálu a proudu pro peaky a

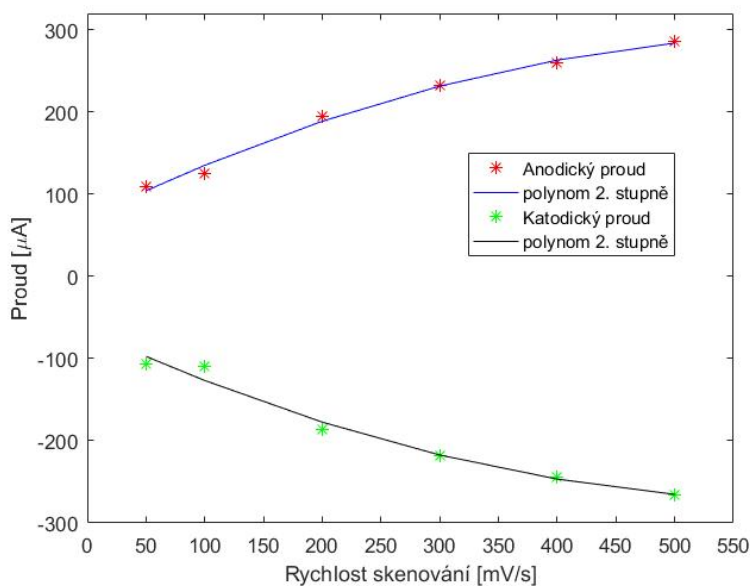
na obrázku 5.18 závislost velikosti proudu na daném SR. Z hodnot v tabulce 5.8 je také patrné, že se zvyšujícím se SR dochází k větší separaci peaků ΔE .



Obrázek 5.17: Voltamogramy - Micrux - vliv SR

SR	E_{pa} [mV]	I_{pa} [uA]	E_{pc} [mV]	I_{pc} [uA]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE [mV]
50 mV/s	345	109,1	21	-107	183	324
100 mV/s	374	125,8	-32	-110	172	408
200 mV/s	428	194,7	-60	-186	184	488
300 mV/s	438	232,7	-78	-217,7	180	516
400 mV/s	472	259,4	-96	-245	188	568
500 mV/s	471	285,4	-130	-265,5	170,5	601

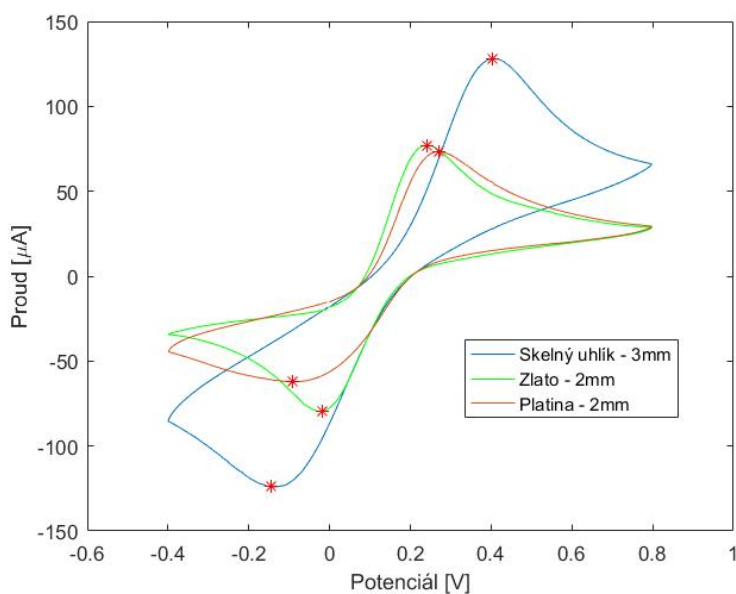
Tabulka 5.8: Hodnoty peaků pro různé SR



Obrázek 5.18: Závislost velikosti proudu na SR

5.9.3 Tyčinkové elektrody

Další měření kvůli porovnání planárního senzoru s klasickými tyčinkovými elektrodami v cele se měřilo na tyčinkových elektrodách, kde se testovaly tři WE, konkrétně platinová, zlatá a glassy carbon (skelný uhlík). CE byla platinový drátek a RE byla argentchloridová v roztoku 3M KCl. Na obrázku 5.19 jsou průběhy s jednotlivými WE a v tabulce 5.9 hodnoty peaků.



Obrázek 5.19: Porovnání různých WE u tyčinkových elektrod

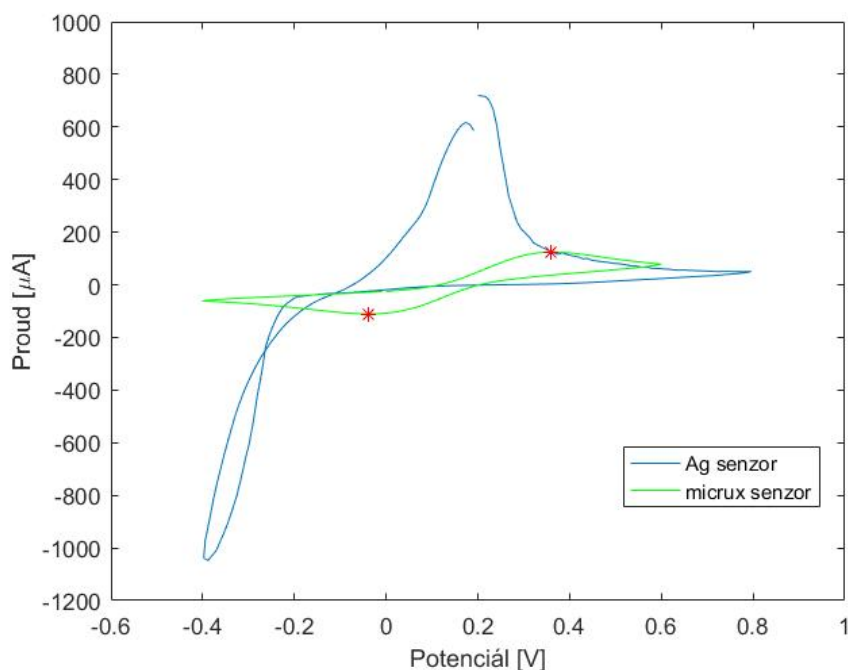
Elektroda	E_{pa} [mV]	I_{pa} [uA]	E_{pc} [mV]	I_{pc} [uA]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE [mV]
C (skelný)	402	129	-143	-125	129,5	545
Au	242	77	-18	-79,6	112	260
Pt	270	73,3	-92	-62,2	89	362

Tabulka 5.9: Hodnoty peaků pro různé WE

Při dosažení plochy pro zlatou a platinovou WE $A=0,0314 \text{ cm}^2$ a pro skelný uhlík $A=0,0707$ vyjdou hodnoty z RL rovnice $71,7 \text{ } \mu\text{A}$ a $1,61 \text{ } \mu\text{A}$, což je pro první dvě zmíněné rozdíl $7,4\%$ a pro skelný uhlík méně jak 1% .

5.9.4 Tištěný senzor - Ag

Při měření senzoru s tištěnou stříbrnou WE, CE a RE v roztoku K4/K3 docházelo ke korozi, která zapříčinila několikanásobně vyšší proud viz obrázek 5.20 a zároveň k destrukci natištěného materiálu. Další měření se zaměřovala na lokalizování problému a případné využitelnosti jednotlivých elektrod.

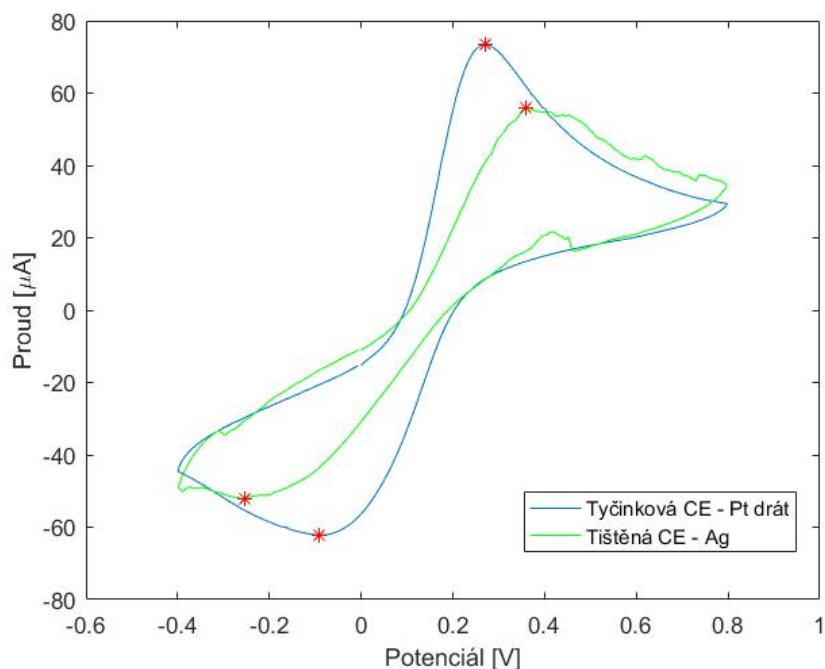


Obrázek 5.20: Voltamogram tištěného Ag a Micrux senzoru

5.9.5 Test tištěné CE - Ag

Testování CE stříbrné elektrody probíhalo v elektrochemické cele, kde byl ponořený planární senzor spolu s tyčinkovou platinovou WE a argentschloridovou RE. Na obrázku 5.21 a tabulce 5.10 je porovnán průběh tištěné Ag CE oproti tyčinkové platinové. Z průběhu vyplývá, že tištěné stříbro může

být použito jako CE, ale vlivem procházejícího proudu a tenkovrstvé povaze docházelo k odlupování vrstvy od PET.



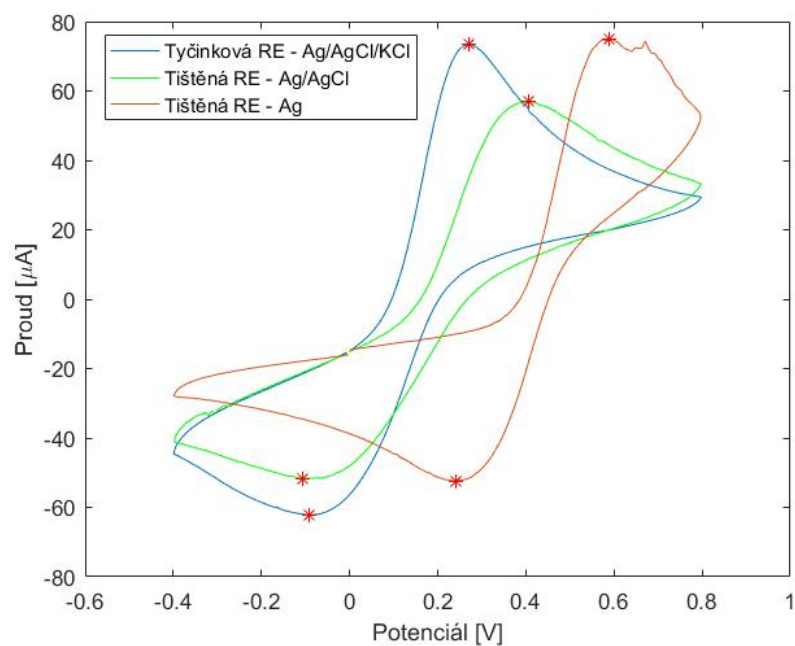
Obrázek 5.21: Rozdíl mezi různými CE

Elektroda	E_{pa} [mV]	I_{pa} [µA]	E_{pc} [mV]	I_{pc} [µA]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE [mV]
Tyčinková Pt	270	73,3	-92	-62,2	89	362
Ag	358	54,8	-255	-52,2	51,5	613

Tabulka 5.10: Hodnoty peaků pro různé CE

5.9.6 Test tištěné RE - Ag a AgCl

Stříbro se u tištěných elektrochemických senzorů používá převážně pro realizaci RE. Argentchloridová tyčinková RE se skládá z rozhraní Ag/AgCl/KCl ve skleněném pouzdře s fritou na spodním konci a během měření si udržuje stálý potenciál. K přiblížení se k tomuto rozhraní byla využita metoda z textu [43] za pomoci běžného bělidla s koncentrací 40mg/mL NaClO působící 2 minuty. Na obrázku 5.22 a tabulce 5.11 je viditelný rozdíl mezi použitím Ag nebo AgCl RE v posunutém potenciálu průběhů.



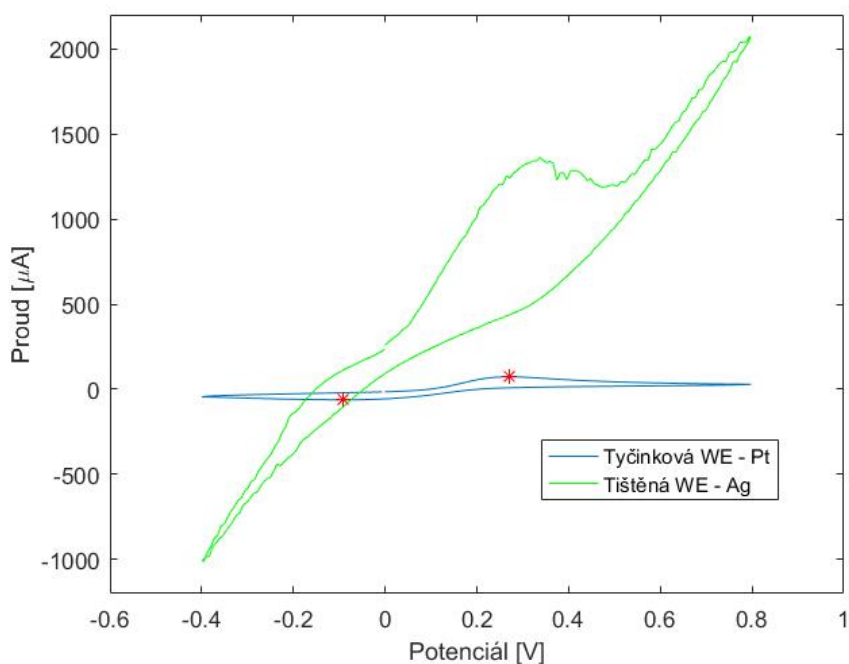
Obrázek 5.22: Rozdíl mezi různými RE

Elektroda	E_{pa} [mV]	I_{pa} [uA]	E_{pc} [mV]	I_{pc} [uA]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE [mV]
Ag/AgCl/KCl	270	73,3	-92	-62,2	89	362
Ag/AgCl	470	54,8	-192	-65,9	139	662
Ag	589	74,3	241	-52,4	415	348

Tabulka 5.11: Hodnoty peaků pro různé RE

5.9.7 Test tištěné WE - Ag

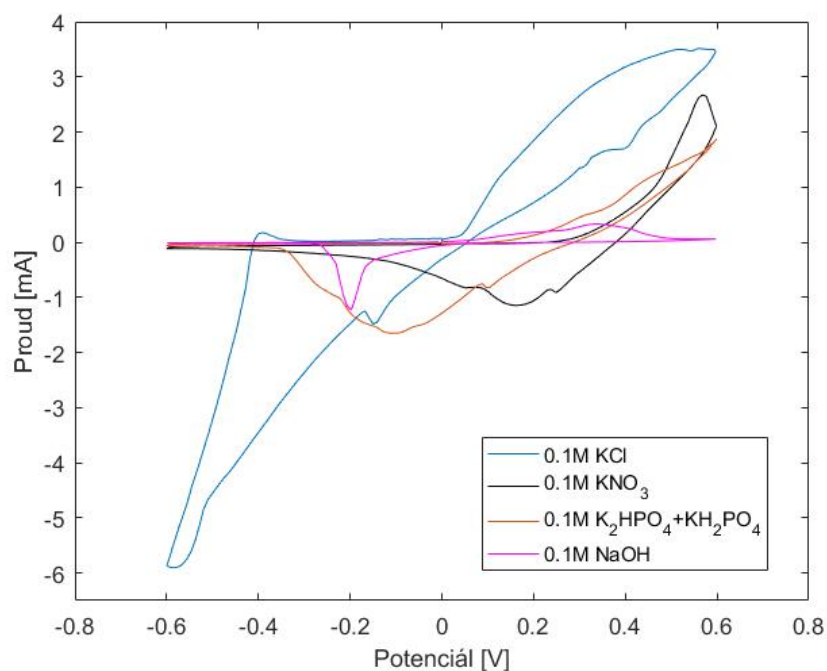
Poslední kombinací byla Ag WE s použitím tyčinkové CE a RE. Průběhem na obrázku 5.23 se potvrdil předpoklad nežádoucí reakce povrchu WE s roztokem, kdy proud dosahoval hodnot přes 2 mA.



Obrázek 5.23: Rozdíl mezi různými WE

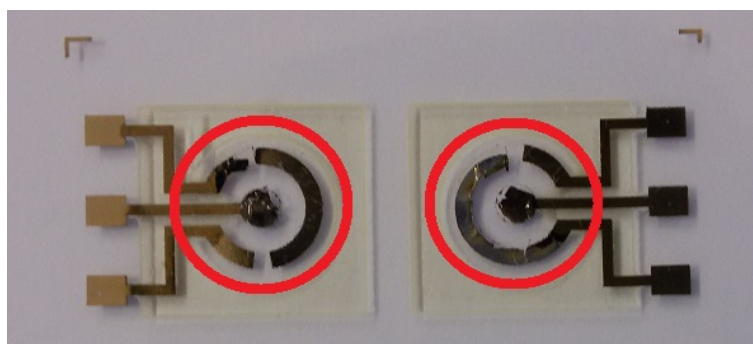
5.9.8 Tištěný senzor - Ag : test elektrolytů

Kvůli nepříznivé reakci Ag senzoru na měřený roztok obsahující 0,1 M KCl byly provedeny měření zaměřené na průběhy dalších elektrolytů, konkrétně KNO_3 , NaOH a pufr hydrogenfosforečnanu draselného. Na obrázku 5.24 je ukázka průběhů samotných elektrolytů o koncentraci 0,1 M v potenciálovém okně od -0,6 do 0,6.



Obrázek 5.24: Testování elektrolytů na Ag senzoru

Míra oxidace zapříčinila jak odlupování od PET folie, tak zčernání stříbra znázorněné na obrázku 5.25.

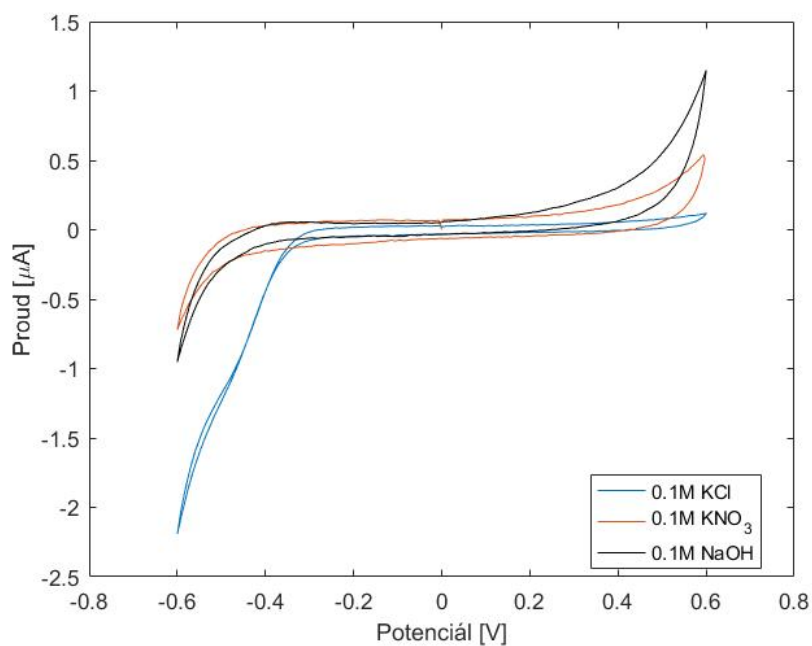


Obrázek 5.25: Destrukce materiálu vlivem vysokého proudu

Dle zjištěných údajů se ukázalo, že stříbro není příliš vhodné jako materiál WE kvůli nežádoucím reakcím s mnoha běžně užívanými elektrolyty. Tato skutečnost je pravděpodobně důvodem, proč nabídka komerčních senzorů se stříbrnou WE je značně omezena oproti materiálům jako platina a zlato.

■ 5.9.9 Komerční senzor Micrux : test elektrolytů

Před měřením elektrolytů na tištěném senzoru s uhlíkovou WE a CE probíhalo měření elektrolytů na komerčním senzoru micrux pro stanovení referenčních průběhů viz obrázek 5.26.

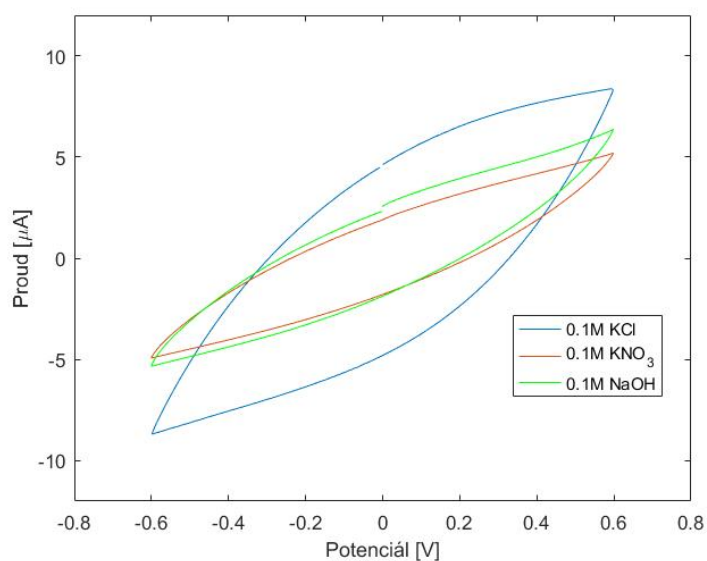


Obrázek 5.26: Testování elektrolytů na Micrux senzoru

Žádný z průběhů nepřekročil jednotky μA a v potenciálovém okně od -0,4 do 0,4 byly dokonce v řádech nA.

■ 5.9.10 Tištěný senzor - C : test elektrolytů

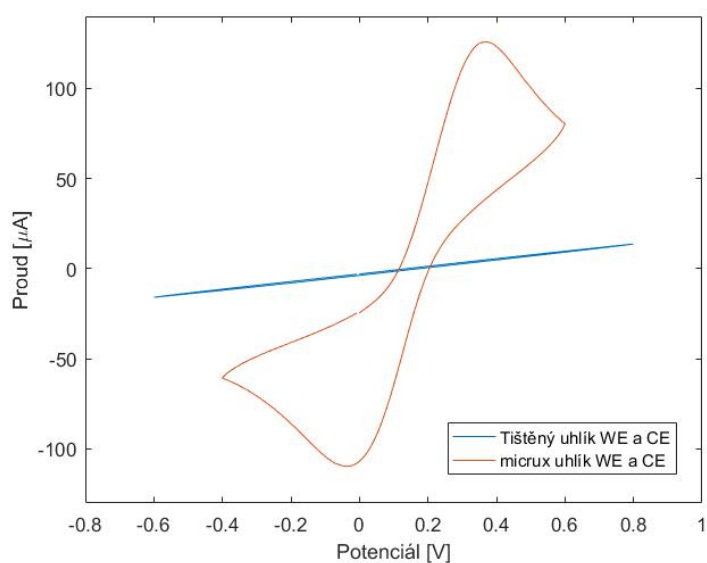
Test elektrolytů na tištěném senzoru s uhlíkovou WE, CE a stříbrnou RE dopadl rozdílně oproti komerční variantě se stejnými materiály na příslušných elektrodách. Všechny elektrolyty vykazovali kapacitní charakter a nedocházelo k žádným růstům proudu v okolí potenciálů -0,4 a 0,4 viz obrázek 5.27.



Obrázek 5.27: Testování elektrolytů na uhlíkovém senzoru

5.9.11 Tištěný senzor - C

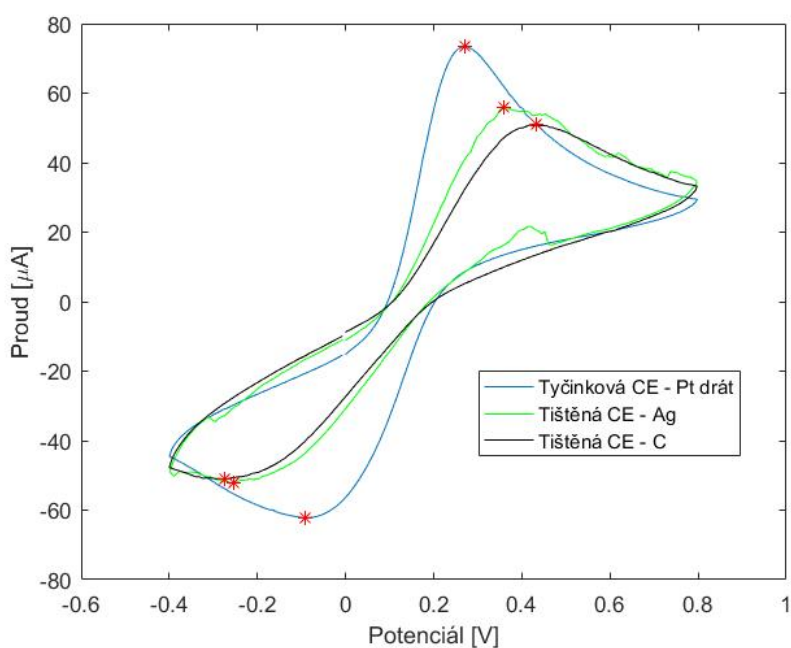
Dalším krokem bylo změření redoxní reakce K4/K3 v 0,1 M KCl na uhlíkových tištěných senzorech. Průběh ale nyní vykazoval spíše odporový charakter a opět se neprojevují žádné proudové nárůsty, což značí absenci redoxní reakce. Stejných výsledků bylo dosaženo i po dvaceti cyklech v 0,1 M KCl k vyčištění a zvětšení povrchu elektrody. Průběhy na tištěném a komerčním jsou na obrázku 5.28.



Obrázek 5.28: Voltamogram tištěného C a Micrux senzoru

5.9.12 Tištěný senzor - C : test CE

Vzhledem k tomu, že nedocházelo k redoxní reakci K4/K3 s použitím tištěného uhlíkového senzoru, byl proveden obdobný test jako se stříbrnou CE, kde tato natištěná elektroda byla doplněna tyčinkovými elektrodami, konkrétně platinovou WE a argentschloridovou RE. Z průběhu na obrázku 5.29 a z hodnot v tabulce 5.12 vyplývá podobný průběh jako vykazovala tištěná stříbrná elektroda. I přes vysoký rozdíl odporu elektrod je průběh téměř identický a na rozdíl od stříbra nedochází u uhlíku k žádnému odlupování. Z toho lze usuzovat, že vysoký odpor struktury je překážkou pro správné fungování pouze na WE, kde dochází k reakci.



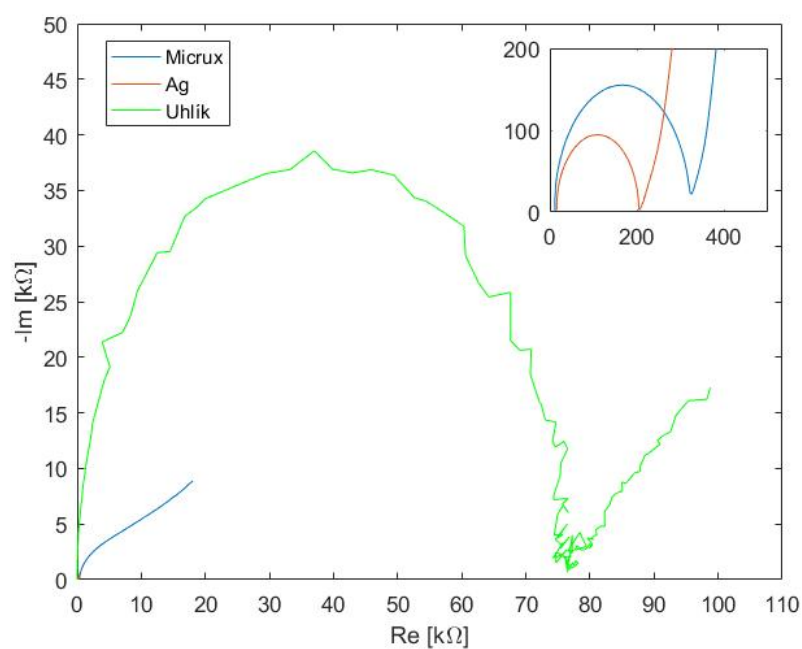
Obrázek 5.29: Rozdíl mezi různými CE

Elektroda	E_{pa} [mV]	I_{pa} [uA]	E_{pc} [mV]	I_{pc} [uA]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE [mV]
Tyčinková Pt	270	73,3	-92	-62,2	89	362
Tištěná Ag	358	54,8	-255	-52,2	51,5	613
Tištěná C	433	50,9	-273	-51	80	706

Tabulka 5.12: Hodnoty peaků pro různé CE

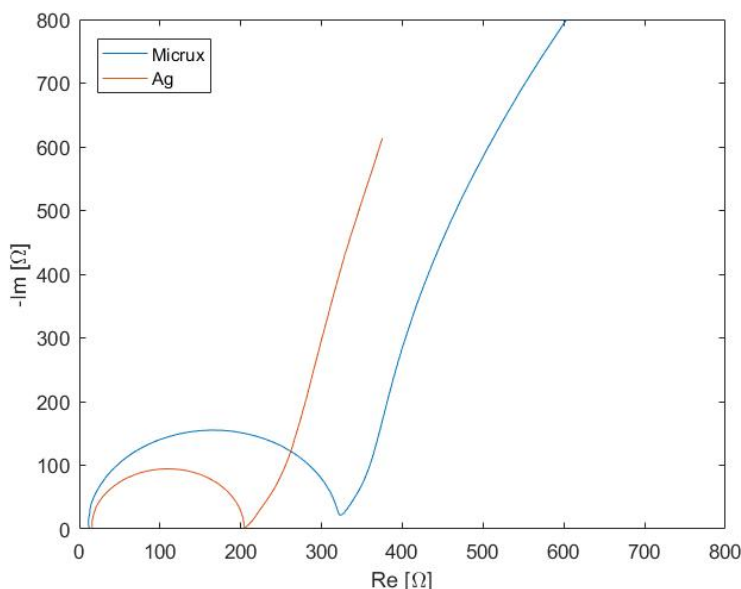
5.10 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Měření komerčního senzoru micrux a tištěných uhlíkových a stříbrných senzorů probíhala v přítomnosti roztoku K4/K3 v 0,1 M KCl na impedančním analyzátoru Bode 100 s frekvenčním rozsahem 1 Hz až 50 MHz. Počáteční hodnota frekvence byla nastavena na 50 MHz a s logaritmickým změnou o 201 bodech se snižovala až do 1 Hz. Na následujícím obrázku 5.30 je Nyquistův graf pro všechny tři senzory. V tomto grafu je patrné, že tištěná uhlíková elektroda má odpor přenosu náboje R_{ct} okolo 76 k Ω . Tyto údaje jsou získané z půlkruhovitě části tištěné uhlíkové elektrody naměřené na vyšších frekvencích.



Obrázek 5.30: EIS senzorů

Druhý obrázek 5.31 zachycuje komerční uhlíkovou a stříbrnou elektrodu s hodnotami R_{ct} 337 Ω pro komerční a 205 Ω pro tištěnou. Lineárně rostoucí část odpovídající nižším frekvencím má u tištěné stříbrné elektrody úhel růstu výrazně vyšší jak 45° , což ukazuje kapacitní chování difuzní vrstvy. U komerční je tento úhel z počátku podobný, ale dle obrázku 5.30 je patrné, že se při nižších hodnotách frekvence sklání k 45° .



Obrázek 5.31: EIS tištěného Ag a Micrux senzoru

5.11 Shrnutí výsledků

Nejdříve bylo ověřeno chování připraveného roztoku K4/K3 na zakoupených tlustovrstvých senzorech od firmy Micrux a klasických tyčinkových elektrodách pro stanovení reference. Po ověření roztoku a metody měření byl analyzován tištěný senzor se všemi elektrodami ze stříbrného materiálu. Kvůli rozdílným výsledkům oproti referenci následovala série měření s jednotlivými tištěnými elektrodami doplněnými tyčinkovými. Z výsledků bylo ověřeno, že tištěná Ag i její chlorovaná verze AgCl jsou vhodné jako RE. Dále bylo zjištěno, že stříbrná CE lze použít, ale kvůli vlastnostem natištěné vrstvy není plně stabilní. Největším problémem je stříbrná WE, kde při všech testovaných elektrolytech dochází k nežádoucí korozi, které brání měření analytu. Druhým testovaným tištěným senzorem byl senzor s uhlíkovou WE, CE a stříbrnou RE. Ten sice díky uhlíkové WE nevykazoval žádnou nežádoucí reakci, nicméně u něj nedocházelo ani k žádané redoxní reakci. Při testování samotné uhlíkové CE s tyčinkovými elektrodami bylo zjištěno, že vysoký odpor uhlíkové struktury vykazuje velice podobný průběh jako vysoce vodivá stříbrná CE s rozdílem absence odlupování materiálu od PET. Pomocí EIS bylo ověřeno, že stříbrný senzor vykazuje podobné výsledky jako komerční Micrux, a tudíž hlavním

problémem je nežádoucí reaktivita stříbrná WE. Naproti tomu uhlíkový senzor vykazoval příliš vysoký odpor přenosu náboje, což odpovídá lineárnímu voltamogramu.

Kapitola 6

Závěr

Cílem práce bylo prostudování aktuálního stavu tištěných elektrochemických senzorů, návrh vhodných materiálů a procesu přípravy pro vlastní realizaci, charakterizace natištěných struktur a analýza výsledků. Veškerý tisk materiálů byl proveden technologií inkjet.

K tisku byly zvoleny dva materiály, a to inkoust obsahující nanočástice stříbra a uhlíkový inkoust kvůli dobrým vlastnostem pro inkjet tisk a cenové dostupnosti. Byly zrealizovány dva typy elektrochemických senzorů, kdy první měl všechny tři elektrody na bázi stříbrného inkoustu. Druhý měl realizovanou WE a CE elektrodu uhlíkovým inkoustem, který bylo nutné nejdříve charakterizovat.

Na základě zjištěných výsledků ani jeden z použitých materiálů není vhodný pro zhotovení WE, a proto doporučuji využití jiných materiálů jako platina, zlato nebo jiná forma uhlíku. Naproti tomu natištěná stříbrná RE a uhlíková CE vykazovala dobré výsledky.

Budoucí práce zaměřující se na tuto problematiku by měli zvážit využití platinového a zlatého inkoustu, u kterého je nicméně nutné provést optimalizaci pro inkjet tisk. Tato optimalizace nicméně vyžaduje hlubší znalosti materiálové tiskárny a vlastností jednotlivých složek inkoustů.

Prostor pro zlepšení v této práci vidím především v testování širší palety elektrolytů při charakterizaci stříbrné WE. Dalším námětem pro zlepšení mohla být hlubší rešerše o využití stříbra v elektrochemii, jelikož se jedná o poměrně komplexní problematiku.

Vzhledem k dosaženým výsledkům považuji cíle této práce za splněné. Tato práce představila možnosti realizace elektrochemických senzorů zhotovených pouze technologií inkjet. Největší přínos této práce vidím v detailním návrhu a realizaci elektrochemického senzoru touto technologií.



Seznam zkratek

- BIA** batch injection analýza. 8, 9
- CE** pomocná elektroda. viii, ix, 25, 26, 29, 32, 41, 43–45, 47–49, 51, 53, 55
- CNT** carbon nanotubes. 22, 31
- CV** Cyklická voltametrie. 26, 27, 40
- DOD** drop on demand. 21, 29
- dpi** dots per inch (počet teček na palec). 36
- EDLCs** electric double-layer capacitors. 5
- EIS** Elektrochemická impedanční spektroskopie. ix, 16, 28, 40, 52, 53
- FIA** flow injection analýza. 8, 9
- IPL** Intenzivní pulzní světlo. 24, 25, 37–39
- MOD** metal organic decomposition. 22, 23
- OZ** operační zesilovač. 11
- PEN** polyethylennaftalát. 22
- PET** polyethylentereftalát. 22–24, 31, 45, 48, 53
- R2R** Roll-to-roll. 19–22, 24
- RE** referentní elektroda. viii, ix, 7, 9–11, 25–27, 41, 43–47, 49, 51, 53, 55
- SR** scan rate. vii–ix, 15, 16, 40–42
- UV** Ultrafialové záření. 24, 25
- WE** pracovní elektroda. viii, 6, 9, 10, 25, 26, 29, 32, 36, 41, 43, 44, 47–49, 51, 53–55



Literatura

- [1] MOYA, Ana, Gemma GABRIEL, Rosa VILLA a F. Javier DEL CAMPO. Inkjet-printed electrochemical sensors. *Current Opinion in Electrochemistry* [online]. 2017, 2017(3), 11 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910317300376>
- [2] JELÍNEK, Radek. Elektrochemie. *ANZDOC* [online]. UJEP [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://adoc.pub/elektrochemie-elektrochemie-je-nauka-o-vzajemnych-vztazich-e.html>
- [3] CUPAL, Miroslav. *OPTIMALIZACE ELEKTRODOVÉHO SYSTÉMU TLUSTOVRSTVÉHO ELEKTROCHEMICKÉHO SENZORU* [online]. Brno, 2012 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/7408>. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. Vysoké učení technické v Brně.
- [4] PŘÍKRYLOVÁ, Kateřina. *ELEKTROCHEMICKÁ CHARAKTERIZACE NANOSTRUKTUROVANÝCH POVRCHU MODIFIKOVANÝCH BIOLÁTKAMI S THILOVOU VAZBOU* [online]. BRNO, 2014 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/31572?show=full>. DIPLOMOVÁ PRÁCE. Vysoké učení technické v Brně.
- [5] Definition of Voltaic Cell. Chemicool Dictionary [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://www.chemicool.com/definition/voltaic-cell.html>
- [6] ROUNTREE, Kelley J., Brian D. MCCARTHY, Eric S. ROUNTREE, Thomas T. EISENHART a Jillian L. DEMPSEY. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* [online]. 2018, 2018(95) [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [7] MÁČA, Josef, Marie SEDLAŘÍKOVÁ a Jiří VONDRÁK. *Stanovení potenciálových oken a kapacity dvojevrstvy elektrolytů na bázi sulfolanu* [online]. Brno, 2013 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/reader/295553430>
- [8] *Modely elektrické dvojevrstvy double layer treatment* [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojevrstvy.html

- [9] NEJEDLO, Luděk. *Nanostrukturované materiály pro uchovávání elektrické energie* [online]. Liberec, 2015 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/25092>. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [10] Testing Electrochemical Capacitors Part 1: CV, EIS, and Leakage Current. *Gamry Instruments* [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/battery-research/testing-electrochemical-capacitors-cyclic-voltammetry-leakage-current/>
- [11] HLAVIČKA, Michal. *ELEKTROCHEMICKÝ SENZOR PRO DETEKCI KYSELINY ASKORBOVÉ* [online]. 2014 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88381. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [12] WEISS, Vojtěch. *MODIFIKACE PRACOVNÍCH ELEKTROD ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORU PRO DETEKCI BIOLÁTEK* [online]. Brno, 2014 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/33218>. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. Vysoké učení technické v Brně.
- [13] Silver / Silver Chloride Reference Electrode. Redox.me [online]. [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <https://redox.me/products/ag-agcl-reference-electrode-70mm>
- [14] Cyclic Voltammetry Equipment. *Ossila* [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/collections/electrochemistry>
- [15] Cyclic Voltammetry: Basic Principles & Set Up. *Ossila* [online]. [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/cyclic-voltammetry>
- [16] Elektrochemické cely. *Metrohm* [online]. [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://www.metrohm.com/en-us/products-overview/electrochemistry/cells-for-electrochemistry/FLWCL>
- [17] SKLÁDAL, Petr. BIOSENSORY [online]. 2002 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/15650299-Masarykova-univerzita.html>
- [18] KRÁL, Václav. *Automatizované měření elektrických parametrů roztoků* [online]. Plzeň, 2013 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/handle/11025/9382>. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [19] Polarografie. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polarografie>
- [20] JOSHI, Preeti Sunil. *International Journal of ChemTech Research* [online]. Leden 2018 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi:10.20902/IJCTR.2018.110911

- [21] HARVEY, David. Pulse Polarography. In: Image and Video Exchange Forum [online]. [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://community.asdlib.org/imageandvideoexchangeforum/2013/07/31/pulse-polarography/>
- [22] VRBOVÁ, Eva. *ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE JAKO CHARAKTERIZACNÍ METODA MODIFIKOVANÝCH NANOSTRUKTUROVANÝCH ELEKTROD* [online]. Brno, 2015 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/38901?locale-attribute=cs>. Vysoké učení technické v Brně.
- [23] TATARKOVIČ, M., G. BRONCOVÁ a M. KRONĎÁK. Elektroimpendanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chemické listy* [online]. 15.11.2012 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/818>
- [24] ZÍTKA, Jan. *STUDIUM VLASTNOSTÍ GELOVÝCH POLYMERNÍCH ELEKTROLYTŮ PRO LITHIO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY* [online]. Brno, 2013 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/24807>. DIPLOMOVÁ PRÁCE. Vysoké učení technické v Brně.
- [25] Medisana MediTouch glukoměr. MALL.CZ [online]. [cit. 2021-4-30]. Dostupné z: <https://www.mall.cz/zdravotni-pomucky/medisana-meditouch-glukomer?tab=parameters>
- [26] KHAN, Saleem, Ravinder S. DAHIYA a Leandro LORENZELLI. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2014, (15) [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: [doi:10.1109/JSEN.2014.2375203](https://doi.org/10.1109/JSEN.2014.2375203)
- [27] KANTOLA, Vesa, Jakke KULOVESI, Lauri LAHTI, Ranran LIN a Marina ZAVODCHIKOVA, 2009. Printed Electronics, Now and Future. ISBN 9789522480781.
- [28] ALAMÁN, Jorge, Raquel ALICANTE, Jose Ignacio PEÑA a Carlos SÁNCHEZ-SOMOLINOS, 2016. Inkjet printing of functional materials for optical and photonic applications. *Materials* [online]. 9(11). ISSN 19961944. [cit. 2021-04-20] Dostupné z: [doi:10.3390/ma9110910](https://doi.org/10.3390/ma9110910)
- [29] Droplet Formation Method. In: *Rapid-Prototyping of Rapid-Prototyping Machines: How to Make Something that Makes (almost) Anything* [online]. 2018 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://fab.cba.mit.edu/classes/865.18/additive/inkjet-printing/index.html>
- [30] *Handbook of Industrial Inkjet Printing*, Germany: Wiley-VCH, 2018. Edited by Werner Zapka Handbook of Industrial Inkjet Printing. ISBN 9783527338320. [cit. 2021-04-20] Dostupné z: <http://dnb.d-nb.de>

- [31] SHAMKHALICHENAR, Hamed, Jin-Woo CHOI a Ryan P. TORTORICH. *Inkjet-Printed and Paper-Based Electrochemical Sensors* [online]. 12.1.2018 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/app8020288>
- [32] SUI, Yongkun a Christian A. ZORMAN. Inkjet Printing of Metal Structures for Electrochemical Sensor Applications. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2020, 21.2.2020, (167) [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ab721f>
- [33] GARCIA, Miguel A. Z., Ana MOYA, Imad A. NEMEIR a Juan GALLARDO. *All Inkjet Printing Sensor Device on Paper: for Immunosensors Applications* [online]. 2019 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808473
- [34] SHAMKHALICHENAR, Hamed a Jin-Woo CHOI. An Inkjet-Printed Non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor on Paper. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 28.2.2017 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0161705jes>
- [35] MURÁRIK, Martin. *Aplikace intenzivního pulzního světla v tištěné elektronice* [online]. Praha, 2020 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/90136>. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze.
- [36] ZAPKA, Werner. *Handbook of Industrial Inkjet Printing: A Full System Approach* [online]. 2017 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527687169>
- [37] ALBRECHT, Andreas. *Printed Sensors for the Internet of Things* [online]. 2018 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <http://mediatum.ub.tum.de/doc/1437319/1437319>. Disertační práce. Technischen Universität München.
- [38] MOYA, Ana, Enrico SOWADE a Francisco J. DEL CAMPO. *All-inkjet-printed dissolved oxygen sensors on flexible plastic substrates* [online]. 2016 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2016.10.002
- [39] AVUTHU, Sai G. R., Binu B. NARAKATHU, Ali ESHKEITI, Sepehr EMAMIAN, Bradley J. BAZUIN a Margaret JOYCE. Detection of heavy metals using fully printed three electrode electrochemical sensor. *SENSORS* [online]. 2014 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.1109/ICSENS.2014.6985087
- [40] CARNEIRO, Mariana C.C.G., Felismina T.C. MOREIRA, Rosa A.F. DUTRA, Rúben FERNANDES a M. Goreti F. SALES. Homemade 3-carbon electrode system for electrochemical sensing: Application to microRNA detection. *Microchemical Journal* [online]. 22.8.2017 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X17307294>

- [41] MÄÄTTÄNEN, Anni, Ulriika VANAMO, Petri IHALAINEN, Petri PULKKINEN, Heikki TENHU, Johan BOBACKA a Jouko PELTONEN. A low-cost paper-based inkjet-printed platform for electrochemical analyses. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 15.8.2012 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512011495>
- [42] Understanding the Differences between a Quasi-Reference Electrode and a Reference Electrode. *Medicinal & Analytical Chemistry International Journal* [online]. 2019 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.23880/MACIJ-16000144
- [43] SILVA, Everson, Sandrine MISERERE, Lauro T. KUBOTA a Arben MERKOÇI. *Simple On-Plastic/Paper Inkjet-Printed Solid-State Ag/AgCl Pseudoreference Electrode* [online]. 2014 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.1021/ac503029q
- [44] SUNA, Jing, Qingxiang WANG, Gang LUO, Weichen MENG, Meng CAO a Yanzhao LI. A novel flexible Ag/AgCl quasi-reference electrode based on silver nanowires toward ultracomfortable electrophysiology and sensitive electrochemical glucose detection. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 23.5.2020 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.041>
- [45] MANJAKKAL, Libu, Carles L. PASCUAL a Ravinder DAHIYA. *Electrochemical sensors with screen printed Ag/AgCl/KCl reference electrodes* [online]. 2017 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.1109/ICSENS.2017.8234044
- [46] BIHAR, Eloïse, Shofarul WUSTONI, Anna M. PAPPA, Khaled N. SALAMA, Derya BARAN a Sahika INAL. A fully inkjet-printed disposable glucose sensor on paper. *Npj Flexible Electronics* [online]. 3.12.2018 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.1038/s41528-018-0044-y
- [47] DA COSTA, Tallis H., Edward SONG, Ryan P. TORTORICH a Jin-Woo CHOI. A Paper-Based Electrochemical Sensor Using Inkjet-Printed Carbon Nanotube Electrodes. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* [online]. 25.8.2015 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0121510jss>
- [48] SCHNEIDER, Marion, Alexander TÜRKE, Wolf-Joachim FISCHER a Paul A. KILMARTIN. *Inkjet printed electrodes for determination of sulfur dioxide and ascorbic acid in wine* [online]. The University of Auckland, 2013 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.1109/ICSENS.2013.6688363
- [49] ZEA, Miguel. *Platinum microelectrodes fabricated on flexible substrate by inkjet Printing for pH sensing* [online]. Barcelona, 2016 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/display/78546623>. Master's Thesis. Universitat Autònoma de Barcelona (UAB).

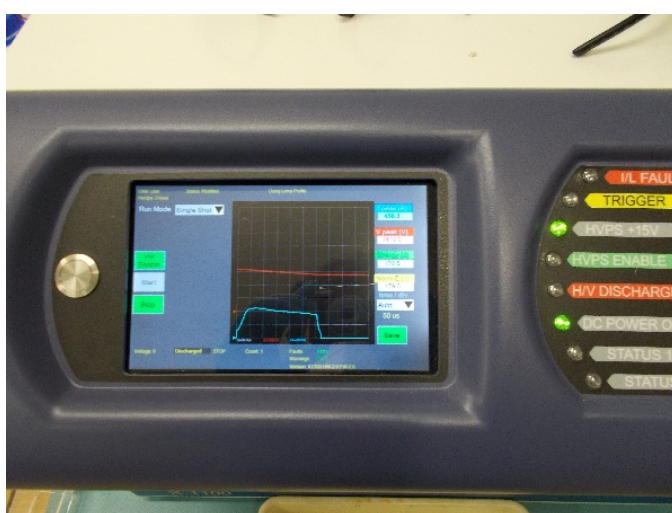
- [50] VASILIEV, Alexey A., Vitaliy P. KIM, Sergey V. TKACHEV a Denis Yu. KORNILOV. *Platinum Based Material for Additive Technology of Gas Sensors* [online]. 2018 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: doi:10.3390/proceedings2130738
- [51] Nano-Silver Ink for Inkjet Printing. ANP Advanced nano products [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: http://anapro.com/eng/product/silver_inkjet_ink.html
- [52] DM-INI-7003. Dycotec Materials [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://www.dycotecmaterials.com/product/dm-ini-7003/>

Příloha A

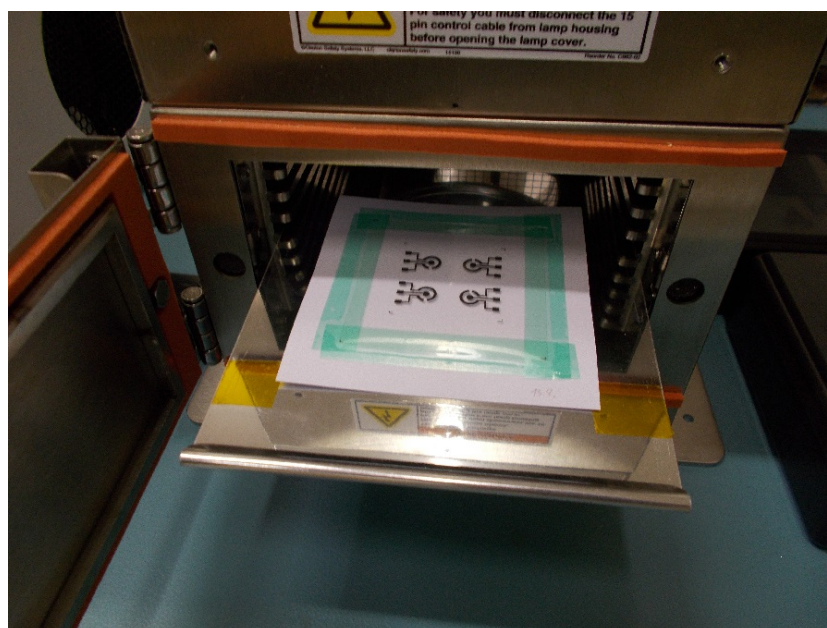
Vybavení v laboratoři



Obrázek A.1: IPL v laboratoři Cemis



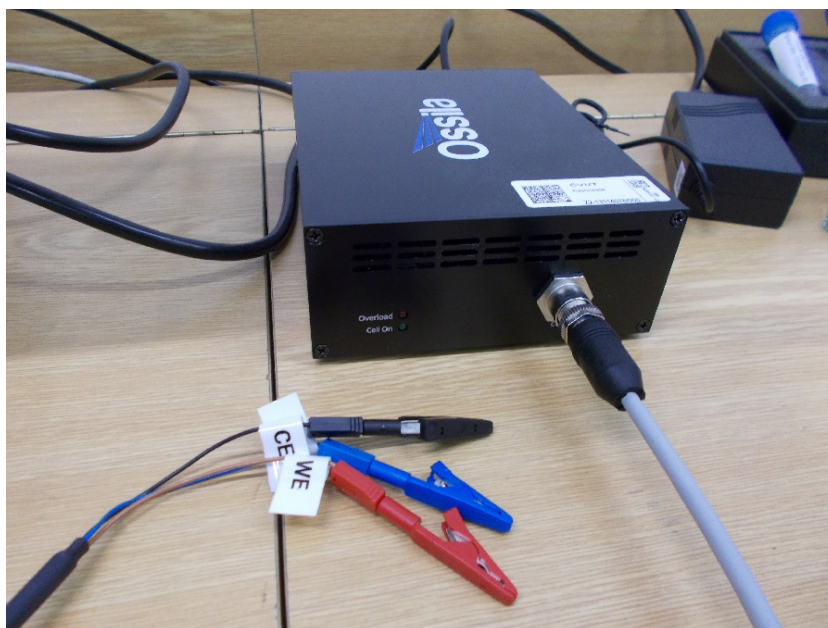
Obrázek A.2: IPL display s oknem pulzu



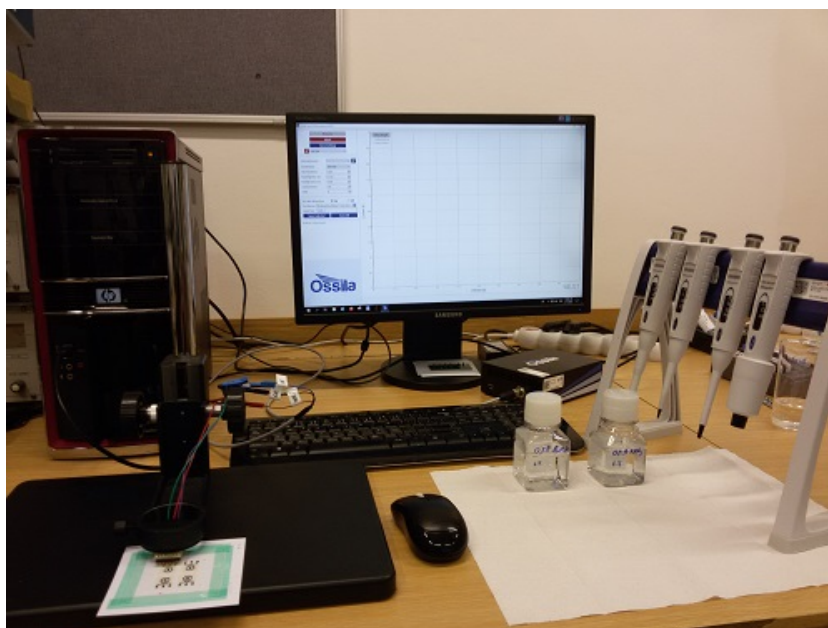
Obrázek A.3: IPL komora



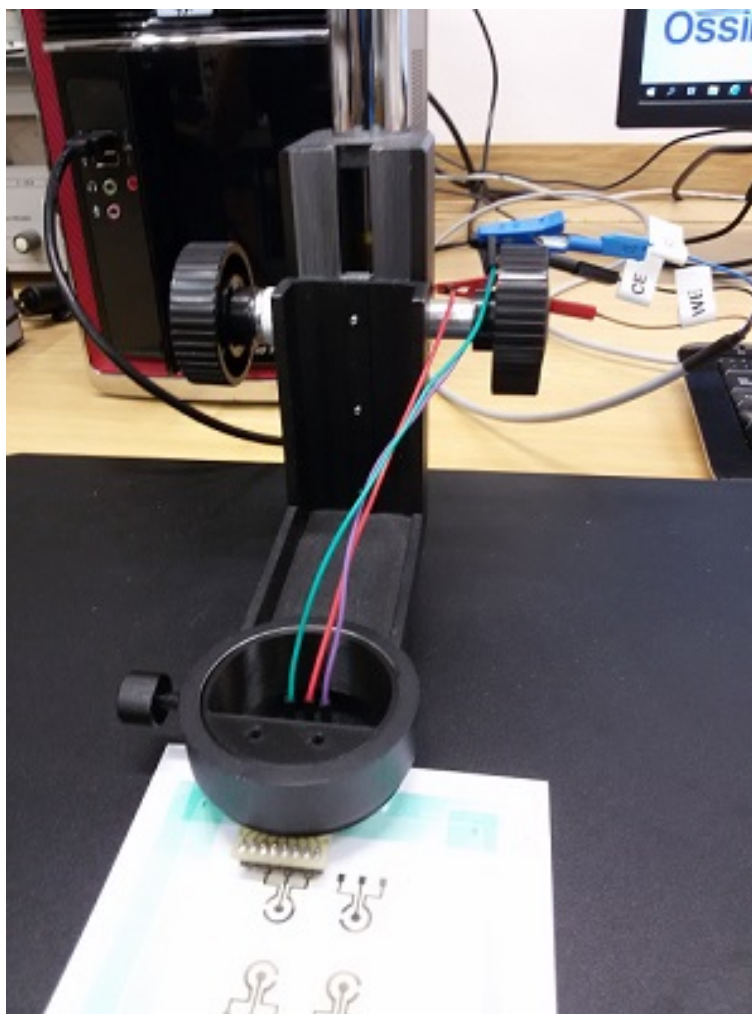
Obrázek A.4: UV LED pro vytvrzování



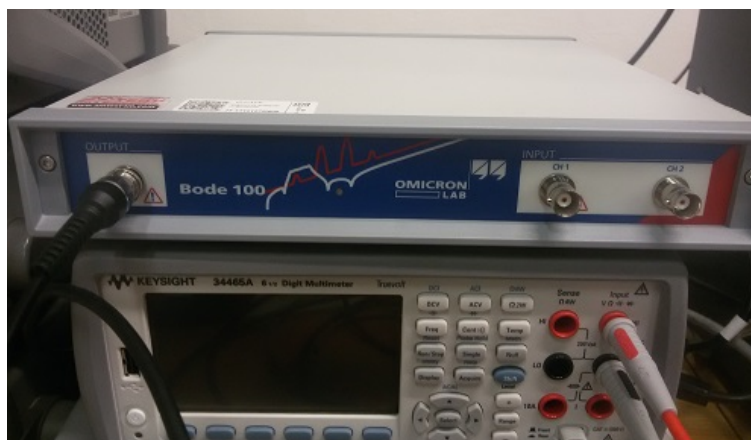
Obrázek A.5: Potenciostat Ossila



Obrázek A.6: PC s měřicí aparaturou



Obrázek A.7: Měřicí aparatura



Obrázek A.8: Bode 100 a Keysight

A.1 Ostatní



Obrázek A.9: Všechny natištěné struktury