

ZÁPADOČESKÁ
UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA
ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

PLZEŇ, 2014

Ing. Petr Kuberský

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor v oboru
Elektronika

Ing. Petr Kuberský

**Elektrochemický senzor NO₂ s polymerním
elektrolytem na bázi iontových kapalin**

Školitel: doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
Datum státní doktorské zkoušky: 13.11. 2012
Datum odevzdání práce: 18.4. 2014

Plzeň, 2014

PROHLÁŠENÍ

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na závěr doktorského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze pramenů, které cituji a uvádím v seznamu literatury.

V Plzni dne 18.4. 2014

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych především rád poděkoval svému školiteli doc. Ing. Aleši Hamáčkovi, Ph.D. za jeho odborné rady a vedení v celém průběhu doktorského studia. Rovněž bych rád poděkoval kolegům z Katedry technologií a měření, kteří svou nezištnou pomocí přispěli ke vzniku této práce.

Milou povinností je poděkování doc. Ing. Petru Sedlákoví, Ph.D. za pomoc se zpracováním a interpretací výsledků šumové analýzy.

Tato disertační práce vznikla s podporou Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF) EU a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu č. CZ.1.05/2.1.00/03.0094: Regionální inovační centrum elektrotechniky (RICE)

Anotace

Tato disertační práce se zabývá perspektivními elektrochemickými senzory s polymerním elektrolytem založeným na organických materiálech pro detekci plyných látek. Úvodní část je věnována základním pojmům a vlastnostem senzorů pro detekci par a plynů. Následuje popis a zhodnocení současných principů detekce s ohledem na možnosti využití organických materiálů. Ve druhé části se práce podrobněji zaměřuje na perspektivní oblast elektrochemických senzorů. Pozornost je věnována základnímu rozdělení, elektrodovým topologiím, reakčním mechanismům a vyhodnocovacím obvodům. Teoretická část je zakončena charakterizací základních vlastností organických iontových kapalin nezbytných pro uplatnění v elektrochemických sensorových aplikacích. Experimentální část je věnována návrhu tříelektrodového ampérometrického senzoru s polymerním elektrolytem na bázi organické iontové kapaliny a popisu předpokládaných reakčních mechanismů. V této části jsou rovněž popsány technologické aspekty ovlivňující morfologii a strukturu jednotlivých sensorových vrstev. Hlavní část práce je zaměřena na studium vlivu geometrických parametrů pracovní elektrody na sensorovou odezvu. Výsledkem práce je návrh a realizace nového typu elektrochemického senzoru s polymerním elektrolytem pro detekci oxidu dusičitého.

Klíčová slova:

elektrochemický senzor, iontová kapalina, oxid dusičitý, polymerní elektrolyt

Abstract

This thesis deals with the construction of electrochemical devices based on organic materials for the detection of gas phase substances. The introductory part is focused on the description of basic terms and sensor properties which are generally used in the field of gas sensors. Subsequently, basic detection principles are described with regard to the potential use of organic materials in particular types of sensors. The middle part is concentrated on my activities in the field of electrochemical sensors. The attention is paid to the description of basic sensor classification, electrode topologies, electronic evaluation circuits and reaction mechanisms. This part of the thesis also includes the description and characterization of properties of organic ionic liquids. The experimental part is dedicated to the design of three-electrode amperometric electrochemical sensor with a new type of polymeric electrolyte based on organic ionic liquid and to the description of reaction mechanisms occurring in the sensor. The main part is concentrated on the study of the influence of the geometry of a working electrode on the properties of the sensor response. Finally, the design and implementation of new type of the electrochemical sensor for nitrogen dioxide detection is presented.

Keywords:

electrochemical sensor, ionic liquid, nitrogen dioxide, solid polymer electrolyte

Obsah

| | | |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | ÚVOD | 14 |
| 1.1 | VĚDECKÝ STAV PROBLEMATIKY V DANÉ OBLASTI PŘED ZAČÁTKEM ŘEŠENÍ..... | 15 |
| 1.2 | CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE | 16 |
| 2 | SENZOR, ZÁKLADNÍ PARAMETRY..... | 17 |
| 3 | PRINCIPY DETEKCE PLYNŮ..... | 19 |
| 3.1 | SORPČNÍ SENZORY | 19 |
| 3.2 | TERMOKATALYTICKÉ SENZORY | 21 |
| 3.3 | INFRAČERVENÉ SENZORY | 22 |
| 3.4 | FOTOIONIZAČNÍ SENZORY | 23 |
| 3.5 | ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY | 24 |
| 3.5.1 | <i>Potenciometrické senzory.....</i> | <i>24</i> |
| 3.5.2 | <i>Ampérometrické senzory.....</i> | <i>26</i> |
| 3.5.3 | <i>Elektrochemické senzory s tuhým a kapalným elektrolytem</i> | <i>28</i> |
| 3.5.4 | <i>Planární a „sendvičová“ topologie elektrod.....</i> | <i>28</i> |
| 4 | POPIS ZÁKLADNÍCH MECHANISMŮ V AMPÉROMETRICKÝCH SENZORECH PLYNŮ .. | 30 |
| 5 | IONTOVÉ KAPALINY | 34 |
| 5.1 | VLASTNOSTI IONTOVÝCH KAPALIN | 35 |
| 5.1.1 | <i>Viskozita</i> | <i>35</i> |
| 5.1.2 | <i>Hustota</i> | <i>36</i> |
| 5.1.3 | <i>Konduktivita</i> | <i>36</i> |
| 5.1.4 | <i>Tepelná stabilita.....</i> | <i>37</i> |
| 5.1.5 | <i>Bod tání</i> | <i>38</i> |
| 5.1.6 | <i>Elektrochemická stabilita</i> | <i>38</i> |
| 5.2 | APLIKACE IONTOVÝCH KAPALIN | 40 |
| 6 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 42 |
| 6.1 | MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ IONTOVÝCH KAPALIN | 42 |
| 6.2 | SLOŽENÍ POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU | 43 |
| 6.3 | EXPERIMENTÁLNÍ SENZOR NO ₂ | 44 |

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.4 | MORFOLOGIE SENZOROVÝCH VRSTEV..... | 47 |
| 6.5 | EFEKT ZVÝŠENÉ TEPLoty DEPOZICE NA SLOŽENÍ ELEKTROLYTU..... | 49 |
| 6.5.1 | <i>Izotermní ohřev</i> | 51 |
| 6.5.2 | <i>Kinetická analýza</i> | 51 |
| 6.6 | NÁVRH ELEKTROCHEMICKÉHO SENZORU NO ₂ | 52 |
| 6.6.1 | <i>Senzor 1. generace</i> | 53 |
| 6.6.2 | <i>Senzor 2. generace</i> | 55 |
| 6.6.3 | <i>Senzor 3. generace</i> | 75 |
| 7 | ZÁVĚR | 79 |

Seznam obrázků

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| OBR. 1: | BLOKOVÉ SCHÉMA MĚŘICÍHO ŘETĚZCE | 17 |
| OBR. 2: | DYNAMICKÉ PARAMETRY - DOBA ODEZVY A ZOTAVENÍ | 19 |
| OBR. 3: | ŘEZ POLOVODIČOVÝM SENZOREM [15] | 20 |
| OBR. 4: | TERMOKATALYTICKÝ SENZOR – PELLISTOR [14] | 21 |
| OBR. 5: | ZÁKLADNÍ USPOŘÁDÁNÍ INFRAČERVENÉHO SENZORU [14] | 22 |
| OBR. 6: | ABSORPČNÍ SPEKTRA NĚKTERÝCH PLYNŮ [13] | 23 |
| OBR. 7: | TYPICKÁ KONFIGURACE FOTOIONIZAČNÍHO DETEKTORU [14] | 24 |
| OBR. 8: | ROZDĚLENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ | 24 |
| OBR. 9: | SCHÉMA A REALIZACE ZÁKLADNÍHO USPOŘÁDÁNÍ ELEKTROCHEMICKÉ CELY PRO POTENCIOMETRICKÁ MĚŘENÍ [19] | 25 |
| OBR. 10: | SCHÉMA CLARKOVA DETEKTORU O ₂ [20] | 26 |
| OBR. 11: | SCHÉMA POTENCIOSTATICKÉHO OBVODU PRO TŘÍELEKTRODOVÝ AMPÉROMETRICKÝ SENZOR..... | 27 |
| OBR. 12: | LAMBDA SENZOR ZBYTKOVÉHO O ₂ VE VÝFUKOVÝCH PLYNECH [13]..... | 28 |
| OBR. 13: | A) „SENDVIČOVÁ“ TOPOLOGIE B) PLANÁRNÍ TOPOLOGIE (WE – PRACOVNÍ ELEKTRODA, RE - REFERENČNÍ ELEKTRODA, CE – POMOCNÁ ELEKTRODA) [14] | 29 |
| OBR. 14: | A) KVAZIPLANÁRNÍ STRUKTURA B) MODEL MIKRO-MŘÍŽKY JAKO PRACOVNÍ ELEKTRODY | 29 |
| OBR. 15: | PRŮBĚH KONCENTRAČNÍHO GRADIENTU V BLÍZKOSTI PLANÁRNÍ ELEKTRODY PRO REDOXNÍ DĚJ LIMITOVANÝ A) TRANSPORTEM ELEKTROAKTIVNÍCH LÁTEK K ELEKTRODĚ („TRANSPORTNÍ LIMIT“), B) RYCHLOSTÍ ELEKTRODOVÉ REAKCE („KINETICKÝ LIMIT“)[27,30]..... | 31 |
| OBR. 16: | PŘÍKLADY KATIONTŮ A ANIONTŮ VYTVÁŘEJÍCÍCH IONTOVÉ KAPALINY [35, 36] | 34 |
| OBR. 17: | A) TEPLOTNÍ ZÁVISLOST VISKOZITY PRO 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOL BIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONYL)IMIDE [C ₂ MIM][NTF ₂], B) ARRHENIŮV DIAGRAM | 36 |
| OBR. 18: | TGA ANALÝZA VYBRANÝCH IONTOVÝCH KAPALIN | 37 |
| OBR. 19: | SROVNÁNÍ VOLTAMETRICKÝCH PRŮBĚHŮ PRO A) REVERZIBILNÍ, B) KVAZIREVERZIBILNÍ, C) IREVERZIBILNÍ PROCES [31], KDE E _p ^{RED} A E _p ^{OX} JSOU REDUKČNÍ A OXIDAČNÍ POTENCIÁLY, E _f ⁰ JE FORMÁLNÍ POTENCIÁL, I _p ^{RED} A I _p ^{OX} JSOU REDUKČNÍ A OXIDAČNÍ PROUDY | 39 |
| OBR. 20: | CYKLIKÝ VOLTAMOGRAM ZÍSKANÝ NA Pt PRACOVNÍ MAKROELEKTRODĚ PŘI RYCHLOSTI SKENOVACÍHO NAPĚTÍ 50 mV/s PRO OXIDACI SATUROVANÉHO FERROCENU Fc V [C ₂ MIM][NTF ₂] VS. Au KVAZIREFERENČNÍ ELEKTRODĚ | 39 |
| OBR. 21: | CYKLIKÝ VOLTAMOGRAM ZÍSKANÝ NA Pt PRACOVNÍ MAKROELEKTRODĚ PRO [C ₂ MIM][NTF ₂] VS. Au KVAZIREFERENČNÍ ELEKTRODĚ | 40 |
| OBR. 22: | APLIKACE IONTOVÝCH KAPALIN | 41 |
| OBR. 23: | SLOŽKY POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU..... | 44 |
| OBR. 24: | TOPOLOGIE TŘÍELEKTRODOVÉHO AMPÉROMETRICKÉHO SENZORU S POLYMERNÍM ELEKTROLYTEM | 45 |
| OBR. 25: | TOPOLOGIE TŘÍELEKTRODOVÉHO AMPÉROMETRICKÉHO SENZORU S POYMERNÍM ELEKTROLYTEM-ŘEZ STRUKTUROU | 45 |
| OBR. 26: | GRAF EXPOZICE SENZORU OXIDŮM DUSÍKU O KONCENTRACI 5 PPM | 46 |
| OBR. 27: | 3D POHLED NA STRUKTURU PRACOVNÍ ELEKTRODY TVOŘENÉ UHLÍKOVÝMI ČÁSTICEMI („GLASSY CARBON SPHERICAL POWDER 2-12 μm“, SIGMA-ALDRICH), ZVĚTŠENO 2400x..... | 47 |

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| OBR. 28: | STRUKTURA VRSTVY POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU (VYSYCHÁNÍ VRSTVY PŘI 25 °C)..... | 48 |
| OBR. 29: | STRUKTURA VRSTVY POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU (VYSYCHÁNÍ VRSTVY PŘI 130 °C)..... | 48 |
| OBR. 30: | POVRCH VRSTVY POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU (VYSYCHÁNÍ VRSTVY PŘI 25 °C)..... | 48 |
| OBR. 31: | POVRCH VRSTVY POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU (VYSYCHÁNÍ VRSTVY PŘI 130 °C)..... | 48 |
| OBR. 32: | TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA JEDNOTLIVÝCH SLOŽEK ELEKTROLYTU..... | 49 |
| OBR. 33: | VLIV OBSAHU NMP NA STABILITU SENZOROVÉ ODEZVY (EXPOZICE 10 PPM NO ₂)..... | 50 |
| OBR. 34: | TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU..... | 50 |
| OBR. 35: | RYCHLOST ODPAŘOVÁNÍ 1-METHYL PYRROLIDONU (NMP) Z POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU PŘI IZOTERMNÍM OHŘEVU NA TEPLOTU 120 °C..... | 51 |
| OBR. 36: | KINETICKÁ ANALÝZA ODPAŘENÍ 1-METHYL PYRROLIDONU (NMP) Z VRSTVY POLYMERNÍHO ELEKTROLYTU..... | 52 |
| OBR. 37: | ELEKTRODOVÁ STRUKTURA M45-22..... | 53 |
| OBR. 38: | ELEKTRODOVÁ STRUKTURA M46-22..... | 53 |
| OBR. 39: | SCHÉMA POTENCIOSTATICKÉHO OBVODU..... | 54 |
| OBR. 40: | A) ELEKTRODOVÁ STRUKTURA 1. GENERACE (M45-22), B) ELEKTRODOVÁ STRUKTURA 2. GENERACE (BE3-4)..... | 55 |
| OBR. 41: | NÁVRH SENZORU 2. GENERACE - 1A-KONTAKT PRACOVNÍ ELEKTRODY, 1B-UHLÍKOVÁ PRACOVNÍ ELEKTRODA, 2A-KONTAKT PSEUDOREFERENCEČNÍ ELEKTRODY, 2B-PLATINOVÁ PSEUDOREFERENCEČNÍ ELEKTRODA, 3A-KONTAKT POMOCNÉ ELEKTRODY, 3B-PLATINOVÁ POMOCNÁ ELEKTRODA, 4-KERAMICKÝ SUBSTRÁT, 5-POLYMERNÍ ELEKTROLYT..... | 56 |
| OBR. 42: | VLIV POTENCIÁLU UHLÍKOVÉ PRACOVNÍ ELEKTRODY NA HODNOTU REDUKČNÍHO PROUDU I _{RED} A PROUDU POZADÍ I _{BAC} VS. PT PSEUDOREFERENCEČNÍ ELEKTRODĚ..... | 57 |
| OBR. 43: | ZÁVISLOST REDUKČNÍHO PROUDU SENZORU NA PLOŠE UHLÍKOVÉ PRACOVNÍ ELEKTRODY PŘI EXPOZICI 5 PPM NO ₂ | 58 |
| OBR. 44: | VLIV PLOCHY PRACOVNÍ ELEKTRODY NA STABILITU SENZOROVÉ ODEZVY – OPAKOVANÉ KRÁTKODOBÉ EXPOZICE (5 MINUT), 1 PPM NO ₂ | 58 |
| OBR. 45: | VLIV PLOCHY PRACOVNÍ ELEKTRODY NA STABILITU SENZOROVÉ ODEZVY – DLOUHODOBÁ EXPOZICE (120 MINUT), 1 PPM NO ₂ | 59 |
| OBR. 46: | ZÁVISLOST POMĚRU S/N NA VELIKOSTI PLOCHY PRACOVNÍ ELEKTRODY..... | 60 |
| OBR. 47: | FREKVENČNÍ ZÁVISLOST SPEKTRÁLNÍ HUSTOTY ŠUMU REDUKČNÍHO PROUDU (PLOCHA PRACOVNÍ ELEKTRODY 35 MM ²)..... | 60 |
| OBR. 48: | ZÁVISLOST DYNAMICKÝCH PARAMETRŮ SENZORU NA TLOUŠŤCE PRACOVNÍ ELEKTRODY (PARAMETRY MĚŘENY PŘI EXPOZICI 1 PPM NO ₂)..... | 61 |
| OBR. 49: | ODEZVA SENZORU NA OPAKOVANÉ EXPOZICE KONCENTRACÍM 1, 5 A 10 PPM NO ₂ | 62 |
| OBR. 50: | ODEZVA SENZORU NA DLOUHODOBÉ EXPOZICE KONCENTRACÍM 1, 5 A 10 PPM NO ₂ | 63 |
| OBR. 51: | KALIBRAČNÍ KŘIVKA SENZORU 2. GENERACE (KAŽDÝ BOD PŘEDSTAVUJE STŘEDNÍ HODNOTU Z PĚTI OPAKOVANÝCH MĚŘENÍ A JE ZOBRAZEN SPOLEČNĚ S 95% KONFIDENČNÍM INTERVALEM)..... | 63 |
| OBR. 52: | TEST PRO URČENÍ DLOUHODOBÉ STABILITY CITLIVOSTI SENZORU 1. GENERACE (OPAKOVANÉ EXPOZICE KONCENTRACI 1 PPM NO ₂)..... | 64 |
| OBR. 53: | STABILITA CITLIVOSTI SENZORU 1. GENERACE (KAŽDÝ BOD REPREZENTUJE STŘEDNÍ HODNOTU Z DESETI OPAKOVANÝCH MĚŘENÍ SPOLEČNĚ S 95% KONFIDENČNÍM INTERVALEM)..... | 65 |
| OBR. 54: | ZÁVISLOST REDUKČNÍHO PROUDU I _{RED} A PROUDU POZADÍ I _{BAC} NA RYCHLOSTI PRŮTOKU ANALYTU..... | 66 |
| OBR. 55: | ZÁVISLOST REDUKČNÍHO PROUDU I _{RED} A PROUDU POZADÍ I _{BAC} NA RELATIVNÍ VLHKOSTI..... | 67 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| OBR. 56: | ZÁVISLOST REDUKČNÍHO PROUDU I_{RED} A PROUD POZADÍ I_{BAC} NA TEPLITĚ | 67 |
| OBR. 57: | ZÁVISLOST REDUKČNÍHO PROUDU NA KONCENTRACI..... | 69 |
| OBR. 58: | ARRHENIŮV GRAF PRO TEPLITNÍ ZÁVISLOST REDUKČNÍHO PROUDU | 70 |
| OBR. 59: | SPEKTRÁLNÍ HUSTOTA PROUDOVÉHO ŠUMU NA VZORKU BEZ EXPOZICE NO_2 ($T = 24^\circ C$, $U_{CE}=0 V$, $1 V$ A $2 V$, NAPĚTÍ NA PSEUDOREFERENCEĚ $U_{RE} = 0,5 V$)..... | 71 |
| OBR. 60: | SPEKTRÁLNÍ HUSTOTA PROUDOVÉHO ŠUMU VZORKU PŘI EXPOZICI NO_2 ($T= 24^\circ C$, $U_{RE} = 0,5 V$)..... | 72 |
| OBR. 61: | MODEL PROCESU SORPCE – DESORPCE [74] | 73 |
| OBR. 62: | TISK $Ag/AgCl$ PASTY DUPONT 5870 NA KERAMICKÝ SUBSTRÁT (ZČU) | 75 |
| OBR. 63: | TISK $Ag/AgCl$ PASTY DUPONT 5870 NA KAPTONOVÝ SUBSTRÁT (ZČU)..... | 75 |
| OBR. 64: | EXPOZICE SENZORU S TIŠTĚNÝMI VRSTVAMI KONCENTRACI 1 PPM NO_2 | 76 |
| OBR. 65: | TISK ELEKTRODOVÝCH MOTIVŮ A SENZOROVÝCH VRSTEV NA PET FOLII (UNIVERZITA PARDUBICE, VZOREK 5035_B) .. | 77 |
| OBR. 66: | TISK ELEKTRODOVÝCH MOTIVŮ A PENETRACE ELEKTROLYTU DO TEXTILIE (UNIVERZITA PARDUBICE, VZOREK 5054_B) . | 77 |
| OBR. 67: | ODEZVA TIŠTĚNÝCH SENZORŮ PŘIPRAVENÝCH NA PET FOLII PŘI NO_2 EXPOZICI (KONCENTRACE 1 PPM NO_2) | 77 |
| OBR. 68: | EXPOZICE ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ INTEGROVANÝCH DO TEXTILU..... | 78 |
| OBR. 69: | NÁVRH SENZOROVÉHO MODULU PRO BAN SÍŤ ZÁSAHOVÉHO OBLEKU..... | 78 |
| OBR. 70: | CYKICKÝ VOLTAMOGRAM PRO $[C_2MIM][NTF_2]$ | 89 |
| OBR. 71: | CYKICKÝ VOLTAMOGRAM PRO $[C_2MIM][EtSO_4]$ | 89 |
| OBR. 72: | CYKICKÝ VOLTAMOGRAM PRO $[C_2MIM][HSO_4]$ | 90 |
| OBR. 73: | CYKICKÝ VOLTAMOGRAM PRO $[C_4MIM][OTf]$ | 90 |
| OBR. 74: | CYKICKÝ VOLTAMOGRAM PRO $[C_4MPYRR][NFF_2]$ | 91 |
| OBR. 75: | CYKICKÝ VOLTAMOGRAM PRO $[C_6MIM][NTF_2]$ | 91 |
| OBR. 76: | TGA A DSC ANALÝZA PRO $[C_2MIM][NTF_2]$ | 92 |
| OBR. 77: | TGA A DSC ANALÝZA PRO $[C_2MIM][EtSO_4]$ | 92 |
| OBR. 78: | TGA A DSC ANALÝZA PRO $[C_2MIM][HSO_4]$ | 93 |
| OBR. 79: | TGA A DSC ANALÝZA PRO $[C_4MIM][OTf]$ | 93 |
| OBR. 80: | TGA A DSC ANALÝZA PRO $[C_4MPYRR][NFF_2]$ | 94 |
| OBR. 81: | TGA A DSC ANALÝZA PRO $[C_6MIM][NTF_2]$ | 94 |
| OBR. 82: | ZAŘÍZENÍ PRO TESTOVÁNÍ ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ | 95 |
| OBR. 83: | TESTOVACÍ KOMORA PRO ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY | 95 |
| OBR. 84: | KINETIKA SENZOROVÉ ODEZVY PRO KONCENTRACE 1, 5 A 10 PPM NO_2 | 96 |
| OBR. 85: | BEZDRÁTOVÉ MODULY BAN A WAN PRO SENZOR NO_2 | 97 |
| OBR. 86: | NO_2 SENZOR S TIŠTĚNÝMI VRSTVAMI | 98 |
| OBR. 87: | NO_2 SENZOR S TIŠTĚNÝMI VRSTVAMI – VARIANTA S DRÁTOVÝMI KONTAKTY | 98 |
| OBR. 88: | ODEZVA NA SCHODOVITĚ VZRŮSTAJÍCÍ A KLESAJÍCÍ KONCENTRACI NO_2 (KROK 1 PPM) | 98 |
| OBR. 89: | KALIBRAČNÍ KŘIVKY VYBRANÝCH SENZORŮ | 99 |
| OBR. 90: | ODEZVY SENZORŮ KORIGOVANÉ DLE KALIBRAČNÍCH KŘIVEK..... | 99 |
| OBR. 91: | HYSTEREZE NO_2 SENZORU | 100 |

Seznam tabulek

| | | |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|----|
| TAB 1. : | SEZNAM IONTOVÝCH KAPALIN..... | 42 |
| TAB 2. : | VLASTNOSTI IONTOVÝCH KAPALIN..... | 43 |
| TAB 3. : | PARAMETRY LABORATORNĚ PŘIPRAVENÉHO SENZORU 2. GENERACE..... | 62 |

Seznam symbolů a zkratek

| | | |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| ACGIH | American Conference of Governmental Industrial Hygienists | Profesionální asociace hygieniků a lékařů |
| ASTM | American Society for Testing and Materials | Americká společnost pro testování materiálů |
| A/D | Analog/Digital converter | Analogově-digitální převodník |
| BAN | Body Area Network | „Personální“ komunikační síť |
| CE | Counter Electrode (Auxiliary Electrode) | Protilehlá (Pomocná) elektroda |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry | Diferenční skenovací kalorimetrie |
| ISE | Ion Selective Electrode | Iontově selektivní elektroda |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry | Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii |
| LOD | Limit of Detection | Limit detekce |
| LOQ | Limit of Quantification | Limit kvantifikace |
| MCU | Microprocessor Unit | Mikroprocesorová jednotka |
| MEMS | Micro-Electro-Mechanical Systems | Mikro-elektro-mechanické systémy |
| NIOSH | National Institute for Occupational Safety and Health | Národní institut pro bezpečnost a zdraví na pracovišti |
| NO ₂ | Nitrogen dioxide | Oxid dusičitý |
| OSHA | Occupational Safety & Health Administration | Americká federální agentura pro bezpečnost práce |
| ppm | Parts Per Million | „Počet částic na jeden milion“ |
| RE | Reference Electrode | Referenční elektroda |
| RTIL | Room Temperature Ionic Liquid | Iontová kapalina |
| SHE | Standard Hydrogen Electrode | Standardní vodíková elektroda |
| SCE | Saturated Calomel Electrode | Saturovaná kalomelová elektroda |
| STEL | Short-Time Exposure Limit | Limitní hodnota krátkodobé expozice |
| TGA | Thermogravimetric Analysis | Termogravimetrická analýza |
| TWA | Time-weight average | Časově vážená průměrná hodnota |
| WAN | Wide Area Network | Rozsáhlá komunikační síť |
| WE | Working Electrode | Pracovní elektroda |
| A | plocha pracovní elektrody | |
| α_i | aktivita iontů | |

| | |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| α | koeficient přenosu náboje |
| c | koncentrace |
| $c^0(Ox)$ | koncentrace oxidované formy látky |
| $c^0(Red)$ | koncentrace redukované formy látky |
| D | difuzní koeficient |
| δ | Nernstova difuzní vrstva |
| δ_L | <i>chyba linearity</i> |
| δ_H | <i>hystereze</i> |
| E | elektrodotový potenciál |
| E_a | aktivační energie |
| E_C^0 | normální potenciál |
| E_0 | standardní elektrodotový potenciál |
| θ | <i>množství adsorbovaného plynu</i> |
| E_n | aktivační energie |
| η | viskozita |
| η_a | frekvenční faktor |
| F | Faradayova konstanta $F = 9,64870 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| K | <i>citlivost senzoru</i> |
| k | <i>Langmuirova konstanta</i> |
| k^0 | standardní heterogenní konstanta |
| κ | konduktivita |
| n | počet vyměněných elektronů |
| R | plynová konstanta $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| T | teplota |
| T_g | teplota skelného přechodu |
| y_0 | <i>offset</i> |
| [C ₂ mim][NTf ₂] | 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide |
| [C ₂ mim][EtSO ₄] | 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate |
| [C ₂ mim][HSO ₄] | 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate |
| [C ₄ mim][OTf] | 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate |
| [C ₄ mim][PF ₆] | 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate |
| [C ₄ mpyrr][Nf ₂] | 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide |
| [C ₆ mim][NTf ₂] | 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide |
| [N ₄₄₄₄][PF ₆] | tetrabutylammonium hexafluorophosphate |
| NMP | N-methyl pyrrolidon |
| PVDF | poly(viniliden) fluorid |

1 Úvod

V posledních letech došlo k výraznému rozvoji v oblasti detekční techniky. Tento fakt je způsoben hlavně tím, že plyny a plynová zařízení jsou v současné době nedílnou součástí prakticky všech odvětví průmyslu i hospodářství. Detekční systémy mají nedocenitelný význam zejména z pohledu prevence nehod a havárií, ochrany života, zdraví občanů a v neposlední řadě také majetku. Od počátku vývoje senzorů byla evidentní snaha o částečné nahrazení drahých a často zdlouhavých laboratorních analýz, které neumožňovaly mobilní a levné detekce látek v okolním prostředí. Během intenzivního výzkumu byla objevena řada odlišných principů a metod jak pro detekci plynů v ovzduší, tak chemických látek v roztocích a sloučeninách. Cílem tohoto výzkumu byl vývoj senzoru s rychlou, opakovatelnou a stabilní odezvou na konkrétní analyt. Postupem času se ukázalo, že jednotlivé principy detekce vedly pouze k částečnému splnění tohoto stanoveného cíle. Byly objeveny metody, které spolehlivě detekují požadovanou látku, avšak čím více se blíží požadovanému ideálu, tím více finančních nákladů a údržby vyžadují. Lze konstatovat, že neexistuje jedna spolehlivá metoda, kterou by bylo možné detekovat tak širokou škálu plynů, které je v dnešní době nutné monitorovat. Výsledkem je použití různých metod detekce pro konkrétní analyty a také kompromis mezi funkčními požadavky a finančními náklady.

Nové trendy v sensorové technice zvažují kromě hledání nových principů detekce další nezanedbatelný pohled na danou problematiku. Velké úsilí je v několika posledních letech zaměřeno na inteligentní sensorové systémy, jako jsou „umělé nosy a multi-detektory“. Cílem je integrovat několik senzorů do tzv. sensorového pole, které bude schopno detekovat určitou skupinu vybraných plynů. Současně bude monitorovat podmínky okolního prostředí (např. teplotu, vlhkost) a kompenzovat nejen okolní vlivy tohoto prostředí, ale i případné nežádoucí křížové citlivosti senzorů samotných. Pro tyto systémy je třeba hledat takové materiály, které nebudou bránit jejich miniaturizaci a integraci do vyšších celků. V kontextu těchto událostí se nabízí další alternativa související s využitím nových organických materiálů, které nabízejí ve srovnání s klasickými anorganickými materiály velkou strukturální modifikovatelnost a potenciál ve využití levných technologií pro masovou výrobu jako jsou sítotisk, či šablonový tisk. Použitím těchto technologií je možné docílit významného snížení finančních nákladů na výrobu.

1.1 Vědecký stav problematiky v dané oblasti před začátkem řešení

Oxid dusičitý (NO_2), jehož detekce pomocí organických materiálů je hlavním tématem této práce, je velmi toxický plyn ohrožující lidské zdraví i při relativně malých koncentracích (do 20 ppm). Mezinárodně doporučené bezpečnostní limity, vydané asociacemi OSHA (Occupational Safety & Health Administration), NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) a ACGIH (American Conference of Industrial Hygienists) zabývajícími se zdravím a bezpečností občanů, jsou stanoveny na hodnoty 2 ppm (časově vážený průměr za 8 hodin - TWA) nebo 5 ppm (po dobu 15 minut - STEL).

V minulosti byly vyvinuty a patentovány senzory oxidu dusičitého pracující na principu chemorezistivním [1], potenciometrickém [2], ampérometrickém [3], gravimetrickém [4], elektrickém a optickém [5, 6]. Senzory založené na anorganických materiálech pracují zpravidla při zvýšené teplotě. Přestože je velká pozornost věnována výzkumu nových anorganických materiálů pracujících při nižší provozní teplotě [7], tento fakt stále limituje oblast použití těchto sensorů. Elektrochemické senzory nabízejí alternativu jak eliminovat tento problém. Tyto senzory pracují obvykle při běžných teplotách ($25\text{ }^\circ\text{C}$) a absence topného elementu rovněž snižuje spotřebu těchto sensorů. Nicméně je potřeba poznamenat, že v poslední době byly rovněž zkonstruovány polovodičové senzory s anorganickými materiály na bázi MEMS [8], které se spotřebou energie velmi blíží elektrochemickým sensorům a mohou v některých případech dosahovat i lepší parametry [9].

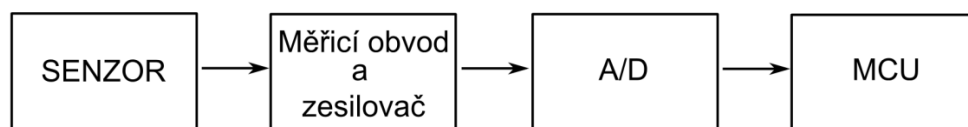
V posledních letech se do popředí zájmu dostávají organické materiály, které rovněž umožňují výrobu elektrochemických sensorů pracujících při běžných teplotách. Strukturální modifikovatelnost organických materiálů dává předpoklad bouřlivého rozvoje v této oblasti. Typickým příkladem jsou ftalocyaniny, jež vykazují velmi dobrou citlivost na NO_2 . Tyto materiály jsou používány pro tvorbu tenkých filmů, avšak většina ftalocyaninových derivátů vykazuje nedostatečně stabilní odezvu, konkrétně v elektrických a spektrometrických principech detekce [10]. Elektrochemické senzory na bázi polymerních elektrolytů představují další perspektivní oblast pro využití organických látek, obzvláště pak iontových kapalin. Existuje několik studií, které naznačují realizovatelnost senzoru na bázi polymerního elektrolytu pro detekci NO_2 [11, 12]. V těchto literárních pramenech jsou popsány topologie sensorových elementů, materiálové složení elektrolytů a předpokládané reakční mechanismy, jež jsou podpořeny praktickými experimenty.

1.2 Cíle disertační práce

Cíle disertační práce jsou směřovány do několika oblastí, které budou v této kapitole popsány. Prvním z cílů této práce je vyvinutí nového druhu polymerního elektrolytu na bázi organické iontové kapaliny pro novou generaci elektrochemických senzorů detekujících plynné látky (v tomto případě NO_2). Součástí tohoto bodu je charakterizace nezbytných vlastností iontových kapalin a studium vlivu jednotlivých iontových kapalin na elektrické a mechanické vlastnosti elektrolytu. Tento cíl sám o sobě nemá vědecký charakter, je však nutnou podmínkou pro splnění cílů následujících. Druhý cíl práce spočívá v charakterizaci vlivu geometrie pracovní elektrody elektrochemického senzoru na parametry jeho odezvy. Tento bod byl formulován na základě studia reakčních mechanismů, ze kterých vyplývá význam pracovní elektrody pro reakčních mechanismy probíhající v senzoru. Studium unikátního elektrochemicky aktivního rozhraní pracovní elektrody elektrochemických senzorů, charakterizace vztahů mezi geometrií pracovní elektrody a vlastnostmi sensorové odezvy může pomoci v dalším vývoji, miniaturizaci a integraci senzorů do vyšších funkčních celků. Třetí cíl práce se zabývá studiem vlivu pseudoreferenčních elektrod na stabilitu sensorové odezvy. Význam této studie spočívá v možnosti výrazného technologického zjednodušení konstrukce referenčních elektrod v ampérometrických elektrochemických senzorech. Využití pseudoreferenčních elektrod by výrazně zjednodušilo technologickou náročnost při procesu výroby a rovněž by vedlo k ušetření finančních nákladů na výrobu. Posledním, nevědeckým, avšak velmi důležitým cílem práce, je důraz na možnost zpracování vybraných materiálů tiskovými technikami nanášení. Tento fakt by umožnil výrobu tištěných senzorů na flexibilní substráty, či dokonce integraci těchto materiálů přímo do textilií, což otvírá možnost aplikace těchto senzorů do nové generace „chytrých“ oděvů.

2 Senzor, základní parametry

Senzor je funkční prvek tvořící vstupní blok základního měřicího řetězce (obr. 1), který je v přímém kontaktu s detekovaným analytem. Analogový signál ze senzoru je v nejjednodušším případě pouze zesílen a převeden do číslicové formy pro další zpracování v mikroprocesorové jednotce. Na principu detekce, vlastnostech a parametrech senzoru je obvykle závislá metoda zpracování signálu. Zvolená měřicí metoda a způsob zpracování signálu může částečně potlačit některé nežádoucí jevy ve výstupním signálu, avšak rozhodující vliv na jeho kvalitu mají parametry senzoru [13].



Obr. 1: *Blokové schéma měřicího řetězce*

Typické parametry charakterizující základní statické a dynamické parametry senzorů lze shrnout do následujícího přehledu:

- Citlivost a její stabilita
- Offset a jeho stabilita
- Chyba linearity
- Hystereze
- Přesnost
- Limit detekce
- Limit kvantifikace
- Dynamický rozsah
- Dynamické parametry

Citlivost

Je definována pomocí statické převodní charakteristiky, která je dána funkční závislostí $y = f(x)$ mezi vstupní veličinou x a výstupní veličinou y v časově ustáleném stavu. Tuto závislost lze obecně popsat polynomem.

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \quad (1)$$

V ideálním případě je statická charakteristika dána vztahem

$$y = y_0 + K \cdot x \quad (2)$$

kde K je citlivost senzoru, která se zpravidla definuje jako $K = dy/dx$, y_0 je offset.

Offset (posuv nuly)

Je chyba způsobená posunem jmenovité lineární charakteristiky. V souvislosti se stabilitou tohoto parametru senzoru je často udáván teplotní *drift* offsetu, který se u plynových senzorů udává zpravidla v jednotkách ppm/K.

Chyba linearity

Je odchylka reálné kalibrační křivky od ideální statické převodní charakteristiky. Chyba linearity je vyjádřena často v procentech horní hranice měřicího rozsahu a udává maximální odchylku kteréhokoliv kalibračního bodu od odpovídajícího bodu na ideální charakteristice. Pro analogový signál se chyba linearity udává vztahem

$$\delta_L = \left(\frac{y - y_L}{y_{max} - y_{min}} \right)_{max} \quad (3)$$

kde y_L je definováno ideální lineární funkcí (2).

Hystereze

Je maximální rozdíl při jakékoliv hodnotě měřeného rozsahu, kdy hodnota je měřena nejdříve při zvyšování a poté při snižování měřené veličiny. Zpravidla se vyjadřuje v procentech horní hranice měřicího rozsahu.

$$\delta_H = \left(\frac{y_{\uparrow} - y_{\downarrow}}{y_{max} - y_{min}} \right)_{max} \quad (4)$$

Přesnost

Je většinou udávána absolutní chybou. Potřebnou pozornost je třeba věnovat tomu, že absolutní chyba se často vyjadřuje ve formě procent z rozsahu.

Limit detekce (LOD = Limit of detection)

Dle dohody se limit detekce vyjadřuje jako poměr trojnásobku směrodatné odchylky šumu základní linie získané bez přítomnosti sledované látky a směrnice kalibrační křivky.

Limit kvantifikace (LOQ = Limit of quantification)

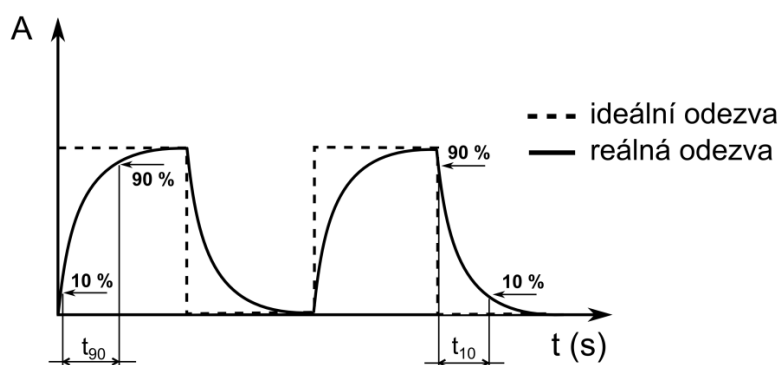
Dle dohody se limit kvantifikace vyjadřuje jako poměr desetinásobku směrodatné odchylky šumu základní linie získané bez přítomnosti sledované látky a směrnice kalibrační křivky.

Dynamický rozsah

Je ohraničen dolní a horní hranicí měřicího rozsahu a udává interval přípustných hodnot měřené veličiny.

Dynamické parametry

Zpravidla udávají časovou změnu výstupního signálu na skokovou změnu vstupní veličiny. Obvykle je udávána doba odezvy t_{90} a doba zotavení t_{10} definovaná jako časový úsek mezi 10 % a 90 % celkové výchylky daného signálu. [13, 14]



Obr. 2: *Dynamické parametry - doba odezvy a zotavení*

3 Principy detekce plynů

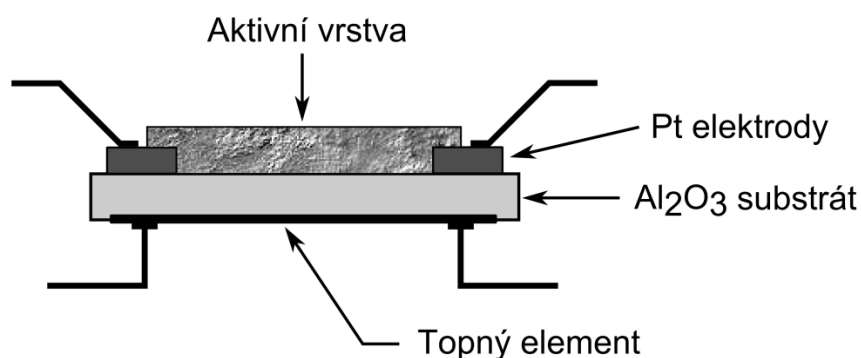
Protože tato práce bude dále zaměřena na využití organických materiálů v senzorech plynů a par, nebude zde uváděno široké rozdělení a popis mnoha detekčních principů z různých hledisek. Tato kapitola se zaměřuje na základní metody a principy, které jsou v současné době využívány v plynových senzorech a detektorech.

3.1 Sorpční senzory

Do této skupiny patří obecně všechny senzory, jejichž aktivní vrstva mění své parametry díky adsorbci, absorpci či chemisorpci sledovaného analytu. Jedním z nejrozšířenějších zástupců této skupiny jsou chemické vodivostní senzory (též často nazývané polovodičové). Důvodem jejich rozšíření je možnost širokého uplatnění v řadě aplikací. V současné době je možné pomocí těchto senzorů sledovat více než 150 různých druhů plynů, a to dokonce i takové, které mohou být jinak detekovány pouze pomocí nákladných analytických

metod [14]. Výhodou těchto senzorů je především dlouhá životnost, snadná údržba, velké spektrum detekovaných plynů v širokém rozsahu koncentrací a v neposlední řadě přijatelná cena. Na druhou stranu jsou tyto senzory náchylnější k interferenci s ostatními plyny a mohou tedy spouštět falešné poplachy. Tento nedostatek se částečně řeší vhodnými typy filtrů, které zabrání difuzi interferujících plynů k citlivým částem detektoru.

Princip polovodičových senzorů spočívá ve změně vodivosti aktivní vrstvy v důsledku přítomnosti redukční či oxidační složky v atmosféře. Aktivní vrstvy jsou zpravidla tvořeny polovodičivými oxidy: SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , jež jsou na vzduchu chemicky stabilní. Zjednodušený příklad uspořádání polovodičového senzoru je na obr. 3. V souladu s výkladem dle literatury [15, 16] obsahuje oxid cíničitý SnO_2 za normálních podmínek kyslíkové vakance, tj. deficit kyslíkových atomů (správnější zápis je tedy SnO_{2-x}). Tyto vakance se chovají jako elektronové donory. Oxid cíničitý je tudíž polovodič typu N. V atmosféře se na povrch polovodiče chemisorbuje kyslík, který odčerpává z povrchové aktivní vrstvy elektrony za vzniku kyslíkových aniontů O_2^- nebo O_2^{2-} . Odpor polovodiče důsledkem této chemisorpce roste. V případě, že se ve vzduchu objeví redukční plyn (např. CH_4), dochází za určitých podmínek k jeho reakci s chemisorbovaným kyslíkem. Důsledkem je snížení odporu polovodičové vrstvy. Pro správnou funkci je polovodičový senzor vybaven topným elementem, který zahřívá aktivní vrstvu na pracovní teplotu (v řádu stovek stupňů Celsia). Tepelná aktivace umožňuje minimalizovat vliv aktivačních energií chemických reakcí, které probíhají na povrchu aktivní části senzoru.



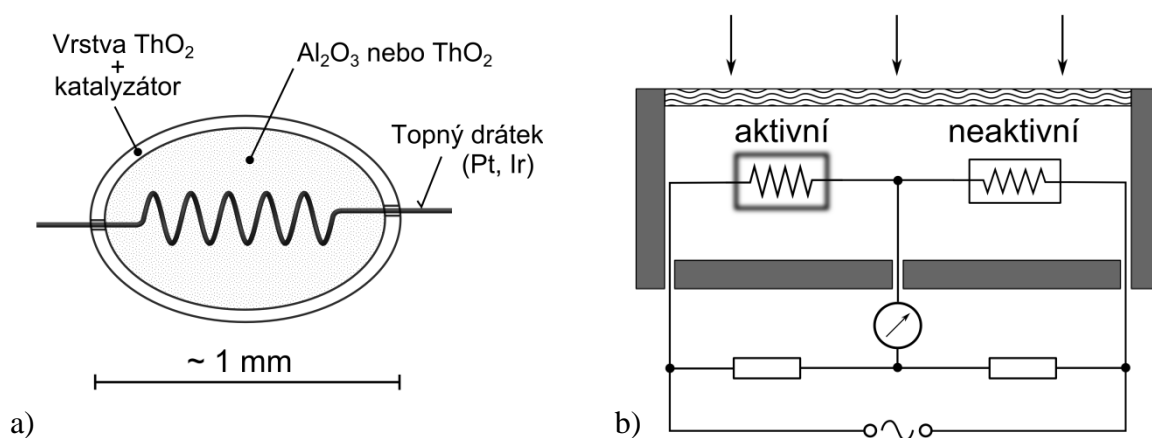
Obr. 3: Řez polovodičovým senzorem [15]

Jak již bylo uvedeno, polovodičové senzory pracují za zvýšené teploty, což může být v určitých aplikacích nevýhodou. Díky nezbytnému vyhřívání vykazují také větší spotřebu energie, což částečně omezuje jejich použití v přenosných, bateriově napájených zařízeních. Je možné předpokládat, že v této skupině senzorů najdou organické materiály široké

uplatnění. Příkladem mohou být senzitivní vrstvy v podobě ftalocyaninů [17] nebo vodivých polymerů (polypyrrol, polyanilin) [18].

3.2 Termokatalytické senzory

Princip těchto senzorů je založen na katalytickém spalování hořlavých a výbušných plynů ve vzduchu (metan, butan, propan, oxid uhelnatý apod.). Ke vzplanutí hořlavé směsi může dojít pouze za určitých podmínek. Nezbytnou podmínkou je dosažení teploty vznícení (600 až 900 °C). Jako katalyzátor, pomocí něhož dochází k zapálení směsi při nižší teplotě, než je samotná teplota vznícení, se obvykle používají oxidy kovů na bázi platiny nebo thoria. Snížení vysoké teploty, při které dochází ke spalování některých uhlovodíků, přispívá k delší životnosti senzoru a menším nárokům na mechanické vlastnosti použitých materiálů. Provedení katalytického senzoru (jinak nazývaného pellistor) zobrazuje obr. 4a. Platinový odporový drátek svinutý do tvaru cívky plní dvě funkce. Zaprvé slouží jako topné tělísko vyhřívající aktivní element na potřebnou teplotu, zadruhé pracuje jako odporový snímač teploty. Platina navíc vykazuje v pracovním rozsahu teplot výborné mechanické a chemické vlastnosti, které zlepšují stabilitu odezvy a umožňují výrazné zmenšení rozměrů.



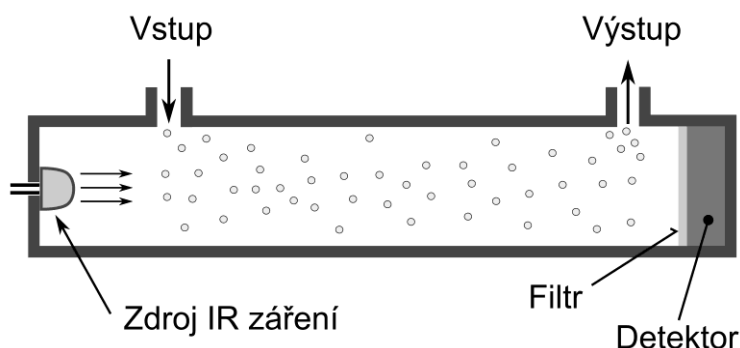
Obr. 4: Termokatalytický senzor – pellistor [14]

Kompletní můstkové uspořádání s dvojicí prvků ukazuje obr. 4b. Detekovaný plyn difunduje k citlivé části aktivního elementu, kde dochází díky katalytickému spalování k uvolnění reakčního tepla. Tato změna teploty způsobí změnu odporu platinového drátku a dojde tím k rozvážení odporového můstku. Důležitým aspektem je volba referenčního (neaktivního) elementu. Tento element by měl mít stejnou geometrii a měl by vykazovat stejné vlastnosti jako aktivní prvek, neměl by však reagovat na daný analyt. Toho je možné dosáhnout povrchovou úpravou minimalizující katalytické účinky, chemickým ošetřením, či

provozem referenčního prvku při výrazně nižších teplotách, při nichž nedochází k oxidaci uhlovodíků. Výstupní signál je pak přímo úměrný počtu molekul plynu zoxidovaných na povrchu senzoru [13, 14, 15].

3.3 Infračervené senzory

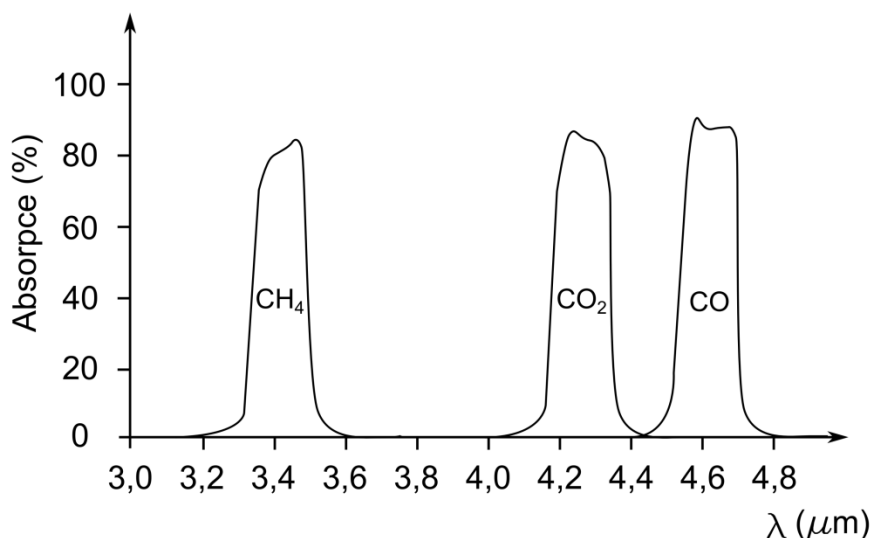
Tato skupina senzorů využívá zcela jiný přístup k detekci plynů než dosud popsané metody. Hlavní rozdíl spočívá v nepřímé interakci aktivní látky a analyzovaného plynu. Detekované plyny jsou často agresivní a reaktivní. Tento fakt klade vysoké nároky na chemickou odolnost nejen aktivní látky detektoru, ale i všech použitých materiálů. V případě vysoce reaktivních toxických plynů na tom závisí funkčnost a životnost senzoru. Výhodou této metody je fakt, že dochází pouze k interakci molekul daného plynu a infračerveného (IR) záření. Do styku s plynem dochází v tzv. vzorkovací komoře, která může být patřičně ošetřena, aby odolávala reaktivním plynům. Hlavní součásti detektoru jsou tedy chráněny před plynem optickými prvky, které jsou snadno čistitelné či vyměnitelné. Tyto aspekty jsou důvodem, proč jsou infračervené senzory používány v řadě aplikací, kde je potřeba sledovat chemicky vysoce reaktivní plyny. Na obr. 5 je uvedeno principiální uspořádání jednotlivých prvků infračerveného senzoru.



Obr. 5: Základní uspořádání infračerveného senzoru [14]

Jeden ze způsobů určení koncentrace daného analytu je na základě pohlceného záření, které je způsobeno interakcí s molekulami plynu. Pokud víme, která část vlnového spektra interaguje s molekulami detekovaného analytu, lze koncentraci určit pouze na základě velikosti pohlcené energie. Při použití širokospektrálního zdroje IR záření je možné využít IR senzor také k identifikaci jednotlivých plynů v okolní atmosféře. Každý plyn vykazuje charakteristické absorpční frekvence ve spektru, tj. molekuly každého plynu budou pohlcovat pouze specifickou část IR záření. Na základě znalosti těchto jevů je možné identifikovat jednotlivé plyny v ovzduší (obr. 6).

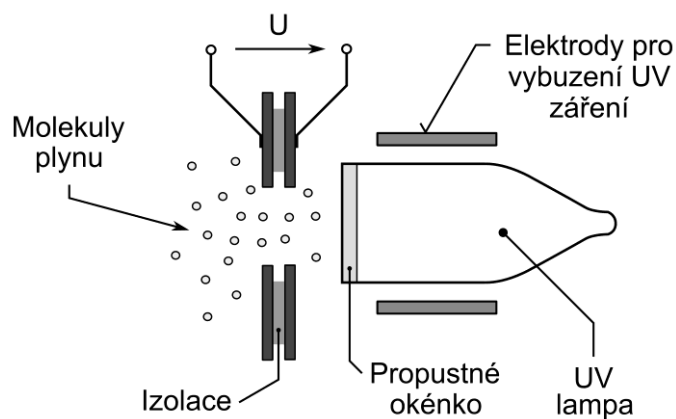
Druhý princip je založen na detekci tepla vznikajícího při absorpci části IR záření. Absorpce IR záření způsobí intenzivnější vibrace molekul, což se projeví nárůstem teploty. Tento nárůst je pak přímo úměrný koncentraci daného plynu. Existuje celá řada uspořádání a způsobů vyhodnocení nárůstu teploty či tlaku ve vzorkovací komoře, ale protože infračervené senzory nejsou potenciálně vhodné pro aplikaci organických materiálů s ohledem na způsob detekce, nebude zde uváděn výčet dalších modifikací již zmíněných dvou základních principů. [13, 14, 15]



Obr. 6: Absorpční spektra některých plynů [13]

3.4 Fotoionizační senzory

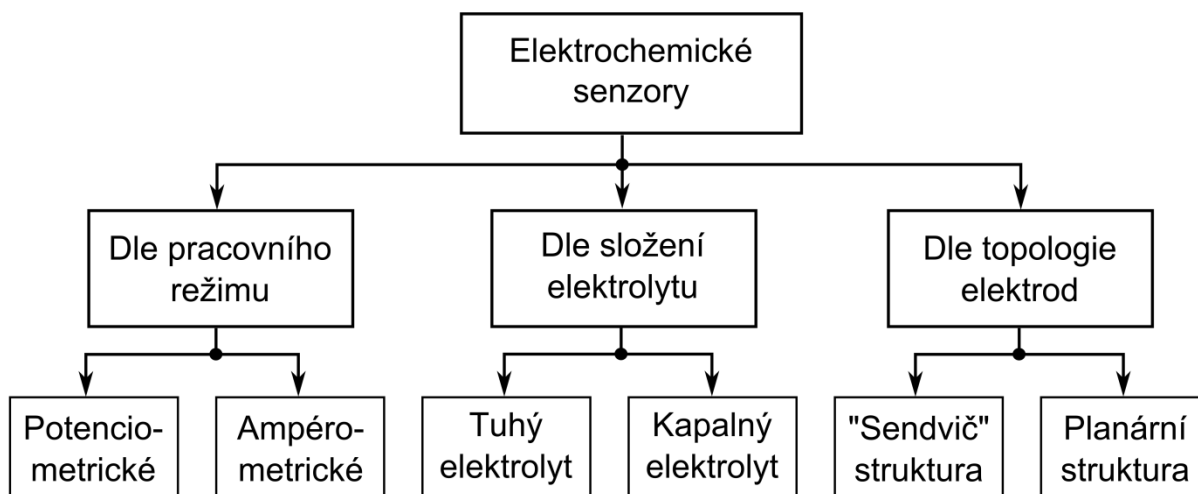
Fotoionizační senzory využívají ultrafialové (UV) záření k ionizaci molekul plynu a obvykle jsou používány k detekci organických těkavých látek (formaldehyd, benzen, aceton, toluen aj.). Základem fotoionizačního detektoru je UV lampa (obr. 7) naplněná inertním plynem o nízkém tlaku (např. kryptonem). Pokud je tomuto plynu dodána energie odpovídající přirozené energii vibrací molekul, dojde k vybuzení UV záření. Vlnová délka a energie vzniklého záření závisí na druhu inertního plynu. Například krypton vyzařuje na vlnových délkách 123,9 nm (10 eV) a 116,9 nm (10,6 eV). Protože většina materiálů pohlcuje UV záření, na konci lampy je propustné okénko vyrobené ze speciálního materiálu (fluoridy hořčíku či lithia). V blízkosti okénka je umístěn pár elektrod, na který je přivedeno stejnosměrné napětí. Pokud se do tohoto prostoru dostane plyn s ionizačním potenciálem rovným nebo menším než je energie UV záření, dojde k jeho ionizaci a volně nabitě částice se začnou pohybovat směrem k elektrodám. Elektrický proud je přímo úměrný počtu ionizovaných částic, tj. koncentraci daného plynu [14].



Obr. 7: *Typická konfigurace fotoionizačního detektoru [14]*

3.5 Elektrochemické senzory

Elektrochemické senzory jsou založeny na oxidačně-redukčních reakcích probíhajících na elektrodách ponořených do roztoku elektrolytu. Tato skupina senzorů má rovněž široký potenciál ve využití organických materiálů, a proto jí bude věnována větší pozornost. Elektrochemické senzory lze rozdělit na několik podskupin, které budou následně popsány. Základní rozdělení znázorňuje obr. 8.

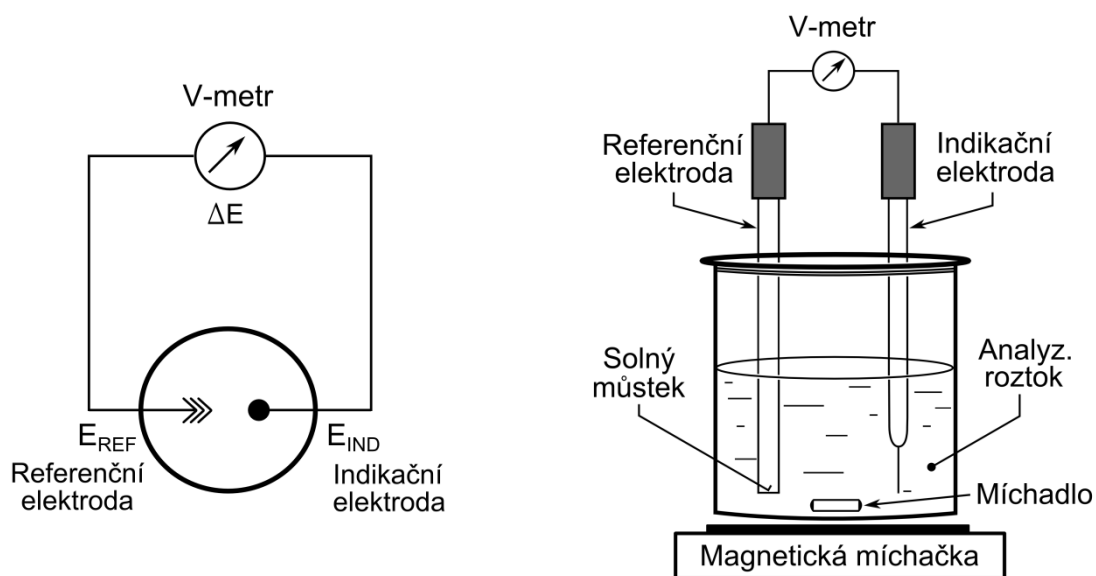


Obr. 8: *Rozdělení elektrochemických senzorů*

3.5.1 Potenciometrické senzory

Přímá (rovnovážná) potenciometrie je analytická metoda založená na bezproudovém měření rozdílového potenciálu elektrochemického (galvanického) článku tvořeného indikační elektrodou ponořenou do analyzovaného roztoku a elektrodou referenční spojenou s analyzovaným roztokem solným můstkem (obr. 9). Potenciál indikační elektrody je závislý na koncentraci analytu v analyzovaném vzorku, zatímco potenciál druhé elektrody (referenční) na složení elektrolytu nezávisí. Volba indikační elektrody závisí na typu

elektroanalytické metody, referenční elektrody bývají ve všech metodách stejné. Indikační elektrodou bývá zpravidla elektroda I. druhu, tj. kov (plíšek, drátek) ponořený do roztoku, který obsahuje ionty výše uvedeného kovu. Nicméně je možné využít všechny typy známých elektrod, jejichž potenciál je závislý na aktivitě (koncentraci) sledovaného analytu (redox elektrody, membránové elektrody - iontově selektivní elektroda ISE). Referenční elektrodou bývá výhradně elektroda II. druhu. Tyto elektrody jsou tvořeny kovem, pokrytým vrstvou své málo rozpustné soli, v roztoku obsahujícím anion této soli (např.: argentschloridová - Ag/AgCl, či kalomelová - Hg/Hg₂Cl₂ elektroda) [13, 19].



Obr. 9: Schéma a realizace základního uspořádání elektrochemické cely pro potenciometrická měření [19]

Teoretickým základem analytického využití potenciometrie je Nernstova rovnice (5), která definuje vztah mezi potenciálem kovové elektrody a aktivitou jejích iontů v roztoku u jejího povrchu.

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln \alpha_i \quad (5)$$

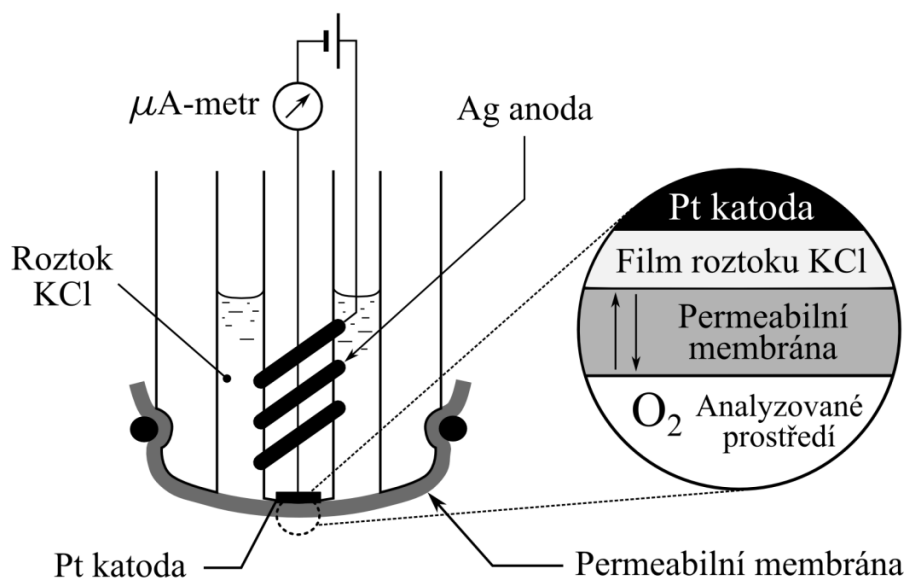
kde E je potenciál měřicí elektrody, E_0 je standardní elektrodový potenciál (vs. SHE), R je plynová konstanta ($R = 8,3144 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T je teplota (K), n je počet elektronů vyměněných v elektrochemické reakci, F je Faradayova konstanta ($F = 9,64870 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), α_i je aktivita iontů (kladné znaménko platí pro kationty, záporné pro anionty).

Neméně důležitou roli v teorii elektrochemie zastává standardní vodíková elektroda (SHE). K jejímu potenciálu (konvenčně považovanému za nulový) jsou vztahovány a tabelovány

elektrodové potenciály i hodnoty standardních redoxních potenciálů všech systémů (viz rovnice č. 5) [13, 19].

3.5.2 Ampérometrické senzory

Ampérometrie je metoda založená na měření proudu mezi elektrodami ponořenými do elektrolytu. V praxi rozlišujeme zapojení dvouelektrodové a tříelektrodové. Jednodušší dvouelektrodové zapojení se skládá z pracovní (někdy též nazývané indikační) elektrody (katoda) a elektrody referenční (anoda). Pracovní elektroda je rozměrově malá a snadno polarizovatelná na rozdíl od elektrody referenční. Velikost měřeného proudu při konstantním potenciálu pracovní elektrody v přítomnosti analytu (depolarizátoru) je mírou jeho koncentrace. Výhodou dvouelektrodového uspořádání je jednoduchost a fakt, že proud je měřen na stejných elektrodách, na které se přivádí napětí. Příkladem dvouelektrodového ampérometrického senzoru s kapalným elektrolytem je Clarkovo čidlo pro stanovení koncentrace kyslíku v kapalinách a plynech (obr. 10) [13, 20].

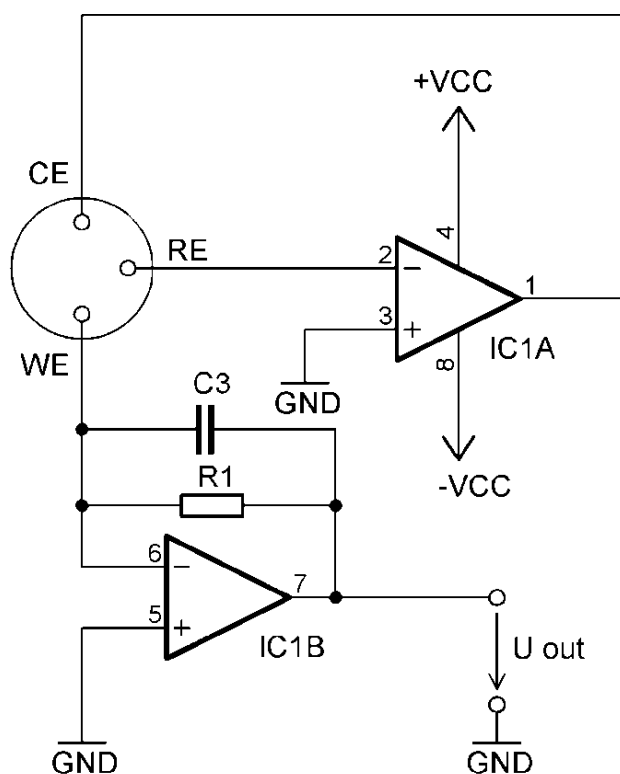


Obr. 10: Schéma Clarkova detektoru O₂ [20]

Složitější tříelektrodové uspořádání používá vedle zmíněných elektrod zpravidla velkoplošnou platinovou pomocnou elektrodu (nazývanou též „counter“ či „auxilliary“) a využívá potenciostatické zapojení (obr. 11). Na referenční elektrodě nedochází v tomto případě k žádné chemické reakci. Potenciostat za pomoci referenční elektrody udržuje konstantní napětí mezi pracovní (WE) a referenční (RE) elektrodou, zatímco měřený proud prochází mezi pracovní a pomocnou elektrodou (CE). Výhodou může být měření větších proudů, které nemusí procházet referenční elektrodou. Naopak nevýhodou při použití

tříelektrodového zapojení je možnost vytvoření napěťového spádu (v literatuře označovaného jako „IR drop“ nebo „Ohmic drop“), který se superponuje na vložené napětí mezi referenční a pracovní elektrodu. K tomuto nežádoucímu jevu dochází zejména při měření málo vodivých vzorků. Jednou z možností, jak potlačit tento jev, může být zvýšení vodivosti vzorku podpůrným elektrolytem. Alternativním řešením je umístění referenční elektrody co nejbližší k elektrodě pracovní [21, 22].

Nejjednodušší zapojení potenciostatického obvodu a ampérometrického elektrochemického senzoru je na obr. 11. Operační zesilovač IC1A nastavuje na svém výstupu takové napětí, aby mezi RE a WE elektrodou bylo požadované předpětí pro správnou činnost senzoru. Na obr. 11 je naznačen senzor, který pro svou činnost předpětí nevyžaduje, a proto je neinvertující vstup IC1A spojen se zemním potenciálem. V takovém případě je potenciál na RE a WE elektrodě shodný. Protože elektrochemické senzory jsou obecně náchylné na skokovou změnu pracovního potenciálu, operační zesilovač IC1A by měl být volen s důrazem na malý napěťový offset ($< 1 \text{ mV}$) a současně jeho výstup by měl dostatečně rychle poskytovat potřebné napětí a proud dle požadavků pracovní WE elektrody. Operační zesilovač IC1B pak pracuje jako převodník I/U [23, 24].

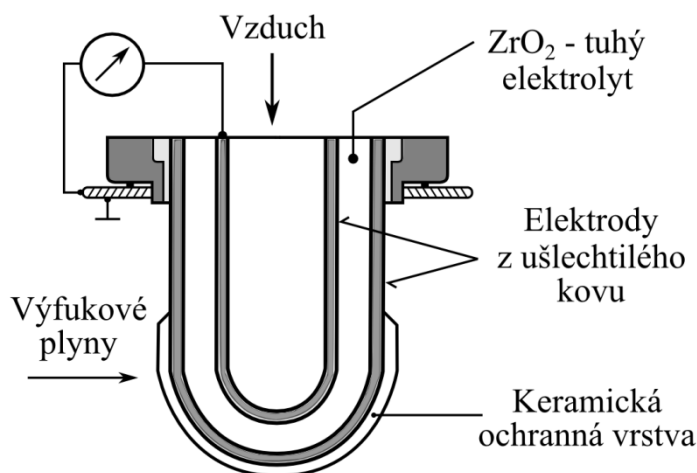


Obr. 11: Schéma potenciostatického obvodu pro tříelektrodový ampérometrický senzor

3.5.3 Elektrochemické senzory s tuhým a kapalným elektrolytem

Příkladem elektrochemického senzoru s kapalným elektrolytem je Clarkovo čidlo zmíněné v kapitole 3.5.2 (obr. 10). Kapalným elektrolytem je přirozeně častěji používán jako médium pro transport iontů mezi elektrodami. Nicméně je potřeba poznamenat, že jeho použití je spojeno s několika nevýhodami. Během činnosti dochází k postupnému vysychání elektrolytu, což ovlivňuje funkci, stabilitu a životnost senzoru. Díky toxickým složkám v elektrolytu je zpravidla nutné použít speciální typy obalových materiálů, aby se zabránilo prosakování těchto nebezpečných látek ze senzoru do okolí.

Výše uvedenými problémy netrpí senzory s tuhým elektrolytem. Tento druh elektrolytů umožňuje přenos jen jednoho druhu iontů, tj. buď kationtů, nebo aniontů. Stejně jako u senzorů s kapalným elektrolytem, existují jak potenciometrické, tak ampérometrické senzory s tuhým elektrolytem. Příkladem potenciometrického senzoru s tuhým elektrolytem je Lambda senzor kyslíku na bázi ZrO_2 (obr. 12), který se využívá pro měření obsahu zbytkového O_2 ve výfukových plynech.

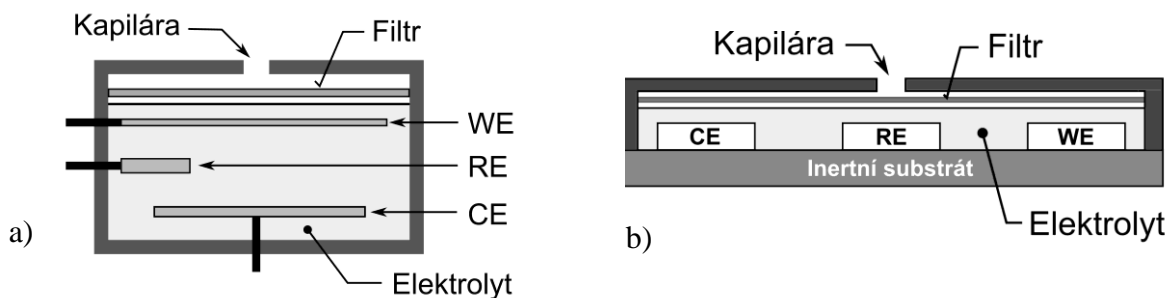


Obr. 12: *Lambda senzor zbytkového O_2 ve výfukových plynech [13]*

Právě oblast senzorů s tuhým elektrolytem se jeví jako velmi perspektivní z pohledu využití organických materiálů. Zajímavou skupinu tvoří elektrolyty založené na organických iontových kapalinách. Vlastnostem a charakterizaci těchto materiálů bude věnována kapitola 5.

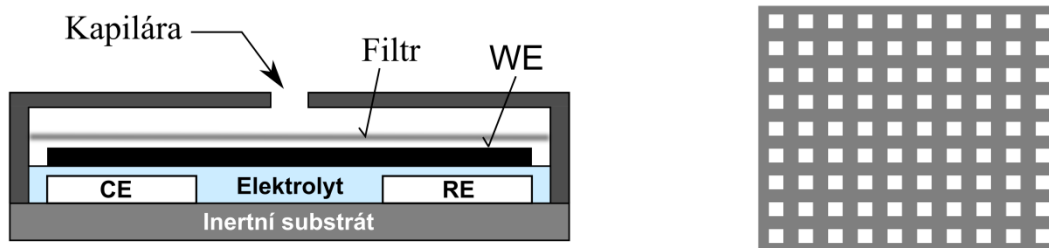
3.5.4 Planární a „sendvičová“ topologie elektrod

Na charakteristických vlastnostech elektrochemických senzorů se podílí nejen složení elektrolytu a použité elektrodové materiály, ale i jejich uspořádání. V elektrochemických senzorech jsou s různými modifikacemi používány dvě základní topologie (obr. 13).



Obr. 13: a) „Sendvičová“ topologie b) Planární topologie (WE – pracovní elektroda, RE - referenční elektroda, CE – pomocná elektroda) [14]

Obě uvedené topologie lze použít pro kapalné i tuhé elektrolyty. Pro senzory detekující látky v plynné fázi však může být pracovní elektroda umístěna na povrchu elektrolytu z důvodu přímého kontaktu této elektrody s detekovanou látkou (obr. 14). K chemické reakci (oxidaci či redukci) dochází na třífázovém rozhraní - vnější prostředí / elektroda / elektrolyt. S ohledem na tento fakt musí být pracovní elektroda dostatečně porézní a prostupná pro molekuly detekovaného plynu, které difundují vrstvou pracovní elektrody k rozhraní s elektrolytem. V případě, že je vrstva pracovní elektrody neprostupná pro sledovaný analyt, třífázové rozhraní je aktivní pouze po obvodu této elektrody. Přestože studie [25] označuje právě toto rozhraní na obvodu pracovní elektrody za nejvíce elektrochemicky aktivní, jeho délka je zpravidla u většiny pracovních elektrod krátká, což vede často k nedostatečné citlivosti senzoru. Z tohoto důvodu se vytváří pracovní elektroda ve formě tzv. „mikro-mřížky“, která sice zmenšuje plochu této elektrody, avšak několikanásobně zvětšuje její obvod. V současné době probíhá v oblasti konstrukce nových materiálových struktur a složení pracovních elektrod stále intenzivní výzkum [11, 12, 26].



Obr. 14: a) Kvaziplanární struktura b) Model mikro-mřížky jako pracovní elektrody

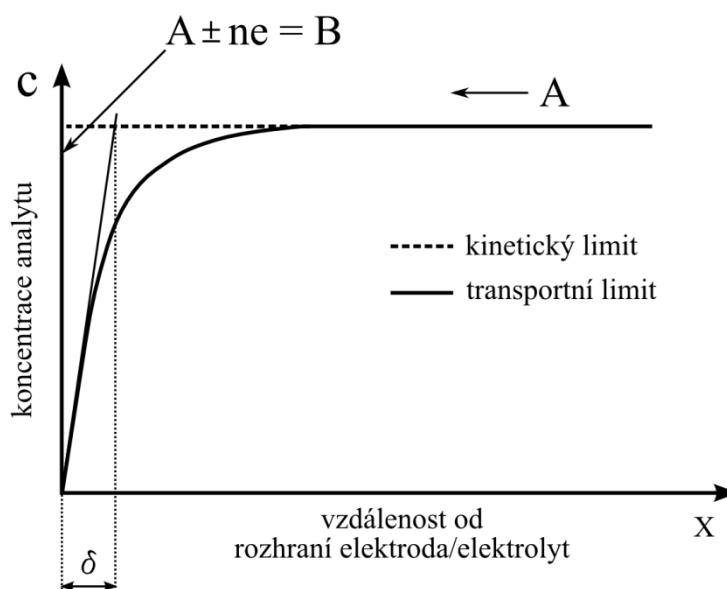
4 Popis základních mechanismů v ampérometrických senzorech plynů

Na začátku popisu této problematiky je dobré si připomenout několik skutečností, jež jsou uvedeny v literatuře [27] a často jsou v oblasti plynových senzorů opomíjeny z důvodu úzké specializace na konkrétní problematiku. Především je potřeba si uvědomit, že v elektrochemických senzorech jsou sledovány přírodní procesy. Směr těchto dějů je určen druhou větou termodynamiky. Pokud se vychází z rovnovážných vlastností studovaného systému, pak se při měření využívají všechny tři věty termodynamiky. V neposlední řadě je možno sledovat rychlost příslušného děje. V tomto případě se vychází z obecných zákonitostí reakční kinetiky.

Samotný popis jednotlivých mechanismů v ampérometrickém plynovém senzoru byl podrobně popsán v několika studiích [27-31] a je možné jej rozdělit do několika částí. Pro přesný a jednoznačný popis jednotlivých bodů je nutné zde učinit další konkretizaci. Popis jednotlivých mechanismů se bude vztahovat k senzorům plynů, ve kterých pracovní elektroda společně s elektrolytem vytváří unikátní, elektrochemicky aktivní rozhraní - analyt / elektroda / elektrolyt. Prakticky to znamená, že pracovní elektroda je přímo vystavena účinkům plynné fáze (viz obr. 14a), na rozdíl od příkladu na obr. 13a, kde je pracovní elektroda ponořena do elektrolytu. Vzhledem k tomuto faktu je zapotřebí z obecného popisu amperometrických senzorů uvedeného v literatuře [31] vyloučit některé mechanismy, které v tomto případě nebudou nastávat. Pro lepší názornost se tedy následující popis mechanismů bude vztahovat na topologii uvedenou na obr. 14a.

- 1) **Transport analytu k vnějšímu rozhraní senzoru** – tento krok je reprezentován transportem analytu v plynné fázi kapilárou a vstupním filtrem k vnitřním prvkům senzoru (především k elektrolytu a pracovní elektrodě). Tento krok může být realizován pouhou difuzí analytu nebo pomocí mechanického proudění. Vstupní filtr může tvořit první prvek pro zlepšení selektivity. Je možné využít jednoduchého mechanického principu založeného na velikosti jednotlivých molekul, tj. vstupním filtrem projdou pouze molekuly plynu určité velikosti. V jiném případě může nežádoucí plyn chemicky reagovat s látkou, která je penetrována do vstupního filtru, za vzniku produktů, které již nebezpečí z hlediska křížové citlivosti nepředstavují.

2) **Transport reaktantů/produktů elektrodové reakce k/od rozhraní pracovní elektroda / elektrolyt** – stejně jako analyt v plynné fázi, musí být i případné další reaktanty dopraveny k rozhraní pracovní elektrody s elektrolytem (ať už v pevné či kapalně fázi), na kterém dochází k redoxnímu ději, tj. oxidaci či redukcí daného analytu. Tyto transporty se řídí zpravidla prvním Fickovým zákonem, tj. rychlost difuze daných reaktantů je úměrná gradientu koncentrace. Pokud je rychlost difuze analytu, případně dalších reaktantů účastnících se elektrodové reakce, mnohonásobně pomalejší než rychlost samotné reakce na elektrodě, pak je právě tento děj limitujícím faktorem pro velikost odezvy senzoru (tj. velikost měřeného proudu). V tomto případě se předpokládá, že koncentrace analytu směrem k elektrochemicky aktivnímu rozhraní elektroda / elektrolyt klesá v ideálním případě k nule, protože rychlost samotné elektrodové reakce je tak veliká, že teoreticky každá molekula analytu je po transportu na toto rozhraní okamžitě redukována či oxidována. Průběh stacionárního (v čase neměnného) koncentračního gradientu je naznačen na obrázku 15. Samotný výpočet koncentračního gradientu může být ve skutečnosti značně složitý, proto se často využívá pojem Nernstova difuzní vrstva (δ). Předpokládá se, že v tomto těsném okolí elektrody je transport elektroaktivních látek a produktů elektrodové reakce zprostředkováván pouze difuzí, a že gradient koncentrace je v této vrstvě lineární.



Obr. 15: Průběh koncentračního gradientu v blízkosti planární elektrody pro redoxní děj limitovaný a) transportem elektroaktivních látek k elektrodě („transportní limit“), b) rychlostí elektrodové reakce („kinetický limit“)[27,30]

Jak už bylo naznačeno, stejné zákonitosti platí i pro produkty elektrodového děje, pro které je možné analogicky definovat průběh koncentračního gradientu a Nernstovu difuzní délku. Je logické, že koncentrace produktů elektrodového děje bude maximální u povrchu elektrody a bude klesat se vzdáleností od této elektrody.

Za předpokladu všech výše uvedených faktů (redoxní děj je limitován transportem reaktantů/produktů k pracovní elektrodě, průběh koncentračního gradientu je v blízkosti pracovní elektrody lineární, stacionární a reaktanty/produkty elektrodové reakce se tedy výhradně pohybují difuzí) lze kombinací prvního Fickova zákona a pojmu Nernstova difuzní vrstva odvodit následující vztah mezi proudem a koncentrací analytu [27]

$$i = \frac{nFAD}{\delta} \cdot c \quad (6)$$

kde n a F mají obvyklý význam, A je plocha pracovní elektrody, D je difuzní koeficient, δ je Nernstova difuzní vrstva a c je koncentrace analytu.

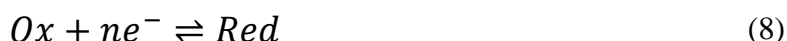
V případě, kdy nemůžeme předpokládat stacionární stav, tj. koncentrační gradient se mění v čase, se situace značně zkomplikuje. Analytické řešení této problematiky vyžaduje často použití empirických vztahů a v některých případech je to dokonce nemožné. Nicméně i v těchto případech je možné pracovat s pojmem „Nernstova difuzní vrstva“ a odvodit vztah mezi proudovou odezvou a koncentrací analytu v závislosti na čase, který je známý jako Cottrellova rovnice (7).

$$i(t) = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}} \cdot c \quad (7)$$

Pro studium odvození výše uvedených vztahů autor odkazuje na literaturu [27-29].

- 3) **Elektrodová reakce** – vlastní elektrodové reakci zpravidla předchází adsorpce analytu na pracovní elektrodu, avšak tento děj je zpravidla velmi rychlý a nikterak nelimituje rychlost celkového redoxního děje. Redoxní děje, oxidace a redukce, jsou základní procesy, na kterých je založen princip elektrochemických senzorů. V případě detekce oxidu dusičitého dochází na pracovní elektrodě k redukci NO₂, na protilehlé pomocné elektrodě dochází nejpravděpodobněji k oxidaci molekuly vody. Podrobnější popis reakčních mechanismů bude uveden v kapitole 5. Rychlost elektrodové reakce (neboli rychlost reakce přenosu náboje) je druhým faktorem, který může limitovat proudovou odezvu senzoru. V tomto případě předpokládáme, že transport reaktantů/produktů

k pracovní elektrodě je mnohem rychlejší než kinetika reakce samotné. V tomto případě je koncentrační gradient analytu konstantní (na obr. 15 naznačeno čárkovanou čarou) a rychlost výsledného redoxního děje je limitována rychlostí dané reakce. Pro odvození výsledného vztahu je tedy třeba vyjít z obecných zákonitostí reakční kinetiky. Pro popis nejjednodušší reakce přenosu náboje (8), kde **Ox** je oxidovaná forma látky a **Red** je redukováná forma látky, je možné odvodit Butler-Volmerovu rovnici (9), jenž je nejužívanějším vztahem pro popis přenosu náboje v elektrochemii.



$$I = FAk_0 \left\{ c^o(Red) \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_C^o) \right] - c^o(Ox) \exp \left[\frac{-\alpha nF}{RT} (E - E_C^o) \right] \right\} \quad (9)$$

kde **F**, **A**, **R**, **T**, **n** mají již zmíněný význam, **k₀** je standardní heterogenní rychlostní konstanta rychlosti při $E=0$, **c^o(Red)** a **c^o(Ox)** jsou koncentrace redukováné a oxidované formy látek u povrchu elektrody, **α** je koeficient přenosu náboje a **E_C^o** je tzv. normální potenciál. Tento obecný vztah popisující děj na jedné elektrodě je odvozen opět za předpokladu několika zjednodušujících podmínek. Pro studium odvození této rovnice autor odkazuje na literaturu [27, 36] a prameny v ní doporučené.

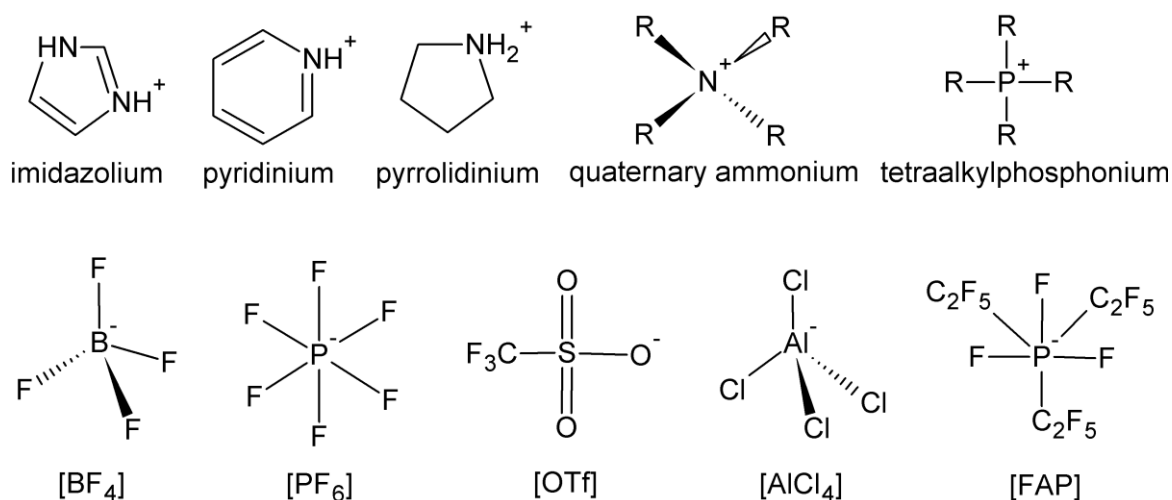
- 4) **Desorpční procesy** – desorpce reaktantů a celkové „vyčištění“ elektrochemicky aktivního rozhraní je rovněž velmi důležitý proces pro opakovatelnou a stabilní odezvu senzoru. V ideálním případě se koncentrační gradienty případných reaktantů v elektrolytu vyrovnají a podmínky se nastaví do rovnováhy tak jako před působením analytu.

Závěrem je potřeba poznamenat, že proudová odezva elektrochemického senzoru může být limitována kterýmkoliv z výše popsanych procesů (1 až 3) nebo případně i jejich kombinací. Pracovní režim senzoru (tj. jakým dějem bude výstupní proud limitován) závisí nejen na elektrodové topologii a použitých materiálech, ale na celkovém návrhu senzoru, který zahrnuje také způsob zapouzdrění, typ použité membrány a případného filtru. Všechny tyto prvky by měly být brány v úvahu při návrhu senzoru pro optimalizaci jeho citlivosti, selektivity, stability a životnosti.

5 Iontové kapaliny

Iontové kapaliny, často také označované jako tekuté soli, jsou látky, které se vyznačují nízkým bodem tání (nižším než je pokojová teplota) a skládají se výhradně z iontů. Zpravidla jsou tvořeny organickým kationtem a anorganickým nebo organickým aniontem [32]. Předchůdcem iontových kapalin byly nízkotající anorganické soli a jejich eutektické směsi (např. NaCl/AlCl₃ – bod tání při 107 °C). V současnosti je rozsáhlý výzkum věnován iontovým kapalinám, které jsou tekuté i za laboratorní teploty (tzv. Room Temperature Ionic Liquids - RTILs). Soli, které mají iontový charakter a přitom splňují podmínku nízkého bodu tání, jsou sloučeniny obsahující neuspořádané objemné kationty a anionty, mezi kterými nedochází ke koordinaci a jejichž náboj je delokalizovaný. Tyto podmínky splňují obvykle sloučeniny obsahující kvartérní atom dusíku (pyridiniové, imidazolové, amoniové a pyrrolidiniové soli) nebo fosforu (fosfoniové soli) či síry (sulfoniové soli) [32, 35, 37]. Jako anionty lze uvést např. tetrafluoroborát [BF₄], hexafluorofosfát [PF₆], trifluoromethansulfonát [OTf], tetrachloraluminát [AlCl₄] či tris(perfluoroalkyl)trifluorofosfát [FAP] (obr. 16).

Mezi hlavní výhody iontových kapalin patří nízká toxicita, nehořlavost, prakticky nulová tenze par, vysoká teplotní stabilita, široký rozsah pracovních teplot, dobrá elektrochemická stabilita, uspokojivá vodivost i viskozita. Všechny tyto vlastnosti umožňují využít iontové kapaliny v širokém spektru aplikací jako je elektrochemie (náhrada současných těkavých a málo teplotně stabilních rozpouštědel), elektrodpozice kovů a polovodičů (Al, Mg, Ge_xSi_{1-x}) [33], baterie a palivové články (vývoj nových elektrolytů) [33], biomedicína a senzorová technika (výzkum v oblasti nových senzorových vrstev a membrán) [44].



Obr. 16: Příklady kationtů a aniontů vytvářejících iontové kapaliny [35, 36]

Kromě zmíněných vlastností nabízejí iontové kapaliny založené na organických iontech prakticky neomezenou strukturální modifikovatelnost. Tato schopnost umožňuje připravovat iontové kapaliny s požadovanými vlastnostmi pro dané aplikace, a proto se dá v blízké době očekávat masivní použití těchto materiálů ve výše zmíněných odvětvích.

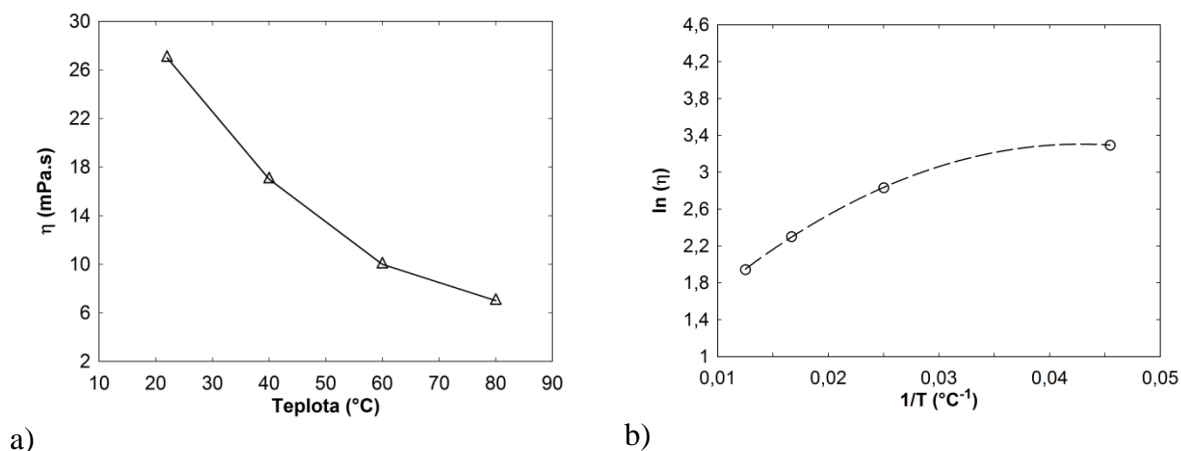
5.1 Vlastnosti iontových kapalin

Fyzikální a chemické vlastnosti iontových kapalin závisí převážně na podstatě a velikosti kationtu a aniontu. Hlavní strukturální faktory kationtu jsou symetrie, hustota náboje, počet uhlíkových atomů v alkanovém substituentu, rotační symetrie hlavního jádra, periodičita a rozvětvenost struktury a v neposlední řadě též funkční navázané skupiny. V následující kapitole budou popsány základní vlastnosti iontových kapalin společně s aspekty ovlivňujícími jejich měření.

5.1.1 Viskozita

Viskozita iontových kapalin (η) je dána hlavně van der Waalsovými silami. Oproti klasickým molekulárním rozpouštědlům je hodnota viskozity iontových kapalin dvakrát až čtyřikrát vyšší a pohybuje se v rozmezí od 30 – 450 mPa·s (při teplotě 25 °C) [36], což může být nevýhodou s ohledem na některé aplikace. Viskozita iontových kapalin stejné třídy (se stejným aniontem) se zvětšuje s rostoucí délkou alkylového řetězce. Rostoucí délka alkylového řetězce od butylu k oktylu třídy 1-alkyl-3-methylimidazoliových kationtů zvyšuje nesmáčivost a viskozitu, zatímco snižuje hustotu [35]. Tento fakt je způsoben silnějšími van der Waalsovými vazbami mezi kationty vedoucími ke zvýšení energie požadované pro pohyb molekul. Viskozita iontových kapalin je silně závislá na teplotě (obr. 17). Tato závislost může být redukována přidáním různých aditiv, avšak za cenu ztráty některých příznivých vlastností. Okoturo a VanderNoot [38] studovali ve své práci 23 iontových kapalin různých druhů v teplotním rozmezí od 283 do 343 K. Autoři podrobně popisují, že podle Arrheniova vztahu (10) se chovají pouze některé aprotické iontové kapaliny. Skupina chloraluminátových kapalin obsahující malý, symetrický kation s nižší molární hmotností lépe odpovídá chování dle Vogel-Tamman-Fulcherova vztahu (11). Poslední skupina, která neodpovídala svým chováním ani jednomu ze zmíněných vztahů, byla charakterizována menším kationtem obsahujícím funkční skupiny mající vyšší molární hmotnost. Nicméně všechny studované iontové kapaliny vykazovali obecně klesající trend viskozity v závislosti na rostoucí teplotě (obr. 17a). Obr. 17b ukazuje příklad iontové kapaliny, kdy závislost $\ln(\eta)$ vs. $1/T$ nevykazuje

lineární průběh, jak předpokládá Arrheniův vztah (10), ani neodpovídá křivce dle Vogel-Tammann-Fulcherova vztahu (11).



Obr. 17: a) Teplotní závislost viskozity pro 1-ethyl-3-methylimidazol bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $[C_2mim][NTf_2]$, b) Arrheniův diagram

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E_a/RT) \quad (10)$$

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E_a/R(T - T_g)) \quad (11)$$

kde T a R mají obvyklý význam, η je viskozita, E_a je aktivační energie, η_0 je frekvenční faktor a T_g je teplota skelného přechodu.

5.1.2 Hustota

Hustota iontových kapalin silně závisí na velikosti jádra a délce alkylového řetězce v kationtu, na symetrii iontů a na interakčních silách mezi kationtem a aniontem. Pohybuje se v rozmezí od 1 do 1,6 g/cm³ [36]. Hustota se snižuje s délkou alkylového řetězce přítomného v imidazoliových kationtech [39], zatímco se zvyšuje společně s molekulovou hmotností aniontu v následujícím pořadí: $[BF_4] < [OTf] < [PF_6] < [NTf_2] < [FAP]$ [36].

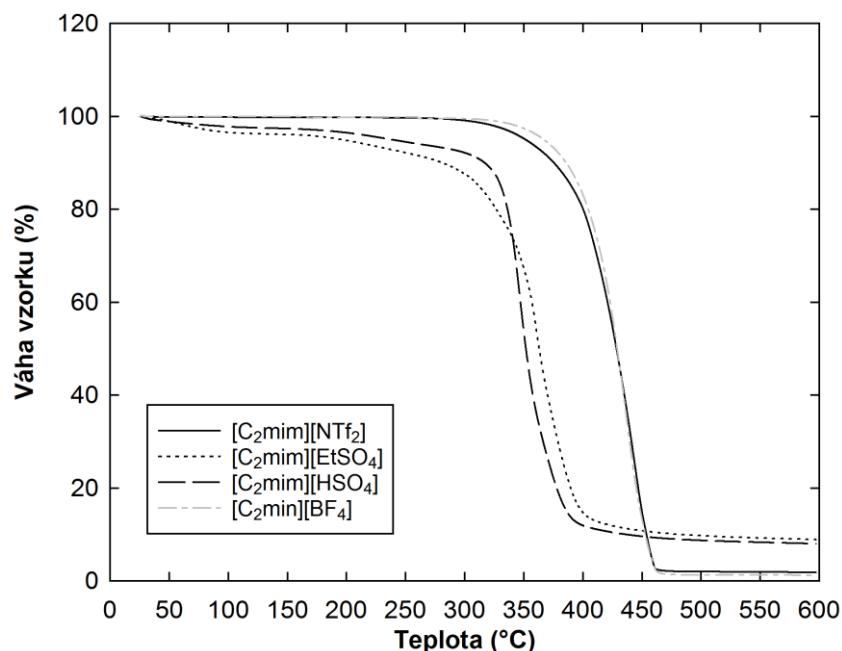
5.1.3 Konduktivita

Ačkoliv jsou iontové kapaliny tvořeny výhradně ionty, jejich konduktivita je nízká (typicky 1 – 30 S/cm) a zatím dosahuje mnohem menších hodnot ve srovnání s klasickými organickými rozpouštědly. Konduktivita závisí na počtu nosičů náboje a jejich pohyblivosti. Poměrně vysoká hodnota viskozity iontových kapalin společně s velikostí iontů je příčinou snížení konduktivity iontových kapalin na podprůměrné hodnoty v porovnání s konvenčními elektrolyty a některými rozpouštědly. Protože difuzní koeficient kationtů je zpravidla vyšší než aniontů, hodnota konduktivity závisí především na pohyblivosti kationtů [35, 36].

Konduktivita iontových kapalin vykazuje na rozdíl od viskozity s rostoucí teplotou opačný trend, tj. s rostoucí teplotou konduktivita vzrůstá. Toto chování je logické, protože nárůst konduktivity je dán hlavně díky poklesu viskozity při vyšších teplotách a toto snížení viskozity logicky zvýší konduktivitu. Rovněž bylo pozorováno, že konduktivita se snižuje s rostoucí délkou alkylového řetězce. Teplotní závislost konduktivity šesti iontových kapalin s různým druhem aniontu pak byla přehledně zpracována ve studii od J. Vila a spol.[40].

5.1.4 Teplotní stabilita

Jak již bylo zmíněno na začátku této kapitoly, iontové kapaliny mají dobrou teplotní stabilitu ve srovnání s konvenčními těkavými organickými rozpouštědly. Tato vlastnost je rovněž ovlivněna vlastnostmi a strukturou iontů. Teplotní stabilita imidazoliových kapalin se snižuje větvením alkylového řetězce. Naopak, za předpokladu vysoké objemové hustoty náboje kationtu roste teplotní stabilita s rostoucí hustotou náboje aniontu [35]. Na obr. 18 je zobrazena termogravimetrická analýza (TGA) několika vybraných iontových kapalin. Na tomto grafu je možné pozorovat vliv čtyř různých aniontů na teplotní stabilitu výsledné iontové kapaliny. Bez ohledu na druh aniontu je patrné, že k rozkladu uvedených iontových kapalin dochází v rozmezí od 350 do 450 °C, což společně s nehořlavostí a nízkou toxicitou dává těmto látkám široké uplatnění v elektrochemii.



Obr. 18: TGA analýza vybraných iontových kapalin

5.1.5 Bod tání

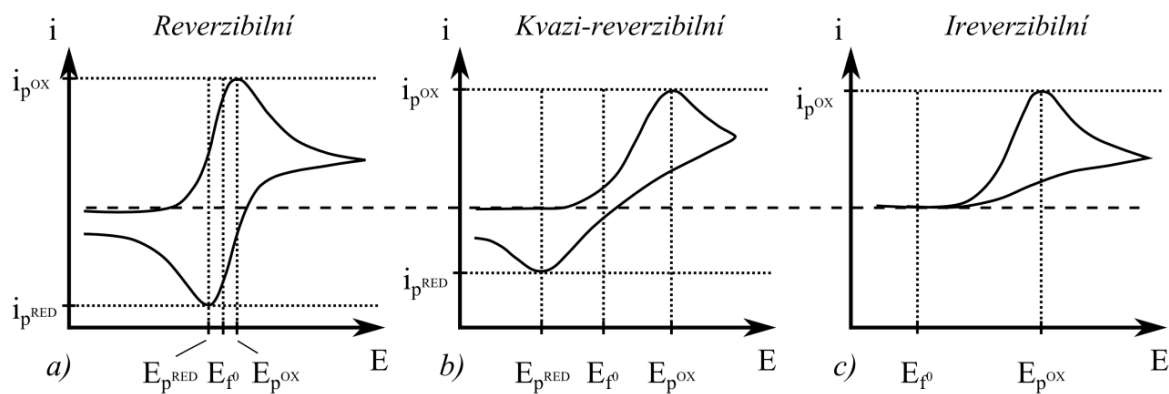
Jak již bylo uvedeno, iontové kapaliny jsou charakteristické bodem tání pod 100 °C, tudíž je mnoho z nich kapalných i za laboratorní teploty. Typický zástupce iontových kapalin ([C₂mim][EtSO₄]) má bod tání okolo -20 °C na rozdíl od typické anorganické soli jako NaCl (bod tání 801 °C). Někdy se místo bodu tání uvádí teplota, která je zpravidla blízko bodu tání a souvisí s teplotou skelného přechodu T_g . Iontové kapaliny zpravidla tají v rozmezí $T_g - 1,5 \cdot T_g$ [34]. Samozřejmě i hodnota bodu tání je ovlivňována parametry kationtu a aniontu, zejména pak jejich velikostí a symetričností [35].

5.1.6 Elektrochemická stabilita

Jeden z nejvýznamnějších parametrů iontové kapaliny je šíře tzv. elektrochemického okna, jenž poskytuje informaci o elektrochemické stabilitě dané látky vůči oxidačním a redukčním procesům. V praxi se jedná o napěťový rozsah, ve kterém kapalina nepodléhá oxidaci nebo redukci.

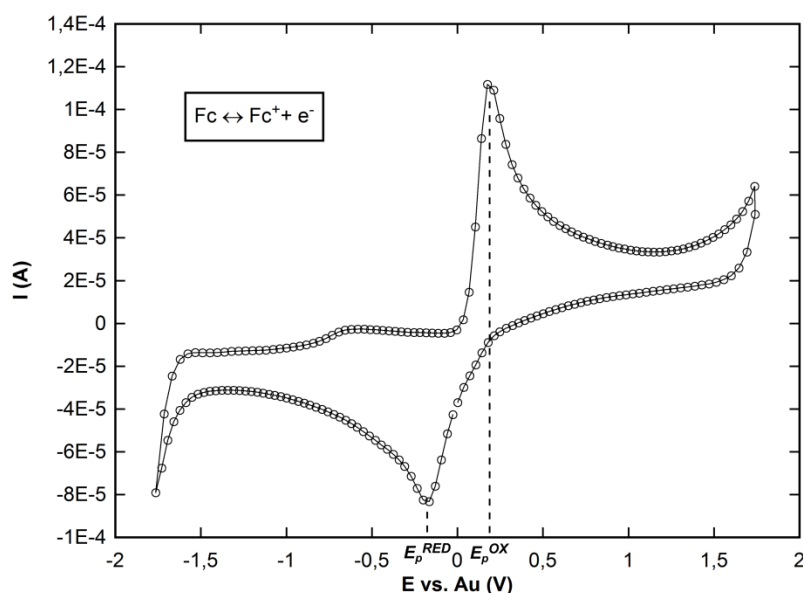
Velikost elektrochemického okna závisí jak na specifické kombinaci použitého kationtu a aniontu, tak na parametrech měřicí metody (cyklické voltametrie). Tato metoda, která je odvozena z polarografie, je založena na tříelektrodovém systému pracovní, referenční a pomocné elektrody, který byl již zmíněn v kapitole 3.5.2. Při cyklické voltametii je zkoumaný roztok podroben časově proměnnému potenciálu vkládanému mezi referenční a pracovní elektrodu, zatímco měřený proud prochází mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Výsledný voltamogram ovlivňuje řada faktorů jako např.: rychlost změny vkládaného napětí, použité elektrody (zejména druh referenční elektrody – viz kapitola 3.5.2), podmínky měření, čistota měřeného vzorku apod. Více podrobností o parametrech cyklické voltametrie a jejich vlivech na měření elektrochemické stability iontových kapalin je možno najít v literatuře [34, 36]. Obr. 19 ukazuje tři základní procesy predikované na základě Butler-Volmerovy rovnice (9). Z důvodu mnoha aspektů ovlivňujících výsledný tvar voltamogramu jsou data uvedená v mnoha studiích a publikacích těžko porovnatelná. Autoři poměrně často neuvádějí základní parametry měřicí metody nebo podmínky experimentu a používají různé druhy pseudoreferenčních nebo kvazireferenčních elektrod.

Pro voltametii v organických rozpouštědlech se zpravidla používá Ag|Ag⁺ referenční elektroda, zatímco pro vodné roztoky se častěji volí saturovaná kalomelová elektroda (SCE). Alternativně je možné využít tzv. kvazireferenční nebo pseudoreferenční elektrodu, ve které je kovový drátek (Pt, Au, Ag) ponořený přímo do roztoku a využíván ve funkci referenční elektrody. V tomto případě se očekává, že ačkoliv je potenciál této elektrody neznámý, během



Obr. 19: Srovnání voltametrických průběhů pro a) reverzibilní, b) kvazireverzibilní, c) ireverzibilní proces [31], kde E_p^{RED} a E_p^{OX} jsou redukční a oxidační potenciály, E_f^0 je formální potenciál, I_p^{RED} a I_p^{OX} jsou redukční a oxidační proudy

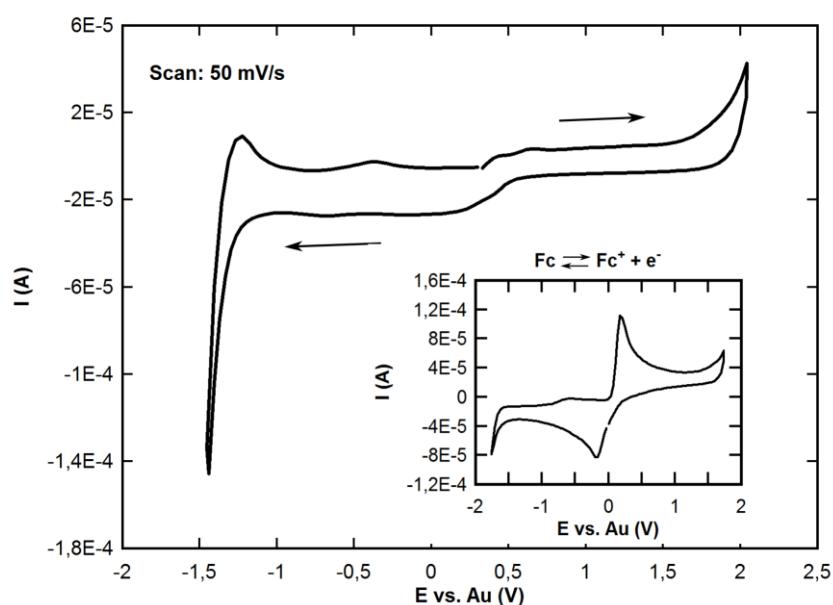
série experimentů je dostatečně stabilní, aby bylo možno navzájem porovnat naměřená data po sobě jdoucích experimentů. Kvazireferenční elektroda je zvolena pouze v případě, pokud není potřeba vysoká stabilita a reprodukovatelnost jejího potenciálu. Pro získání smysluplných a alespoň částečně porovnatelných dat je doporučeno provést kalibraci oproti dobře definovanému referenčnímu systému. Toho se většinou dosahuje voltametrickým měřením kvazireferenční elektrody oproti formálnímu potenciálu (E_f^0) elektrochemicky reverzibilního páru. Stanovisko IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [41] doporučuje pro tyto účely použití páru ferrocen/ferrocenium ($Fc|Fc^+$) skrze oxidaci Fc nebo cobaltocenium|cobaltocen ($Cc^+|Cc$) skrze redukcí Cc^+ .



Obr. 20: Cyklický voltamogram získaný na Pt pracovní makroelektrodě při rychlosti skenovacího napětí 50 mV/s pro oxidaci saturovaného ferrocenu Fc v $[C_2mim][NTf_2]$ vs. Au kvazireferenční elektrodě

Jelikož je oxidace páru ferrocene|ferrocenium tabelována oproti SCE (0,5 V), je možné pomocí obr. 20 kalibrovat voltametrické měření pomocí použité Au kvazireferenční elektrody a alespoň částečně porovnat výsledky s daty v jiných publikacích měřené oproti SCE. Na obr. 21 je ukázka již správně kalibrovaného cyklického voltamogramu iontové kapaliny $[C_2mim][NTf_2]$ společně s voltametrickým měřením páru $(Fc|Fc^+)$. Tento výsledek byl posléze ověřen na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice na systému s kalomelovou referenční elektrodou.

Jak již bylo uvedeno, efektů ovlivňujících výsledný tvar voltamogramů je velmi mnoho a jejich výklad překračuje rozsah této práce. Pro podrobnější studium těchto jevů je možné využít publikace [34, 36] a literaturu v nich doporučenou.



Obr. 21: Cyklický voltamogram získaný na Pt pracovní makroelektrodě pro $[C_2mim][NTf_2]$ vs. Au kvazireferenční elektrodě

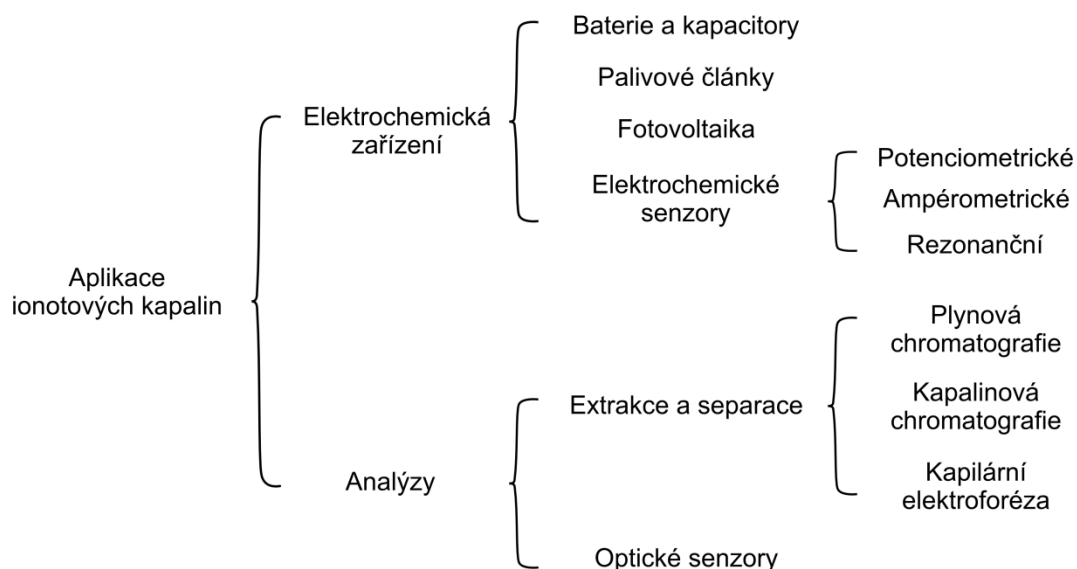
5.2 Aplikace iontových kapalin

Vědecký a technologický význam iontových kapalin pokrývá široké spektrum aplikací (viz obr. 22). S ohledem na cíle této práce zde bude nastíněno možné užití iontových kapalin v oblasti elektrochemických senzorů a biosenzorů.

První oblastí, kde lze využít iontových kapalin, jsou iontově selektivní elektrody. Díky strukturální modifikovatelnosti a iontové podstatě se nabízí využití při přípravě polymerních membrán (viz [42], kde byla použita iontová kapalina $[C_4mim][PF_6]$ pro přípravu poly(vinylchloridové) (PVC) membrány a bylo prokázáno, že iontové kapaliny mohou být

použité jako aditiva v konvenčních iontově selektivních elektrodách). Další využití iontových kapalin pro tyto účely je možno najít v literatuře [43 - 45].

Druhou oblastí je využití při konstrukci uhlíkových sensorových elektrod. Iontové kapaliny byly použity jako výborná pojiva kvůli své chemické a teplotní stabilitě, nízké tenzi par a nízké toxicitě [46] a v některých případech nahradily doposud používané parafinové oleje [47 - 49].



Obr. 22: *Aplikace iontových kapalin*

Další významnou oblastí je využití pro konstrukci referenčních elektrod v pevné fázi pro potenciometrické senzory [50]. Stabilita a reprodukovatelnost potenciálu těchto referenčních elektrod umožňuje jejich miniaturizaci a zvyšuje jejich odolnost i živostnost [51]. Iontové kapaliny našly současně uplatnění v přípravě nových polymerních elektrolytů v ampérometrických senzorech [11, 52]. Iontové kapaliny, jako $[C_4mim][PF_6]$ nebo $[N_{4444}][PF_6]$, jsou zpravidla zafixovány v polymerní matici vytvářející vrstvu elektrolytu. Očekává se, že tento druh elektrolytů prodlouží významně živostnost senzorů a umožní konstruovat planární senzory, které bude možno snadno integrovat do vyšších celků.

Poslední oblastí jsou biosenzorové aplikace. Bylo prokázáno, že iontové kapaliny mají dobrou „kompatibilitu“ s biomolekulami a enzymy, tudíž jsou používány jako pojiva a vodiče v biosenzorech. Výhody a nevýhody vlastností iontových kapalin s ohledem na použití v biosenzorech a schopnost produkce nové generace těchto senzorů byly autory diskutovány v literatuře [53]. Podrobnější studium aplikací iontových kapalin v této oblasti společně s dalšími literárními zdroji lze najít v práci [35].

6 Experimentální část

Tato kapitola je rozdělena do několika podkapitol. V první části jsou shrnuty poznatky z měření základních, ale pro další činnost nezbytných vlastností vybraných iontových kapalin (viz kapitola 5.1). Ve druhé části je popsána příprava polymerního elektrolytu použitého pro tříelektroodový ampérometrický elektrochemický senzor oxidů dusíku společně s popisem předpokládaných reakčních mechanismů. Následuje rozbor morfologie a struktury jednotlivých senzorových vrstev společně s popisem faktorů ovlivňujících jejich vlastnosti. V dalších podkapitolách jsou postupně uvedeny celkem tři generace senzoru NO₂, které byly vyvinuty na Západočeské univerzitě v rámci této disertační práce, společně s popisem a charakterizací jejich vlastností.

6.1 Měření vlastností iontových kapalin

Vlastnosti iontových kapalin byly podrobně studovány a shrnuty v několika studiích [34, 36, 58]. Pouze některé z těchto známých a popsaných vlastností, jako jsou konduktivita, viskozita, elektrochemická a teplotní stabilita, hrají klíčovou roli při návrhu elektrochemického senzoru. Zatímco konduktivita a elektrochemická stabilita ovlivňují elektrické vlastnosti, hodnoty viskozity a teplotní stability mají vliv na technologický postup při přípravě senzorových vrstev. Tabulka 1 obsahuje seznam sledovaných iontových kapalin, které byly vybrány pro experimentální přípravu pevného polymerního elektrolytu.

Tab 1. : Seznam iontových kapalin

| <i>Číslo vzorku</i> | <i>Iontová kapalina</i> |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C ₂ mim][NTf ₂] |
| 2 | 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate [C ₂ mim][EtSO ₄] |
| 3 | 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate [C ₂ mim][HSO ₄] |
| 4 | 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate [C ₄ mim][OTf] |
| 5 | 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C ₄ mpyr][NTf ₂] |
| 6 | 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C ₆ mim][NTf ₂] |

Tabulka 2 shrnuje výsledky měření zmíněných základních vlastností jednotlivých iontových kapalin (pokud nebude uvedeno jinak, všechna měření probíhala za laboratorních podmínek, teplota (T) = 22 °C, relativní vlhkost (RH) = 40 %). Hodnoty viskozity (ARES-

dynamická mechanická analýza) a konduktivity (HIOKI 3511 LCR HiTester) byly měřeny v rámci spolupráce na Ústavu makromolekulární chemie AVČR. Měření elektrochemické a teplotní stability byla provedena na ZČU v Plzni. Šíře elektrochemického okna byla stanovena pomocí cyklické voltametrie s následujícími parametry: pracovní elektroda – Pt makroelektroda, referenční elektroda – Au kvazireferenční, pomocná elektroda – Pt, rychlost vkládaného napětí – 50 mV/s. Elektronický obvod pro měření cyklické voltametrie byl navrhnout a postaven v laboratoři ZČU s použitím operačních zesilovačů OPA2344 (Texas Instruments). Voltamogramy jednotlivých iontových kapalin jsou uvedeny v příloze „A“. Výsledky termogravimetrické analýzy (TGA) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) jsou k dispozici v příloze „B“. Pokud není stanoveno jinak, všechny termogravimetrické analýzy v této práci probíhaly na vzorcích o hmotnosti 12 mg, v dusíkové atmosféře, s teplotní rampou 5 °C/min (SDT Q600, TA Instruments).

Tab 2. : *Vlastnosti iontových kapalin*

| Číslo vzorku | η (mPa.s) | κ (mS/cm) | ¹ EO (V) | ² TGA (°C) |
|--------------|----------------|------------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | 27 | 8,5 | 3,5 | 443 |
| 2 | 66 | 3,9 | 3,6 | 356 |
| 3 | 1195 | 1,5 | 1,7 | 346 |
| 4 | 74 | 3,4 | 3,6 | 415 |
| 5 | 68 | 4 | 3,6 | 436 |
| 6 | 66 | 3,9 | 3,9 | 439 |

¹ šíře elektrochemického okna

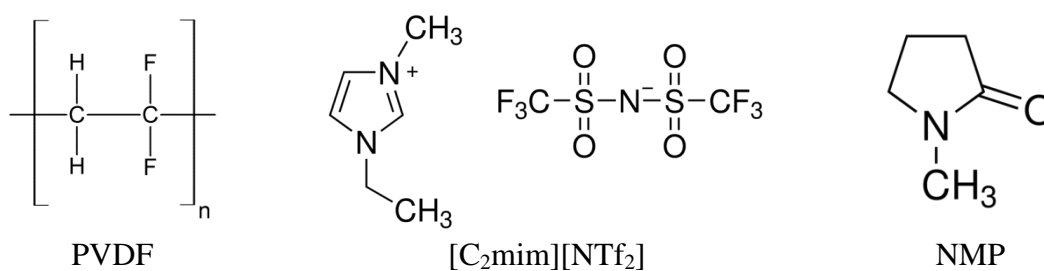
² teplota maxima 1. derivace závislosti úbytku hmotnosti na teplotě

6.2 Složení polymerního elektrolytu

Výše uvedené iontové kapaliny byly použity pro experimentální přípravu polymerního elektrolytu. Připravený polymerní elektrolyt se vždy skládal ze tří složek: polymer / iontová kapalina / rozpouštědlo. Jako polymerní matrice pro zafixování iontových kapalin byl vybrán poly(vinyliden fluorid) (PVDF, Sigma-Alrich). Jako rozpouštědlo tohoto polymeru byl použit N-methyl pyrrolidon (NMP, Sigma-Alrich). Poly(vinyliden) fluorid byl zpravidla smíchán ve váhovém poměru 1:1 s iontovou kapalinou a následně zředěn N-methyl pyrrolidonem do formy hustého gelu. Takto připravený elektrolyt byl následně deponován na základní keramický substrát s platinovými elektrodovými motivy. Na základě provedených experimentů s přípravou elektrolytů založených na výše uvedených iontových kapalinách (viz tab. 1) je možné konstatovat následující závěry:

1. Iontové kapaliny č. 1, 4, 5 a 6 jsou potenciálně vhodné pro přípravu polymerního elektrolytu. Elektrolyty připravené pomocí těchto iontových kapalin vytváří kompaktní vrstvy s dobrou adhezí na základní keramický substrát.
2. Teplota při depozici vrstvy polymerního elektrolytu významně ovlivňuje mechanické vlastnosti této vrstvy, její strukturu a morfologii (této problematice bude věnována kapitola 6.4).
3. Z důvodu elektrických vlastností (nejvyšší konduktivita a široká oblast elektrochemické stability) byla pro další experimenty vybrána iontová kapalina č.1.

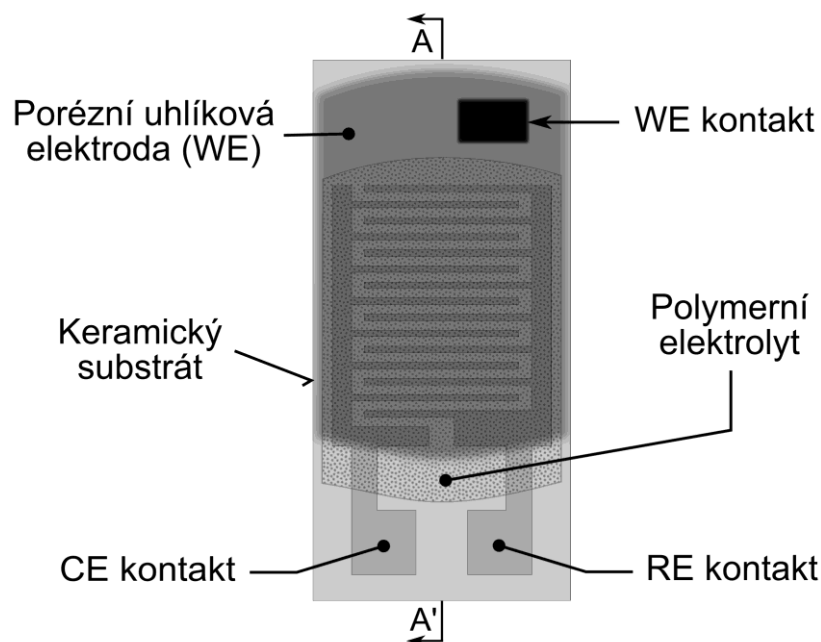
Složky polymerního elektrolytu, se kterým byly prováděny všechny další experimenty, jsou uvedeny na obr. 23. Poly(vinyliden fluorid) (PVDF, Sigma-Alrich) byl smíchán ve váhovém poměru 1:1 s 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imidem ([C₂mim][NTf₂], Sigma-Alrich) a následně zředěn N-methyl pyrrolidonem (NMP, Sigma-Alrich) do formy hustého gelu (0,9 ml NMP na 300 mg PVDF a 300 mg [C₂mim][NTf₂]).



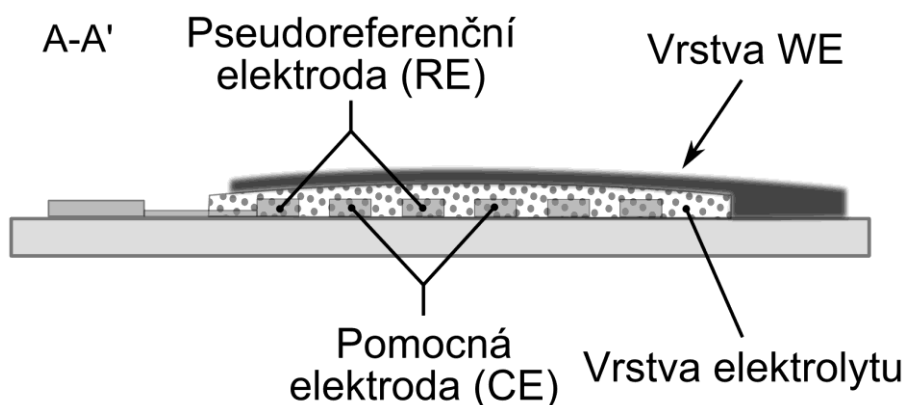
Obr. 23: Složky polymerního elektrolytu

6.3 Experimentální senzor NO₂

Elektrolyt připravený dle postupu v předchozí kapitole byl při zvýšené teplotě (80 °C) deponován na základní keramický substrát s platinovými interdigitálními elektrodami. (viz obr. 24, 25). Zvýšená teplota při depozici elektrolytu byla zvolena pro snížení jeho viskozity (viz kapitola 5.1.1 – teplotní závislost viskozity iontových kapalin) a snadnější depozici při použití techniky „doctor blade“. Platinové interdigitální elektrody představovaly pseudoreferenční (RE) a pomocnou (CE) elektrodu. Po 24 hodinách byla na tuto vrstvu elektrolytu nanesena metodou nakápnutí („drop-casting“) uhlíková pracovní elektroda WE (disperze uhlíkových částic v chloroformu, „glassy carbon spherical powder 2-12 μm“, Sigma-Aldrich).

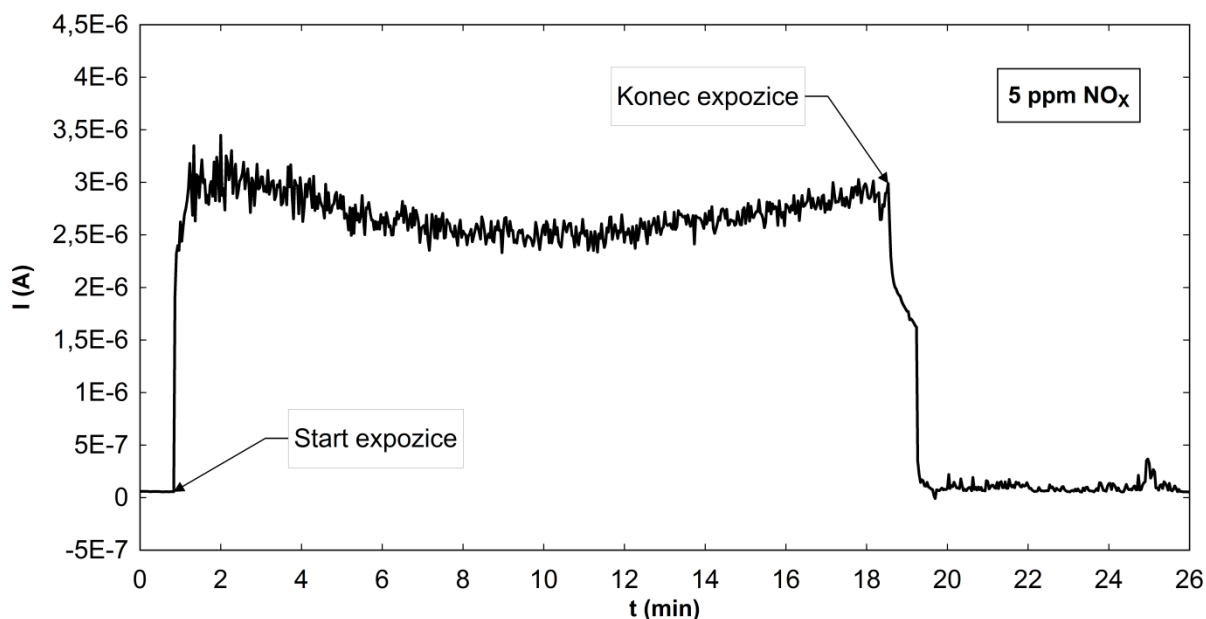


Obr. 24: Topologie tříelektrodového ampérometrického senzoru s polymerním elektrolytem



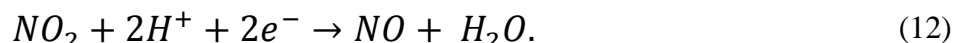
Obr. 25: Topologie tříelektrodového ampérometrického senzoru s polymerním elektrolytem-řez strukturou

Takto připravený senzor byl vystaven v uzavřeném rukavicovém boxu oxidům dusíku (NO_x) o koncentraci 5 ppm (viz obr. 26). Pro vyhodnocení proudové odezvy byl sestaven potenciostatický obvod vycházející z obr. 11. Pracovní předpětí senzoru bylo experimentálně nastaveno na hodnotu -400 mV vs. Pt pseudoreferenční elektrodě.

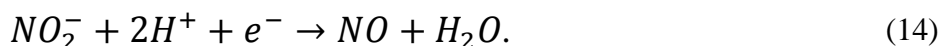


Obr. 26: Graf expozice senzoru oxidům dusíku o koncentraci 5 ppm

Obecně akceptovaný zápis redukce NO_2 na pracovní elektrodě (12) je publikován v několika studiích [11, 54 - 56]

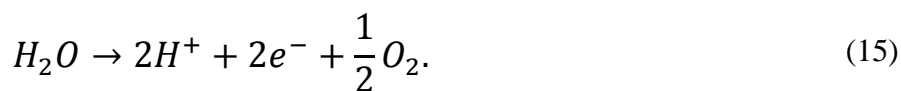


V souladu s literaturou [11] je však velmi pravděpodobný dvoustupňový redukční proces (13), (14)



Je potřeba zdůraznit, že reakční mechanismy jsou pravděpodobně mnohem složitější a závisí na mnoha faktorech, jako je materiál elektrod, složení elektrolytu apod.

Na protilehlé pomocné elektrodě pak dochází nejpravděpodobněji k oxidaci vody (15)[11]



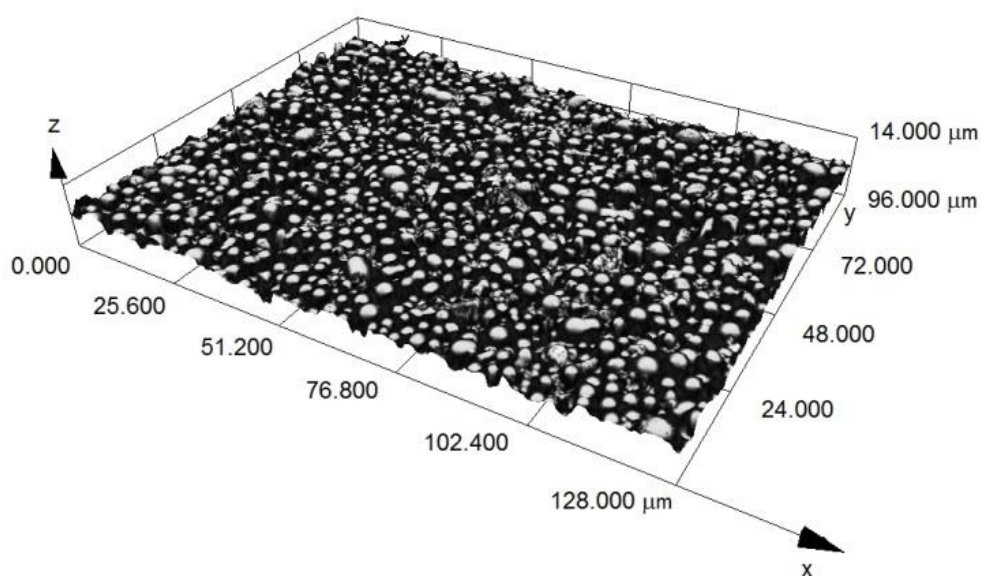
Celková bilance čidla pak může být zapsána ve tvaru (16)



Potvrzení, či vyvrácení těchto predikovaných reakcí vyžaduje náročnou instrumentaci a není to předmětem této práce. Pro další studium těchto jevů autor odkazuje na studie [11, 57] a literaturu v nich doporučenou.

6.4 Morfologie sensorových vrstev

Morfologie jednotlivých sensorových vrstev, zvláště pak uhlíkové pracovní elektrody, významně ovlivňuje velikost a stabilitu proudové odezvy senzoru. Depoziční techniky „doctor blade“ a „drop-casting“, pomocí kterých byly sensorové vrstvy připraveny, patří mezi tzv. „mokrě“ metody nanášení vrstev. Obecně lze konstatovat, že sensorové vrstvy vytvořené pomocí těchto metod mají zpravidla částicovou strukturu [59]. Tato struktura obvykle umožní molekulám daného analytu proniknout póry do objemu dané vrstvy. Tento fakt je velmi důležitý s ohledem na uhlíkovou pracovní elektrodu, která musí být propustná pro molekuly daného plynu, aby mohly difundovat vrstvou pracovní elektrody na elektrochemicky aktivní rozhraní s polymerním elektrolytem. Částicová struktura uhlíkové pracovní elektrody je patrná z obr. 27, kde je zobrazen 3D pohled na povrch této vrstvy. Podle předpokladu je tvořen uhlíkovými částicemi s rozměry od 2 do 12 μm .

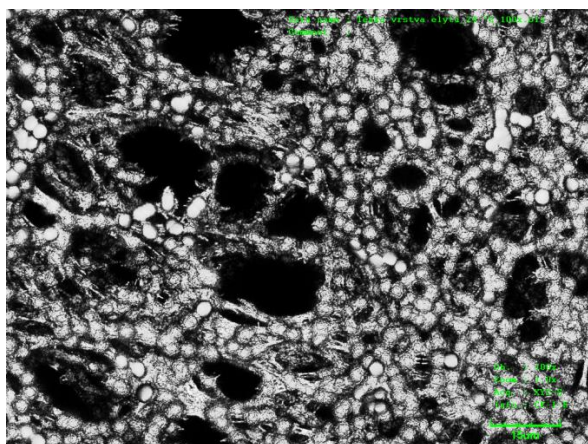


Obr. 27: 3D pohled na strukturu pracovní elektrody tvořené uhlíkovými částicemi („glassy carbon spherical powder 2-12 μm “, Sigma-Aldrich), zvětšeno 2400x

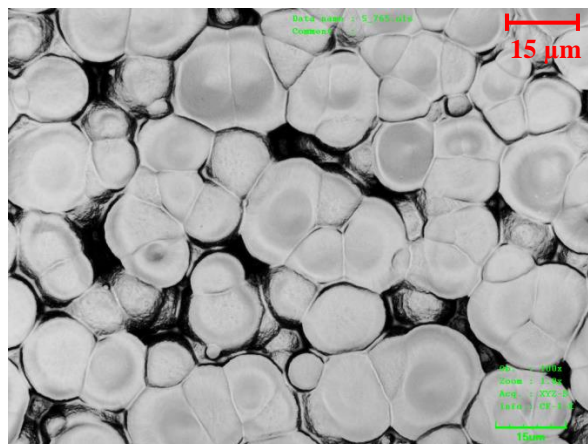
Struktura vrstvy polymerního elektrolytu závisí především na typu krystalické fáze poly(vinyliden fluoridu) (PVDF) v N-methylpyrrolidonu (NMP). Gregorio a Borges [60] publikovali ve své práci efekt zvýšené teploty na formu krystalizace PVDF v NMP při vytváření tenkých vrstev. Z jejich závěrů vyplývá, že krystalizace PVDF při laboratorních podmínkách vzniká ve struktuře krystalická fáze β (vrstva je tvořena tzv. sférolity o rozměrech 7-8 μm), zatímco při zvýšené teplotě (okolo 140 $^{\circ}\text{C}$) se ve struktuře vyskytuje výhradně krystalická forma α (vrstva je tvořena sférolity o rozměrech 10-12 μm). Bod rovnováhy mezi oběma krystalickými fázemi stanovili autoři na 120 $^{\circ}\text{C}$. Rovněž konstatovali

rozdíly v porozitě obou vytvářených vrstev. Na základě svých experimentů predikovali teorii, že méně porézní vrstvy jsou vytvářeny za vyšších teplot prostřednictvím krystalické fáze α . Tuto teorii podložili autoři ve své práci sérií důkladných snímků z elektronového mikroskopu a infračervenou spektroskopií jednotlivých vrstev.

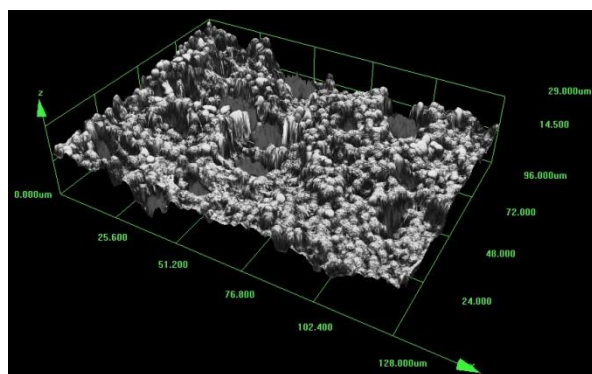
Na základě těchto výsledků byla vrstva polymerního elektrolytu nanášena při dvou výrazně odlišných teplotách. Při prvním experimentu byla vrstva tekutého elektrolytu zahřátého na 80 °C deponována na keramický substrát a následně pozvolna vysychala po dobu 24 hodin za laboratorních podmínek (obr. 28 a 30). Při druhém experimentu byl elektrolyt za stejných podmínek deponován na zahřátý substrát (teplota 130 °C) a vrstva elektrolytu vysychala při této teplotě po dobu 5 minut (obr. 29 a 31). Obrázky 28 až 31 potvrzují výsledky práce [60] o velikosti částic krystalických fází a rovněž podporují teorii menší porozity vrstev tvořených krystalickou fází α za vyšších teplot.



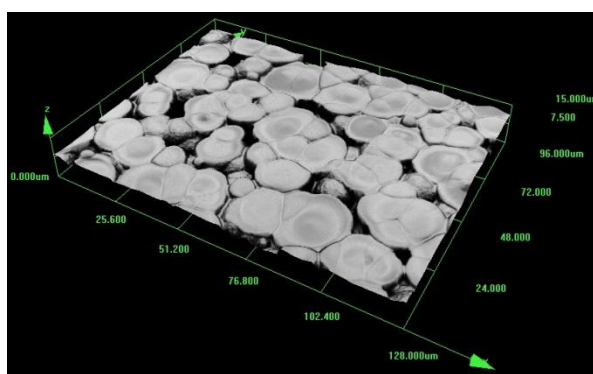
Obr. 28: *Struktura vrstvy polymerního elektrolytu (vysychání vrstvy při 25 °C)*



Obr. 29: *Struktura vrstvy polymerního elektrolytu (vysychání vrstvy při 130 °C)*



Obr. 30: *Povrch vrstvy polymerního elektrolytu (vysychání vrstvy při 25 °C)*



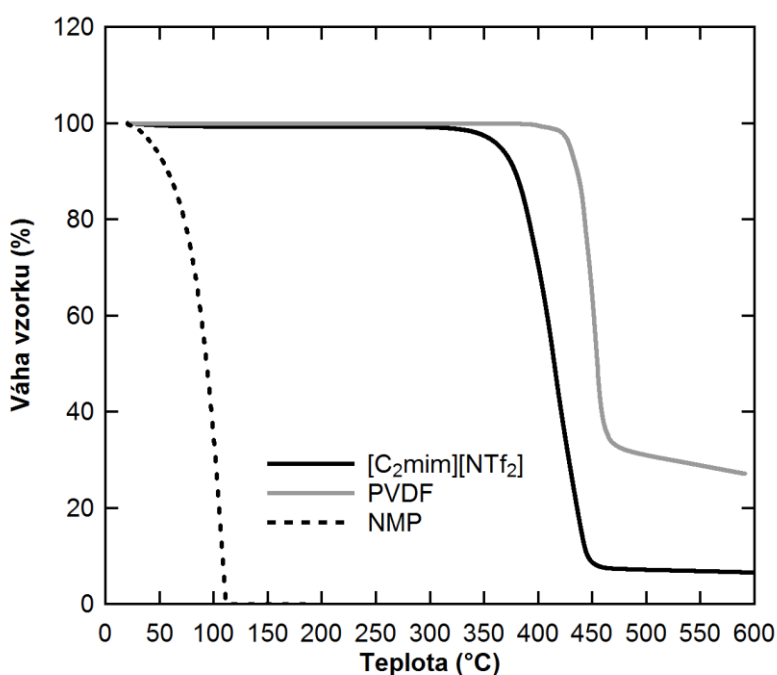
Obr. 31: *Povrch vrstvy polymerního elektrolytu (vysychání vrstvy při 130 °C)*

Pro budoucí elektrochemický senzor není nutné, aby vrstva polymerního elektrolytu měla porézní strukturu, jako je tomu u pracovní uhlíkové elektrody. Naopak, v tomto případě je

žádoucí, aby vrstva elektrolytu byla co nejkompaktnější, s dobrou adhezí na keramický substrát. Z tohoto důvodu je tedy vhodné provádět sušení elektrolytu při teplotě okolo 130 °C. Tímto postupem je docíleno vytvoření kompaktní vrstvy s nízkou porozitou a dobrou adhezí na základní keramický substrát.

6.5 Efekt zvýšené teploty depozice na složení elektrolytu

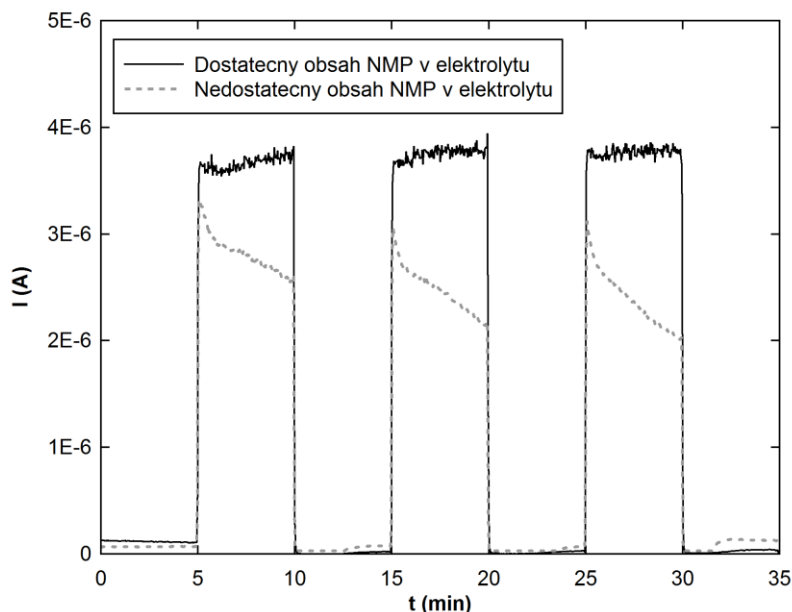
V předchozí kapitole byl stanoven optimální způsob depozice polymerního elektrolytu z hlediska jeho výsledné struktury. Vzhledem k tomu, že je depozice elektrolytu prováděna při zvýšené teplotě, byla provedena termogravimetrická analýza všech tří složek elektrolytu (obr. 32). Na základě výsledků této analýzy je možné konstatovat, že poly(vinyliden) fluorid (PVDF) a iontová kapalina $[C_2mim][NTf_2]$ jsou stabilní i při teplotě 130 °C bez větších problémů. K jejich rozkladu dochází za mnohem vyšších teplot. Nicméně je patrné, že i při teplotách pod 100 °C dochází k odpařování N-methyl pyrrolidonu (NMP).



Obr. 32: Termogravimetrická analýza jednotlivých složek elektrolytu

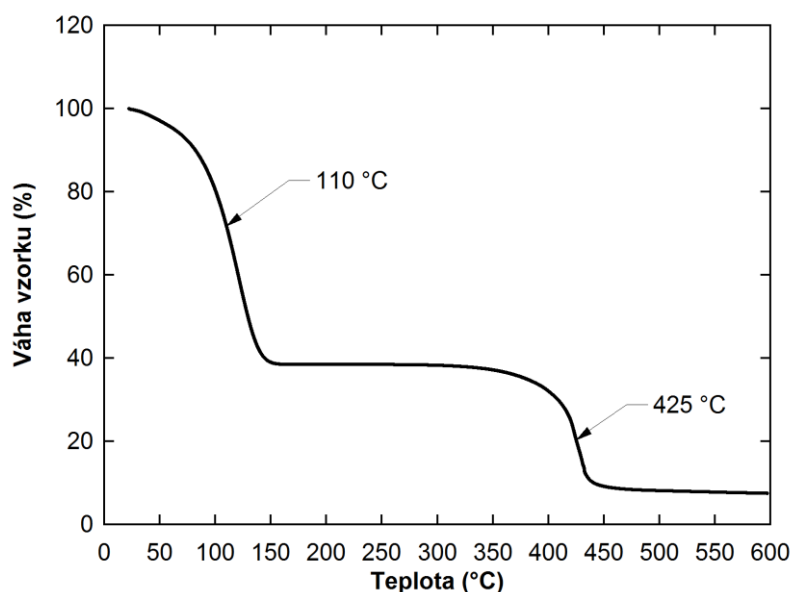
Je zřejmé, že při sušení vrstvy elektrolytu na keramickém substrátu při zvýšené teplotě bude docházet k odpařování NMP. Pokud je substrát s vrstvou elektrolytu ponechán při této teplotě dostatečně dlouho, dojde k jeho úplnému odpaření. Experimentálně bylo však zjištěno, že určitý obsah NMP ve výsledné vrstvě elektrolytu je vhodný pro dobrou stabilitu proudové odezvy senzoru, zejména při expozici senzoru vysokým koncentracím NO_2 , kdy je proudová

odezva senzoru největší (obr. 33). Tento fakt je pravděpodobně způsoben tím, že N-methyl pyrrolidon zvyšuje výslednou vodivost elektrolytu.



Obr. 33: Vliv obsahu NMP na stabilitu senzorové odezvy (expozice 10 ppm NO_2)

Pro přesnější určení obsahu NMP ve výsledné vrstvě elektrolytu je potřebné znát kinetiku reakce, při které dochází k odpařování N-methyl pyrrolidonu z vrstvy elektrolytu, aby nedošlo při procesu nanášení vrstvy k jeho úplnému odpaření. Pro určení tohoto parametru byla nejprve provedena termogravimetrická analýza elektrolytu (obr. 34) připraveného dle postupu v kapitole 6.2. Na grafu z obr. 34 je možné vidět dvě velmi dobře ohraničené reakce. První reakce je charakterizována teplotou 110 °C (maximum 1. derivace průběhu). Při této

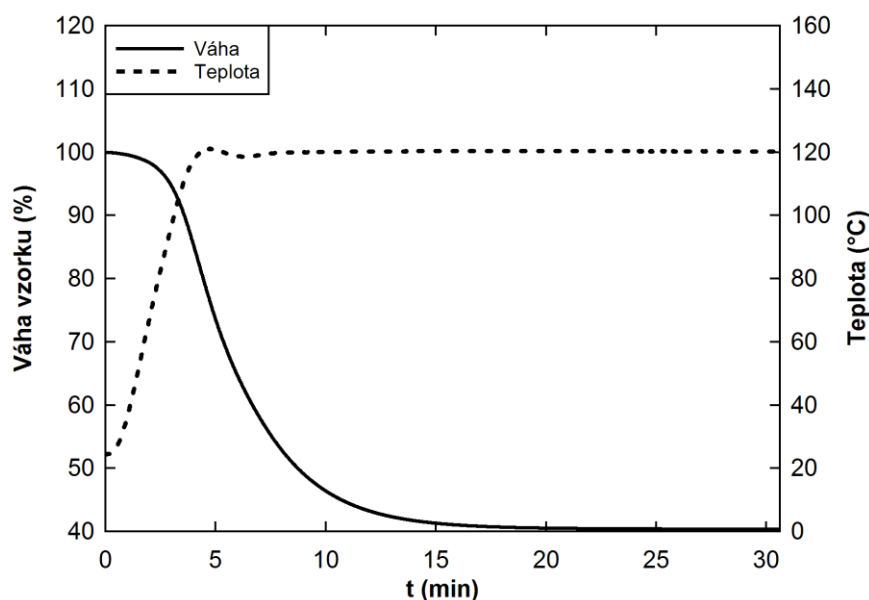


Obr. 34: Termogravimetrická analýza polymerního elektrolytu

teplotě dochází k nejrychlejšímu odpaření NMP. Druhá reakce je charakterizována teplotou 425 °C. Při této teplotě dochází k rozkladu iontové kapaliny a polymeru. Vzhledem k tomu, že obě reakce jsou jasně ohraničeny, je možné kinetiku první reakce charakterizovat jednak metodou izotermního ohřevu na konkrétní teplotu, tak pomocí kinetické analýzy.

6.5.1 Izotermní ohřev

Izotermní ohřev na danou teplotu poskytuje informaci o tom, za jakou časovou jednotku dojde k odpaření veškerého obsahu NMP z vrstvy elektrolytu. Teplota při izotermním ohřevu byla zvolena 120 °C jako kompromis mezi maximem rychlosti odpařování (110 °C) a teplotou, při které dochází k vytváření vhodné kompaktní struktury elektrolytu (130 °C, viz kapitola 6.4). Z obrázku 35 je patrné, že při teplotě 120 °C dojde k veškerému odpaření obsahu NMP přibližně po 20 minutách. Nevýhodou, která je patrná z obr. 35, je fakt, že během vyhřívání pícky na 120 °C již dochází k odpařování NMP. Čas potřebný k vyhřátí pícky zařízení na 120 °C je dán velikostí pícky a vlastnostmi daného zařízení (SDT Q600, TA Instruments). Je tedy nutné se v tomto v případě spokojit s částečnou nepřesností, že přibližně 15 % obsahu NMP je odpařeno již během prvních 4 minut, než pícka dosáhne požadované teploty 120 °C.

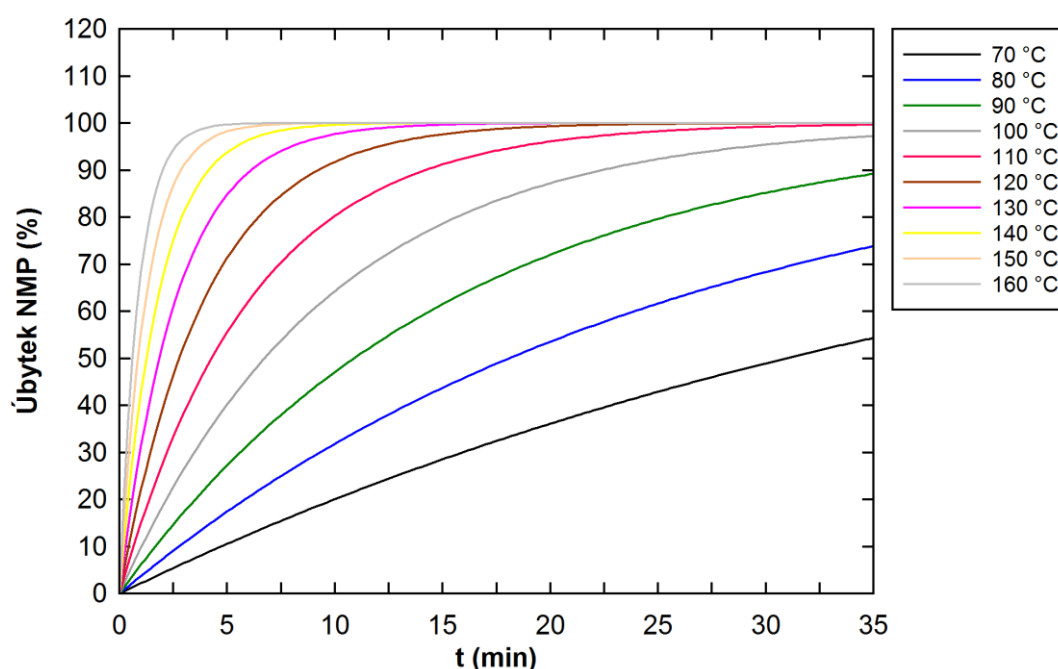


Obr. 35: Rychlost odpařování 1-methyl pyrrolidonu (NMP) z polymerního elektrolytu při izotermním ohřevu na teplotu 120 °C

6.5.2 Kinetická analýza

Kinetická analýza podává komplexnější pohled na průběh dané reakce. Tento druh analýzy je možné provádět za podmínky, že v případě existence několika reakcí v dané látce, jsou tyto

reakce jasně ohraničeny (viz obr. 34). Postup pro tento druh analýzy byl následující. Bylo připraveno celkem 5 stejných vzorků polymerního elektrolytu. Pro těchto 5 vzorků bylo provedeno 5 termogravimetrických analýz, avšak s různými teplotními rampami (1 °C/min, 2,5 °C/min, 5 °C/min a 10 °C/min). Na základě těchto výsledků byla v souladu se standardem E 1641–07 vydaným asociací ASTM (American Society for Testing and Materials) spočítána kinetika dané reakce pro různé teploty ohřevu elektrolytu (obr. 36). Z grafů na obrázcích 35 a 36 je možné si všimnout shody výsledků z obou experimentů pro teplotu 120 °C, tj. při této teplotě dojde odpaření veškerého NMP za přibližně 20 minut. Na základě výsledků kinetické analýzy je možné určit procentuální úbytek NMP při dané teplotě za určitý čas. Tento fakt zpřesní představu o zbytkovém obsahu NMP ve výsledné vrstvě elektrolytu, pokud bude známa hodnota teploty při depozici a doba, po kterou byl elektrolyt této teplotě vystaven.



Obr. 36: Kinetická analýza odpaření 1-methyl pyrrolidonu (NMP) z vrstvy polymerního elektrolytu

6.6 Návrh elektrochemického senzoru NO₂

V kapitole 6.3 byl navržen experimentální senzor oxidů dusíku společně s popisem předpokládaných reakčních mechanismů. Tento senzor byl připraven pro potvrzení teoretických předpokladů a při jeho návrhu nebyl brán zřetel na jeho praktické využití či dokonce potenciální výrobu. V následujících kapitolách budou chronologicky představeny celkem 3 generace elektrochemického senzoru NO₂ určeného pro potenciální komerční využití.

6.6.1 Senzor 1. generace

Platinové elektrodové struktury senzoru první generace byly připraveny na základě 2 topologických návrhů (obr. 37 a 38). Elektrodové motivy byly vytvořeny technikou naprašování na základní keramický substrát a následně žihány po dobu 90 minut při teplotě 1000 °C. Byly navrženy s ohledem na snadnou depozici sensorových vrstev a jejich plocha byla dimenzována tak, aby bylo docíleno dostatečné proudové odezvy senzoru v rozsahu 0 - 20 ppm NO₂. Bylo zjištěno, že rozdílné tvary referenční (RE) a pomocné (CE) elektrody u obou topologií nemají významný vliv na sensorovou odezvu.



Obr. 37: *Elektrodová struktura M45-22*



Obr. 38: *Elektrodová struktura M46-22*

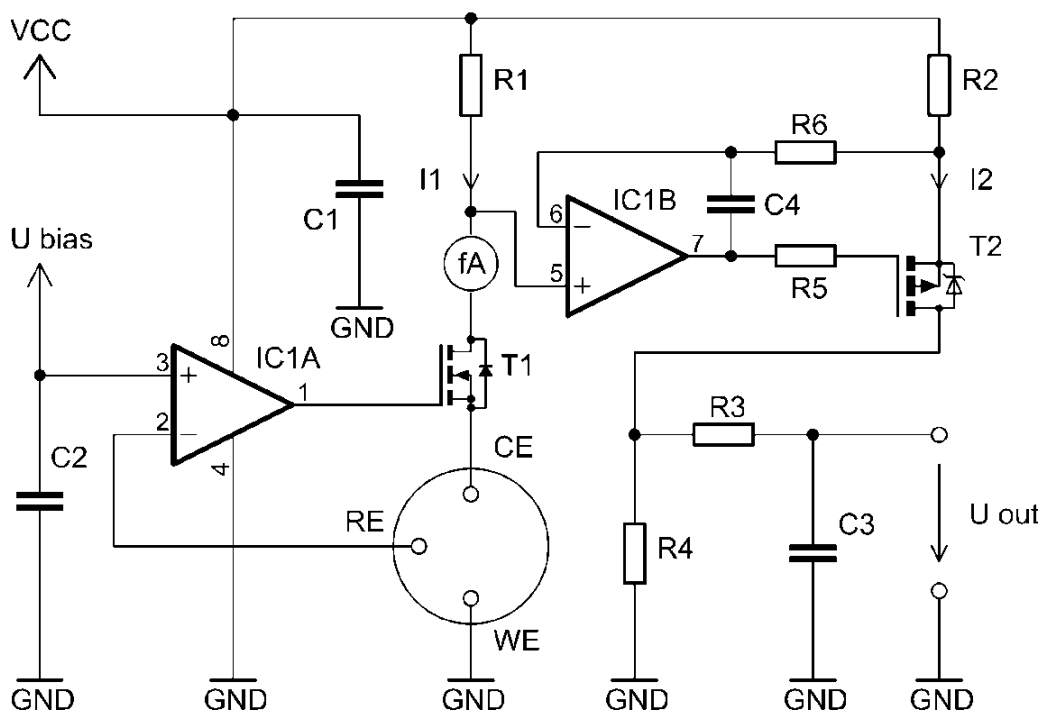
Pro vyhodnocení proudové odezvy byl navržen nový potenciostatický obvod (obr. 39). Tento obvod vychází z klasického obvodového řešení uvedeného v kapitole 3.5.2. Klasické zapojení (obr. 11) vyžaduje ke správné činnosti symetrické napájení, což je krajně nevhodné s ohledem na zamýšlené použití tohoto senzoru v přenosných, bateriově napájených zařízeních. Nejjednodušším řešením, jak eliminovat tento problém u zapojení z obr. 11, je vytvoření virtuální nuly pro operační zesilovač IC1B, jak je doporučeno v literatuře [23, 24]. Tento způsob však omezí rozsah výstupního napětí na polovinu, což vede následně ke kompromisu mezi požadovanou citlivostí a rozsahem detekce senzoru. Z hlediska citlivosti senzoru je výhodná co největší proudová odezva na jednotku ppm daného plynu. Nicméně, při omezení výstupního napětí potenciostatického obvodu na polovinu, se logicky tímto postupem omezí maximální detekovaný rozsah senzoru rovněž na polovinu. Nově navržený potenciostat (obr. 39) odstraňuje výše zmíněné problémy. Nevyžaduje symetrické napájení a

přítom rozsah výstupního napětí není omezen. Toto zapojení pracuje až do napětí 1,8 V, kdy přestávají pracovat zvolené operační zesilovače (OPA2320, Texas Instrument). Výhodou rovněž je, že není nutné napájecí napětí stabilizovat. Výstupní napětí, které je úměrné proudové odezvě senzoru dle vztahu (17) a není závislé na změnách napájecího napětí v rozsahu od 1,8 do 5,5 V.

$$U_{OUT} = I_1 \cdot \frac{R_1}{R_2} \cdot R_4 \quad (17)$$

kde I_1 představuje proudovou odezvu senzoru. Všechny tyto vlastnosti dávají předpoklad pro úspěšné uplatnění tohoto navrženého obvodu v senzorových aplikacích.

Operační zesilovač IC1A tvoří společně s tranzistorem T_1 potenciostatický obvod udržující konstantní předpětí mezi RE a WE elektrodou, které se nastavuje na neinvertujícím vstupu IC1A. Operační zesilovač IC1B za pomoci odporů R_1 , R_2 a tranzistoru T_2 pracuje jako proudové zrcadlo proudu I_1 . Násobící faktor je dán poměrem odporů R_1 a R_2 (viz rovnice 17). Součástky R_3 a C_3 pak tvoří jednoduchý výstupní filtr. Rezistory R_5 , R_6 a kondenzátor C_4 nejsou v zapojení nezbytné. Tyto součástky tvoří jednoduchou kompenzační síť pro zajištění stability IC1B v případě, že je pomocí jeho výstupu ovládán tranzistor MOSFET s vysokou vstupní kapacitou.



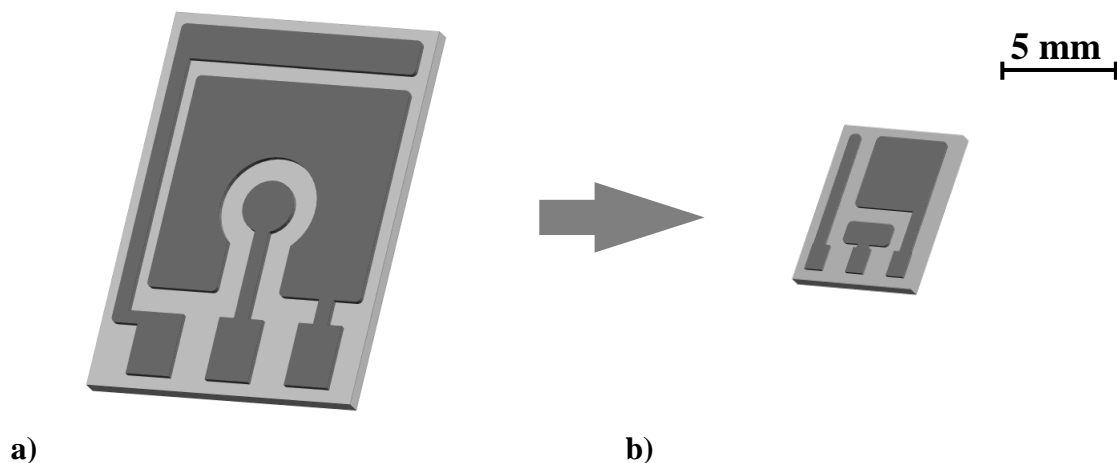
Obr. 39: Schéma potenciostatického obvodu

Navržený obvod byl otestován z hlediska chyby převodu proudu (I_1) na výstupní napětí (U_{OUT}). Proudová odezva senzoru byla měřena pomocí SMU KEITHELY 2636A (v obr. 39 naznačeno značkou „fA“), výstupní napětí pomocí multimetru KEITHELY 2700. Z hodnoty tohoto výstupního napětí byl dle vztahu (17) spočítán proud procházející senzorem a porovnán se skutečnou naměřenou hodnotou. Chyba převodu se testovala celkem na 10 obvodech a její hodnota se pohybovala v rozmezí od 10 do 30 nA. Tato chyba je připisována vstupní napěťové nesymetrii použitého operačního zesilovače. Podrobnější popis různých řešení potenciostatických obvodů společně s několika experimenty popsal autor v práci [61].

Vzhledem k tomu, že rozsáhlejší popis experimentů společně s diskusí výsledků bude uveden pro 2. generaci elektrochemického senzoru, pro podrobnější popis topologie senzoru 1. generace a ukázkou výsledků z experimentů prováděných na těchto strukturách autor odkazuje na práci [62].

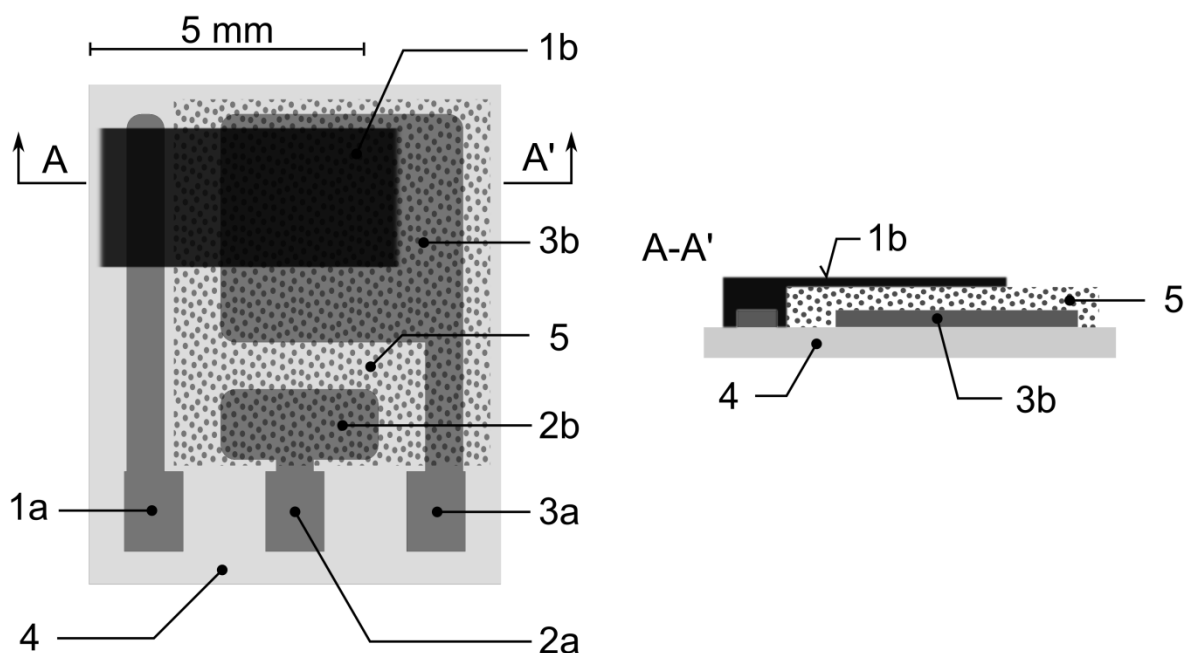
6.6.2 Senzor 2. generace

V druhé generaci senzoru byly elektrodové motivy na keramickém substrátu vytvořeny „lift-off“ technologií. V této generaci došlo ke zmenšení rozměrů senzoru a optimalizaci elektrodových ploch (viz obr. 40). Rozložení kontaktů elektrod je stejné u obou struktur (v pořadí zleva WE, RE, CE). Kompletní návrh senzoru 2. generace je na obr. 41. Sensorové vrstvy byly připraveny a deponovány dle postupu, který je popsán v kapitolách 6.2 a 6.3.



Obr. 40: a) elektrodová struktura 1. generace (M45-22), b) elektrodová struktura 2. generace (BE3-4)

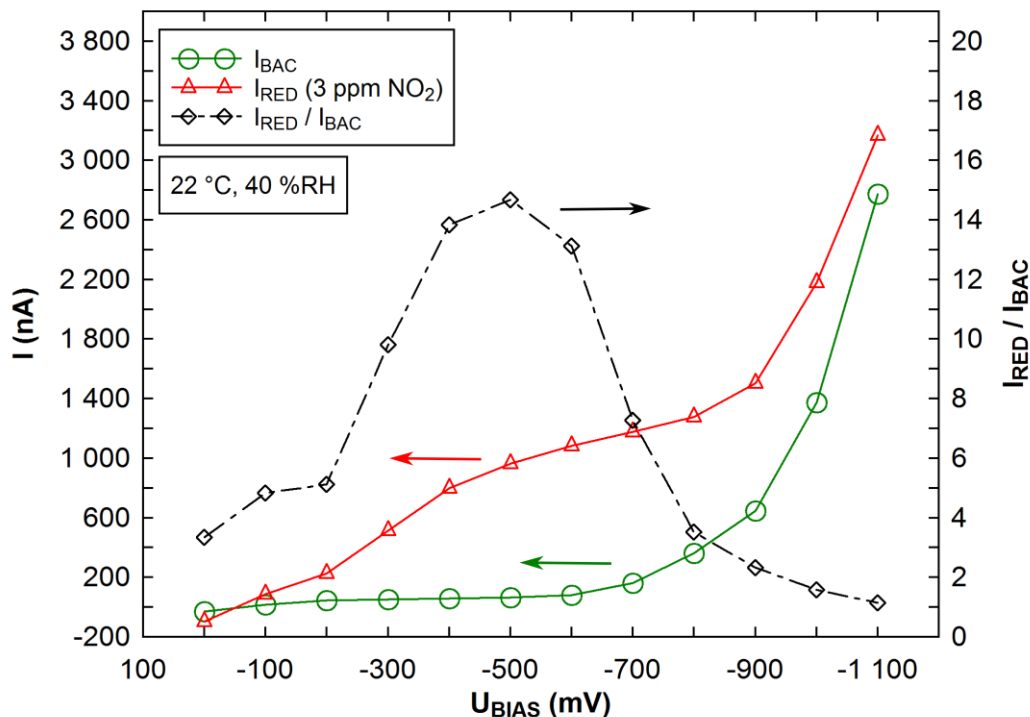
Senzory 2. generace byly testovány na zařízení pro míchání plyných směsí, pomocí kterého byly připravovány požadované koncentrace oxidu dusičitého pro naplánované experimenty. Bližší popis tohoto zařízení je k dispozici v příloze „C“. Pro vyhodnocení proudové odezvy byl použit potenciostatický obvod uvedený v kapitole 6.6.1.



Obr. 41: *Návrh senzoru 2. generace - 1a-kontakt pracovní elektrody, 1b-uhlíková pracovní elektroda, 2a-kontakt pseudoreferenční elektrody, 2b-platinová pseudoreferenční elektroda, 3a-kontakt pomocné elektrody, 3b-platinová pomocná elektroda, 4-keramický substrát, 5-polymerní elektrolyt*

Vliv předpětí na odezvu senzoru

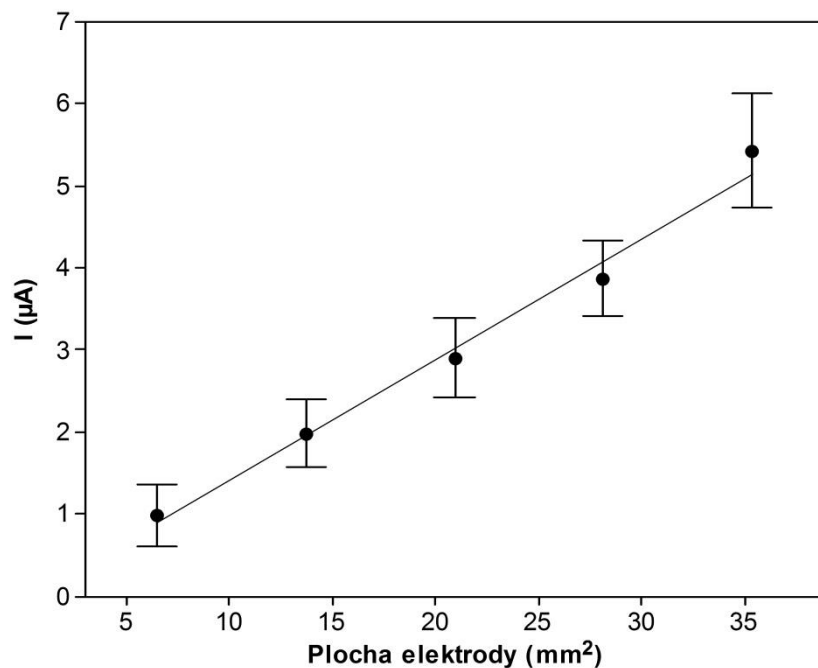
Hodnota předpětí (U_{BIAS}) udržovaného potenciostatickým obvodem mezi pracovní a referenční elektrodou má rozhodující vliv na odezvu senzoru. Obrázek 42 ukazuje závislost potenciálu pracovní elektrody vs. Pt pseudoreferenční elektrodě. Vliv předpětí na hodnotu redukčního proudu I_{RED} (proud tekoucí senzorem během expozice NO_2) a hodnotu proudu pozadí I_{BAC} (proud tekoucí senzorem během expozice vzduchem) byl studován v rozsahu od 0 do -1100 mV (obr. 42). Na základě tohoto experimentu je možné konstatovat, že proudová odezva senzoru byla nestabilní a nedostatečná, pokud byla hodnota potenciálu pracovní elektrody větší než -200 mV oproti Pt pseudoreferenční elektrodě. Naopak, v případě snižování potenciálu je možné si povšimnout jak nárůstu redukčního proudu, tak nárůstu proudu pozadí. Optimální hodnota poměru obou proudů nastává při pracovním potenciálu -500 mV vs. Pt pseudoreferenční elektrodě. Pokud nebude dále uvedeno jinak, všechny další experimenty byly prováděny při tomto pracovním potenciálu. V tomto místě je potřeba poznamenat, že dle stanoviska IUPAC je správné označení redukčního proudu záporné, tj. se znaménkem minus před hodnotou proudu. Jelikož je tento fakt v technické praxi značně matoucí a je zpravidla opomíjen, bude i nadále v této práci hodnota proudu zobrazována v absolutní hodnotě. Tento fakt je potřeba si však uvědomit a brát ho v úvahu v případě charakterizace elektrochemického děje v ampérometrickém senzoru.



Obr. 42: Vliv potenciálu uhlíkové pracovní elektrody na hodnotu redukčního proudu I_{RED} a proudu pozadí I_{BAC} vs. Pt pseudoreferenční elektrodě

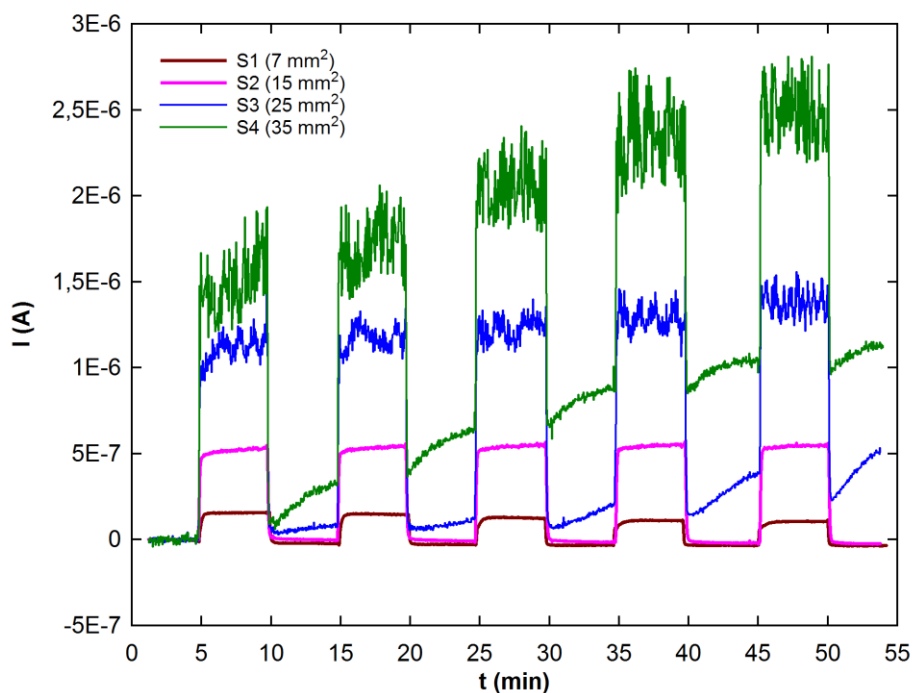
Vliv plochy pracovní elektrody

Vliv plochy pracovní elektrody na odezvu senzoru je s ohledem na vztahy (6), (7), (9) předpokládaným jevem a byl nedávno publikován ve studii [63]. Vzhledem k tomu, že na pracovní elektrodě dochází v případě uhlíkové pracovní elektrody k redukci molekuly NO_2 , je možné předpokládat, že se zvětšením této plochy dojde rovněž k nárůstu redukčního proudu při expozici. Některé studie [25] se zabývaly otázkou, zda je z hlediska elektrochemické aktivity pracovní elektrody významnějším parametrem její obvod O než plocha S . Ačkoliv první výsledky autorů naznačily, že mnohem důležitějším parametrem pracovní elektrody je její obvod, další experimenty autorů tyto předpoklady nepotvrdily a na jejich práci nikdo nenavázal. Na obr. 43 je vidět závislost redukčního proudu senzoru 2. generace na velikosti plochy pracovní elektrody. Jednotlivé plochy elektrod byly změřeny pomocí stereomikroskopu OLYMPUS SZX10. Každý bod v uvedeném grafu reprezentuje střední hodnotu redukčního proudu z pěti opakovaných měření a je vyneseno společně s 95% konfidenčním intervalem pro danou plochu pracovní elektrody. V této oblasti se autor práce zaměřil na vliv plochy pracovní elektrody na stabilitu sensorové odezvy, která doposud nebyla v žádné studii diskutována. Byly provedeny experimenty potvrzující přímou



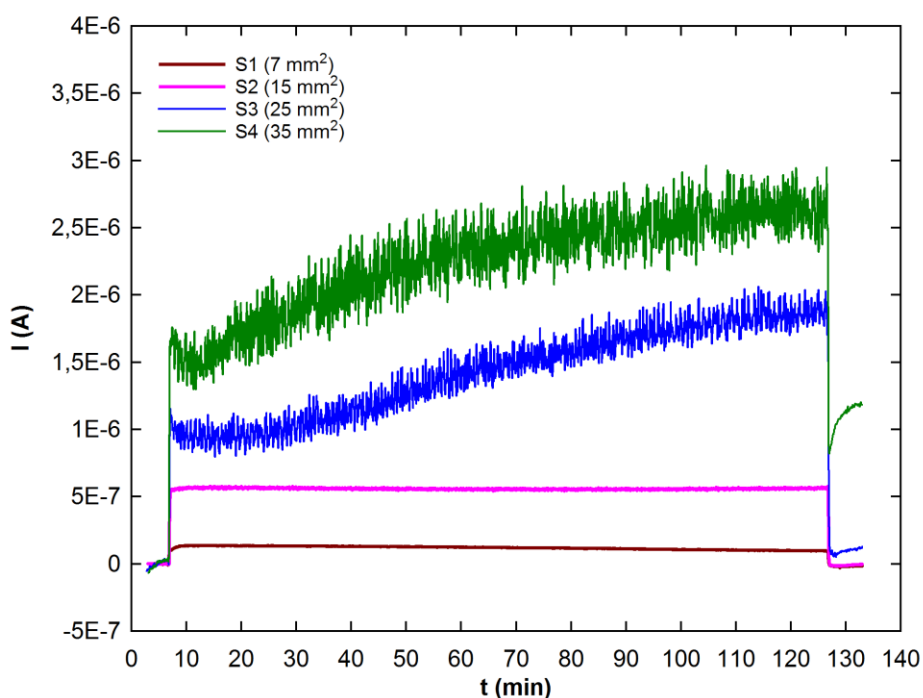
Obr. 43: *Závislost redukčního proudu senzoru na ploše uhlíkové pracovní elektrody při expozici 5 ppm NO₂*

souvislost mezi stabilitou senzorové odezvy a plochou pracovní elektrody (obr. 44 a 45). Při těchto experimentech byly připraveny vzorky s různými plochami pracovní elektrody (S1 = 7 mm², S2 = 15 mm², S3 = 25 mm², S4 = 35 mm²).



Obr. 44: *Vliv plochy pracovní elektrody na stabilitu senzorové odezvy – opakované krátkodobé expozice (5 minut), 1 ppm NO₂*

U těchto vzorků byla následně sledována stabilita sensorové odezvy při opakovaných krátkodobých expozicích (doba expozice 5 minut) a následně také při dlouhodobé expozici (doba expozice 120 minut). Na základě těchto výsledků je možné formulovat závěr, že zvětšení plochy uhlíkové pracovní elektrody má příznivý vliv na velikost proudové odezvy, avšak nepříznivý vliv na stabilitu této odezvy. Pro větší hodnoty plochy pracovní elektrody (S3 a S4) je patrná nestabilita jak redukčního proudu, tak proudu pozadí.

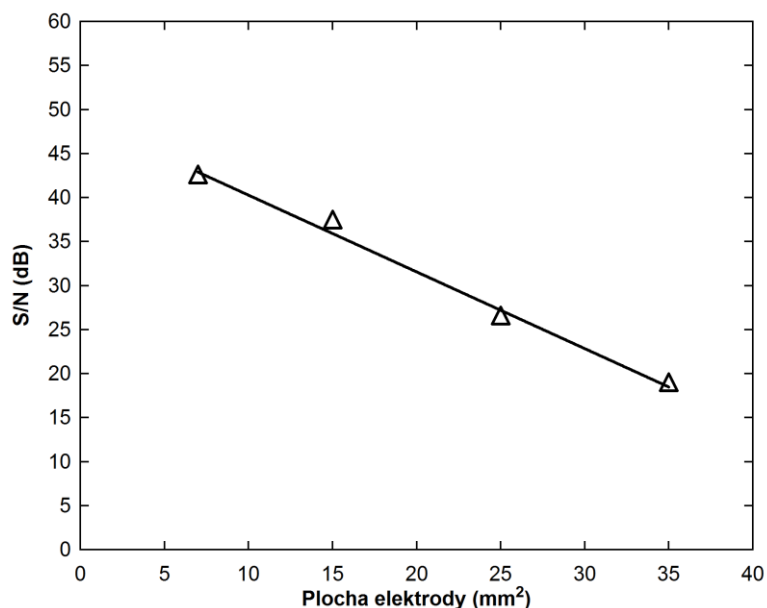


Obr. 45: *Vliv plochy pracovní elektrody na stabilitu sensorové odezvy – dlouhodobá expozice (120 minut), 1 ppm NO₂*

Z obrázků 44 a 45 je možné si všimnout zvyšujících se fluktuací redukčního proudu v závislosti na zvětšující se ploše pracovní elektrody. Tento jev, patrný z časových závislostí proudové odezvy, není obvyklý a doposud nebyl popsán. Na obrázku 45 je vynesena závislost odstupů signál/šum (S/N) určeného dle vztahu (18) na velikosti plochy pracovní elektrody

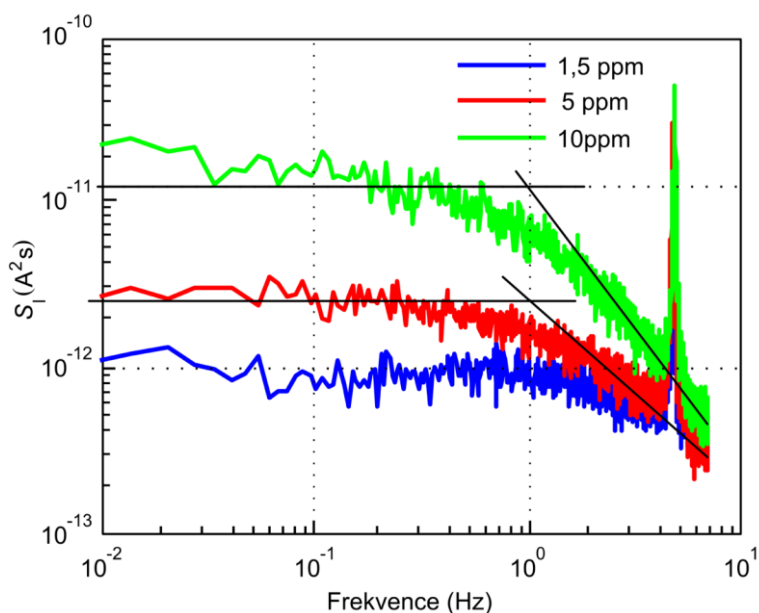
$$S/N_{dB} = 20 \cdot \log\left(\frac{S}{N}\right), \quad (18)$$

kde S představuje střední hodnotu redukčního proudu a N reprezentuje směrodatnou odchylku fluktuací redukčního proudu. Lineární pokles odstupů poměru S/N v závislosti na rostoucí ploše pracovní elektrody v semilogaritmických souřadnicích naznačuje strmější růst fluktuací redukčního proudu, než samotné střední hodnoty tohoto redukčního proudu v závislosti na rostoucí ploše pracovní elektrody.



Obr. 46: *Závislost poměru S/N na velikosti plochy pracovní elektrody*

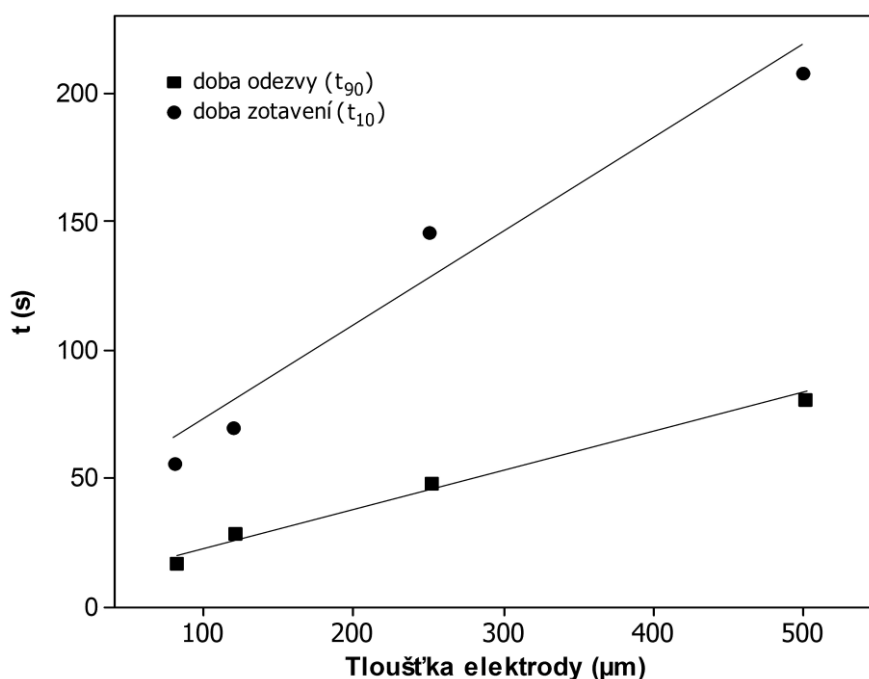
Experimentální výsledky naznačují, že hlavní složkou fluktuací redukčního proudu je generačně-rekombinační šum (G-R šum). V tomto případě je frekvenční charakteristika spektrální hustoty šumu redukčního proudu S_I typu $1/f^2$. Závislost G-R šumu na frekvenci (obr. 47) se skládá z nízkofrekvenční oblasti nezávislé na frekvenci, která je následována závislostí typu $1/f^2$. Jak bude dále podrobněji popsáno (str. 69), zlomová frekvence charakterizující průměrnou dobu přítomnosti detekované molekuly na povrchu pracovní elektrody (tj. adsorpční/desorpční proces) bude odvozena z experimentálně naměřených dat a její hodnota pro senzor s plochou $S_4 = 35 \text{ mm}^2$ je v řádu jednotek Hz.



Obr. 47: *Frekvenční závislost spektrální hustoty šumu redukčního proudu (plocha pracovní elektrody 35 mm²)*

Vliv tloušťky pracovní elektrody

Zatímco plocha pracovní elektrody ovlivňuje citlivost, stabilitu a šum senzoru, tloušťka pracovní elektrody má vliv na dynamické vlastnosti senzoru. Bylo prokázáno, že s rostoucí tloušťkou pracovní elektrody se zhoršují dynamické parametry senzoru (viz obr. 48), tj. prodlužuje se doba odezvy (t_{90}) a doba zotavení (t_{10}). Pravděpodobná příčina tohoto jevu je spojena s difuzí molekul NO_2 . Je možné předpokládat, že se zvětšující se tloušťkou pracovní elektrody (za předpokladu konstantního difuzního koeficientu D) se prodlouží doba potřebná pro difuzi molekul plynu k aktivnímu rozhraní mezi polymerním elektrolytem a pracovní elektrodou.



Obr. 48: *Závislost dynamických parametrů senzoru na tloušťce pracovní elektrody (parametry měřeny při expozici 1 ppm NO_2)*

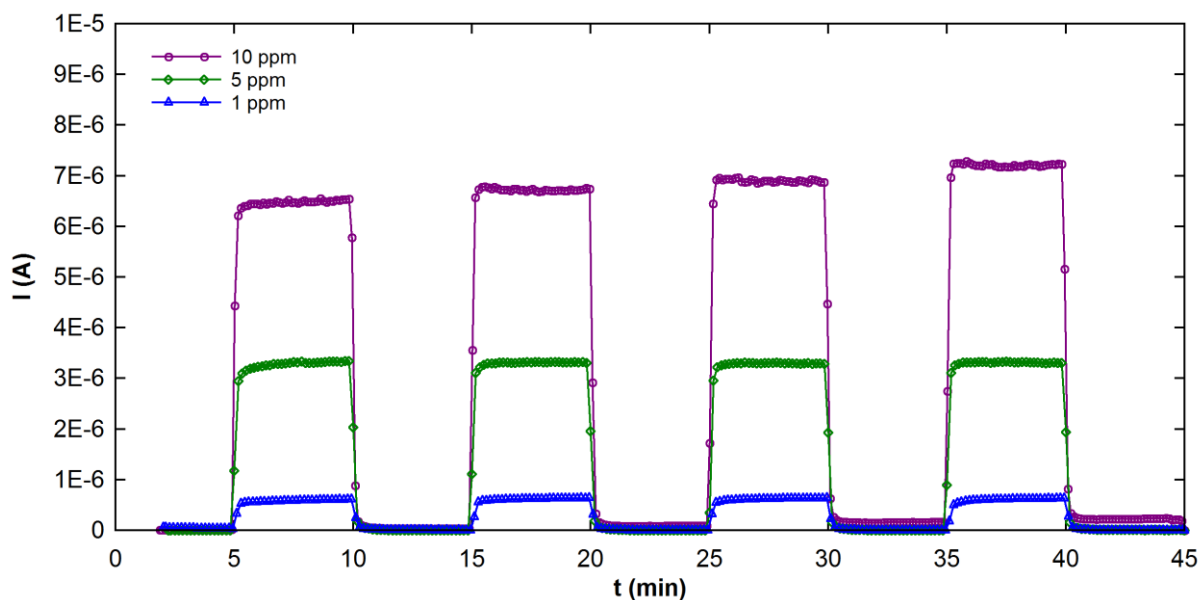
Parametry senzoru 2. generace

Na základě předchozích výsledků byl připraven senzor 2. generace s optimální morfologií polymerního elektrolytu (viz kapitola 6.4), optimální plochou ($S = 15 \text{ mm}^2$) a tloušťkou ($d = 100 \mu\text{m}$) uhlíkové pracovní elektrody. Pro takto připravený senzor byly provedeny zkušební testy (obr. 49 až 51), na jejichž základě byly stanoveny základní parametry senzoru (tabulka 3), které rovněž posloužily k vytvoření předběžného katalogového listu senzoru (viz příloha „D“).

Tab 3. : Parametry laboratorně připraveného senzoru 2. generace

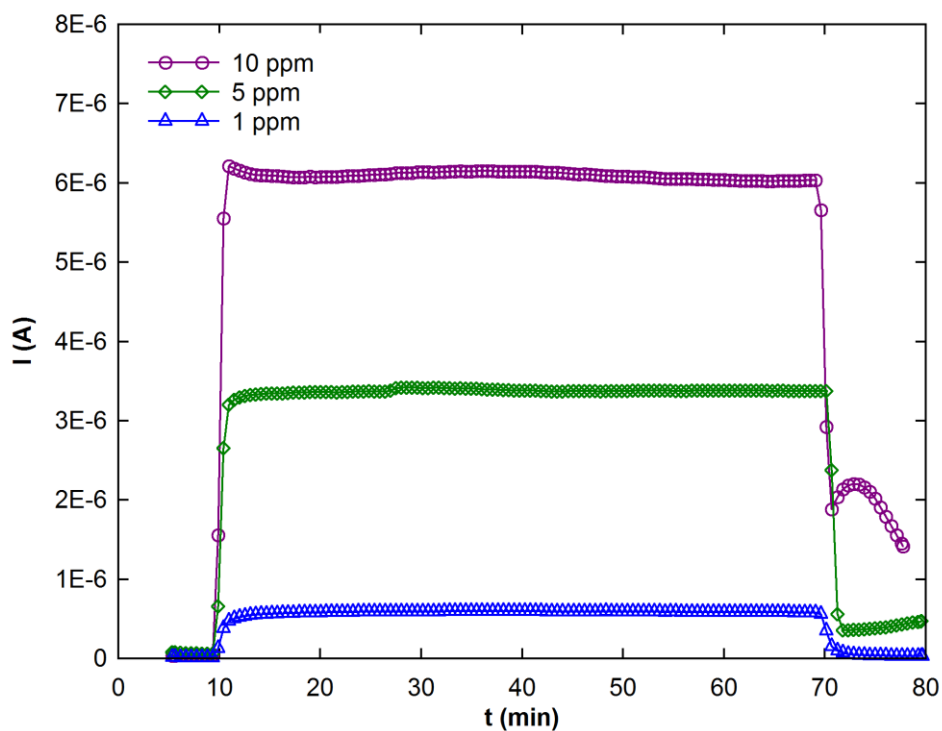
| | |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Detekovaný rozsah | 0 – 10 ppm |
| Citlivost | 600 nA/ppm |
| Dynamické parametry (t_{90}/t_{10}) | 60 / 100 s |
| Pracovní předpětí | - 500 mV vs. Pt pseudoreferenční. elektrodě |
| Limit detekce (LOD) | 0,06 ppm |
| Limit kvantifikace (LOQ) | 0,2 ppm |

Laboratorně připravený senzor 2. generace vykazoval velmi rychlou, opakovatelnou a stabilní odezvu při krátkodobých expozicích (obr. 49). Velmi dobrá stabilita byla prokázána rovněž při dlouhých expozicích (obr. 50). Nicméně bylo zjištěno, že po dlouhodobém vystavení senzoru vyšším koncentracím (okolo 10 ppm NO₂) se prodlužuje doba zotavení (t_{10}). Prakticky to znamená, že při dlouhodobém vystavení senzoru vyšším koncentracím (déle jak 60 minut), není senzor bezprostředně po vyjmutí z tohoto prostředí schopen detekovat nízké úrovně koncentrace NO₂. Tento fakt je nejpravděpodobněji způsoben sorpcí molekul NO₂ i do méně porézní vrstvy polymerního elektrolytu a jejich následné pomalejší desorpci z této vrstvy. Bylo ověřeno, že po ponechání senzoru v běžné atmosféře za laboratorních podmínek byl po 2 hodinách opět schopen detekovat nízké úrovně NO₂.

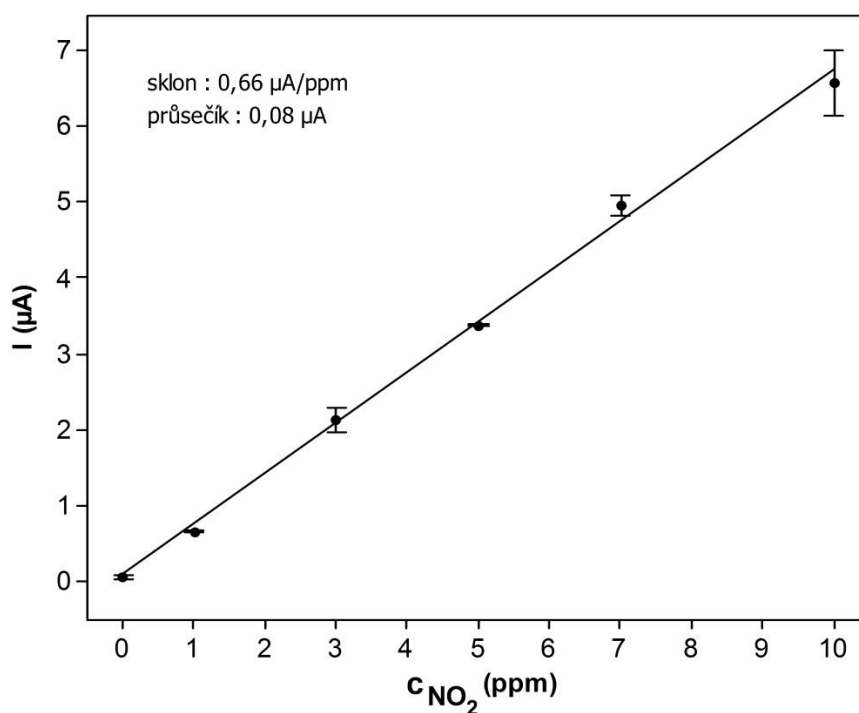


Obr. 49: Odezva senzoru na opakované expozice koncentracím 1, 5 a 10 ppm NO₂

Na obrázku 51 je poté znázorněna kalibrační křivka, která naznačuje lineární odezvu čidla v rozsahu 0-10 ppm NO₂. Na základě této kalibrační křivky byly rovněž stanoveny v souladu s literaturou [65] parametry LOD a LOQ popsané v úvodní kapitole této práce.



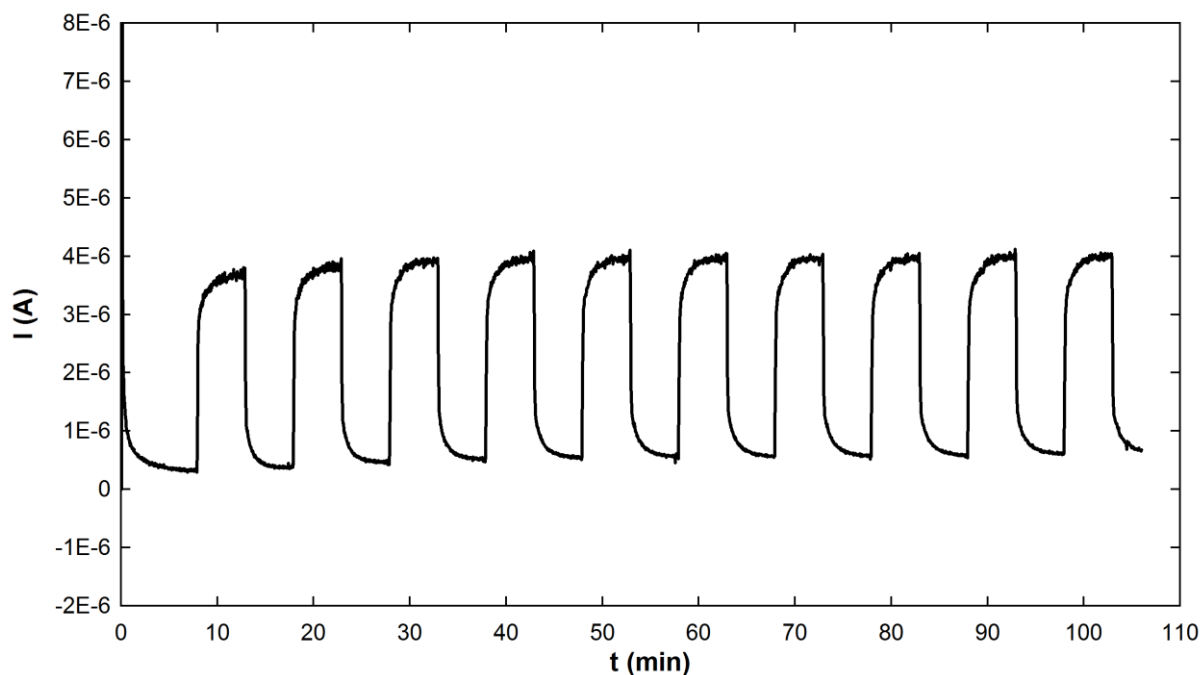
Obr. 50: Odezva senzoru na dlouhodobé expozice koncentracím 1, 5 a 10 ppm NO_2



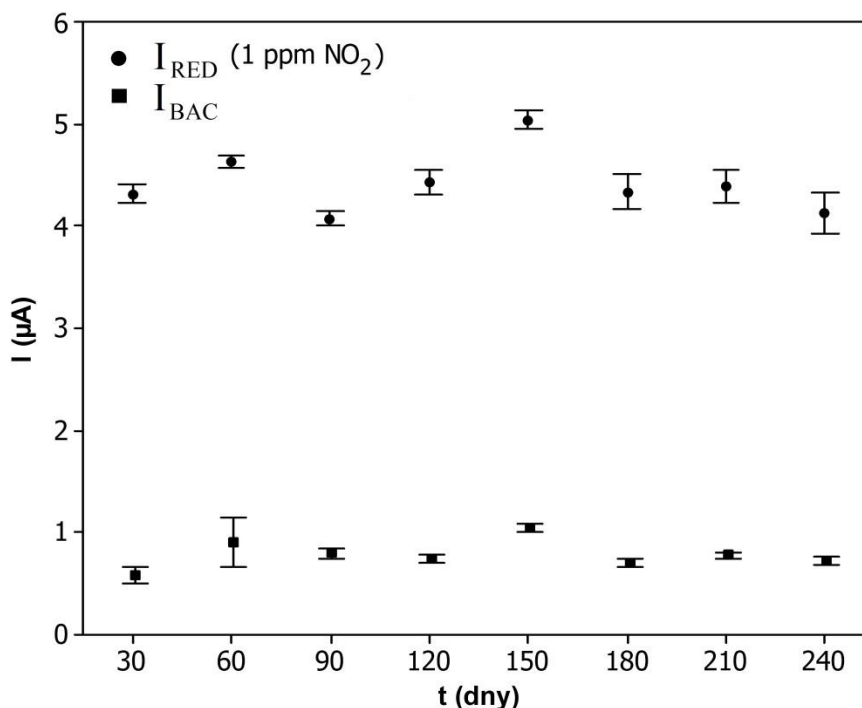
Obr. 51: Kalibrační křivka senzoru 2. generace (každý bod představuje střední hodnotu z pěti opakovaných měření a je zobrazen společně s 95% konfidenčním intervalem)

Životnost

Očekávaná životnost senzoru je jeden z nejdůležitějších parametrů, obzvláště u elektrochemických senzorů. Její stanovení je však velmi problematické. Predikci očekávané životnosti na základě zrychlených testů stárnutí vyžaduje nejen rozsáhlé znalosti, ale i zkušenosti v oblasti použitých materiálů a překračují rozsah této práce. Pro stanovení životnosti byl zvolen nejjednodušší test, který však pro svou časovou náročnost v praxi není používán. Každý měsíc byl na senzoru proveden test zobrazený na obrázku 52. Z těchto deseti expozičních cyklů byla pokaždé spočtena střední hodnota redukčního proudu I_{RED} , proudu pozadí I_{BAC} a zobrazena společně s 95% konfidenčním intervalem (obr. 53). Z hlediska časové náročnosti testu, byl tento experiment započat na elektrodové struktuře 1. generace. Z tohoto důvodu se absolutní hodnoty proudů liší od těch prezentovaných v obr. 44, 45, 49-51. Tento fakt ovšem není v tomto testu podstatný. Cílem tohoto testu je zjistit změnu citlivosti senzoru na koncentraci 1 ppm NO_2 v závislosti na čase (obr. 53). Jak je z grafu patrné, stabilita citlivosti senzoru je po dobu 8 měsíců uspokojivá.



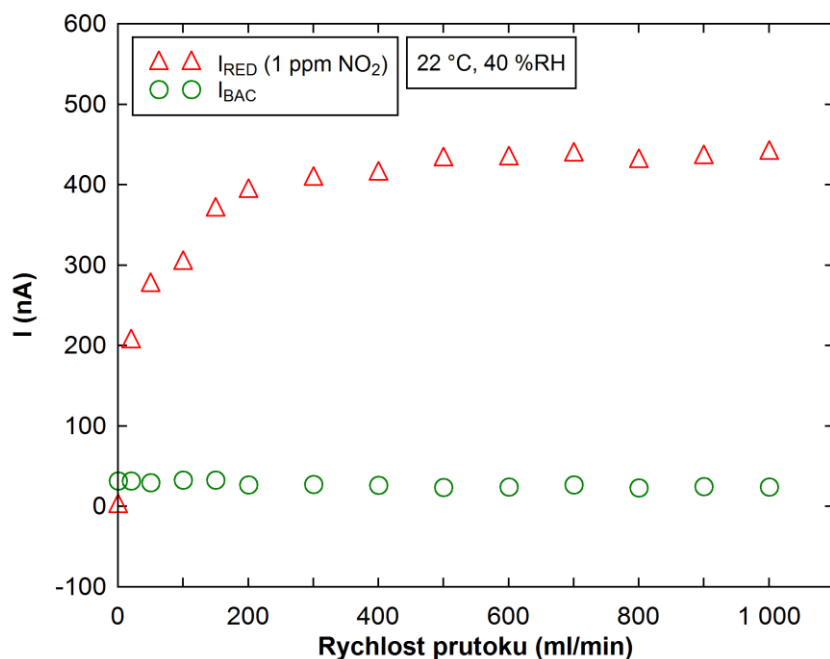
Obr. 52: Test pro určení dlouhodobé stability citlivosti senzoru 1. generace (opakované expozice koncentraci 1 ppm NO_2)



Obr. 53: *Stabilita citlivosti senzoru 1. generace (každý bod reprezentuje střední hodnotu z deseti opakovaných měření společně s 95% konfidenčním intervalem)*

Elektrodová topologie senzoru 2. generace (obr. 40) byla vybrána jako vhodná pro sériovou výrobu. Z tohoto důvodu byla ve spolupráci s Univerzitou Pardubice (Katedra polygrafie a fotofyziky) vyvinuta tisková formulace pro vrstvu elektrolytu a vrstvu uhlíkové pracovní elektrody. Složení obou formulací vychází z postupu uvedeného v kapitole 6.2, avšak konkrétní složení těchto formulací pro depozici vrstev sítotiskovou technikou zde nebude uvedeno. Na těchto vzorcích s tištěnými vrstvami byla provedena další série experimentů pro lepší charakterizaci mechanismů způsobující limitaci redukčního proudu. Obr. 54 znázorňuje závislost redukčního proudu a proudu pozadí v závislosti na rychlosti průtoku analytu. Měření probíhalo v rozsahu od 0 do 1000 ml/min a pokud nebude uvedeno jinak i všechny další experimenty probíhaly za laboratorních podmínek (22 °C, 40 % RH). Při velmi nízkých hodnotách průtoku (pod 200 ml/min) můžeme vidět výrazný pokles odezvy senzoru. Tento jev je způsoben prostým nedostatkem daného analytu na aktivním rozhraní díky velmi nízkému průtoku a je možné jej pozorovat prakticky u jakéhokoliv elektrochemického senzoru. Naopak velice malá závislost odezvy senzoru na rychlosti proudění analytu od 200 ml/min do 1000 ml/min naznačuje, že redukční proud není limitován difuzí analytu k aktivnímu rozhraní, ale kinetikou redoxní reakce na pracovní elektrodě. Tento výsledek je pochopitelný s ohledem na topologii senzoru (obr. 41), kde je patrné, že pracovní elektroda je přímo vystavena účinkům plynné fáze. Molekuly analytu, v tomto případě NO_2 ,

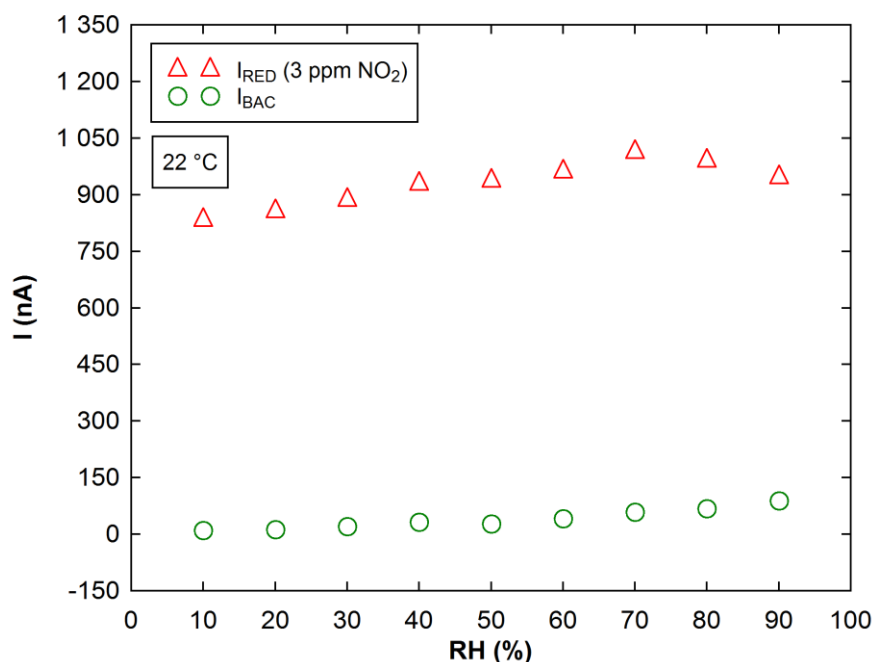
musí difuzi směrem k aktivnímu rozhraní s elektrolytem překonat pouze velmi tenkou vrstvou v řádu desítek až stovek mikrometrů (obr. 48). Aby byl redukční proud limitován difuzí analytu, bylo by potřeba navrhnout krycí pouzdro senzoru se vstupní kapilárou a filtrem takovým způsobem, aby docházelo ke zpomalení prostupu analytu průchodem přes tyto prvky.



Obr. 54: Závislost redukčního proudu I_{RED} a proudu pozadí I_{BAC} na rychlosti průtoku analytu

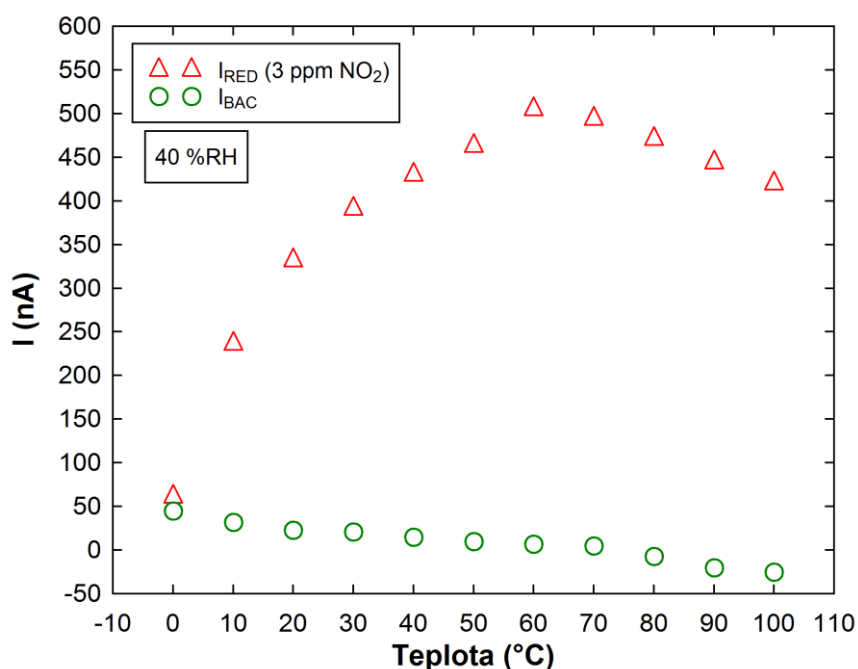
Další experiment byl zaměřen na závislost redukčního proudu a proudu pozadí na relativní vlhkosti. Z obrázku 55 je patrné, že v rozsahu od 10 % do 90 % RH závisí odezva senzoru na relativní vlhkosti jen velmi nepatrně na rozdíl od mnoha komerčních senzorů založených na kapalném elektrolytu. S ohledem na citlivost senzoru je možné konstatovat, že změna hodnoty redukčního proudu v rozsahu od 10 % do 90 % RH je po přepočtu rovna ekvivalentní změně v koncentraci o 1 ppm NO_2 . V případě nekompensování vlivu relativní vlhkosti je možné říci, že maximální chyba způsobená vlivem RH bude menší než 1 ppm NO_2 . Vezmeme-li v úvahu evropské podmínky, kdy vlhkost kolísá v intervalu 30 až 70 % RH, chyba nepřekročí hodnotu 0,5 ppm. Při hodnotách pod 5 % RH je sensorová odezva nestabilní a redukční proud vykazuje značně klesající trend směrem k nulové hodnotě. Je tedy pravděpodobné, že při nízkých hodnotách RH (pod 10 % RH) je limitujícím faktorem nedostatek molekul H_2O pro oxidaci na pomocné elektrodě (viz rovnice (15)). Nepatrná závislost redukčního proudu na RH v rozmezí od 10 do 90 % je v souladu se závěry práce M. Nádherné a spol. [63], kde byla rovněž studována závislost odezvy senzoru na relativní vlhkosti. Autoři v této práci konstatují, že pracovní elektrody s menší plochou S (okolo 8 mm²) vykazují nepatrnou

závislost na relativní vlhkosti. Poznamenejme, že přítomnost vody v iontové kapalině zvyšuje její elektrickou vodivost, což má za následek lepší stabilitu signálu.



Obr. 55: Závislost redukčního proudu I_{RED} a proudu pozadí I_{BAC} na relativní vlhkosti

Závislost redukčního proudu a proudu pozadí na teplotě je zobrazena na obr. 56. Je velmi pravděpodobné, že hodnota redukčního proudu je v daném teplotním rozsahu ovlivňována několika faktory. Rostoucí trend redukčního proudu v závislosti na teplotě (do 60 °C) může být způsoben 2 faktory. Zprv je potřeba si uvědomit, že v popisovaném elektrochemickém

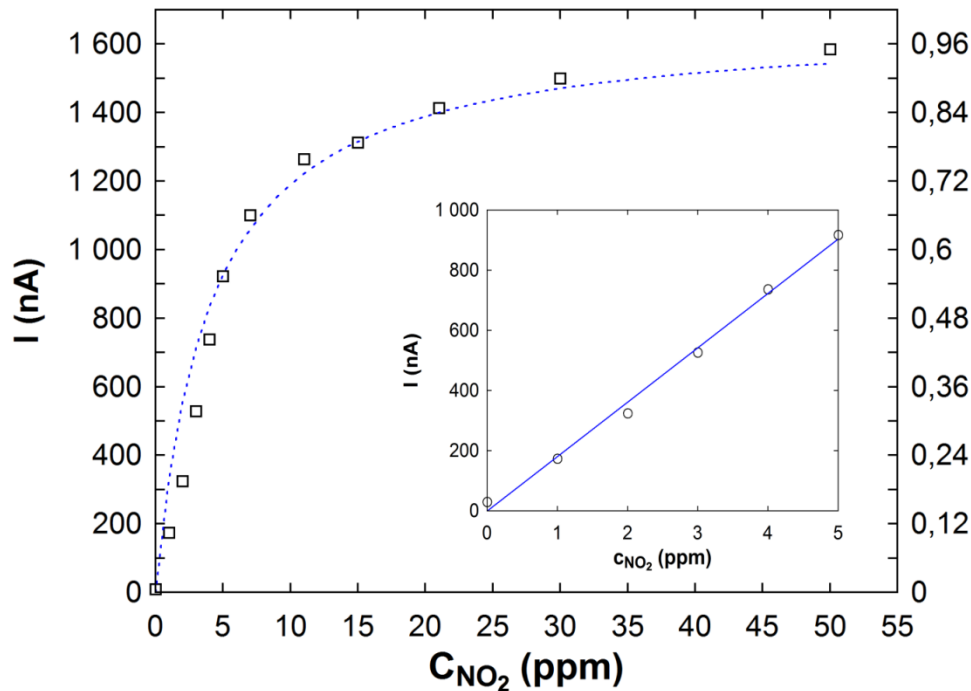


Obr. 56: Závislost redukčního proudu I_{RED} a proud pozadí I_{BAC} na teplotě

senzoru není použita referenční elektroda 2. druhu, která má z hlediska času a teploty stabilní a exaktně definovaný potenciál. Je tedy pravděpodobné, že se změnou teploty dojde rovněž ke změně potenciálu této pseudoreferenční elektrody. S ohledem na závislost redukčního proudu na hodnotě předpětí U_{BIAS} (obr. 42) je možné, že nárůst redukčního proudu může být způsoben prostým posunem v hodnotě potenciálu. Tomuto předpokladu odporuje fakt, že se vzrůstajícím potenciálem vzrůstá v závislosti na obr. 42 nejen hodnota redukčního proudu I_{RED} , ale rovněž hodnota proudu pozadí I_{BAC} . Tato skutečnost by se tedy měla projevit rovněž v teplotní závislosti na obr. 56 a s rostoucí teplotou by mělo docházet k nárůstu proudu pozadí I_{BAC} . Jelikož tomu tak není, pravděpodobnější příčinou nárůstu redukčního proudu je teplotní závislost rychlostní konstanty elektrochemického děje. Tento předpoklad by opět podpořil teorii, že redukční proud je limitován kinetikou redoxní reakce, jež na teplotě závisí (viz rovnice 9, str. 32). V případě tohoto senzoru se jedná o vztahy 14 a 15 (str. 45). S rostoucí teplotou roste též redukční proud, což je v souladu s teplotní závislostí rychlostní konstanty elektrochemického děje. Od hodnoty 70 °C byl však pozorován opačný trend oproti předpokladům. Tento pokles redukčního proudu může být způsoben jednak částečnou degradací elektrolytu při vyšších teplotách (viz obr. 34, str. 49) či množstvím adsorbovaného plynu na povrchu senzoru. Pokud by byl redoxní děj v senzoru ovlivněn adsorpcí plynu, redukční proud by měl být úměrný koncentraci dle Freundlichovy, nebo Langmuirovy izotermy, jež vyjadřuje závislost rovnovážného adsorbovaného množství plynu na povrchu tuhého adsorbentu v závislosti na parciálním tlaku za konstantní teploty. Na obrázku 57 je zobrazena změřená závislost redukčního proudu do hodnoty 50 ppm NO₂. Naměřenými body je proložena křivka Langmuirovy izotermy (19)

$$\theta = \frac{k \cdot p}{(1 + k \cdot p)} \quad (19)$$

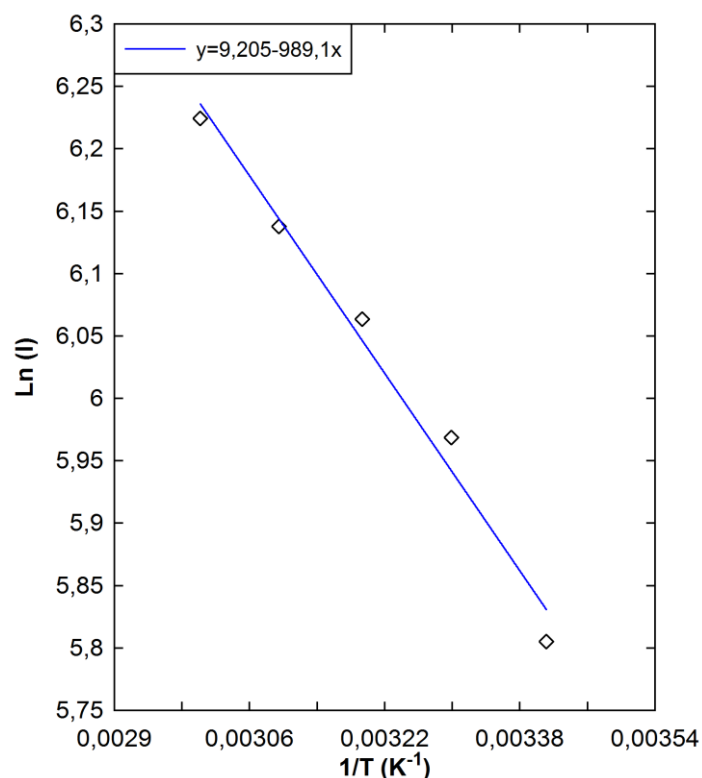
kde θ je rovnovážné adsorbované množství, k je Langmuirova konstanta a p je parciální tlak NO₂. Hodnota konstanty k pro interpolaci byla experimentálně zvolena $k = 0,25$. Rovnice (19) byla odvozena za předpokladu, že se na adsorbentu vytváří jen jedna vrstva molekul, adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují a pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu (adsorpční místa jsou na povrchu pravidelně rozmístěná a jsou energeticky rovnocenná) [68]. Tato závislost rovněž předpokládá adsorpci čistého plynu. V případě adsorpce plynné směsi se stávají adsorpční mechanismy mnohem složitější. Pro podrobné studium těchto jevů odkazuje autor práce na literaturu [68 a 69].



Obr. 57: *Závislost redukčního proudu na koncentraci*

Přes všechny zmíněné předpoklady, jejichž splnění není možné plně ověřit, je na základě závislosti na obrázku 57 možné se domnívat, že redukční proud je limitován kombinací obou zmíněných dějů, tj. částečnou degradací elektrolytu a adsorpčním mechanismem na povrchu elektrody. Lineární odezva senzoru do koncentrace 5 ppm NO_2 (viz obr. 57) je pro průběh Langmuirovy izotermy při nízkých koncentracích akceptovatelná. Při vyšších koncentracích je zřejmý trend odezvy senzoru dle této křivky.

Na obr. 58 je uveden Arrheniův diagram, jenž zobrazuje závislost přirozeného logaritmu redukčního proudu na převrácené hodnotě teploty v rozmezí od 20 do 60 °C. Díky lineární závislosti v semilogaritmickém měřítku ve výše uvedeném rozsahu je možné určit aktivační energii $E_a=1,965$ kcal/mol.



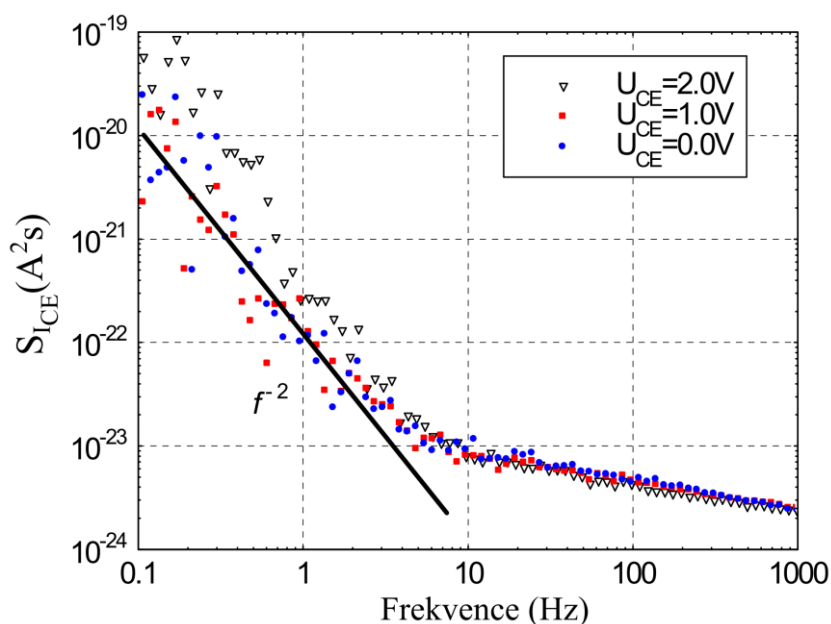
Obr. 58: Arrheniův graf pro teplotní závislost redukčního proudu

Výsledky provedených experimentů, tj. závislosti redukčního proudu na předpětí U_{BIAS} (obr. 42), na rychlosti průtoku analytu (obr. 54), na relativní vlhkosti (obr. 55), na teplotě (obr. 56) a na koncentraci (obr. 57) naznačují, že redukční proud je limitován nejen kinetikou redoxního děje, ale rovněž adsorpčním mechanismem na povrchu pracovní elektrody. Na základě získaných závislostí je možné konstatovat, že přibližně do teploty 60 °C je hlavním limitujícím faktorem redukčního proudu kinetika redoxního děje. Při vyšších teplotách je proud velice pravděpodobně limitován jak částečnou degradací elektrolytu způsobenou odpařováním některých složek (viz obr. 34), tak množstvím adsorbovaného plynu na povrchu pracovní elektrody.

Nyní bude uveden postup pro odvození rychlosti sorpčně – desorpčního procesu na základě prvních experimentálních výsledků. Z tabulky 3 a obrázku 49 vyplývá, že sensorová odezva se pohybuje v řádu desítek až stovek sekund. Položme tedy otázku, jaká je rychlost kinetického procesu sorpce – desorpce molekul NO_2 . K získání této odpovědi byla zvolena metoda měření proudového šumu. Měřena byla hodnota proudu a jeho fluktuací jako funkce času. Naměřené výsledky byly vyhodnoceny ve spolupráci s doc. Petrem Sedlákem (VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií). V případě zanedbání šumu měřících přístrojů, jsou šumové charakteristiky ovlivněny šumem transportu nosičů náboje a

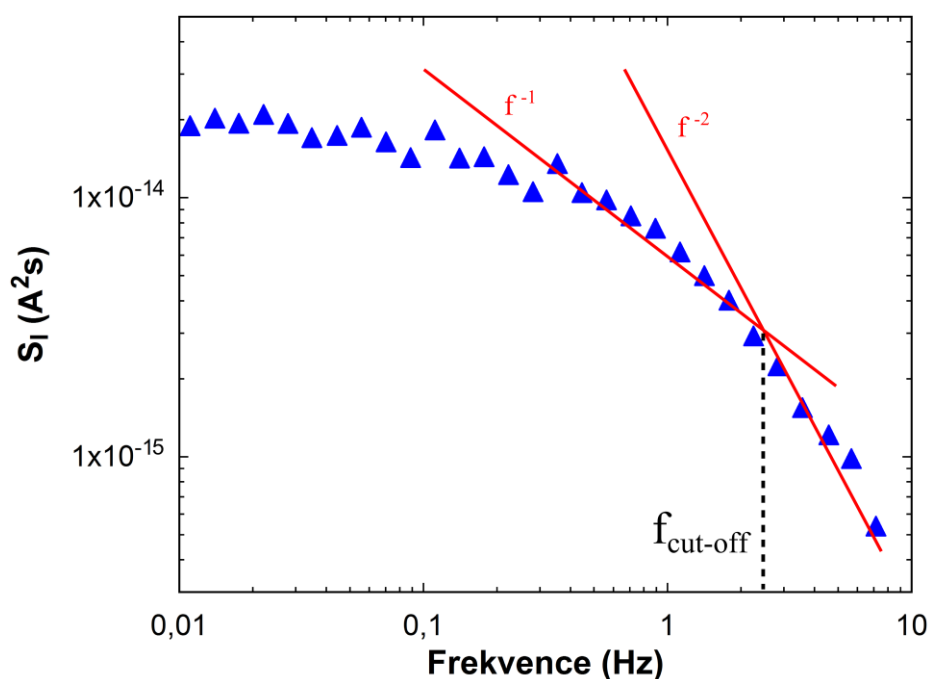
„termodynamickým šumem“, který je odvozen z procesu sorpce – desorpce. Odhadněme velikost šumu způsobeného nosiči náboje, který se blíží odporovému šumu.

Materiál prokazující vlastnosti vodiče se bude prokazovat šumovým spektrem, který se označuje jako rezistivní typ. Jedná se o typ, kde od vysokých do nízkých frekvencí převládá teplotní šum. V oblasti nízkých frekvencí se vyskytuje šum $1/f$. Zvýší-li se pětinašobně vodivost materiálu, klesne jeho odpor pětkrát a také právě tolikrát se sníží úroveň spektrální hustoty napěťového šumu dle známého Nyquistova vzorce. Hodnota šumu $1/f$ je dle Hoogeho vztahu [70] nepřímo závislá na počtu nosičů náboje a přímo úměrná Hoogeho konstantě, která je specifická pro každý materiál. Všeobecně se má za to, že šum $1/f$ roste s efektivním počtem nehomogenit v materiálu. Transport náboje se vysvětluje v případě polymerů pomocí vodivostních řetězců "conductive chains"; čím více je těchto paralelních řetězců, tím je menší šum $1/f$, protože klesá pravděpodobnost výskytu nehomogenity na jeden vodivostní řetězec. U odporů [71] nebo vodivostních chemických senzorů na bázi kovových oxidů [72] dochází k posuvu složky šumu $1/f$ při aplikaci většího napětí, respektive při průchodu většího proudu senzorovou strukturou. Toto chování odpovídá přímo Hoogově vztahu, tedy velikost šumu $1/f$ závisí na aplikovaném napětí. Jak vyplývá z porovnání obr. 59 a obr. 60, proudový šum je o 6 řádů menší než „termodynamický šum“, který je odvozen z procesu sorpce - desorpce NO_2 . To je také důvod, proč senzorový proces můžeme dobře modelovat Langmuirovou izotermou (obr. 57). Složka šumu $1/f^2$ ($1/f^3$ pro $U_{CE} = 2 \text{ V}$) v nízkofrekvenční oblasti na obr. 59 je pravděpodobně způsobena velkou kapacitou měřeného vzorku. Velmi výrazně k této



Obr. 59: Spektrální hustota proudového šumu na vzorku bez expozice NO_2 ($T = 24^\circ\text{C}$, $U_{CE} = 0 \text{ V}$, 1 V a 2 V , napětí na pseudoreferenční elektrodě $U_{RE} = 0,5 \text{ V}$)

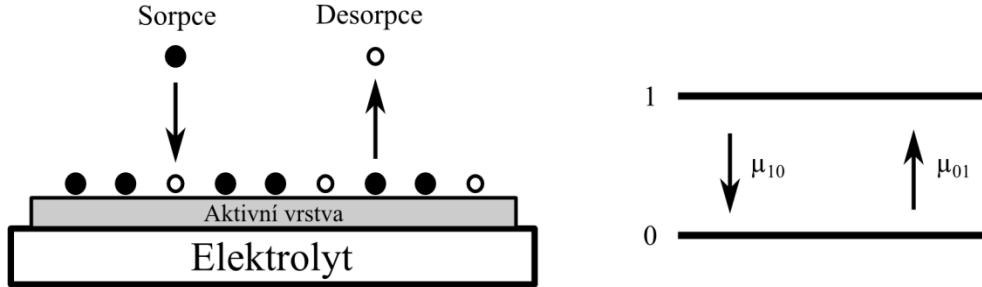
kapacitě pravděpodobně přispívá Helmholtzova vrstva na rozhraní pracovní elektroda / elektrolyt. Vlastní šum v amperometrickém senzoru je dán tepelným pohybem, difuzí, a elektrochemickými reakcemi iontů v elektrolytu a na kontaktech. Také výstřelový šum je frekvenčně závislý a jeho spektrum je dáno transportem náboje a transportem hmoty elektroaktivních částic v blízkosti rozhraní. Hassibi demonstroval ve svém článku [73], že šumové spektrum vykazuje závislost šumu $1/f^2$ v případě, kdy procesu přenosu hmoty dominuje drift. Spektrální výkonová hustota proudového šumu na obr. 60, tj. vzorku exponovaného analytem (NO_2), vykazuje na nízkých frekvencích složku nezávislou na frekvenci. Toto chování může být způsobeno přístrojovým efektem (použitý zesilovač vykazuje obvykle šum úměrný frekvenci f , což se složkou $1/f$ vzorku dává signál nezávislý na frekvenci). Následuje složka s charakterem $1/f$ a $1/f^2$.



Obr. 60: Spektrální hustota proudového šumu vzorku při expozici NO_2 ($T = 24^\circ\text{C}$, $U_{RE} = 0,5 \text{ V}$)

Odhadněme tedy dobu sorpce NO_2 molekul na povrchu senzoru. Jak bude ukázáno, průměrná doba sorpce je charakterizována frekvencí $f_{\text{cut-off}}$ (určuje se z průsečíku závislostí $1/f$ a $1/f^2$), jež představuje průměrnou dobu setrvání detekované molekuly na aktivním povrchu. Nyní budou uvedeny základní předpoklady a stručně popsán matematický aparát, který byl uvažován pro proces sorpce a desorpce. Můžeme si povšimnout podobnosti procesu generace – rekombinace, jež je popisován u polovodičů.

Model šumu sorpce a desorpce vychází z předpokladu, že hodnota G-R šumu je závislá na výměně částic mezi dvěma rezervoáry. První rezervoár představuje okolní prostředí (tj. analyzovaný plyn), druhý rezervoár je tvořen aktivní sensorovou vrstvou (viz obr. 61).



Obr. 61: Model procesu sorpce – desorpce [74]

Míra pravděpodobnosti přechodu je u tohoto modelu dána předpokladem, že uvedená soustava je Markovovská, blízko termodynamické rovnováže a generačně-rekombinační (sorpčně-desorpční) procesy probíhají pouze mezi zmíněnými dvěma rezervoáry. Míra pravděpodobnosti přechodu mezi dvěma stavy (viz obr. 61) a je definována vztahem (20)

$$\mu_{ij} = \lim_{t \rightarrow s} \frac{p_{id}(s, t)}{t - s}, \quad (20)$$

kde p_{ij} , značí pravděpodobnost přechodu v čase s ze stavu i do stavu j v čase t . Míry pravděpodobnosti přechodu pro sorpci (μ_{10}) a desorpci (μ_{01}) částice na aktivním povrchu jsou definovány vztahy (21) a (22).

$$\mu_{10} = 1/\tau_S, \quad (21)$$

$$\mu_{01} = 1/\tau_D, \quad (22)$$

kde τ_S představuje čas pro sorpci (záchyt) molekuly na povrchu a τ_D čas pro desorpci (emisi) molekuly z aktivního povrchu.

Pravděpodobnost přechodu $p_{ij}(t)$ ze stavu i do stavu j lze získat řešením Kolmogorových diferenciálních rovnic [74]

$$\frac{dp_{ij}(t)}{dt} = \sum_{k \in I} \mu_{ik} p_{kj}(t), \quad (23)$$

pro $i, j = 0, 1$ s okrajovými podmínkami $p_{ii}(0) = 1$ a $p_{ij}(0) = 0$ pro $i \neq j$.

Při termodynamické rovnováze je aktuální stav adsorbčního centra (tj. zda je volné či obsazené) popsán absolutním rozdělením pravděpodobnosti Π_0 a Π_1 , které jsou dány řešením Kolmogorovy rovnice v ustáleném stavu ve tvaru [75]

$$\sum_{k \in I} \Pi_i \mu_{ik} = 0, \quad (24)$$

kde

$$\Pi_0 = [1 + \mu_{01}/\mu_{10}], \quad (25)$$

$$\Pi_1 = [1 + \mu_{10}/\mu_{01}]. \quad (26)$$

K nalezení závislosti fluktuací $\delta N(t)$ okolo hodnoty N_0 (hustota adsorbovaných molekul při rovnováze adsorpce - desorpce) jsou uvažovány malé fluktuační povrchové hustoty N okolo hodnoty N_0 , stejně jako je tomu u vodivostních senzorů [76, 77]. Po několika úpravách je možné zapsat rovnici (27) [76]

$$\frac{d\delta N}{dt} = -\frac{\delta N}{\tau} \quad (27)$$

kde

$$\tau = \left[\left(\frac{d(\text{desorption}(N))}{dN} - \frac{d(\text{adsorption}(N))}{dN} \right)_{N_0} \right]^{-1}$$

Pro určení spektrální výkonové hustoty fluktuací je aplikován Wiener-Chinčinův teorém [78], který udává, že spektrální hustota širokopásmového stacionárního náhodného procesu je Fourierovou transformací odpovídající autokorelační funkce. Spektrální výkonová hustota fluktuací hustoty adsorbovaných molekul může být poté vyjádřena vztahem (28) [Sedlák]

$$S_{\delta N} = 4 \int_0^{\infty} \sigma^2 e^{-t/\tau} \cos \omega t \, dt = \frac{4\sigma^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (28)$$

kde σ^2 je střední kvadratická odchylka fluktuací δN .

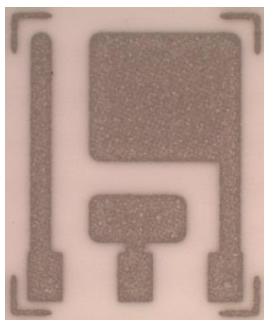
Pro podrobnější studium odvozených vztahů autor práce odkazuje na prameny [74-77] a literaturu v nich doporučenou.

6.6.3 Senzor 3. generace

Senzor 3. generace naznačuje možné budoucí uplatnění elektrochemických senzorů s polymerním elektrolytem na bázi organických iontových kapalin. Jedná se v podstatě o topologii senzoru 2. generace. Tato 3. generace je však navržena jako plně tisknutelný sensorový element. Je potřeba zdůraznit, že v návrhu se neuvažuje pouze tisk jedné z několika sensorových vrstev, jak je tomu u většiny komerčních produktů, ale jedná se o kompletní tisk všech vrstev včetně elektrodových motivů. Tento technologicky náročný krok je u klasických elektrochemických senzorů s kapalným elektrolytem prakticky nemožný. Mechanické vlastnosti vrstvy polymerního elektrolytu mimo jiné umožňují uvažovat nad tiskem sensorových vrstev na flexibilní substrát, či dokonce integraci těchto vrstev do textilií. Tento fakt otevírá možnost výroby nových druhů elektrochemických senzorů se zajímavými a perspektivními aplikacemi v tzv. „chytrých textiliích“.

Tisk elektrodových motivů

První pokusy o tisk elektrodových motivů metodou sítotisku byly provedeny v rámci úzké spolupráce na katedře polygrafie a fotofyziky (Fakulta Chemicko-technologická, Univerzita Pardubice) a ve společnosti Tesla Blatná. Elektrodové motivy pseudoreferenční a pomocné elektrody byly tisknuty na keramický a kaptonový substrát. Z důvodu vysoké ceny platinových past pro sítotisk byla pro první experimenty zvolena méně vhodná, avšak cenově



Obr. 62: *Tisk Ag/AgCl pasty DuPont 5870 na keramický substrát (ZČU)*



Obr. 63: *Tisk Ag/AgCl pasty DuPont 5870 na kaptonový substrát (ZČU)*

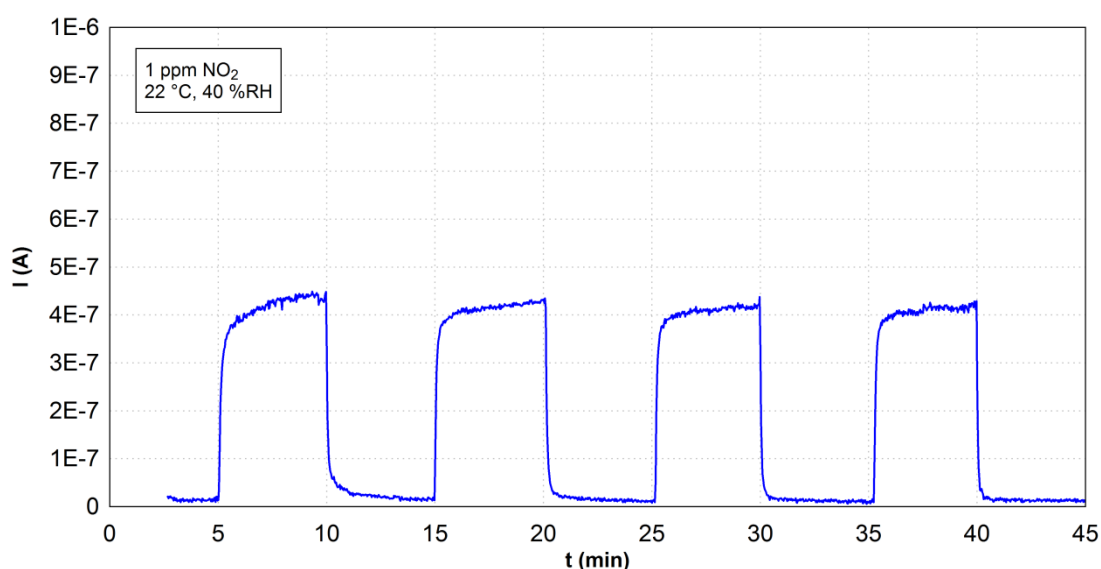
dostupnější varianta stříbrno-chloridových past firmy DuPont (DuPont 5870, 5874, 5876 „Silver/Silver-chloride composition for screen printing“). První tisky prokázaly špatnou adhezi tiskového kompozitu na keramický i kaptonový substrát a pro další experimenty bylo doporučeno ošetřit podkladový substrát polyesterovým filmem nebo jiným druhem adhezivní vrstvy.

Tisk polymerního elektrolytu a uhlíkové pracovní elektrody

Pro tisk vrstvy elektrolytu je z důvodu téměř ročního vývoje tiskové formulace pro průmyslový tisk logicky vybrána metoda sítotisku. Protože je tato metoda zamýšlena pro sériovou výrobu senzoru 2. generace na keramickém substrátu s platinovým elektrodovým motivem, nebudou zde uvedeny žádné další podrobnosti o složení formulace ani postupu při tisku.

Pro tiskové experimenty s pracovní elektrodou byl vybrán komerční uhlíkový kompozit (Carbon/Graphite Ink C10903P14, GWENT GROUP), který byl nanášen opět metodou sítotisku. V současné době rovněž probíhá intenzivní vývoj vhodného tiskového pojiva pro uhlíkové mikročástice, které byly používány u laboratorně připravených vzorků a vykazovaly vyšší citlivost na NO_2 .

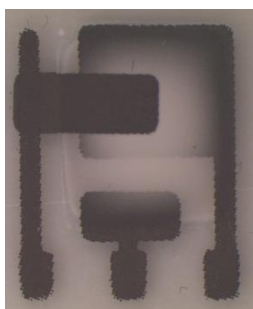
Na obrázku 64 je příklad odezvy senzoru s tištěným elektrodovým motivem z Ag/AgCl pasty od firmy Dupont.



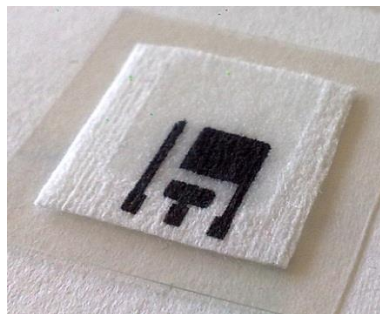
Obr. 64: *Expozice senzoru s tištěnými vrstvami koncentraci 1 ppm NO_2*

Perspektivy elektrochemických senzorů na bázi polymerních elektrolytů

Jak již bylo zmíněno, elektrochemické senzory na bázi pevných polymerních elektrolytů nabízejí nové oblasti aplikací, které nejsou s klasickými senzory možné. Mezi tyto perspektivní aplikace patří tištěné senzory na flexibilní substráty a integrace senzorů do textilií. Obrázky 65 a 66 naznačují tyto možnosti pro vyvinutý elektrochemický senzor oxidu dusičitého. Tisk elektrodových motivů a sensorových vrstev na PET folii byl opět prováděn v rámci úzké spolupráce na Katedře polygrafie a fotofyziky (Univerzita Pardubice). Na stejném pracovišti byl rovněž proveden experiment integrace senzoru do textilie.

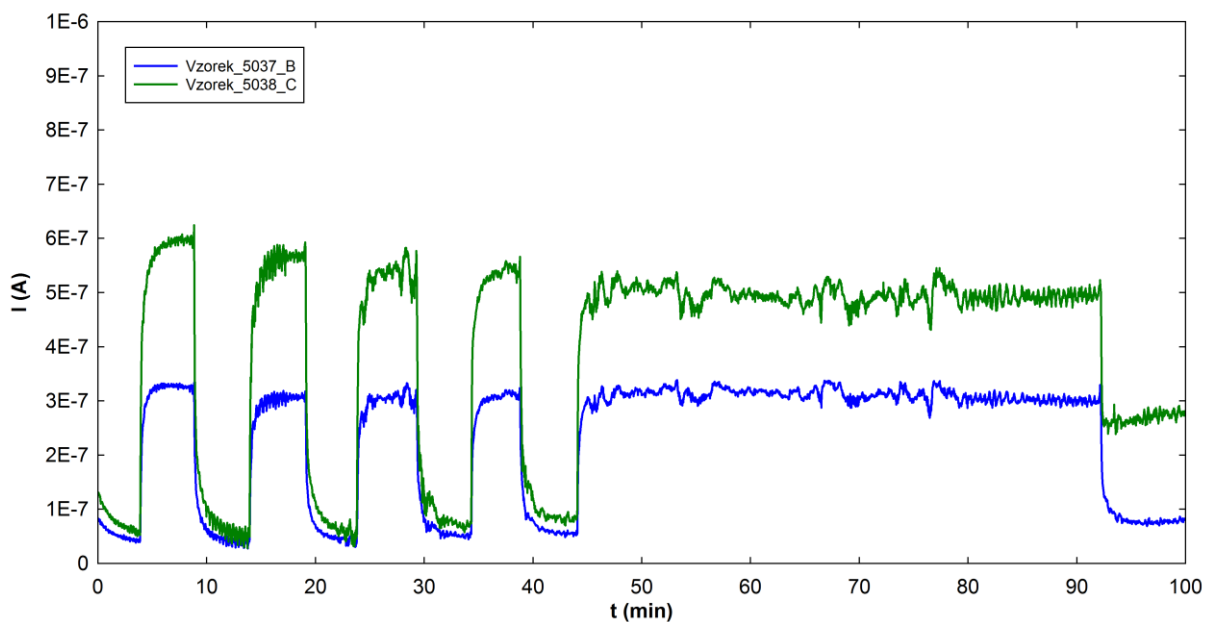


Obr. 65: *Tisk elektrodových motivů a senzorových vrstev na PET folii (Univerzita Pardubice, vzorek 5035_B)*

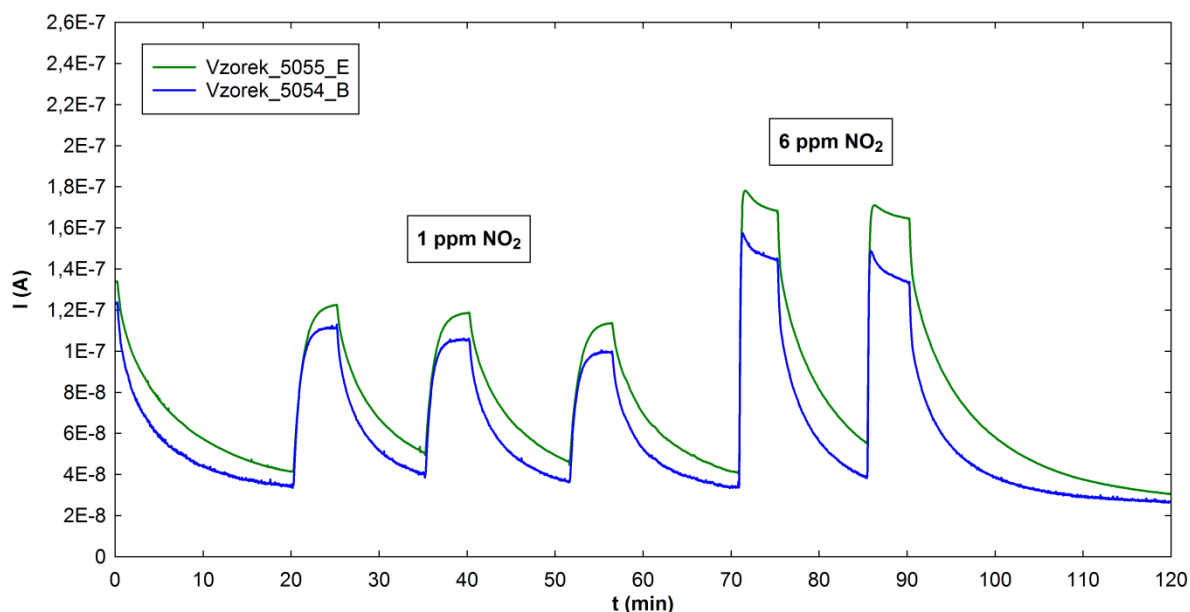


Obr. 66: *Tisk elektrodových motivů a penetrace elektrolytu do textilie (Univerzita Pardubice, vzorek 5054_B)*

V tomto případě byly nejdříve vytvořeny elektrodové motivy metodou síťotisku a složení elektrolytu bylo následně upraveno tak, aby byla možná jeho penetrace do textilie. Výsledky prvních experimentů (obr. 64 a 65) naznačují realizovatelnost těchto aplikací.

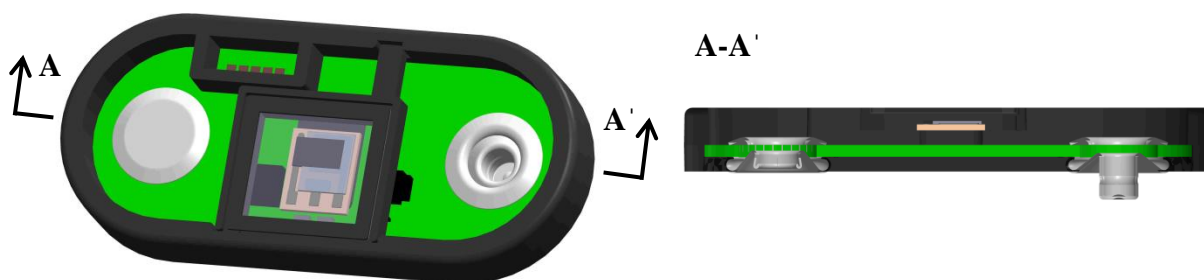


Obr. 67: *Odezva tištěných senzorů připravených na PET folii při NO₂ expozici (koncentrace 1 ppm NO₂)*



Obr. 68: *Expozice elektrochemických senzorů integrovaných do textilu*

Varianta plně tištěného senzoru je zamýšlena pro výrobu sensorového modulu detekujícího koncentrace NO_2 v uniformě zásahového obleku pro hasičský záchranný sbor. Pro první testy byl použit senzor 2. generace s tištěnou vrstvou elektrolytu a pracovní elektrody na keramickém substrátu s platinovou pseudoreferenční a pomocnou elektrodou. Na obr. 69 je sensorový modul, který byl vyvíjen v rámci spolupráce s firmou Applycon s.r.o.



Obr. 69: *Návrh sensorového modulu pro BAN síť zásahového obleku*

Další informace o tomto sensorovém modulu (ukázka desky plošného spoje, blokové schéma a podíl autora této práce na uvedených výstupech) jsou k dispozici v příloze E.

7 Závěr

Předložená práce shrnuje v úvodu základní vlastnosti senzorů a termíny obecně související se senzorovou technikou. Následuje stručný popis a zhodnocení nejpoužívanějších principů pro detekci plynů. Další pozornost je věnována studiu elektrochemických senzorů, popisu předpokládaných mechanismů. V kapitole 4.1 jsou popsány základní vlastnosti iontových kapalin jako perspektivních materiálů pro náhradu současných elektrolytů v elektrochemických senzorech. Některé jejich vlastnosti, důležité pro aplikace v senzorové technice, jsou následně charakterizovány. První kapitoly experimentální části práce jsou věnovány přípravě polymerního elektrolytu a experimentálního senzoru s popisem reakčních mechanismů. Dále je práce zaměřena na návrh elektrochemického ampérometrického senzoru s polymerním elektrolytem pro detekci NO₂. Jsou popsány celkem 3 generace tohoto senzoru. Vědecký přínos práce společně s diskusí klíčových výsledků je shrnut v kapitole 6.6.2. Některé z těchto výsledků byly publikovány v práci [66], kde byly podrobeny širší odborné mezinárodní kritice (pozitivně bylo hodnoceno využití šumu pro hodnocení senzorových charakteristik). V rámci této kapitoly byly rovněž uvedeny závěry doplňující teoretické poznatky a uvedeny klíčové faktory limitující proudovou odezvu senzoru.

Cíle disertační práce byly směřovány do následujících oblastí:

1. Studium vlivů vybraných iontových kapalin na přípravu polymerních elektrolytů, vlivy jednotlivých složek elektrolytu na jeho vlastnosti.
2. Studium vlivu parametrů pracovní elektrody na odezvu senzoru se zaměřením na sledování těchto vlivů při dlouhodobých expozicích.
3. Studium vlivu pseudoreferenčních elektrod na dlouhodobou stabilitu odezvy ampérometrických senzorů s polymerním elektrolytem.

V rámci prvního cíle byly změřeny základní vlastnosti šesti potenciálně vhodných iontových kapalin a provedeny experimenty s přípravou a depozicí polymerního elektrolytu. Na základě těchto experimentů byla vybrána nejvhodnější iontová kapalina, která byla použita pro přípravu výsledného elektrolytu elektrochemického senzoru. V rámci druhého cíle byly studovány a následně uvedeny závislosti mezi parametry pracovní elektrody a proudové odezvy senzoru, jež vedly k optimalizaci výsledné topologie navrženého senzoru. V rámci třetího cíle práce bylo během dlouhodobých experimentů dostatečně potvrzeno, že stabilita pseudoreferenčních či kvazireferenčních elektrod v ampérometrických senzorech významně

neovlivňuje proudovou odezvu senzoru. Tato skutečnost výrazně usnadňuje potenciální výrobu těchto senzorů. Důkazem jsou výsledky uvedené v kapitole 6.6.3, kde jsou uvedeny perspektivní technologie přípravy senzorů. Jedná se o plně tištěný sensorový element na flexibilním substrátu a posléze i jeho následná integrace do textilie, což bylo dalším cílem předkládané práce. Tato skutečnost otvírá možnost aplikace těchto senzorů do nové generace „chytrých“ oděvů.

Seznam literatury

- [1] D.N. Sinha, S.F. Agnew, W.H. Christnsen. Nitrogen dioxide detection. *United States patent number 5222388*. 1993.
- [2] S. Nakamaya. Potentiometric NO₂ gas sensor using LiRESiO 4 (RE=Nd and Sm). *Ceram. Int.* 2001, vol. 27 191-194. ISSN: 0272-8842.
- [3] G.W. Hance, J.D. Jolson, T.B. Scheffler. Electrochemical gas sensor for the detection of nitrogen dioxide. *United States patent number 5906718*. 1999.
- [4] A. Fort, M. Innocenti, M.L. Foresti, M. Mugnaini, I. Pasquini, L. Pigani, S. Rocchi, V. Vignoli. NO₂ QCM gas sensor based on electrochemical deposition of PEDOT. *3rd International Workshop on Advances in sensors and Interfaces, IWASI 2009*. 2009, 184-187. DOI: 10.1109/IWASI.2009.5184792.
- [5] D. Campbell, R.A. Collins. A study of the interaction between nitrogen dioxide and lead phthalocyanine using electrical conduction and optical absorption. *Thin Solid Films*. 1997, vol. 295, 277-282. ISSN: 0040-6090.
- [6] B. Jaduszliwer, C.M. Klimcak. Sensor for detection of nitrogen dioxide and nitrogen tetroxide *United States patent number 5567622*. 1996.
- [7] P. Dutta, A.D. Adeyemo. Examination of Conducting Metal Oxides for Low Temperature Gas Sensing Applications. *Proceedings IMCS 2012 - The 14th International meeting on Chemical Sensors*. 2012, 152-155. DOI: 10.5162/IMCS2012/2.1.2.
- [8] S. Kühne, M. Graf, A. Tricoli, F. Mayer, S.E. Pratsinis, A. Hierlemann. Wafer-level flame-spray-pyrolysis deposition of gas-sensitive layers on microsensors. *J. Micromech. Microeng.* 2008, vol. 18, No. 3, 035040. ISSN: 0960-1317.
- [9] A. Tricoli, M. Righettoni, A. Teleki. Semiconductor Gas Sensors: Dry Synthesis and Application. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, vol. 49, 7632–7659. DOI: 10.1002/anie.200903801.
- [10] S. Počekailov, J. Nožár, S. Nešpůrek, J. Rakušan, M. Karásková. Interaction of nitrogen dioxide with sulfonamide-substituted phthalocyanines: towards NO₂ gas sensor. *Sensors & Actuators B*. 2012, vol. 169, 1-9. ISSN: 0925-4005 .
- [11] P. Hrnčířová, F. Opekar, K. Štulík. An amperometric solid-state NO₂ sensor with a solid polymer electrolyte and a reticulated virteous carbon indicator electrode. *Sensors & Actuators B*. 2000, vol. 69, issue 1-2, 199-204. ISSN: 0925-4005.
- [12] Z. Hoherčáková, F. Opekar. Au/PVC – a new material for solid-state gas sensors Detection of nitrogen dioxide in the air. *Sensors & Actuators B*. 2004, vol. 97, issue 2-3, 379-386. ISSN: 0925-4005.
- [13] P. Ripka, S. Daďo, M. Kreidl, J. Novák. *Senzory a převodníky*. Praha: ČVUT, 2005.
- [14] J. Buchta. *Metody detekce toxických a hořlavých plynů*. Praha: ČSTZ, 2006, 2-16. ISSN:1212-8929.

- [15] M. Vršata, F. Vysloužil. *Detekce plynů a par pomocí připravených vodivostních senzorů*. [online]. [cit. 10.11.2011]. Dostupné z: https://vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/el_pomucky.html
- [16] Figaro group. *General information for TGS sensors* [online]. 2005 [cit. 10.6.2011]. Dostupné z: <http://www.figarosensor.com/>.
- [17] P. Kubersky, A. Hamacek, T. Dzugan, M. Kroupa, J. Cengery, J. Reboun. Phthalocyanine layers for humidity detection. *33rd International Spring Seminar on Electronics Technology*. 2010, 14-17. DOI: 10.1109/ISSE.2010.5547247.
- [18] T. Dzugan, A. Hamacek, J. Reboun, P. Kubersky, S. Pretl, R. Vik. Organic materials for humidity detection. *34th International Spring Seminar on Electronics Technology*. 2011, 22-26. DOI: 10.1109/ISSE.2011.6053543.
- [19] F. Opekar. *Elektroanalytické metody / Potenciometrie* [online]. [cit. 10.4.2011]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~opekar/>.
- [20] F. Opekar. *Elektroanalytické metody / Ampérometrie* [online]. [cit. 8.5.2012]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~opekar/>.
- [21] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical methods – Fundamentals and applications*. 2nd edition, New York: J. Wiley, 658-662. ISBN 0-471-04372-9.
- [22] M. Krondák. *Když se řekne... Clarkovo čidlo. Automatizace*. roč. 50. č. 7-8. [online] VŠCHT Praha: 2007 [cit. 23.3.2012]. Dostupné z: <http://www.automatizace.cz>.
- [23] Alphasense Application Note AAN 105-03. [online]. *Designing of potentiostat circuit*. 2009. [cit. 10.6.2012]. Dostupné z: <http://www.alphasense.com>.
- [24] Electrochemical Sensors Application Note 2. [online]. *Design of Electronics for Electrochemical Gas Sensors*. 2010. [cit. 10.6.2012]. Dostupné z: <http://www.e2v.com>.
- [25] G.J. Maclay, W.J. Buttner, J.E. Stetter. Microfabricated amperometric gas sensor. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1988, vol. 35, issue 6, 793-799. ISSN: 0018-9383.
- [26] A. Serra, A. Buccolieri, E. Filippo, D. Manno. Nanographite assembled films for sensitive NO₂ detection. *Sensors & Actuators B*. 2012, vol. 161, issue 1, 359-365. ISSN: 0925-4005.
- [27] J. Barek, F. Opekar, K. Štulík. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Nakladatelství Karolinum. 2005. ISBN: 80-246-1146-5.
- [28] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York. John Wiley & Sons. 2001. ISBN 0-471-04372-9.
- [29] P.T. Kissinger, W.R. Heinemann. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed. New York. 1996. ISBN: 0827418647.
- [30] J.R. Stetter, J. Li. Amperometric gas sensor – a review. *Chem. Rev.* 2008, vol. 108, 352-366.
- [31] Z. Cao, W.J. Buttner, J.R. Stetter. The properties and applications of amperometric gas sensors. *Electroanalysis* 1992, vol. 4, 253-266.
- [32] J. Hanusek. Iontové kapaliny – Nový směr v „zelené chemii“. *Chemické listy*. 2005, vol. 99, 265-267. ISSN 1213-7103.

- [33] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati. Ionic-liquid materials for electrochemical challenges of the future. *Nature Materials* 8. 2009, 621-629. ISSN: 1476-1122.
- [34] H. Ohno ed. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Tokyo: Wiley. 2005, 392. ISBN 0-471-64851-5.
- [35] F. Faridbod, M.R. Ganjali, P. Norouzi, S. Riahi, H. Rashedi. *Application of room temperature ionic liquids in electrochemical sensors and biosensors*. [online]. [cit. 1.6. 2012]. Dostupné z: <http://www.docstoc.com/>.
- [36] L.E. Barrosse-Antle, A.M. Bond, R.G. Compton, A.M. O'Mahony, E.I. Rogers, D.S. Silvester. Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents. *Chemistry – An Asian Journal*. 2010, vol. 5, issue 2, 202-230. ISSN: 1861-4728.
- [37] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2006, vol. 51, issue 26, 5567-5580. ISSN: 0013-4686.
- [38] O. O. Okoturo, T. J. VanderNoot. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004, vol. 568, 167-181. ISSN: 1572-6657.
- [39] J. S. Wilkes. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004, vol. 214, issue 1, 11-17. ISSN: 1381-1169.
- [40] J. Vila, P. Giner, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jiminez, L. M. Varela, O.Cabeza. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids-Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilibria*. 2006, vol. 242, 141-146. ISSN: 0378-3812.
- [41] G. Gritzner, J. Kuta. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Pure and Applied Chemistry*. 1982, vol. 54, 1527-1532. ISSN: 0033-4545.
- [42] C. Coll, R.H. Labrador, R.M. Manez, J. Soto, F. Sancenon, M.J. Segui, E. Sanchez. Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes. *Chemical Communications*. 2005, issue 24, 3033-3035. ISSN: 1359-7345.
- [43] N.V. Shvedene, M.G. Khrenova, D.V. Chernyshov, A.A. Formanovsky, V.E. Baulin, I.V. Pletnev. Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes. *Electroanalysis*. 2006, vol. 18, issue 13-14, 1416-1421. ISSN: 1521-4109
- [44] N. Nishi, H. Murakami, Y. Yasui, T. Kakiuchi. Use of Highly Hydrophobic Ionic Liquids for Ion-selective Electrodes of the Liquid Membrane Type. *Analytical Sciences*. 2008, vol. 24, issue 10, 1315-1320. ISSN: 0910-6340.

- [45] B. Peng, J. Zhub, X. Liua, Y Qina. Potentiometric response of ion-selective membranes with ionic liquids as ion-exchanger and plasticizer. *Sensors & Actuators B*. 2008, vol. 133, issue 1, 308-314. ISSN: 0925-4005.
- [46] N. Maleki, A. Safavi, F. Tajabadi. High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder. *Analytical Chemistry*. 2006, vol. 78, issue 11, 3820-3826. ISSN: 0003-2700.
- [47] M.R. Ganjali, H. Khoshshafar, A. Shirzadmehr, M. Javanbakht, F. Faridbod. Improvement of Carbon Paste Ion Selective Electrode Response by Using Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) and Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *International journal of electrochemical science*. 2009, vol. 4, issue 3, 435-443. ISSN: 1452-3981.
- [48] M.R. Ganjali, H. Khoshshafar, F. Faridbod, A. Shirzadmehr, M. Javanbakht, P. Norouzi. Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) and Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) as Modifiers for Improvement of Carbon Paste Ion Selective Electrode Response; A Comparison Study with PVC Membrane. *Electroanalysis*. 2009, vol. 21, issue 19, 2175-2178. ISSN: 1521-4109.
- [49] F. Faridbod, M.R. Ganjali, B. Larijani, P. Norouzi. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and room temperature ionic liquids (RTILs) carbon paste Er(III) sensor based on a new derivative of dansyl chloride. *Electrochimica Acta*. 2009, vol. 55, issue 1, 234-239. ISSN: 0013-4686.
- [50] R. Maminska, A. Dybko, W Wroblewski. All-solid-state miniaturised planar reference electrodes based on ionic liquids. *Sensors & Actuators B*. 2006, vol. 115, issue 1, 552-557. ISSN: 0925-4005.
- [51] A. Michalska, A. Kisiel, K. Maksymiuk. All solid state reference electrodes. International meeting on chemical sensors. 2012. 683-686. ISBN 978-3-9813484-2-2.
- [52] M. Nádherná, F. Opekar, J. Reiter. Ionic liquid-polymer electrolyte for amperometric solid-state NO₂ sensor. *Electrochimica Acta*. 2011, vol. 56, issue 16, 5650-5655. ISSN: 0013-4686.
- [53] S. Park, R.J. Kazlauskas. Biocatalysis in ionic liquids—advantages beyond green technology. *Current Opinion in Biotechnology*. 2003, vol. 14, num. 4, 432-437. ISSN: 0958-1669.
- [54] F. Opekar, An amperometric solid-state sensor for nitrogen dioxide based on a solid polymer electrolyte. *Electroanalysis*. 1992, vol. 4, issue 2, 133-138. ISSN: 1521-4109.
- [55] S.C. Chang, J. R. Stetter, Electrochemical NO₂ gas sensors: Model and mechanism for the electroreduction of NO₂. *Electroanalysis*. 1990, vol. 2, issue 5, 359-365. ISSN: 1521-4109.
- [56] J.S. Do, R.Y. Shieh, Electrochemical nitrogen dioxide gas sensor based on solid polymeric electrolyte, *Sensors & Actuators B*. 1996, vol. 37, issue 1-2, 19-26. ISSN: 0925-4005.
- [57] I. Bergman. The voltametry of some oxidising and reducing toxic gases direct from the gas phase, at gold and platinum metallised- membrane electrodes in acid and alkali. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1983, vol. 157, 59-73. ISSN: 1572-6657.

- [58] P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-temperature Molten Salts, *Inor. Chem.* 1996, vol. 35, 1168-1178. ISSN: 0020-1669.
- [59] A. Tricoli, M. Righettoni, A. Teleki, Semiconductor Gas Sensors: Dry Synthesis and Application, *Angew. Chem. Int. Ed* 2010, vol. 49, 7632-7659. ISSN: 1521-3773. ISSN: 1521-3773.
- [60] R. Gregorio, D.S. Borges, Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride), *Polymer* 2008, vol. 49, 4009-4016. ISSN: 0032-3861.
- [61] P. Kuberský, A. Hamáček, M. Kroupa, J. Štulík, V. Zwiefelhofer, Potentiostat Solution for Electrochemical Amperometric Gas Sensor, *Proceedings 35th International Spring Seminar on Electronics 2012*, 388-393, DOI: 10.1109/ISSE.2012.627316.
- [62] P. Kuberský, A. Hamáček, S. Nešpůrek, R. Soukup, R. Vik, Amperometric NO₂ Sensor Based on Solid Polymer Electrolyte for Screen Printing Technology, *Proceedings IMCS 2012, The 14th International meeting on Chemical Sensors 2012*, 1680-1683, DOI: 10.5162/IMCS2012/P2.8.10.
- [63] M. Nádherná, F. Opekar, J. Reiter, K. Štulík, A planar, solid-state amperometric sensor for nitrogen dioxide, employing an ionic liquid electrolyte contained in a polymeric matrix, *Sens. Actuator B-Chem.* 2012, vol. 161, 811-817. ISSN: 0925-4005.
- [64] P. Sedlak, J. Sikula, J. Majzner, M. Vrnata, P. Fitl, D. Kopecky, F. Vyslouzil, P. H. Handel, Adsorption-desorption noise in QCM gas sensors, *Sensors and Actuators B* 2012, vol. 166-167, 264-268. ISSN: 0925-4005.
- [65] J. Mocak, A.M. Bond, S. Mitchell, G. Scollary, A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification: Application to Voltammetric and Stripping Techniques, *Pure Appl. Chem.* 1997, vol. 69, 297-327. ISSN: 0033-4545.
- [66] P. Kuberský, A. Hamáček, S. Nešpůrek, R. Soukup, R. Vik, Effect of the geometry of a working electrode on the behavior of a planar amperometric NO₂ sensor based on solid polymer electrolyte, *Sensors & Actuators B*. 2013, vol. 187, 546-552. ISSN: 0925-4005
- [67] P. Sedlák, J. Šikula, V. Sedláková, M. Chvátal, J. Majzner, M. Vondra, P. Kuberský, S. Nešpůrek, A. Hamáček, Noise in amperometric NO₂ sensor. *Proceedings 22nd International Conference on Noise and Fluctuations (ICNF) 2013*. Montpellier, ISBN: 978-1-4799-0668-0.
- [68] L. Bartovská, M. Šišková, *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Praha. VŠCHT, 2010. ISBN 978- 80-7080-745-3.
- [69] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 11, 2221–2295.

- [70] F.N. Hooge, 1/f noise sources, *IEEE Transactions on Electron Devices* 41 (1994) 11, 1926–1935.
- [71] V. Sedlakova, J. Majzner, P. Sedlak, M. Kopecky, J. Sikula, M. Santo-Zarnik, D. Belavic, M. Hrovat, Evaluation of piezoresistive ceramic pressure sensors using noise measurements. *Informacije MIDEM*, 42 (2012) 2, 109-114.
- [72] J.M. Smulko, J. Ederth, Y. Li, L.B. Kish, M.K. Kennedy, F.E. Kruis, Gas sensing by thermoelectric voltage fluctuations in SnO₂ nanoparticle films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106 (2), 708-712.
- [73] A. Hassibi, R. Navid, R.W. Dutton, T.H. Lee, Comprehensive study of noise processes in electrode electrolyte interfaces, *Journal of applied physics*, 96 (2004) 2, 1074-1082.
- [74] P. Sedlák, *Stochastické procesy a jejich využití v nedestruktivním testování a senzorce (habilitační práce)*, Brno, VUTIUM, 2013. ISBN:978-80-214-4790-5.
- [75] J. Sikula, J. Pavelka, M. Tacano, S. Hashiguchi, M. Toita, RTS in quantum dots and mosfets: experimental set-up with long-time stability and magnetic field compensation, *Advanced Experimental Methods For Noise Research in Nanoscale Electronic Devices*, NATO Science Series 2005, vol.151, 227–236.
- [76] S. Gomri, J.L. Seguin, K.Aguir, Modeling on oxygen chemisorption-induced noise in metallic oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* 107 (2005), 722-729.
- [77] S. Gomri, J.L. Seguin, J. Guerin, K. Aguir, Adsorption–desorption noise in gas sensors: modelling using Langmuir and Wolkenstein models for adsorption, *Sensors and Actuators B: Chemical* 114 (2006) 1, 451-459.
- [78] G. Vasilescu, *Electronic noise and interfering signals: Principals and applications*, Springer, Berlin, 2005, ISBN 3540407413.

Seznam vybraných publikací autora

Publikace vztahující se k předmětu disertační práce

Vysokoškolské kvalifikační práce (písemná práce ke Státní doktorské zkoušce)

- [1] KUBERSKÝ, P. Využití organických sloučenin pro detekci chemických látek, Plzeň, Západočeská univerzita v Plzni, 2012, 37 s.

Články v impaktovaných časopisech

- [1] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., NEŠPŮREK, S., SOUKUP, R., VIK, R. Effect of the geometry of a working electrode on the behavior of a planar amperometric NO₂ sensor based on solid polymer electrolyte, *Sensors & Actuators B*. 2013, vol. 187, 546-552. ISSN: 0925-4005

Statě ve sborníku

- [1] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., NEŠPŮREK, S., SOUKUP, R., VIK, R. Amperometric NO₂ Sensor based on Solid Polymer Electrolyte for Screen Printing Technology. In *IMCS 2012 The 14th International Meeting on Chemical Sensors*. Wunstorf: AMA Service GmbH, 2012. s. 1680-1683. ISBN: 978-3-9813484-2-2.
- [2] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ŠTULÍK, J., ZWIEFELHOFER, V. Potentiostat Solution for Electrochemical Amperometric Gas Sensor. In *ISSE 2012-Power Electronics*. Austria: Vienna University of Technology, 2012. s. 156-157. ISBN: 978-1-4673-2241-6.
- [3] KUBERSKÝ, P. Elektrochemické senzory pro detekci plynů. In *Elektrotechnika a informatika 2011 část první*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2011. s. 59-60. ISBN: 978-80-261-0016-4.
- [4] KUBERSKÝ, P. Aplikace a vlastnosti organických iontových kapalin. In *Elektrotechnika a informatika 2012. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012. s. 63-66. ISBN: 978-80-261-0120-8.
- [5] SEDLAK, P., SIKULA, J., SEDLAKOVA V., CHVATAL, M., MAJZNER, J., VONDRA, M., KUBERSKY, P., NESPUREK, S., HAMACEK, A. Noise in amperometric NO₂ sensor. In *22nd International Conference on Noise and Fluctuations (ICNF) 2013*. Montpellier, ISBN: 978-1-4799-0668-0.

Publikace nevztahující se k předmětu disertační práce

Statě ve sborníku

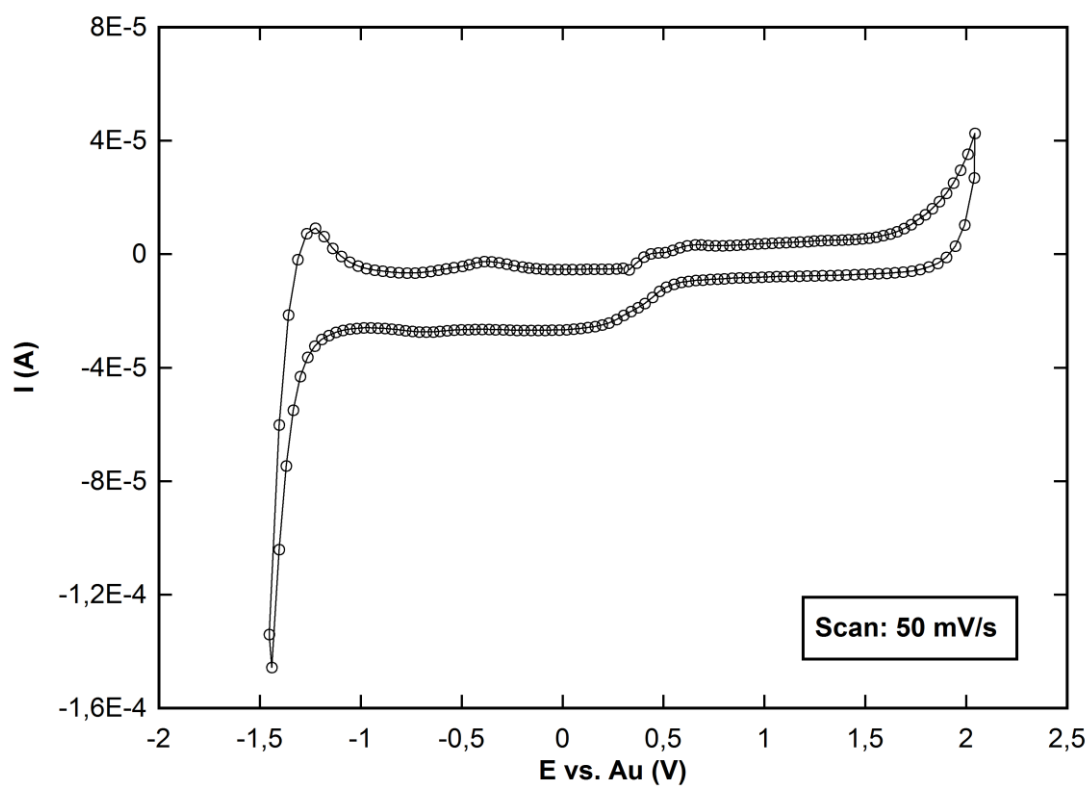
- [1] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J. Phthalocyanine layers for humidity detection. In ISSE 2010. Warsaw: Warsaw University of Technology, 2010. ISBN: 978-83-7207-874-2.
- [2] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., FREISLEBEN, J. Sensors Elements for Micro-calorimetric Measurements. In ISSE 2011. Piscataway, NJ: IEEE, 2011. s. 572-576. ISBN: 978-1-4577-2111-3, ISSN: 2161-2528.
- [3] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ČENGERY, J. Vacuum system for measurement of organic materials. In 2011 International Conference on Applied Electronics. Pilsen, Czech Republic: Západočeská univerzita v Plzni, 2011. s. 205-208. ISBN: 978-80-7043-987-6.
- [4] KUBERSKÝ, P., KROUPA, M. Organické materiály pro detekci vlhkosti. In Elektrotechnika a informatika 2010. Plzeň. ISBN: 978-80-7043-914-2.

Spoluautorství v dalších publikacích

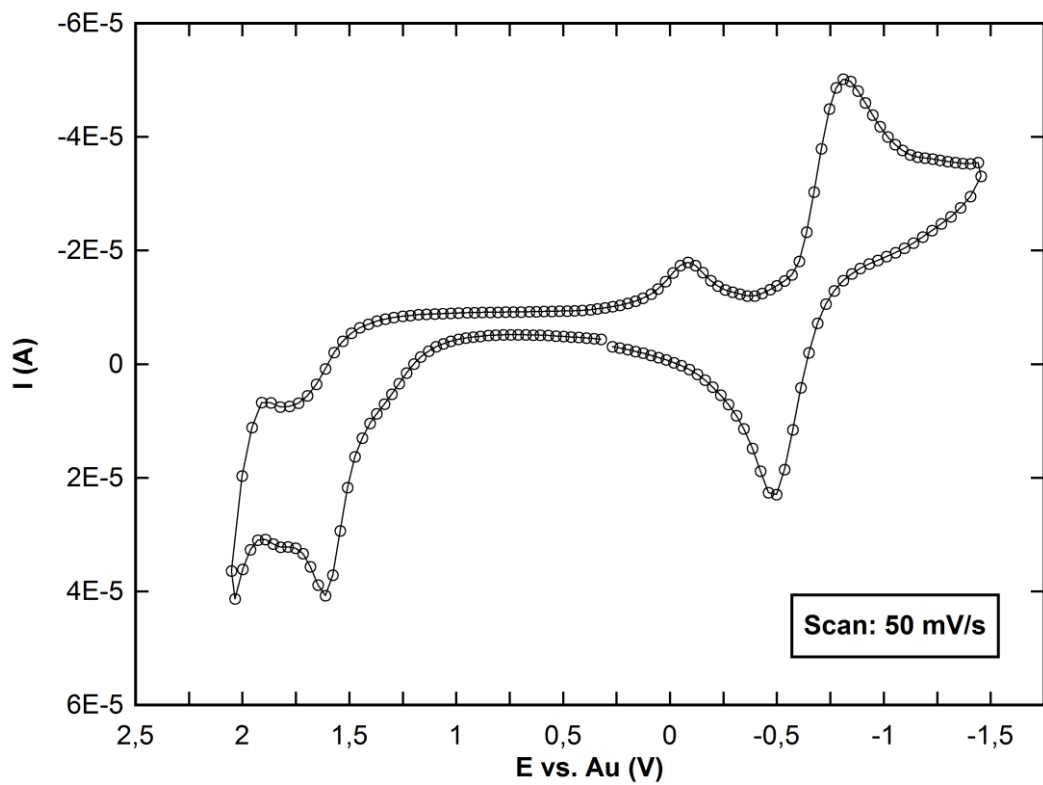
Statě ve sborníku

- [1] BLECHA, T., ČENGERY, J., KUBERSKÝ, P., KROUPA, M. Identification of Fast-Moving Objects in Frequency Band 2,45 GHz. In 35 th International Spring Seminar on Electronics Technology - Power Electronics. Piscataway: IEEE, 2012. s. 383-387. ISBN: 978-1-4673-2241-6, ISSN: 2161-2528.
- [2] KROUPA, M., KUBERSKÝ, P., FREISLEBEN, J., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J. Data acquisition from microcalorimetric sensors. In Electronic Devices and Systems IMAPS CS International Conference 2011. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2011. s. 223-228. ISBN: 978-80-214-4303-7.
- [3] DŽUGAN, T., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., KUBERSKÝ, P., PRETL, S., VIK, R. Organic materials for humidity detection. In 34th International Spring Seminar on Electronics Technology. Bratislava: Technická univerzita v Košiciach, 2011. s. 22-26. ISBN: 978-1-4577-2111-3, ISSN: 2161-2528.

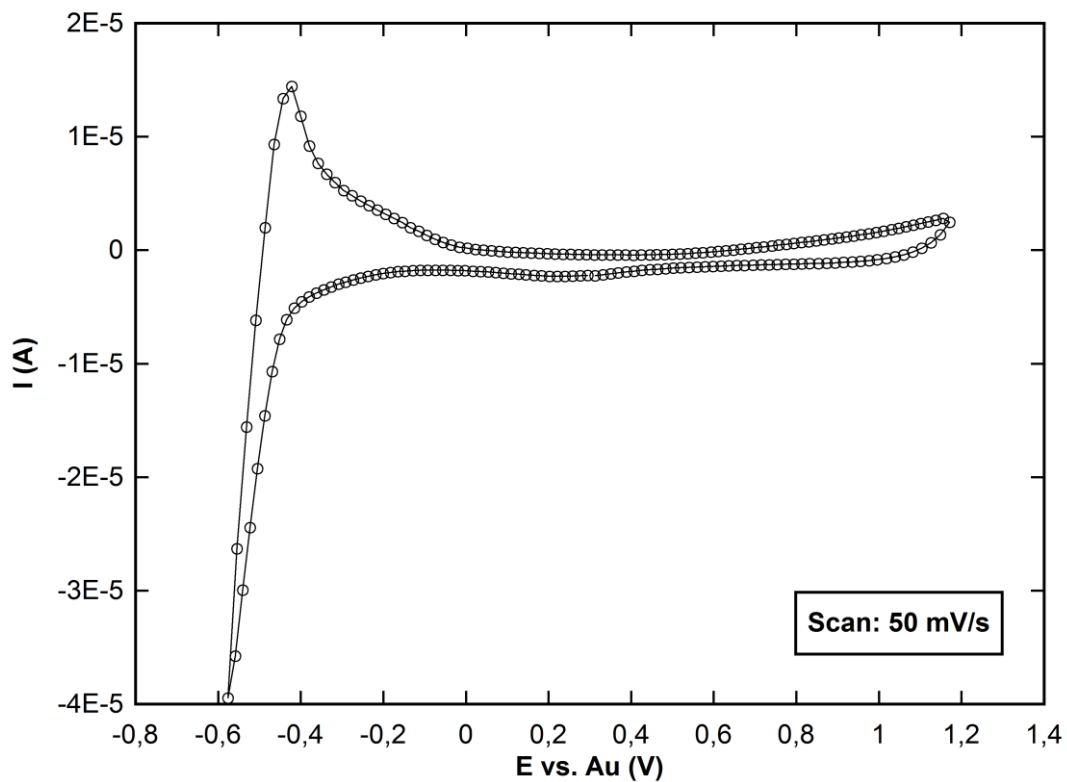
PŘÍLOHA „A“ – Cyklické voltamogramy



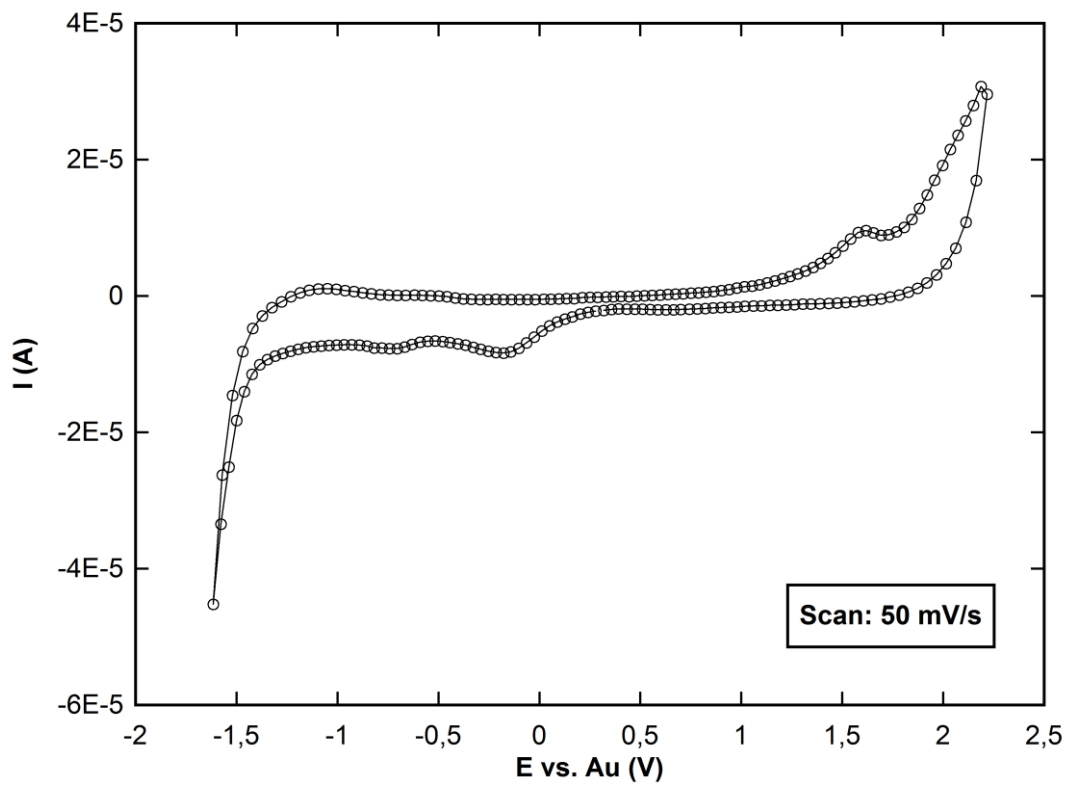
Obr. 70: *Cyklický voltamogram pro [C₂mim][NTf₂]*



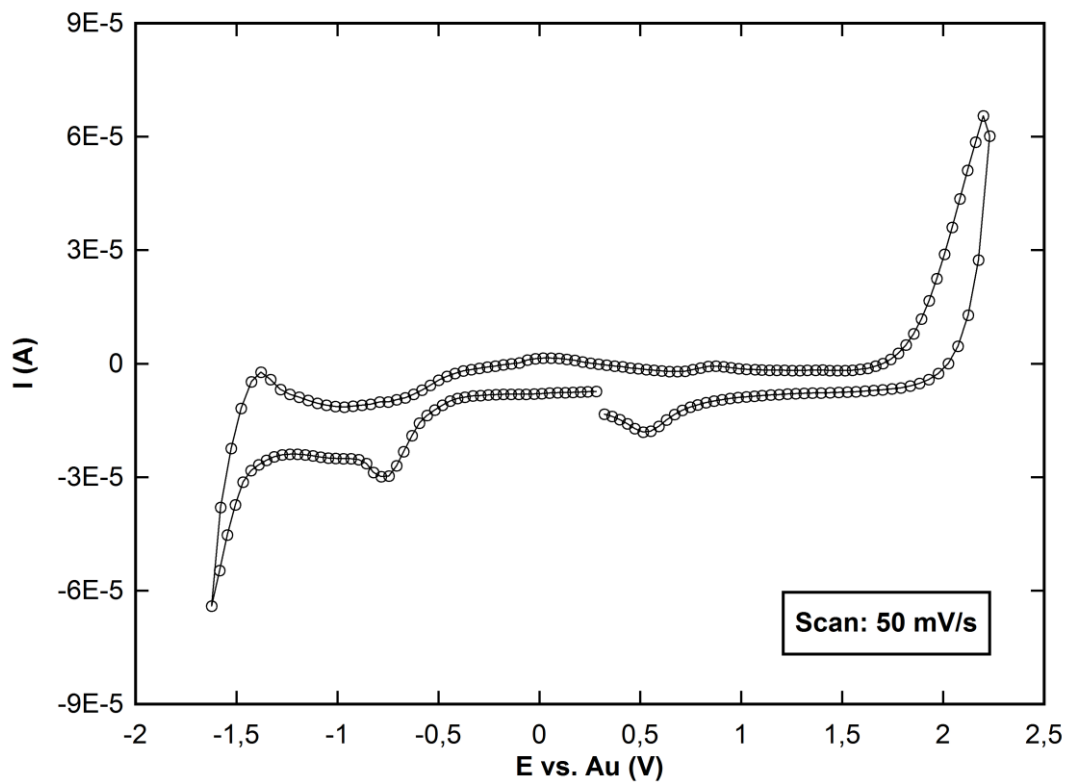
Obr. 71: *Cyklický voltamogram pro [C₂mim][EtSO₄]*



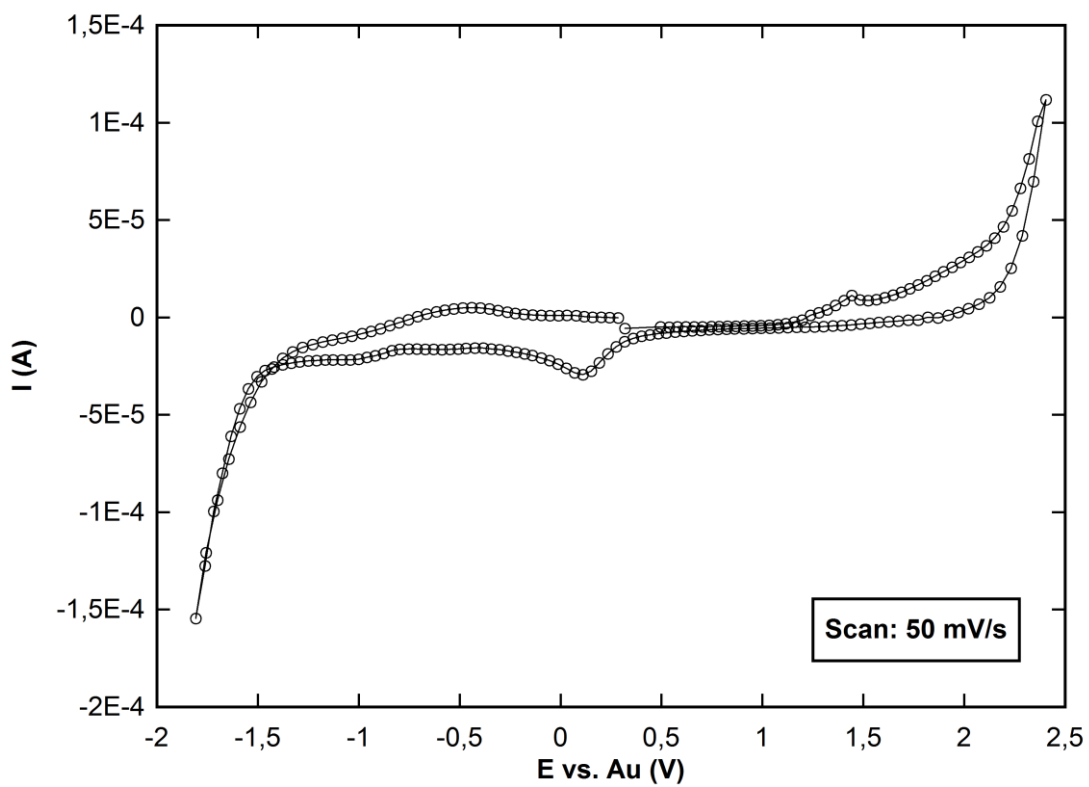
Obr. 72: *Cyklický voltamogram pro $[C_2mim][HSO_4]$*



Obr. 73: *Cyklický voltamogram pro $[C_4mim][OTf]$*

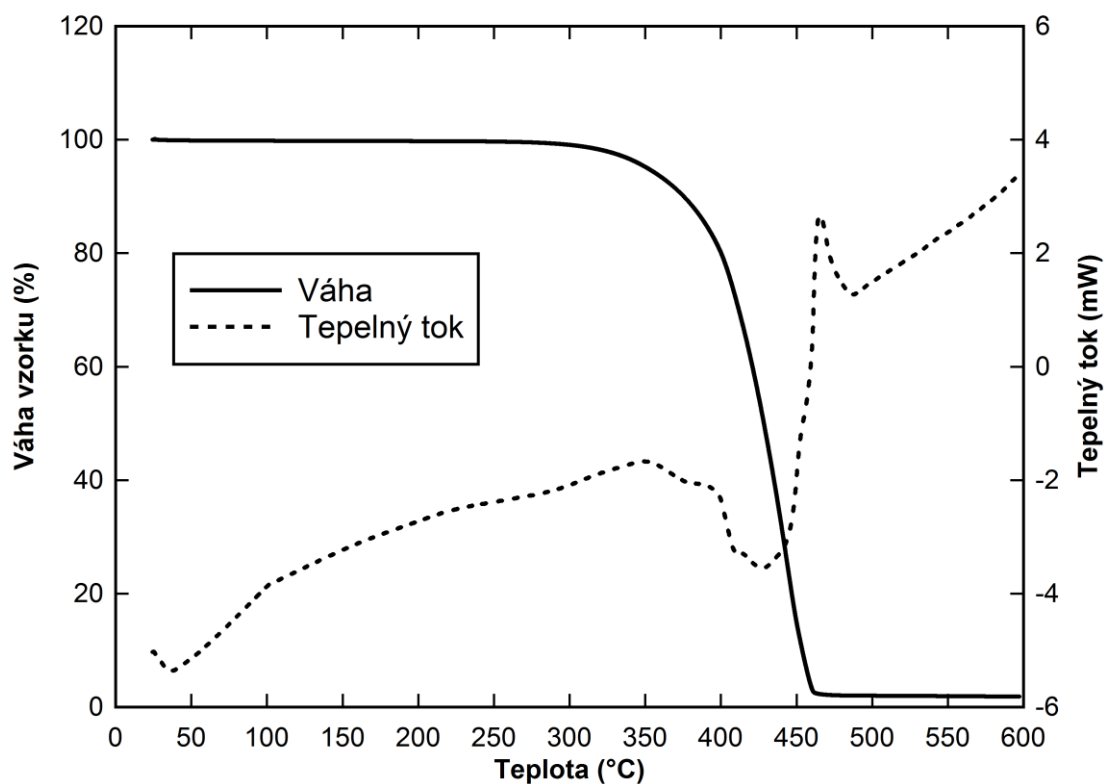


Obr. 74: *Cyklický voltamogram pro [C₄mpyrr][NF₂]*

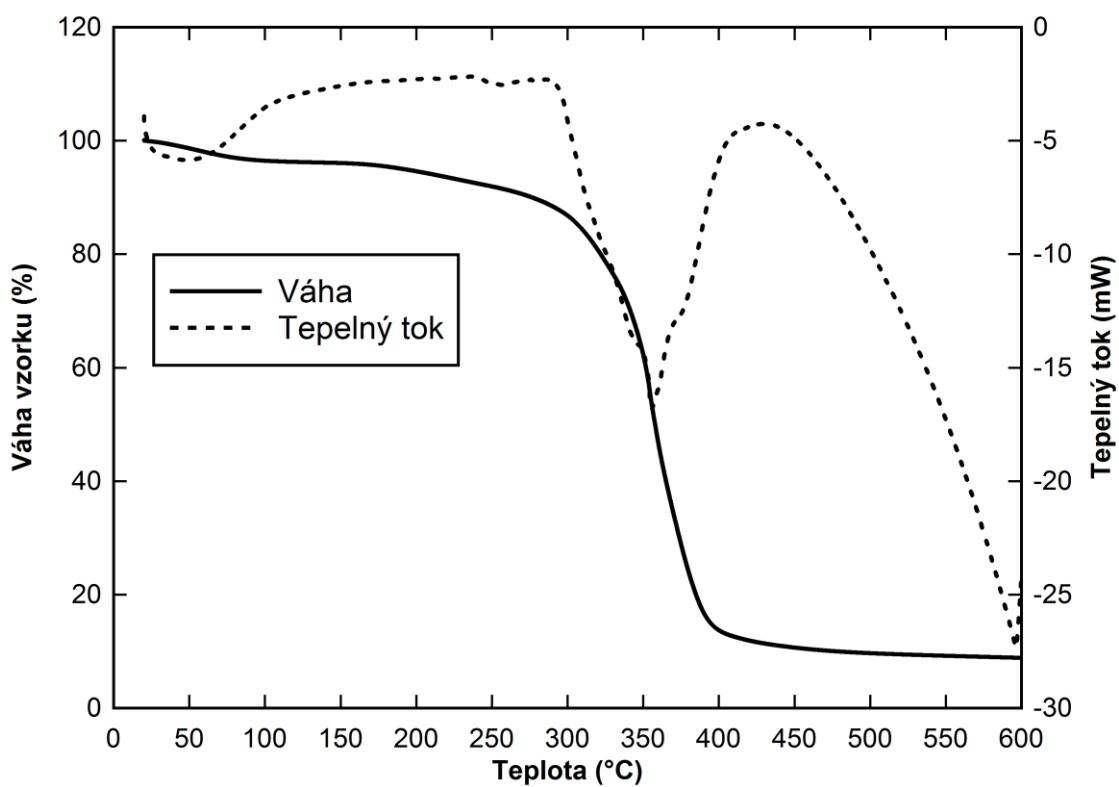


Obr. 75: *Cyklický voltamogram pro [C₆mim][NTf₂]*

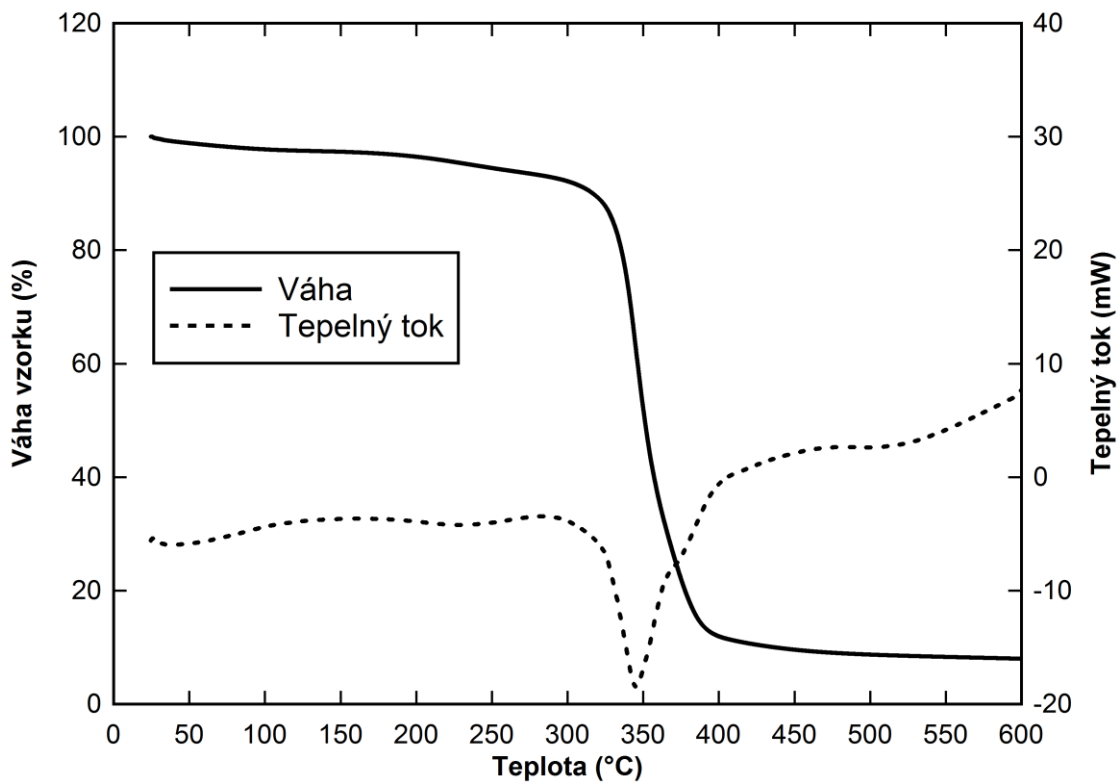
PŘÍLOHA „B” – TGA a DSC analýzy



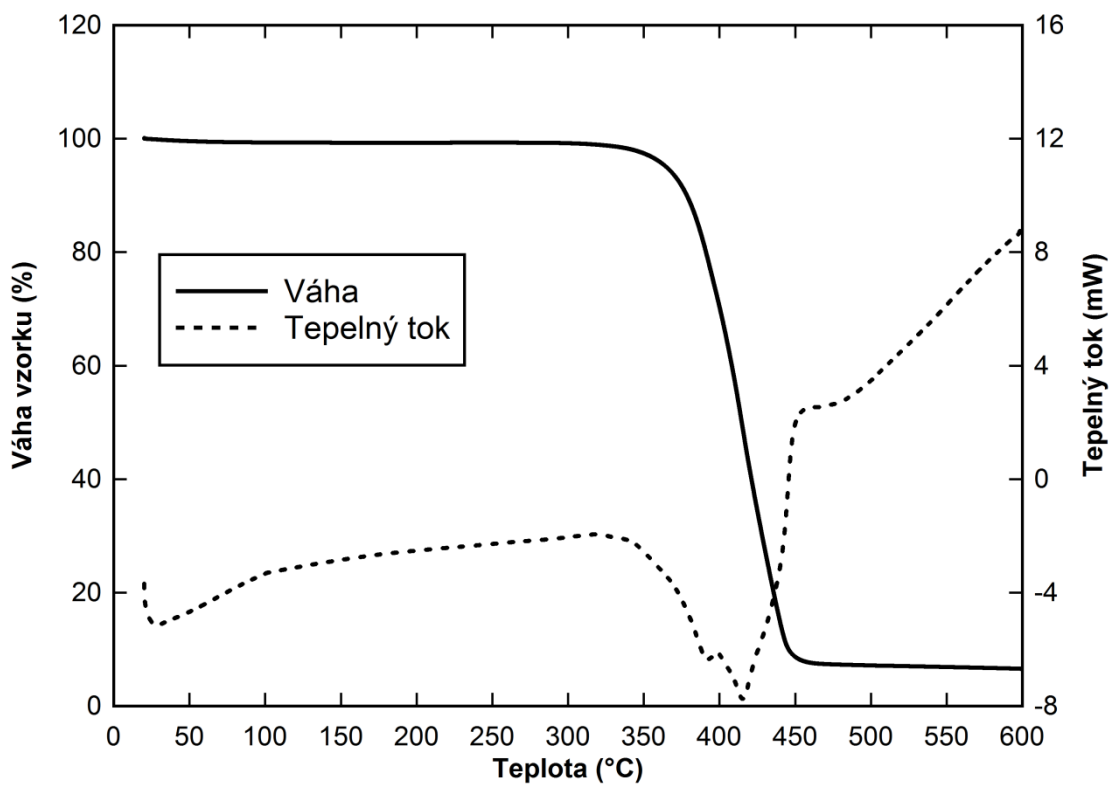
Obr. 76: TGA a DSC analýza pro [C₂mim][NTf₂]



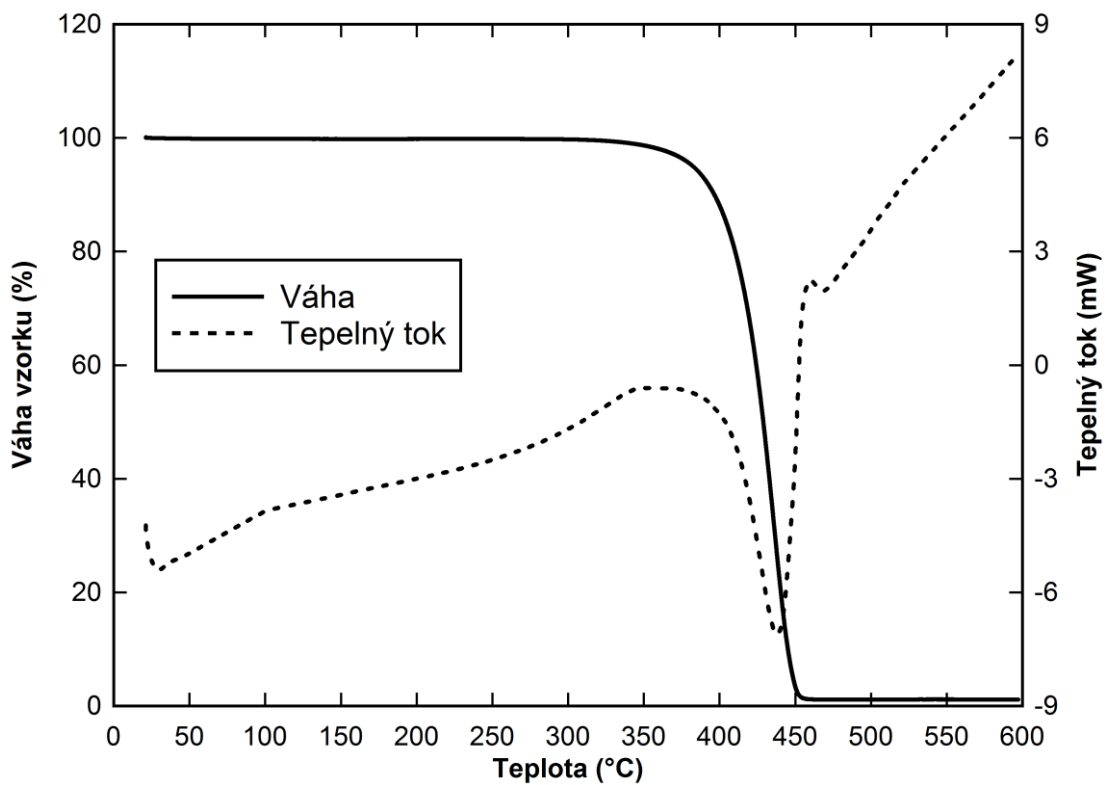
Obr. 77: TGA a DSC analýza pro [C₂mim][EtSO₄]



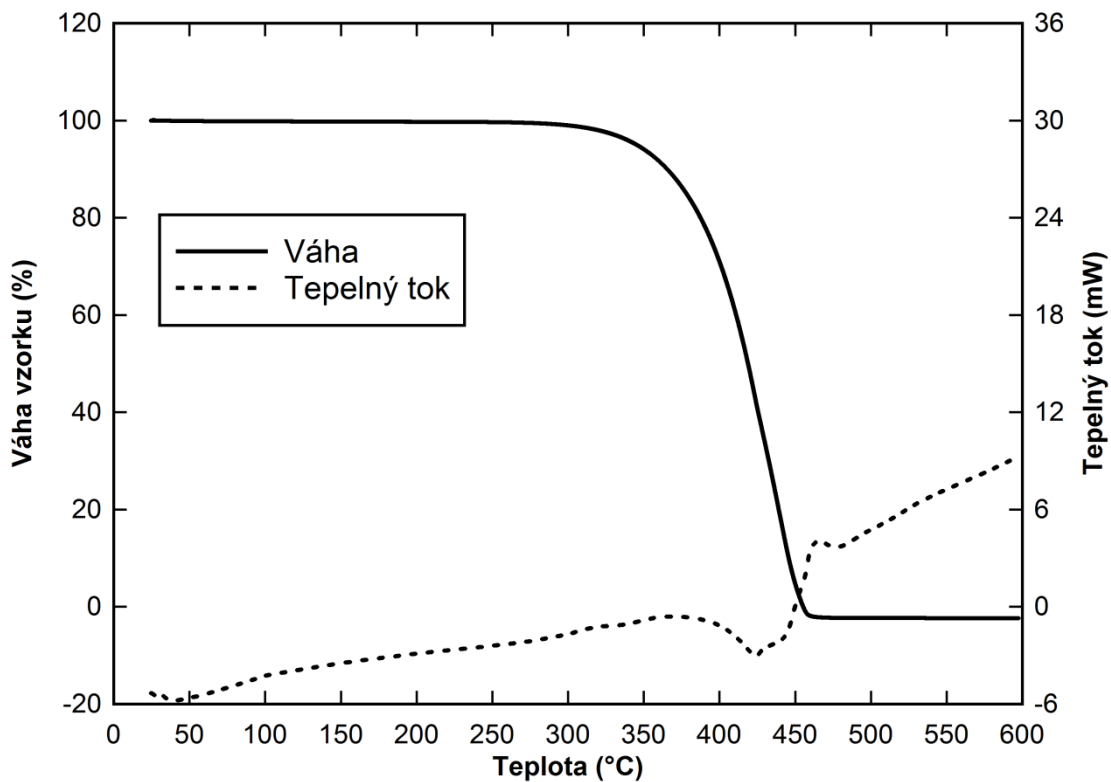
Obr. 78: TGA a DSC analýza pro $[C_2mim][HSO_4]$



Obr. 79: TGA a DSC analýza pro $[C_4mim][OTf]$



Obr. 80: TGA a DSC analýza pro $[C_4mpyrr][NFf_2]$

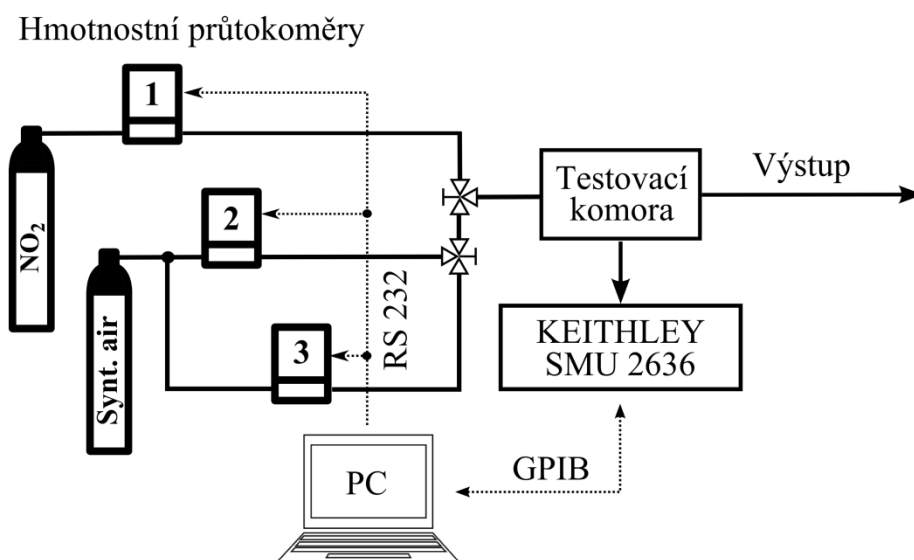


Obr. 81: TGA a DSC analýza pro $[C_6mim][NTf_2]$

PŘÍLOHA “C” – Popis zařízení pro testování elektrochemických senzorů

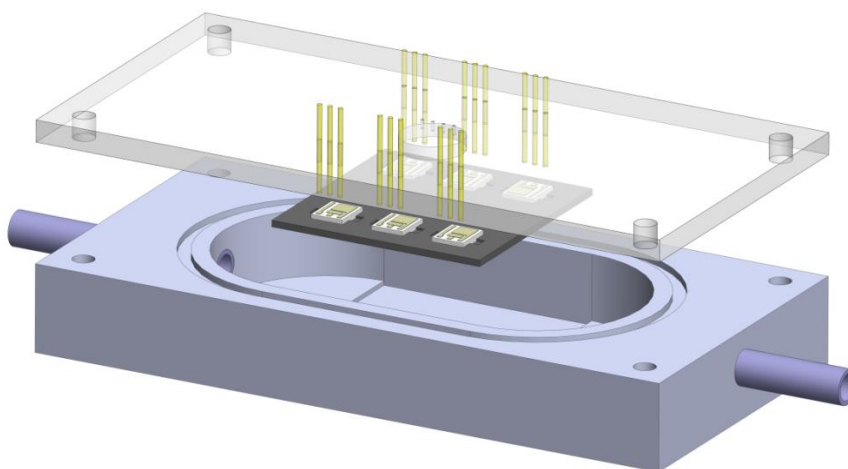
Zařízení pro provádění experimentů se skládalo z následujících součástí:

- 2 tlakové lahve (první lahev naplněna směsí plynného NO₂ a syntetického vzduchu o koncentraci 100 ppm, druhá naplněna syntetickým vzduchem)
- 3 hmotnostní průtokoměry
- testovací komora



Obr. 82: *Zařízení pro testování elektrochemických senzorů*

Jednotlivé koncentrace byly připravovány pomocí hmotnostních průtokoměrů Smart Track 100 Series (Sierra Instruments). Plynové potrubí bylo sestaveno z nerezové oceli, testovací komora byla vyrobena z teflonu.



Obr. 83: *Testovací komora pro elektrochemické senzory*

PŘÍLOHA „D“ – předběžný katalogový list 2. generace senzoru NO₂

BE3-4 je elektrochemický senzor určený pro detekci plynu NO₂. Jedná se o tříelektrový senzor s pracovní (WE), referenční (RE) a pomocnou elektrodou (CE). Motivy platinové referenční a pomocné elektrody byly vytvořeny „lift-off“ technologií na korundový substrát. Motiv pracovní elektrody je vytvořen až po depozici vrstvy polymerního elektrolytu z uhlíkových mikročástic. Pracovní elektroda je pro kontaktování vyvedena pomocí platinového sběrače vytvořeného při výrobě pomocné a referenční elektrody.



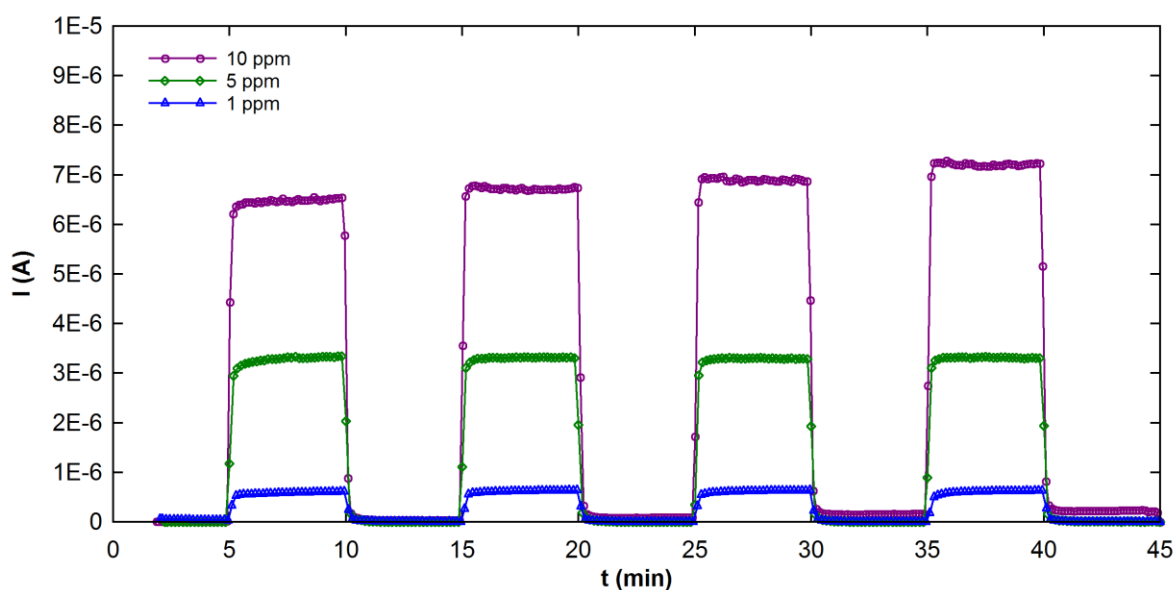
WE RE CE

Parametry senzoru¹:

| | |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Citlivost | 600 nA/ppm |
| Rozsah | 0-10 ppm |
| Dynamické parametry (t ₉₀ /t ₁₀) | 60 / 100 s |
| Rozlišení | 0,2 ppm |
| Pracovní předpětí | -500 mV vs. Pt referenční elektrodě |
| Teplotní rozsah | neověřen |
| Rozměry | 7,5 x 9 mm |
| Přívody | drátové (délka závisí na výsledném pouzdru) |
| Krycí membrána | Versapor R2000 (PALL CORPORATION) |
| Očekávaná životnost | 2 roky (neověřeno) |

¹ Uvedené parametry senzoru byly změřeny v laboratoři ZČU na experimentálních vzorcích. Výsledné parametry senzoru se mohou změnit v závislosti na úpravách a modifikacích jednotlivých materiálů, které jsou potřebné pro zavedení do hromadné výroby.

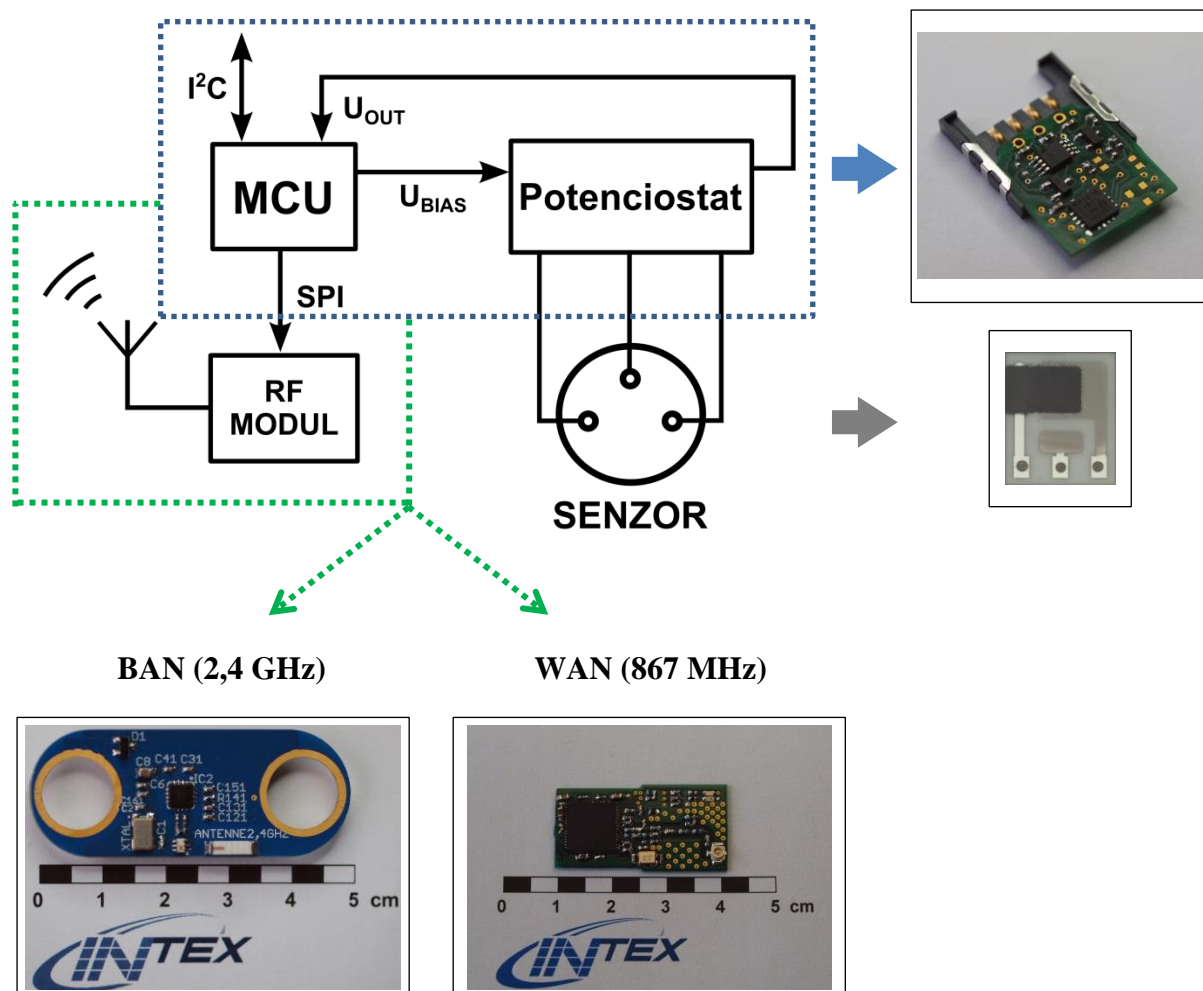
| | | |
|-------------------------|-------------------------|---------|
| <u>Podmínky měření:</u> | Teplota: | 22 °C |
| | Vlhkost: | 40 % |
| | Rychlost průtoku plynu: | 3 l/min |



Obr. 84: Kinetika sensorové odezvy pro koncentrace 1, 5 a 10 ppm NO₂

PŘÍLOHA „E“ – praktické aplikace senzoru NO₂

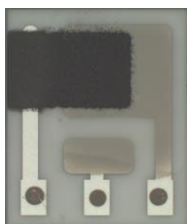
Senzor 2. generace byl navržen společně s potenciostatickým obvodem (schéma viz obr. 39) jako samostatná jednotka schopná komunikovat pomocí bezdrátového rozhraní na 2 frekvenčních rozsazích nebo I²C sběrnice.



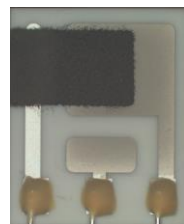
Obr. 85: Bezdrátové moduly BAN a WAN pro senzor NO₂

Potenciostatický obvod byl navržen v souladu s tzv. „SIM MODUL KONCEPTEM“. Jedná se o koncept, ve kterém je vyhodnocovací elektronika k danému senzoru včetně mikroprocesorové jednotky navržena ve velikosti SIM karty. Dodržení jednotné pinové topologie na desce plošného spoje umožní snadnou výměnu všech senzorů, které jsou v souladu s tímto konceptem navrženy. Podíl autora této práce na uvedených výstupech je následující: návrh hardwarového řešení potenciostatického obvodu, RF modulu BAN a WAN a návrh senzorového elementu. Softwarová část všech uvedených modulů byla tvořena ostatními členy řešitelského kolektivu, návrh finálního zapouzdření pro modul BAN zásahového obleku (viz obr. 69) byl vytvořen ve spolupráci s firmou Applycon s.r.o.

PŘÍLOHA „F“ – Výsledky 1. tištěné série NO₂ senzorů ve společnosti TESLA Blatná a.s.



Obr. 86: NO₂ senzor s tištěnými vrstvami



Obr. 87: NO₂ senzor s tištěnými vrstvami – varianta s drátovými kontakty

Parametry senzoru:

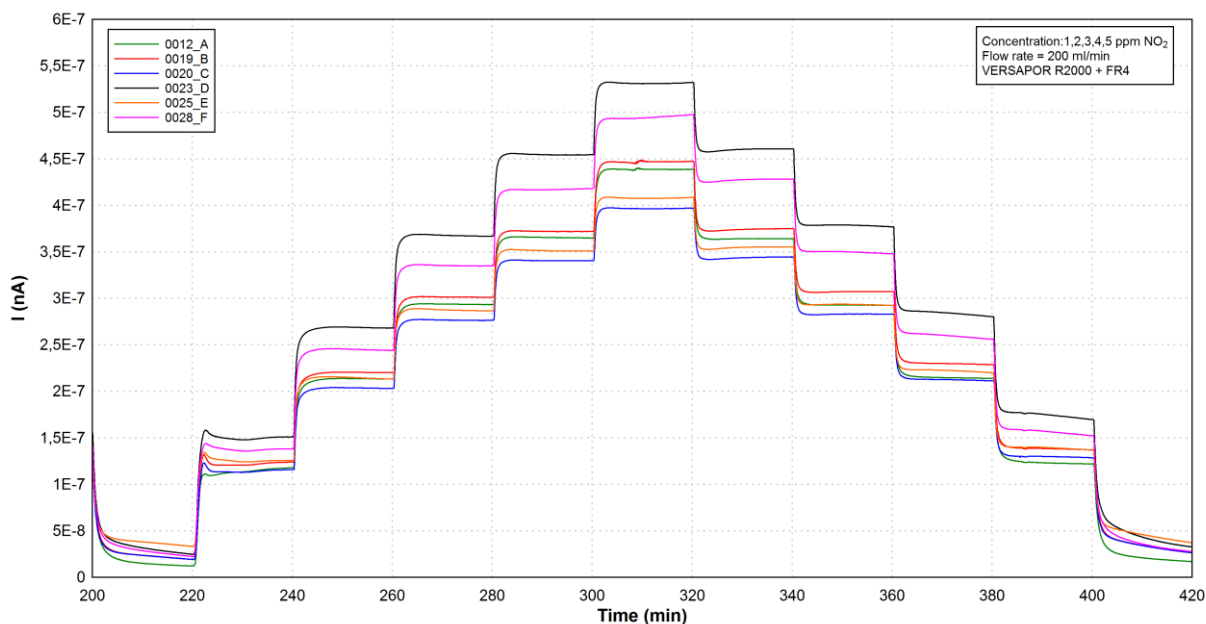
| | |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Citlivost ¹ | 75 - 100 nA/ppm |
| Rozsah ² | 0-5 ppm (max.10 ppm) |
| Dynamické parametry (t ₉₀ /t ₁₀) | 60 / 100 s |
| Rozlišení | 0,2 ppm |
| Pracovní předpětí | -500 mV vs. Pt referenční elektrodě |
| Teplotní rozsah ³ | 10 až 50 °C (0 až 100 °C) |
| Teplotní závislost (od 10 do 50 °C) | ~ 0,5 – 1 ppm/10°C |
| Vlhkostní závislost (od 10 do 90 %RH) | ~ do 1 ppm v rámci rozsahu 10 – 90 % RH |
| Hystereze ⁴ | 10 % |
| Chyba linearity ⁴ | 2 % |
| Rozměry | 7,5 x 9 mm |
| Prívody | drátové |
| Krycí membrána | Versapor R2000 (PALL CORPORATION) |
| Očekávaná životnosti | 2 roky (neověřeno) |

¹Rozmezí stanoveno ze šesti vybraných vzorků

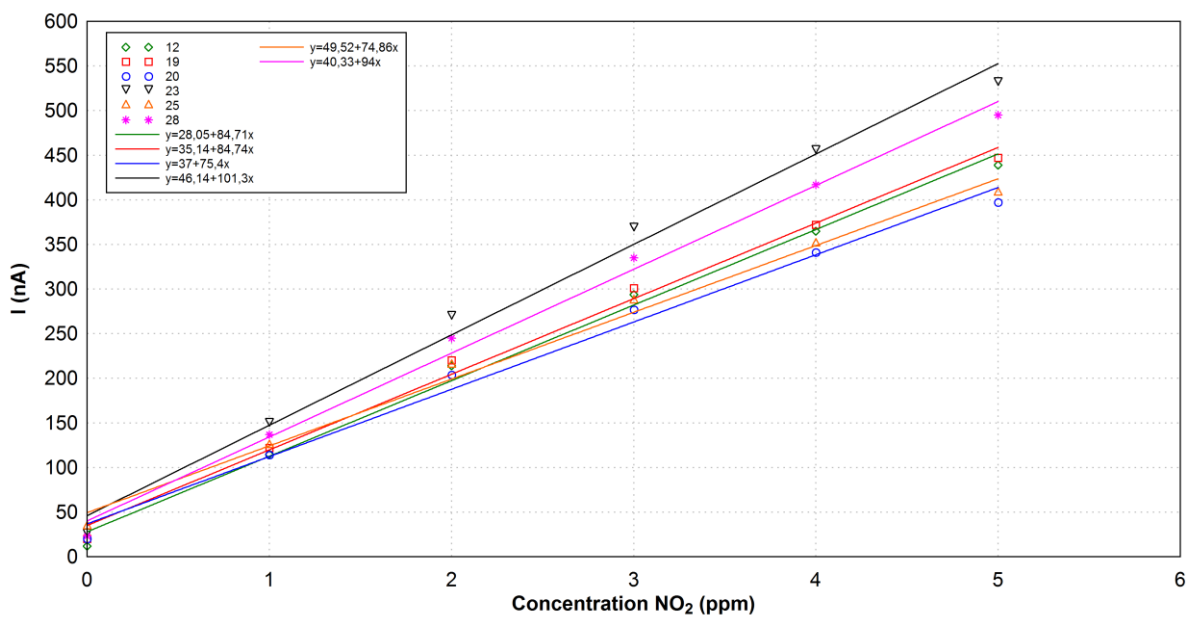
²Lineární závislost pouze do hodnoty 5 ppm NO₂

³Hodnoty v závorce nemají destruktivní účinky, ale nedoporučuje se senzor provozovat za těchto podmínek. Při teplotě nad 50°C dochází k částečné degradaci elektrolytu.

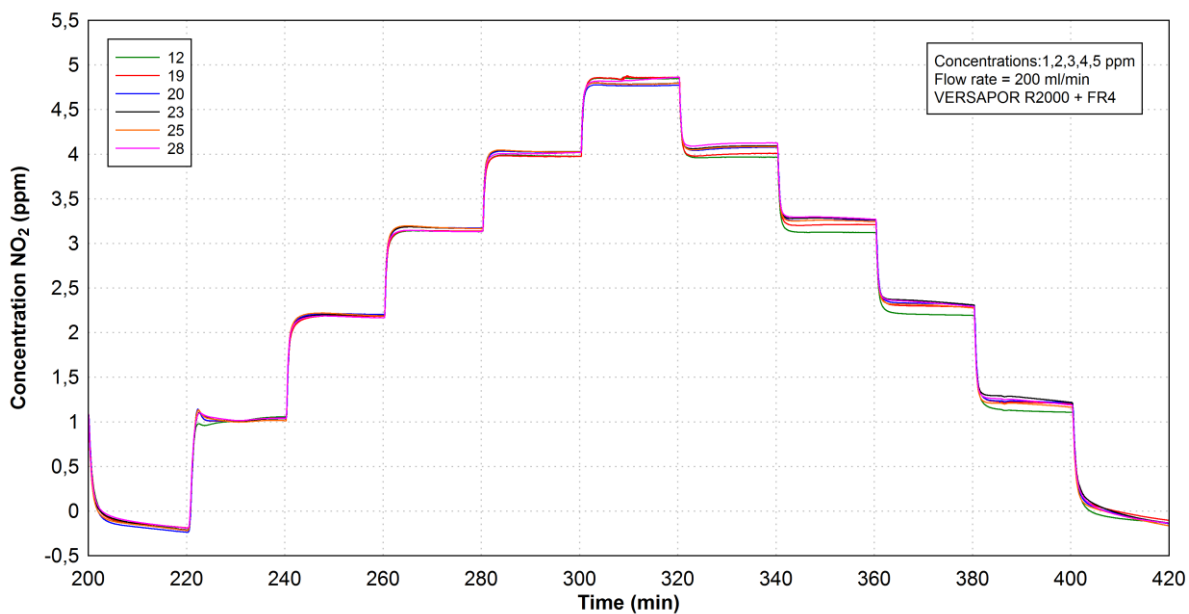
⁴Hodnota vztažena k horní hranici měřeného rozsahu (tj. 5 ppm NO₂)



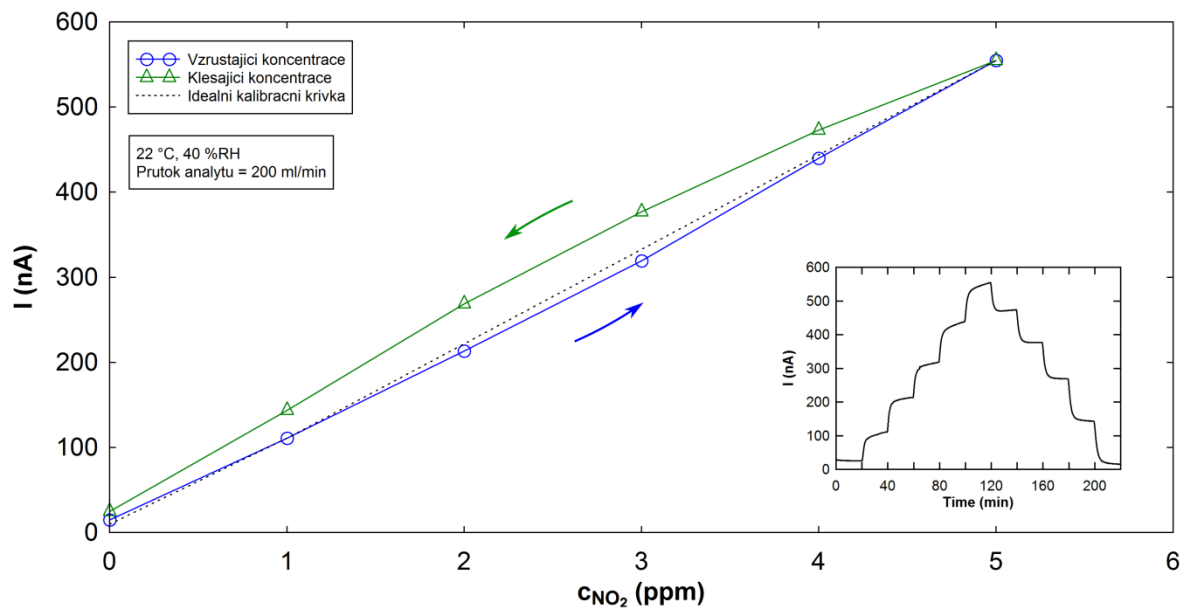
Obr. 88: Odezva na schodovitě vzrůstající a klesající koncentraci NO₂ (krok 1 ppm)



Obr. 89: Kalibrační křivky vybraných senzorů



Obr. 90: Odezvy senzorů korigované dle kalibračních křivek



Obr. 91: *Hystereze NO₂ senzoru*