

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra polygrafie a fotofyziky

Tlačené senzorové elementy pre detekciu plynu

Bc. Mikuláš Pätoprstý

Diplomová práca
2013

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Department of Graphic Arts and Photophysics

Printed Gas Sensors

Bc. Mikuláš Pätoprstý

Master thesis
2013

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Mikuláš Pätoprstý**
Osobní číslo: **C11741**
Studijní program: **N3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Tištěné sensorové elementy pro detekci plynu**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte rešerši v patentové, vědecké a firemní literatuře na téma plynových sensorů pro detekci NO_x.
2. Na základě získaných informací z literatury a dalších zdrojů se pokuste optimalizovat přípravu jednotlivých funkčních vrstev sensorového elementu.
3. Zhodnoťte vliv procesních parametrů, resp. vliv použitých materiálů na technologický proces, jeho stabilitu a na sensorické charakteristiky sensorového elementu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce:

13. prosince 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2013



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.
děkan

L.S.



doc. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 13. prosince 2012

Prehlasujem:

Túto prácu som vypracoval samostatne. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré som v práci využil, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bol som oboznámený s tým, že na moju prácu sa vst'ahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, najmä so skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzatvorenie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa §60 odst.1 autorského zákona, a s tým, že ak dôjde k použitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o použití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

Súhlasím s prezenčným sprístupnením svojej práce v Univerzitnej knižnici Univerzity Pardubice.

V Pardubiciach dňa

Bc. Mikuláš Pätoprstý

Rád by som sa touto cestou vyjadril poďakovanie môjmu vedúcemu diplomovej práce Ing. Tomášovi Syrovému, Ph.D. za jeho cenné rady, ochotu a ústretovosť v priebehu vypracovania tejto práce. Vďaka patrí aj mojej rodine a priateľke za podporu po celú dobu štúdia.

Anotácia

Práca je venovaná senzorum na detekciu plynu v plynných zmesiach. V teoretickej časti bola vypracovaná reserš v oblasti techník na analyzovanie plynných zmesí, so zameraním na ampérometrické senzory s tuhým elektrolytom a technológie ich výroby. V praktickej časti sa nadväzuje na predchádzajúci vývoj konkrétneho riešenia. Sú testované vhodné rozpúšťadlá pre úpravu tlačových formulácií s cieľom ich úpravy na vhodné charakteristiky, ktoré sú podstatné pre aplikáciu tlačou a ďalej navrhnutie technologického postupu prípravy jednotlivých funkčných vrstiev na tlačový substrát. V práci sú taktiež vyhodnotené vlastnosti najvhodnejších tlačových formulácií, vrstiev a výsledných senzorov pomocou vybraných inštrumentálnych techník.

Kľúčové slová: plyn, senzor, sieťotlač, tlačaná elektronika

Annotation

This work is focused on gas sensors on analyses gaseous mixtures. Theoretical part mentions gas-analyse techniques and especially describes amperometric solid-state sensors and their production technologies. Practical part is based on previous development of specific draft and aimed on formulation of screenprinting inks and deposition of them. Workflow in preparation, printing and drying processes is descibed. Resulting inks, layers and sensors are analysed by instrumental techniques.

Keywords: gas, sensor, screenprinting, printed electronics

Obsah

ÚVOD.....	13
1 TEORETICKÁ ČASŤ.....	14
1.1 ANALÝZA PLYNNÝCH ZMESÍ	14
1.2 SENZORY PLYNOV	15
1.2.1 Optické metódy	16
1.2.2 Termálne a gravimetrické metódy	18
1.2.3 Elektrochemické metódy.....	19
1.2.3.1 Ampérometrické senzory	20
1.3 MATERIÁLY PRE SPE SENZORY	23
1.3.1 Polyméry.....	23
1.3.2 Aditíva k polymérom	25
1.3.2.1 Iónové kvapaliny	25
1.3.4 Kovy	26
1.3.5 Uhlíkové pasty	26
1.4 TECHNOLOGIE VÝROBY	27
1.4.1 Fotolitografia	28
1.4.2 Tlačové techniky	29
1.4.2.1 Sieťotlač a šablónová tlač.....	30
1.5 ANALYT.....	31
5. SKRATKY	33
6. LITERATÚRA	34

Úvod

Chemická analýza v priemysle sa prispôbuje požiadavkám trhu, čo sa prejavuje najmä tlakom na nízku výrobnú cenu, miniaturizáciu a vysokú reprodukovateľnosť výsledkov [1].

Jedným zo spôsobov, ktoré umožňujú sa vydať týmto smerom, je tlačaná elektronika. Systémy na organickej či hybridnej fáze lákajú odpútaním sa od závislosti na vzácnych chemických prvkoch využívaných v kremíkovej elektronike. Už dnes sa značne využíva napr. v OLED displejoch a príprave ich ohybných variánt. A predpovedá sa jej budúcnosť napr. vo fotovoltaike a zdravotníctve [2].

Zo zdravotného hľadiska sú zaujímavé aplikácie na výrobu senzorov sledujúcich koncentrácie škodlivých látok v ovzduší. Tu využitie elektrických plynových senzorov, nazývaných aj elektrické nosy, ale nekončí, pretože sú z rovnakých dôvodov vhodné aj na kontrolu a riadenie výrobných procesov v priemysle. Obľubu si získavajú pre svoju nenáročnosť na prevádzku, nízke výrobné náklady, možnosti sledovania procesov online v reálnom čase bez deštrukcie vzorku a zapojenia do komplexnejších systémov kontroly. Narozdiel od konvenčných analytických techník (ako UV-VIS, IR a atómová absorpčná spektrofotometria, hmotnostná spektroskopia, chromatografia atď.) totiž nevyžadujú tak sofistikované nástroje a prípravu vzorkou a ich výroba je možná aj pomocou tlačových techník, ktoré znižujú produkčný čas a náklady na minimum [3].

Jednými z hlavných výziev v tomto obore sú nachádzanie vhodných chemických látok a navrhnutie takých výrobných procesov, ktoré by zabezpečili reprodukovateľnosť, efektivitu a ešte nižšie výrobné náklady. Táto práca je zameraná na tieto vybrané aspekty, problematiku výroby plynových senzorov a výskum konkrétneho riešenia, ktoré vznikalo v medziodborovej spolupráci akademickej obce s produkčnou sférou.

1 Teoretická časť

1.1 Analýza plynných zmesí

Analýza plynných zmesí sa robí ako po kvalitatívnej (selektivita), tak aj kvantitatívnej (koncentrácia) stránke, a môže slúžiť na rýchlu detekciu či dlhodobé monitorovanie. Pomáha tak sledovať a riadiť procesy v priemyselnej výrobe a spaľovacích motoroch alebo predchádzať prípadom, ktoré by mali za následok vznik požiaru, explózie, nedostatku kyslíka či toxicitu atmosféry [11; 13]. Napr. plyn CO₂ je sledovaný nie len z environmentálneho hľadiska (skleníkový efekt), ale „bezpečnostné pravidlá vyžadujú jeho monitorovanie aj v chemickej výrobe, pracoviskách, v (pod)vodných plavidlách, kanalizácii, studniach, tuneloch (vrátane podzemnej železnice) a v baniach“. CO₂ má veľký trh aj v oblasti analyzovania krvného obehu [4].

Inštrumentálne metódy poskytujú veľmi citlivé a presné merania, ale sú to zariadenia komplexné a náročné na obsluhu. Pre plyny sa používa plynová chromatografia. Ako separačná metóda delí a stanovuje plyny, kvapaliny a pevné látky s bodom varu do 400 °C. Zložky sa rozdeľujú medzi dve fázy: mobilnú (nosný plyn) a stacionárnu (pevná látka ako napr. aktívne uhlie, oxid hlinitý, alebo tenká vrstva kvapaliny s vysokým bodom varu na pevnom a inertnom nosiči). Vzorka sa vloží do kolóny, kde sa najprv adsorbuje na stacionárnu fázu a potom je nosným plynom unášaná ku konci kolóny, kde sa vyhodnotí na základe rozdielnych rýchlostí zložiek vzorku do grafickej podoby: chromatogramu. Rýchlosť zložiek je závislá na jej distribučnej konštante:

$$K_D = c_s \cdot (c_m)^{-1} \quad (1.1.1)$$

kde c_s je koncentrácia zložky adsorbovanej na stacionárnu fázu a c_m na mobilnú. Detektor zaznamenáva koncentráciu separovaných zložiek, a jeho signál v závislosti na čase tvorí chromatogram [5].

Vylepšenou variantou z hľadiska vyššej citlivosti a presnosti je zapojenie hmotnostného spektrometru za chromatogram. To, ako molekuly vplyvom

rozdielnych chemických vlastností vychádzajú z kolóny postupne, spektrometru umožňuje samostatne pre každú látku molekuly zachytiť, rozdeliť ich na ionizované fragmenty a pomocou ich hmotnosti určovať pomer zložiek. Takto sa dosiahne aj eliminovanie chyby merania, pretože je málo pravdepodobné, že sa dve rôzne molekuly budú chovať v oboch zariadeniach rovnako. Táto spojená metóda sa označuje ako GC-MS analýza (Gas Chromatography - Mass Spectroscopy) [6].

1.2 Senzory plynov

V produkčnej sfére je však tlak na cenu, jednoduchosť obsluhy a miniaturizáciu (resp. prenosnosť) zariadenia, ktoré by malo zároveň okamžite poskytnúť výsledky merania [7]. To vedie k presadeniu sa chemických senzorov, ktoré sa dajú charakterizovať ako miniatúrne analytické nástroje, ktoré dokážu poskytovať online informácie v reálnom čase o špecifickým látkach či iónoch v komplexných vzorkách. Zvyčajne je rozpoznávací proces nasledovaný konverziou chemickej informácie (aktivity iónov) na elektrický alebo optický signál [3; 8].

Všeobecne u plynných senzoroch dochádza k zmene vlastností citlivej vrstvy senzoru pri jej interakcii s analytom [9]. Tento proces môže prebiehať jedným alebo viacerými mechanizmami ako adsorpcia, absorpcia, chemisorpcia či cez koordinačnú (komplexnú) chémiu. Selektivita a reverzibilita senzorickeho systému závisí práve od spôsobu viazania molekúl plynu na citlivú vrstvu - slabé chemické väzby (adsorpcia) sú vhodné pre reverzibilné systémy, avšak majú horšiu selektivitu ako chemisorbčné mechanizmy so silnými väzbami, ktoré sú ale vhodnejšie kvôli zhoršenej reverzibilitate len pre jednorazové senzory. Problém s regeneráciou je ale možné riešiť spojením viacerých semi-selektívnych detekčných vrstiev o rôznych chemických vlastnostiach (napr. polovodičový oxidovaný kov, vodivý polymér, piezoelektrický senzor), ktorých výstupy sú rozpoznávané a analyzované softwarom [7].

Mechanizmy reakcií citlivých vrstiev s analytom závisia od druhu analytu a citlivých častí senzoru a často nie sú presne popísané, alebo k nim existuje

viacero teórii. Obecne sa ale rozdeľujú plyny na elektrón-akceptorové (napr. I_2 , NO_2) a elektrón-donorové (napr. NH_3) [9].

Selektivita sa definuje ako pomer odozvy na plyn A k odozve na plyn B. Všeobecne je možné predpokladať selektivitu na základe korelácie s dvoma molekulárnymi vlastnosťami: reaktivitou (k - rýchlostná konštanta reakcie) a molekulovou hmotnosťou (M). Pokiaľ je $k_A \gg k_B$, selektivita bude na plyn A. Ak $k_A \sim k_B$ a $M_A < M_B$, tiež bude selektivita na plyn A. Upravovať či obrátiť selektivitu je možné zvýšením teplôt alebo zmenou nadmolekulárnych štruktúr [10].

Senzory sú všeobecne zložené z dvoch základných jednotiek - z receptoru (citlivá vrstva) pre premenu chemickej informácie na energiu a z fyzikálneho prevodníka pre premenu tejto energie na vhodný signál k vyhodnoteniu (ako elektrický prúd, absorbanca, hmotnostné alebo akustické zmeny). Napr. zmena optických vlastností je prevedená na elektrický signál fotonásobičom či polovodičovým detektorom [3; 9]. V prípade „zmeny koncentrácie, je vhodným prevodníkom elektróda, resp. elektrochemická cela, vtedy sa jedná o elektrochemický senzor“ [11].

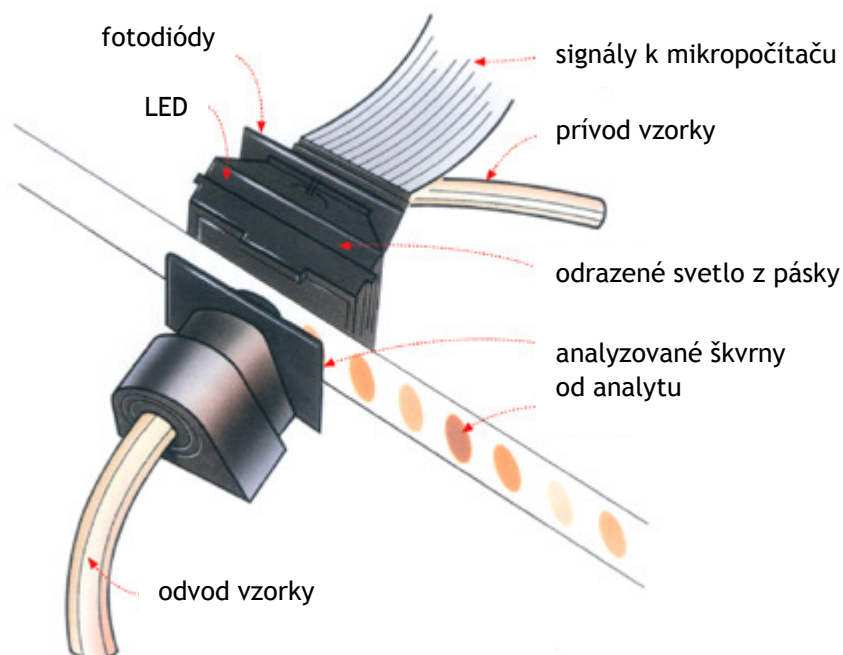
1.2.1 Optické metódy

Pri optických metódach nie je molekula analyzovanej látky priamym nositeľom signálu, ale dochádza ešte k premene elektromagnetického signálu zo senzora [11]. Vďaka charakteru signálu (spojité zmeny intenzity a vlnovej dĺžky) a možností meraní (absorbanca, reflektancia, fluorescencia, index lomu a kolorimetria) sú tieto metódy považované za univerzálne a aj preto ich existuje celá rada. Napr. fluorescenčné techniky, kde sa pracuje s optickými vláknami pokrytými fluorescenčnými polymérnymi farbami, alebo sledovanie veľkosti bobtnania chemicky citlivej polymérnej vrstvy pomocou odrazovej interferometrie bielym svetlom [7].

Horľavé plyny je možné sledovať optickými metódami v infračervenej (IČ) oblasti elektromagnetického žiarenia. Technológia spočíva v striedaní dvoch zväzkov IČ žiarenia, z ktorého jeden je v oblasti absorpcie daného plynu a druhý

slúži len ako referenčný. Narozdiel od katalytických a polovodičových senzorov nie je táto metóda tak citlivá na zmeny atmosférického tlaku a vlhkosti vzduchu a jeden senzor dokáže sledovať väčšiu plochu než chemické senzory. Nie je možné však nimi merať homonukleárne plyny (napr. H_2 , N_2 , O_2), pretože neabsorbujú IČ žiarenie [12].

Kolorimetrické senzory obsahujúce citlivé vrstvy, ktoré po reakcii s analytom menia farebnosť. Pre praktické pozorovanie voľným okom existujú praktické tyčinky obsahujúce chemikálie citlivé pre vybraný plyn, ktorého koncentrácia sa spozná podľa sýtosti farebnej zmeny. Kolorimetrickým spôsobom fungujú aj pásiky filtračného papiera obsahujúce reagenty pre určitý plyn, na ktoré je vháňaný okolitý vzduch vákuovou pumpou (obr. 1.2.1). V prípade spojenia s elektrooptickým snímačom je možné takto sledovať aj toxické plyny o veľmi malých koncentráciách, ako napr. fosgén či chlorin [12; 13].



Obr. 1.2.1: Analytický prístroj Chemcassette [12]

1.2.2 Termálne a gravimetrické metódy

Kalorimetrické termálne senzory pracujú na princípe katalytického spaľovania plynu na zahrievanom povrchu. Sú určené pre horľavé plyny, napr. na sledovanie koncentrácie metánu. Existujú buď polovodičové varianty (vid' ďalší odstavec) alebo je sensorická časť tvorená odporovými drôtami (napr. platina, paládium), ktoré sú zapuzdrené v keramickej perličke (označovanej ako pelistor) s katalyzátorom na povrchu. Môžu byť založené napr. na 4 odporových špirálovitých drôtoch, z ktorých sú dva pasívne a dva aktívne (pokryté napr. oxidmi paládia). Aktívne spôsobujú oxidáciu horľavého plynu pri zapojení do elektrického prúdu. Táto reakcia vedie k zahrievaniu drôtov, čím sa zvýši elektrický odpor a koncentrácia plynu sa odvodí od hodnoty zníženia pretekajúceho elektrického prúdu (ktorý je nepriamo úmerný k odporu) [13; 14].

Polovodičové varianty termálnych senzorov fungujú na rovnakom princípe absorpcie plynu na povrchu zahrievaného oxidu ako katalytické senzory. Tenká vrstva je tvorená oxidmi prechodných alebo ťažkých kovov a deponovaná na kremíkovom substráte. Koncentrácia sledovaného plynu je odvodená od zmeny elektrického odporu, spôsobenej katalytickou oxidáciou, ktorá nastala po absorbovaní plynu na oxidovanom povrchu. Povrch senzoru býva zahrievaný na konštantnú teplotu pre urýchlenie reakcie [12].

Techniky sledujúce termálnu vodivosť sú vhodné pre plyny, ktoré ju majú väčšiu než vzduch (napr. H_2). Plyny s približne rovnakou vodivosťou (napr. NH_3) a nižšou (napr. CO_2 , bután) než vzduch, nie je možné merať kvôli interferencii s vodnou parou. Koncentrácia sledovaného plynu sa odvodí porovnávaním teploty medzi dvoma sensorickým elementmi, z ktorých je jeden vystavený plynnej zmesi a druhý je uzavretý v komore s referenčným plynom. Teplota pracovného elementu klesá pri výskyte vodivejšieho plynu a naopak s menej vodivým narastá oproti teplote referenčného [12].

Akustické senzory vyhodnocujú zmenu frekvencie akustických vln vyvolaných na kremíkových alebo piezoelektrických materiáloch po ad- alebo absorpcii plynu. Ku gravimetrickým senzorum sa zaraďujú mikroeletromechanické systémy,

pri ktorých sa sleduje mechanické ohýbanie mikro a nano nosníkov vplyvom absorpcie plynu [10].

1.2.3 Elektrochemické metódy

Potenciometria meria potenciál medzi dvoma elektródami, z ktorých jedna je referenčná a druhá pracovná, resp. indikátor. Ak sú to kovové drôty, tak ich povrch býva upravený na selektivitu voči iónom, ako pri pH metroch. Potenciál je závislý na aktivite (koncentrácii) iónov podľa Nernstovej rovnice:

$$E = E_0 + [(RT) \cdot (zF)^{-1}] \cdot \ln a_i \quad (1.2.3.1)$$

kde E_0 je štandardný potenciál, R je plynová konštanta, F je Faradayova konštanta, z je počet elektrónov prenesených medzi každou molekulou analytu a elektródou, T je teplota, a_i je koncentrácia iónov [15].

Konduktometria (chemirezistory) monitoruje schopnosť analytu viesť elektrický prúd podľa Ohmového zákona:

$$E = I \cdot R \quad (1.2.3.2)$$

kde E je rozdiel potenciálov a I je elektrický prúd, ktorý je nepriamo úmerný odporu R . Vodivosť vzorku určuje druh látky a jej koncentráciu. Citlivá vrstva môže byť z polovodičových materiálov alebo vodivých polymérov. Táto technika býva citlivá na variabilitu iónového pozadia a relatívne malé rozdiely vo vodivosti [3].

Pri impedimetrii je vzorka zapojená na striedavý prúd alebo napätie s malou amplitúdou v určitom frekvenčnom rozsahu. Použitím Ohmového zákona môže byť impedancia vypočítaná a zakreslená do grafu ako funkcia frekvencie alebo vyhodnotená pomocou Nyquistovho grafu. Meranie môže mať Faradayov charakter (prítomnosť redox čidla, ktoré zosiluje prebiehajúci prúd) a „nefaradaické“ (absencia redox čidla) [16].

Voltametria spočíva v meraní prúdu po aplikovaní napätia. Využíva sa dvoch alebo troch (pracovná, pomocná, referenčná) elektród spolu s potenciostatom. Aplikované napätie sa lineárne znižuje k zápornému napätiu a potom späťne

zvyšuje až k pôvodnej hodnote. Takýto sken smerom vpred ukáže pík prúdu pre každý analyt, ktorý podľahne redukcii v danom rozsahu napätí. Potom ale prúd začne klesať, pretože sa znižuje v dôsledku reakcie koncentrácia analytu v blízkosti povrchu elektródy. Pri skene v opačnom smere (teda smerom k pôvodnej hodnote napätia) prebehne pri elektróde oxidácia produktu na prvotný analyt, čím sa získa pík prúdu s opačnou polaritou. Pokiaľ je potenciál medzi redukčným a oxidačným píkom väčší než 100mV alebo je ich poloha nesymetrická, jedná sa o nereversibilnú chemickú reakciu. Reverzibilná reakcia sa pohybuje medzi 50-100mV [3].

Existujú senzory na báze tranzistoru riadeného polom (FET - field-effect tranzistor), ktoré sa podľa použitých materiálov ďalej rozdeľujú na polovodičové kovové oxidy MOS-FET (metal-oxide semiconductors) a organické materiály Chem-FET (z toho podskupina pre vodivé polyméry Pol-FET). Merajú koncentráciu analytov na základe zvyšovania náboja na elektróde vplyvom prebiehajúcej chemickej reakcie (napr. katalýzy) s analytom [7; 10].

Pre zameranie tejto práce sa bude ďalej uvažovať už len o elektrochemických ampérometrických senzorochoch.

1.2.3.1 Ampérometrické senzory

U ampérometrie dochádza k oxidácii a redukcii elektrolaktívnej látky na elektróde, na ktorú sa privádza konštantné napätie s ohľadom na druhú elektródu. Výsledné napätie sa meria pomocou oboch elektród (pracovnej a protielektróde) alebo trojelektródového usporiadania (pracovná, protielektróda, referenčná elektróda), čím sa kompenzuje pokles napätia prechádzajúceho prúdu. Faradayov zákon definuje prúd (I) ako:

$$I = z.F.[(dn).(dt)^{-1}] \quad (1.2.3.1.1)$$

kde $(dn).(dt)^{-1}$ je rýchlosť oxidácie alebo redukcii analytu na elektróde v mol.s^{-1} , n je látkové množstvo, t je čas, F je Faradayova konštanta, z je počet elektrónov prenesených medzi každou molekulou analytu a elektródou. Veľkosť prúdu medzi elektródami je teda závislá na koncentrácii analytu [15].

Pracovná elektróda (väčšinou zo zlata alebo platiny) má na citlivej strane pórovitý nános, ktorý umožňuje analytu cez difundovať až k povrchu elektródy. Tá sa správa správa ako katalyzátor redox dejov. Zmenou katalyzátoru a potenciálu je možné meniť selektivitu, ktorá môže byť v rádoch ppb až ppm (parts per billion/million). Výhodou týchto senzorov je, že nie sú citlivé na zmenu vzdušnej vlhkosti [7].

Za typické ampérometrické plynné senzory sa považujú membránové s kvapalným elektrolytom a solid-state senzory s tuhým elektrolytom [11].

Ampérometrický senzor sa skladá z elektródy a elektrolytu, ktorých zloženie ovplyvňuje výsledné analytické vlastnosti ako selektivitu a efektivitu. Elektrolyty môžu byť kvapalné alebo tuhé. Kvapalné fázy sú zadržované v polymérovej matici (napr. hydrogély) a oddelené od okolitého prostredia membránou, ktorá prepúšťa len molekuly plynu - Clarkov senzor. Tento typ je častý u biosenzorov, kde biochemicky aktívna látka na vonkajšom povrchu membrány je v kontakte s analyzovaným prostredím a sleduje sa úbytok kyslíku ako dôsledku ich chemickej reakcie. Existujú tu však problémy s vysychaním elektrolytu, ktorého rýchlosť závisí na: rozdiel v tlaku vodných pár vo vnútri senzoru, na použitej membráne (porézna, permeabilná, pokovená), alebo viskozite kvapalnej fázy, ktorá sa upravuje pridávaním vo vode rozpustných polymérov (vznik hydrogéllov) [11].

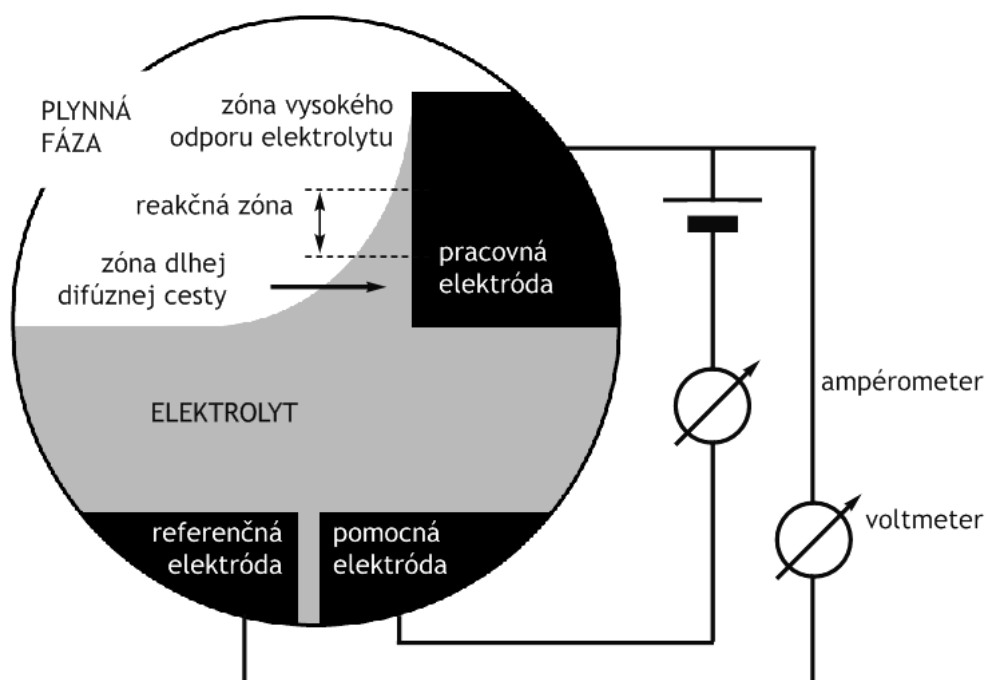
Kvôli problémom s vysychaním a snahou o miniaturizáciu sa vyvíjajú aj tuhé polymérne elektrolyty (SPE - solid polymer electrolytes). Tie obsahujú buď vodivý polymér, ktorý má záporné či kladné častice kovalentne naviazané priamo na reťazci (tzv. polyelectrolytes), alebo komplexné soli polymérov s iónovým komponentom. Oproti kvapalným majú nižšiu vodivosť [17].

U senzoroch je možné uvažovať o trojfázovom rozhraní, kedy k elektróde a elektrolytu sa pridá aj analyzované prostredie. Kontakt medzi týmito komponentami výrazne ovplyvňuje vlastnosti senzoru, pretože „elektrochemické reakcie, ktoré významne prispievajú k analytickému signálu, prebiehajú iba v určitej oblasti tohto rozhrania. Mimo nej je príspevok zanedbateľný - kvôli úbytku napätia na odpore elektrolytu má časť pracovnej elektródy nevhodný

potenciál a v dôsledku malého látkového toku prebieha elektródová reakcie na časti elektródy len obmedzene“ [11].

Citlivosť (C) senzoru teda nezávisí len na chemickej aktivite elektródy, ale na veľkosti obvodu (P) a plochy (A) tohoto trojfázového rozhrania [18]:

$$C = P^2 \cdot A^{-1} \quad (1.2.3.1.2)$$



Obr. 1.2.3: Schématické znázornenie trojfázového rozhrania v ampérometrickom senzore plyných látok [11]

1.3 Materiály pre SPE senzory

Pre každý senzor je dôležitá voľba podporného substrátu, na ktorý sa budú nanášať všetky ostatné materiály. Ten by mal byť preto po chemickej stránke inertný. Často používaným materiálom pre veľko- aj malo-produkciu je pálená keramika Al_2O_3 [15].

1.3.1 Polyméry

Vo výrobe senzorov sa používajú dva typy tlačových formulácií: *kompozitné*, ktoré kombinujú anorganické vodivé častice (napr. Ag, C, Al, Cu) s polymérmi; *organické* z vodivých polymérov [19].

Vodivosť kompozitných systémov závisí na typu, veľkosti a geometrickom tvare častíc, zmáčavosti v polymére a hlavne koncentrácii. Hranica „medzi vodivým a nevodivým materiálom závisí od úzkeho koncentračného intervalu, ktorého stred sa nazýva bodom perkolácie - tu sa vytvára spojitá sieť častíc plnidla a tým aj vodivé spojenie“ [19].

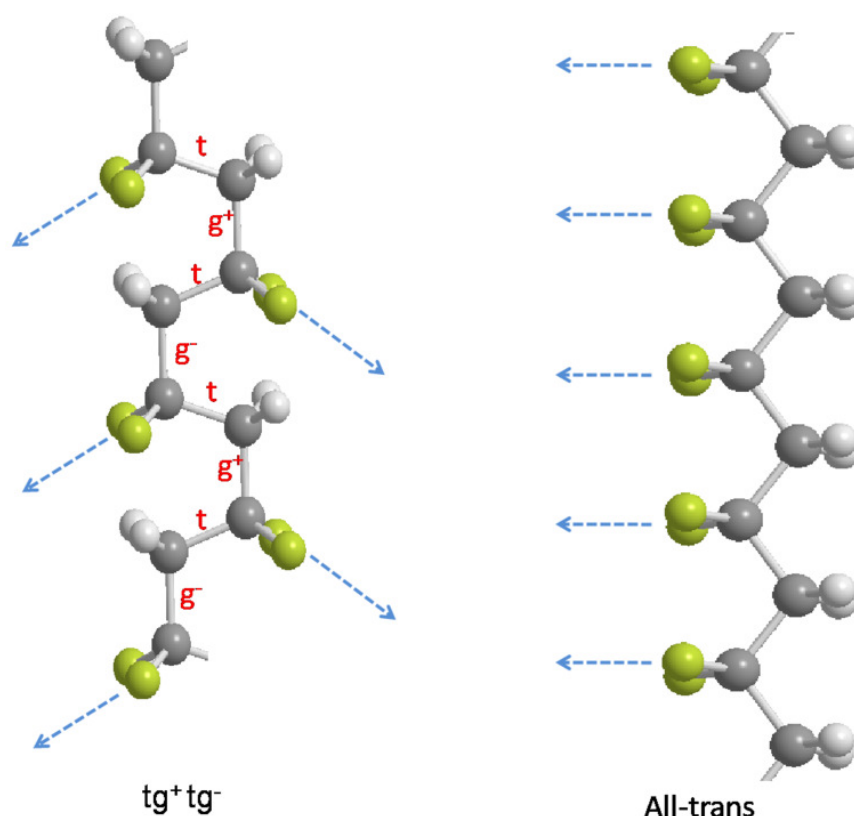
Polyméry sa v senzoroch využívajú dlhodobo, ale z počiatku boli považované iba za zložku vhodnú na zlepšenie mechanických vlastností. Výskumy s vodivými variantami dali vzniknúť ich novému využitiu - ako látky zlepšujúcej senzorickej vlastnosti pre svoje schopnosti prenášať elektrický náboj. Výhody senzorov z vodivých polymérov oproti iným technikám spočívajú v schopnosti vnímať aj malé zmeny v koncentrácii analytu a ich potenciále naďalej vylepšovať vlastnosti senzorov [3].

Vodivé polyméry obsahujú oproti iným polymérom konjugovaný systém chemických väzieb alebo atómy s výrazne vyššou elektronegativitou oproti uhlíku a vodíku, ako sú napr. halogeny [17].

Často používaný je napr. polyvinyliden fluorid (PVDF), ktorý patrí k semikryštalickým látkam obsahujúcich kryštalický a amorfný stav. Obsahuje, ale aj nemusí, aj stav pružný, resp. pryžový (vyskytujúci sa u makromolekulárnych

látkach - stav nad teplotou topenia, kedy sa uvoľnia väčšie kusy reťazca, ale ich vzájomné zapletenie im nedovoľuje voľný pohyb [20]). Využívaný je pre svoje pyro- a piezoelektrické vlastnosti a chemickú stabilitu (voči pôsobeniu väčšiny korozívnych látok ako sú napr. kyseliny, silné oxidanty) [21].

Monoméry tohto polyméru vykazujú silný elektrický moment kvôli obsahu elektronegatívnejších atómov fluoridu než sú atómy uhlíku a vodíku v molekule. Polymér môže dosahovať 5 rôznych konformácií, z ktorých býva najčastejšia α -fáza. Z elektrochemického hľadiska býva najžiadanejšia β -fáza pre svoj vyšší ferroelektrický efekt, ktorý dosahuje vďaka svojej vyššej polarite. Z počiatkovej α -fázy je možné previesť časť polyméru na β formu pomocou pôsobenia teplôt v oblasti 70-100°C a mechanického natáhovania. Dané fázy sa určujú podľa konformačných stavov: β - all-trans planárna zigzag štruktúra (tttt), α a δ - tg^+tg^- , γ a ϵ - $tttg^+tttg^-$, kde t značí trans a g gauche polohu [22].



Obr. 1.3.1: Ukážky α -fázy (vľavo) a β -fázy (pravo), kde biele atómy sú vodíky, tmavošedé sú uhlíky a žltozelené sú fluóry [23].

1.3.2 Aditíva k polymérom

Vodivé polyméry majú pre praktické aplikácie nedostatočnú vodivosť, preto sa musia dopovať vodivejšími látkami [24]. Špecifická kombinácia polyméru a aditív určuje senzorické vlastnosti ako selektivitu, priepustnosť a sorpciu analytov a termálnu a mechanickú stabilitu senzorov. U pevných aditív, kde záleží okrem koncentrácie aj na veľkosti a tvare častíc, je často kritická distribúcia častíc v zmesi s polymérom, ich adhézia na matricu a výskyt porúch [25].

Pre vytvorenie polymérnych elektrolytov sa využívajú kvapalné aditíva - rozpúšťadlá s vhodnými elektrochemickými vlastnosťami. Môžu byť však s nimi spojené problémy, ktoré skracujú životnosť senzorov: Vodné varianty prestávajú byť vplyvom oxidácie elektricky aktívne a výber z bezvodných rozpúšťadiel môže takisto predstavovať problém, napr. často využívaný „acetonitril je príliš prchavý (bod varu 81,6°C), DMSO zamrzá už pri 18,6°C a DMF je náročné udržať v dostatočne čistom stave, aby poskytoval citlivé ampérometrické merania.“ Problémy s odparovaním riešia rozpúšťadlá s nízkym tlakom pár a prakticky zanedbateľnú majú iontové kvapaliny [26].

1.3.2.1 Iónové kvapaliny

Iónové kvapaliny (IK) sú organické soli so slabo koordinovanými iónmi a bodom topenia pod 100°C. Používajú sa ako povrchovo aktívne látky či aditíva pre zvýšenie elektrochemického výkonu. V polymérnych systémoch sú zachytené kapilárnymi silami v póroch alebo vyplňujú medzery medzi polymérnymi reťazcami či zhlukmi. Ich vodivosť (bežne od 1 do 10 mS.cm⁻¹, niektoré aj nad 20 mS.cm⁻¹) je nižšia, než má napr. roztok anorganického chloridu sódného vo vode, H₂O je však tekutá iba v malých teplotných rozsahoch a patrí k prchavým látkam [25; 27].

IK sa vyznačujú týmito vlastnosťami: vysoká chemická a termálna stabilita, nehorľavosť, neprchlavosť (zanedbateľný tlak pár), netoxickosť, vysokú iónovú vodivosť a široká elektrochemická potenciálová diferenciacia (ktorá zodpovedá za elektrochemickú stabilitu voči oxidačným a redukčným dejom) [24; 25; 27; 28].

Vhodná IK sa volí podľa aplikácie, pretože kvapaliny s najvyššou elektrickou vodivosťou neoplývajú aj vysokou elektrochemickou stabilitou a naopak. Pre farebne senzibilizované solárne články sú využívané IK s najvyššími hodnotami vodivosti, naopak pre elektrolyty v batériach je dôležitá elektrochemická stabilita. Pre aplikácie ako superkondenzátory a senzory sú nutné obe vlastnosti, preto sa volí IK s kompromisnými parametrami [27].

Veľa uhlíkov je iba veľmi málo rozpustných v iónových zlúčeninách. Preto sa pri príprave polymérneho elektrolytu pridávajú aj ďalšie rozpúšťadlá, s ktorými sa ale už v koncovom produkte nepočíta. Ich zbytkový obsah ale môže prispievať k vyššej vodivosti iónov [29, 30].

1.3.4 Kovy

Na niektoré elektródy a ich kontakty je možné využiť kovy. Podľa Beketovej rady, ktorá udáva elektródový potenciál vzt'ažný ku vodíkovej elektróde, je možné predpokladať ich redox potenciál. Kladný štandardizovaný potenciál majú ušľachtilé kovy a sú využívané ako oxidačné katalyzátory. Patria k nim hlavne zlato, platina, meď [31].

1.3.5 Uhlíkové pasty

Uhlíkové pasty sú pre senzory zaujímavé svojou nízkou cenou (oproti kovom), nízkym kludovým elektrickým prúdom a veľkou elektrochemickou potenciálovou diferenciou. Ich zloženie pozostáva z grafitových častíc, polymérnych plnív a aditív na zlepšenie tlačových vlastností, disperzie a adhézie. Presné zloženie podlieha výrobnému tajomstvu predávajúceho. „Rozdiely v zložení (typ, veľkosť a podiel grafitových častíc) a rôzne postupy pri tlači a sušení pasty“ môžu silne ovplyvňovať výsledné elektrochemické vlastnosti senzoru [32].

1.4 Technológie výroby

Pre prenos (depozíciu) elektricky vodivých vrstiev na senzor sa používajú rôzne techniky či ich kombinácie, ktoré boli vyvinuté pre rôzne materiály a typy senzorov. Môžu sa rozdeľovať podľa výšky prenesenej vrstvy na „tenkovrstvé“ (thin-film) pre veľmi tenké nánosy od rozmeru jednej molekuly (monomolekulové) a „tlstovrstvé“ (thick-film) pre oblasti v rádoch mikrometrov. Nasleduje zoznam používaných techník so stručným popisom.

Naparovacie prebieha vo vákuu a vysokých teplotách a výška filmu závisí na dobe odparovania. Vysoká teplota sa dosahuje elektrickým výbojom alebo elektrónovým delom. Jednou z variant je depozícia monoméru ako povrchovo aktívnej látky na substrát nasledovaná depozíciou polyméru (Langmuir-Blodgett technika) - vzniká tak monomolekulárna vrstva polyméru [33].

Depozícia môže prebiehať aj v prítomnosti elektrického poľa, kedy je nutné mať vodivý substrát a výška preneseného filmu sa kontroluje sledovaním celkového preneseného náboja. Samostatnou kategóriou je elektrolyzná technika layer-by-layer (LBL), kde výška vrstvy závisí od počtu ponorení do elektrolytu. Substrát sa ponára do polymérneho aniónového a polymérneho kationového roztoku, čím je možné vytvoriť kompozitné filmy [34].

Pri nanášacích (coating) technikách je rozpustený polymér buď ako lázeň, alebo sa kvantuje v malých množstvách. U dip-coatingu sa substrát, ktorý môže byť predtým povrchovo upravený, ponorí do polyméru, kedy je výška nánosu kontrolovaná dobou namáčania. Pri kvantovacej technike (drop-coating) sa rozpustený polymér kvapne na substrát, avšak aj napriek rovnakým objemom kvapky neuniformná vrstva. Preto existuje varianta s rotujúcim substrátom okolo svojej stredovej osi, čím sa kvapka rozprestrie do rovnomernej vrstvy (spin-coating) [9; 35; 36].

Pri niektorých technikách siet'ovanie polymérneho filmu vzniká až po depozícií monomérov a oxidovaných roztokov či koloidných suspenzií na substrát, alebo sa pomocou elektrického napätia tvoria vzorované polymérne vrstvy [9; 37].

Vo vývoji je aj technológia nasprejovania tenkých vrstiev, ktorá umožňuje depozíciu aj veľkých plôch v porovnaní s drop- a dip-coatingom [38].

Pre depozíciu len definovaných miest na substráte je možné prekryť substrát najprv maskou, alebo zvoliť fotolitografické a tlačové techniky.

1.4.1 Fotolitografia

Fotolitografia je rozšírená vo výrobe elektroniky a predchádzajúce techniky môže dopĺňať. Vodivá vrstva (napr. meď) na substráte je totiž už deponovaná niektorou z vyššie spomínaných techník. Jej aplikácia spočíva vo vytvorení grafického motívu (elektrického obvodu) odleptaním nechcených miest vodivého filmu. Pred leptaním sú miesta, ktoré majú ostať, chránené rezistom. Ten je aplikovaný celoplošne a potom exponovaný cez filmovú predlohu a vyvolaný. Po leptaní kyselinou sa odstráni aj rezist a zostane len substrát s vodivou vrstvou. Rezist sa môže aplikovať aj parciálne, vtedy sa vynechajú kroky s exponovaním a vyvolávaním [39].

Podobne pracuje aj „lift-off“ technika. Najprv sa naniesie fotorezist a fotolitografickým procesom sa vytvorí grafický motív. Na celú plochu substrátu sa potom naniesie vodivá vrstva, ktorá tak prekryje fotorezist aj čisté miesta, z ktorých bol fotorezist odstránený fotolitografiou. Zbytkový fotorezist aj s vrstvou na jeho povrchu sa následne odstráni rozpúšťadlom a na senzore zostane len kovová vrstva aplikovaná priamo na substrát [40].

Sú dva spôsoby nanášania pomocou „lift-off“ techniky. Prvý, jednoduchší, môže mať problémy s odstraňovaním zbytkov nanášaného materiálu, ktorý sa prichytil na kontúry fotorezistu (vid' obr. 1.4.1 vľavo). Tento neduh rieši dvojvrstvová varianta, ktorá okrem štandardného fotorezistu obsahuje aj špeciálny rozpustný polymér, vďaka ktorému je možné fotorezist podleptať (obr. 1.4.1 vpravo) [40].



Obr. 1.4.1: Jednovrstvová varianta (vľavo) a dvojrvtvová (vpravo) „lift-off“ techniky [40].

1.4.2 Tlačové techniky

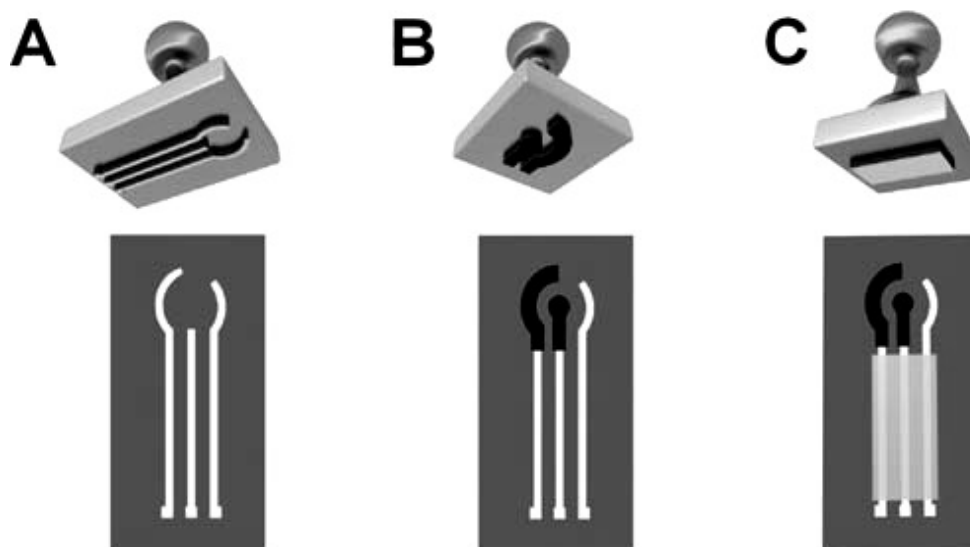
Výhodou tlačových techník je okrem rýchlosti produkcie aj absencia zložitých prvkov ako sú vákuové komory.

Ink-jet je považovaný za lacnú a univerzálnu variantu k predchádzajúcim technikám. Jeho nevýhoda tkvie v udržiavaní stálych podmienok (napr. viskozita), aby sa zabránilo ucpaniu trysiek, cez ktoré putuje rozpustený polymér [41].

Pre tlačenu elektroniku sa využíva aj flexotlač (tlač z vyvýšených miest na forme) a hĺbkotlač (zo zahĺbených miest). Kvôli vyššej produkčnej rýchlosti sú pre väčšie produkcie výhodnejšie ako ink-jet, ale obstarávacie náklady techniky sú vyššie. Taktiež je nutné pripočítat' ku každej zákazke s novým tlačovými podkladmi vyššie vstupy kvôli vyhotoveniu nových tlačových foriem a určitú časť substrátov a farieb rezervovať pre tlačové skúšky po zapnutí tlačového stroja. Tieto techniky pracujú sa princípe rotujúcich valcov - formovom a tlakovom, medzi ktorými substrát prijme v nipe farbu z formy [19].

K tlači sensorov je možné využiť aj kníhtlač, pri ktorej sa využíva forma s vyvýšenými tlačovými miestami. Vodivé materiály môžu byť v podobe veľmi hustej farby alebo ako vrstva nanosená na tenkú fóliu. Prenosová fólia je pri tlači medzi formou a vodivou vrstvou, ktorá sa tlakom a prípadne aj vysokou teplotou

oddeli v tlačových miestach od fólie a preniesie sa na substrát [42, 43]. V anglickej literatúre sa označujú tieto techniky ako „stamping“.



Obr. 1.4.2: Návrh tlače senzoru pomocou kníhtlače a vodivých farieb [44].

1.4.2.1 Sieťotlač a šablónová tlač

Ďalšia technika „sieťotlač“ sa bežne využíva vo veľkoprodukcii lacných elektrochemických senzorov s vysokou reprodukovateľnosťou produkcie“ [32]. Spočíva v pretláčaní rozpustenej farby pomocou stierky cez voľné oká sieťoviny, ktoré nie sú vykryté maskou (vytvrdená emulzia, film). Výška nánosu sa pohybuje rádovo v od desiatok nanometrov až stoviek mikrometrov [45], čím predstihuje flexo- aj hĺbkotlač [19].

Varianta k sieťotlači, s ktorou je možné sa stretnúť pri tlačenej elektronike, je použitie iba šablóny s vyrezaným otvorom namiesto sieťky. Tu sa jedná ale o kontaktnú techniku (narozdiel od sieťotlače), kedy k definovaniu okrajov tlačeného motívu a zabráneniu podtekaniu je potrebné, aby sa všetky okraje výrezu dotýkali substrátu. Výška prenesenej vrstvy záleží hlavne od výšky („tloušťky“) danej šablóny a vlastností tlačovej farby.

V siet'otlačí je nutné si zvolit' základné parametre (rozlíšenie sita, druh siet'oviny, jej ovrstvenie, stierka) a tlačové parametre (odtrh - výškový rozdiel medzi sitom a substrátom; tlak stierky, uhol stierky voči situ, rýchlosť stierky).

Výška nánosu záleží od viskozity pasty, rozlíšenia sita (veľkosť ôk), stierky (tvrdosti, profilu a jej rýchlosti a uhlu voči situ), veľkosť odtrhu (vzdialenosť medzi sitom a substrátom) a stupňu napnutia siet'oviny. Menšie rozlíšenie sita dovoľuje vďaka väčším okám preniesť viac farby. Stierky môžu mať pravouhlý profil hrany (ostrá tlač), skosený (prispôsobenie sa povrchu), zaoblený (väčší prenos). Rozdeľujú sa aj podľa tvrdosti: tvrdé (80 Shore A a viac), stredné (70-80 Shore A) a mäkké (55-70 Shore A, prispôsobenie sa povrchu a väčší prenos). Viskóznejšie farby potrebujú na prenos viac času - čo znamená nižšiu rýchlosť stierky a predtierky. Ostrejší uhol stierky voči situ taktiež prenáša viac pasty [19; 45]

Dôležité je dávať si pozor na zloženie farby, pretože bobtnanie stierky vplyvom rozpúšťadiel spôsobuje nerovnomerné stieranie pasty zo sita a môže sa prejaviť aj pruhovaním tlače [19].

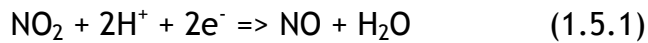
1.5 Analyt

NO_x senzory sú skratkou pre plyny NO a NO_2 (s bodom varu $21,4^\circ\text{C}$). NO je bezfarebný radikál, ktorý na vzduchu rýchlo zoxiduje na červenohnedý NO_2 . Zápach je vnímateľný od koncentrácie 0,1-0,4 ppm v ovzduší a má toxické účinky (napr. zmeny pľúcnych funkcií, zníženie imunity). Z environmentálneho hľadiska sú spolu s SO_x plynmi zodpovedné za kyslé dažde (reakciou NO_2 s OH^+ iónmi vzniká HNO_3) [46].

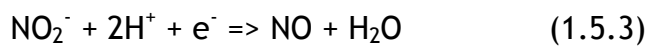
V priemysle sa používajú vo výrobe kyseliny dusičnej, výbušnín či ako oxidačné látky v raketových pohonoch a inhibítory polymerizácie v akrylátoch. Do ovzdušia sa ako škodliviny dostávajú napr. pri lesných požiaroch, fajčení cigariet, no najmä zo spaľovania fosílnych palív (elektrárne, doprava) [46]. Senzory by preto mali byť schopné pracovať pri zvýšených teplotách a v prítomnosti agresívnych plynov. Pokiaľ sa však uvažuje o monitorovaní na otvorených priestranstvách, odolnosť voči

teplote už nie je podstatná, ale pozornosť sa presúva na vysokú citlivosť, aby bolo možné detektovať aj nízke koncentrácie už pri 10 ppb [10].

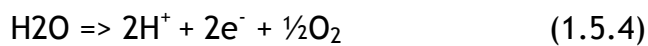
Všeobecne sa uvažuje o reakcii NO₂ na pracovnej elektróde ako o redukcii za vytvorenia NO a H₂O v jednom [47, 48]:



alebo v dvoch krokoch [48]:



Prípadne ešte komplikovanou o prítomnosť vzdušnej vlhkosti na pomocnej elektróde (anóde) [18, 48]:



A celková reakcia prebiehajúca v senzore [48]:



5. Skratky

a.u. - arbitrary units

cps - counts per seconds (jednotka intenzity)

DMF - Dimetylformamid

DMSO - Dimetyl sulfoxid

F_ - skratka tlačenej formulácie + číslo

FTIR - Fourier transform infrared (spectroscopy)

GC-MS - Gas Chromatography - Mass Spectroscopy

IK - iónové kvapaliny

Lab. teplota - laboratórna teplota

LBL - layer-by-layer

PE - polyetylén

PP - polypropylén

ppb - parts per billion (počet častíc na jednu miliardu)

ppm - parts per million (počet častíc na jeden milión)

PVC - polyvinylchlorid

PVDF - polyvinyliden fluorid

R_ - skratka rozpúšťadla + číslo (vid' tab. 2.1)

rpm - rotates per minute (otáčky za minútu)

SPE - solid polymer electrolytes (tuhé polymérne elektrolyty)

TGA - termogravimetrická analýza

XRD - X-ray Diffraction (rentgenová difrakcia)

ZČU - Západočeská Univerzita v Plzni

6. Literatúra

[1] Galan-Vidal, C.; et al. *Chemical sensors, biosensors and thick-film technology*. Trends Anal. Chem., 14 (1995), 225.

[2] *Organic electronics will transform the way society interacts with new technology*. Phys.org [online]. Dostupné z: <http://phys.org/news/2013-04-electronics-society-interacts-technology.html>

[3] Rahman, A.; Kumar, P.; Park, D.-S.; Shim, Y.-B.; *Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers*. Sensors, 2008, 8, 118-141.

[4] Lang, T.; et al. *Surface Plasmon Resonance Sensor for Dissolved and Gaseous Carbon Dioxide*. Anal. Chem., 2012, 84 (21), pp 9085-9088. DOI: 10.1021/ac301673n

5] Krofta a kolektiv: *Návody pro laboratorní cvičení z Analytické chemie II*. VŠCHT, Praha 2001. Dostupné z: www.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf

[6] *Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS)*. Smithsdetection.com [online]. Dostupné z: http://www.smithsdetection.com/GC_MS.php

[7] James, D.; et al. *Chemical Sensors for Electronic Nose Systems*. Microchim. Acta 149, 1-17 (2005). DOI: 10.1007/s00604-004-0291-6

[8] Cartwell, R. W. *Chemical sensors*, Oxford University Press, 1997.

[9] Hua Bai; Gaoquan Shi. *Gas Sensors Based on Conducting Polymers*. Sensors. 2007, 7(3), 267-307; DOI:10.3390/s7030267

[10] Aswal, D. K.; Gupta, S. K. *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors*. Nova Publishers, 2007. ISBN 1600215149. Dostupné z: <http://books.google.cz/books?id=bMRubqYylHgC>

[11] Barek, J. *Možnosti inovací v elektroanalytické chemii*. Praha, 2006.

[12] *Principles of Gas Detection*. Honeywellanalytics.com [online]. Dostupné z: <http://www.honeywellanalytics.com/en-GB/gasdetection/principles/Pages/gasprinciples.aspx>

[13] MacKenzie-Wood, P. *Detection of Gases*. In 74. Mining and Quarrying, Armstrong, James R., Menon, Raji, Editor, Encyclopedia of Occupational Health and Safety, Jeanne Mager Stellman, Editor-in-Chief. International Labor Organization, Geneva. 2011. Dostupné z: <http://www.ilo.org/oshenc/part-xi/mining-and-quarrying/item/608-detection-of-gases>

[14] Kadlec, K. *Katalytické senzory a jejich aplikace v analýze plynů*. VŠCHT Praha, 2011. Dostupné z: http://tresen.vscht.cz/ufmt/cs/component/joomdoc/doc_download/612-katalsenzory.html

[15] Alvarez-Icaza, M.; Bilitewski, U. *Anal. Chem.*, 65 (1993), p. 525A
<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00059a001>

[16] Kassanos, P; et al. *Impedometric analysis and characterization in the development of an hCG β biosensor*. In: 4th IEEE/EMBS International Summer School and Symposium on Medical Devices and Biosensors, 2007: ISSS-MDBS 2007. (pp. 94 - 97). IEEE: Piscataway, US. <http://dx.doi.org/10.1109/ISSMDBS.2007.4338301>

[17] Alber, K.S.; et al. *Solid-state Amperometric Sensors for Gas Phase Analytes: A Review of Recent Advances*. *Electroanalysis*. 1997, 9, No 2.

[18] Opekar, F. *An amperometric solid-state sensor for nitrogen dioxide based on a solid polymer electrolyte*. *Electroanalysis* 4, 133-138, (1992), DOI: 10.1002/elan.1140040202

[19] Kaplanová, M. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2010. ISBN 978-80-254-4230-2

[20] *Rubbery and liquid phases*. vssd.nl [online]. Dostupné z: <http://mail.vssd.nl/hlf/m028ch05.pdf>

- [21] Dongliang Wang, Li, K.; Teo, W.K. *Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes*. *Journal of Membrane Science* 163, (1999), 211-220.
- [22] Salimi, A; Yousefi A.-A. *FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films*. *Polymer Testing*. 22, (2003), 699-704.
- [23] *PVDF conformations*. [online]. Dostupné z: <http://bit.ly/11i6Uxt>
- [24] Jeyapandian, M.; Lavina, S.; Thayumanasundaram S., Ohno, H.; Negro, E., Di Noto, V. *New hybrid inorganic-organic polymer electrolytes based on Zr(O(CH₂)₃CH₃)₄, glycerol and EMIm-TFSI ionic liquid*. *Journal of Power Sources*, Volume 195, Issue 1, 1 January 2010, Pages 341-353.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.088>
- [25] Friess, K.; et al. *High ionic liquid content polymeric gel membranes: Correlation of membrane structure with gas and vapour transport properties*. *Journal of Membrane Science* 415-416 (2012) 801-809 .
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.072>
- [26] Xiong, S.-Q; et al. *Toward Membrane-Free Amperometric Gas Sensors: An Ionic Liquid-Nanoparticle Composite Approach*. *J. Phys. Chem C*. 2011, 115 (35), 17471-17478. DOI: 10.1021/jp204309b
- [27] *Ionic Liquids for Electrochemical Applications*. Aldrich ChemFiles 2005, 5.6, 10. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/ionic-liquids-for1.html>
- [28] Rogers, R.D.; Seddon, K.R.; Volkov, S. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids Nano Science Series*. Kluwer Academic Publishers (2002). ISBN: 978-1-4020-1137-5 (Print) 978-94-010-0127-4 (Online)
- [29] Trulove, C.; Mantz, R. A. *Ionic Liquids in Synthesis*, Chapter 3.6: *Electrochemical Properties of Ionic Liquids*, (P. Wasserscheid, T. Welton eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

- [30] Dyson, P. J.; Geldbach T. J. *Applications of Ionic Liquids in Synthesis and Catalysis*. The Electrochemical Society *Interface*. Spring 2007 Dostupné z: http://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr07/spr07_p50.pdf
- [31] Wang, Ch.; et al. *Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors*. *Sensors* (Basel). 2010; 10(3), 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088
- [32] Wang, J.; et al. *Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks*. *Electrochimica Acta*, Volume 43, Issue 23, 30 July 1998, Pages 3459-3465. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00092-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00092-9)
- [33] Netzer, L.; Iscovici, R.; Sagiv, J. Adsorbed monolayers versus Langmuir-Blodgett monolayers—Why and how? I: From monolayer to multilayer, by adsorption. *Thin Solid Films*. Volume 99, Issues 1-3, 14 January 1983, Pages 235-241. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90386-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(83)90386-3)
- [34] Wei Chen; McCarthy, T.J. *Layer-by-Layer Deposition: A Tool for Polymer Surface Modification*. *Macromolecules*, 1997, 30 (1), pp 78-86, DOI: 10.1021/ma961096d
- [35] Prasad, G.K.; et al. *Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline*. *Sens. Actuators B*. 2005, 106, 626-631.
- [36] Tongpool, R.; Yoriya, S. *Kinetics of nitrogen dioxide exposure in lead phthalocyanine sensors*. *Thin Solid Films* 2005, 477, 148-152.
- [37] Li, G.F.; Martinez, C.; Semancik, S. Controlled electrophoretic patterning of polyaniline from a colloidal suspension. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4903-4909.
- [38] *High performance semiconductor spray paint could be a game changer for organic electronics*. *Phys.org* [online]. Dostupné z: <http://phys.org/news/2013-04-high-semiconductor-game-changer-electronics.html>
- [39] *Photolithography*. *Gatech.edu* [online]. Dostupné z: <http://www.ece.gatech.edu/research/labs/vc/theory/photolith.html>

- [40] *Lift-off*. Stanford.edu [online]. Dostupné z:
<https://snf.stanford.edu/SNF/processes/process-modules/photolithography/lift-off-lol-procedures/liftoff>
- [41] Loffredo, F.; et al. *Gas Sensor Devices Obtained by Ink-jet Printing of Polyaniline Suspensions*. *Macromol. Symp.* 2007, 247, 357-363.
DOI: 10.1002/masy.200750141
- [42] Song, J.; et al. *A general method for transferring graphene onto soft surfaces*. *Nature Nanotechnology*. 2013-4-28, vol. 8, issue 5, 356-362.
DOI: 10.1038/nnano.2013.63
- [43] Hodgson, A.W.E.; Pletcher, D.; Sotiropoulos, S. *Sens. Actuators B.* 50, (1998), 181.
- [44] Windmiller, J.R; et al. *Stamp transfer electrodes for electrochemical sensing on non-planar and oversized surfaces*. *Analyst*, 2012, 137, 1570.
DOI: 10.1039/c2an35041f
- [45] Guidi, V.; et al. *Gas sensing through thick film technology*. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 84, (2002), 72-77.
- [46] *Emergency and Continuous Exposure Guidance Levels for Selected Submarine Contaminants*. Washington, DC: The National Academies Press, 2007.
http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=11170&page=223
- [47] Sedlak, J.M.; Blurton, K.F. *The electrochemical reaction of carbon monoxide, nitric oxide, and nitrogen dioxide at gold electrode*. *J. Electrochem. Soc.* 123, (1976), 1476–1478.
- [48] Hrnčířová, P.; et al. *An amperometric solid-state NO₂ sensor with a solid polymer electrolyte and a reticulated vitreous carbon indicator electrode*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 69, 199-204 (2000). DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00540-2
- [49] Lin, H.-W.; et al. *The rheological behaviors of screen-printing pastes*. *Journal of materials processing technology.* 197, (2008), 284-291.
DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.06.067

[50] Bormashenko, Ye.; et al. *Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation*. Polymer Testing, 23, (2004), 791-796.

[51] Maréchal, Y. *The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data*. Journal of Molecular Structure. 1004, (2011), 146-155.

[52] Achaby M. E.; et al. *Coated multi-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposite films*. Society of Plastic Engineers, 2012.

DOI: 10.2417/spepro.004342