

Obsah

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	3
2.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	3
2.2 POUŽITÉ ZARIADENIA	5
2.2.1 Váženie, mechanické operácie	5
2.2.2 Tlač a sušenie	5
2.2.3 Aparatúra pre senzorické testy	5
2.2.4 Ďalšie aparatúry	6
2.3 POSTUP	8
2.3.1 Príprava tlačovej formulácie	8
2.3.1.3 Vplyv spôsobu mierania a rôznych parametrov	9
2.3.1.3 Vplyv teploty miešania	10
2.3.2 Príprava sita	11
2.3.2.1 Výber ovrstvovacej emulzie	11
2.3.2.2 Ovrstvenie sita	11
2.3.2.3 Príprava šablóny pre šablónovú tlač	12
2.3.3 Príprava substrátov	12
2.3.4 Výber stierky	13
2.3.5 Tlač polymérnej vrstvy	13
2.3.5.1 Šablónová tlač	15
2.3.6 Sušenie polymérnej vrstvy	15
2.3.7 Tlač uhlíkovej elektródy	16
2.3.8 Uchytenie substrátov v tlačovom stroji	18
3 VÝSLEDKY	19
3.1 VPLYV TEPLoty MIEŠANIA	19
3.1 ROZPUSTNOSŤ POLYMÉRU V ROZPÚŠŤADLÁCH	20
3.2.1 Zhodnotenie alternatívnych variánt polymérov	22
3.3 CHEMICKÁ ODOLNOSŤ STIEROK	22
3.4 ODOLNOSŤ EMULZII A KAPILÁRNYCH FILMOV	24
3.4.1 Odolnosť alternatívnych spôsobov vykrytia sita	25
3.5 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI	26
3.6 OPTICKÉ ZHODNOTENIE VPLYVU SUŠENIA NA VRSTVY ELEKTROLYTU	30
3.7 TGA ANALÝZA TLAČOVÝCH FORMULÁCIÍ	37
3.8 FTIR ANALÝZA VRSTIEV PRE RÔZNE REŽIMY SUŠIACEHO PROCESU	37
3.9 XRD ANALÝZA VRSTIEV PRE RÔZNE REŽIMY SUŠIACEHO PROCESU	41
3.10 VPLYV REŽIMU SUŠIACEHO PROCESU NA VÝŠKU VRSTVY ELEKTROLYTU	42

3.11 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI ELEKTROLYTU - IMPEDANCIA	43
3.12 SENZORICKÉ VLASTNOSTI.....	45
4. ZÁVER	48
5. SKRATKY	50
6. LITERATÚRA	51

2 Experimentálna časť

2.1 Použité materiály

PVDF je v práškovej forme s molekulovou hmotnosťou 534 000. Testy prebehli aj s PVDF o nižšej molekulovej hmotnosti (180 000) v podobe granúl, ktorá sa vybrala kvôli dvojnásobne nižšej cene. Pokusy boli aj s práškovou formou PVC, ktorý kvôli obsahu chloridu tiež patrí k vodivým polymérom. Všetky od firmy Sigma Aldrich.

Pre dopovanie polyméru bola použitá fluórovaná hydrofóbná IK s vysokým bodom varu (nad 200 °C).

Ako vhodná uhlíková pasta bola zvolená carbon graphite ink of firmy Gwent Group obsahujúca uhlíkové nanočastice.

Použitý substrát je vyrobený z pálenej keramiky a bol dodávaný už s vopred nanesenými platinovými elektródami pomocou „lift-off“ techniky. Testy prebiehali aj na biaxiálne orientovanej polyesterovej fólii Melinex ST 504 od firmy DuPont, ktorá vykazovala dostatočnú chemickú odolnosť voči používaným chemikáliám a aj termálnu stabilitu (max. teplota, ktorej boli substráty vystavené, bola 152 °C). Pre niektoré analýzy polymérneho elektrolytu bol použitý aj povrchovo upravený hliník s vysokým leskom, ktorý umožňoval odraz veľkého množstva žiarenia, čo je výhodné napr. pri FT-IR spektroskopii.

Pri príprave formulácie sa využívali sklenené liekovky s plastovými uzávermi, teflónové magnetické miešadlá, kovové špachtle pre ručné mechanické operácie (na práškový polymér) a plastové injekčné striekačky s kovovým hrotom. Na vzduchotesné uzatvorenie bol použitý Parafilm M.

K čisteniu počas práce bol využívaný acetón, etanol, isopropyl alkohol a destilovaná voda. Rozpúšťadla s iným využitím sú označené v nasledujúcej tabuľke:

Tab. 2.1: Označenie rozpúšťadiel v ďalšom texte.

Rozpúšťadlo	Označenie	Rozpúšťadlo	Označenie
Aceton	R1	Acetophenon	R5
DMSO	R2	$C_4H_6O_2$	R6
DMF	R3	C_5H_9NO	R7
Cyklohexanon	R4	$C_6H_{12}N_2O$	R8

Využívané rozpúšťadlá sú väčšinou veľmi polárne kvapaliny, ako protické tak aj aprotické, čo kladlo veľký nárok na chemickú odolnosť pri výbere ovrstvovacej emulzie na sito. Testy odolnosti prebiehali na emulziách Dirasol 915, KIWO Azocol z 160HV a KIWO Azocol z 175 Gold, na kapilárnych filmoch od firmy Murakami i KIWO. Pri testovaní odolnosti ovrstvovacích emulzií boli taktiež testované aj prípravky na zvýšenie odolnosti pripravených šablón, tzv. hardenery.

Sieťovina bola v rámoch napnutá vo firme Finish Dašice. Boli použité sieťoviny 18vl.cm^{-1} až 110vl.cm^{-1} . Filmové pozitívy pre vysvietenie tlačového motívu boli taktiež pripravované u externého dodávateľa.

K tlači elektrolytu boli využité tuhé stierky z PET a teflónových dosiek. Pre uhlíkovú pastu sa používala stredne tuhá pryžová stierka Sericol s tvrdosťou 75 Shore A.

2.2 Použité zariadenia

2.2.1 Váženie, mechanické operácie

Pri namiešavaní formulácii sa využili analytické váhy KERN ABT 220-4M (s citlivosťou $1 \cdot 10^{-4}$ g a reprodučibilitou $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ g) a magnetická miešačka IKA RTC Basic s tepelným telesom zo zliatiny hliníka do 310°C a rýchlosťou otáčok od 50 do 1200 otáčok.min⁻¹ (rpm).

Na prípravu sita sa použil kontaktný kopírovací stôl, k osvitú použitá UV lampa s výkonom ~ 50 mJ.cm⁻² za minútu (zmerané v úrovni výšky kontaktného stola pomocou UV integrátora pracujúcom v spektrálnom rozsahu 250-410nm).

2.2.2 Tlač a sušenie

Stolný sieťotlačový poloautomat (manuálne nakladanie) pre plochú tlač S-200 HF a vákuovým stolom. Pohon je zaistený pneumatickým mechanizmom pri pracovnom tlaku 0,6MPa, rýchlosť je riešená škrtiacimi mechanizmami a riadiaca jednotka umožňuje nastaviť automatický cyklus alebo manuálny pomocou nožnej spúšte. Stroj umožňuje plynule meniť prítlak stierky a predtierky, ich rýchlosť a uhol stierky. Sito sa pohybuje vertikálne, čím umožňuje po zámene sita za šablónu aj šablónovú tlač.

Sušenie vzorkov po tisku prebiehalo v sušiarňi Memmert s prirodzenou ventiláciou a digitálnym regulátorom s maximálnou možnou teplotou 220°C.

2.2.3 Aparatúra pre senzorické testy

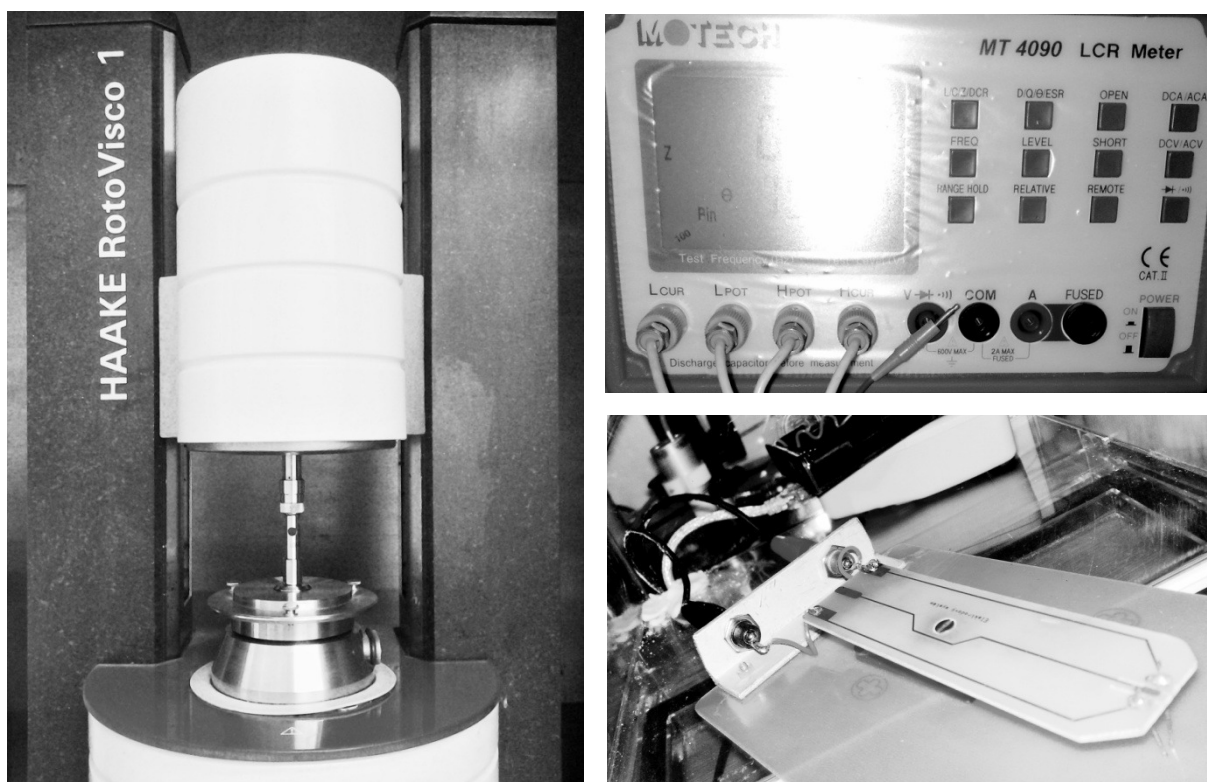
Testovanie prebiehalo v komore, do ktorej sa vháňa z plynovej bomby plynná zmes NO₂ a syntetického vzduchu, ktorá bola pripravená miešaním analytu s čisteným vzduchom. Prívod vzduchu zaisťujú dve počítačovo kontrolované jednotky od firmy Sierra Instruments. Senzor sa vkladá do komory prekrytý poréznou celulózou

membránou a testuje sa v laboratórnych podmienkach (25°C, 40% r.v.v.). Potenciostatický obvod je založený na zosilovačoch OPA2344 od firmy Texas Instruments a signál je odčítaný na meracej jednotke Keithley 2636. Merania prebiehali na ZČU.

2.2.4 Ďalšie aparátúry

Reologické charakteristiky tlačových formuácií boli merané na reoviskozimetri HAAKE RotoVisco 1, ktorý bol použitý na stanovenie tokových a viskozitných kriviek, tixotropie a repexie či vďaka temperačnej jednotke aj tepelné závislosti. Na ovládanie slúži software HAAKE RheoWIN 3.

Elektrické vlastnosti boli merané prenosným multimetrom U-NIT (schopný merať elektrický prúd, napätie, odpor) a RCL mostíkom Motech MT 4090 LCR Meter.



Obr. 2.2.4: Vľavo reoviskozimeter. Vpravo aparátúra na meranie impedancie.

Pre získanie mikroskopických snímok povrchu výtlačkov bol použitý okrem optického aj elektrónový mikroskop Phenom proX desktop SEM s 20-45.000 násobným priblížením a rozsahom napätia 5-15kV.

Pre FTIR analýzu bol použitý Nicolet Avatar s Michelsonovým interferometrom a KBr deličom.

Profilometria prebiehla externe na prístroji Dektak XT.

XRD analýza bola prevedená na rentgenovom difraktometre Ultima IV.

2.3 Postup

2.3.1 Príprava tlačovej formulácie

Typ polyméru a iontovej kvapaliny a pomer medzi nimi bol daný už predchádzajúcimi výskumami, na ktoré táto práca naväzuje. Tlačovú formuláciu bolo nutné upraviť tak, aby ňou bolo možné tlačiť sieťotlačovou technikou. Pre úpravu jej aplikačných boli využité rozpúšťadlá z tab. 2.1 (R8 v neskoršom štádiu práce), u ktorých sa skúmala schopnosť solvatovať daný polymér a udržať formuláciu v tekutom stave dlhodobo po príprave i v priebehu tlače.

Pomer rozpúšťadla k polyméru a iónovej kvapaliny bol upravovaný podľa žiadanej tekutosti a vzhľadom k stabilite formulácie z pohľadu tvorby gélu, ktorý je považovaný za negatívny. Pre sieťotlač sa používajú obecné viskóznejšie formulácie oproti napr. flexotlači. Príliš málo rozpúšťadla ale znižovalo dobu aplikovateľnosti pri tlači či životnosť v uzavretej nádobe. Preto bolo nutné zvoliť kompromis medzi reologickými vlastnosťami pre tlač a schopnosťou formulácie nevytvárať gél. Postupovalo sa od väčšieho obsahu rozpúšťadla vo formulácii k čo najnižšiemu, pokiaľ ešte bola formulácia odolná voči zgélovateniu. To sa mohlo prejaviť už po pár minútach, hodinách, dňoch či týždňoch od miešania v uzavretej nádobe. Počas pozorovania stavu formulácie v uzavretých nádobách priebežne prebiehali aj testy pri tlači, aby sa skontrolovala aj doba aplikovateľnosti na site.

Navážovanie látok prebiehalo na analytických váhach. Boli testované dva postupy: Nасыpanie najprv polyméru a potom iónovej kvapaliny a rozpúšťadiel alebo pridanie polyméru až na konci. Boli testované aj kombinácie viacerých rozpúšťadiel v jednej formulácii. Spočiatku sa pripravovali malé množstvá tlačových formulácií (~3g), neskôr u formulácií s vhodnými vlastnosťami dvojnásobné navážky. Dané množstvo predstavuje riziko, pretože chyba v rádoch stotín gramu v navážke jednej ingrediencie môže znamenať zmenu pomerov medzi látkami vo formulácii, preto sa presnosť pri navážke musela pohybovať na desiat' tisíciny gramu.

Dôraz na takúto presnosť pri navažovaní bol zložitejší najmä pri polyméru, ktorý bol v práškovej či granulovej podobe. Preto sa väčšinou nestanovovali navážky s presnou celkovou hmotnosťou (napr. pripraví sa 5g formulácie), ale pre zjednodušenie a urýchlenie bola celková hmotnosť formulácie závislá na navážke prvej látky. Podľa nej sa hmotnosť ďalšej látky vypočítala násobením v súlade so žiadaným pomerom látok - napr. pri pomere 1:2 a hmotnosti prvej látky (polyméru) y bola navážka ďalšej $2y$.

Pri miešaní a príprave formulácie by mali byť použité nádoby, miešadlá a dávkovače z materiálov, ktoré nebudú reagovať so žiadnou látkou vo formulácii. Z hľadiska dlhšieho časového obdobia sa však prejavili dva nedostatky: U teflónových miešadiel dochádzalo k zaoblovaniu hrán, čo mohlo byť spôsobené zmäknutím materiálu vplyvom vyššej teploty a silných rozpúšťadiel. Rozpúšťadlo R7 znefunkčňovalo plastové infúzne striekačky, kedy reagovalo s lepidlom alebo niektorou plastovou časťou. Tieto problémy je možné riešiť nahradením za sklenené miešadlá a striekačky. V produkčnej praxi sa používajú ponorné miešadlá zapojené na hnací motor. Pri zvýšenej teplote ale dochádza k odparovaniu rozpúšťadla, ktoré sa v uzatvorenej nádobe vracia kondenzovaním späť, čo pri otvorených miešacích systémoch bude predstavovať problém.

2.3.1.3 Vplyv spôsobu mieraní a rôznych parametrov

Pokiaľ sa jednými nastaveniami docieli žiadaný výsledok, zmenou niektorých parametrov (napr. rozmery nádoby, miešadla, miešačky, zvýšenie množstva formulácie) je možné prísť k formulácii s inými vlastnosťami. Pri tejto práci sa to prejavilo najmä variabilitou čírosti/kalnosti namiešanej formulácie, čo môže znamenať iný konformačný stav polyméru. Príliš vysoká teplota taktiež vedie ku kratšej životnosti formulácie v nádobe (ztuhnutie).

Niektoré magnetické miešačky nie sú schopné poskytnúť tak nízku magnetickú indukciu, aby sa plynulo točilo miešadlo aj u vysoko viskózných formulácií (pozorované napr. u IKA RT10 Power). Je preto nutné si nastaviť vhodné parametre miešania u každého zariadenia zvlášť. Na prípravu formulácie bolo prevažne používaná miešačka IKA RTC Basic.

Boli skúšané dva rôzne tvary miešadla: tyčinkový (trojhran) a krížový (štvorhran). Z hľadiska plynulého točenia je lepšia varianta tyčinkový, pretože u krížového nastávali rezonančné stavy pri vysokých rýchlostiach a zároveň formulácia kládla tyčikovému menší odpor.

Zmena tvaru nádoby má za následok zmenu rozloženia teploty v hmote formulácie pri miešaní a v dôslednosti premiešania celého objemu. Vo vnútri nádoby sa teplo prenáša zo zahrievacej platne miešačky a teplota vo vyšších a okrajových vrstvách klesá kvôli okolitému vzduchu. Teda užšia nádoba bude mať vo vyšších vrstvách premiešavanej formulácie nižšiu teplotu než tomu bude u širšej nádoby s rovnakým objemom formulácie.

Priebeh miešania je možné popísať nasledovne: Miešanie pri nastavenej teplote trvalo 30-60 min (u granulového polyméru aj niekoľko hodín) a po vypnutí teploty sa pokračovalo v miešaní, až kým teplota platne neklesla postupne na 30°C až izbovú teplotu. Rýchlosť miešania sa regulovala podľa schopnosti miešadla otáčať sa plynule o 360°. Krátko po rozmiešaní a rozpustení väčšiny polyméru bolo nutné postupne znižovať rýchlosť, ktorá mohla v priebehu pár minút klesnúť aj niekoľkonásobne. Miešanie prebiehalo aj na druhý deň, ale už bez zahrievania, ale keď nebol postrehnutý žiaden význam pri vynechaní druhého dňa, tak sa v posledných štádiach práce od toho upustilo. Po takejto príprave sa potom formulácia nechala uležať na dva a ž tri dni pred tým, než sa použila na tlač.

2.3.1.3 Vplyv teploty miešania

Pre zistenie vplyvu teploty pri miešaní sa spravila teplotná rada s tromi rovnakými formuláciami s rozpúšťadlom R7. Typ liekovky, miešadlá, miesta na platni miešačky, celkový objem navážok aj priebehy miešania boli rovnaké. Menila sa len teplota platne: 32°C, 42°C, 52°C. Postup bol nasledovný: Platňa sa nechala vytemperovať na danú teplotu, položila sa utesnená liekovka s látkami na jej stred, počiatočná rýchlosť miešania bola 700rpm, ktoré sa do 20min znížilo na 500mot a po ďalších 30min na 400rpm a zároveň sa vyplo temperovanie, po ktorom sa miešalo ešte 30min. Na druhý deň sa miešalo ešte hodinu pri izbovej teplote (21°C) a rýchlosti 120mot. Spolu teda 140min miešania.

Spomínané teploty platne nepredstavujú kvôli tepelným stratám vplyvom chladnejšieho okolia skutočnú teplotu v celom objeme liekovky. Pomocou ortuťového teplomeru s hrotom vysokým 0,5cm, ktorý bol ponorený vo vode v liekovke obalenej Parafilmom M. Okolité podmienky boli počas pokusu 23°C a r.v.v. 30-40%, odčítanie hodnôt z teplomera prebiehalo 15 minút po zmene teploty na miešadle.

2.3.2 Príprava sita

2.3.2.1 Výber ovrstvovacej emulzie

Ovrstvovacie emulzie sa testovali na PP fólii, na ktorú boli nanosené nanášaciu kockou o výške nánosu 120µm. Boli ďalej vytvrdené pod UV lampu na 10min (120µm), čo predstavuje pri použitej lampe 500mJ.cm⁻². Chemická odolnosť bola testovaná na 2 formulácie s obsahom rozpúšťadla R7 a R8, ktoré sa na vrstvu naniesli špachtlou v podobe 5 kvapiek o priemere ~0,5cm. Po určitých časových intervaloch (1, 5, 10 a 60 minút) sa utreli ručne jemným filtračným papierom - nedosiahol sa tak stály prítlak, ale zámerom bolo odhaliť reagovanie vytvrdenej emulzie s formuláciou.

2.3.2.2 Ovrstvenie sita

Nanášanie emulzie prebiehalo štandardne ako pri bežnej príprave sita. Najprv sa sito muselo zbaviť nečistôt odmasťovačom, nechalo sa vysušiť a pomocou korýtka sa naniesla ovrstvovacia emulzia z jednej aj druhej strany sita. Po usušení prúdom vzduchu sa z tlačovej strany prilepil film s tlačovými motívami. Sito sa vložilo do kopírovacieho stola, prekryl sa gumovým pot'ahom, z rámu sa odčerpá vzduch (pre prilnutie filmovej predlohy k situ) a zapla sa UV lampa, ktorá sa nechala ustáliť na prevádzkový stav. Po osvite sa neosvietené (prekryté čiernym tlačovým motívom na filme) miesta vyplavili prúdom vlažnej vody, nechalo sa oschnúť a osvietilo sa sito na polovičný čas ešte z druhej strany.

2.3.2.3 Príprava šablóny pre šablónovú tlač

Pre šablónovú tlač je možné použiť daný sieťotlačový stroj, ale je nutné do neho formu upevniť. Preto sa využilo staré sito, na ktoré sa prilepila epoxidovým lepidlom po krajoch PET doska s vopred pripraveným tlačovým otvorom, ktoré sa vyrezávalo nožíkom (vid' obr. 2.3.2.3).



Obr. 2.3.2.3: Pripravená šablónová forma v ráme sita na šablónovú tlač.

2.3.3 Príprava substrátov

Keramické substráty s platínovým elektródovým systémom sú malé (rozmer 9x7mm s hrúbkou 1,5mm), preto pre lepšiu manipuláciu sa prilepovali obojstrannou lepiacou páskou na polymérnu fóliu o veľkosti 2x2cm. Predtým je ich však vhodné dôkladne vyčistiť, napr. radou saponát, predestilovaná voda, IPA, etanol a acetón. Omytie bezvláknovou utierkou sa javilo nedostatočné, preto sa odporúča ultrazvuková čistička.

Po narezaní a zaoblení ostrých hrán sa hliníkové doštičky čistili sa čistilo len jemne bezvláknovou útierkou a etanolom, pretože ich povrchová úpava bola veľmi citlivá na mechanickú abráziu.

Polymérny substrát Melimex ST 504 sa vyberali nové rovno z obalu a ich príprava spočívala len v narezaní na rozmery 2x3cm.

2.3.4 Výber stierky

Stierka sa vyberala podľa jej chemickej odolnosti voči použitým rozpúšťadlám. U pryžových stierok Sericol sa odobrali malé vzorky z netlačových hrán a vložili sa do neuzavretej sklenej misky pre každé testované rozpúšťadlo, ktoré sa muselo kvôli opdarovaniu priebežne doplňovať. Po neuspokojivých výsledkov sa skúšali tuhé polymérne stierky v neskorších fázach práce nanosením piatich kvapiek vybraných formulácií s R7 a R8 a sledovaním zmien v daných miestach.

2.3.5 Tlač polymérnej vrstvy

Vďaka rovnej ploche substrátu postačuje čo najnižší odtrh (2-4mm). Tým sa znižuje aj potrebný prítlak stierky, čím sa znižuje opotrebovanie sita a šablóny (mechanická abrázia alebo deformácia), ktoré je v prípade tuhej, neflexibilnej stierky rýchlejšie než pri pryžovej.

Uhlom stierky je možné ovplyvniť množstvo prenesenej formulácie a ostrosť tlače. Všeobecne platí, že čím kolmejší uhol, tým ostrejší prenesený motív. Keďže cieľom bolo preniesť čo najvyššie množstvo formulácie, bol zvolený čo najväčší sklon, ktorý bolo ešte možné dosiahnuť (~50°). Platí, že čím dlhšia stierka, tým umožňuje väčší sklon alebo existujú špeciálne tvarované stierky so zmenou uhlu v dolnej časti. Nastavenie predtierky spočíva len s úprave jej výšky na úroveň sita, aby vrátila formuláciu pred otvor v šablóne a zaplnila ňou voľné oká v site. Stierka aj predtierka by mala mať rovnaký prítlak resp. výšku v celej dĺžke a šírke dotyku so sitom, to isté platí aj o vzdialenosti medzi sitom a pracovným stolom, resp. substrátom, v kludovej polohe.

Jedna z vhodných variant je nahradiť predtierku druhou stierkou, čím sa zvýši rýchlosť tisku; zkrátí sa čas, ktorému je formulácia vystavená na vzduchu (oddialenie gélovatenia). Môže však dochádzať k problémom pri prenose celej plochy tlačového motívu či variabilite množstva prenesenej formulácie, pretože nedochádza tak kvôli absencii predtierky k predtretiu formulácie do otvorených ôk tlačového motívu.

Kvôli obmedzenému množstvu pripravenej formulácie bola používaná aj varianta iba so stierkou a formulácia sa po každom prenose ručne preniesla do dráhy medzi tlačovým motívom a stierkou. Týmto sa zmenšovala plocha mokrej formulácie na site, ktorá vzniká jej prenosom medzi stierkou a predtierkou. Pristúpilo sa k tomu z toho dôvodu, že na danom sieťotlačovom stroji je medzera medzi stierkou a predtierkou (resp. dvoma držiakmi) fixná a na rozmer používaného tlačového motívu príliš veľká. Znížilo sa tak množstvo netlačiacej formulácie, ktorá zostávala v nerovnostiach sita a zmenšením výparnej plochy rozpúšťadla sa oddialilo aj gélovatenie (tenká a roztiahnutá vrstva formulácie schne rýchlejšie než jej kvapka o rovnakom objeme). Pre zachovanie rovnomerného prenosu tlačového motívu bolo potom nutné dopĺňať tlačovú formuláciu na site, aby neklesla pod kritické množstvo a prechádzala cez tlačový motív v celej šírke.

Viskóznejšie formulácie potrebujú viac času na zaliatie voľných ôk sita a na prenos na substrát, preto je vhodné používať nízke rýchlosti stierky.

Ako bolo spomínané v predchádzajúcom odseku, s pribúdajúcim časom sa formulácia rovnomernejšie rozleje. Pre prípady s nízkym odtrhom je tento čas možné predĺžiť nielen rýchlosťou stierky, ale aj dobou zotrvania sita v dolnej polohe a ponechaním stierky v tlaku. Toto platí, ak medzera medzi substrátom a sitom je vyplnená formuláciou. S narastajúcim časom ale narastá aj riziko podtečenia sita formuláciou a prenesená plocha motívu sa tak môže zväčšovať či deformovať stále viac s každým ďalším výtlačkom.

Pokiaľ dochádza pri rovnakých nastaveniach k rozličným prenosom tlačového motívu (napr. nerovnomerná prenesená plocha, niektoré oká vynechávajú), je možné, že sa nejedná o ucpanie ôk zgélovateľou formuláciou, ale mení sa výška

substrátu alebo jeho povrchové napätie. V takýchto prípadoch bolo pristúpené k malému zvýšeniu tlaku stierky pre daný substrát.

V prenesenej vrstve sa môžu v jej objeme vyskytovať vzduchové bublinky, ktoré vznikajú pretláčaním formulácie cez sito. V krátkom čase väčšina z nich doputuje k povrchu a zmizne, ale vplyvom vysychania sa vytvára tuhšia šupka na povrchu, cez ktorú úplne všetky nepreniknú. Po vložení do sušičky sa vplyvom vyššej teploty zníži viskozita vrstvy a ostatné bublinky sa tiež stratia.

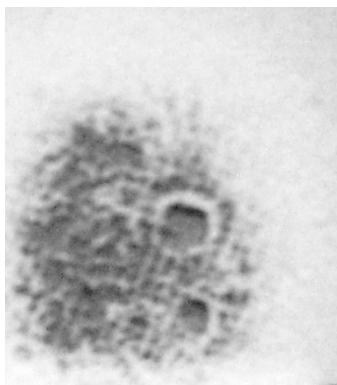
2.3.5.1 Šablónová tlač

Šablónová fólia je pevná, preto sa nenastavuje odtrh. Kvôli podtekaniu je nutné, aby sa vyrezaný otvor dotýkal substrátu v celom obvode, čo sa dá dosiahnuť len dokonalým vyrovnaním formy a stierky do vodorovnej polohy.

Formulácia musí byť veľmi viskózna, aby sa po vertikálnom zdvihnutí formy nerozliala na substráte do strán, zároveň sa musí ale zatiecť do otvoru v šablóne. To sa dá dosiahnuť veľmi pomalou rýchlosťou stierky a jej prechodom cez otvor smerom tam aj späť. Ako druhá stierka, ktorá zaistí spätný prechod a presun formulácie na forme, sa môže použiť aj predtierka. Pri šablónovej tlači nehrozí opotrebovanie formy ako je to u tlači s odtrhom (väčší prítlak) a menej odolnou sieťovinou.

2.3.6 Sušenie polymérnej vrstvy

Pokiaľ sa vloží výtlačok do sušiarne ihneď po tlači, môže sa stať, že za krátky pobyt v sušiarne sa nestihnú uvoľniť všetky bubliny z vytlačenej vrstvy a zostanú uväznené v objeme vrstvy alebo vytvori krátery na povrchu vrstvy (obr. 2.3.6). Dostatočná doba pre ponechanie na vzduchu závisí od výšky vrstvy a viskozite formulácie.



Obr. 2.3.6: Krátery na povrchu elektrolytu vytvorené unikajúcimi vzduchovými bublinkami po sušení.

Sušenie ihneď po tlači ale môže sprevádzať rozliatie preseného motívu vplyvom zníženia viskozity.

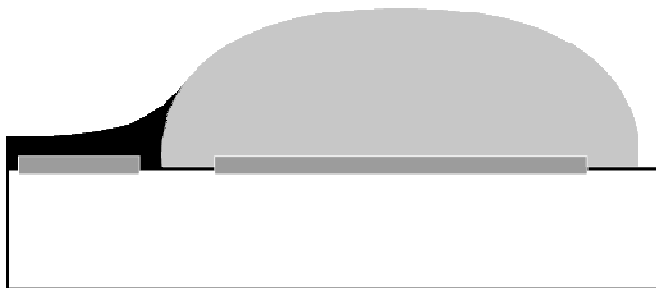
Pred tlačou uhlíkovej pasty bolo dôležité sledovať, že polymérna vrstva je dostatočne zasušená a odolná voči mechanickému (popísané v nasledujúcej podkapitole) alebo chemickému narušeniu. Uhlíkové nanočastice by potom mohli difundovať až k povrchu druhej elektródy, čím by došlo k elektrickému skratu senzoru.

Vhodný časový rozstup medzi tlačou polymérnej vrstvy a uhlíkovej pasty závisí okrem vlastností formulácie a okolitých podmienok najmä na teplote a čase v sušiarňi. Bola vytvorená rada podmienok sušenia polymérneho elektrolytu a výsledky z jej pozorovania sú uvedené v tab. 3.2.1.

2.3.7 Tlač uhlíkovej elektródy

Prenos prebieha už na potlačený substrát, preto sa jedná o tlač na nerovnomerný povrch. Výškový rozdiel medzi substrátom a polymérnou vrstvou elektrolytu závisí od doby sušenia či počtu polymérnych vrstiev na sebe. Potenciálny problém spočíva v narušení či dokonca stiahnutí celého polyméru zo substrátu pohybom stierky. Nastavenie odtrhu a tlaku stierky je nutné nastaviť optimálne, lebo je nutné preniesť tlačový motív uhlíkovej pasty na platinovú elektródu nachádzajúcu sa vo výške substrátu a zároveň aj na povrch polymérnej vrstvy

(vid' obr 2.3.6). Výška tejto vrstvy závisí od doby a teploty sušenia a uplynutého času od sušenia, tým sa vyparuje zvyškové rozpúšťadlo a viazaná voda (zo vzdušnej vlhkosti).



Obr. 2.3.6: Schéma podmienok pri tlači uhlíkovej pasty (čierna) na biely keramický substrát s platinovým elektródovým systémom (tmavošedá) a vrstvou elektrolytu (svetlošedá).

Pri tlači sa osvedčilo, aby pohyb stierky, ktorá pretláča formuláciu, smeroval od najnižšej vrstvy (substrát) po najvyššiu (vrstva polyméru). Týmto sa uhlíková pasta jednoduchšie dostane aj do výškového rozhrania medzi oboma vrstvami, ktoré býva veľmi strmé. Pri iných postupoch či extrémnych výškových rozdieloch dochádzalo po tlači (hneď alebo až po pár dňoch) k prepadnutiu vyschnutej vrstvy pasty, k prerušeniu kontaktu a tým k znefunkčneniu celého senzoru.

V nádobe od dodávateľa mala uhlíková pasta však značne suchú konzistenciu a musela byť preto upravená R6. Ako vhodná formulácia pre tlač sa javil pomer: 4 diely pasty ku 1 dielu rozpúšťadla (t.j. 20 hmotnostných % rozpúšťadla). R6 je (testovaným) pryžovým stierkam agresívny a bobtná ich. Tým sa sťažuje úprava tlaku stierky, pretože časom tlak narastá kvôli zväčšovaniu objemu stierky v tlačových miestach. S narastajúcim časom preto môže dochádzať k zvyšovaniu mechanického obrusovania nanesej polymérnej vrstvy.

Kvôli nabobtnaniu je stierka zároveň mäkkšia a hrany sa obrusujú, čím nastáva deformácia trvalá je nutné nájsť ešte vhodný typ stierky.

Spôsob sušenia je stanovený v technickom liste pasty: 30 minút pri 60°C. Meranie elektrického odporu medzi tepelne zasušenými a nezasušenými vzorkami

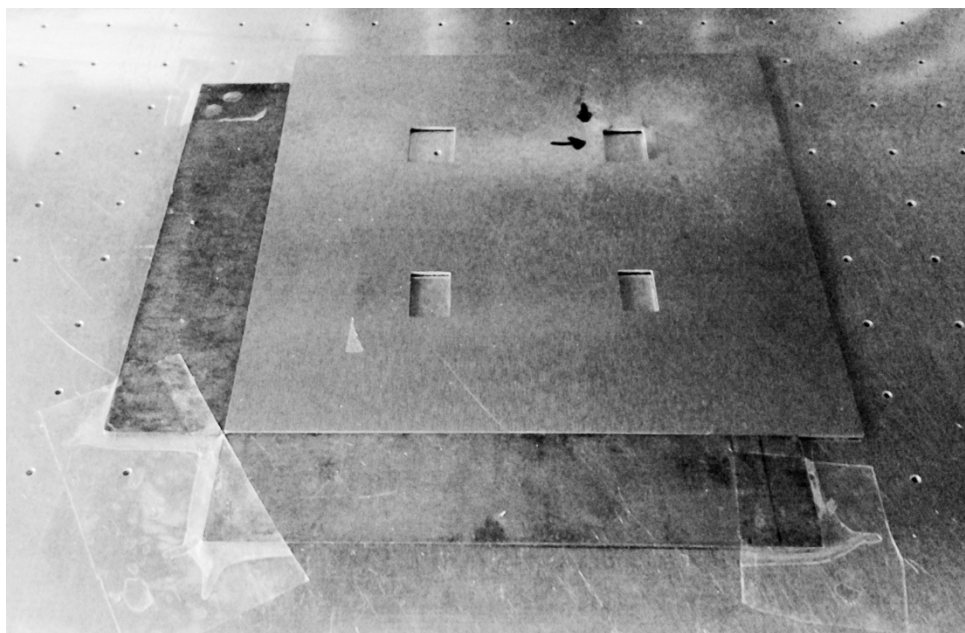
výtlačkov pasty na fólii Melinex, ale preukázalo, že odporúčaný spôsob sušenia, ako aj jeho kratšie varianty zvyšuje elektrický odpor vo vrstve. Preto sa na hotových senzoch pasta už následne nechala sušiť len na vzduchu za izbovej teploty. Ušetril sa tým aj čas v sušiarňi, ktorému by boli vystavené vrstvy polyméru vytlačené na senzore predtým.

2.3.8 Uchytenie substrátov v tlačovom stroji

Plocha substrátov je príliš malá na to, aby ju podtlak pracovného stola dokázal udržať pred ich prilepením na sito kvôli kohéznym silám vo formulácii. Nepomáhala ani vykrytie zvyšných plôch stola pre zvýšenie podtlaku pod substrátmi. Preto sa využívali alternatívne spôsoby:

Pre senzory na keramických doskách bola použitá kovová forma (obr. 2.3.7) s vyrezanými otvormi pre viaceré veľkosti sensorov, ktorá bola vyhotovená v rámci inej diplomovej práce. Jej váha spočívala na nosnej fólii, na ktorej bol prilepený substrát, ktorý bol uložený v otvore dosky.

Prilnutie Melinex fólii a hliníkových doštičiek sa riešilo ich prilepením na stôl lepiacou páskou, ktorá prechádzala cez ich rohy.



Obr. 2.3.7: Štvorcová kovová doska pre upevnenie keramických substrátov.

3 Výsledky

3.1 Vplyv teploty miešania

Pri použití rovnakých nádob a ďalších parametroch závisí čírosť výslednej formulácie na teplote. Pravdepodobne sa mení konformácia polyméru a/alebo dôraznosť solvatovania rozpúšťadlom. Najvyššia čírosť bola dosiahnutá už pri 52 °C a ďalej sa nemenila. S klesajúcou teplotou sa ale zvyšovala kalnosť. Na základe týchto výsledkov je medzná teplota v intervale 42 °C a 52 °C. Vyššie teploty vedú len k väčšiemu odparovaniu rozpúšťadla, čo bolo možné pozorovať aj väčším stupňom orosenia oproti nižším teplotám.

Dopad stupňa zakalenia formulácie na senzorické a vodivé vlastnosti však nebol spozorovaný. Dôležitejšie z tohto pohľadu môžu byť teplota a doba sušenia tlačných vrstiev.

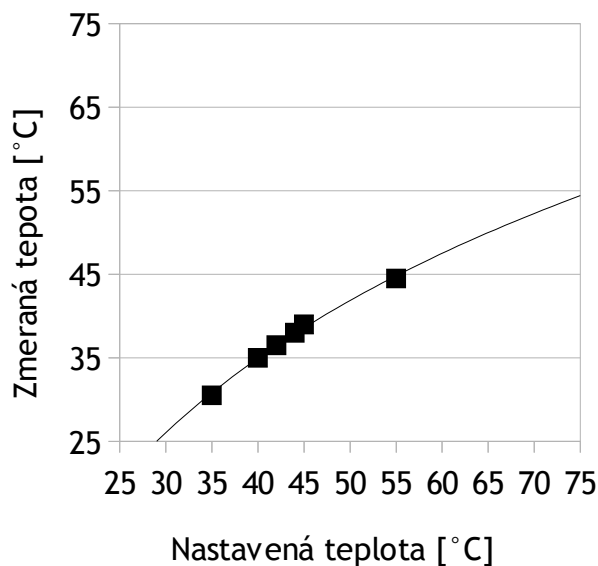
Teplota miešania ovplyvňovala rýchlosť rozpustenia polyméru v rozpúšťadle: prášok aj granule sa najrýchlejšie rozpúšťali u vyšších teplôt. U teploty 32 °C boli rozpúšťadle po dlhú dobu zhluky nerozpusteného polyméru.

Formulácie pripravované pri vyšších teplotách (60-80 °C) s R7 boli vždy číre počas a krátko po miešaní, ale mali nízku stabilitu v zmysle tvorby gélu a vydržali uskladnené v nádobe len pár dní než sa ztuhli do kalného gélu. Formulácie s R8 vydržia aj vyššie teploty (testované pri 65 °C).

V liekovke boli namerané o 13-20% nižšie teploty než je teplota platne (viď graf 3.1.1). V menšej liekovke sú tieto straty pravdepodobne menšie a vo vyššej liekovke budú väčšie. Strata narastá aj s vyššou nastavenou teplotou.

Už raz ztuhnuté formulácie bolo možné priviesť do kvapalného stavu len na krátku dobu a nepomáhali ani prídavky použitého rozpúšťadla.

Graf 3.1.1: Porovnanie teplôt vo vnútri liekovky (osa y) a nastavenej na miešačke (osa x). Body sú preložené logaritmickým trendom s faktorom $R^2 = 0,9965$ a rovnicou: $y = 31 \cdot \ln(x) - 79,4$

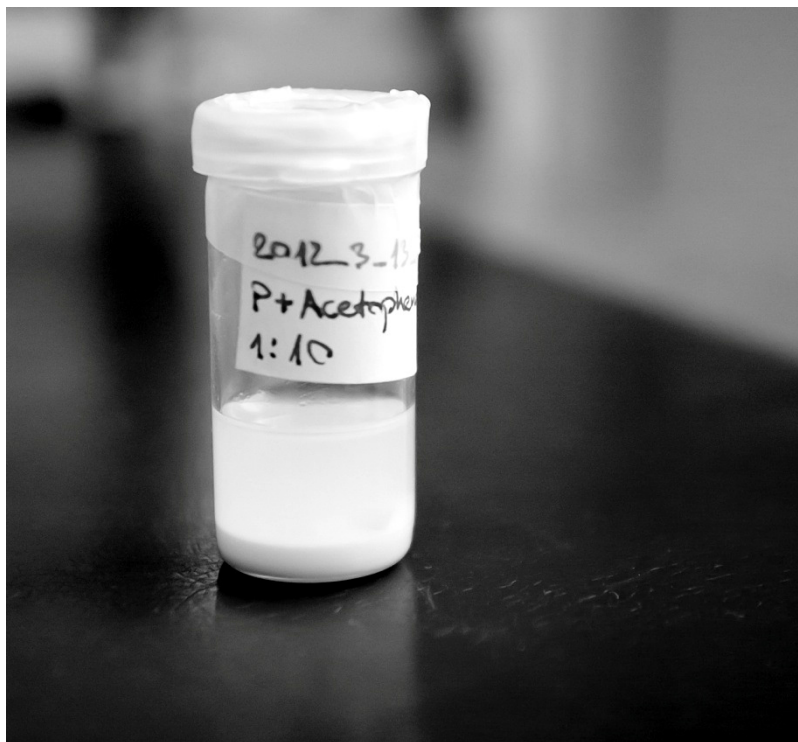


3.1 Rozpustnosť polyméru v rozpúšťadlách

Testy prebiehali v uzavretých liekovkách vo formulácii s pomerom polyméru k rozpúšťadlu 1:10 a pri rovnakej teplote. Teploty sa neskôr odlišovali podľa rozpustnosti - pri nerozpustnosti sa zvyšovali, pri rozpustnosti sa znižovali aby sa zabránilo nadmernému odparovaniu rozpúšťadla. Pomer pri vhodných rozpúšťadlách klesal a upravoval k vhodnej konzistencii pre sieťotlač (viskozita, stabilita voči gélovateniu).

Polymér sa v R5 nerozpúšťal pri teplotách nižších ako 60°C. Po chvíli sa jeho častice sedimentovali. U vyšších teplôt je rozpustenie možné, ale po pár minútach bez zahrievania formulácia ztuhne.

R4 a R6 a ich kombinácie polymér rozpúšťali do čirej formulácie, ale vzniknutý polymérny roztok nevykazoval dobrú stabilitu voči zgélovateniu.



Obr. 3.2.1: Sedimentovaný polymér v rozpúšťadle R5.

Pre R2, R3, R7, R8 a u kombinácií R7+R2 a R7+R3 sa našla medzná hodnota koncentrácie rozpúšťadla vo formulácii, od ktorej formulácia vydrží v nádobe tekutá aspoň niekoľko týždňov. Pre R7 je to viac ako rok. U R8 je z dôvodu neskoršieho zapojenia do procesu možné uvažovať zatiaľ o niekoľkých mesiacoch. Ďalej bola sledovaná doba, pri ktorej dokáže byť formulácia pre dané kombinácie tekutá, bez toho aby vytvárala gél na site počas tlače. Najkratšiu dobu vydržia formulácie s R2 a R3 a ich kombinácie s R7, rádovo niekoľko minút. Formulácia len s R7 vydrží približne dvojnásobok.

V neskoršom štádiu práce sa začalo používať R8, pre ktoré boli vytvorené formulácie, ktoré vykazovali vhodné vlastnosti a netvorili gél ani v priebehu tlače. Bolo to docielené vhodnejšími fyzikálno chemickými vlastnosťami ako napr. 10 násobne nižší tlak pár oproti R7, a iné. Tlačovou formuláciou bolo možné tlačiť aj niekoľko desiatok minút a taktiež sa zlepšila adhézia pripravených vrstiev k tlačovému substrátu.

3.2.1 Zhodnotenie alternatívnych variánt polymérov

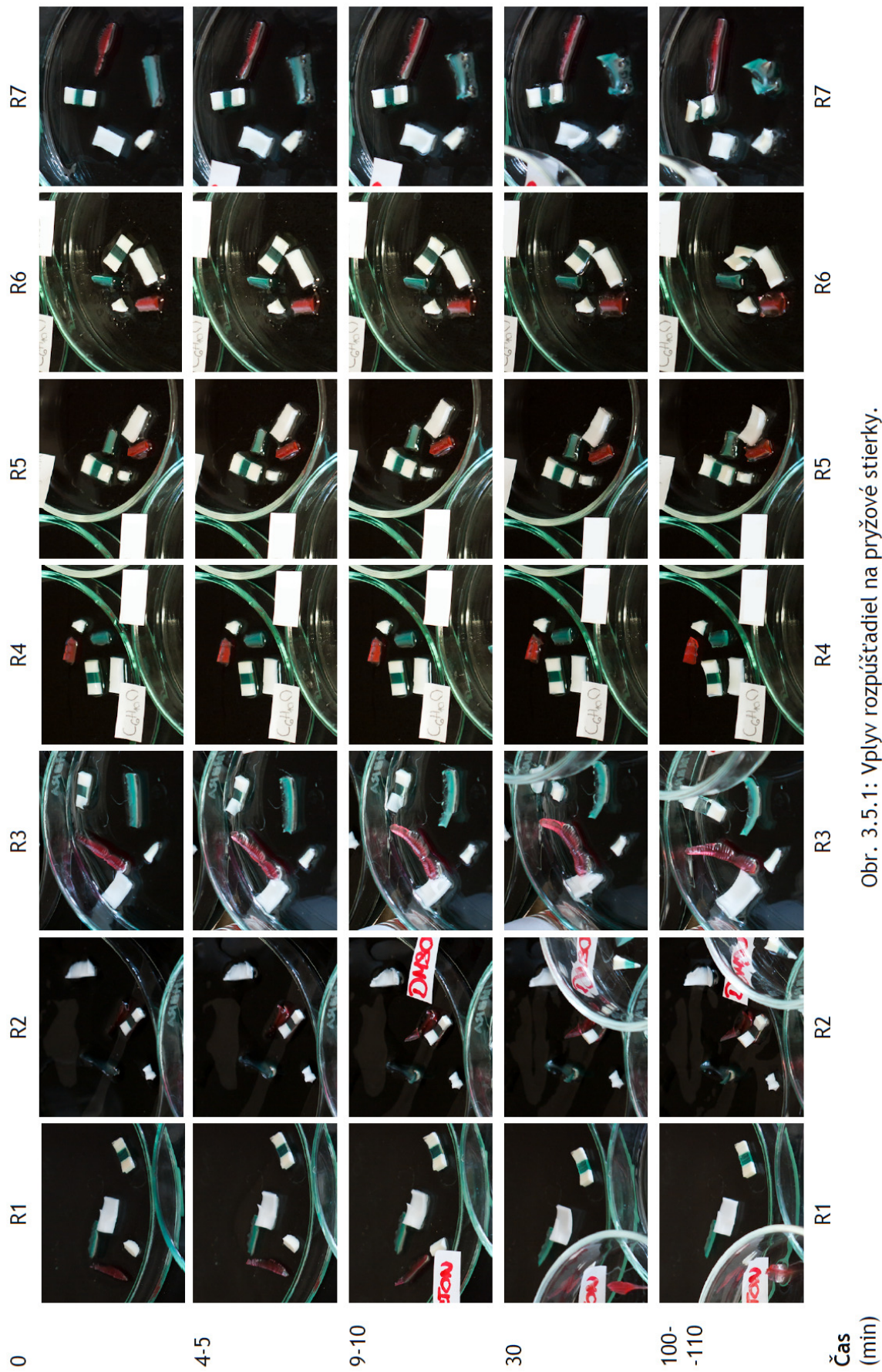
PVDF s nižšou molekulovou hmotnosťou bol v granulovej podobe a nerozpúšťal sa pri teplotách, ktoré boli bežné u práškoveho PVDF s vyššou molekulovou hmotnosťou. Bolo nutné zvýšiť teplotu platne na 70 °C (o 20 °C viac než u práškovej formy). Po miešaní bola formulácia číra a tekutejšia aj pri rovnakom pomere ako u formulácie s práškovým PVDF, čo sa očakávalo vzhľadom na nižšiu molekulovú hmotnosť. Na site však dochádzalo rýchlejšie k vzniku gélu a taktiež pripravená formulácia po pár dňoch v uzavretej nádobe vždy ztuhla za tvorby kalného gélu.

PVC bol dostupný v práškovej forme, preto sa rozpúšťal obdobne ako práškový PVDF. Stabilita voči zgelovateniu na site aj v nádobe je približne rovnaká ako pre PVDF s vyššou molekulovou hmotnosťou, jeho podoba je číra. Rozdiel je v správaní sa pri tlači, kedy sa chová ako veľmi dlhá formulácia. To spôsobovalo deformáciu tlačeneho motívu vplyvom prítomnosti dlhých vlákien, ktoré sa medzi substrátom a sitom natáhovali, pretrhli a zvyšky dopadli na substrát.

3.3 Chemická odolnosť stierok

Okrem acetónu všetky použité rozpúšťadlá bobtnali pryžové stierky, výsledky je možné vidieť na obr. 3.3.1. Pre tlač uhlíkovou pastou musela byť ale vybraná jedna pryžová stierka, aby sa zabezpečila šetrnosť voči napred natlačeným vrstvám elektrolytu, na ktoré sa následne tlačí uhlíková elektróda. Bola vybraná stierka 75 Shore A.

Na základe testu odolnosti rôznych polymérnych materiálov voči mnohým polárnym rozpúšťadlám, ktoré boli využité na prípravu elektrolytov, boli uznané za vhodné PP a teflónové dosky, pre ktoré boli pripravené tvrdé tierkové pásy. Pri teste s formuláciami obsahujúcich R7 a R8 sa neprejavia žiadna zmena ani po dlhodobom pôsobení. Neprejavila sa na nich žiadna zmena ani pri dlhodobom používaní daných rozpúšťadiel. Pevná stierka z PVC bobtnala vplyvom zloženia formulácie.



Obr. 3.5.1: Vplyv rozpušťačiel na pryzové stierky.

3.4 Odolnosť emulzii a kapilárnych filmov

Pre experiment boli vybrané formulácie PVDF s 1,00.R7 (F7) a s 0,93.R8 (F8).

Kapilárne filmy Murakami a KIWO:

F7 - bobtná; po 5min rozrušuje

F8 - bobtná; po 10min rozrušuje

Dirasol 915:

F7 - bobtná; po 5min rozrušuje

F8 - bobtná; po 10min rozrušuje

KIWO Azocol z 160HV:

F7 - bobtná; po 5min rozrušuje

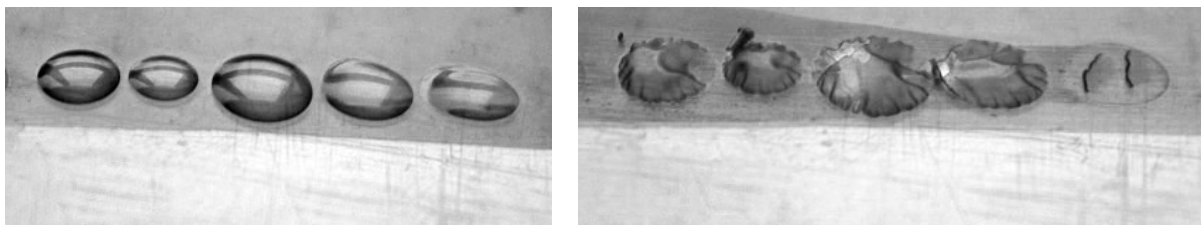
F8 - bobtná; po 60min rozrušuje

KIWO Azocol z 175 Gold:

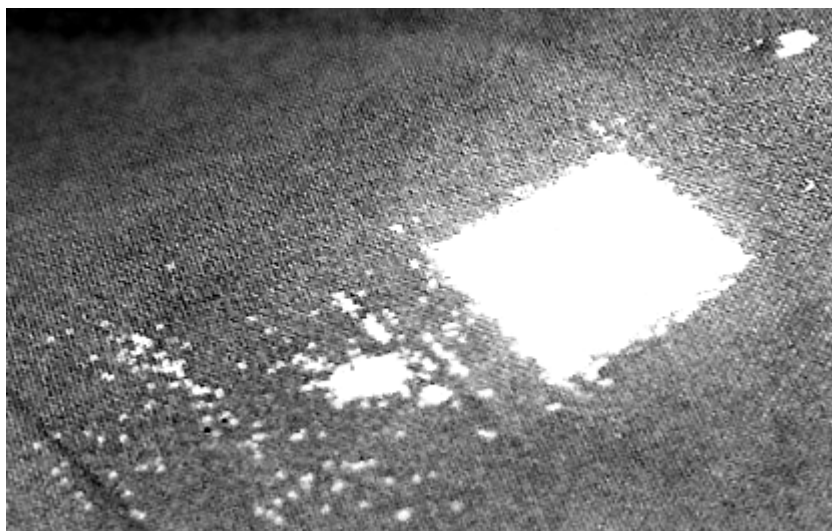
F7 - bobtná; po 5min rozrušuje

F8 - bobtná; po 60min rozrušuje

Ak sa nebere v úvahu vyšší podiel R7 o 6% oproti formulácii s R8, tak R7 možné považovať za agresívnejšie voči testovaným vrstvám. R8 síce rozrušuje štruktúru ovrstvenia sita až po hodine, ale zároveň bobtná už po 5 minútach a zreagované plochy zmatnejú a nie je ich možné očistiť ani acetónom a etanolom. Pri čistení niekedy došlo ešte k väčšej degradácii zreagovaných vrstiev.



Obr. 3.4.2: Test formulácie F7 na emulzii Kiwo Azocol z 160HV krátko po nanosení a vpravo 10 minút po pôsobení a zotretí suchou útierkou.



Obr. 3.4.1: Degradácia tlačového motívu vplyvom rozpúšťadiel používaných vo formuláciach pre elektrolyt po tlači na site vykrytom Dirasol 915.

Rovnakým spôsobom bol testovaný aj Melinex ST-504 a PP fólia (použitá ako substrát pri týchto testoch). Oba substráty nevykazovali žiadnu zmenu.

U uhlíkovej pasty s R6 nebolo nutné hľadať vhodnú emulziu, postačovala konvenčná emulzia Dirasol 915, ktorá bolo odolná voči R6. Uhlíkové nanočastice sú ale ťažšie vymývateľné z ôk sita a zanechávajú na emulzii tmavé miesta vplyvom penetrácie častíc do štruktúry ovrstvenia.

3.4.1 Odolnosť alternatívnych spôsobov vykrytia sita

Kým sa nenašla vhodná emulzia alebo kapilárny film, bo vytvorená šablóna na site tak, že boli využité dva kusy samolepiacej PP pásky, do ktorej bol vyrezaný otvor v tvare tlačového prvku. Jedna bola pozdĺž celého pohybu stierky, druhá zo spodu proti zatekaniu. Mali však malú výdrž voči mechanickému poškodzovaniu tuhou stierkou.

Ďalej bola vytvorená šablóna pre šablónovú tlač. U použitej PET dosky pri šablónovej tlači dochádzalo k reagovaniu s formuláciou a acetónom, pretože sa jednalo o málo chemicky odolný typ. Rozpúšťadlo nasiaklo do profilu vyrezaného otvoru a zbytková formulácia vytvárala po pár priechodoch tuhú vrstvu. Ďalším problémom bola príliš vysoká prenesená vrstva formulácie na substráte,

čo spôsobovalo deformáciu tvaru tlačového motívu vplyvom preneseného objemu a jeho váhou predovšetkým potom vo fáze sušenia. Pokiaľ má byť tlač realizovaná šablónovou tlačou, okrem odolnejšieho materiálu je nutné nájsť konsenzus medzi tekutosťou formulácie a hrúbkou („tloušťkou“) dosky (nižší profil - menší objem formulácie). Podobne objemné vrstvy je možné dosiahnuť aj tlačou viacerých vrstiev na seba siet'otlačou.

3.5 Reologické vlastnosti

Merania prebiehali pri stálej teplote 23°C a na systéme kužel (C20/1°) - doska (P61). Reologické vlastnosti boli zmerané pre tlačové formulácie, ktoré vykazovali vhodné vlastnosti pre stabilný tlačový proces. Boli vybrané najčastejšie používané formulácie a skúma sa vplyv rozpúšťadla na ich reológiu.

Tab. 3.5.1: Stanovené reologické parametre vybraných formulácii podľa 2 modelov.

Formulácie sa líšia polymérom a rozpúšťadlom a jeho koncentráciou:

Napr. „0,97.R8“ značí, že formulácia 1 má o 3% menšiu koncentráciu R8 než formulácia 2.

Farba	Rozpúšťadlo	Polymér	Casson		Ostwald	
			η^∞ [Pa.s]	τ_M [Pa]	k	n
F1	0,97.R8	PVDF	4,55	5,90	21,03	0,69
F2	1,00.R8	PVDF	2,82	1,91	10,32	0,73
F3	1,00.R7	PVDF	1,72	0,40	4,49	0,78
F4	0,94.R8	PVC	3,25	0,53	11,79	0,73

Tab. 3.5.2: Porovnanie ťažnosti formulácii.

Farba	Rozpúšťadlo	Polymér	Ťažnosť ($\eta \cdot \tau_M^{-1}$) pri vybranej D [s ⁻¹]			
			~10 s ⁻¹	~100 s ⁻¹	~500 s ⁻¹	~1000 s ⁻¹
F1	0,97.R8	PVDF	1,4	0,8	0,5	0,4
F2	1,00.R8	PVDF	2,4	1,7	1,0	0,9
F3	1,00.R7	PVDF	5,5	4,3	3,0	2,5
F4	0,94.R8	PVC	8,1	6,2	3,8	3,0

Tab. 3.5.3: Porovnanie viskozity pri vybraných šmykových rýchlostiach a zrovnanie s komerčnými sieťotlačovými pastami (meraných kužeľom C35/1°) z [49].

Farba	Rozpúšťadlo	Polymér	Eta [Pa.s] pri vybranej D [s ⁻¹]			
			~10 s ⁻¹	~100 s ⁻¹	~500 s ⁻¹	~1000 s ⁻¹
F1	0,97.R8	PVDF	8,0	5,0	3,0	2,4
F2	1,00.R8	PVDF	4,6	3,2	2,0	1,7
F3	1,00.R7	PVDF	2,2	1,7	1,2	1,0
F4	0,94.R8	PVC	4,3	3,3	2,0	1,6
Komerčné	-	-	11-55	8-32	4-9	1-6

Viskozita u komerčných pást medzi 10s⁻¹ a 1000s⁻¹ klesne viac než 7 násobne, zatiaľ čo u pripravených formulácií v tejto práci približne o 2-3 násobok. To naznačuje, že formulácie pripravené v tejto práci sú v stave mimo tlaku stierky príliš riedke. Formulácia má tak tendenciu sa rozlítať pri prenose veľmi objemnej vrstvy (šablónová tlač) či po vložení do sušiarne hneď po tlači. Vzhľadom k tomu, že sa jedná o funkčné vrstvy, by pridanie rôznych aditív však mohlo ovplyvniť funkčnosť daného elektrolytu. Neexistuje konverčný faktor medzi výsledkami z C20/1° a C35/1°C, preto nie možné robiť ďalšie porovnania.

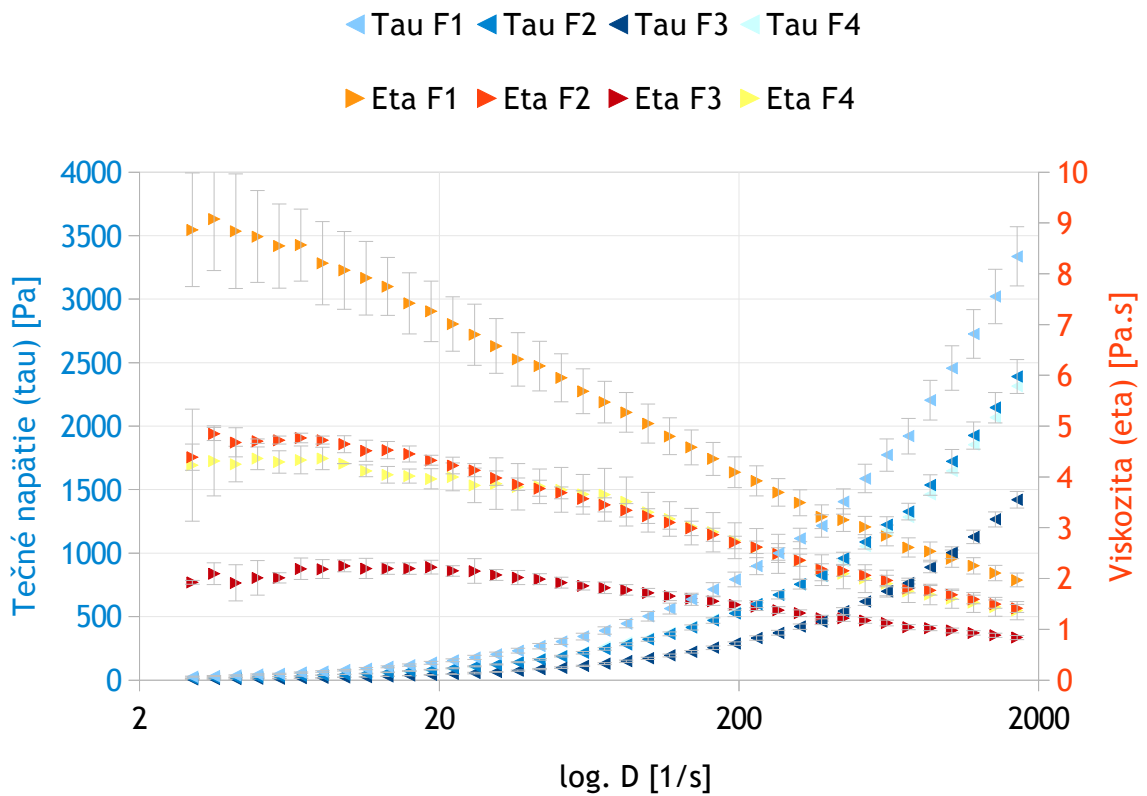
V Ostwaldovom modele je k ako konzistentnosť (tuhosť) kvapaliny. Medzi F1 a F2 je vidieť jej dvojnásobný rozdiel, ktorý môže spôsobiť o 3% nižší obsah riedidla. Formulácia s R7 má nižšiu viskozitu než formulácia s rovnakou koncentráciou R8. PVC sa lepšie rozpúšťa v R8 než PVDF. Parameter $n < 1$ značí, že sa všetky formulácie správajú pseudoplasticky. Priebeh tečného napätia a viskozity je u formulácii F4 a F2 veľmi podobný až do tej miery, že sa body na grafoch 3.5.1 a 3.5.3 prekrývajú, čo potvrdzuje aj Ostwaldov model. Cassonov model bol ale počítaný z lineárnej časti priebehu, ktorá pozostáva z bodov v prvej polovici priebehu, čím vznikajú nepresnosti u viskozity v nekonečnej šmykovej rýchlosti η_{∞} a kvôli nepravidelnému priebehu prvých bodov (viď štandardná odchýlka zobrazená v grafoch 3.5.1 a 3.5.2) aj medza toku τ_M . Všetky formulácie mali určitú medzu toku, čím sa dajú označiť za plastické, teda prejavujú namiesto tečenia plastickú deformáciu pri malých šmykových rýchlostiach D namiesto tečenia.

Neštandardné chovanie prejavovala formulácia s PVC, kde sa po krátkom čase začali vytlačovať z pod kužela zhluky stuhnutého polyméru (obr. 3.5.1) a nepomáhalo ani zmenšovanie množstva testovaného vzorku. Tým sa menili vlastnosti a objem vzorku pri testovaní a točiacemu sa kuželu zhluky kládli odpor, čo sa pravdepodobne prejavilo aj na stanovených výsledkoch. Tento typ plastickej deformácie môže mať spojenie s chovaním formulácie pri tlači, kedy sa prejavovala ako veľmi dlhá formulácia - nat'ahovanie vlákien v dôsledku jej ťažnosti a lepivosti. Ťažnosť sa počíta ako pomer medzi η a τ_M a jej narastajúca hodnota značí, že formulácia bude vytvárať dlhšie vlákna, čo môže spôsobovať vzduchové dutiny v tlačovom motíve [19]. Z nameraných dát je zrejmé, že F4 ju má najvyššiu. Z porovnania F3 a F4 je vidno, že R8 u PVDF ťažnosť znížilo o viac ako polovicu.

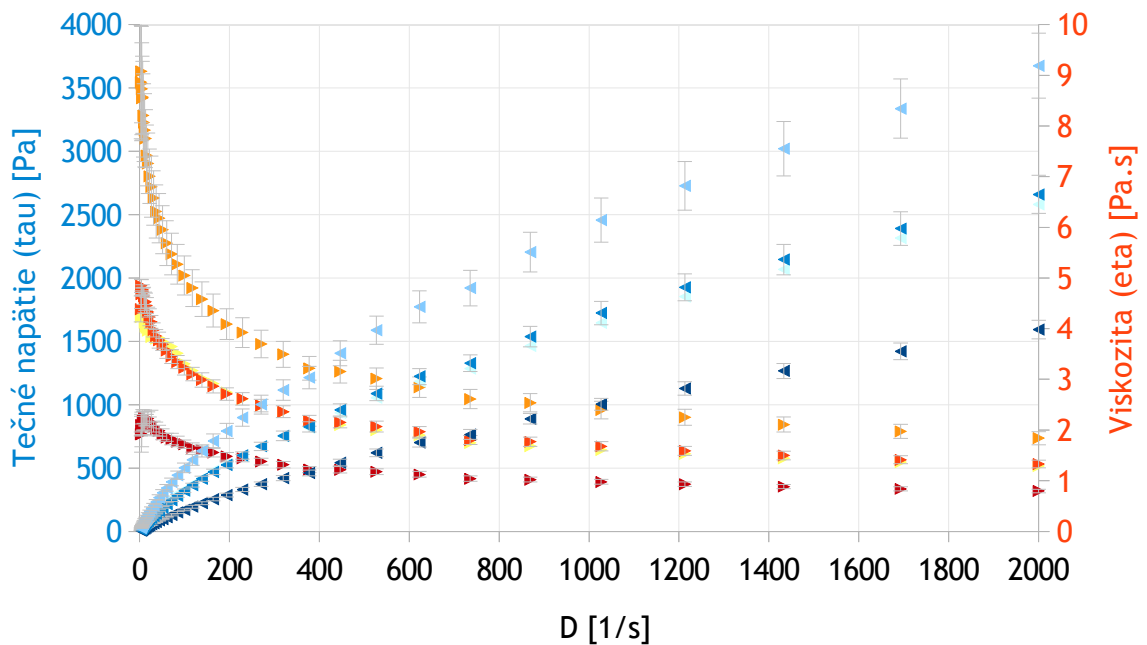


Obr. 3.5.1: formulácia F4 s PVC sa vytlačala z pod kužela v podobe zhlukov tuhého polyméru (vedľa kruhu premeranej formulácie vyššie na doske)

Graf 3.5.1.1: Reologické vlastnosti vybraných formulácií, logaritmická škála.



Graf 3.5.1.2: Reologické vlastnosti vybraných formulácií.



3.6 Optické zhodnotenie vplyvu sušenia na vrstvy elektrolytu

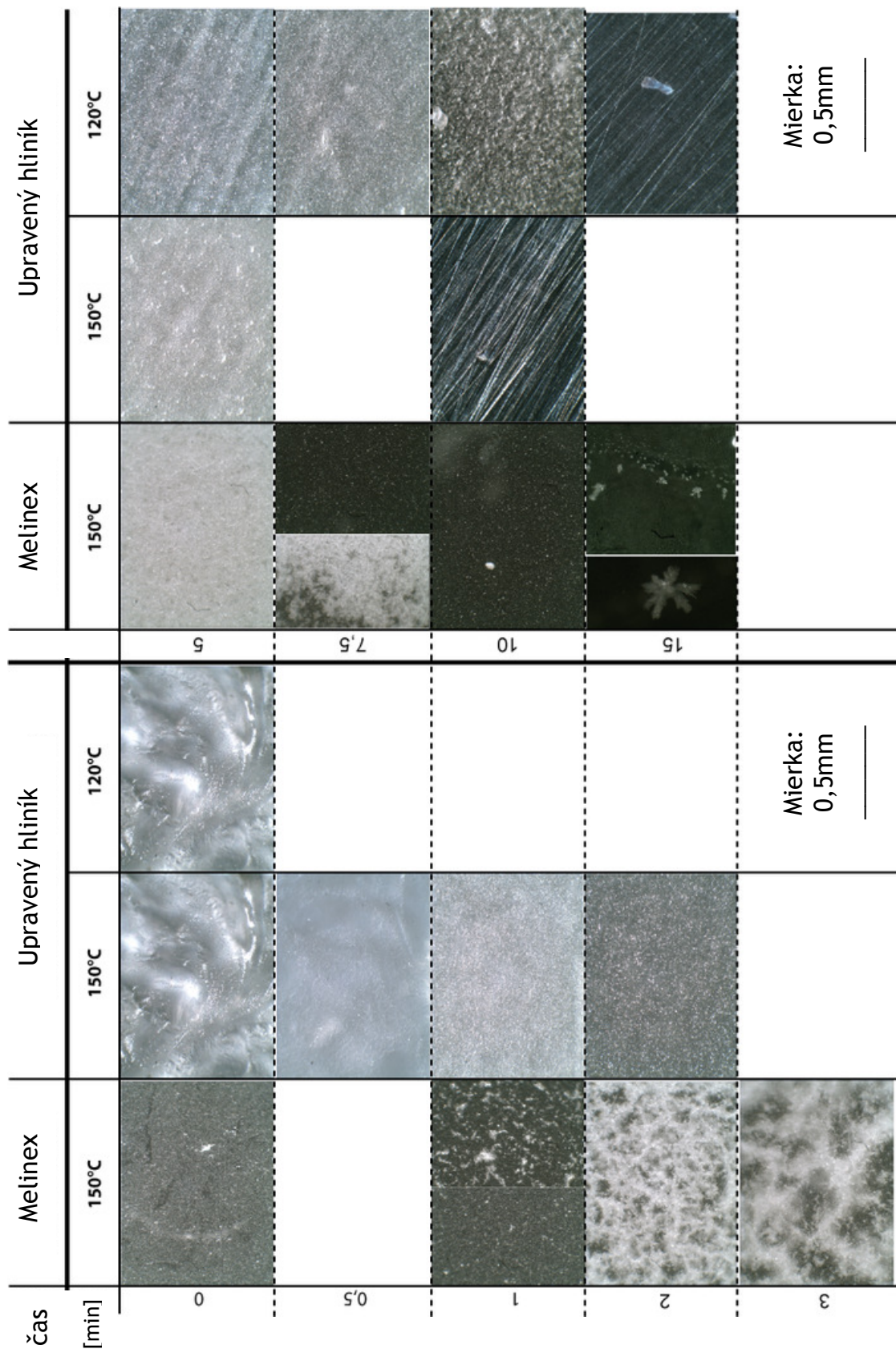
Tab. 3.6.1: Vizuálne zhodnotenie sušiacich režimov vrstvy elektrolytu formulácie s R8 tlačenej sitom 24vl.cm⁻¹.

	bez sušiarne	1min, 120 °C	3min, 120 °C	5min, 120 °C
zaschnutie	za 3,5 dňa	za 2,5-3 dni	za 2 dni	3-6 hod.
zbielenie	za 6-7 dní	za 6-7 dní	za 4-6 dní	za 3-5 dní
	-	0,5min, 150 °C	1min, 150 °C	3min, 150 °C
zaschnutie	-	za 2,5-3 dni	za 2 dni	3-6 hod.
zbielenie	-	za 6-7 dní	za 4-6 dní	za 3-5 dní

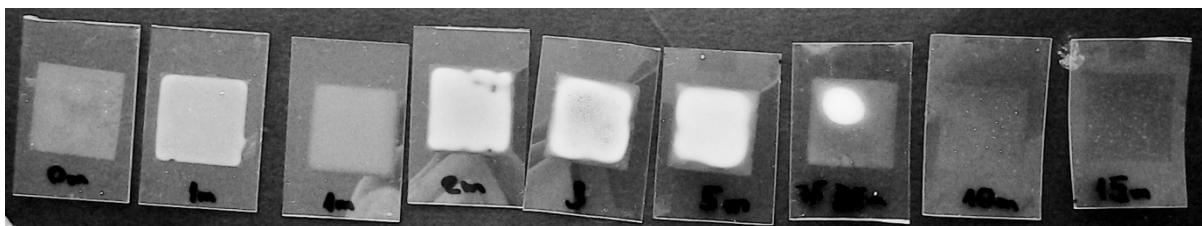
Údaje o zaschnutí vrstiev, ktoré boli vystavené žiadnemu či najmenšiemu sušeniu, sa môžu vzťahovať len k zaschnutiu ich povrchu. Kvôli ich väčšiemu objemu môžu byť vnútorné a najspodnejšie vrstvy ešte nezasušené. To môže spôsobovať slabšiu odolnosť a nedostatočné prilnutie k substrátu pred tlačou uhlíkovou pastou. U elektrolytov s obsahom R7, sušených len prúdom vzduchu o izbovej teplote, dochádzalo k ich samovoľnému uvoľňovaniu po pár dňoch vo väčšej miere, než u tých, ktoré boli sušené za vysokých teplôt.

Hodnoty pod sebou v tab. 3.6.1 dosahovali podobných časov pri vysušení vrstvy a zbelení, z čoho sa dá usudzovať, že sú po vizuálnej stránke ekvivalentné. Napr. 5min pri 120 °C a 3min pri 150 °C.

Zbelenie elektrolytu má pôvod v konformácii polyméru. Väčšinou začína od okrajov, kde je vrstva najtenšia a dochádza tak skôr k odpareniu rozpúšťadla. K zbeleniu elektrolytu nedochádza ale vždy do celého objemu, niekedy zostane stred alebo niektorá časť transparentná. Tieto rozdiely v konformácii sa zdajú byť v rámci senzorov, ktoré si prešli rovnakým sušením, náhodné (vid' obr. 3.6.1 a 3). Bolo pozorovaná, že pravdepodobnosť transparentnej podoby vrstiev korelovala s predlžovaním doby v sušiarňi. Hranica pre ztransparentnenie celej vrstvy je u 150 °C medzi 7,5-10 minútami a u 120 °C je 12-15 minút pobytu v sušiarňi.

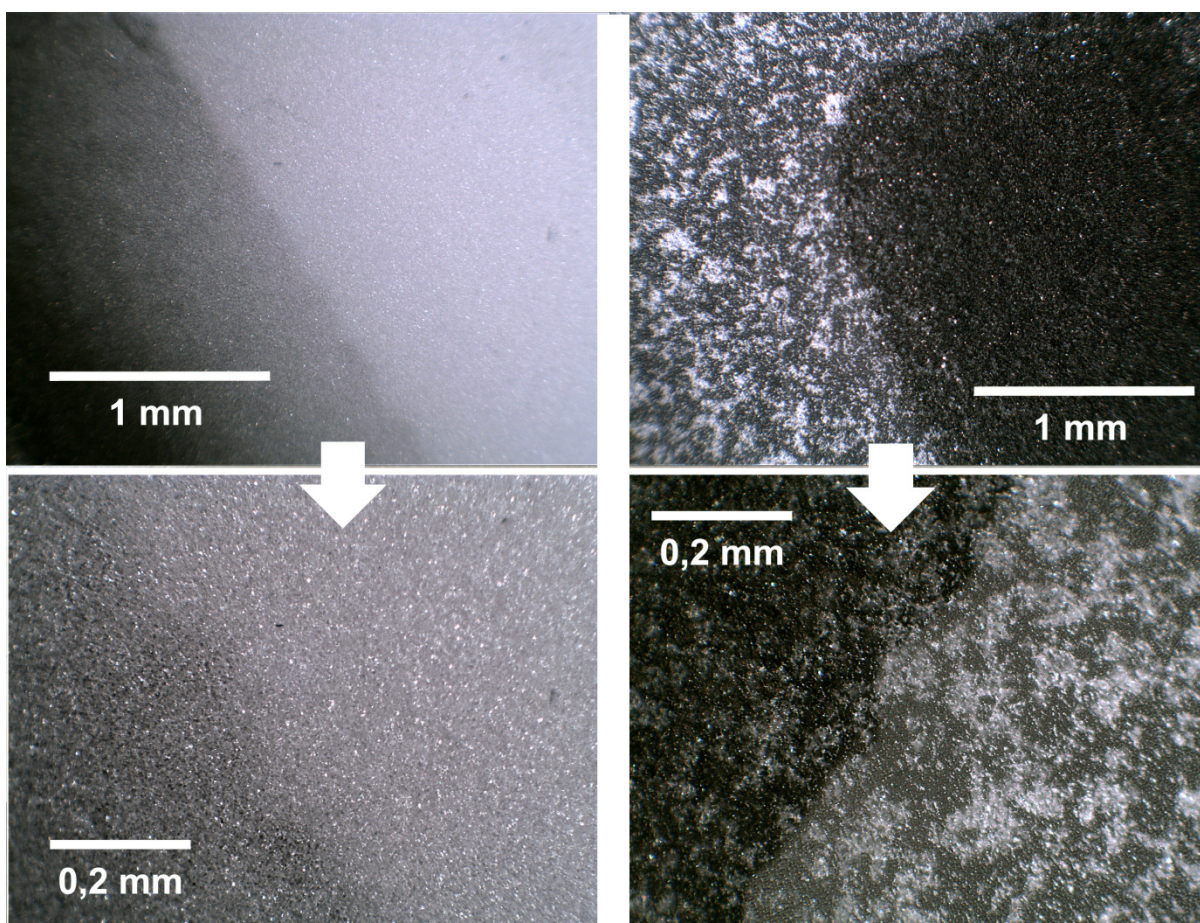


Obr. 3.6.1: Mikroskopické snímky vrstiev pre experiment zahrnujúci rôzne doby a teploty sušenia z obr. 3.2.1 a z dvoch ďalších pri 150 °C a 120 °C na hliníkovej doštičke s lesklou povrchovou úpravou, resp. Melinex ST-504. Prvý riadok vľavo predstavuje sušenie pri lab. teplote, t.j. 0min pri vyšších teplotách.



Obr. 3.6.2: Sušiaca rada formulácie s R8 na Melinex ST-504. Vzorky nasledujú v poradí 0 (lab. teplota); 1; 1; 2; 3; 5; 7,5; 10 a 15 minút v sušiarňi pri 150°C.

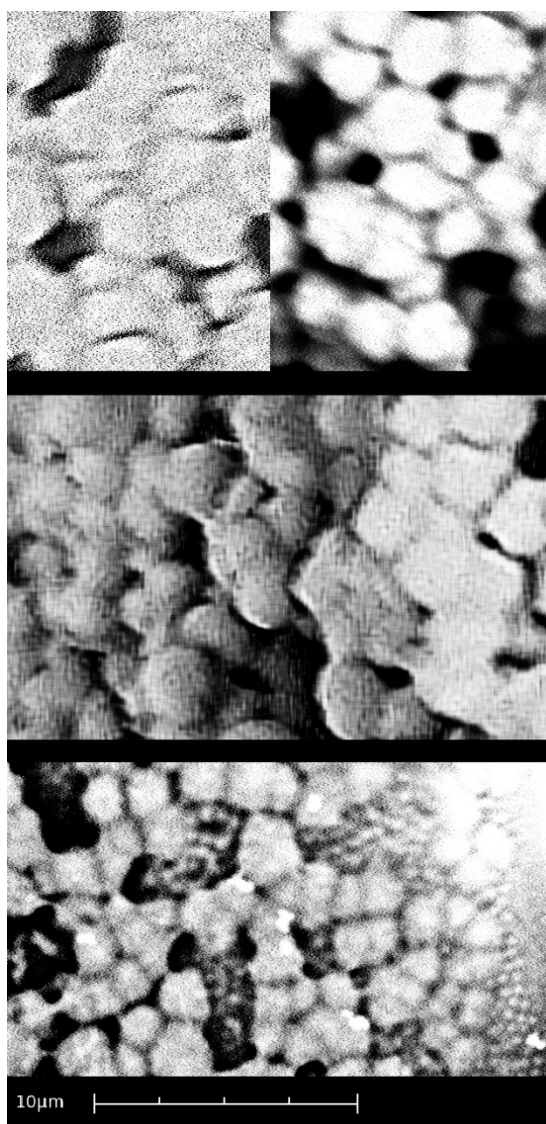
Vrstvy elektrolytu sušené pri laboratórnej teplote majú veľmi náhodilý tvar v zmysle homogenity výšky vrstiev, výskytu defektov a transparentnosti. Štruktúra povrchu je ovplyvnená bublinkami a nedostatočným prenosom formulácie cez niektoré oká sita. Bublínky, ktoré nestihli uniknúť z objemu vrstvy môžu zostať uzatvorené v stuhnutom objeme alebo vytvoriť na povrchu krátery. Prázdne miesta v hmote sa snaží elektrolyt pri tuhnutí zaplniť a vnikajú stuhnuté útvary v tvare vln ako na vzorke na obr. 3.6.1 pre 0 minút sušenia pri vyšších teplotách.



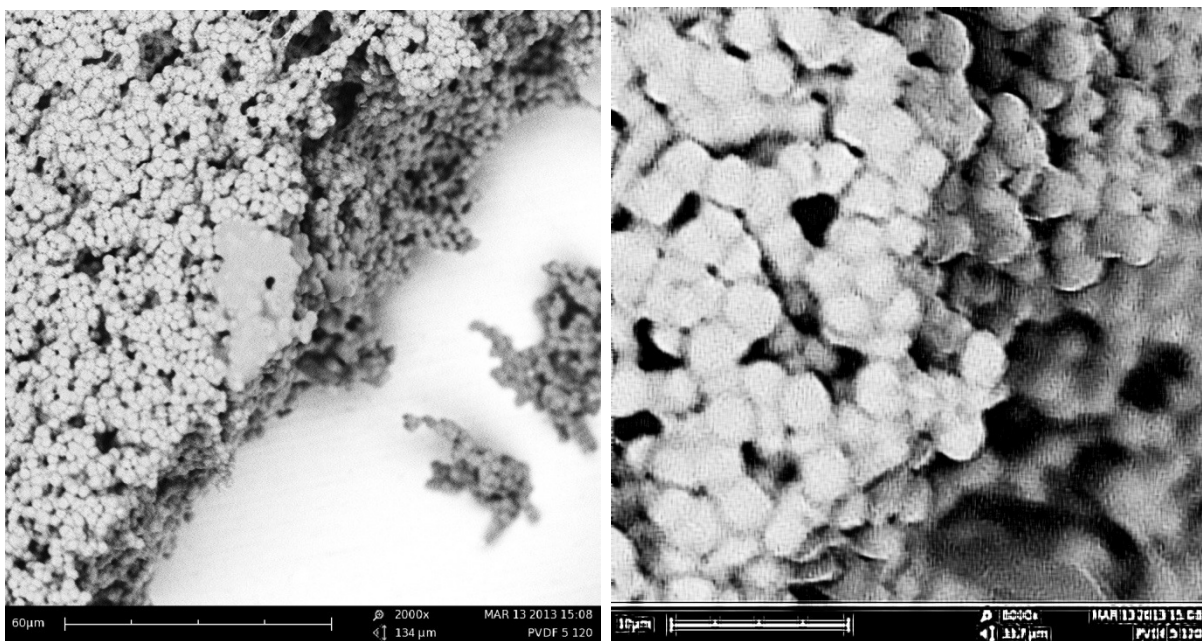
Obr. 3.6.3: Variabilita podoby dvoch elektrolytických vrstiev. Obe boli sušené rovnakým spôsobom na 5 min pri 120°C.

Tieto artefakty (bublinky, krátery, zvrásnený povrch) sa vyskytujú aj pri veľmi krátkych časoch sušenia (vid' 0,5min pre 150°C na rovnakom obrázku). Spôsobit' ich je možné aj okamžitým vložení práve vytlačených vrstiev do sušiarne, čím nestihnú bublinky uvoľniť z natlačenej vrstvy.

Vzorky elektrolytu boli taktiež pozorované pomocou SEM mikroskopu. Pri väčšom zväčšení, kde spôsobovala vysoká energia elektrónového zväzku lokálne roztavenie štruktúry elektrolytu, čo spôsobovalo poruchy vo vrstve, pohybovú neostrosť snímku a roztopené miesta. Zo snímok 3.6.4-7 je zrejmé, že polymérne častice elektrolytu vykazovali rôzne veľkosti v závislosti od sušenia.



Obr. 3.6.4: Vzorka sušené na 1min pri 150°C (hore), 5min pri 120°C (v strede) a z laboratórnej teploty (dole) pri 8000x zväčšení.

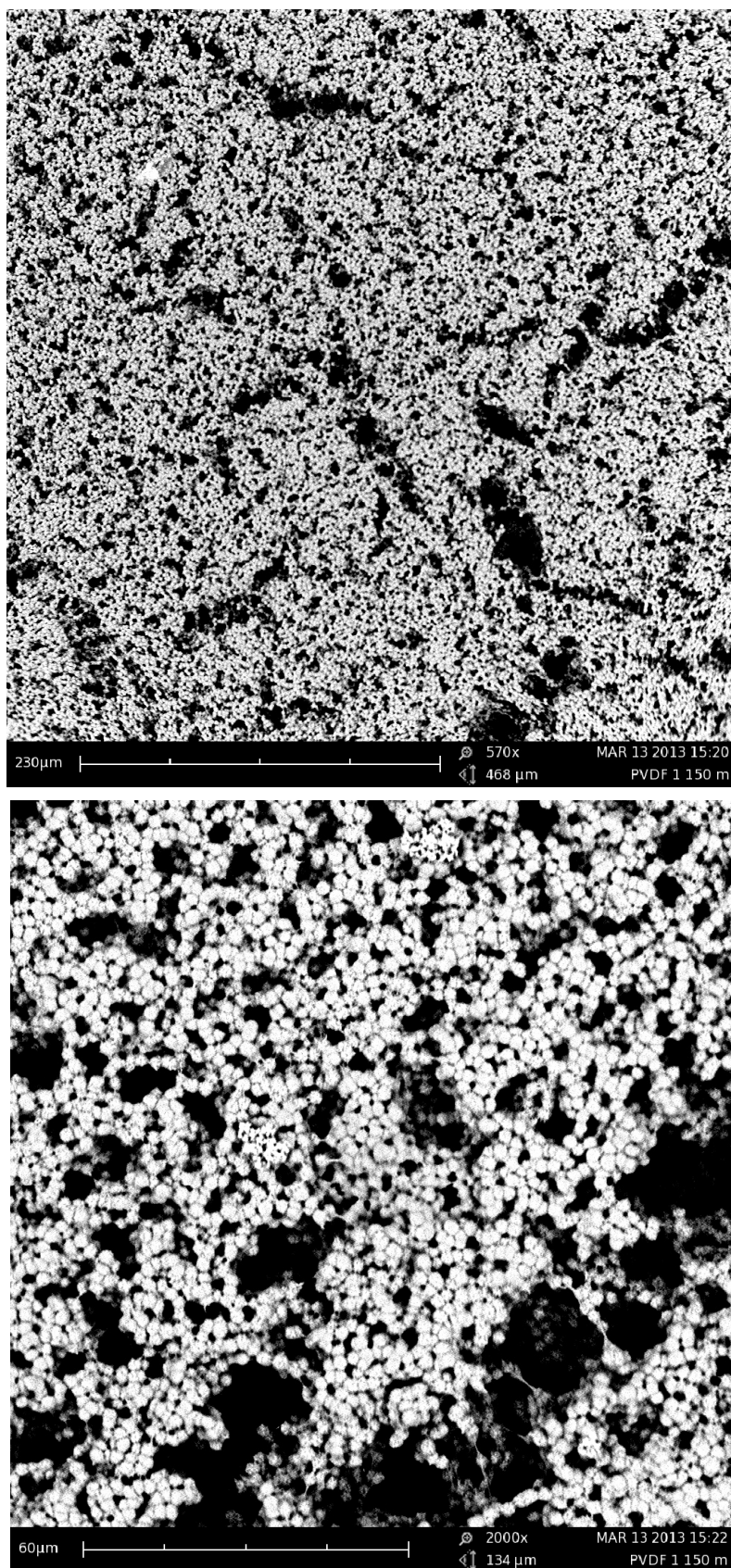


Obr. 3.6.5: Vzorka elektrolytu (s R8 sušená na 5min pri 120°C) pri 2000x (vľavo) a 8000x (vpravo) zväčšení.

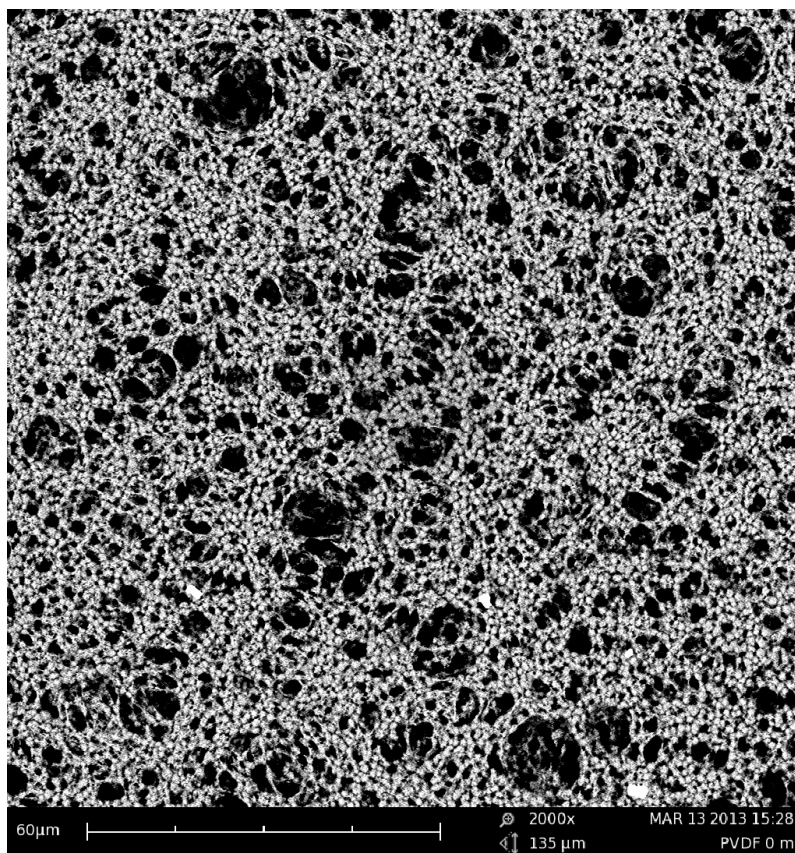
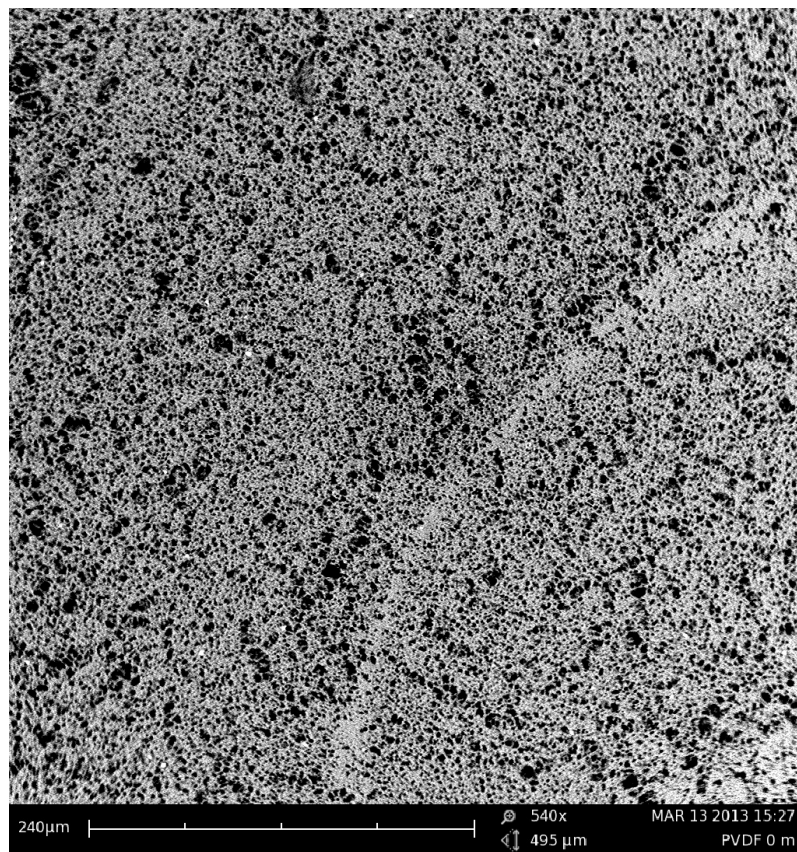
Vzorka sušená za laboratórnej teploty má veľmi veľkú variabilitu vo veľkostiach častíc (od ~0,3 do 2,5µm) a celkovo sa javia tak menšie než u ďalších dvoch vzoriek. Vzorky sušené pri zvýšenej teplote majú približne rovnaké priemery častíc (~3µm) pri 8000 násobnom zväčšení. Ich veľkosť sa javí pomerne rovnomerná.

Kvôli rôznemu kontrastu snímku sa môžu javiť častice u elektrolytov sušených na 150°C (obr. 3.2.5) oproti 120°C (obr. 3.2.4) väčšie u nižších priblížení.

Vzorka sušená na 10min pri 150°C bola transparentná bez viditeľným častíc aj na SEM snímkach.



Obr. 3.6.6: Vzorka elektrolytu (s R8 sušená na 1min pri 150° C) pri 570x (hore) a 2000x (dole) zväčšení.

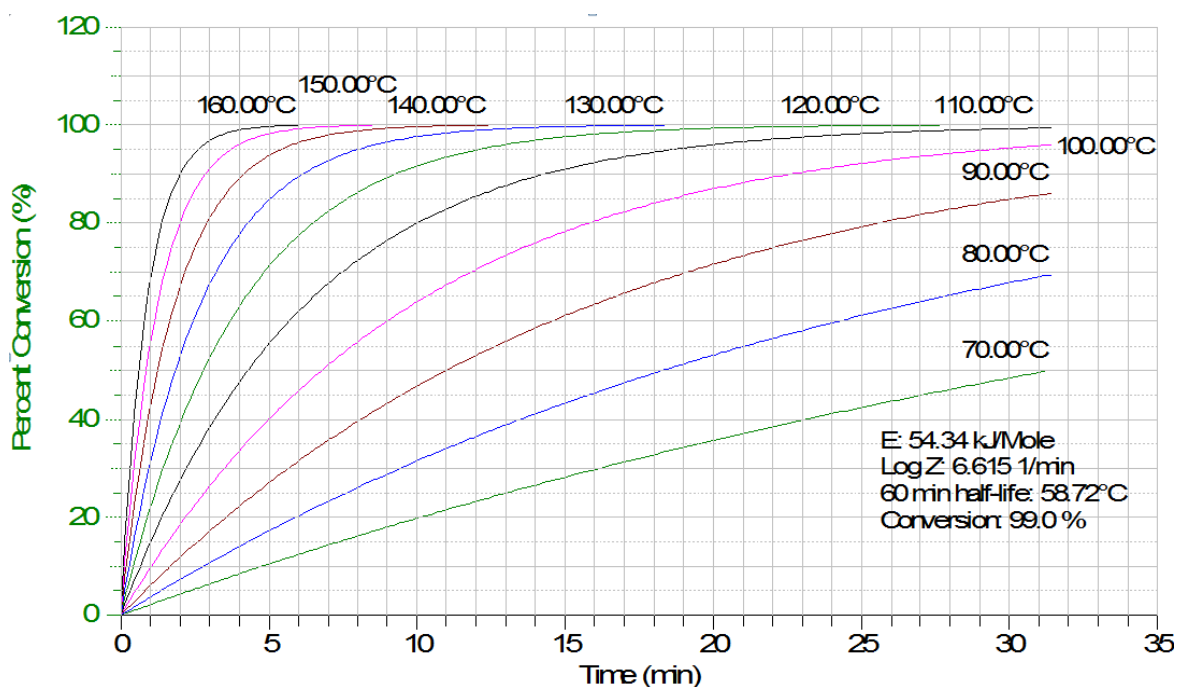


Obr. 3.6.7: Vzorka elektrolytu (s R8 sušená za lab. teploty) pri 570x (hore) a 2000x (dole) zväčšení.

3.7 TGA analýza tlačových formulácií

Chovanie vrstvy elektrolytu pri sušení je možné popísať TGA analýzou. Režim sušenia je dôležitý z pohľadu zbytkového rozpúšťadla vo vrstve, ktoré môže ovplyvňovať elektrochemické vlastnosti elektrolytu. Pre formuláciu s obsahom R7 je zobrazená na grafe 3.7 kinetická analýza vždy s inou rýchlosťou nárastu teploty. TGA pre rozpúšťadlo nebola stanovená, pretože bude vypracovaná mimo experimenty danej práce.

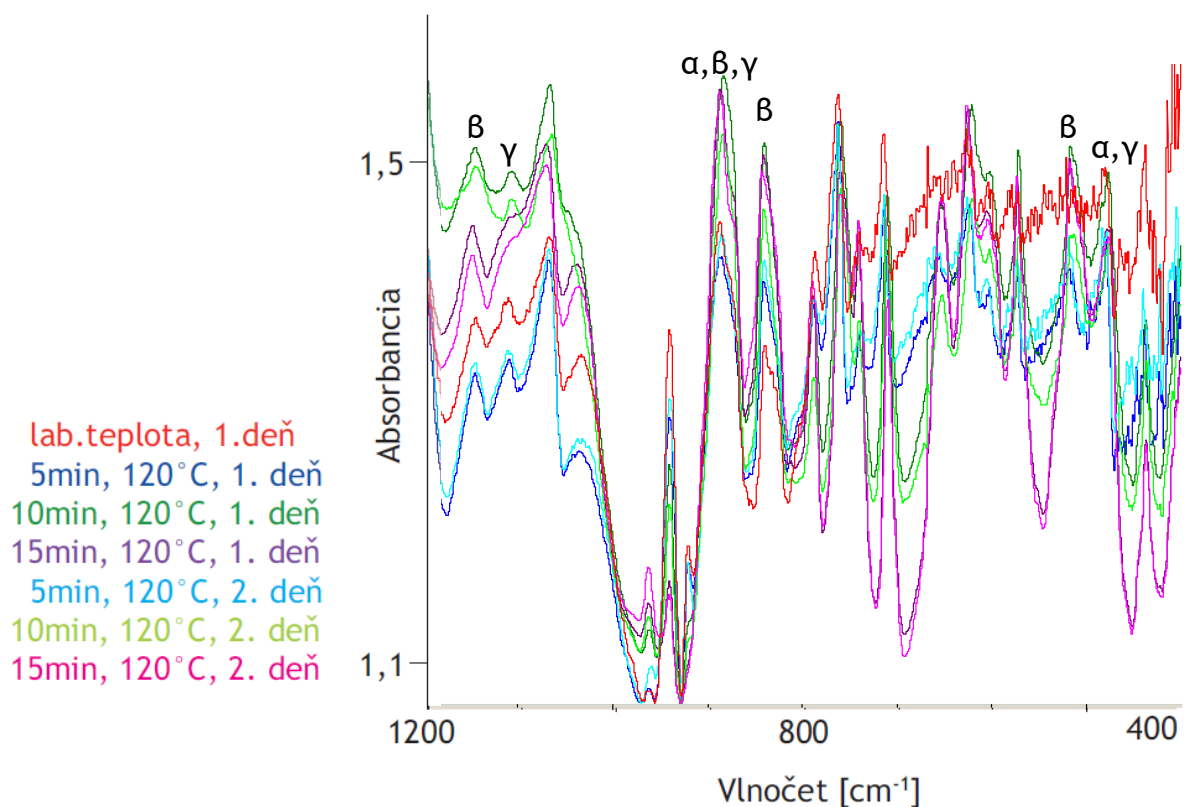
Graf 3.7: Kinetická analýza formulácie s obsahom R8 pri rôznych rýchlostiach nárastu teploty. Y-ová osa predstavuje obsah rozpúšťadla R7 v elektrolyte.



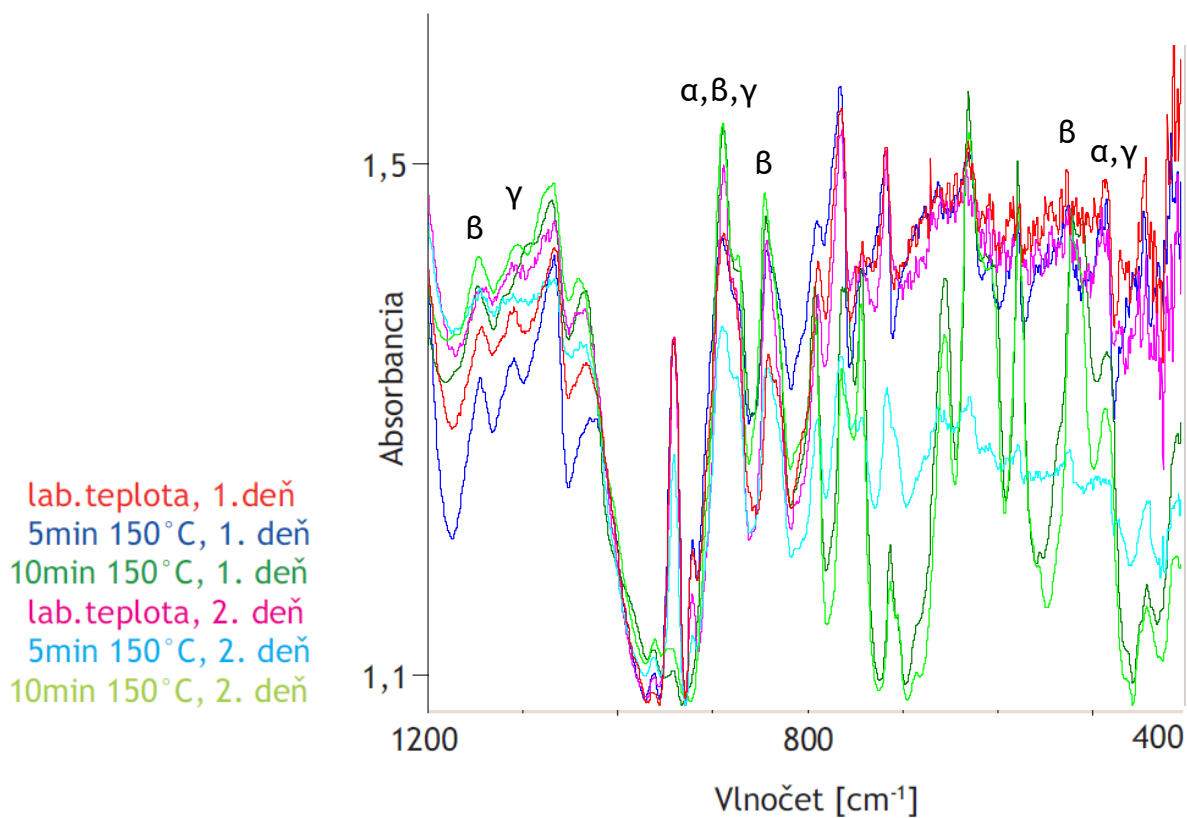
3.8 FTIR analýza vrstiev pre rôzne režimy sušiacieho procesu

Pripravené formulácie elektrolytu sú zmesou viacerých látok, preto je spektrum daných formulácii veľmi spojité a je tak obtiažne previesť jeho detailnú analýzu. Porovnávali sa vzorky elektrolytu (s R8) s rôznymi dobami sušenia pri 120°C a 150°C, tlačnými sitom 18 $\mu\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$, krátko po sušení a potom na druhý deň z dôvodu pozvoľného odparovania rozpúšťadla.

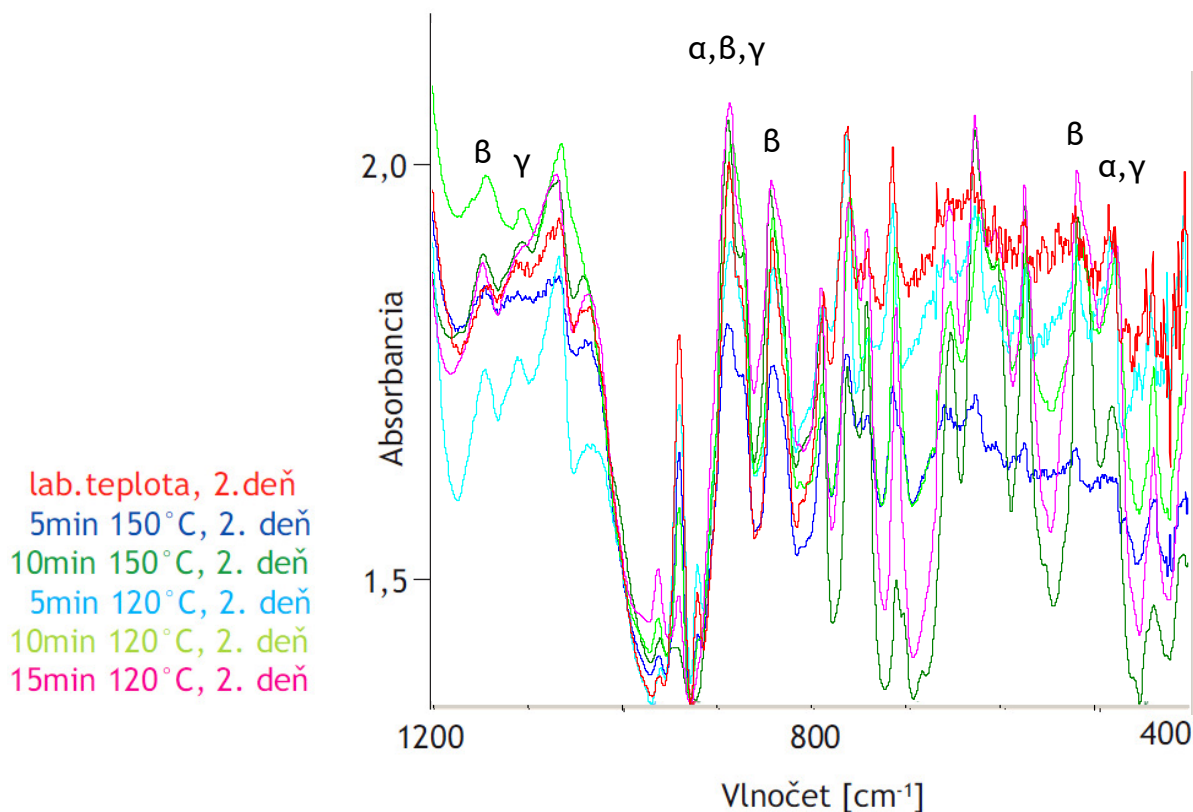
Graf. 3.8.1: Porovnanie vrstiev elektrolytov sušených na 120 °C.



Graf. 3.8.2: Porovnanie vrstiev elektrolytov sušených na 150 °C.



Graf. 3.8.3: Porovnanie spektier vybraných vrstiev elektrolytu nameraných na druhý deň s vyznačenými kryštalickými fázami PVDF.



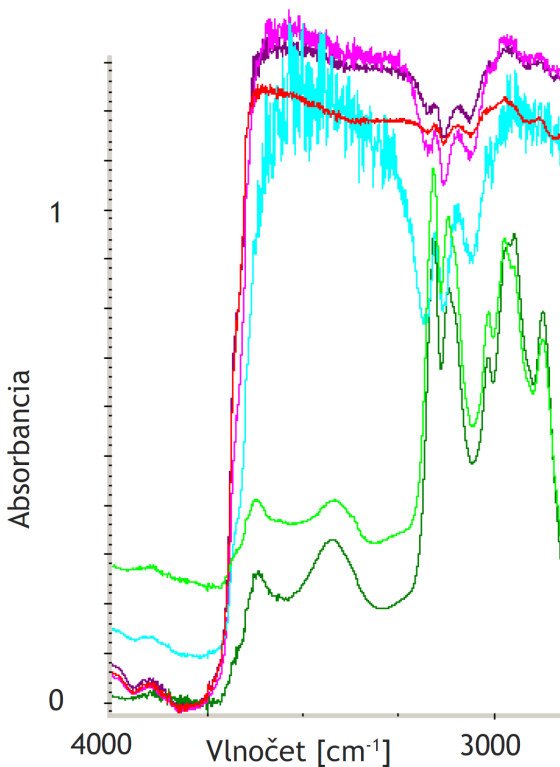
Z grafov (s vyznačenými kryštalickými fázami podľa [50]) je patrný výskyt β -fázy PVDF (grafy 3.8.1-3). U vzorky sušenej 10min na 120 °C je v 1. aj 2. deň vidieť vyšší pomer β ku γ v okolí 1100cm⁻¹ a vzorka 10min pri 150 °C má nižší pomer α , γ fázy oproti β v okolí 500cm⁻¹ oproti iným vzorkám.

Z grafov sa potvrdilo, že sušením vyprcháva časť rozpúšťadla (charakteristické absorpčné pásy podľa okolo 3000 cm⁻¹) a naviazanej vody (podľa [51] nad 3000cm⁻¹). Zo spektier je zrejmé, že určité množstvo rozpúšťadla zostáva v elektrolyte aj po vysušení na 10 minút pri 150 °C (graf 3.8.4-5). Daný režim sušenia je dôkladnejší než dlhší čas (15min) pri 120 °C.

Abnormálny pokles absorpcie u vzorku (5min, 150 °C, 2.deň) od vlnočtov 1700cm⁻¹ a nižšie sa nepodarilo objasniť. Inak nebola zaznamenaná iná zmena medzi meraniami prvý a druhý deň.

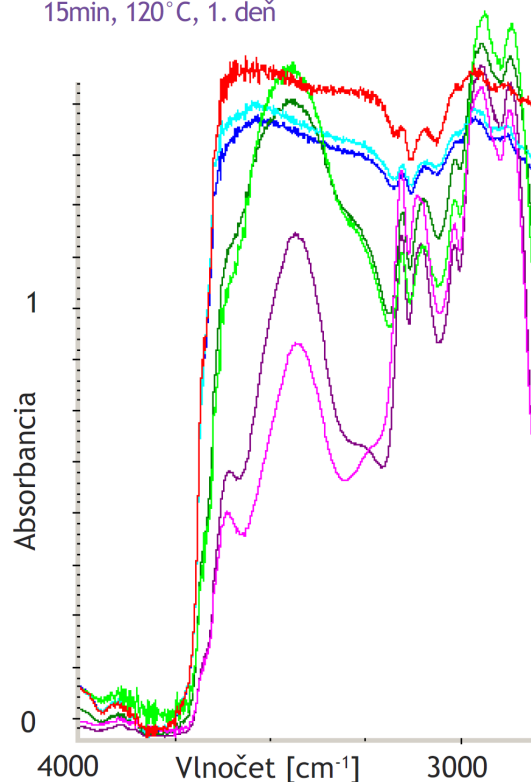
lab. teplota, 1. deň
 5min, 150°C, 1. deň
 10min, 150°C, 1. deň

lab. teplota, 1. deň
 5min, 150°C, 2. deň
 10min, 150°C, 2. deň

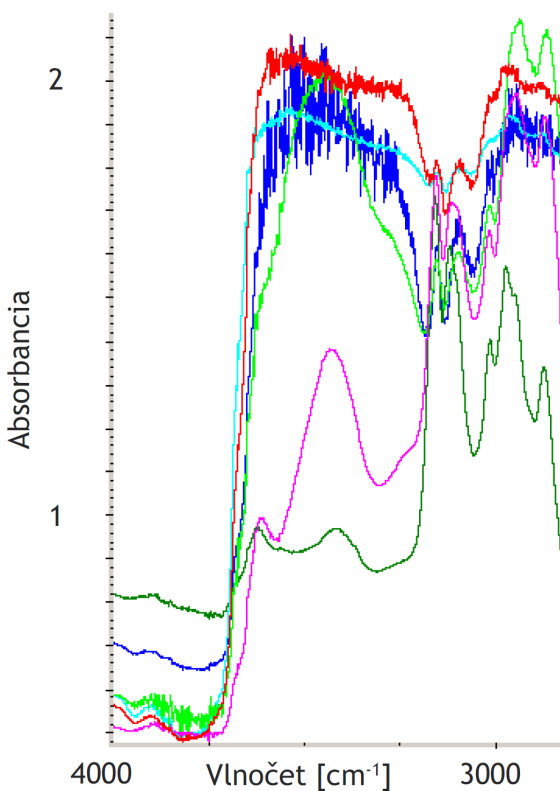


lab. teplota, 1. deň
 5min, 120°C, 1. deň
 10min, 120°C, 1. deň
 15min, 120°C, 1. deň

5min, 120°C, 2. deň
 10min, 120°C, 2. deň
 15min, 120°C, 2. deň



Grafy 3.8.4: Porovnanie prvý deň a druhý deň po sušení. Vzorka zaschnutá pri 150°C (hore, vľavo) a 120°C (hore vpravo).



Graf 3.8.5: Vľavo priame porovnanie vzoriek sušených na 150°C a 120°C. Dáta z druhého dňa po sušení.

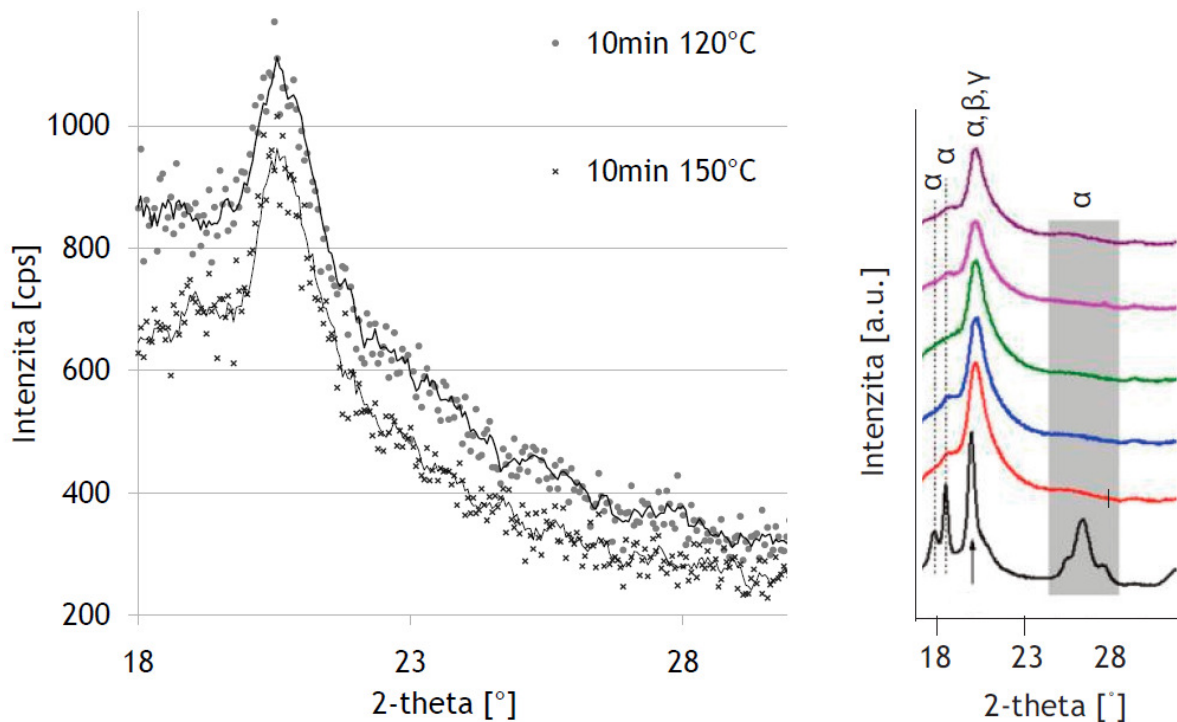
lab. teplota, 1. deň
 5min, 150°C, 1. deň
 10min, 150°C, 1. deň
 5min, 120°C, 2. deň
 10min, 120°C, 2. deň
 15min, 120°C, 2. deň

3.9 XRD analýza vrstiev pre rôzne režimy sušiaceho procesu

Porovnaním vzoriek sušených 10min pri 120°C (v grafe 3.9.1 vyššie) a 150°C (v grafe 3.9.1 nižšie) so spektrom z [52], je viditeľný vyšší výskyt α -formy polyméru u vzorky sušenej na 150°C než u 120°C. U vzorky 120°C je viditeľný malý výskyt α -formy medzi 25-28°, u vzorky sušenej na 150°C v tých miestach absentuje.

Graf 3.9.1, vľavo: Vzorky elektrolytickej vrstvy z formulácie PVDF s R8 tlačenými cez sito 18 μ m a každá sušená na 10min pri dvoch rôznych teplotách. Preložené 4% klzavým priemerom.

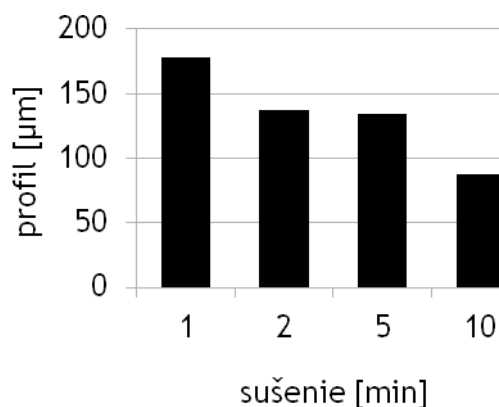
Graf 3.9.1, vpravo: Cisty PVDF (nejspodnejší) s postupným riedením a vyznačenými kryštalickými formami [52].



3.10 Vplyv režimu sušiaceho procesu na výšku vrstvy elektrolytu

Doba sušenia pri vysokej teplote znižuje celkový objem elektrolytu vplyvom odparovania rozpúšťadla. Približne dvojnásobne vysoká vrstva u vzorku zasušeného na 1min oproti 10min môže mať dva dôvody: U kratších časov sušenia pri vysokých teplotách dochádza po vybratí zo sušiarne pomalému postupnému odparovaniu väčších zbytkov rozpúšťadla, ktoré vyplňujú hmotu a tým polymér stihne stuhnúť do objemnejšej a vyššej vrstvy, ale s menšou hustotou. Prípadne v elektrolyte môžu zostať väčšie zbytky rozpúšťadla uväznené ztuhnutým polymérom na povrchu vrstvy.

Graf 3.10.1: Výška vrstvy stanovené mechanickým profilometrom Dektak XT pre vzorky elektrolytu s R8 vytlačené so sitom 18vl.cm^{-1} a sušené pri 150°C , ktoré v čase merania boli už plne zaschnuté.



3.11 Elektrické vlastnosti elektrolytu - impedancia

Z hľadiska porovnávania elektrických charakteristík vybraných tlačových formulácií a teplôt a časov sušenia boli na interdigitálnom elektródovom systéme BI2 meraná impedancia elektrolytu na daných štruktúrach pre rôzne frekvencie striedavého napätia. Impedancia sa merala ihneď po aplikácii formulácii na keramické substráty s elektródovým systémom BI2 a po sušení, preto výtlaky sušené za laboratórnej teploty (označené ako „0min“ pri vysokých teplotách) a sušené 5 min pri 150°C ešte obsahovali rozpúšťadlá. Vzorky sušené 8min pri 150°C boli už bez viditeľným zbytkov rozpúšťadla, preto aj impedancia dosahovala vyššie hodnoty. Formulácia s o 3% nižším podielom rozpúšťadla F8 dosahovala celkovo nižších impedancii oproti formulácii s vyšším podielom, pretože obsahovala väčší podiel polymérnej a iónovej zložky ako hlavných nositeľov náboja.

Formulácia s R7 bez sušenia dosahovala podobne nízkych hodnôt ako formulácia s o 3% nižším obsahom R8 pri nulovom sušení a nižších hodnôt než formulácia s rovnakou koncentráciou R8. Obsah R7 v elektrolyte teda viac prispieva k vodivosti než R8.

S narastajúcim časom dochádzalo k prebíjaniu a teda aj rýchlemu nárastu odporu. Odčítanie hodnôt prebehlo v rámci prvej sekundy od zapojenia do elektrického obvodu pre všetky namerané vzorky.

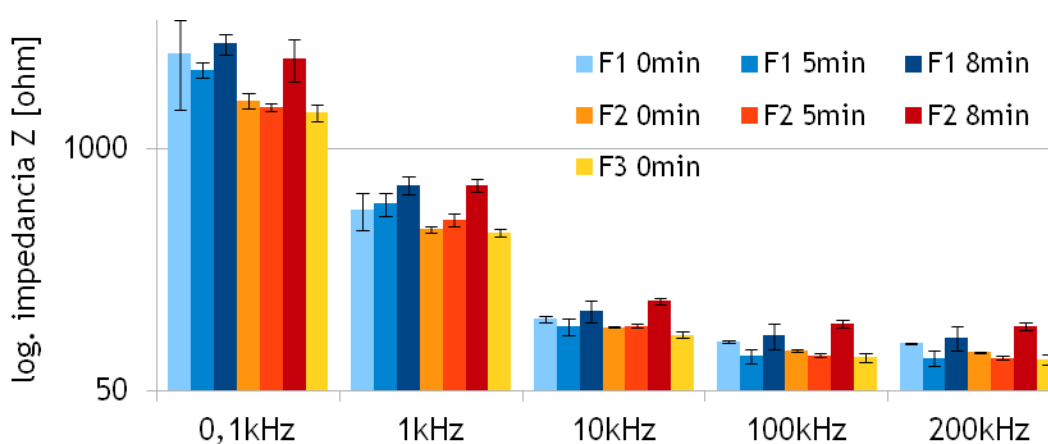
Tab 3.11.1: Priemerné impedancie (Z) pri rôznych frekvenciách (kHz) u vrstiev elektrolytu s priemernou hmotnosťou nánosu 103 ± 15 mg.

Farba	Rozp.	Sušenie [min]	0,1kHz	1kHz	10kHz	100kHz	200kHz
			Z [Ω]	Z [Ω]	Z [Ω]	Z [Ω]	Z [Ω]
F1	1,00.R8	0	3250	469	121	92	90
		5	2625	505	110	77	75
		8	3650	636	134	98	96
F2	0,97.R8	0	1800	366	109	82	80
		5	1665	415	112	77	75
		8	3050	634	151	114	111
F3	1,00.R7	0	1563	353	100	75	74

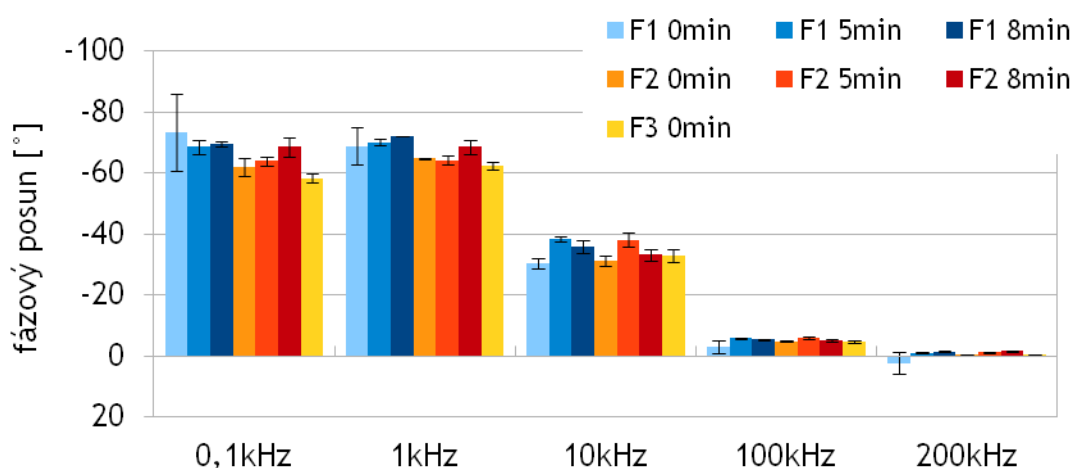
Fázový posun (graf 3.11.2) bol naprieč všetkými vzorkami pri daných frekvenciách pomerne rovnaký a nie je možné z neho vyčítať závislosť na sušiacim procese či koncentrácií rozpúšťadla.

Pri meraní elektrického odporu pomocou jednosmerného prúdu pomocou multimetra bol nárast odporu exponenciálny.

Graf 3.11.1: Impedancia vrstiev elektrolytu na logaritmickú škálu pre vybrané frekvencie.



Graf 3.11.2: Fázový posun vzoriek pre vybrané frekvencie.

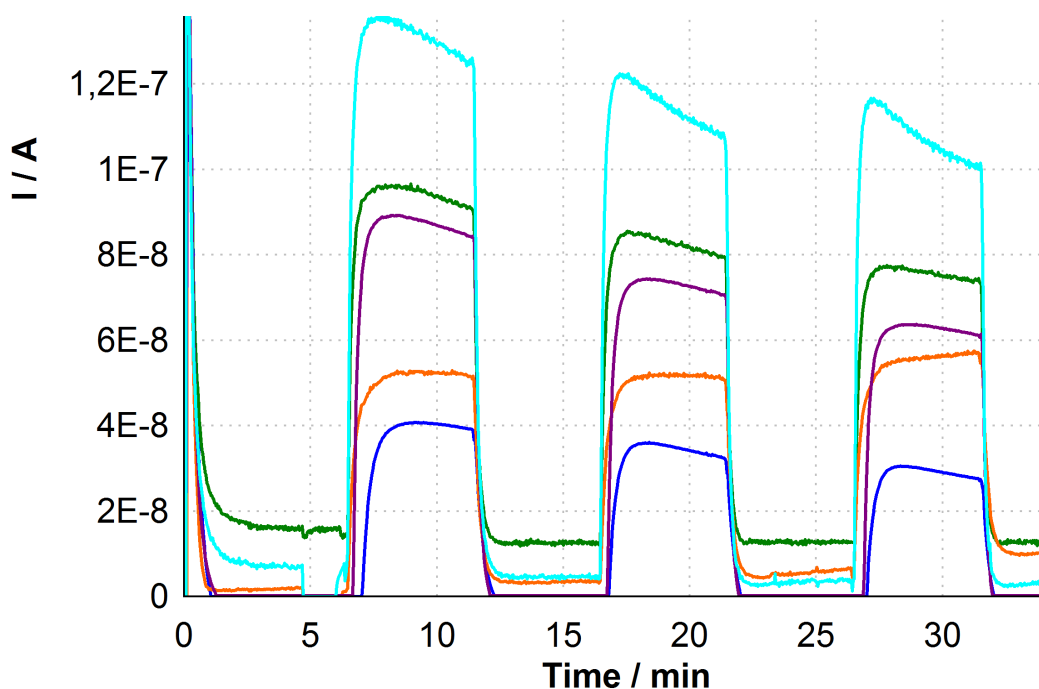


3.12 Sensorické vlastnosti

Merania prebiehali už na kompletných senzoroch, t.j. keramický substrát s platinovým elektródovým systémom + elektrolyt + uhlíková elektróda + prekrytie membránou. Bola sledovaná odozva v ampéroch pre rôzne koncentrácie analytu NO_x . Určitý čas sa exponuje, potom sa desorbuje (aby hodnota došla na najnižšiu hodnotu) a až potom sa zvýši koncentrácia analytu. Preto je na x-ovej osi doba merania.

Na grafe 3.12.1 sú zobrazené sensorické vlastnosti senzorov s prvými tlačnými formuláciami. Maximálna hodnota odozvy je približne $1,3 \cdot 10^{-7} \text{A}$ a majú nestabilný priebeh odozvy, ktorá časom klesá.

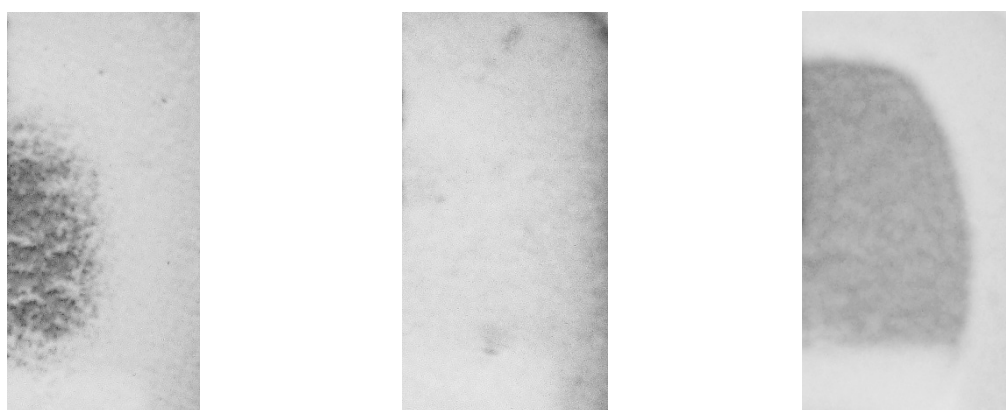
Graf 3.12.1: Sensorické vlastnosti senzorov pri 1ppm NO_x , ktoré boli tlačené s formuláciami s obsahom kombinácie R3+R7 a sitom 24vl.cm^{-1} a sušené 10-20min pri 120°C .



Na grafe 3.12.2 sú porovnania senzorov potlačených formuláciami s obsahom R8 a sitom 18vl.cm^{-1} s dvoma vrstvami na seba, sušených 1min pri 150°C . Pri obsahu 1,2ppm analytu je odozva približne $3 \cdot 10^{-7} \text{A}$, čo je zvýšenie približne dvojnásobné,

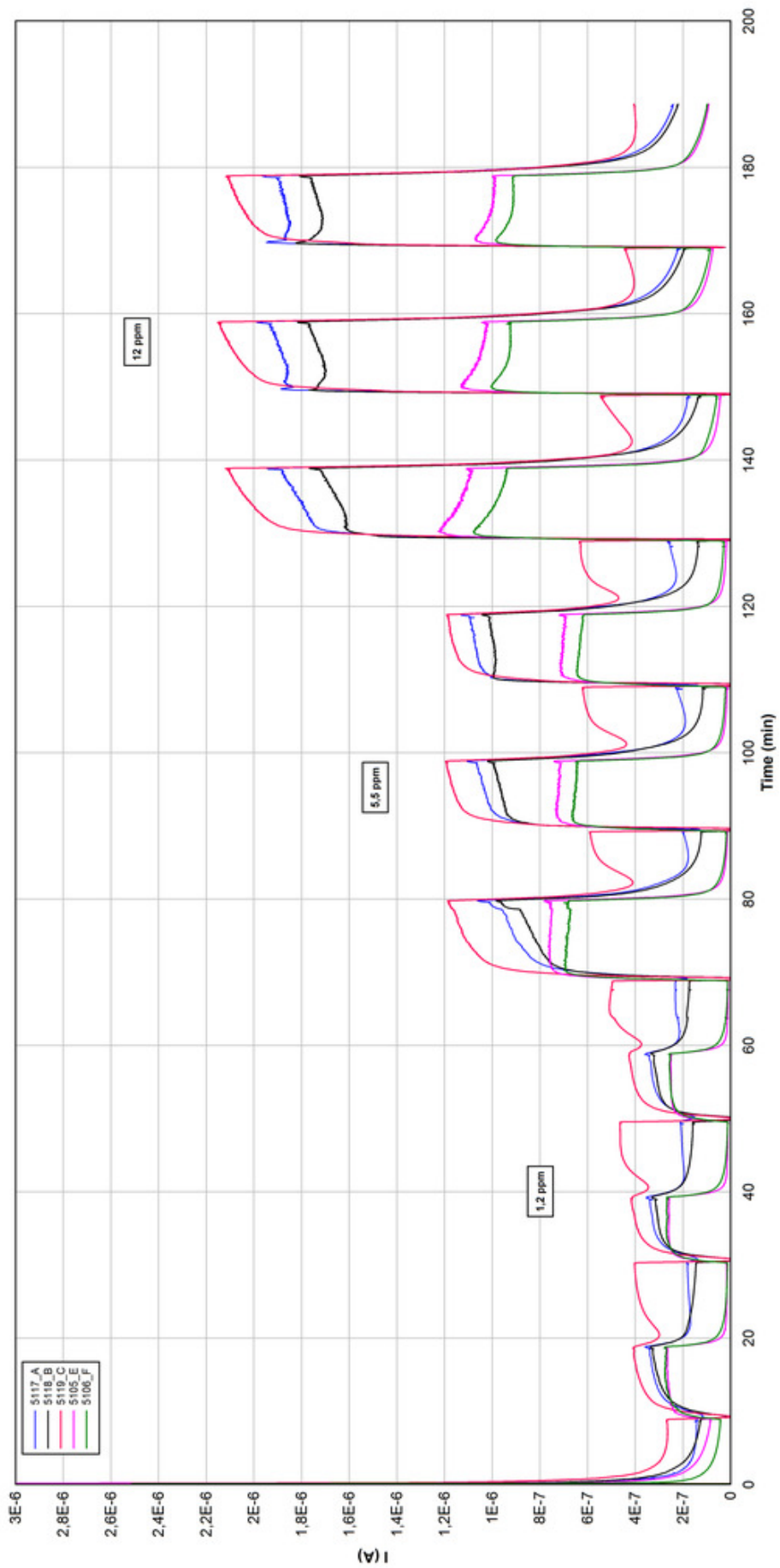
pokiaľ sa zohľadní aj o 0,2 vyšší obsah analytu. Zlepšenie nastalo aj v stabilite odozvy.

Spôsob zaschnutia a konformácie polyméru pravdepodobne zohráva rolu pri senzoričkých vlastnostiach. Senzor 5119_C vykazoval najvyššiu hodnotu kľudového prúdu (ktorý má na meranie koncentrácie analytu v ovzduší negatívny vplyv) a zároveň najväčšiu plochu transparentnej vrstvy (obr. 3.12.1). Z toho by sa mohlo javiť, že vhodnejšie elektrolyty budú tie, kde štruktúra je predstavovaná opacitným bielym sfarbením.



Obr. 3.12.1 Výrez z rovnakých miesto na senzoroach: Vľavo senzor 5117_A, v strede senzor 5118_B, vpravo senzor 5119_C.

Graf 3.12: Senzorické vlastnosti vybraných senzorov pri rôznych koncentráciach analytu (1,2; 5,5; 12 ppm).



4. Záver

V tejto práci sa podarilo vytvoriť tlačový postup pre konkrétne senzory s takými senzorickými vlastnosťami, ktoré bolo dovedy možné dosiahnuť len málo reprodukovateľnými metódami (droping) s nízkou produktivitou.

Na začiatku bolo potrebné upraviť elektrolyt do formulácie vhodnej pre sieťotlač a to výberom vhodného rozpúšťadla a jeho koncentrácie v tlačovej formulácii. Ako najideálnejšie spomedzi užšieho výberu rozpúšťadiel R2, R3, R7 a R8 bolo posledne menované a to kvôli najväčšej odolnosti voči gélovateniu na site počas tlače. Koncentrácia bola zvolená podľa potrebných reologických vlastností i odolnosti formulácie voči gélovateniu a elektrochemických vlastností (nižšia koncentrácia - väčší podiel aktívnych látok elektrolytu v prenesenej vrstve).

Pokusy prebehli aj s alternatívnymi polymérmi, ale na základe aplikačných vlastností tlačou bol naďalej používaný polymér PVDF s molekulovou hmotnosťou 530.000.

Pri príprave formulácie sa spozorovalo, že medzná teplota, pri ktorej formulácia mení svoje optické vlastnosti, je v rozmedzí 40-50 °C. Boli zhodnotenú aj ďalšie aspekty miešania vplývajúce na výslednú podobu formulácie.

Agresivita používaných rozpúšťadiel voči tierkovým pásom sieťotlačového stroja bola vyriešená výmenou klasickej prýžbovej stierky za teflonovú a nájdením odolnej vykrývacej emulzie na sito. Pre aplikáciu elektrolytu bol využitý aj alternatívny spôsob tlače - šablónová tlač.

Pre vrstvy elektrolytu, ktorý bol podrobený rôznym sušiacim režimom, bolo k ich zhodnoteniu použité meranie impedancie, profilometrie, FTIR analýzy, XRD analýzy, TGA analýzy, SEM mikroskopie a optických metód. Ich pomocou sa zhodnotil vplyv spôsobu sušenia na vlastnosti vytlačeného elektrolytu.

Ďalším technologickým problémom, ktorý sa podarilo vyriešiť, bol výškový rozdiel medzi rovinou substrátu a výškou vrstvy elektrolytu pri tlači uhlíkovej elektródy. Daný technický problém bol minimalizovaný dostatočným zasušením

elektrolytickej vrstvy a správnym natočením substrátu voči pohybu stierky (nižšie vrstvy voči stierke napred).

Meraním vytlačených uhlíkových elektród pomocou multimetru sa preukázalo, že nebolo nutné senzory vystavovať ďalšiemu sušeniu za vysokých teplôt ako uvádza výrobca pasty, pretože vzorky sušené len na vzduchu pri izbovej teplote dosahovali nižších elektrických odporov.

Na základe pripravených elektrolytov a tlačových formulácií boli na substrátoch, ktoré obsahovali vhodnú elektródovú štruktúru, siet'otlačou technikou a vhodným režimom sušenia pripravené senzory na detekciu NO_x, ktoré vykazovali vhodnú senzorickú odozvu.

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