

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

DISERTAČNÍ PRÁCE

**Tištěný senzor relativní vlhkosti
na bázi uhlíkových nanotrubic
pro aplikace v oblasti logistiky**



**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY
V PLZNI**

Disertační práce

k získání akademického titulu doktor v oboru

Elektronika

Ing. Karel Šíma

**Tištěný senzor relativní vlhkosti
na bázi uhlíkových nanotrubic
pro aplikace v oblasti logistiky**

Školitel: prof. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil jsem prameny, které cituji a uvádím v seznamu literatury. V předložené vědecké práci jsou použity obvyklé vědecké postupy.

V Plzni, 11.10.2022

.....
podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli profesoru Ing. Aleši Hamáčkovi, Ph.D. za cenné rady a vedení mého doktorského studia. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Štulíkovi, Ph.D. a Ing. Daniele Moravcové, Ph.D. za velmi cenné a důležité rady a podmínky z oblasti uhlíkových alotropů a z oblasti chemie a v neposlední řadě bych chtěl poděkovat profesoru Ing. Jaroslavovi Jerhotovi, CSc. za přínosné rady z oblasti vědecké činnosti.

Rovněž bych rád poděkoval kolegům z Katedry materiálů a technologií na Západočeské univerzitě v Plzni, kteří mi pomáhali a poskytovali cenné rady v průběhu mého studia.

Abstrakt

Tato práce se zaměřuje na vývoj senzorového elementu relativní vlhkosti na bázi uhlíkových alotropů pro využití v oblasti logistiky, konkrétně v oblasti chytrých obalových materiálů. Výsledkem práce je senzorový element relativní vlhkosti založený na bázi uhlíkových nanotrubic, které byly modifikované niklovým ftalocyaninem s funkčními skupinami SO_3Na . Vyvinutý senzorový element je realizovatelný tiskovými technologiemi. Senzor má relativní změnu odporu 180 % na rozsahu relativní vlhkosti 20 % až 80 %. Dále byl tento senzor integrován do vyvinutého hybridního tištěného senzorického štítku.

Klíčová slova

Chytré obaly, senzor, uhlíkové nanotrubic, relativní vlhkost, ftalocyanin.

Abstract

This work is focused on the development of a relative humidity sensor element based on carbon allotropes for use in logistics, especially in the field of smart packaging materials. The result of the work is the relative humidity sensor element based on carbon nanotubes that have been modified with nickel phthalocyanine with SO_3Na functional groups. The developed sensor can be fabricated by printing technologies. This sensor has a relative resistance change of 180 % over a relative humidity range of 20 % – 80 %. Furthermore, this sensor was integrated into the developed hybrid printed sensor label.

Keywords

Smart packaging, sensor, carbon nanotubes, relative humidity, phthalocyanine.

Přehled použitých zkratek

UV – ultra fialové (světlo)
RH – relativní vlhkost
CO₂ – oxid uhličitý
RHT – relativní vlhkost a teplota
USB – Universal Serial Bus
WiFi – bezdrátová síť
RF – Radio Frekvenční
Fe₂O₃ - oxid železitý
CNT –uhlíkové nanotrubičky
MWCNT – vícestěnné uhlíkové nanotrubičky
HEC – Hydroxyethyl Celulóza
ANSI - Americká standardizační organizace
NRC - National Research Council
FET - tranzistor řízený elektrickým polem
ISO - Mezinárodní organizace pro normalizaci
SWCNT – jedностěnné uhlíkové nanotrubičky
DWCNT – dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky
TWCNT – třístěnné uhlíkové nanotrubičky
CVD - chemická depozice par
FT-IR - infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
TGA - termogravimetrická analýza
HRP - avidin-peroxidázy
COOH – karboxylová skupina
CNT-COOH – uhlíkové nanotrubičky s funkčními karboxylovými skupinami
AJP – Aerosol Jet Print/Printing
CNC – počítačové numerické řízení
IDE – interdigitální elektrody
CAD – počítačem podporované projektování
CAM - počítačem podporovaná výroba
NMP - N-Methyl-2-pyrrolidone
IPA – Isopropylalkohol
PET – Polyethylentereftalát

RFID – Radio Frekvenční Identifikace

NFC – Near Field Communication

PCB – Printed Circuit Board – Deska tištěného spoje

UQFN - Ultra Thin Quad Flat Non-Leaded Package

BOM – Bill of Material

HW – hardware

ICM – integračně komparační metoda

SWD - Serial Wire Debug

VMMV - View Model, Model, View

csv – comma-separated values - hodnoty oddělené čárkami

json - JavaScript Object Notation - JavaScriptový objektový zápis

Obsah

1	ÚVOD.....	8
2	ANALÝZA SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ.....	11
2.1	POKROČILÉ A CHYTRÉ OBALOVÉ TECHNOLOGIE.....	11
2.2	TIŠTĚNÉ SENZORY VLHKOSTI A SENZORICKÉ ŠTÍTKY	14
	2.2.1 <i>Tištěné senzorické štítky</i>	14
	2.2.2 <i>Tisknutelné senzory</i>	17
2.3	SENZOR.....	18
	2.3.1 <i>Definice</i>	18
	2.3.2 <i>Klasifikace vlhkostních senzorů</i>	19
	2.3.3 <i>Parametry senzorů</i>	21
2.4	UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	25
	2.4.1 <i>Základní vlastnosti CNT</i>	27
	2.4.2 <i>Výroba</i>	30
	2.4.3 <i>Charakterizace uhlíkových alotropů</i>	32
	2.4.4 <i>Vliv nanočástic na zdraví člověka</i>	32
	2.4.5 <i>Funkcionalizace</i>	34
	2.4.6 <i>Funkcionalizace π-stackingem</i>	36
2.5	TISKOVÉ TECHNOLOGIE	37
	2.5.1 <i>Ink Jet</i>	38
	2.5.2 <i>Aerosol Jet Printing</i>	38
	2.5.3 <i>AirBrush coating</i>	39
	2.5.4 <i>Depozice sprejovacím ventilem</i>	40
3	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	41
4	METODY ŘEŠENÍ DISERTAČNÍ PRÁCE.....	42
4.1	STRUKTURA SENZOROVÉHO ELEMENTU	42
4.2	PŘÍPRAVA, ZPRACOVÁNÍ A DEPONOVÁNÍ FUNKČNÍCH MATERIÁLŮ	42
4.3	CHARAKTERIZACE VZORKŮ	44
4.4	CHARAKTERIZOVÁNÍ SENZOROVÉHO ELEMENTU	46
4.5	NÁVRH A REALIZACE DEMONSTRAČNÍHO ŠTÍTKU.....	47
5	HLAVNÍ DOSAŽENÉ VÝSLEDKY	48
5.1	SENZOROVÝ ELEMENT	48
	5.1.1 <i>Výběr látek pro funkcionalizaci CNT</i>	50
	5.1.2 <i>Příprava látek pro depozice</i>	52
	5.1.3 <i>Vyhodnocení odezvy vybraných látek</i>	53
	5.1.4 <i>Charakterizace vlastností zvoleného materiálu</i>	56
5.2	NÁVRH A REALIZACE SENZOROVÉHO ŠTÍTKU	67
	5.2.1 <i>Vize hybridního sensorového štítku</i>	67
	5.2.2 <i>Tištěné komponenty</i>	67
	5.2.3 <i>Jádro hybridního štítku</i>	74
	5.2.4 <i>Integrace sensorového elementu</i>	76
	5.2.5 <i>Výsledná podoba sensorového štítku</i>	77
	5.2.6 <i>Firmware chytrého štítku</i>	78

5.2.7 Mobilní aplikace pro vyčítání testovacího štítku.....	78
6 ZÁVĚR	79
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	81
PŘÍLOHY	91

1 Úvod

V současné době ve světových firmách rezonuje pojem Průmysl 4.0. Mnoho velkých a středních firem se snaží připravit na tuto pomalu nastupující novou „průmyslovou revoluci“.[1], [2] Pokud bychom chtěli maximálně zjednodušit definici Průmyslu 4.0, tak se jedná především o zvýšení zisku prostřednictvím spokojenosti koncového spotřebitele, minimalizací nákladů prostřednictvím rozsáhlé integrace pokročilé automatizace a kyber-fyzikálních systémů. Se spokojeností koncového spotřebitele souvisí velmi důležitý prvek Průmyslu 4.0 a tou je variabilní výroba výrobků dle přání zákazníka, která je přímo realizována ve výrobním procesu produktu.[2] Aby bylo možné integrovat v průmyslových společnostech koncept Průmyslu 4.0, bude postupně docházet v mnoha procesech k markantním změnám. Půjde nejen o nasazování nových technologií, ale také o vývoj technologií, které nyní nejsou k dispozici nebo existují pouze na patentních listinách.[3]

Jedním z klíčových procesů Průmyslu 4.0 je logistika. V budoucnu bude velmi důležité, aby logistické procesy byly co nejlépe nastaveny, měřeny a velmi přísně kontrolovány. [4] Logistika je jedním z intenzivně sledovaných procesů již nyní. Jde především o dodržování některých přepravních parametrů. [5] Sledování přepravních parametrů ve vizi průmyslu 4.0 bude všude přítomné. [4] Jednou z možností, jak sledovat důležité parametry jsou pokročilé a chytré obalové materiály. Můžeme podotknout, že chytré obalové materiály jsou vývojovým stupněm pokročilých obalových materiálů.

Jako pokročilé obalové materiály můžeme označit prvky pro ochranu produktů během transportů a hlídání parametrů přepravy pomocí různých jednorázových indikátorů specifických transportních podmínek. Chytré obalové materiály na druhé straně dokážou vyhodnocovat a analyzovat například prostředí během transportu. Na konci logistického řetězce je možné změřená a zanalyzovaná data předat do informačních systémů všech zainteresovaných stran, kde se stanou jedním z mnoha zdrojů informací o logistickém řetězci a jeho problémech. Další důležitou funkcí je samozřejmě indikace a předání informací například o překročení limitních hodnot jako je úroveň, čas a doba překročení. Tyto cenné informace mohou být velmi důležité pro rozhodnutí o vložení dodaného zboží do dalšího procesu nebo o likvidaci z důvodu snížení kvality či poškození zboží vlivem překročení limitních hodnot.

Samozřejmě kromě přidané hodnoty z pohledu měření a vyhodnocování procesů je také důležitá ekologičnost chytrých obalových technologií, čímž vzniká velký tlak na recyklovatelnost či přímo ekologicky přívětivou rozložitelnost použitých materiálů. [6] Tento trend umožňuje rozvíjet mnoho nových odvětví jako je tištěná elektronika, textilní elektrotechnika, organická elektronika a mnoho dalších. V oblasti pokročilých a chytrých obalových řešení jsou zmíněná nová odvětví rychle rozvíjena a využívána pro zcela nové aplikace. Například textilní elektronika může poskytnout možnost využívat chytrý e-textilní obalový materiál k ochraně muzejních exponátů. Příkladem potenciální aplikace vyhřívaných textilií může být udržování konstantní teploty exponátu během skladování či transportu. V případě tištěné elektroniky lze pomocí tištěných vodivých motivů, depozice senzitivních vrstev, speciálních osazovacích a kontaktovacích technologií realizovat produkty za nízké výrobní náklady ve velkém množství. Za ultimátní vizi by šlo označit stav, kdy každý produkt je vybaven chytrým štítkem/etiketou, který je tenký, laciný a ekologický. Takový výrobek bude mít přidanou hodnotu v podobě informací a dat, které změřil nebo v podobě informací, které má uložené. Tyto informace lze využívat ke zlepšení různých procesů, ať firemních tak i osobních. Například v ultimátní vizi by kelímek jogurtu vybavený chytrou etiketou v rámci interakce s ledničkou zajistil sledování množství potravin (počet kusů jogurtů v lednici), a lednice by zajistila připsání jogurtu na nákupní seznam nebo dokonce objednala jogurt u online supermarketu s dovozem. Zároveň by etiketa byla schopna sledovat například dodatečné „zrání“ jogurtu nebo biologické procesy indikující případnou zkázu jogurtu. Pomocí této funkce by bylo možné odstranit obecně nastavenou expiraci produktů, a tím snížit plýtvání s potravinami. K této ultimátní vizi chytrých etiket ještě bude zapotřebí mnoho nového vynalézt a vyvinout. Bude se jednat o vývoj a nalezení nových materiálů a také nových technologií.

Pokud se podíváme na potenciální ekologičnost tištěné elektroniky, již nyní lze využívat ekologické či ekologicky přívětivé materiály. [7] Příkladem mohou být recyklovatelné plasty a bioplasty, využitelné například jako substráty pro tištěnou a strukturální elektroniku, které lze rozložit klasickými nebo specifickými kompostujícími procesy. [8] Tyto nebo podobné materiály budou ve vizi Průmyslu 4.0 velmi důležité, jelikož trend ekologických požadavků již nevychází pouze z názorů ekologických nadšenců a aktivistů, ale i od uvědomělých spotřebitelů. [6] Nárůst běžných spotřebitelů uvažujících ekologicky sice není skokový, ale má dlouhodobý růstový trend. [9] Tento trend následně ovlivňuje další spotřebitele a firmy, které si chtějí vypěstovat a udržet pověst udržitelné a společensky odpovědné firmy. Potenciální ekologičnost a rozvoj ekologicky přívětivých

materiálů v oblasti tištěné elektroniky vytváří velké zvýhodnění oproti konvenčně vyráběným elektronickým systémům.

S těmito všemi trendy souvisí i výběr technologií a materiálů budoucího vývoje výše zmíněných “chytrých obalových” materiálů. V dnešní době jsou velmi nadějně například uhlíkové nanomateriály, které nacházejí uplatnění v moderních inkoustech pro tištěnou elektroniku, pro senzorické vrstvy a moderní kompozitní materiály.

Z pohledu vize ekologicky přívětivého chytrého obalu by bylo ideální, aby byl vytvořen z materiálu, který buď zcela za běžných, nebo za specifických podmínek je možné rozložit na přírodně odbouratelné složky. Příkladem může být například využití papíru (celulózy) či plastů založených na kyselině polymléčné jakožto substrátu pro vodivé propojení, které bude realizováno například vodivým inkoustem na bázi uhlíku či uhlíkových nanostruktur, a kde bude senzitivní vrstva na bázi funkcionalizovaných/modifikovaných uhlíkových nanostruktur. Po dosažení tohoto milníku bude možné vytvořit obalový materiál, vybavený senzorickými prvky a propojovacími strukturami, které budou ekologicky odbouratelné a budou méně zatěžovat ekosystémy naší planety. Následujícími kroky vědy budoucnosti, pak bude nahrazení elektronických součástí a zdrojů energie variantami šetrnějšími k životnímu prostředí.

Jak je patrné, implementace chytrých obalových materiálů ve vizi Průmyslu 4.0 bude čelit řadě komplikovaných výzev. Jednou z ní je již zmíněná realizace ekologicky přijatelných chytrých obalových materiálů a etiket. V dnešní době není možné realizovat zcela ekologickou chytrou etiketu. Je ale možné se k této vizi posunout a učinit další krok. Krokem, který je cílem této práce, je realizace senzorového elementu relativní vlhkosti na bázi uhlíkových nanotrubic, který bude možné tisknout tiskovými technologiemi a bude integrovatelný do koncepce chytrého štítku – tedy chytré etikety.

2 Analýza současného stavu poznání

2.1 Pokročilé a chytré obalové technologie

Jako pokročilé a chytré obalové technologie lze označit ty obalové produkty a technologie, které využívají moderní přístupy pro hlídání kvality v rámci celého logistického řetězce. Logistický řetězec si zjednodušeně můžeme představit jako manipulaci, přepravu a skladování výrobků či materiálů. [4], [5] Podobný logistický řetězec nalezneme prakticky v každém odvětví. Cílem chytrých obalových technologií je zaručit kvalitu produktů, toho lze dosáhnout hlídáním stanovených postupů, například manipulace a dodržení různých parametrů během skladování a přepravy. [4] Dále je často požadováno uchování digitálních informací o zboží uvnitř obalové technologie, či možnost přesné identifikace daného zboží, toho lze dosáhnout různými metodami. [10] Jako další příklad logistického řetězce lze uvést přepravu léčiv. Například během přepravy vybraných perorálních léků, intravenózních léčiv a vakcín nesmí být překročena určitá teplota. Teplotu je tedy nutné hlídat během celého logistického řetězce. Příkladem selhání logistického řetězce v tomto odvětví může být například překládka zboží mezi kamiony, kdy dojde k vyložení na venkovní skladovací plochu, která je vystavena slunečnímu svitu. Sluneční svit způsobí ohřev vnějších obalových materiálů, a to způsobí postupný ohřev zboží. Pokud dojde k překročení určité teploty, léčivé výrobky mohou být například méně účinné či dokonce toxické, jelikož může dojít ke změně materiálového složení, která vznikne na základě chemických dějů vyvolaných zvýšenou teplotou. [11] Dalším příkladem je dodržení požadované vlhkosti a teploty během dálkového transportu ovoce a zeleniny. Vlivem nesprávné vlhkosti může docházet k rozvoji plísní a zahnívání tohoto zboží. Vlivem vyšší teploty, než je stanovena, může například docházet k urychlenému dozrávání během transportu, a tím dochází ke kratší době spotřeby/prodejnosti. [12] Neméně zajímavým příkladem je logistika historických a uměleckých děl. Během transportu významných děl, jako je například Slovácká Epopej, či jiné obrazy, je důležitá nejen bezpečnost z pohledu zajištění proti krádeži, ale také stabilní teplota, vzdušná vlhkost a případná ochrana proti UV záření. Vyjma zmíněných parametrů u zboží je dále velmi často sledována orientace zásilky, detekce nárazů či pádů a také správná manipulace. [13], [14]

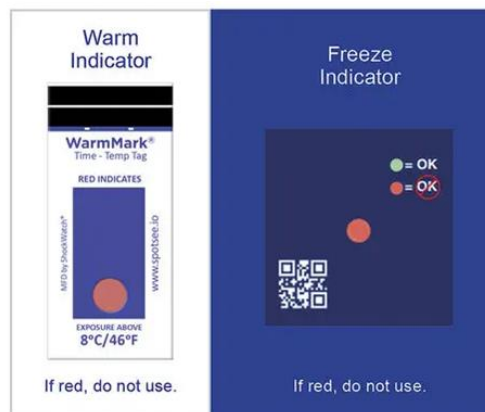
Výše zmíněné parametry je možné sledovat několika způsoby: mechanicky, chemicky, elektronicky či elektro-chemicky. Příkladem z oblasti mechanické indikace jsou indikátory správné orientace transportu, tím jsou například „přesýpací indikátory“. Příklad „přesýpacího indikátoru“ je zobrazen na obrázku *Obr. 1*. [15]



Obr. 1 Indikátor orientace během transportu (převzato z [15])

Cena takového indikátoru je přibližně do 2 USD za kus. Princip je jednoduchý, pokud dojde k překročení hranice naklonění, dojde k jednosměrnému, částečnému či celkovému přesypání sypké látky z jedné části indikátoru do druhé. Tento typ indikátoru je použitelný pouze jednou. Je totiž většinou opatřen adhezivním přípravkem, který znemožňuje sejmutí neaktivovaného indikátoru a jeho znovu použití. [15]

Příkladem chemických indikátorů je například nalepovací indikátor, který mění barvu při vystavení vyšší teplotě, než je stanovená limitní hodnota či limitní rozsah. Samozřejmě změna barvy je pouze jednorázová, bez možnosti změny indikace zpět. Příklad takového indikátoru je zobrazen na obrázku Obr. 2. [16]



Obr. 2 Indikátor překročení limitů teploty (převzato z [16])

Obrázek reprezentuje nalepovací indikátor, který indikuje překročení teploty. V tomto případě se jedná o změnu barvy při nižší teplotě, než jsou 2 °C a při vyšší teplotě než 8 °C. Cena za jeden kus je cca 5 USD. Stejně jako u mechanických indikátorů je tento typ indikátorů použitelný pouze jednou. [16]

Z elektronických systémů lze uvést nejrůznější „dataloggery“ – záznamníky průběhu sledovaných veličin. Tyto systémy jsou často velmi rozměrné a hůře se vkládají mezi běžně

zabalené zboží v kartonových krabicích. Ukázka takového systému je na obrázku *Obr. 3*. [17], [18]



Obr. 3 Univerzální datalogger – A, RHT USB datalogger – B (převzato z [17], [18])

Výrobek A na obrázku *Obr. 3* je univerzální datalogger, ke kterému lze připojit například teplotní senzor, vlhkostní senzor (RH), senzor oxidu uhličitého (CO₂) senzor či tlakový (diferenční tlakový). Tento datalogger umožňuje, pokud to zákazník vyžaduje, i odesílání průběžných dat přes WiFi či mobilní síť. Výrobek B na obrázku *Obr. 3* je vlhkostně teplotní datalogger, který pouze zaznamenává hodnoty, a pro vyhodnocení je nutné jej připojit do počítače a vyhodnotit dodávaným softwarem. Běžná cena těchto zařízení je mezi 65 až 500 USD. Cena závisí na provedení, komunikačních rozhraních, počtu měřených veličin, a zda je zařízení pouze kalibrováno nebo dokonce i ověřeno. [17], [18]

Poměrně mladou částí elektronických systémů pro chytré obalové materiály jsou tištěné elektronické systémy využívající různé senzory. V dnešní době jsou nejvíce zkoumány planární senzory, které je možné realizovat různými tiskovými technologiemi. Tyto senzorové elementy jsou tenké a velmi často jsou i flexibilní. Výhodou je pak možnost realizovat zaznamenávací systémy ve formě samolepky či „karty“, která je tlustá pouze několik milimetrů. Takovýto systém a je možné nalepit například do vnitřní části obalového materiálu či vložit jej mezi zboží.

Rozvoj podobných moderních technologií pro chytré obaly, tzv. „smart packaging“ je v současné době velmi rozsáhlý. Většina výrobců chce dodávat své produkty v co nejvyšší kvalitě a chce zároveň mít kontrolu, zda dopravní společnost nebo sklady dodržují stanovené podmínky ve smlouvách. V konceptu Průmyslu 4.0 budou mít chytré obalové technologie důležitou roli v kontrole a měření parametrů logistických procesů. Tyto technologie budou v budoucnu pomáhat s optimalizací procesů a se snižováním nákladů.¹

¹ Orientační ceny uváděné v této kapitole jsou vztažené a ověřené ke dni 30. 8. 2022, ceny byly ověřeny na několika internetových obchodech.

2.2 Tištěné senzory vlhkosti a senzorické štítky

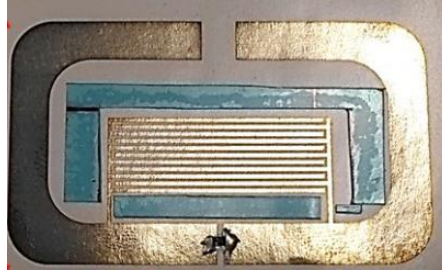
2.2.1 Tištěné senzorické štítky

Vize tištěných senzorických štítků je cílem mnoha výzkumníků. Během poslední dekády, po celém světě, vznikají projekty a granty na rozvoj, vývoj a realizaci podobných systémů. Jednou z hlavních překážek realizace kompletně tištěného štítku jsou nedostatečné technologické a materiální zdroje. V oblasti tištěných senzorických štítků je totiž ideálně zapotřebí co nejjednodušeji nakontaktovat čipy s extrémně jemným motivem na motivy realizované vodivými inkousty. Toto je jednou z mnoha technologických výzev. Částečným řešením je realizace hybridní tištěné elektroniky. Tato vize vychází z osvědčené konvenční montáže součástek na flexibilní substrát. Vizi je realizovat, pro tištěný hybridní produkt, konvenční flexibilní desku plošného spoje osazenou konvenční technologií a tu následně kontaktovat na substrát s tištěnými motivy a elementy. Mnohá odborná literatura popisuje snahy dosáhnout plně tištěného senzorického štítku i přes materiálové a technologické překážky. Vznikají pak aktivní senzorické systémy, které sice jsou tištěné, ale svojí složitostí a výrobní náročností je nebude možné realizovat hromadnou průmyslovou výrobu. Dalším úskalím těchto aktivních senzorických systémů je omezená kapacita bateriového napájení. Velmi nízká kapacita tenkých foliových baterií udává směr k systémům s extrémně nízkou spotřebou. Spotřebu je možné minimalizovat například omezením počtu napájených komponent. Pokud například je využit sensorový element, který je možný měřit stejnosměrným signálem, tak výrazně snížíme energetickou náročnost z pohledu potřebných vyhodnocovacích obvodů (například ve srovnání s vyhodnocování impedančních senzorů), tak i menším počtem spuštěných interních bloků mikroprocesoru potřebných k měření.

Existuje také možnost kompletního odstranění elektroniky a energetických zdrojů ze štítku, čímž vznikají pasivní senzorické štítky, které komplikují případný logistický proces tím, že potřebují velké snímací brány nebo integraci čtecích zařízení přímo do transportních boxů či dopravních prostředků. Pro možnost realizace aktivních systémů, které jsou jednodušší pro využití v logistických procesech, nabízí hybridní elektronika vysoký potenciál využití. Níže jsou uvedeny tři výsledky současných projektů z oblasti tištěných senzorických štítků zaměřujících se na RH.

Prvním příkladem výzkumu v oblasti chytrých štítků jsou výsledky týmu z francouzského Ústavu elektroniky a systémů z města Montpellier, které byly publikovány v roce 2018 v článku o senzorickém pasivním štítku pro snímání relativní vlhkosti. Hlavní výhodou tohoto typu řešení je plně tištěná podoba. Nevýhodou tohoto řešení je měření

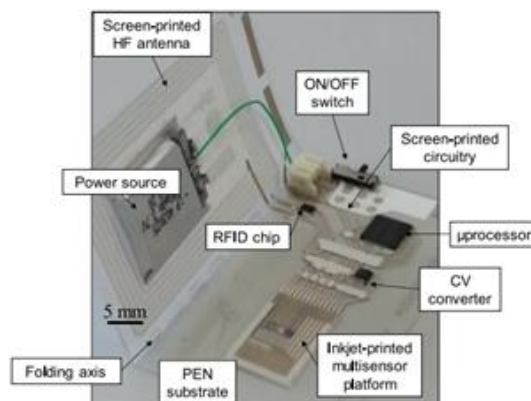
vlhkosti pouze v přítomnosti radiofrekvenčního (RF) pole. Toho lze dosáhnout například při ručním přiložení čtečky, průchodem RF bránou nebo trvalým umístěním u RF čtečky. Tento senzorický štítek využívá změnu rezonanční frekvence vlivem adsorpce vlhkosti do senzorického materiálu. Podoba tohoto štítku je vyobrazena na obrázku *Obr. 4*. [19]



Obr. 4 Pasivní senzorický štítek (převzato z [19])

Tento typ štítků je vhodný pro zjištění aktuální vlhkosti nebo vlhkosti při cílených kontrolách. Pro řadu aplikací to může být dostačující, ale pro potřeby logistických řetězců ve vizi Průmyslu 4.0 již tento přístup dostačující být nemusí. [19]

Dalším příkladem je výsledek projektu FlexSmell. Tento výsledek byl publikovaný v roce 2016 a vznikl díky výzkumníkům z Belgie. V tomto projektu byl vytyčen komplexní a náročný cíl, kterým je realizace celého senzorického štítku pomocí tiskových technologií. Nejkritičtější místem pro tyto realizace je technologie osazení součástek na tištěný motiv. Především velkým problémem jsou součástky s velmi jemnou roztečí kontaktních ploch. Výsledek snažení belgických kolegů je zobrazen na obrázku *Obr. 5*. [20]

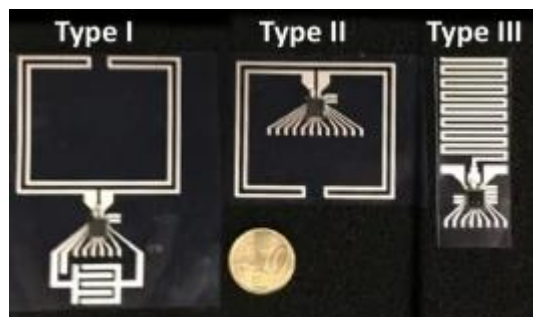


Obr. 5 Senzorický štítek (převzato z [20])

Z obrázku je patrné, že se v ose Z jedná o poměrně rozměrné experimentální provedení. Dále je patrné, že díky velkému množství kontaktních spojů součástek s tištěným motivem bude problematická spolehlivost při případném ohybovém namáhání. V článku není zmíněno, jak bylo dosaženo kontaktů, ale dá se předpokládat, že byla využita blíže

nespecifikovaná forma vodivého lepení. Vodivé lepení je ale i v současné době stále velkou výzvou. Pomocí vodivého lepení je obtížné realizovat mechanicky a elektricky kvalitní spoje, které by z pohledu mechaniky byly pevné, houževnaté ale i flexibilní, a to především z hlediska dlouhodobé stability. Dále je z článku patrné, že výrobní proces kombinuje příliš mnoho technologických procesů a kroků. Například jen pro senzorickou platformu je nutné využití více technologií (depozici inkoustu na InkJet tiskárně, pokovení niklem, pokovení zlatem a fotolitografie). Takto složitý produkční proces by byl v reálné výrobě velmi nákladný. Výhodou tohoto řešení je ale autonomnost díky akumulátorovému napájení. [20]

Neméně zajímavý výsledek byl publikován v roce 2020 v článku o pasivním štítku využívající jednočipové řešení s IDE elektrodou od výzkumníků z Berkley Wireless Research Center. [21]



Obr. 6 Pasivní senzorický štítek (převzato z [21])

Jak je patrné z obrázku *Obr. 6*, jedná se prakticky o podobné řešení, které bylo vyvíjeno mnou v rámci diplomové práce. [22] Výzkumníci z Berkley využili čip od rakouské společnosti AMS. Tato společnost se zabývá vývojem vlastních jednoúčelových integrovaných obvodů. Bohužel společnost AMS opětovně po velmi krátké době ukončuje své produkty. Stejně tomu bylo s čipy, které jsem využíval v rámci své diplomové práce [22], tehdy se jednalo o čipy SL13A a AS39513. Výzkumníci z Berkley využívali SL900A, který je v současné době také ukončen bez náhrady. V současné době se bohužel na trhu nevyskytuje podobné řešení. Tudiž potenciál průmyslové výroby takto navrženého senzorického štítku je prakticky nulový. [21]

Na základě prostudování různých článků je patrné, že se touto problematikou tištěných štítků dlouhodobě zabírají výzkumné týmy po celém světě. Lze nalézt i mnoho patentovaných technologií pro radiofrekvenčně napájené senzorické systémy. [23]–[30] U senzorického štítku je pro integraci v oblasti Průmyslu 4.0 důležité, aby bylo možné v co největší míře realizovat motivy levnými tiskovými technologiemi a také jednoduše

a lacině je osadit integrovanými obvody. Bohužel reálně použitelný hybridní či plně tištěný chytrý aktivní sensorický štítek, který by byl realizovatelný průmyslově ve velkých objemech, stále chybí.

2.2.2 Tisknutelné senzory

Oblast tisknutelných senzorů je velmi široká. Bylo dosaženo mnoho vědeckých milníků, jako je tištěný tenzometrický senzor, tištěný kapacitní senzor tlaku, senzory teplot, vlhkosti a přítomností plynů. Společným charakteristickým rysem tisknutelných senzorů je jejich planarita. Tisknutelné či tištěné senzory, tak jak bylo zmíněno v úvodu, úzce korelují s trendem chytrých obalových materiálů. Tištěné senzory totiž jsou planární, často je možné je realizovat na flexibilních substrátech, což umožňuje umístění senzoru či celého flexibilního systému na válcovité předměty a obaly. Jak vyplývá z textu výše, pro logistické řetězce v oblasti sledování parametrů prostředí jsou elementární sledované parametry teplota a vlhkost. V současné době je možné realizovat teplotní senzory mnoha technologiemi, existují i termistory založené na biopolymerech. V oblasti tištěné sensoriky senzorů vlhkosti je výzkum také rozsáhlý, ale vzhledem ke komplikovanějším principům detekce je výzkum pomalejší. Současné trendy v oblasti výzkumu tisknutelných senzorů relativní vlhkosti je využívání polymerních materiálů, které fungují na elektrochemických principech, na bázi kovových a uhlíkových nanočástic, případně na kompozitních materiálech obsahující nanočástice. [31]–[41]

Jedním z příkladů současných výzkumů v oblasti senzorů RH, je sensorový element vyvíjený týmem z národní univerzity Jeju v Koreji. Tento sensorový element je založen na Fe_2O_3 a jedná se o kapacitní senzor. Článek v *Sensors and Actuators A* z roku 2020 uvádí, že relativní změna odezvy mezi 30 % až 80 % RH je 178 %. Podobná odezva je uváděna i pro odporovou odezvu. V článku je také uváděna reakční doba v jednotkách sekund. Tento element však v článku integrovali do systémů se střídavým měřením. Z článku také není jasné, zda je možné měřit element dlouhodobě stejným směrným signálem a jak byla měřena odporová odezva. [42]

Dalším zajímavým výsledkem nedávného výzkumu je plně tištěný senzor na bázi kompozitu grafenu a methylčerveně. Tento element byl také vyvinut na národní univerzitě Jeju v Koreji, ale jiným týmem než výše zmíněný element, a byl publikován v roce 2016. Tento prvek reaguje změnou odporu a kapacity. Relativní změna odporu na rozsahu 20 % až 80 % RH je 96 % a změna kapacity na stejném rozsahu je neuvěřitelných 2 869 500 %.

V práci také není zmíněno, zda je element možné měřit dlouhodobě stejnosměrným signálem. Presentované výsledky jsou ale velmi zajímavé. [43]

Dalším zajímavým výsledkem je senzor založený na více stěnných uhlíkových nanotrubicích (MWCNT) kombinovaných s hydroxyethyl celulózu (HEC). Na tomto elementu pracoval tým ze Západní Michiganské Univerzity v roce 2019. Výsledky, které prezentovali, uvádí relativní odezvu odporu na rozsahu 20 % až 80 % RH, která je rovna 290 %. Výzkum bohužel opět neuvádí, zda je tento element měřitelný stejnosměrným signálem a zda při měření RLC metrem byla sledována také kapacita, či fázový úhel impedance, a jak se případně měnily tyto parametry. [44]

Ze zmíněných výzkumů je patrné, že se výzkumníci dlouhodobě snaží vytvořit elementy a zaznamenávají úspěchy v oblasti zlepšování relativní odezvy a citlivosti. Většina měření je prováděna pomocí RLC metrů, které měří prvky střídavě. Často u podobných výzkumů chybí informace, zda je element měřitelný stejnosměrným signálem a zda při měření stejnosměrným signálem nedochází k degradaci senzorických vlastností. Kromě zmíněných výzkumů se i další výzkumníci a výzkumné projekty zaměřují na výzkum senzitivních materiálů pro detekci relativní vzdušné vlhkosti. U materiálů vykazující rezistivní odezvu je často publikována senzitivita v řádech desítek procent, u materiálů s kapacitní odezvou jsou to pak stovky a vyšší hodnoty. Bohužel kapacitní charakter a s ním spojené střídavé měření nemusí být vhodné pro všechny typy aplikací.

2.3 Senzor

Jak vyplývá z výše uvedených textů, důležitou součástí současných i budoucích pokročilých a chytrých obalových technologií jsou senzory. V níže uvedených kapitolách je uvedena definice, klasifikace a parametry senzorů.

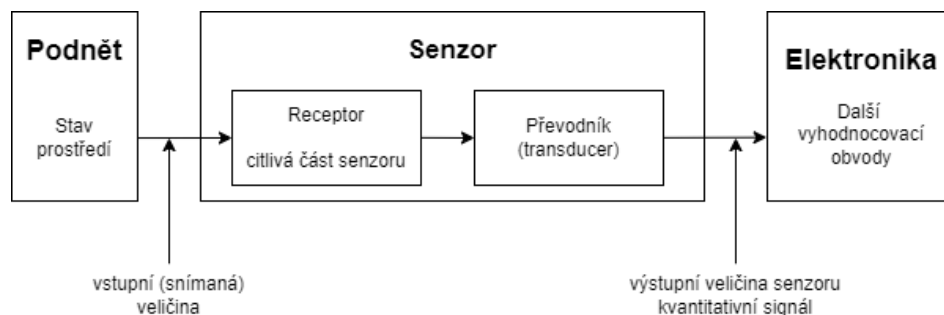
2.3.1 Definice

Termín senzor má více definic a je těžké říct, která je ta „správnější“. Definice jsou si ale velmi podobné. Jako výchozí definici lze brát definici termínu senzor dle ANSI (1975): „A device which provides a usable output in response to a specific measurand.“ Pokud tuto definici přeložíme, zní takto: „Senzor je zařízení, které poskytuje využitelný výstup jako reakci na specifickou měřenou veličinu.“

Definice pojmu senzor, ale může být také závislá na oblasti, se kterou je právě senzor spjatý. Jako například Jones v roce 2010 použil definici: „Zařízení, které reaguje na fyzický vstup, který je předmětem zájmu, s nahrávatelným, funkčně souvisejícím výstupem, který

je obvykle elektrický nebo optický.“ Tato definice je vhodná pro vědecké oblasti jako je biomedicínské inženýrství apod. [45]

Dále v oblasti terminologie Národní vědecký koncil (National Research Council - NRC) shledal, že ve vědecké literatuře není ANSI definice příliš využívána. A často dochází k zaměnění definice senzoru s převodníkem (transducer). Převodník tedy transformuje vstupní energii na jinou výstupní, senzor transformuje jakoukoliv vstupní energii na elektrickou. Takto definoval tento termín Fraden v roce 2010. Pokud budeme chtít znázornit podobu definice graficky, je možné využít vizualizaci jako na obrázku *Obr. 7*.



Obr. 7 Vizualizace definice pojmu senzor podle Fradena v roce 2010 [45]

Důležité je rozlišování termínu receptor, senzor a integrovaný senzor. Receptor je část senzoru, která interaguje s okolním prostředím. Interakcí mezi prostředím a receptorem dochází ke změně energie. Po změně energie na receptoru, převodník transformuje energii na měřicí signál. Výstupem ze senzoru je pak výstupní veličina, kterou dokážeme kvantifikovat prostřednictvím zvoleného vyhodnocovacího obvodu. U integrovaného senzoru je již vyhodnocovací obvod přítomen s nějakým komunikačním rozhraním. Může se jednat o sériové komunikace nebo napětíovou či proudovou smyčku. Výstupní rozhraní umožňuje komunikaci případně i interakci mezi integrovaným senzorem a řídicím obvodem (nejčastěji mikrokontrolerem). Integrované senzory se běžně provozují v režimu komunikace „slave/master“, to znamená, že senzor je řízen hlavním řídicím obvodem. [45], [46]

2.3.2 Klasifikace vlhkostních senzorů

Senzory lze rozdělovat, tedy klasifikovat, na základě různých přístupů.

Jako dva elementární přístupy lze označit klasifikace na základě transdukčního mechanismu a na základě detekčního principu.

Klasifikace senzorů dle transdukčního mechanismu:

- elektrochemický
Elektrochemické senzory fungují na principu, kdy vlivem elektrochemického děje dochází ke změnám proudu, napětí či kapacity/impedance daného sensorového elementu.
- elektrický
Elektrické senzory jsou založeny na změně vodivosti materiálu či permitivity (kapacity).
- hmotnostní
Hmotnostní senzory fungují na principu změny hmotnosti dané látky, vlivem adsorpce a desorpce relativní vzdušné vlhkosti.
- optický
U optických senzorů relativní vlhkosti dochází ke změně intenzity světla, barvy nebo emisního spektra.
- termoelektrický
Termoelektrické senzory jsou specifické chemické senzory, které vlivem specifické chemické reakce dokáží změnit teplotu či tepelný tok.

Klasifikace senzorů vlhkosti podle detekčního principu:

- senzory založené na reaktivitě s analytem [47]
 - elektrochemické senzory
 - polovodičové senzory
 - kolorimetrické papírové pásy
 - chemoluminiscence
 - senzory na bázi shotkyho přechodu
 - senzory na bázi FET
- senzory založené na fyzikálních vlastnostech analytu [47]
 - nedisipativní infračervená adsorpce
 - UV adsorpce
 - tepelně vodivé senzory
 - ionizace analytu
- senzory založené na sorpci analytu [47]
 - polymerní senzory (změna velikost – „bobtnání“)

- senzory na bázi optických vláken
- kapacitní senzory
- rezistivní senzory
- hmotnostně citlivé senzory

2.3.3 Parametry senzorů

Stabilita

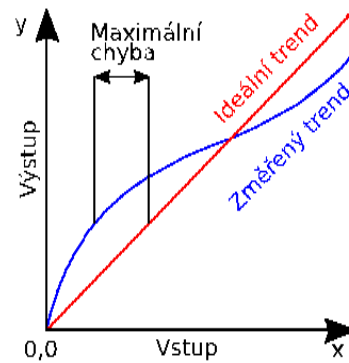
Jedním z nejkritičtějších parametrů je stabilita senzoru. V ideálním případě stabilní senzor podává konstantní odezvu na určitá kvanta podnětů po celou dobu živnosti. U reálného senzoru se často na senzorických vlastnostech projevuje stárnutí receptoru, což může vytvořit offset nebo může vytvořit například drift senzoru. [48]

Doba odezvy

Doba odezvy reprezentuje čas, za který je schopen senzor dosáhnout 90% změny své celkové odezvy od okamžiku skokové změny intenzity stimulu.

Přesnost

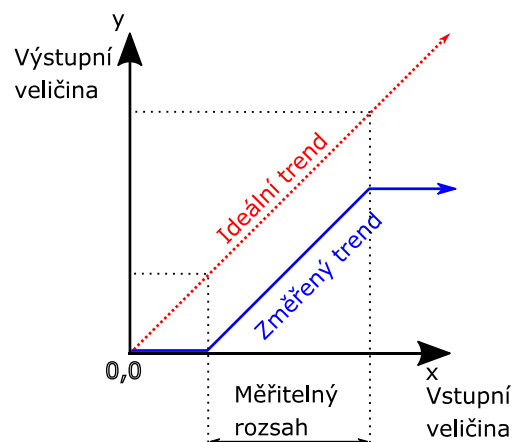
Přesnost je velmi důležitá charakteristika. Reálně ale tato charakteristika nevyjadřuje přesnost, ale nepřesnost (nejistotu) daného senzoru. Přesnost získáváme na základě kalibrace. Během kalibrace je srovnávána změřená hodnota s hodnotou z „reference“. Referenci většinou představuje etalon, což je zařízení nebo měřidlo, které splňuje parametry určené normami typu ISO/ANSI. Kontrolu a kalibraci reference provádí nejčastěji instituce/společnost, která k tomu má kvalifikaci a zodpovídá se národním úřadům dozorující kalibraci etalonů. V oblasti vědy a výzkumu pracovníci ale nejčastěji pracují se zařízeními, která jsou pravidelně kalibrována, a tím mají přesně stanovenou nejistotu měření, nejedná se ale o etalony jako takové. Na obrázku *Obr. 8* je zobrazena grafická reprezentace chyby na omezeném rozsahu libovolného demonstračního senzoru. Křivka uvádí ideální trend – etalon a změřený trend – senzor/měřidlo podléhající kalibraci. Následně lze ze změřených dat určit důležité údaje jako je maximální chyba a následně i nejistota. [48]



Obr. 8 Grafická reprezentace přesnosti a chyby [48]

Rozsah

Rozsah senzoru udává minimální a maximální intenzita stimulu, na které je senzor schopen relevantně reagovat. Pokud se koncentrace dostává pod minimální hodnotu, senzor netransformuje vstupní stimul na výstupní signál. V případě vystavení senzoru nad limitující maximální koncentraci stimulu může být výstupem stále stejná maximální hodnota – viz obrázek *Obr. 9*. Při výrazném vystavení receptoru nad maximální koncentraci stimulu může u sensorických materiálů nastat i poškození sensorické vrstvy. Poškození sensorické vrstvy může být dočasné nebo trvalé. Z tohoto důvodu je u senzorů kritická kompletní charakterizace. Na obrázku *Obr. 9* je znázorněna grafická reprezentace měřitelného rozsahu. V obrázku je dále vykreslen ideální trend odezvy a změřený trend. Jak je patrné, měřený element nebyl schopen reagovat na malé kvantum stimulu, proto počátek měřitelného rozsahu není roven nule. Zároveň došlo při určité koncentraci stimulu k maximální saturaci sensorového elementu, proto je měřitelný rozsah vždy omezen i konkrétní maximální hodnotou stimulu (vstupní veličiny). [48]



Obr. 9 Ilustrace ideálního a reálného rozsahu [48]

Selektivita

Selektivita je schopnost senzoru, jak dobře rozlišuje odezvu od příbuzných/podobných stimulů. Selektivita se nejčastěji zjišťuje u chemických senzorů. Určením selektivity se získají informace, jak bude senzor reagovat na přítomnost jiných stimulů.

Nejsnáze lze selektivitu vysvětlit na chemických senzorech plynů. Pokud budeme určovat selektivitu u senzoru metanu, tak kromě odezvy senzoru na metan budeme sledovat senzor, jak reaguje na přítomnost jiných plynů o různé koncentraci. Na základě výsledků můžeme určit selektivitu daného senzoru a také případně možnost chybné detekce u daného senzoru. [48]

Linearita

Linearita je shodnost reálné kalibrační křivky s ideální statickou přenosovou charakteristikou. Ideální statickou přenosovou charakteristikou je přímka. Linearitu vyjadřujeme v procentech horní hranice měřicího rozsahu a udává maximální odchylku kteréhokoliv kalibračního bodu od odpovídajícího bodu na ideální charakteristice. [34]

Chyba linearit (nelinearita) senzoru je definována vztahem (1)

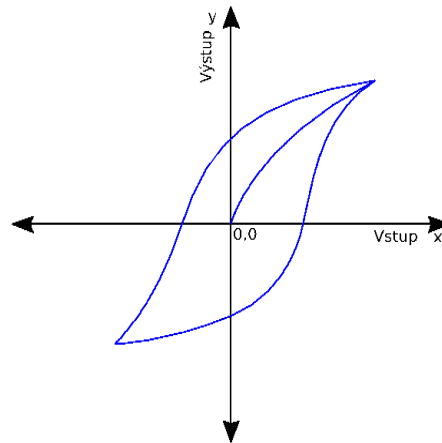
$$Nelinearita (\%) = \frac{D_{in(max)}}{IN_{f.s.}} \times 100 \quad (1)$$

Kde:

- Nelinearita (%) – procentní vyjádření nelinearity
- D_{in} – maximální vstupní odchylka
- $IN_{f.s.}$ – maximální „full-scale“ vstup

Hystereze

Hystereze senzoru je rozdíl mezi dvěma výstupními hodnotami senzoru při stejné velikosti stimulu, kdy daná hodnota stimulu je nejdříve dosažena postupným zvyšováním a následně postupným snižováním vstupní veličiny. Zpravidla se hystereze vyjadřuje v procentech horní hranice měřicího rozsahu. Obecný typizovaný průběh hystereze je znázorněn na obrázku *Obr. 10*. [48]



Obr. 10 Hystereze senzoru

Drift senzoru

Drift senzoru je změna odezvy senzoru v čase i přes fakt, že je vystaven po celou dobu stejné intenzitě stimulu. Nejčastěji se jedná o následek stárnutí receptorové části. Pokud lze drift senzoru popsat matematicky s určitou predikcí, lze vytvořit korekci, která umožní získání zcela relevantní změřené hodnoty. Podobných korekcí se často využívá v rámci bezdrátových sensorových sítí, kdy sensorové jednotky není možné znovu kalibrovat. Drift také může být způsoben změnou i dalších parametrů jako je například teplota. Příkladem mohou být sensorové jednotky měřící teplotu vody v přímořských oblastech. Drift podobných sensorů je znám díky dlouhodobému vývoji a testování těchto zařízení. Ze znalosti driftu je možné realizovat víceleté měření bez nutnosti kalibrace. Samozřejmě cílem různých výzkumů je vytvářet senzory, které mají drift minimální. Příkladem mohou být extrémně přesné jednotky pro snímání teploty vody. Tyto jednotky mohou být nasazené až dva roky a mají výrobcem definovaný drift měření teploty, tento drift je méně než $0,002\text{ }^{\circ}\text{C}$ za rok. V podobném případě nemusí být nutné provádět korekce. [49]

Životnost

Životnost senzoru je jedním z nejdůležitějších parametrů. Jedná se o dobu, po kterou je senzitivní vrstva schopná relevantně reagovat na konkrétní stimul. Životnost by neměla být zaměňována s driftem senzoru. U senzoru, kde nastal pouze drift, lze provést kalibraci nebo jen korekci. Na druhé straně sensor, který například následkem vlivu okolního prostředí (reakce s organickými a anorganickými složkami vzduchu) ztratil senzitivu na svůj konkrétní stimul, již nebude možno nikdy využít. [48]

Citlivost

Dalším velmi důležitým parametrem je citlivost. Nejsnáze lze citlivost vysvětlit na lineárním průběhu odezvy na změnu intenzity stimulu. Citlivost v případě lineárního průběhu je definována jako sklon křivky odezvy. Citlivost lze také definovat jako minimální intenzitu stimulu, která vyvolává detekovatelnou změnu výstupu. U některých senzorů lze citlivost definovat jako změnu vstupního parametru (stimulu) potřebnou k vyvolání standardně veliké změny na výstupu senzoru. [48]

Cena, velikost, hmotnost

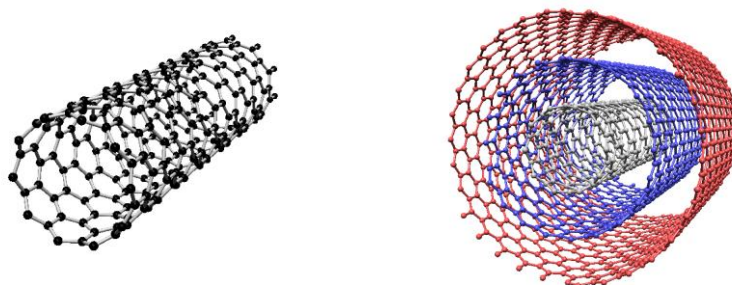
Cena, velikost a hmotnost se odvíjí od účelu senzoru. Pokud se jedná o senzory určené pro extrémně přesné měření, lze očekávat vysokou cenu i relativně větší rozměry. V případě senzorů pro orientační měření s vyšší nepřesností, lze očekávat cenu relativně nižší. Velikost a hmotnost jsou pak parametry, které jsou sledovány především kvůli konečné aplikaci nebo ceně. Jiné požadavky budou požadovány na senzory do klasického záznamového sensorového zařízení a jiné požadavky budou na senzory pro oblast tzv. „chytrých obalů“. U běžných záznamových sensorových zařízení je kladen důraz na přesnost, cena pak odpovídá velikosti koncového zařízení. Větší zařízení bude mít pravděpodobně nižší cenu nežli menší zařízení. U menších zařízení totiž musí docházet k velmi sofistikovanému návrhu, velmi pokročilé správě napájení, a především jsou využívány velmi pokročilé výrobní technologie. U chytrých obalů se na druhou stranu očekává nízká cena, malé rozměry (ideálně planární zařízení) a přesnost splňující požadavky pro detekci porušení podmínek během konkrétního logistického procesu. [48]

2.4 Uhlíkové nanotrubičky

V dnešní době, jak bylo uvedeno ve výše uvedených kapitolách, mají velkou pozornost uhlíkové alotropy. Mezi uhlíkové alotropy řadíme fullereny, uhlíkové nanotrubičky a grafen. Jako perspektivní materiál pro sensorové aplikace se z řady výzkumů jeví právě uhlíkové nanotrubičky. Uhlíkové nanotrubičky jsou uměle připravovaný uhlíkový alotrop o průměru 1 až 100 nanometrů a o délce až 100 mikrometrů. Uhlíkové nanotrubičky lze považovat za „srolovaný“ grafen. Jako objevitele uhlíkových nanotrubic vědecké články a odborná literatura označují japonského fyzika Sumio Iijma, který tento objev učinil v roce 1991. [36]

Uhlíkové nanotrubičky mohou být jednostěnné (SWCNT – Single Walled Carbon NanoTubes) nebo víceštěnné (MWCNT – Multi Walled Carbon Nanotubes). Některé

publikace a literatura ještě zavádějí dvě varianty MWCNT a to dvoustěnné (DWCNT – Double Walled Carbon NanoTubes) a třístěnné (TWCNT – Tripple Walled Carbon NanoTubes). Podoba uhlíkových nanotrubic je znázorněna na obrázku *Obr. 11*. [50]



Jednostěnné CNT

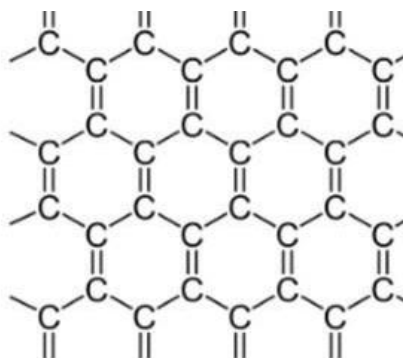
Vícestěnné CNT

Obr. 11 Tvar a struktura uhlíkových nanotrubic

Výroba těchto alotropů je obtížná. Přesto existuje několik způsobů výroby uhlíkových nanotrubic. Samozřejmě každý způsob umožňuje výrobu uhlíkových nanotrubic se specifickými parametry (rozměry, kvalita, uzavřenost/otevřenost, chiralita).

Uhlíkové nanotrubičky jsou tvořené pouze z atomů uhlíku. U uhlíku je známo, že je schopen vytvářet pevné vazby C–C, například síla dvojných vazeb dvou atomů uhlíku odpovídá $611 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ve struktuře uhlíkové nanotrubičky jsou atomy uhlíku poskládány do pravidelných šestiúhelníků. Každý atom uhlíku je svázán se sousedním vždy jednou dvojnou a dvěma jednoduchými vazbami. Struktura stěny uhlíkové nanotrubičky je zobrazena na obrázku *Obr. 12*.



Obr. 12 Vnitřní uspořádání atomů uhlíku v uhlíkových nanotrubicích (převzato z [51])

Pokud se na uhlíkové nanotrubic podíváme z pohledu vazeb, jedná se o propojení uhlíku sigma vazbami sp^2 hybridizace a π vazbou mezi π orbitaly. Struktura uhlíkových nanotrubic je ukázkou konjugovaného systému. Volné π orbitaly u uhlíkových nanotrubic následně umožňují vazbu vícevrstevných uhlíkových nanotrubic (MWCNT) nebo umožňují vazbu CNT s podložkou, případně vazbu s modifikujícími (funkcionalizujícími) elementy v případě nekovalentní funkcionizace. [50], [52]

2.4.1 Základní vlastnosti CNT

Uhlíkové nanotrubic mají hustotu $1,33 - 1,60 \text{ g/cm}^3$, hustotu mají podobnou jako například písek ($1,5 - 1,7 \text{ g/cm}^3$). Zajímavostí je, že $1,6 \text{ g/cm}^3$ je dle dostupných zdrojů nejvyšší dosažená hustota vyrobených uhlíkových nanotrubic. Dále jsou uhlíkové nanotrubic zajímavé z pohledu rozměrů. V literatuře jsou často popisovány jako válcovité útvary s průměrem 1 až 100 nanometrů o délce zhruba 100 μm . Délka je takový parametr, který je poměrně také široce variován. Omezení délky nanotrubic je často způsobeno výrobním procesem. Existují výrobní procesy pro produkci krátkých a dlouhých nanotrubic, některými procesy ale není možné dosáhnout vytvoření dlouhých trubic. Nanotrubic vynikají mechanickými vlastnostmi. Mechanické vlastnosti jsou závislé na orientaci působení síly na uhlíkovou nanotrubic. Youngův modul pružnosti se dle teoretických předpokladů a výpočtů odhaduje na 1000 až 2000 GPa, reálné pokusy dosahovaly rozpětí 270 až 950 GPa. Tyto rozdíly mezi teorií a praxí jsou pravděpodobně způsobeny velmi obtížnou diagnostikou nanomateriálů. U modulu pevnosti v tahu se uvádí až 63 GPa. Pro porovnání, tato hodnota je velmi vzdálená hodnotě oceli, která má pevnost v tahu „pouze“ 0,52 GPa. [50]

Tepelné vlastnosti uhlíkových nanotrubic jsou závislé na typu nanotrubic, dále také na struktuře, ve které se vyskytují. Teplotní vodivost je udávána od $0,1 \text{ W}\cdot\text{mK}^{-1}$ až po $6600 \text{ W}\cdot\text{mK}^{-1}$. Nízké tepelné vlastnosti jsou v odborné literatuře popisovány u svazkových systémů více vrstevných uhlíkových nanotrubic. Tento typ struktury je ovšem velmi specifický. Běžněji se v literatuře udává tepelná vodivost mezi $3000 \text{ W}\cdot\text{mK}^{-1}$ a $6600 \text{ W}\cdot\text{mK}^{-1}$. Do tohoto intervalu se pak dá zahrnout většina běžně komerčně dostupných uhlíkových nanotrubic. Zajímavou vlastností je pak teplotní stabilita struktury. Je uváděno, že na vzduchu jsou uhlíkové nanotrubic stabilní do $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Dále bylo zjištěno, že dlouhodobé vystavení vysoké teplotě na vzduchu způsobuje degradační oxidaci. V inertní atmosféře se udává stabilita do teploty $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ až $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Ve vakuu až do teploty $2800 \text{ }^\circ\text{C}$. Dále bylo experimentálně

zjištěno, že expozice uhlíkových nanotrubic ve velmi vysokých teplotách a po delší časový interval může způsobovat strukturální změny. [50]

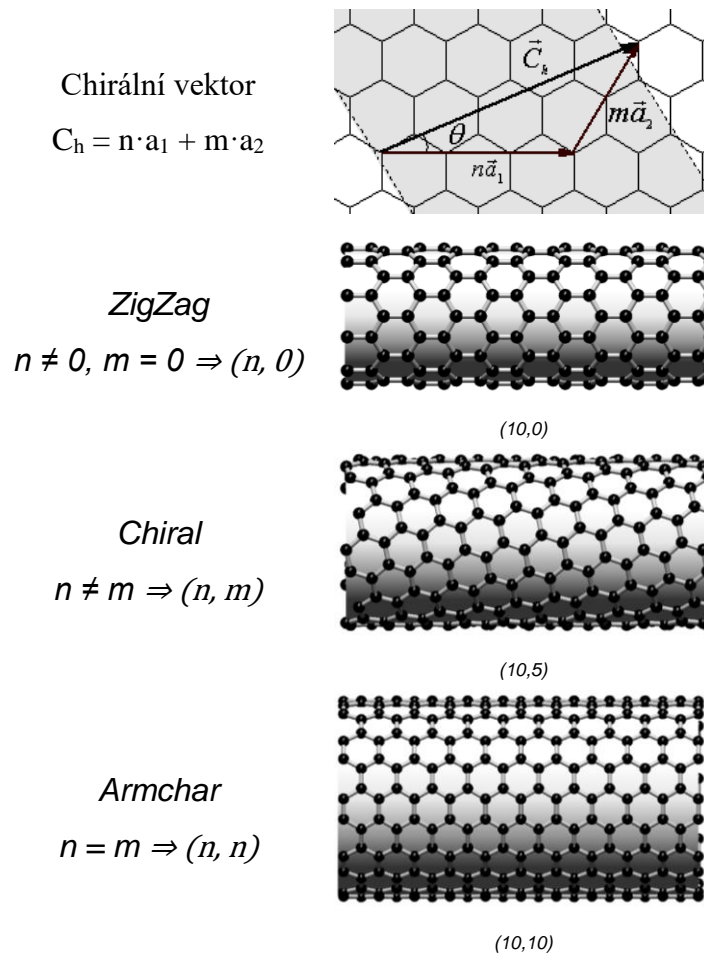
Z pohledu chemických vlastností uhlíkových nanotrubic je zajímavá chemická netečnost vůči kyselinám a zásadám. I přes netečnost je možné uhlíkové nanotrubičky modifikovat. Běžným principem modifikace je kovalentní modifikace molekulami na koncích otevřených uhlíkových nanotrubic a také v místě defektů šesterečné struktury. Podobné modifikace dokážou ovlivňovat vlastnosti uhlíkových nanotrubic. [50]

Obrovskou výhodou z pohledu chemického využití je velký povrch uhlíkových nanotrubic, ten může teoreticky dosahovat až $1315 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Uhlíkové nanotrubičky mají díky svému velkému povrchu velmi dobrou schopnost adsorbovat plyny a kapaliny. Díky těmto vlastnostem probíhají výzkumy, které cílí na aplikaci uhlíkových nanotrubic, například v palivových článcích či v oblasti senzoriky.

Uhlíkové nanotrubičky mimo jiné vykazují velmi zajímavé elektrické vlastnosti, například vodivost uhlíkových nanotrubic lze odhadnout pomocí tzv. chiralidy. Obecně se uvádí, že běžně je vodivost na intervalu 10^2 až $10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Z pohledu proudového zatížení dosahují uhlíkové nanotrubičky prakticky nejlepších výsledků a to řádově $10^9 - 10^{10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, pro srovnání u mědi se uvádí $250 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. [53]

Chiralita je charakterizována pomocí chirálního vektoru. Tento vektor určuje, jak je „svinut“ grafenový list. Zjednodušeně si lze chiralitu představit jako zrcadlovou symetričnost. Chirální vektor se určuje pomocí celých čísel n a m , konkrétně se jedná o zápis $C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$, případně zjednodušeně (n, m) , tento vektor odpovídá vektorům mřížky grafenu a směru osy uhlíkové nanotrubičky. [53]

Chiralita uhlíkových nanotrubic se rozlišuje do tří kategorií „armchair“, „zigzag“ a „chiral“. „Armchair“ chiralita uhlíkových nanotrubic je způsobena rovností čísel vektoru, platí tedy, že $n = m$, například $(5,5)$. Armchair vykazují kovový charakter, tedy vodivý charakter. U chiralidy „zigzag“ čísla chirálního vektoru splňují, že $m = 0$ a že $n > 0$. U posledního zmiňovaného typu chiralidy „chiral“ platí, že $n > m$. Charakter uhlíkových nanotrubic „zigzag“ a „chiral“ je vodivý nebo polovodivý. Vodivý charakter mají tyto dvě chiralidy pouze tehdy, pokud je rozdíl $n-m$ dělitelný třemi, v ostatních případech mají trubice s těmito chiralitami polovodivý charakter. Chiralita je znázorněna na obrázku *Obr. 13*. [53]



Obr. 13 Vizualizace chiralitý uhlíkových nanotrubic

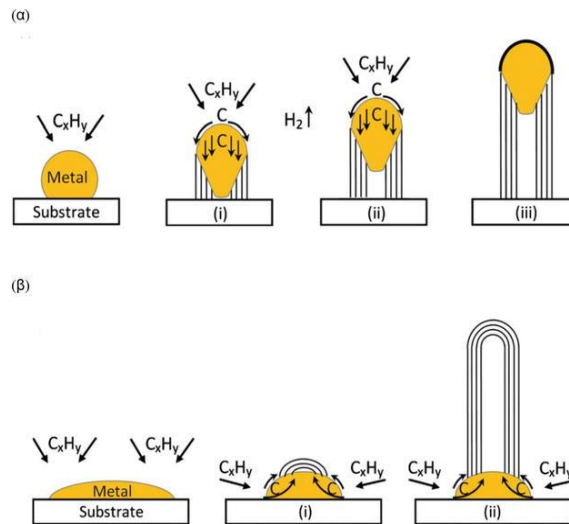
Pokud se na vodivost zaměříme z pohledu struktury uhlíkových nanotrubic, tak u jednovrstvých nanotrubic (SWCNT) je vodivost závislá na chiralitě nanotrubic. U vícevrstvých nanotrubic (MWCNT) lze uvažovat a očekávat, že alespoň jedna vrstva má vodivý charakter. Samozřejmě v objemu MWCNT se budou vyskytovat i trubice se zcela polovodivým charakterem, ale je vysoce pravděpodobné, že většina uhlíkových nanotrubic bude mít charakter vodivý. Objem/podíl vodivých a polovodivých nanotrubic v objemu bude samozřejmě také závislý na počtu vrstev uhlíkových nanotrubic, a bude platit, že čím vícevrstvá nanotrubice je, tím více je pravděpodobné, že alespoň jedna vrstva má vodivý charakter. [53]

Z pohledu magnetických vlastností, stejně jako u grafenu, je u CNT přítomna hysterezní křivka. Tento jev byl potvrzen u CNT vytvářenou chemickou depozicí par (CVD metoda) za použití různých katalyzátorů. V experimentu ale bylo zjištěno, že některé vzorky se chovaly jako diamagnetické. [54]

2.4.2 Výroba

Chemická depozice par (CVD)

Tento princip výroby uhlíkové nanotrubic je založen na růstu nanotrubic, který je způsoben katalytickým rozpadem uhlovodíků. Tento princip je ilustrován na obrázku Obr. 14. [54], [55]



Obr. 14 Princip CVD výroby uhlíkových nanotrubic – převzato z [55]

Jak je patrné z obrázku Obr. 14, je možné sledovat dva principy. První je znázorněn v části α , jedná se o růst, kdy uhlíková nanotrubice roste od podložky a zvedá kovovou částici, která funguje jako katalyzátor reakce. Druhý princip je v části β , jde o princip, kdy uhlíková nanotrubice „roste“ z kovu umístěného na substrátu. Hlavním rozdílem je, že na konci procesu α vzniká otevřená nanotrubice a na konci β procesu vzniká z jedné strany uzavřená nanotrubice. [55], [56]

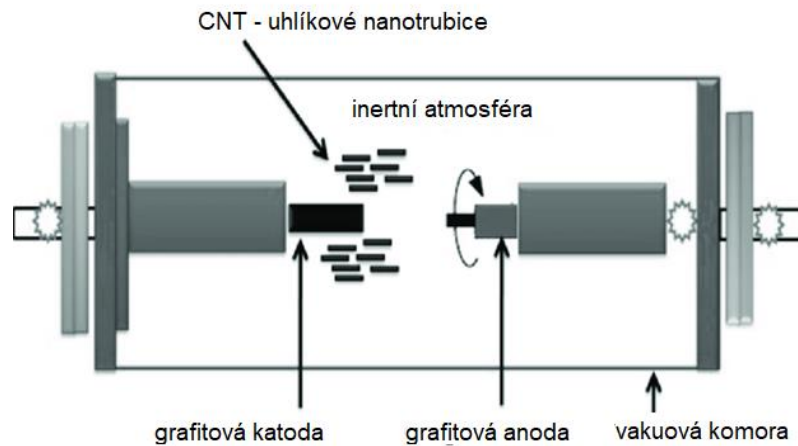
Elektrický obloukový výboj

Jedná se o jednoduchý, nenákladný proces. Výroba je dávková a průměr CNT je

1 – 20 nm, a tyto uhlíkové nanotrubice vyráběné touto metodou jsou uzavřené a mají velmi malé množství defektů. Hlavní nevýhodou jsou relativně krátké nanotrubice s průměrem 50 nm. Délka takto připravených nanotrubic může být náhodně proměnná. Další nevýhodou je relativně nízká výtěžnost, udává se přibližně 30 %. [56]

Tato metoda výroby stála u objevu CNT, a proto tato metoda byla dlouhou nejvyužívanější metodou. Proud elektrického oblouku pro výrobu CNT je 50 - 100 A. Oblouk je vytvářen mezi dvěma grafitovými elektrodami stejnosměrným proudem. Bylo zjištěno, že pokud elektrody jsou pouze z grafitu, vznikají MWCNT. Pokud ale anoda je

dopována nějakým katalyzátorem (kobalt, železo nebo nikl), vznikají ve větším množství SWCNT. Během výrobního procesu mohou vznikat i jiné uhlíkové alotropy: saze, fulereny či uhlíková vlákna. Tento výrobní princip je ilustrován na obrázku *Obr. 15*. [56]



Obr. 15 Princip výroby uhlíkových nanotrubic elektrickým obloukovým výbojem

Laserové ablace

Tato metoda výroby byla vyvinuta v USA na Rice Univerzitě v Hustonu. Dříve byla využívána k ablaci kovových molekul při výrobě speciálních komplexních kovových výrobků. [56]

U této metody lze velmi dobře regulovat stejnoměrnost průměru. Vlivem principu je výroba dávková. Hlavní nevýhodou jsou vysoké náklady na výrobní zařízení. Výťažnost se u metody udává až 70 %. Výsledné nanotrubičky jsou SWCNT. [56]

Kondenzační metoda

Tato metoda využívá kondenzace uhlíkové páry. Tato pára se vytváří zahříváním grafitové pásky. Toto zahřívání může být realizováno výkonným laserem nebo koncentrovaným slunečním paprskem. Důležitým parametrem je, že musí dojít k zahřátí grafitové pásky na teplotu 2000 K při využití laseru. U solárního odpařování až 3000 K. [56]

Kondenzace pak probíhá na vysoce uspořádaný pyrolytický grafit. Touto metodou lze vytvořit uhlíkové nanotrubičky o průměru 1 nm až 7 nm a délce 200 nm, dále jsou tyto uhlíkové trubice na konci uzavřené. Po dokončení kondenzace je nutné vyčistit vytvořenou hmotu. Touto metodou jsou získány velmi kvalitní nanotrubičky. [56]

2.4.3 Charakterizace uhlíkových alotropů

Po vyrobení CNT jakoukoliv metodou je nutné charakterizovat, jakou chiralitu CNT mají, zda jsou na jejich povrchu navázané nějaké molekuly, a samozřejmě tvar, zakončení, délka, průměr a defekty ve struktuře CNT. [57]

Nejčastěji se využívá:

- Elektronová mikroskopie
- Skenování UV-vis spektra
- FT-IR spektroskopie
- Rentgenová krystalografie (X-rays diffraction)
- Termogravimetrická analýza (TGA)
- Ramanova spektroskopie [57]

2.4.4 Vliv nanočástic na zdraví člověka

V současné době je velmi diskutovaným tématem vliv nanočástic (CNT, Grafen, Fullereny apod.) na lidské zdraví a životní prostředí. Tyto nanočástice se stávají velmi populární a velmi často využívané, ať už přímo jako materiál nebo jako aditivum do kompozitních materiálů. Problematice vlivu nanočástic na zdraví člověka se věnuje mnoho institucí, jako první příklad lze uvést rozbor vlivů nanočástic na lidské zdraví realizovaný v Národním ústavu bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v Morgantown, Západní Virginia, USA. Tento článek obsahuje především velmi přehledně zpracovaný hypotetických diagram možných účinků nanočástic na lidské zdraví. [58]

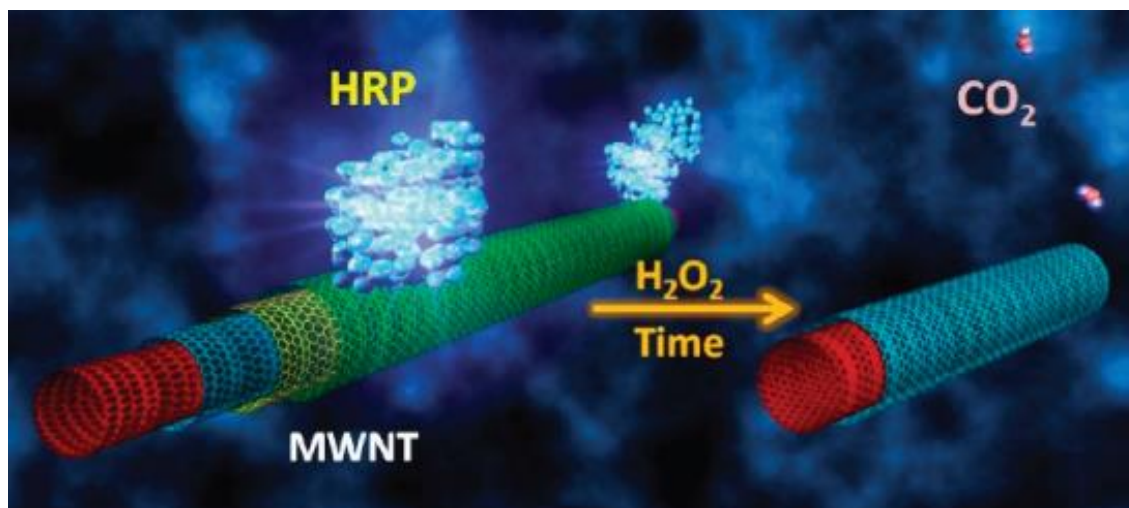
Jak je patrné, Národní úřad bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v Morgantown označuje jako velký problém inhalaci nanočástic. Po inhalaci v dostatečném množství se pak mohou tyto nanočástice se podílet na řadě vážných zdravotních problémů. Souběžně probíhají ale i různé studie, které se věnují studiu rizik vlivu nanočástic na laboratorních krysách. Soukromá společnost The Chemours Company (Wilmington, Delaware, USA) prováděla studii vlivu nanočástic na respirační systém. Výsledky této studie ukazují, že krysy exponované „ultra jemnými částicemi“ (100 nm) vykazovaly zvýšený výskyt tumorů, než tomu bylo u expozice krys mikročástice s rozměry přibližně 5 μm . Zároveň studie v závěru uvádí, že v otázce bezpečnosti/nebezpečnosti nanomateriálů není možné realizovat jednotné stanovisko na základě menších experimentů, jelikož existuje a vzniká v současné době velké množství nových moderních nanočásticových materiálů a neexistuje

sjednocené hodnocení, které by udávalo směr, jak hodnotit expozici nanočástic na pracovišti a jaký dopad má expozice na lidské zdraví.

Článek z loňského roku shrnuje různé studie věnující se působení nanočástic společně s vystavením organismu s dalšími chemickými látkami. Tento článek pochází ze soukromé společnosti ACOEM, kde byla vytvořena pracovní skupina zaměřená na nanotechnologie a jejich vliv na zdraví. Obsahem je především pohled na komplikovanost, kde například MWCNT nemusí být až tak striktně životu ohrožující. [59]

Lze shrnout, že při práci se sypkými nanomateriály je nutné chránit se především proti vdechnutí nanočástic. Dále je z odborných článků patrné, že nanočástice vázané v dalších látkách zatím nevykazují zvýšené zdravotní riziko. Také je vhodné mít na paměti, že výzkum a studie v oblasti vlivu nanomateriálů na živé organismy jsou v počátcích a do doby, než budou zrealizovány podrobnější studie, by mělo docházet k obezřetnosti. Především pokud se pracuje s nanomateriály v sypké formě přímo před aplikací či využitím v některé výrobní technologii.

Na druhou stranu je pozitivní vývoj v oblasti zdraví publikován výzkumníky z Pittsburské univerzity o enzymatické degradaci MWCNT. Rozklad MWCNT je založen na využití Avidin-peroxidázy (HRP) a peroxidu vodíků (H_2O_2). Princip je zobrazen na obrázku *Obr. 16*. [60]



Obr. 16 Enzymatický rozklad MWCNT – převzato z [60]

Tento výzkum představuje, jak aktivně omezovat reziduum uhlíkových nanočástic v životním prostředí, a že je možné přejít potenciálním problémům známých z oblasti mikroplastů. Zatím se bohužel jedná o degradaci MWCNT v rámci laboratorních experimentů, ale se slibnými výsledky. Neméně zajímavá informace je, že určitý typ

makrofágů z lidského imunitního systému dokáže uhlíkové nanotrubic rozložit. [61] Tyto výzkumy potvrzují zajímavý potenciál uhlíkových nanotubic, jakožto ekologického materiálu, který se nebude v ekosystémech kumulovat. Vývoj a rozvoj degračních technologií je a bude pro nanočásticové materiály v budoucnu velmi důležitý.

2.4.5 Funkcionalizace

Jak bylo zmíněno, CNT ve své čisté podobě nevykazují zvláštní odezvu na expozici různých analytů či stimulů. Z tohoto důvodu jsou funkcionalizovány různými postupy, aby CNT získaly nové vlastnosti. Funkcionalizace znamená, že CNT nám ve své podstatě slouží jako element, na který chemickými reakcemi navážeme další látky, které vytvoří citlivost, například na určitý typ stimulu. Jednou z možností, jak funkcionalizované CNT využívat, je realizace tenkovrstvých chemorezistivních senzorů. [62]

Funkcionalizace uhlíkových nanotubic může být ale obtížná, často ale CNT mají vady a porušenou strukturu, která umožňuje v daném místě poruchy navázat nějaké další molekuly nebo řetězce. Tyto navázané řetězce následně mohou změnit detekci jiné skupiny látek nebo zvýšit již přítomnou citlivost na nějaký podnět. [63]

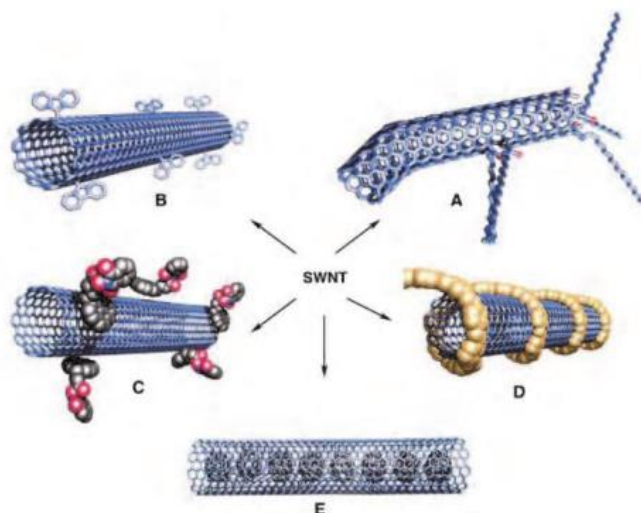
CNT lze funkcionalizovat již zmíněnými dvěma hlavními způsoby. Jedná se o kovalentní modifikace a nekovalentní modifikace.

Kovalentní modifikace vznikají buď na stranách CNT, nebo na koncích CNT. Na stranách jsou tyto modifikace označovány jako „Sidewall“. Tyto modifikace lze provádět tzv. „cycloaddition“ procesem, a to buď termálním, nebo fotochemickým. Často tyto vazby vznikají v oblasti defektů, kde je snadné vazbu vytvořit. Kovalentní modifikace na konci CNT jsou označovány jako „End-tip“. Tyto modifikace je možné realizovat třemi způsoby: oxidací, esterifikací a amidací. [64]

V oblasti nekovalentní modifikace se jedná o interakci Van der Waalových sil, π stacking a „obalování“ polynukleárními molekulami. [62]

Další možnost, jak CNT funkcionalizovat, je vyplnit jejich prostor například Fulereny. Tento postup se využívá především v bioinženýrství. [62]

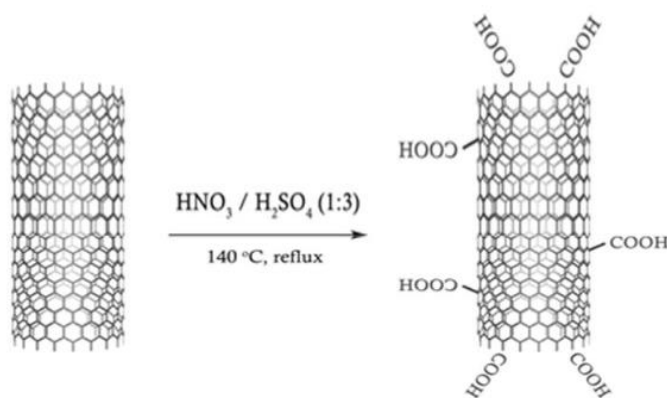
Přehledový obrázek *Obr. 17* zobrazuje základní možné funkcionalizace uhlíkových nanotubic.



Obr. 17 Vizualizace funkcionalizace uhlíkových nanotrubic – převzato z [62]

A představuje funkcionalizaci kovalentní v oblastech defektů, B představuje side-wall kovalentní funkcionalizaci, C představuje nekovalentní funkcionalizaci, D představuje nekovalentní funkcionalizaci obalení polymerem a E představuje funkcionalizaci fullereny C60. [62]

Příkladem jedné ze základní funkcionalizace je funkcionalizace CNT karboxylovou skupinou COOH. Tato funkcionalizace má relativně jednoduchou přípravu. Čisté CNT jsou vystaveny HNO_3 a H_2SO_4 při teplotě $140\text{ }^\circ\text{C}$. Během reakce dojde k vytvoření COOH řetězců na stěnu v místě defektů CNT a na konce CNT, viz ilustrace na obrázku Obr. 18. [65]



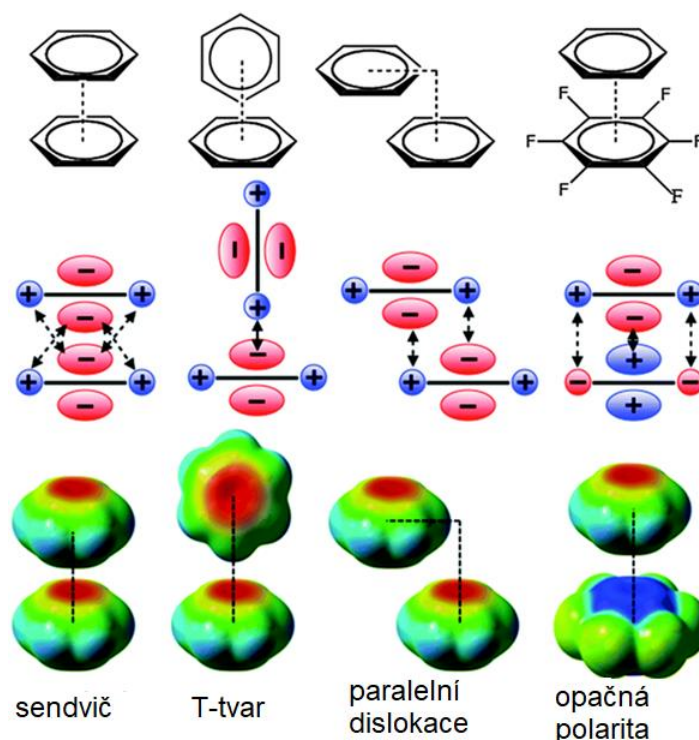
Obr. 18 Vizualizace funkcionalizace uhlíkových nanotrubic SWCNT karboxylovou skupinou COOH – převzato z [65]

CNT-COOH jsou jednou ze základních funkcionalizací. Takto funkcionalizované nanotrubic se používají i k další funkcionalizaci, kdy dochází k vytvoření vazby mezi

COOH a jinými dalšími molekulami. Příkladem může být vázání cysteaminu HCL na CNT-COOH. [66]

2.4.6 Funkcionalizace π -stackingem

Tato funkcionizace představuje v současné době velmi zajímavou a rozvíjející se oblast nekovalentní funkcionizace uhlíkových alotropů. Tato funkcionizace vychází z předpokladů možnosti interakce dvou π orbitalů navzájem, přes kterou lze přenést elektron. U π stackingu existuje několik možností uchycení molekuly. Tyto možnosti jsou zobrazeny na obrázku *Obr. 19*. [67], [68]



Obr. 19 Přehled principiálních možností vzniku π -stackingu – převzato z [68]

Je tedy možné vytvořit π stacking – typu sendvič / zarovnaný – v tomto případě benzenová jádra jsou svázána proti sobě (π orbitaly jsou přímo proti sobě – šest interakcí π orbitalů). Dále je možný vznik T tvaru π stackingu. Ten vzniká kolmým vzájemným uchycením dvou molekul a opět dochází k protnutí π orbitalů, ale v tomto případě jen dvou na každé molekule. Dále je možná paralelní dislokace – to znamená, že molekuly jsou rovnoběžně proti sobě, ale nejsou zarovnané. Jako poslední možnost je sendvičový typ ale s opačnou polaritou. [67], [68]

Pravděpodobnost výskytu jednotlivých typů π -stackingu je v tabulce Tab. 1, vycházející z výzkumu. [67]

Tab. 1 Přehled pravděpodobnosti výskytu jednotlivých typů π -stackingu

Typ π stacking	Pravděpodobnost
Sendvič	Většinou nepravděpodobný
T tvar	Velmi pravděpodobný
Paralelní dislokace	Pravděpodobný
Opačná polarita	Velmi pravděpodobný

Vznik π stackingu je podmíněn vhodnou kombinací kvadrupólového momentu. Jedná se o náboj molekul ze všech čtyř stran molekuly, z pohledu zarovnání molekuly. V případě π stackingu se jako veličina kvadrupólového momentu bere náboj v molekule (zohledňuje se tedy rozložení náboje). [67], [68]

2.5 Tiskové technologie

Vizí tištěné elektroniky je v ideálním případě realizace všech komponentů a prvků tiskovými technologiemi, například planární tištěný kapacitní, odporový nebo indukční element. V mnoha případech je nutné realizovat přetisk vrstev jinými vrstvami, aby byl dosažen požadovaný výsledek. Neméně důležitou částí tištěné elektroniky je tisk/depozice vrstev, které jsou například chemicky aktivní nebo reaktivní, toho se využívá například u experimentálních tištěných baterií nebo senzitivních vrstev. K realizaci vize tištěné elektroniky jako celku se využívají různé technologie. Nejčastěji se využívá sítotisk, hlubotisk, dispensing, tisk technologií InkJet, tisk technologií aerosol jet printing (AJP). Ideální by bylo realizovat celé celky jednou technologií za použití různých deponovaných materiálů. V některých případech toho není možné dosáhnout z různých důvodů, příkladem může být viskozita, velikost obsažených částic a nanočástic, citlivost na některé technologické postupy, jako například sonifikace, požadavky na speciální technologické postupy a apod. V rámci přípravy případné průmyslové výroby se také řeší možnost realizace v dávkovém výrobním postupu (sheet-to-sheet) nebo v kontinuálním režimu výroby (roll-to-roll).

Pro realizaci propojovacích struktur jsou v dnešní době vhodné například tyto technologie: dispensing, sítotisk, hlubotisk, InkJet a pro extra jemné motivy i AJP. Pro oblast tištěných senzorů a senzorických vrstev záleží na viskozitě inkoustu či roztoku/disperze. Některé technologie jsou vhodné pro inkousty/disperze s nízkou viskozitou, například se jedná o tyto technologie: InkJet, Aerosol Jet Printing, Airbrush coating nebo dispenser se sprejovacím ventilem. V oblasti technologií inkoustů existují také způsoby, jak připravit

z disperzí i více viskózní inkousty či pasty. Ty pak je možné tisknout sítotiskem, hlubotiskem či dispensingem. Příprava funkčních vysoce viskózních inkoustů či past je velmi obtížná. Je nutné vytvořit vhodné tiskové formulace, jedná se o vhodné zvolení vazební složky, plniva, rozpouštědla, aditiva a atd. Hlavním úskalím je, že cílem je minimální ovlivnění vlastností reaktivního materiálu, což je velmi obtížné.

V oblasti uhlíkových nanotrubic připravovaných v podobě disperze jsou vhodné technologie umožňující depozici inkoustů nebo disperzí s nízkou viskozitou. V rámci experimentů se senzitivními materiály byly vytvářeny disperze. Níže jsou popsány tiskové technologie, které jsou vhodné pro přípravu senzorů z disperzí s nízkou viskozitou.

V této práci jsou využívány pro přípravu senzitivních materiálů disperze uhlíkových nanotrubic, z tohoto důvodu jsou níže představené tři technologie umožňující depozici/tisko nízkou viskózní disperze/inkoustu.

2.5.1 Ink Jet

Technologie InkJet je prakticky totožná s běžnou technologií využívanou v inkoustových tiskárnách pro tisk papíru. Jedná se o depoziční techniku, kde inkoust je umístěn v kazetě s nasákavým materiálem či v nádržce. Deponování je prováděno elektronicky řízenou hlavou v podobě malých kapiček vystříknutých na substrát vysokou rychlostí 50 až 100 km/h. Jedná se o velmi malé kapičky, o velikosti zhruba 35 pikolitru, velikost kapiček může být závislá na viskozitě inkoustu a technickém provedení tiskové hlavy. [69]

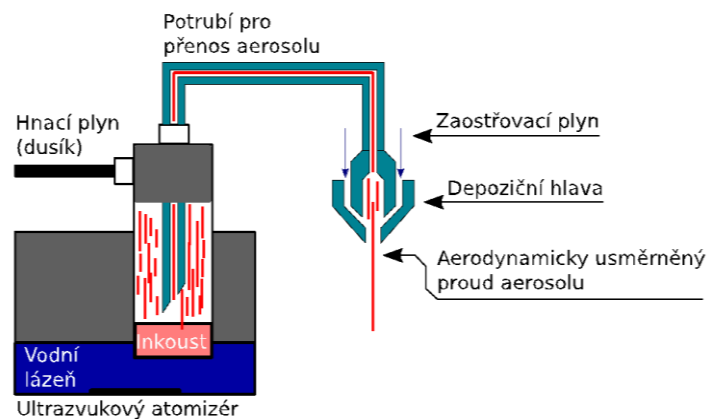
Deponování kapiček je možno realizovat různými principy, obecně je nejvíce rozšířený termální a piezoelektrický princip. Termální princip je založen na zahřívání inkoustu v tiskové hlavě. Zahříváním vznikne v trysce bublina a ta způsobí vymrštění kapky na substrát. Piezoelektrický princip je založen na využití piezoelektrických krystalů. Tyto krystaly jsou schopné měnit svůj tvar vlivem elektrického napětí, z piezoelektrických krystalů je vytvořena nejčastěji „komůrka“, kde je tryska umístěna, a na základě změny tvaru (roztahování a zužování krystalů) dochází k vystřikovávání inkoustu na substrát. [54]

Hlavním úskalím této technologie je maximální dosažitelné rozlišení, diskrétní charakter tisku a také úzké spektrum viskozity inkoustů, které je vhodné pro depozici InkJet technologií. [69]

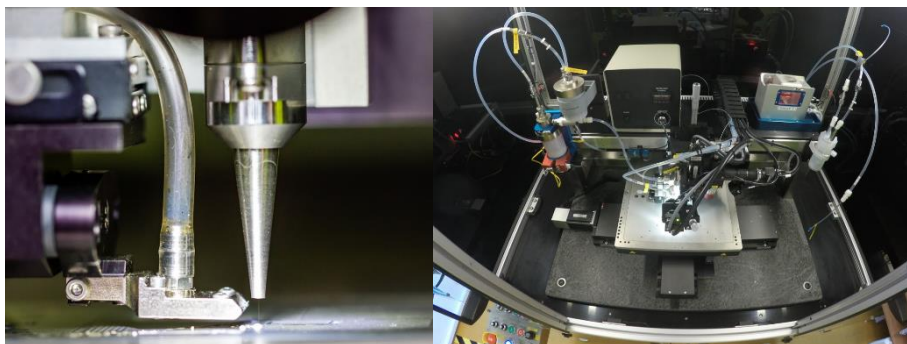
2.5.2 Aerosol Jet Printing

Aerosol Jet Printing (AJP) je jedna z vyspělých technologií pro přesný tisk. Tato technologie umožňuje tisknout velmi přesně tenké vrstvy s velmi dobrou opakovatelností.

Tato technologie se skládá ze dvou hlavních součástí z atomizéru, který vytváří drobné kapičky inkoustu (aerosolu) a depoziční hlavy. Po vytvoření aerosolu je aerosol přenášen proudem nosného inertního pracovního plynu (dusíku) do depoziční hlavy a za pomoci zaostřovacího plynu následně přesně zaostřen a nanesen na substrát. Díky přenému počítačově numerickému řízení (CNC řízení) pohybu hlavy a tiskového stolku je zajištěna homogenita výšky vrstvy. Základní diagram AJP a reálné zařízení je zobrazeno na obrázku Obr. 20 a obrázku Obr. 21. [70]



Obr. 20 Zjednodušené schéma AJP zařízení

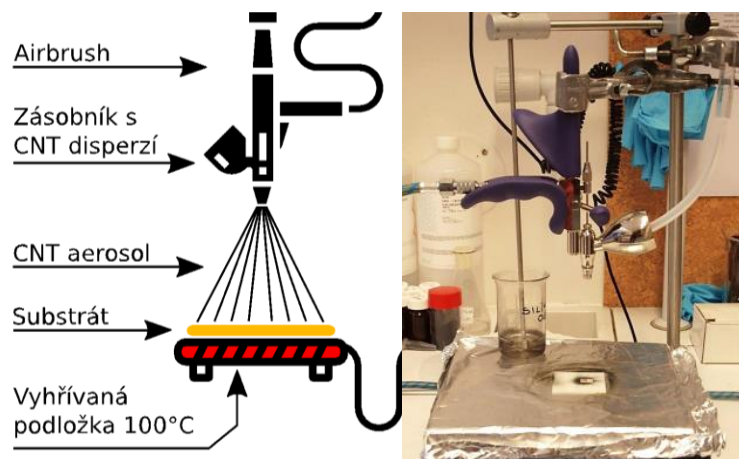


Obr. 21 Reálné AJP zařízení

2.5.3 AirBrush coating

Nanášení funkční vrstvy je možné, kromě pokročilých systémů, také realizovat technologií založených na jednodušších „AirBrush“ systémech. Ve své podstatě se jedná opět o vytvoření aerosolu, který je pod tlakem hnán z trysky na substrát. Hlavní odlišností od běžné AirBrush metody je využívání vyhřívání podložky a předehřívání substrátů. Vyhřívání podložky a předehřáté substráty zajistí rychlé odpaření rozpouštědla, toto je důležité především při práci s látkami, které mají vysokou tendenci k aglomerování, kterou lze pozorovat právě u uhlíkových nanotrubic. Rozdílnost AJP a AirBrush je pak

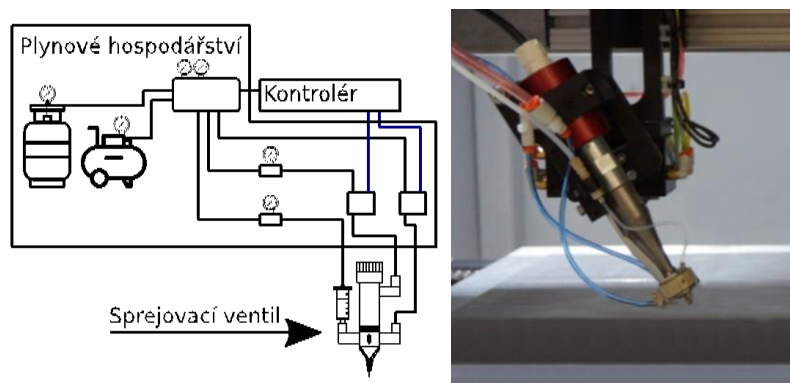
v přesnosti nanášení. AJP se nanáší úzce zaměřeným proudem aerosolu, u AirBrush vzniká kuželovitý prostor, kde je umístěn substrát, šíření deponovaného aerosolu má tvar kužele a směr od špičky k základně. Schéma a reálná podoba AirBrush metody je zobrazena na obrázku *Obr. 22*. [71]



Obr. 22 Schéma AirBrush metody a její reálná podoba

2.5.4 Depozice sprejovacím ventilem

Tato metoda vychází opět z nanášení aerosolu na substrát. V toto případě se ale jedná o počítačově-numericke řízené zařízení (CNC). CNC část zajišťuje přesný posun nástroje nebo depozičního stolu. Pokud máme přesný posun a zároveň konstantní výstup ze sprejovacího ventilu (zdroje aerosolu), realizovaná vrstva bude výškově homogenní a je zde velmi dobrá opakovatelnost. Pro zlepšení depozice touto technologií je opět možno vybavit depoziční stolek vyhřívanou podložkou pro snazší odpaření rozpouštědla. Stejně jako v případě AirBrush metody dochází k nanášení ve směru zvětšujícího se kuželovitého tvaru. Příklad pneumaticky řízeného sprejovacího ventilu je zobrazen na obrázku *Obr. 23*. [72]



Obr. 23 Schéma a reálná podoba sprejovacího ventilu

3 Cíle disertační práce

- 3.1 Návrh senzorového elementu relativní vlhkosti na bázi uhlíkových nanotrubic.**
- 3.2 Realizace senzorového elementu relativní vlhkosti tiskovými technologiemi na flexibilní substrát.**
- 3.3 Integrace senzorového elementu do konceptu chytrého štítku.**

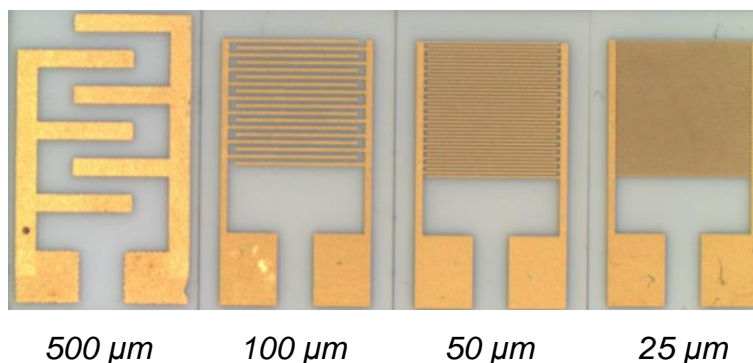
4 Metody řešení disertační práce

Řešení výzkumné a experimentální části v oblasti sensoriky mé disertační práce bude rozděleno během realizace do pěti kroků:

- výběr struktury sensorového elementu
- příprava, zpracování a deponování funkčních materiálů
- testování odezvy deponovaných materiálů
- charakterizace sensorového elementu
- návrh a realizace demonstračního chytrého štítku.

4.1 Struktura sensorového elementu

Jako základní výchozí topologie realizovaného senzoru bude využívána hřebínková elektrodová struktura (IDE - interdigitální elektrodová struktura). Tato struktura je velmi běžně využívána pro vývoj a testování chemorezistivních senzorů. Elektrody 25/25, 50/50, 100/100, 200/200 a 500/500 μm (mezery / šířka „prstu hřebínku“). Elektrodový systém je znázorněný na obrázku *Obr. 24*. Základní struktura pro realizaci měření na uhlíkových nanotrubicích byla zvolena konkrétně struktura 100/100 μm . Tento rozměr nejlépe odpovídá rozměrům nanotrubic, motiv není příliš hustý – což by způsobovalo vysokou vodivost při velmi tenké vrstvě a zároveň není ani příliš řídký – což by způsobovalo potřebu vytvořit velmi silnou vrstvu látky pro získání relativně přijatelné vodivosti.



Obr. 24 Ukázka substrátů se zlatými IDE strukturami

4.2 Příprava, zpracování a deponování funkčních materiálů

Na základě vybraných materiálů, které budou zvoleny na základě předpokladu schopnosti vázat vodu, bude zvolena vhodná metoda přípravy sensorické látky. Pro základní experimenty byly vybrány uhlíkové nanotrubičky od výrobce NanoGrafi.

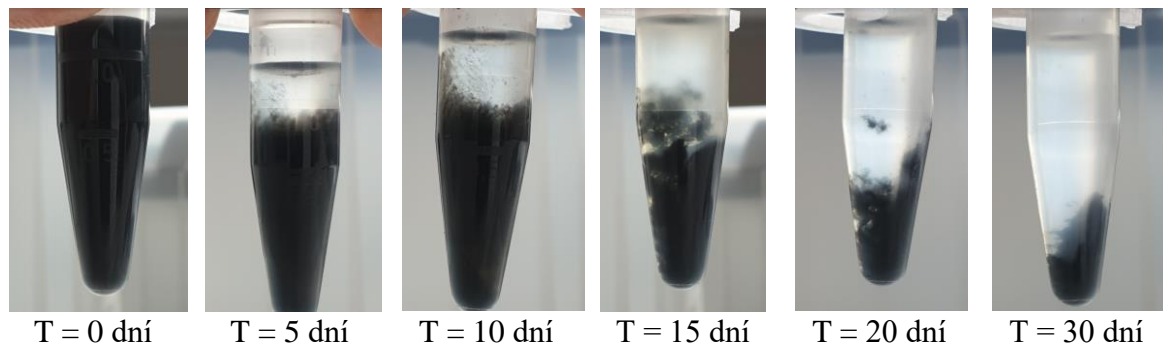
Aby bylo možné uhlíkové nanotrubičky aplikovat na IDE struktury, je zapotřebí rozdělit aglomeráty, uhlíkové nanotrubičky u sebe totiž drží elektrostaticky. To znamená, že pokud vložíme uhlíkové nanotrubičky do různých rozpouštědel, nedochází většinou k samovolnému rozptýlení/difúzi. K dosažení homogenní disperze se v současné době nejčastěji využívá ultrazvuková homogenizace neboli sonifikace. Sonifikace existuje přímá a nepřímá. Přímá sonifikace je založena na vložení ultrazvukového zdroje do nádoby s rozpouštědlem a uhlíkovými nanotrubicemi a následně je do roztoku vložen zdroj ultrazvuku. Některé publikace uvádějí, že tento proces může způsobit díky silným kinetickým rázům poškození a rozlamování nanotrubic. Samozřejmě hlavním faktorem poškození je intenzita a síla ultrazvukového zdroje. V případě nepřímé sonifikace dochází k přenosu ultrazvuku, například přes vodní lázeň a sklo vialky, tento postup je popisován jako šetrnější. Dalším problémem sonifikace je zahřívání, jelikož může způsobovat degradaci rozpouštědla, odpařování rozpouštědla a případně může spouštět interakci mezi látkami. Teplo vzniká působením ultrazvuku samotného a dále dochází k přenosu tepla z ultrazvukových měničů, tímto způsobem může dojít ke značnému zahřívání lázně a tím i sonifikovaných vzorků. Z tohoto důvodu je nutné v obou případech provádět chlazení. V případě přímé sonifikace se provádí nejčastěji v ledové lázni a u nepřímé sonifikace je pak velmi účinné například chlazení přes tepelný výměník chlazený vzduchem. Pro potřeby experimentů bylo využito nepřímé sonifikace s cirkulárním chlazením média v ultrazvukové lázni. Jako médium v ultrazvukové lázni byla použita demineralizovaná voda získaná reverzní osmózou. Sestava pro sonifikaci je znázorněna na obrázku *Obr. 25*.



Obr. 25 Sestava pro sonifikaci vzorků

Sonifikace zvolených uhlíkových nanotrubic byla zpravidla čtyři hodiny. Tohoto času bylo dosaženo experimentálně. Pro odstranění případných zbývajících větších aglomerátů z disperze bylo prováděno odstředění v laboratorní centrifuzě. Odstředění bylo prováděno při 10000 otáček za minutu po dobu 45 minut. Po všech krocích je ideální připravenou látku

deponovat co nejdříve. Jak je patrné z obrázku *Obr. 26*, disperze i přes odstředění, které napomáhá zpomalit případnou degradaci, po uplynutí několika dnů až týdnů může degradovat. Dochází k postupné aglomeraci uhlíkových nanotrubic. Délka stability disperze uhlíkových nanotrubic závisí na použitém rozpouštědle, typu uhlíkových nanotrubic (čisté nebo nějak modifikované), ale také zda byly dispergovány uhlíkové nanotrubice s nějakou další látkou.



Obr. 26 Různé stupně destabilizace disperze

Po přípravě disperze látky je zapotřebí provést depozici. Tato operace představuje velmi důležitou a zároveň složitou část tvorby senzitivních vrstev, je totiž nutné zvolit vhodnou metodu nanášení a také vhodné rozpouštědlo, ve kterém bude požadovaná látka dispergována, aby jí bylo možné následně nanést na požadované elektrodové struktury.

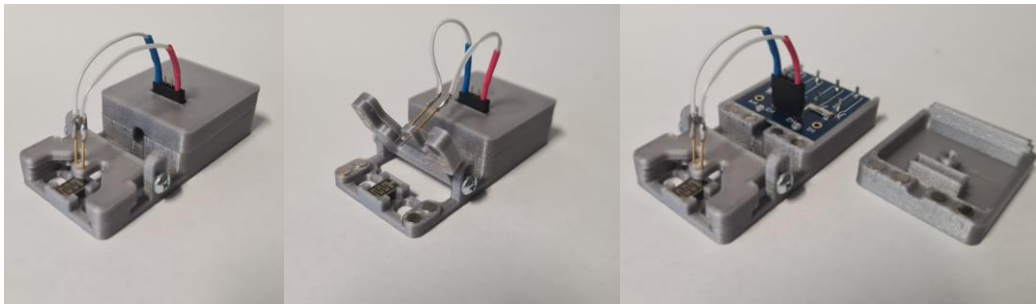
Jedna z vhodných metod deponování modifikovaných CNT se jeví jako deponování senzitivních vrstev airbrush metodou. Tato metoda umožňuje nanášení senziorické vrstvy v podobě jemného aerosolu, a tím pádem dochází k relativně rovnoměrnému nanesení materiálu. V případě, že dojde k depozici na vyhřívané pracovní ploše a je substrát dostatečně prohřátý, eliminuje tato metoda tvorbu tzv. „coffee rings“. [73], [74] „Coffee rings“ jsou agregace uhlíkových alotropů, které vznikají v krajních oblastech depozice během nanášení vlivem povrchového napětí a pomalého odpařování rozpouštědla. Tato metoda depozice ovšem neumožňuje přesné řízení tloušťky senziorické vrstvy, hlavní výhodou je však nízká časová náročnost celého depozicičního procesu a relativní jednoduchost. [73], [75]

4.3 Charakterizace vzorků

Jelikož publikace i experimentální ověření potvrzují, že odezva uhlíkových nanotrubic má odporový charakter bez výrazné kapacitní složky, bylo zvoleno, že pro základní charakterizaci odezvy bude využito měření odporu stejnosměrným signálem. Pro tento účel

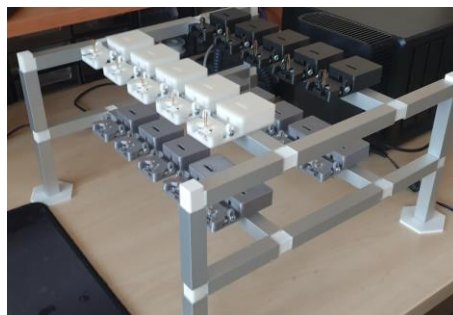
byl využit laboratorní multimetr Keithley 2700/2701 do kterého byly instalovány multiplexorové karty 7708. Tyto karty umožňují měřit odpor až na čtyřiceti kanálech dvou vodičově a až na dvaceti kanálech čtyřvodičově. Díky USB-GPIO převodníku nebo ethernetovému rozhraní je možné připojit Keithley 2700/2701 k PC a prostřednictvím softwaru KickStart, od výrobce Keithley, je možné provádět automatizované ovládání a zaznamenávání změřených hodnot. Pro zefektivnění provádění experimentů a využití potenciálu Keithley 2700/2701 jsem navrhl a zrealizoval kontaktovací přípravek.

Hlavní konstrukce kontaktovacího přípravku je z hliníkových profilů, které jsou spojeny plastovými segmenty. Na hlavní konstrukci jsou umístěny kontaktovací jednotky. Ty jsou vytvořeny z 3D tištěných pouzder, která jsou osazena kontaktovacími pružinkovými jehlami s kulatými špičkami a připojovací desky se zdírkami pro 4 mm banánky. Připojovací desky je možno konektorizovat do dvou vodičového, tak i do čtyřvodičového zapojení měření odporu. Podoba kontaktovací jednotky je znázorněna na obrázku *Obr. 27*.



Obr. 27 Podoba kontaktovací jednotky

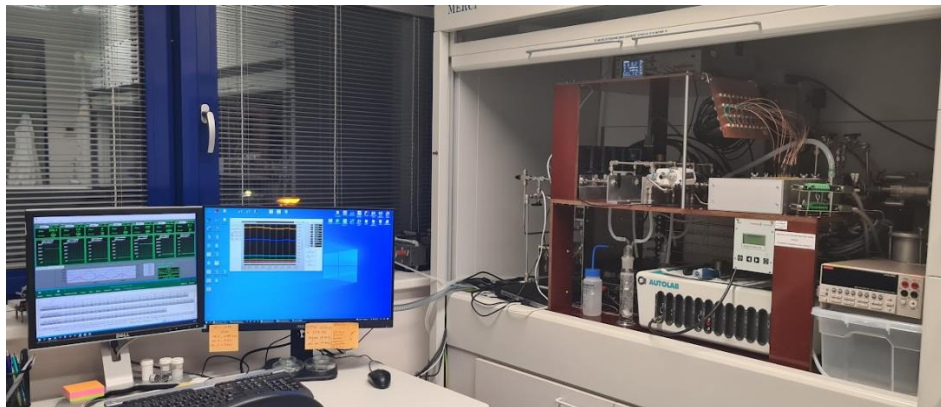
Jedna hlavní konstrukce je osazena 10 kontaktovacími jednotkami a celkem byly vytvořeny tři hlavní konstrukce. Maximální kapacita souběžného měření je možná tedy na 30 vzorcích. Podoba kontaktovacího přípravku je zobrazena na obrázku *Obr. 28*.



Obr. 28 Podoba kontaktovacího přípravku

4.4 Charakterizování senzorového elementu

Po selekci vhodného materiálu bude nutné zajistit důkladnou charakterizaci zrealizovaného senzorového elementu. Tato charakterizace se bude skládat ze dvou dílčích odlišných přístupů. Po nanesení senzorové vrstvy bude prováděn rychlý funkční test na aparatuře pro přípravu plyných směsí s různými koncentracemi analytů a parametrů. Tato aparatura je zobrazena na obrázku *Obr. 29* a *Obr. 30*.



Obr. 29 Aparatura na přípravu plyných směsí



Obr. 30 Software pro ovládání aparatury pro přípravu plyných směsí

Tato aparatura umožňuje u kompresorového vzduchu upravit vlhkost prostřednictvím kontrolovaného průtoku specifického objemu vzduchu přes zvlhčovač. Tímto způsobem je možné provést rychlý funkční test a zjistit odezvu konkrétně modifikovaných CNT. Tento rychlý funkční test však neslouží k přesné charakterizaci vzorků. Na druhou stranu, tato aparatura je vhodná pro určování dynamického chování senzorových elementů, jelikož je potřeba vyměnit pouze malý objem vzduchu v testovací komůrce. Dále je možné tuto aparaturu využít k přípravě směsí vzduchu s různými analyty. K tomu slouží software, který

je výsledkem mé bakalářské práce [76]. Příprava směsí na aparatuře bude použita pro určení křížové citlivosti na různé analyty.

Po selekci vhodných vzorků rychlým funkčním testem, bude zrealizováno důkladné testování citlivosti realizovaného sensorového elementu na stimul (vzdušnou vlhkost). Toto důkladné prošetření bude prováděno v kalibrované klimatické komoře Vötsch 8072.

Výsledky z testování v klimatické komoře budou obsahovat velmi přesné informace o chování sensorového elementu. Testování sensorů v klimatické komoře dále umožní stanovit také teplotní závislost sensorového elementu. Klimatická komora také bude dále využita k testování opakovatelnosti sensorových elementů.

4.5 Návrh a realizace demonstračního štítku

V rámci realizace demonstračního chytrého štítku bylo nutné stanovit si cílové parametry, které má daný štítek splňovat a dále také účel.

Jednou z nejžádanějších aplikací v oblasti chytrých obalů a etiket je sledování teploty a vlhkosti v rámci tzv. „cold-chain“ logistiky. V této oblasti logistiky je důležité, aby byly dodrženy limity pro vlhkost a teplotu po dobu trvání celého logistického procesu.

Z tohoto důvodu je nutné realizovat chytrý štítek s možností bateriového napájení s velmi nízkou spotřebou. Dále je předpoklad zaznamenávat údaje z realizovaného senzoru relativní vlhkosti a případně dalších sensorů (např. tištěného teplotního senzoru nebo elektrochemického senzoru).

Z důvodů ne zcela dokonalých montážních technologií pro osazování součástek v oblasti tištěné elektroniky byl zvolen koncept hybridní tištěné podoby. To znamená, že bude navrženo prostřednictvím CAD/CAM softwaru co nejvíce propojení a prvků prostřednictvím tisku, a konvenční součástky budou osazeny na tenký flexibilní substrát, který bude obsahovat propojovací terminály, které umožní jednodušší osazení a integraci takového malého flexibilního plošného spoje na tištěný motiv.

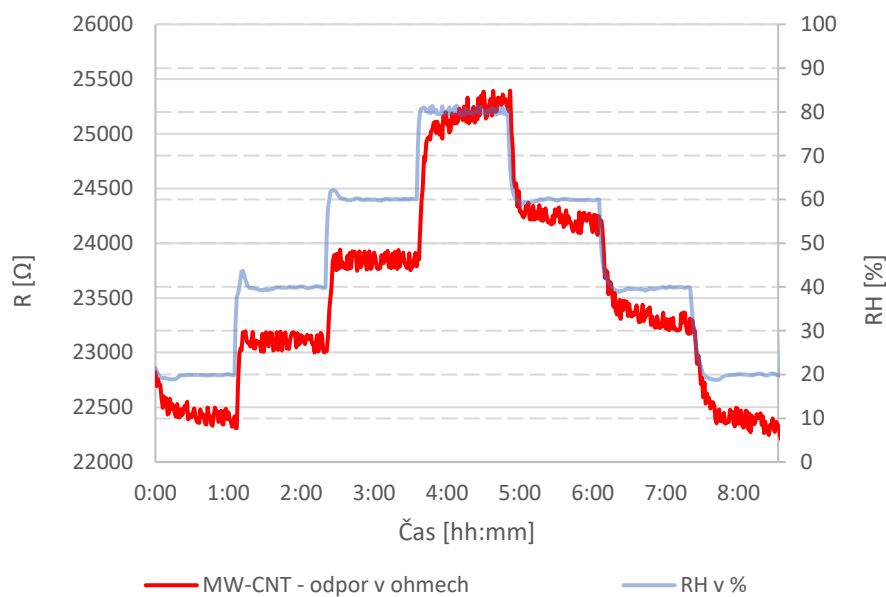
Z pohledu návrhu tištěné elektroniky bude nutné se držet minimalizace počtu konvenčních součástek. Dále návrh propojení a tištěných struktur, realizovaných tiskovými metodami, by měl být také realizován v trendu minimalizace cest, a především minimalizace křížení vodivých cest, které nutí vytváření izolovaných tištěných mostů.

Metoda realizace tisku tištěné části štítku bude soutiskem více vrstev různého typu tiskového materiálu na flexibilní substrát a nanesením sensorické látky na tiskem realizované IDE elektrody.

5 Hlavní dosažené výsledky

5.1 Senzorový element

Jako základní materiál pro vývoj senzorického prvku byly zvoleny vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky (MWCNT). Tento materiál byl zvolen, poněvadž u MWCNT je vysoká pravděpodobnost, že alespoň jedna vrstva MWCNT má vodivý charakter. Neméně důležitým aspektem je nákladnost, MWCNT jsou výrazněji levnější než jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky (SWCNT). Tento aspekt je důležitý především pro vizi chytrého štítku s možností budoucího rozsáhlého nasazení v Průmyslu 4.0. Dále lze obecně o čistých uhlíkových nanotrubičkách říci, že mají odezvu na změnu vlhkosti „pozitivního“ typu, to znamená, že s rostoucí relativní vlhkostí prostředí roste odpor sensorické vrstvy. Příklad změřené odezvy čistých MWCNT je zobrazen na obrázku *Obr. 31*.



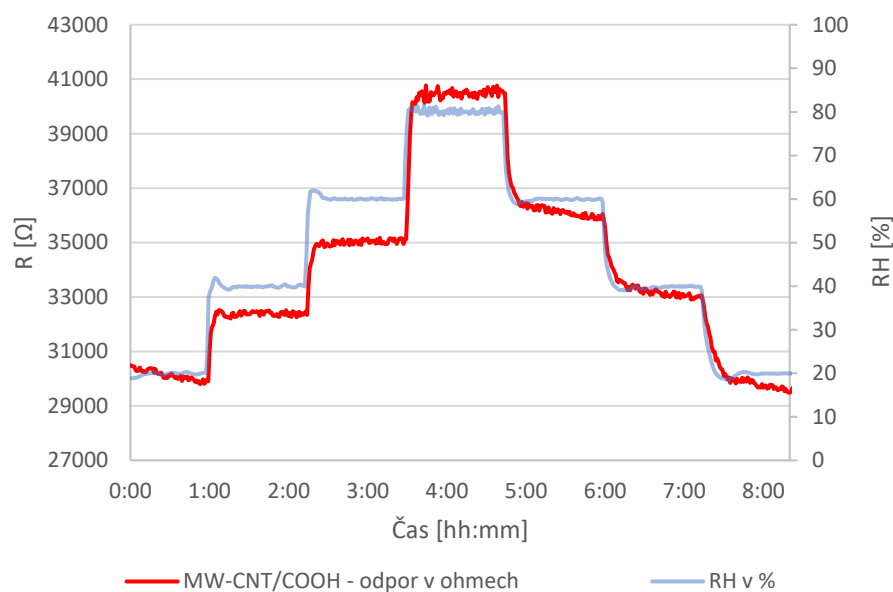
Obr. 31 Odezva MWCNT na změnu RH

U tohoto vzorku se jednalo o deponovanou disperzi připravenou v poměru 1 mg CNT ku 10 ml NMP. Tato odezva byla pozorována jak u jednovrstvných, tak i vícevrstvných uhlíkových trubic. U čistých CNT ať MWCNT či SWCNT se jedná o vyšší jednotky procent relativní odezvy na rozmezí 20 % až 80 % RH. Relativní odezva v celé práci byla určována dle vzorce 2.

$$\text{Relativní změna odporu v \%} = \frac{R_{80\%RH} - R_{20\%RH}}{R_{20\%RH}} * 100 \quad 2)$$

Relativní odezva, jak je patrné ze vzorce 2, je určena jako rozdíl odporu realizované vrstvy vystavené 80 % RH a odporu realizované vrstvy vystavené 20 % RH. Rozdíl je pak vydělen odporem vrstvy při 20 % RH. Na konec se výsledek převede na procenta.

Výše zmíněný jev odezvy na RH byl pozorován i u MWCNT-COOH. U těchto kovalentně funkcionalizovaných MWCNT karboxylovou skupinou COOH je relativní změna odporové odezvy 20 % až 25 % na rozsahu 20 % až 80 % RH, záleží na čistotě a dalších parametrech uhlíkových nanotrubic. Příklad změřené odezvy MWCNT-COOH je zobrazen na obrázku *Obr. 32*.



Obr. 32 Odezva MWCNT-COOH na změnu RH

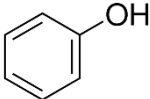
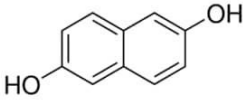
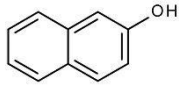
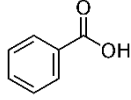
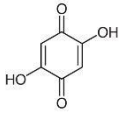
Jedním z cílů disertační práce bylo realizovat sensorový element relativní vlhkosti, který je možné vyhodnocovat stejnosměrným signálem. Vzhledem k tomu, že vícestěnné uhlíkové nanotrubicе funkcionalizované karboxylovými skupinami nevykazují dostatečnou citlivost na vyšších úrovních RH, které je zapotřebí monitorovat například v logistických aplikacích. Z tohoto důvodu bylo zapotřebí najít řešení zvýšení jejich citlivosti. Jako slibná cesta se jevila možnost výrazně zvýšit základní citlivost uhlíkových nanotrubic dodatečnou modifikací. Tento cíl byl zvolen také z důvodu využití sensorového elementu pro koncept tištěného sensorického štítku. Jak již bylo zmíněno, pro integraci tištěného sensorového elementu do koncepce „chytrých obalových materiálů“, je zapotřebí dosáhnout sensorového elementu s vhodným výstupním rozsahem, který bude možné vyhodnotit jednoduchou měřicí metodou. V případě této práce byla zvolena metoda měření odporu prostřednictvím odporového děliče.

5.1.1 Výběr látek pro funkcionalizaci CNT

Jako hlavní směr pro úpravu funkcionalizace, byl zvolen směr dodatečné nekovalentní funkcionalizace. Nekovalentní funkcionalizace, jak již bylo výše zmíněno, může být realizovaná například π - π interakcí, elektrostatickou silou či Van der Walsovými silami. V případě, že dojde k funkcionalizaci π - π interakcí, molekula na povrchu uhlíkové nanotrubičky může zprostředkovávat slabý přenos náboje mezi nanotrubičkami a molekulou a prostřednictvím molekuly a přenosu náboje modifikovat vlastnosti nanotrubičky. [77], [78] V této oblasti je ještě mnoho neznámých a budoucí výzkumy určitě rozkryjí širší podstatu chování π - π interakce a funkcionalizací CNT. [78] Především, proč některé konfigurace fungují lépe než jiné, jako tomu je například u srovnání funkcionalizace CNT pyrenem, naftalinem či benzenem s funkčními skupinami.

Jelikož tato práce je zaměřena na senzorku RH, tak pro prvotní experimenty byly vybrány molekuly uvedené v tabulce *Tab. 2*.

Tab. 2 Přehled vybraných molekul

Název látky	Chemická formule	Model molekuly
Phenol	C ₆ H ₅ OH	
2,6-Dihydroxynaphtalene	C ₁₀ H ₈ O ₂	
2-Naphthol	C ₁₀ H ₉ O	
Benzoic acid	C ₆ H ₅ CO ₂ H	
2,5-Dihydroxy-1,4benzoquinone	C ₆ H ₄ O ₄	

Tyto molekuly obsahují funkční OH skupiny, je tedy velký předpoklad, že budou snadno vázat vodu prostřednictvím vodíkových můstků. Dále tyto látky byly vybrány, jelikož obsahují konjugovaný systém potřebný pro možnost vznik stackování, stejně jako je tomu například u pyrenu. Existuje několik publikací o využití nekovalentní funkcionalizace prostřednictvím stackování pyrenu na uhlíkové nanotrubičky [79]–[82] v oblasti senzorky různých analytů. V těchto výzkumech se vždy jednalo o pyren s nějakou

funkční skupinou. Z pohledu šetrnosti k životnímu prostředí je většina těchto molekul považována za ohrožující. V rámci přípravy senzitivních vrstev bylo využito jen malé množství. Vybrané látky lze označit za polycyklické aromatické uhlovodíky, případný množství v chytrých etiketách je nepatrné ve srovnání s objemem, který produkují největší producenti podobných polycyklických aromatických uhlovodíků (například: naftalen, antracen, pyren). Největšími producenti jsou spalovací motory, tyto polycyklické aromatické uhlovodíky ale také vznikají při kouření cigaret či spalování některých tuhých paliv.

Kromě výše uvedených látek byly také testovány kovové ftalocyaniny. Přehled použitých ftalocyaninů je uveden v příloze C16. Ty byly zařazeny do experimentů na základě studie vědců z Madridu, kteří se věnovali π - π interakci ftalocyaninů a CNT, dále na základě výzkumu rusko-britského výzkumného týmu, který se zabýval modelováním π - π interakcí ftalocyaninů a CNT. Z obrovské skupiny ftalocyaninů byly do experimentů zařazeny ftalocyaniny, které byly předmětem disertace bývalého kolegy Ing. Tomáše Džugana, Ph.D. Ten studoval chování ftalocyaninů při vystavení různým analytům. Výsledkem jeho práce byla selekce některých ftalocyaninů, které měly velmi zajímavé výsledky pro detekci relativní vlhkosti. Hlavní nevýhodou těchto senzitivních vrstev na bázi ftalocyaninů, které studoval doktor Džugan ve své práci, je, že mají impedanční charakter a dominující iontovou vodivost. Z tohoto důvodu není možné měřit tuto senzitivní vrstvu stejnosměrným signálem a je nutné provádět měření pouze střídavým signálem. Tato nevýhoda spočívá v principu reakce funkčních skupin, například SO_3Na nebo COONa se vzdušnou vlhkostí, při níž dochází k rozdisociování funkčních skupin a vzniku iontové vodivosti. Jak je známo, pokud vrstva vykazuje iontovou vodivost a je vystavena stejnosměrnému signálu, dochází k hromadění iontů u jedné elektrody a postupnému znečistlení vrstvy na změnu podnětu (analytu).

Bylo však uvažováno, že v rámci modifikace uhlíkových nanotrubic ftalocyaniny budou nadále vodivě dominovat uhlíkové nanotrubice, a že nebude dominovat iontová vodivost ftalocyaninů způsobená adsorpcí vzdušné vlhkosti. Tento předpoklad byl potvrzen impedanční spektroskopií.

Pokud se zaměříme na vliv ftalocyaninů na životní prostředí, tak je uváděno, že kovové ftalocyaniny nejsou toxické. Toxické mohou být pravděpodobně v případě masivního úniku do životního prostředí. Samozřejmě při případném masivním úniku umělých chemických substancí dochází téměř vždy k zatížení či poškození mikro či makro ekosystémů. U ftalocyaninů bylo například pozorováno, že vysoké dávky ftalocyaninu mohou způsobovat omezení růstu či poškození testovací vodní rostliny (Okřehek menší – lidově

nazýván „žabinec“). Výzkumy ale neobjevily plošnou přítomnost ftalocyaninů v ekosystémech. To může znamenat dvě věci: 1. Nejsme schopni selektivně identifikovat přítomnost ftalocyaninů v ekosystémech, nebo za 2. Dochází k rozpadu ftalocyaninů vlivem reaktivních forem kyslíků, nebo vlivem světelného záření či enzymatickým rozkladem. Několik vědeckých pracovišť i v současné době zkoumá „životní“ cyklus ftalocyaninů, a jsou selektivně a laboratorně potvrzeny různé principy rozpadu molekuly různých ftalocyaninů. Rozsáhlé studie vlivu ftalocyaninů na ekosystémy však stále čekají na uskutečnění. V současné době ftalocyaniny nejsou považované za látky toxické nebo za látky kumulující se v ekosystémech. Zároveň jsou dnes ekosystémy vystaveny ftalocyaninům poměrně často, především vodní ekosystémy. Jelikož ftalocyaniny jsou obsaženy například v lodních barvách, kde plní funkci barvicího pigmentu. A jak bylo zmíněno, zatím nebyly lokalizovány oblasti s plošnou zvýšenou koncentrací ftalocyaninů.

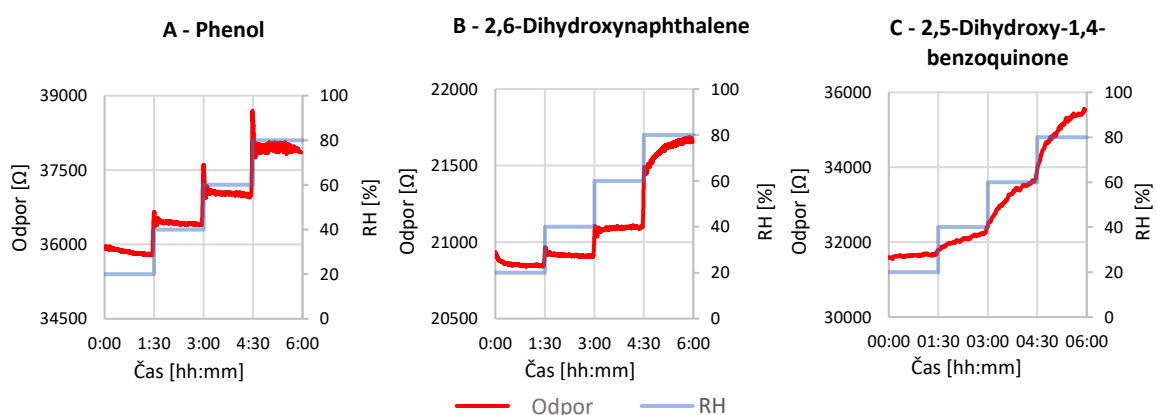
5.1.2 Příprava látek pro depozice

Ze všech látek byla připravovaná disperze stejným postupem. Nejdříve byla modifikační látka prostřednictvím difúze nebo sonickou dispergací rozptýlena v rozpouštědle N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). NMP rozpouštědlo bylo zvoleno na základě výsledků z dřívějších experimentů na pracovišti. Připravovaná disperze měla vždy poměr 1mg modifikační látky ku 10ml rozpouštědla NMP. Následně byla tato disperze smíchána s uhlíkovými nanotrubicemi v poměru 1 mg CNT ku 2ml roztoku z předchozího kroku. Takto připravený roztok byl po dobu 4 hodin sonifikován, tak aby došlo k rozdispergování uhlíkových nanotrubic. Po sonifikaci byla provedena centrifugace 10000 ot/min po dobu 45 minut. Po centrifugaci bylo provedeno přepipetování roztoku tak, aby se nepřenesl případný odstředěný sediment.

Následovala příprava testovacích substrátů BI2 100 μm . Příprava spočívala v očištění substrátů v isopropylalkoholu (IPA) mechanicky, pomocí tamponku s následným oplachem IPA a sušením horkým vzduchem. Poté bylo provedeno označení substrátů pro identifikaci vzorků a všechny substráty byly umístěny na předehřívací plotýnku. Předehřívací plotýnka byla předehřívána na 200 $^{\circ}\text{C}$. Tento mezikrok byl prováděn pro snížení času mezi deponováním jednotlivých vzorků. Deponování bylo provedeno na substráty tiskovou technikou AirBrush. Substrát během deponování byl ze spodu vyhříván plotýnkou na 200 $^{\circ}\text{C}$, aby docházelo k rychlému odpaření rozpouštědla NMP a nedocházelo ke vzniku kapalných vrstev roztoku na substrátu.

5.1.3 Vyhodnocení odezvy vybraných látek

Z výsledků bylo zjištěno, že připravené disperze z první části experimentů reagují na relativní vlhkost lépe než čisté MWCNT, ale nikoliv dostatečně a často dochází ke zvýšení „zašumění“ odezvy. Z experimentů vyplývá, že nevznikl výrazný nárůst relativní odezvy ani u disperzí vybraných modifikačních látek s MWCNT ani s MWCNT-COOH ve srovnání s čistými variantami uhlíkových nanotrubic. Na obrázku *Obr. 33 - A* je znázorněna odezva 2-Naphthol, na obrázku *Obr. 33 - B* je znázorněna odezva benzoic acid a na obrázku *Obr. 33 - C* je znázorněna odezva 2,5-Dihydroxy-1,4benzoquinone. A v tabulce Tab. 3 je uveden přehled zkoušených látek.

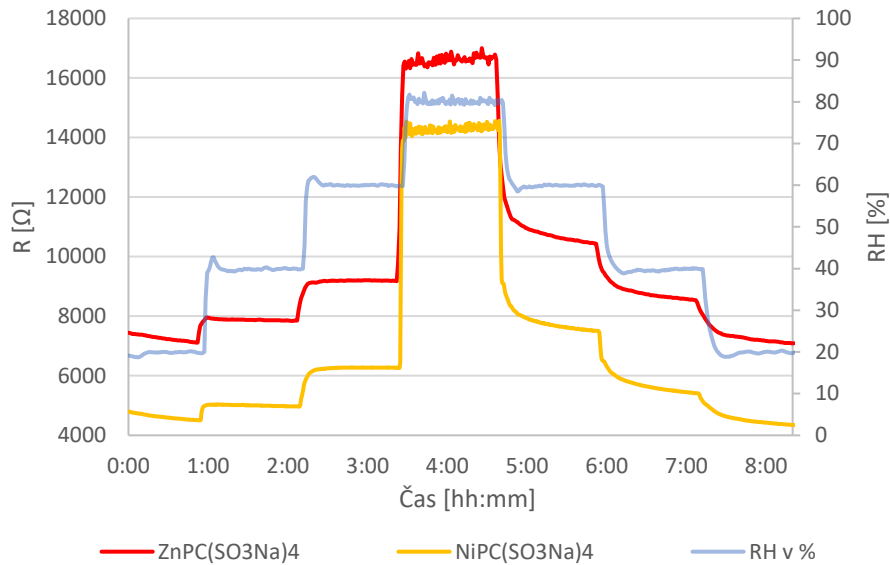


Obr. 33 Ukázka odezvy na změnu RH některých vybraných látek

Tab. 3 Vyhodnocení odezvy vybraných látek

Testovaný materiál	Relativní odporová odezva	Opakovatelnost	Šum v odezvě
Phenol	5 %	Špatná	Střední
2,6-Dihydroxynaphthalene	6 %	Špatná	Nízký
2-Naphthol	6 %	Špatná	Vysoký
Benzoic acid	7 %	Špatná	Vysoký
2,5-Dihydroxy-1,4benzoquinone	11,6 %	Špatná	Střední

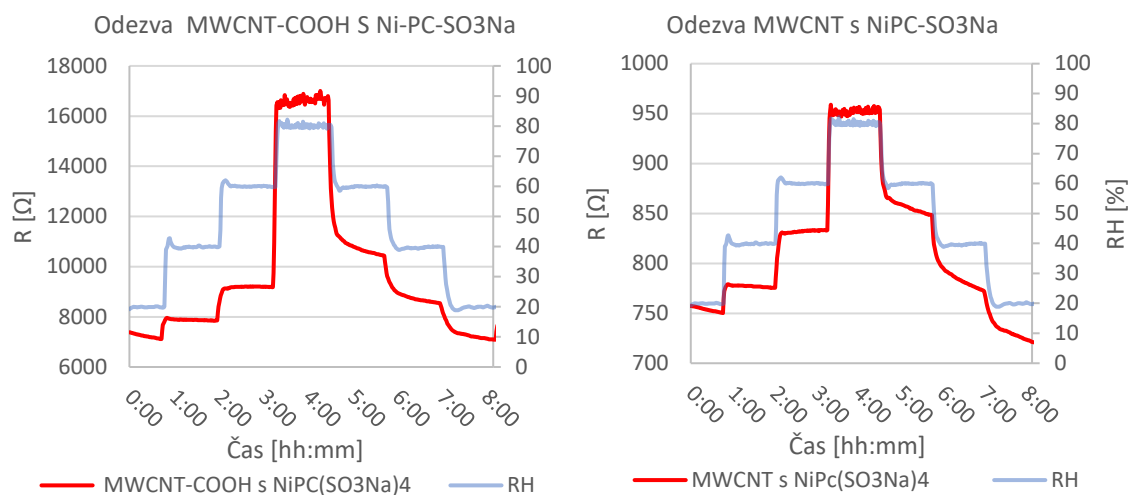
V případě odezvy ftalocyaninů je situace odlišná. U ftalocyaninů kombinovaných s MWCNT-COOH došlo k výraznému navýšení rozsahu odezvy a odezva nevykazuje výrazné zašumění jako v případě předchozích experimentů. Příklad odezvy na relativní vlhkost MWCNT-COOH s $\text{ZnPC}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ a MWCNT-COOH s $\text{NiPC}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ je znázorněna na obrázku *Obr. 34*.



Obr. 34 Srovnání odezvy na RH u MWCNT-COOH s $ZnPC(SO_3Na)_4$ a $NiPC(SO_3Na)_4$

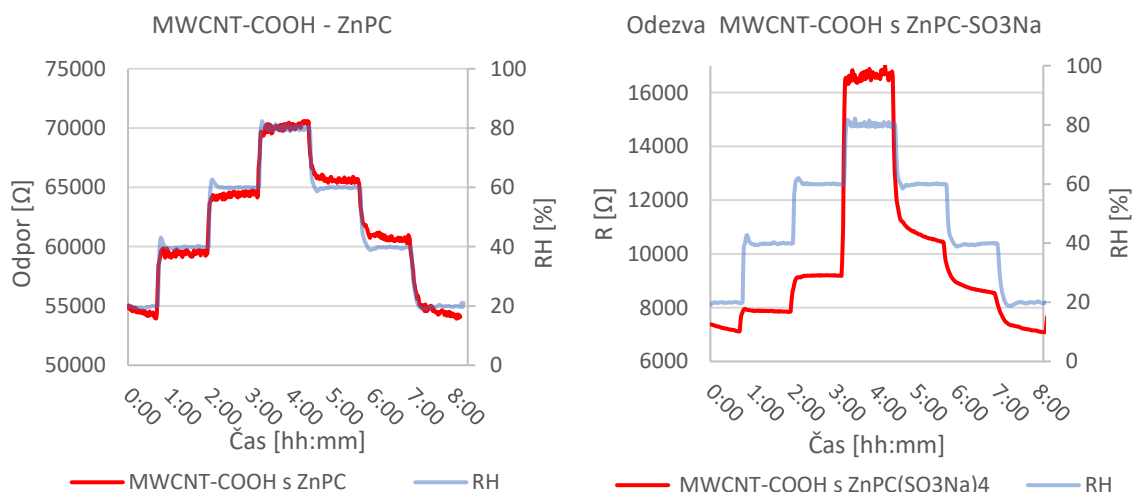
Ze všech testovaných látek nejlepší odezvu vykazuje ftalocyanin kombinovaný s MWCNT-COOH. Jak je patrné z obrázku *Obr. 34*, odezva na RH není lineární, ale trend růstu by se dal popsat exponenciálně či mocnině. Z toho lze usuzovat, že při vysokém RH dominuje interkalační jev – tedy jev, kdy voda vázaná na funkční skupiny ftalocyaninu a na COOH skupiny uhlíkových nanotrubic zvětšuje izolační mezery mezi trubicemi a tím se zvyšuje odpor senzorké vrstvy. [83]

Pozorovaný efekt zvýšení odezvy na změnu RH byl ale pozorován pouze u kombinace ftalocyaninu a MWCNT-COOH, u kombinace ftalocyaninu „čistých“ MWCNT takto výrazná odezva pozorovaná nebyla. Z toho lze usuzovat, že π - π interakce se mezi molekulami ftalocyaninů a CNT nevytvořila, nebo že tato vazba nemá dostatečný vliv na ovlivnění procházejícího náboje strukturou CNT, což uvádí jako možnost i literatura. [78] Dále je možné, že po vzoru výzkumu [84], došlo k vazbě mezi funkční skupinou a ftalocyaninem. Srovnání odezvy ftalocyaninu $NiPC-SO_3Na$ s MWCNT-COOH a ftalocyaninu $NiPC-SO_3Na$ s MWCNT je zobrazeno na obrázku *Obr. 35*.



Obr. 35 Srovnání odezvy různých CNT s Ni-PC-SO₃Na

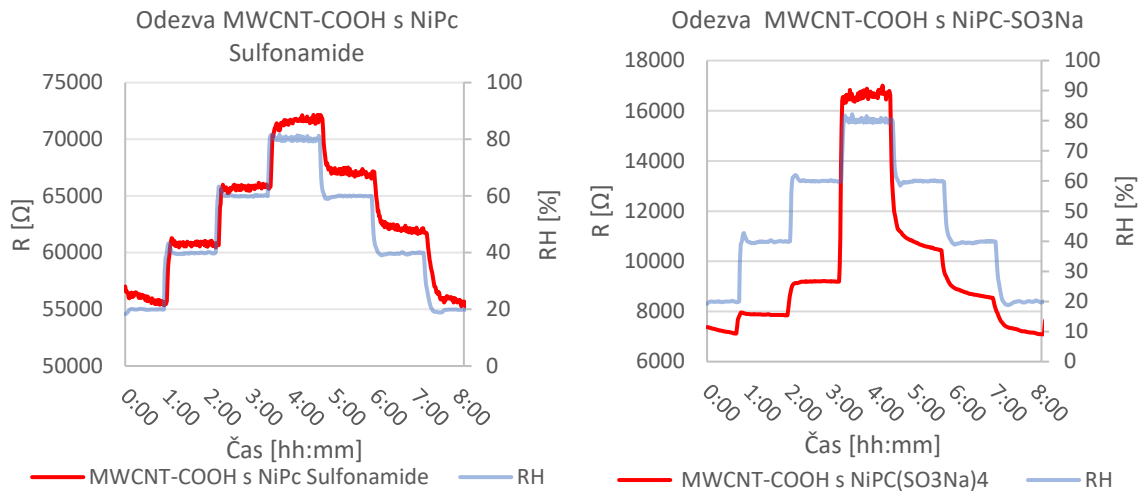
Dále bylo ověřeno, že funkční skupiny ftalocyaninů typu SO₃Na či COONa jsou nepostradatelné pro zvýšení odezvy výsledného materiálu na RH. Tato hypotéza byla podpořena srovnávacím experimentem, ve kterém byly srovnány odezvy disperze MWCNT-COOH s ftalocyaninem ZnPC bez funkčních skupin a s ftalocyaninem ZnPC s SO₃Na funkčními skupinami. Z grafů na obrázku Obr. 36 je také patrné, že relativní odporová změna MWCNT-COOH - ZnPC je menší než u disperze MWCNT-COOH - ZnPC-SO₃Na. Ze změřeného výsledku je patrné, že MWCNT-COOH s ZnPC vykazují shodnou odezvu jako MWCNT-COOH. A dále je patrné, že MWCNT-COOH s ZnPC-SO₃Na na rozdíl od MWCNT-COOH s ZnPC vykazují výrazně vyšší odezvu ve vyšších úrovních RH.



Obr. 36 Srovnání MWCNT-COOH se ZnPC a ZnPC(SO₃Na)₄

Dále bylo ověřeno, zda přítomnost jiných funkčních skupin než těch, u kterých očekáváme adsorpci relativní vlhkosti, zvýší odezvu. Zde byl navržen experiment, kdy došlo

ke srovnání odezvy disperze CNT s ftalocyaninem sulfamidickým a ftalocyaninem s funkčními skupinami SO_3Na . Výsledek je znázorněn na obrázku *Obr. 37*. Z tohoto experimentu je patrné, že funkční skupiny ftalocyaninu musí být hydrofilní.



Obr. 37 Srovnání modifikace ftalocyaninu sulfonovaného a SO_3Na

5.1.4 Charakterizace vlastností zvoleného materiálu

Na základě provedených experimentů byl jako vhodný materiál pro senzorké aplikace vybrán MWCNT-COOH s niklovým ftalocyaninem s funkčními skupinami SO_3Na .

Z tohoto důvodu byla provedena důkladnější charakterizace zvoleného materiálu prostřednictvím následujících charakteristik a parametrů: V-A charakteristika, relativní změna odporu na změnu RH, rychlost odezvy, měřitelný rozsah, křížová citlivost, frekvenční závislost prostřednictvím impedanční spektroskopie, opakovatelnost a určení kalibrační matice a její aplikace na změřený průběh.

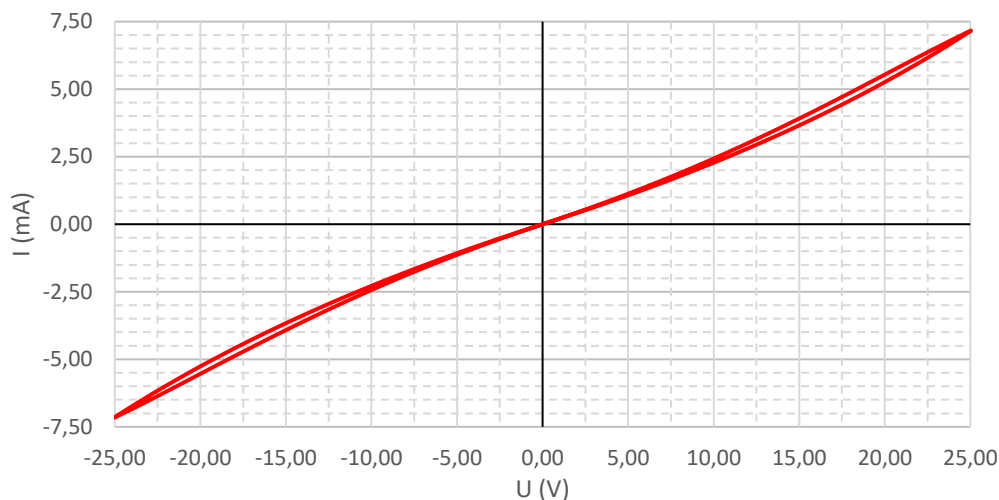
Všechny testované vzorky byly připraveny shodně, tak jak bylo popsáno výše. Látky byly deponovány na substrátech se $100\mu\text{m}$ zlatými IDE. Senzitivní vrstva byla stejně jako ve všech případech připravena stejně. Poměr ftalocyaninu a rozpouštědla NMP je 1 mg : 10 ml. Poměr nanotubic a roztoku ftalocyaninu s rozpouštědlem NMP je 1 mg : 2 ml. Konečný roztok byl sonifikován po dobu 4 hodin a deponování bylo provedeno tiskovou metodou AirBrush.

5.1.4.1 Základní parametry

5.1.4.1.1 V-A charakteristika

V-A charakteristika byla změřena na rozsahu +25 V až -25 V. V-A charakteristika byla změřena pomocí měřicího přístroje Keithley 2612 SMU. Měření bylo zrealizováno

z 0 V do 25 V, z 25 V do 0 V, a stejně i pro záporná napětí. Změřená V-A charakteristika je zobrazena na obrázku *Obr. 38*.



Obr. 38 V-A charakteristika připraveného elementu

Jak je patrné z obrázku *Obr. 38*, V-A charakteristika nemá zcela přesný lineární trend. Tento tvar V-A charakteristika může nabývat z rozličných příčin, zde se pravděpodobně jedná o vliv různé chiralidy jednotlivých vrstev vícevrstevných nanotrubic případně o vliv přítomného ftalocyaninu.

5.1.4.1.2 Relativní odporová změna

Jako hlavní ukazatel senzorických vlastností byla sledována relativní odporová změna. Celková odporová odezva deponované disperze je 180 %. Rozdělení relativní změny dle úrovně vlhkosti je uvedeno v tabulce *Tab. 4*.

Tab. 4 Relativní změna odporu

Změna vlhkosti	Relativní změna odporu vztažená k hodnotě při 20 % RH
20 % – 40 %	10 %
40 % – 60 %	30 %
60 % – 80 %	140 %

5.1.4.1.3 Doba odezvy

Doba odezvy byla určena při skokové změně z 20 % na 80 % RH. Čas odezvy byl určen experimentem na aparatuře pro přípravu plyných směsí. Byla stanovena doba odezvy T_{90} , tato doba odpovídá času od začátku změny z 20 % na 80 % RH do doby kdy odpor senzoru dosáhne 90 % hodnoty odporu odpovídající 80 % RH.

Doba odezvy byl určen na 15 sekund.

5.1.4.1.4 Měřitelný rozsah







V rámci experimentů bylo potvrzeno, že prvek nedegraduje z krátkodobého hlediska na rozsahu 10 až 90 % RH a dále, jak je patrné z následující kapitoly zabývající se opakovatelností, z pohledu středně dobého časového horizontu a cyklické expozice 20 % až 80 % RH se prvek chová také stabilně bez známek degradace.

Dále bylo experimentálně pozorováno na sadě deseti vzorků, že při expozici blížíci se k 99 % RH (nekondenzující prostředí) nebyla pozorována degradace sensorické vrstvy, ale došlo k dočasnému driftu sensorové odezvy.

5.1.4.1.5 Křížová citlivost

Pro zjištění křížové citlivosti byly vybrány plynné analyty, se kterými může sensorový element přijít do styku ve zvýšené koncentraci v běžném prostředí předpokládaných aplikací. Jako expoziční testovací koncentrace byly zvoleny hodnoty uvedené v tabulce Tab. 5. V tabulce Tab. 5 jsou také uvedeny mezní limity expozice pro člověka PEL a NPK-P, jedná se platné limity dle české legislativy.

Tab. 5 Přehled použitých látek

Název analytu	Model molekuly	Mezní limit PEL	Smrtící dávka NPK-P	Expozice
CO ₂		~5000 ppm	~25 000 ppm	2000 ppm
CO		20 ppm	100 ppm	10 ppm
C ₂ H ₄		Není uvedeno	Není uvedeno	100 ppm
H ₂ S		~5 ppm	~10 ppm	5 ppm
NO ₂		~0,5 ppm	~1 ppm	0,5 ppm
O ₃		0,05 ppm	0,1 ppm	0,1 ppb

Níže v podkapitolách jsou uvedeny jednotlivé analyty, kdy u každého je vysvětleno, proč byl zvolen (oblast logistiky či prostředí dnešní civilizace a kde může být sensorový element vystaven zvýšené koncentraci daného analytu).

Test křížové citlivosti se sestával z opakovaného vystavování vzorku danému analytu v dané koncentraci po dobu 20 minut. Po každé expozici analytem následovalo utlumení koncentrace analytu na nulovou koncentraci v délce trvání 20 minut. Tato sekvence se opakovala celkem 10x.

5.1.4.1.5.1 CO₂

CO₂ se v přírodě běžně vyskytuje. Vzniká například rozkladem či spalováním biomasy, dýcháním živých organismů. Zdrojem v rámci logistických řetězců je například kryogenní chlazení „suchým ledem“. Suchý led se využívá například při transportu teplotně a vlhkostně závislých průmyslových lepidel a materiálů. Dále existují tzv. kryogenní transportní jednotky, které jsou instalovány do speciálních utěsněných nákladních automobilů či nákladních přívěsů. Vystavení zvýšené hladině CO₂ je tedy během transportu možné.

Testována byla reakce na expozici o koncentraci 2000 ppm. Průběh je vynesena v grafu v příloze C8. Střední hodnota relativní změny odporu během jedné expozice byla 0,21 %.

5.1.4.1.5.2 CO

CO je jedním z plynů, které civilizace generuje prostřednictvím spalovacích motorů. Nejvyšší produkci mají staré motory s vadným vstřikováním či špatně nastaveným karburátorem či při „bohaté palivové směsi“ – nedostatek vzduchu u směsi paliva.

Testována byla reakce na expozici o koncentraci 10 ppm. Průběh je vynesena v grafu v příloze C9. Střední hodnota relativní změny odporu během jedné expozice byla 0,38 %.

5.1.4.1.5.3 C₂H₄

S ethenem, dříve nazývaný ethylenem, se běžně do styku člověk ani zařízení nedostane, vyjma chemického průmyslu. Existuje oblast v potravinářství, kde je možná zvýšená expozice. Touto oblastí je „coldchain“ logistika v potravinářství, konkrétně se jedná o banány. Ethen se využívá k urychlení zrání banánů. Banány se transportují zelené, a ve speciálních skladech se do atmosféry přidává ethen, který urychlí bioreakce.

Testována byla reakce na expozici o koncentraci 100 ppm. Průběh je vynesena v grafu v příloze C10. Střední hodnota relativní změny odporu během jedné expozice byla -0,10 %.

5.1.4.1.5.4 H₂S

H₂S, též známý jako sulfan či zastarale sirovodík, je plyn který může vzniknout například kvašením či rozkladem organických materiálů, mikrobiologickou přeměnou síranů při nedostatku kyslíku či může být cíleně využíván při zpomalení dozrání, například banánů během transportu. H₂S tedy způsobuje u banánů zpomalení dozrání na rozdíl od C₂H₄. Tento plyn je pro člověka velmi toxický, ovšem v potravinářské „coldchain“ logistice či výrobě může být chytrý obalový materiál exponován různými koncentracemi tohoto plynu.

Testována byla reakce na expozici o koncentraci 5 ppm. Průběh je vyneseno v grafu v příloze C11. Střední hodnota relativní změny odporu během jedné expozice byla 0,73 %.

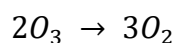
5.1.4.1.5.5 NO₂

NO₂ je také jedním z plynů, které civilizace generuje prostřednictvím spalovacích motorů. Objem je závislý na vlivu kvalitnějších paliv, spalování i filtrování. Ale i v současné době jezdí mnoho starších automobilů, obrovských dopravních lodí a dalších strojů, které tento plyn mohou generovat ve zvýšeném objemu. Na rozdíl od CO objem NO₂ se snižuje jak se směsí paliva „bohatého“ tak i „chudého“ na vzduch.

Testována byla reakce na expozici o koncentraci 0,5 ppm. Průběh je vyneseno v grafu v příloze C12. Střední hodnota relativní změny odporu během jedné expozice byla -1,69 %, což je nejvyšší odezva ze zkoumaných analytů.

5.1.4.1.5.6 O₃

Ozón, z vybraných plynných analytů, velmi reaktivní plyn. Díky silným oxidačním vlastnostem je ozón také velmi nestabilní a reakcí:



se O₃ velmi rychle rozkládá na kyslík O₂. Touto reakcí se velmi rychle snižuje koncentrace v dané oblasti, samozřejmě pokud není daná oblast zdrojem O₃.

Nejčastěji zvýšený výskyt ozonu nastává v prostředí současné civilizace po letních rychlých bouřkových přeháňkách. Během bleskových výbojů vzniká z atomárního kyslíku, který vzniká v atmosféře rozštěpením O₂ při vysokonapěťovém výboji blesku. Následně dochází k rekombinaci jedno-atomárního kyslíku s dvou-atomárním kyslíkem a za pomoci padající z kondenzované vzdušné vlhkosti z oblak se dokáže dostat O₃ až k zemskému povrchu, kde se ale rozloží a rekombinuje zpět na O₂.

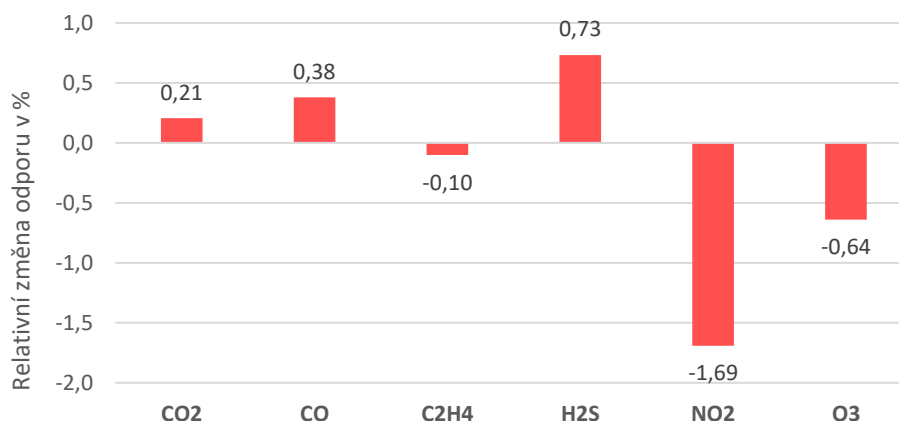
Pro účel experimentu byl ozón generován v ozónovém generátoru Stable Ozone Generators 97-0066-01. Tento ozonový generátor vytváří ozon pomocí UV světla o vlnové délce 185 nm.

Testována byla reakce na expozici o koncentraci 0,1 ppb. Průběh je vyneseno v grafu v příloze C13. Střední hodnota relativní změny odporu během jedné expozice byla -0,63 %.

5.1.4.1.5.7 Zhodnocení výsledků křížové citlivosti

Jak je patrné z obrázku *Obr. 39*, žádný z plynných analytů nevykazuje výraznou relativní odezvu a nezpůsobil po dobu expozice relativní změnu více jak 2 %. Jak je patrné z příloh, během expozice plynů nedošlo ke znečistivění citlivé vrstvy. Tyto pozorované

změny v řádu jednotek procent nebudou mít zásadní vliv během měření RH, jelikož senzorové elementy vykazují relativní změnu odporu 180 % na rozsahu 20 % až 80 % RH.



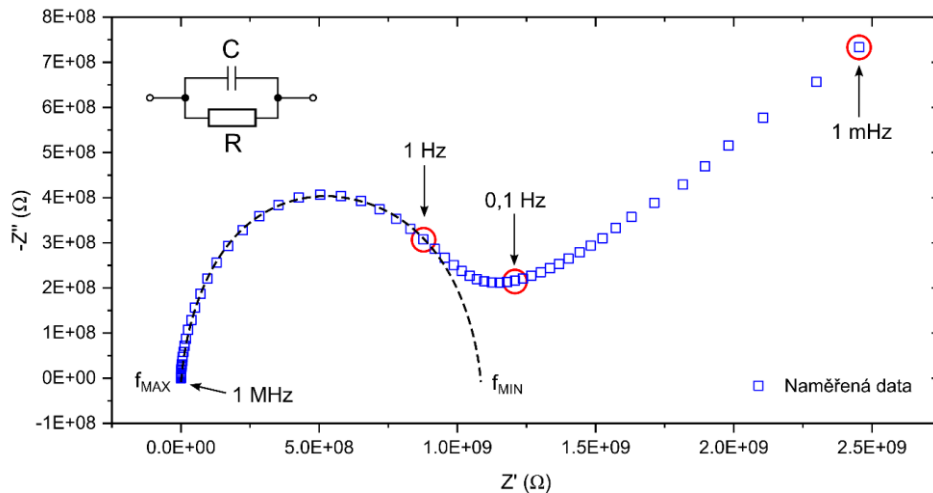
Obr. 39 Přehled relativní změny odporu na různé analyty

5.1.4.2 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je univerzální a nedestruktivní technika, která umožňuje sledovat odezvu studovaného systému (vzorku) v širokém rozsahu frekvencí od jednotek MHz až po jednotky μ Hz. V závislosti na povaze a vlastnostech studovaného vzorku se testované frekvenční spektrum zpravidla omezuje na rozsah, který je podstatný s ohledem na požadované informace/závěry, které mají být z výsledků formulovány. S ohledem na téma této práce je možné tuto techniku využít pro základní představu o chování testovaných citlivých vrstev v širším frekvenčním rozsahu a využít tyto výsledky při úvaze o mechanismech podílejících se na celkové vodivosti citlivé vrstvy. Z toho důvodu byla pozornost věnována následujícím materiálům: i) NiPc-SO₃Na, ii) MWCNT-NiPc-SO₃Na, a pokud nebude uvedeno jinak, všechna měření byla provedena při teplotě 22 °C s využitím potenciostatu PGSTAT204 s frekvenčním modulem FRA32M (Autolab) ve dvou-elektrodovém uspořádání se sinusovým testovacím signálem o amplitudě 10 mV ve frekvenčním rozsahu 1 MHz – 1 mHz.

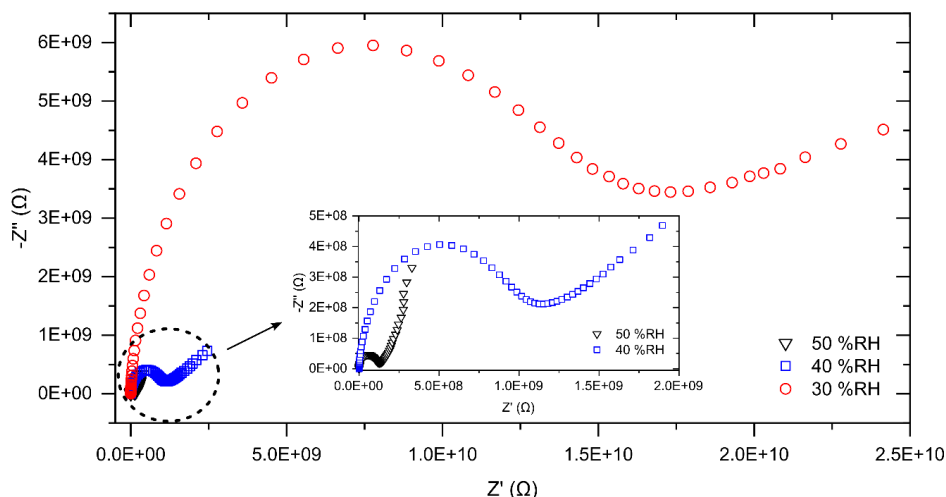
Při využití organických vodivých polymerů pro detekci vlhkosti je poměrně běžné, že celková vodivost takové citlivé vrstvy může být kombinací elektronové a iontové vodivosti, což zpravidla souvisí se samotnou strukturou vodivých polymerů. Praktickým důsledkem je časté využití střídavého testovacího (měřicího) signálu pro zamezení nestability senzorové odezvy v čase. Jako příklad můžeme uvést vrstvu NiPc-SO₃Na, která byla nanášena z roztoku tohoto materiálu (1 mg NiPc-SO₃Na v 10 ml NMP) na keramický substrát s interdigitálními elektrodami (vzdálenost elektrod 25 μ m). Z literatury [85] je možné dohledat nežádoucí účinky stejnosměrného měřicího signálu na stabilitu senzorové

odezvy spojené s přenosem citlivého materiálu k jedné z elektrod. Je dobré připomenout, že s přenosem hmoty je spojena výhradně vodivost iontová, nikoliv elektronová, a tudíž se lze domnívat, že tato situace může být patrná z výsledků impedanční spektroskopie. Na obrázku *Obr. 40* je uveden Nyquistův diagram pro vzorek s citlivou vrstvou na bázi NiPc-SO₃Na na interdigitálních elektrodách při relativní vlhkosti 40 %. Interdigitální elektrodovou strukturu s citlivou vrstvou (s výhradně elektronovou vodivostí) lze zjednodušeně popsat náhradním elektrickým obvodem



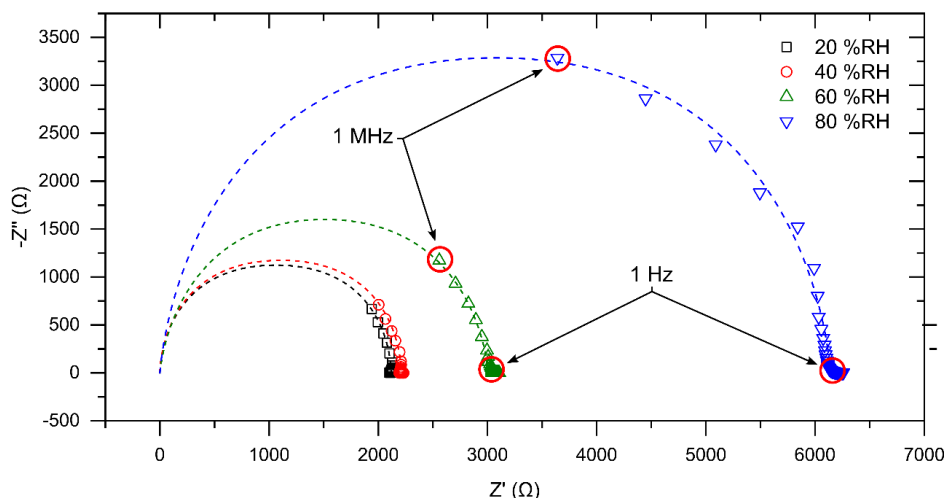
Obr. 40 Nyquistův diagram pro vzorek s vrstvou NiPc při 22 °C, 40 %RH

reprezentujícím paralelní spojení odporu R a kondenzátoru C (viz *Obr. 40*). Ukázka Nyquistova diagramu pro takové spojení je v obrázku *Obr. 40* naznačena přerušovanou čarou, kde průsečík této křivky ve tvaru půlkruhu s osou x při nízkých frekvencích reprezentuje stejnosměrný odpor vzorku R. Naměřená data na obrázku *Obr. 40* pro vzorek s citlivou vrstvou NiPc při 40 % RH vykazují odklon od výše popsaného chování na frekvencích pod 1 Hz, což je frekvenční oblast, která je typicky spojena s transportem iontů ve studovaném systému. Tento výsledek tedy potvrzuje informace z literatury o významném podílu iontové vodivosti takovéto vrstvy, kdy se předpokládá, že celková vodivost diskutovaného materiálu je dána, jak děrovou vodivostí základních ftalocyaninových struktur, tak iontovou vodivostí způsobenou disociací substituentu. Na obrázku *Obr. 41* je pro ukázkou zobrazen Nyquistův digram pro relativní vlhkosti 30, 40 a 50 % RH, kde velikost a tvar půlkružnice je výrazně ovlivněn hodnotou relativní vlhkosti, což dokládá silnou závislost této vodivosti na hodnotě relativní vlhkosti.



Obr. 41 Nyquistův diagram pro vzorek s vrstvou NiPc při 22 °C pro 30, 40 a 50 %RH

Na obrázku Obr. 42 je uveden Nyquistův diagram pro vzorek s citlivou vrstvou MWCNT-COOH – NiPc-SO₃Na, která byla z důvodu vysoké vodivosti deponována na interdigitální elektrody s mezerou 100 μm. Díky velmi nízkému odporu vrstvy a malé kapacitě vlastní interdigitální elektrodové struktury není v rozsahu 1 MHz – 1 mHz měřitelný celý tvar půlkružnice jako na obrázcích Obr. 40 a Obr. 41. Čárkované průběhy v patřičné barvě jsou pro danou hodnotu RH doplněny ilustrativně. Ve frekvenčním rozsahu 1 MHz – 1 mHz je měřitelná pouze část této půlkružnice (viz Obr. 42). Důležitým aspektem je typický tvar půlkružnice pro paralelní spojení R a C bez specifického odklonu při nízkých frekvencích (pod 1 Hz), jenž naznačuje absenci iontové vodivosti, a tudíž i rozumný předpoklad stabilnější odezvy takovéto citlivé vrstvy na změny RH v čase při měření stejnosměrným signálem.

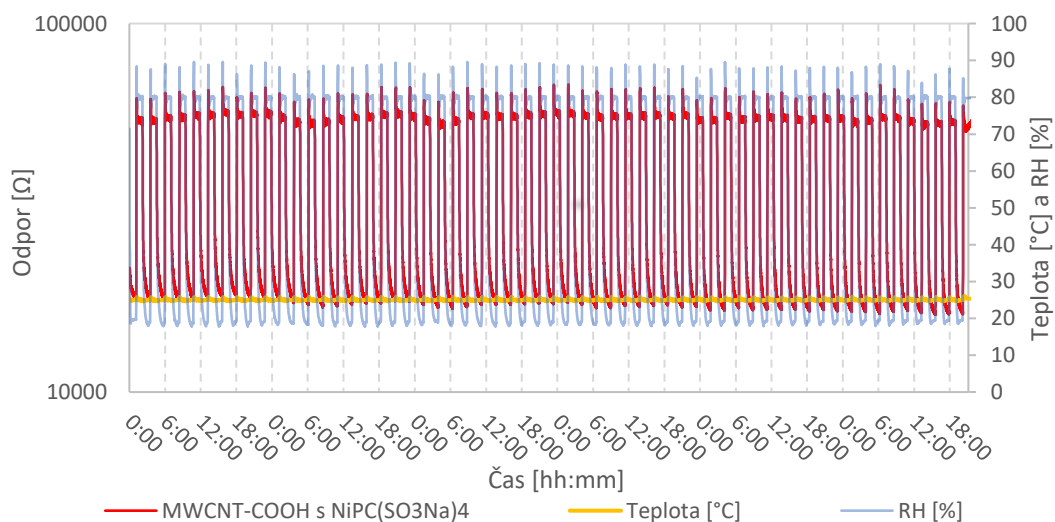


Obr. 42 Nyquistův diagram pro vzorek s vrstvou MWCNT-COOH - NiPc-SO₃Na při 22 °C a pro 20, 40, 60 a 80 %RH.

5.1.4.3 Test Opakovatelnosti

Pro ověření opakovatelnosti bylo zrealizováno kontinuální pětidenní měření, ve kterém se střídalo opakovaně 20 % a 80 % RH. Test byl proveden v klimatické komoře Vötsch 8072. Vzorky byly měřeny s 30 vteřinovým intervalem, laboratorním multimetrem Keithley 2700 vybaveným multiplexorovou kartou 7708 a GPIB-USB komunikační kartou. Data byla zaznamenávána softwarovým KickStart nástrojem dodaným výrobcem Keithley k multimetru.

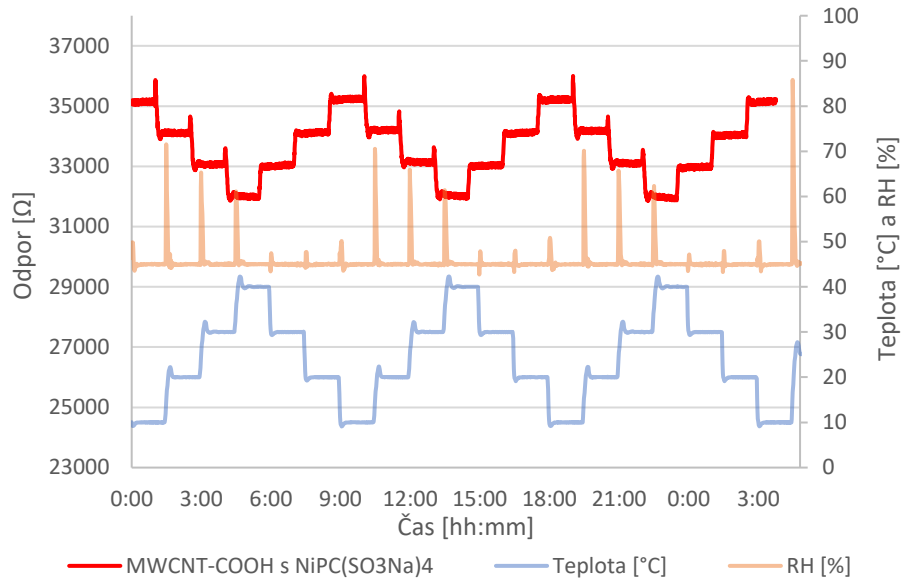
Výsledek testu opakovatelnosti je zobrazen na obrázku *Obr. 43*, z tohoto obrázku je patrné, že tato látka vykazuje dobrou opakovatelnost. Celkem bylo provedeno 55 cyklů, kdy vzorky byly exponovány každé úrovni relativní vlhkosti po dobu 1 hodiny. K času jednoho cyklu je nutné připočítat čas na vysušení a zvlhčení vzduchu na požadovanou hladinu relativní vlhkosti. Podrobnější průběh je příloze v Příloze C14.



Obr. 43 Test o opakovatelnosti

5.1.4.4 Teplotní závislost

Pro ověření teplotní závislosti byl proveden experiment v klimatické komoře. Měření vzorků bylo provedeno multimetrem Keithley 2700. Teplotní závislost byla testována v rozsahu 10 °C až 40 °C s krokem 10 °C. Pro velkou skupinu aplikací je tento teplotní rozsah dostačující, především pro potravinářskou logistiku, převoz vybraných léčiv, archiválií či uměleckých děl. Průběh teplotní závislosti je vidět na obrázku *Obr. 44*. Graf je také vložen mezi přílohy, konkrétně se jedná o přílohu C15.

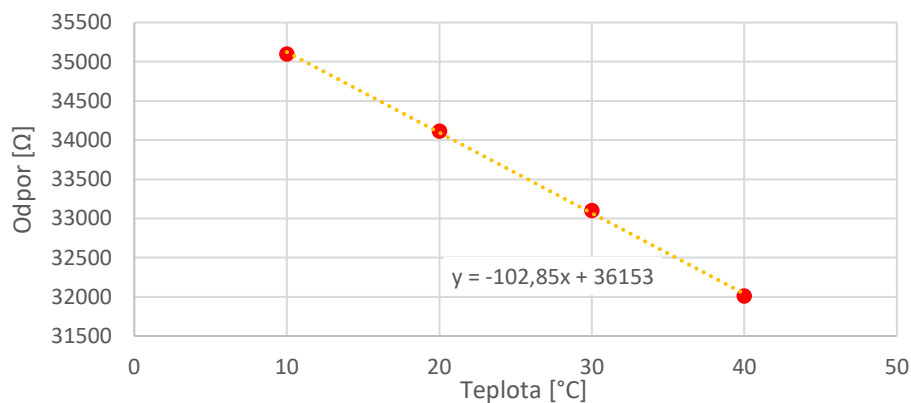


Obr. 44 Průběh testu teplotní závislosti

Jak je z grafu patrné, relativní změna odporu je 10 %. Takto nízká změna relativní odezvy (při změně odezvy odporu 180 % na rozsahu 20 % až 80 % RH) bude mít velmi malý vliv na měření a nejvíce se bude projevovat v oblasti nízkých úrovní RH. Dále je patrné, že připravená látka vykazuje NTC charakter.

Pro potřeby přesnějšího měření je možné díky lineárnímu průběhu teplotní závislosti vytvořit třírozměrnou kalibrační matici reflektující závislost na teplotě.

Pro ucelenější pohled je na obrázku *Obr. 45* graf, který ukazuje trend teplotní závislosti s lineární aproximační funkcí a koeficientem determinace, který je určen na 99,95 %.



Obr. 45 Teplotní závislost realizovaného senzorevého elementu

5.1.4.5 Kalibrační data

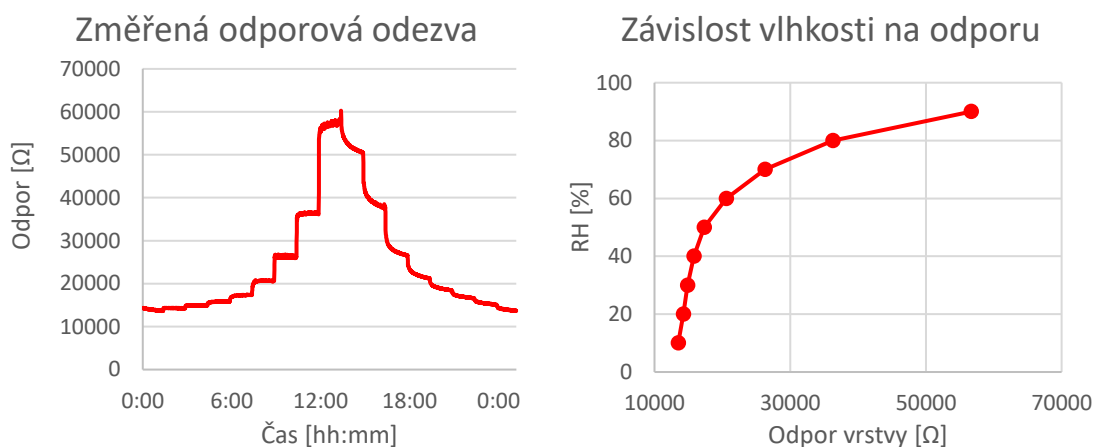
Pro potřeby využití tohoto materiálu, jakožto senzorevé vrstvy je zapotřebí, aby bylo možné průběh charakterizovat matematicky. Pro matematickou charakterizaci lze využít kalibrační funkci nebo kalibrační matici. Na obrázku *Obr. 46* je znázorněna kalibrační křivka

s lineární aproximací mezi určenými body a na obrázku *Obr. 47* je znázorněna aplikace kalibrační křivky na změřených hodnotách. Jako nejlepší matematická interpretace dat pro vyhodnocovací systém se jeví kalibrační matice. Příklad této matice je uveden v tabulce *Tab. 6*.

První vektor matice obsahuje relativní vlhkost a druhý vektor obsahuje odpovídající hodnoty odporu. Při aplikaci podobných kalibračních matic je zapotřebí využít interpolace hodnot mezi jednotlivými body kalibrační matice. Pro tento příklad byla zvolena lineární interpolace.

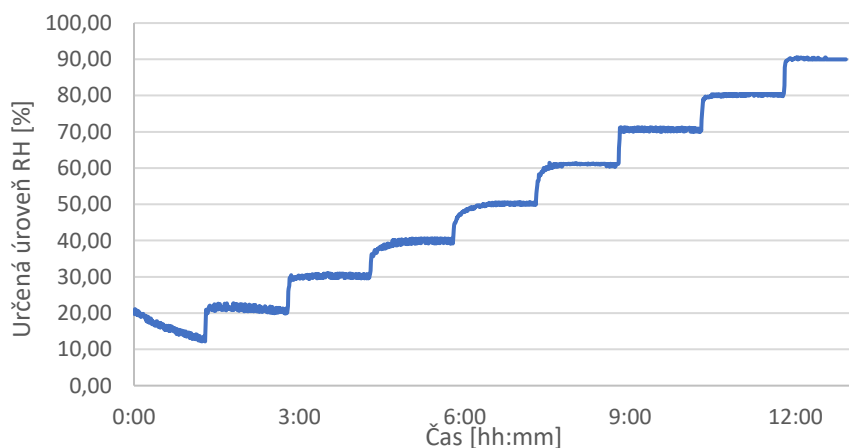
Tab. 6 Kalibrační matice

RH [%]	10	20	30	40	50	60	70	80	90
R [Ω]	13500	14160	14860	15800	17340	20590	26300	36300	56650



Obr. 46 Původní data a zpracovaná závislost vlhkosti na odporu s lineárním proložením

Na obrázku *Obr. 47* je znázorněna aplikace kalibračních dat na surová data.

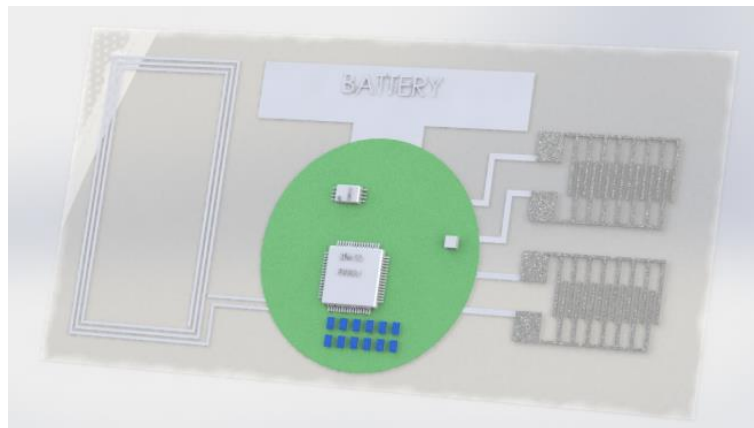


Obr. 47 Aplikace kalibrační matice na změřená data

5.2 Návrh a realizace sensorového štítku

5.2.1 Vize hybridního sensorového štítku

Jak již bylo výše zmíněno, v současné době je plně tištěný sensorický štítek velkou technologickou výzvou, a na mnohé problémy momentálně stále není vhodné řešení či technologie. Především v současné době nepřipadá v úvahu jednoduchá, hromadná a levná průmyslová výroba plně tištěných sensorických štítků. Jako perspektivní řešení se v současné době jeví cesta hybridní tištěné elektroniky, tedy hybridního tištěného chytrého štítku. U hybridní tištěné elektroniky je vytvořeno elektronické jádro se součástkami jako je mikrokontrolér, integrované obvody a pasivní součástky. Toto jádro je realizováno pak na flexibilním substrátu a součástky jsou osazeny standardním pájením. Dále pak například na substrát typu PET nebo na papír jsou natištěny vodivé motivy a tištěné součástky. V případě tištěného RFID/NFC hybridního štítku se bude jednat o propojující struktury, komunikační cívku pro RFID/NFC, IDE struktury pro senzory a kontaktovací plochy akumulátoru. Jádro pak bude osazeno vodivým lepením na substrát s natištěnými strukturami a komunikační anténou. Výsledné zařízení tedy bude kombinovat nejlepší vlastnosti ze všech dostupných technologií. Výsledek bude vykazovat ohebnost, planarita, nízkou hmotnost a spolehlivost. Na obrázku *Obr. 48* je znázorněna vizualizace idey chytrého štítku, tak jak byla vymyšlena na začátku studia.



Obr. 48 Vizualizace konceptu chytrého štítku z počátku studia

5.2.2 Tištěné komponenty

Mezi hlavní komponenty patří tištěná cívková anténa přizpůsobená pro provoz v pásmu RFID/NFC 13,56 MHz, IDE struktury s roztečí 500 μm a propojovací struktury.

U propojovacích struktur není potřeba speciálních parametrů, jediným podstatným parametrem je odpovídající umístění kontaktovacích ploch vůči jádru sensorového štítu.

Pro realizaci vývoje tištěných komponent byl využit ověřený inkoust založený na stříbrných mikročásticích DuPont PE 874. Tento inkoust nejen že vykazuje velmi dobré vodivé vlastnosti, ale je i označen jako pružný a ekologicky přívětivý. Dále je tento inkoust vytvrditelný při relativně nízkých teplotách, během vývoje byly všechny natištěné motivy vytvrzovány při 130 °C po dobu 30 minut.

Návrh, vývoj a parametry tištěné antény a IDE struktur jsou uvedeny v následujících podkapitolách.

5.2.2.1 Tištěná anténa

Pro vývoj tištěné antény byl proveden v prvním kroku základní výpočet RL obvodu pro rezonanční frekvenci 13,56 MHz a pro vnitřní kapacitu zvoleného čipu., viz vzorec 3.

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \text{ [Hz]} \quad 3)$$

Zvolený čip STM M24LR obsahuje vnitřní kapacitu 27,5 pF. Z toho vyplývá, že hodnota indukčnosti antény je rovna 5 µH.

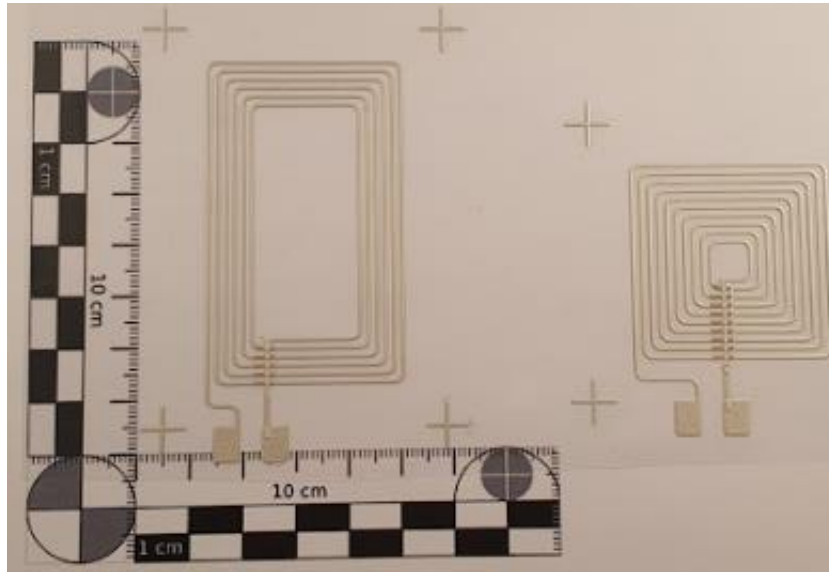
Jelikož nejsou známy přesné materiálové parametry využívaného inkoustu od společnosti Dupont, byl proveden orientační výpočet počtu závitů pro anténní cívkou. Výpočet byl proveden nástrojem, který poskytuje výrobce čipu, který je optimalizován pro realizaci cívkové antény na klasický plošný spoj (PCB typu sklolaminát + měď).

Z tohoto výpočtu vyšlo, že je zapotřebí 7 závitů v případě čtvercové antény 45 mm x 45 mm. Mimo čtvercové antény byla také uvažována obdélníková anténa. Ta byla i natištěna, ale pokud vezmeme v úvahu dnešní trend, kdy mobilní telefony jsou vybavovány RFID/NFC periferií, která má anténu o velikosti maximálně několika centimetrů čtverečních, tak obdélníková anténa, kde by uvnitř bylo umístěno jádro, není vhodná kvůli špatné induktivní vazbě s čtecím zařízením.

Takto definovaná anténa byla vytvořena CNC dispenserem Nordson Proplus4L/A. V první řadě byly realizovány první vzorky se sedmi závitů. První zrealizované vzorky jsou znázorněny na obrázku *Obr. 49*. Realizace měla šest hlavních kroků:

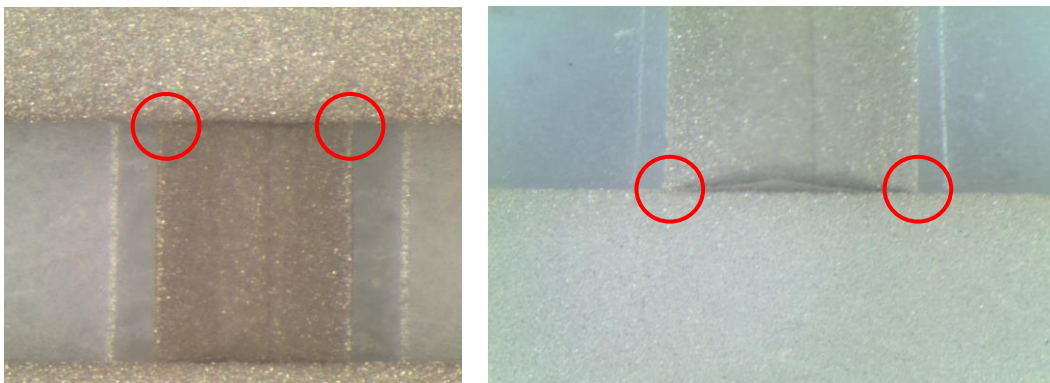
- 1) natištění závitů vodivého motivu
- 2) natištění dielektrika
- 3) zasušení vodivého motivu

- 4) tepelné vytvrzení po dobu 30 min při 130 °C
- 5) natištění vodivého mostu
- 6) tepelné vytvrzení po dobu 30 min při 130 °C



Obr. 49 První natištěné vzorky antény pro 13,56 MHz

U prvních dvou realizovaných vzorků bylo zjištěno, že tepelně tvrditelné dielektrikum DuPont PE 773, špatně izoluje přemostění a po několika týdnech od tisku se projeví se mezi závitové zkratky. Tento problém byl potvrzen prostřednictvím mikroskopické optické inspekce na mikroskopu Olympus SZX10, obrázek z mikroskopu je vyobrazen na obrázku *Obr. 50*.



Obr. 50 Mikroskopická inspekce se znázorněnými pravděpodobnými místy zkratů

Během tisku byl dodržen doporučený postup od výrobce, dielektrikum PE 773 a vodivý inkoust PE 874 jsou totiž z jedné „platformy“ od výrobce Dupont a tato „platforma“ má definované postupy, jak pracovat s těmito materiály v rámci přetisku.

Na základě optické inspekce vznikla hypotéza, že po přetištění vodivé vrstvy přes dielektrikum dojde k narušení dielektrika rozpouštědlem z vodivého inkoustu a v kombinaci s působením tepla během tepelného vytvrzení dojde k narušení dielektrika a obnažení první vodivé vrstvy.

Jelikož došlo ke zkratování cívky, bylo změněno dielektrikum. Místo tepelně tvrditelného DuPont PE 779 bylo využito UV tvrditelné dielektrikum Loctite Edag PF021.

Technologický postup se změnil takto:

- 1) natištění závitů vodivého motivu
- 2) zasušení vodivého motivu
- 3) natištění dielektrika
- 4) UV vytvrzení dielektrika
- 5) natištění vodivého mostu
- 6) tepelné vytvrzení po dobu 30 min při 130 °C

Celkem bylo s upraveným postupem realizováno 10 kusů experimentálních anténních prvků. Jejich přehled je uveden v tabulce Tab. 7.

Tab. 7 Přehled zrealizovaných experimentálních antén

ID	Šířka čáry	Šířka mezery	Počet závitů
1	1,5 mm	0,5 mm	9
2	1,5 mm	0,5 mm	9
3	1,0 mm	1,0 mm	9
4	1,0 mm	1,0 mm	9
5	1,0 mm	0,5 mm	9
6	1,0 mm	0,5 mm	9
7	0,5 mm	0,5 mm	9
8	0,5 mm	0,5 mm	9
9	0,5 mm	0,5 mm	19
10	0,5 mm	0,5 mm	19

Jak je patrné z tabulky, z původních 7 závitů bylo upuštěno kvůli nedostatečné indukčnosti. Byla tedy provedena variace devíti závitové antény a na závěr, po změření indukčnosti, která vycházela stále nízko, byla vytvořena devatenácti závitová anténa.

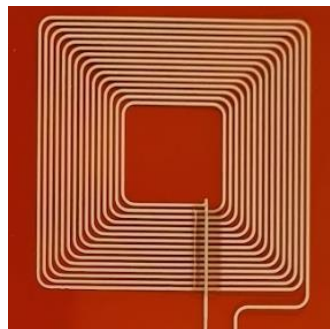
Pro přesnější určení potřebného počtu závitů byly vytištěny a změřeny všechny vzorky na frekvencích 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz a 2 MHz. Tato řada frekvencí byla zvolena kvůli omezení měřicího přístroje Agilent E4980. Následně byla provedena extrapolace

průběhu indukčnosti a dopočtena předpokládaná indukčnost pro frekvenci 13,56 MHz. Výsledky měření jsou zobrazeny v tabulce Tab. 8.

Tab. 8 Indukčnost vytvořených anténních elementů

ID vzorku	Frekvence [Hz]				
	1000	10000	100000	1000000	2000000
1	5,50 μ H	2,75 μ H	2,69 μ H	2,40 μ H	2,29 μ H
2	5,08 μ H	2,86 μ H	2,82 μ H	2,62 μ H	2,50 μ H
3	3,80 μ H	2,76 μ H	2,74 μ H	2,69 μ H	2,65 μ H
4	3,75 μ H	2,76 μ H	2,74 μ H	2,59 μ H	2,48 μ H
5	5,02 μ H	3,64 μ H	3,60 μ H	3,38 μ H	3,22 μ H
6	4,90 μ H	3,65 μ H	3,63 μ H	3,37 μ H	3,21 μ H
7	NA	NA	NA	NA	NA
8	9,20 μ H	5,20 μ H	5,10 μ H	4,20 μ H	4,01 μ H
9	16,00 μ H	9,80 μ H	9,50 μ H	8,99 μ H	7,80 μ H
10	15,20 μ H	9,85 μ H	9,65 μ H	9,10 μ H	7,90 μ H

Ze změřených a dopočtených dat a z experimentálního měření indukčnosti na vzorku číslo 3 „po závitech“, bylo určeno, že k dosažení indukčnosti 5 μ H je zapotřebí 15 závitů. Tento předpoklad byl ověřen realizací finálního návrhu, a jeho charakterizací. Podobu této antény je možné spatřit na obrázku Obr. 51.



Obr. 51 Výsledná podoba antény přizpůsobené pro 13,56 MHz

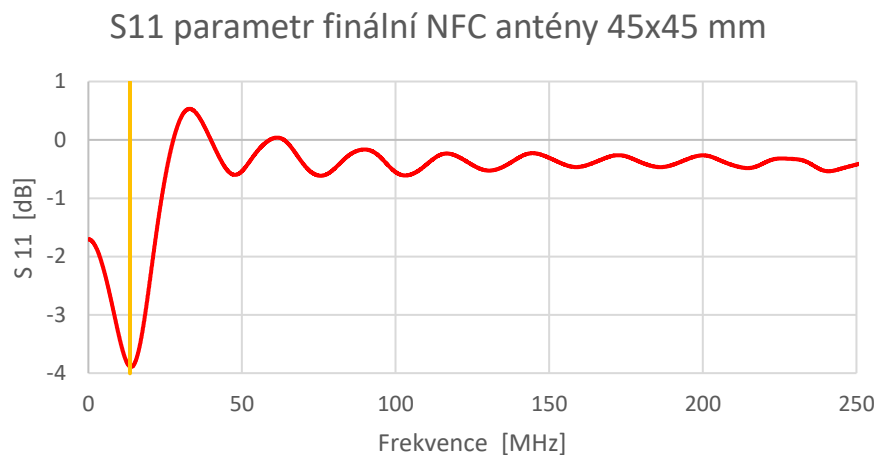
Pro charakterizaci antény byla zvolena metoda, kterou doporučuje výrobce čipu pro charakterizaci navržených antén. Jedná se o metodu měření odezvy antény prostřednictvím vektorového analyzátoru v režimu měření parametru S11 a za pomoci smyčkové sondy. Pro toto měření byla vytvořena cívková sonda na míru, aby bylo dosaženo co nejlepší vazby

mezi cívkami, rozměry sondy byly odvozeny od rozměrů navrhované antény. Rozměr sondy je tedy 45 mm x 45 mm, tato sonda je znázorněna na obrázku *Obr. 52*.



Obr. 52 Podoba vyrobené smyčkové sondy

Výsledek změřené frekvenční odezvy pomocí vektorového analyzátoru je znázorněn na obrázku *Obr. 53*.

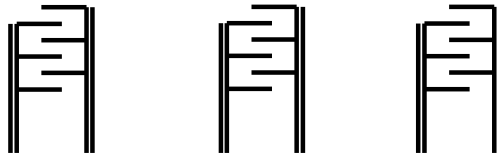


Obr. 53 Frekvenční charakteristika finální antény

Z výsledků měření je patrné, že anténa rezonuje na frekvenci blízké 13,56 MHz se ziskem -3,75 dB, což je pro oblast NFC/RFID aplikací dostačující výsledek.

5.2.2.2 IDE struktury

Pro integraci navrženého sensorového elementu bylo nutné vyvinout tištěnou verzi IDE struktur. Vzhledem k současným technickým možnostem CNC dispenserem Nordson Proplus4L/A, byla jako nejvhodnější varianta implementace IDE struktury typu BI2 zvolena varianta 500 μm . Tento systém byl přesně změřen pomocí mikroskopu Olympus a následně byl vytvořen počítačový návrh, viz obrázek *Obr. 54*.



Obr. 54 Návrh IDE struktury v CAD

Počítačový návrh byl následně vytištěn s několika parametry tisku a přeměřen na mikroskopu Olympus. Parametry tisku a hlavní charakteristické rozměry, rozměry celkové (celková šířka a výška) odpovídaly předloze, z tohoto důvodu byla pozornost zaměřena na šířku mezery a prstu hřebínku IDE. Hodnoty jsou zobrazené v tabulce *Tab. 9*.

Tab. 9 Přehled parametrů tisku IDE struktury

ID	Tlak (bar)	Rychlost posunu (mm/s)	Velikost mezery IDE (um)	Velikost prstu hřebínku IDE (um)
1	0,650 bar	5 mm/s	480	520
2	0,600 bar	5 mm/s	510	490
3	0,625 bar	5 mm/s	500	500

Z tohoto kroku vyplynulo, že nejvhodnější konfigurace dispenseru pro tisk IDE struktury byla konfigurace 3. Tlak na inkoust 0,625 bar a rychlost posunu 5 mm/s.

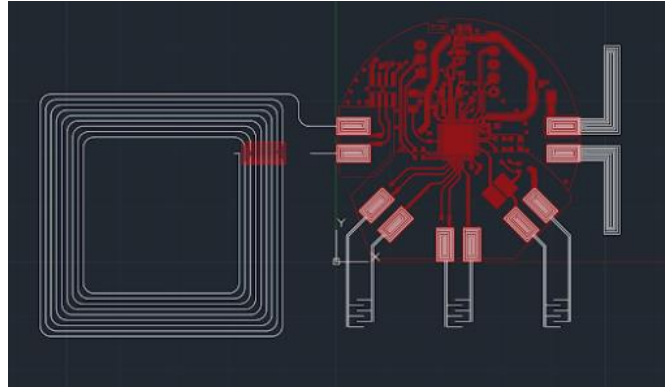
Výsledek vybrané konfigurace je vyobrazen na obrázku *Obr. 55*.



Obr. 55 Výsledná podoba tištěné IDE struktury

5.2.2.3 Design propojovacích struktur a komponentů

Díky využití počítačových návrhů bylo možné, po navržení jádra hybridního štítu, využít výstupní soubory pro výrobu desky plošného spoje jádra a přenést je do návrhového softwaru CAD pro dispenser. Tento krok umožnil jednoduše a přesně navrhnout rozložení tištěného motivu bez potřeby iterovat návrh. Na obrázku *Obr. 56* je znázorněno využití přenesení návrhu PCB do CAD softwaru.

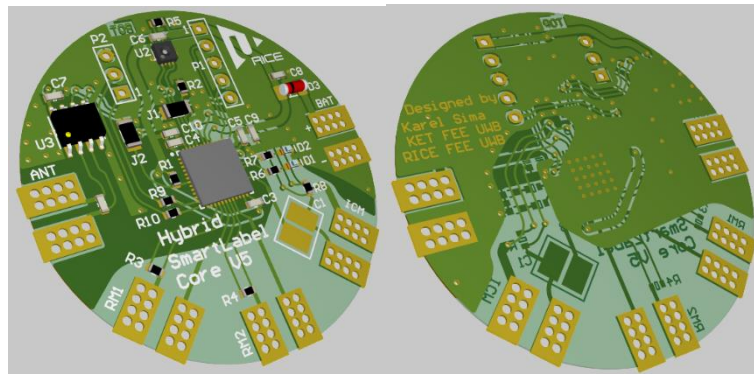


Obr. 56 Sesazení grafického souboru PCB a návrh tištěného motivu v CAD

5.2.3 Jádru hybridního štítku

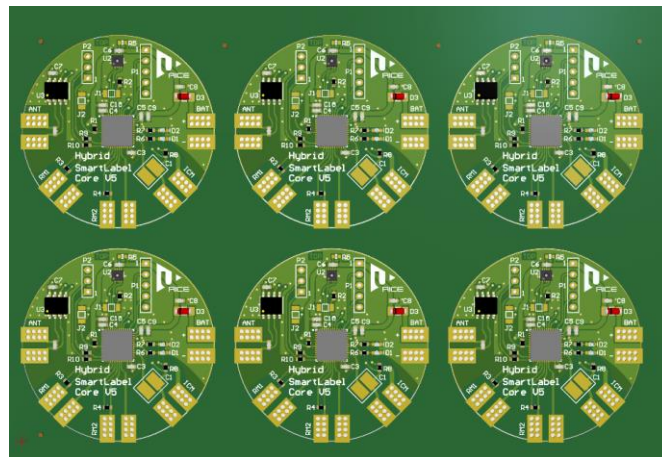
Přední a zadní pohled jádra hybridního štítku je zobrazen na obrázku *Obr. 57*. Jak je z obrázku *Obr. 57* patrné, dominantním prvkem ve středu jádra je procesor (součástka U1). Jelikož se jedná o demonstrační a testovací platformu. Pro potřeby testování sensorových elementů byla připravena možnost osazení kontrolního RHT čidla Sensirion SHT31 (součástka U2), v případě využití jádra pro demonstrační účely osazen nebude. Dále je patrné, že je deska osazena paměťovým čipem (součástka U3), který má pouzdro SO8, tento čip je také dostupný v UQFN pouzdře, bohužel vlivem následků viru Covid19 v průmyslu byla způsobena dočasná nedostupnost součástky v UQFN pouzdře. Po vnějším okraji jádra jsou umístěné, na míru navržené kontaktní plochy, které jsou navrženy pro snadnou montáž na tištěný motiv, jak technikou osazení do vlhkého inkoustu, tak i pro techniku osazení na suchý či zasušený tištěný motiv a následným „přetiskem“ inkoustu skrz. Schéma, design PCB, osazovací list a list materiálu (BOM) je přiložen v přílohách C1 až C4.

Pro demonstrační účely je na štítku zapotřebí 12 součástek a pro testovací verzi je zapotřebí všech 24 součástek. Kruhový tvar byl zvolen především proto, jelikož v případě kvalitního spojení se substrátem tištěného motivu je méně náchylný k odlupování od základního substrátu během ohýbání. Kruhový tvar nemá žádný ostrý roh, kde by bylo možné zvýšit napětí spojení se substrátem, například vlivem ohybu. Jako materiál substrátu byla zvolena polyimidová folie o tloušťce 125 μm , běžněji označovaná jako Kapton®.



Obr. 57 Jádro hybridního štítku

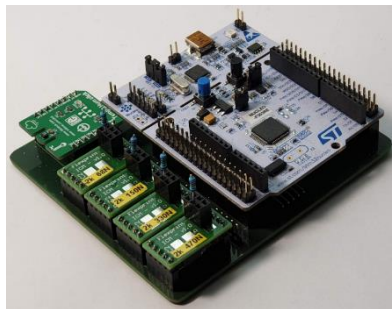
Na obrázku *Obr. 58* je vyobrazen panelizovaný obvod pro výrobu šesti kusů jader.



Obr. 58 Panelizovaný obvod pro výrobu

Pokud se zaměříme na výrobu DPS, je to celkem komplikovaný proces, který obsahuje velký objem používaných chemikálií, které nejsou ekologicky přívětivé. V případě konce životnosti produktu je zapotřebí elektroniku řádně recyklovat a samozřejmě případně získat z DPS cenné kovy k dalšímu využití. Například pokud by byl základ sensorického štítku realizován na papírový substrát, stříbrným inkoustem Dupont, který je označován jako ekologicky přívětivý materiál, dále UV dielektrikem, které je také označeno jako ekologicky přívětivé, tak největší ekologická zátěž bude při výrobě jádra. Z pohledu ekologie, při hromadné výrobě by hybridní forma štítku měla zatěžovat životní prostředí méně než produkt, který bude kompletně realizován standardní technologií na substrátu typu Kapton®. Hlavní rozdíl bude především v ploše, kdy konvenčně vyráběný štítek na flexibilním substrátu bude potřebovat přibližně o polovinu větší plochu kvůli vytvoření antény pro NFC/RFID komunikaci, kterou s vysokou pravděpodobností kvůli rozměrům bude zapotřebí mít umístěnou vedle oblasti se součástkami.

Jako hlavní hardware (HW) pro jádro byla zvolena platforma STM32, konkrétně se jedná o procesor STM32L153. Tato platforma byla využita především z důvodu, že STM32 podporuje tzv. HAL, který zaručuje transformovatelnost softwarových částí firmwaru mezi projekty a různými procesory. Tento přenos je samozřejmě podmíněn přítomností stejných periférií na obou mikroprocesorových jednotkách. V průběhu doktorského studia byla vytvořena univerzální testovací platforma pod označením „V4“. Podoba této platformy je znázorněna na obrázku *Obr. 59*.

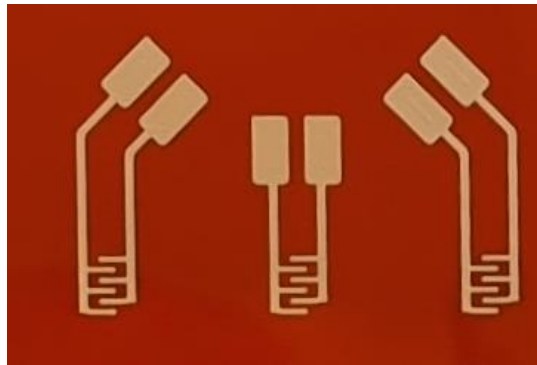


Obr. 59 Podoba platformy V4

Platforma V4 byla vyvinuta na MCU STM32 F303. Tento procesor obsahuje celkem sedm Rail2Rail komparátorů, které jsou důležité pro integračně komparační metodu měření impedančně závislých senzorů. V rámci platformy V4 byly vytvořeny firmwarové bloky, které byly převzaty pro jádro chytrého štítku. Jedná se o komunikaci s paměťovým čipem a implementaci měřených impedančních sensorových elementů integračně komparační metodou (ICM). Metodou ICM byly měřeny na platformě V4 sensorové elementy na bázi PEDOT:PSS. Díky přítomnosti komparátoru na procesoru STM32L153, bylo možné provést přípravu jednoho kanálu ICM i na jádře hybridního štítku. V budoucnu tak bude možné v rámci testovací verze testovat ICM metodou i další senzory veličin, u kterých nebude možné vyvinout senzor odporovým charakterem.

5.2.4 Integrace sensorového elementu

Integrace sensorového elementu do hybridního tištěného štítku byla realizována vytvořením IDE struktury tiskovou technologií dispensingu vodivého inkoustu. Po vytvrzení „curingu“ této struktury došlo k vymaskování oblasti IDE struktury polyimidovou samolepicí folií a následně došlo k nanesení sensorické vrstvy tiskovou metodou AirBrush. Výsledná podoba IDE struktury s deponovanou vrstvou je zobrazena na obrázku *Obr. 60*.

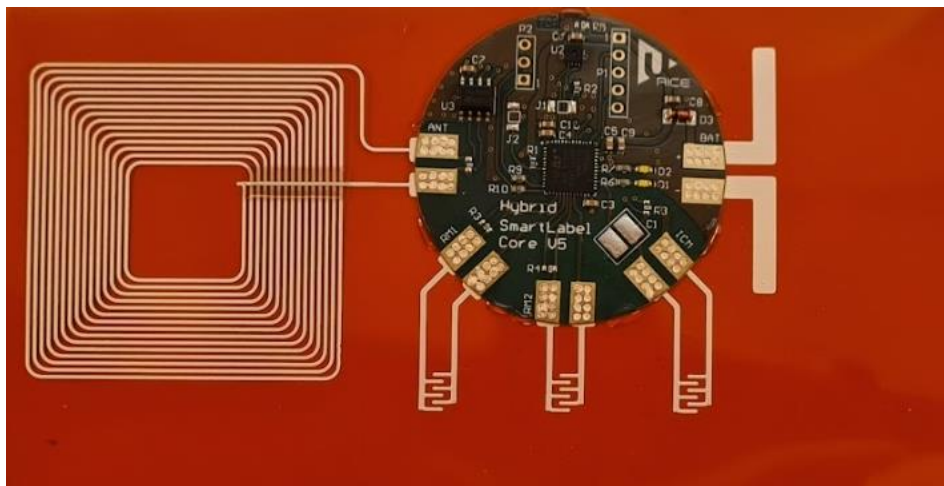


Obr. 60 Výsledná podoba IDE struktury

Kromě využití AirBrush technologie, by bylo možné k vytvoření senzitivní vrstvy využít také AJP či SprayCoating.

5.2.5 Výsledná podoba senzorového štítku

Na obrázku *Obr. 61* je vyobrazen finální prototyp tištěného štítku.



Obr. 61 Finální hybridní senzorická štítek

Jako první krok senzorového štítku byla realizace CAD a CAM souborů. Dále byl na polyimidní substrát natištěn vodivý motiv 1. vrstvy, dále pak dielektrikum pro oddělení realizace 2. vrstvy. Jak bylo uvedeno výše, bylo využito UV tvrditelné dielektrikum. Po natištění 1. úrovně bylo provedeno zasušení a osvětlení UV světlem. Poté byla natištěna 2. úroveň motivu. Druhá úroveň motivu obsahuje propojovací strukturu cívkové antény z vnitřní části do vnější části. Poté následovalo opět vytvrzení.

Osazení jádra bylo realizováno na vytvrzený motiv. Jádro bylo lokálně přichyceno pomocí UV adheziva a kontaktní plošky byly selektivně přetištěny vodivým inkoustem, který zde byl využit jako vodivé lepidlo a následovalo vytvrzení.

5.2.6 Firmware chytrého štítku

Štítek je postaven na mikroprocesoru STM32L153. Vývoj firmwaru byl vyvinut ve standardních nástrojích pro platformu STM32. Jedná se o STM32 Cube MX a o STM32 Cube IDE. Naprogramování proběhlo prostřednictvím moderního nástroje SWD – Serial Wire Debug, prostřednictvím ST Link programátoru.

V příloze C5, C6 a C7 je mapa paměti paměťového čipu s duálním přístupem NFC/I2C a přehled maximálních nalogovaných hodnot.

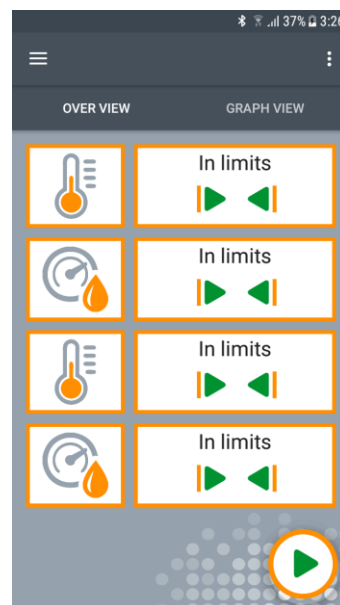
5.2.7 Mobilní aplikace pro vyčítání testovacího štítku

Pro ucelení koncepce tohoto štítku byla vytvořena aplikace pro čtení dat a nastavení chytrého štítku. Aplikace byla naprogramována v jazyce Dart na multiplatformním frameworkem Flutter. Díky tomu je možné naprogramovaný kód zkompilovat, jak pro mobilní zařízení s operačním systémem Android, tak i s iOS. Jedinou podmínkou je přítomnost vhodné NFC periferie v mobilním zařízení.

Mobilní aplikace využívá návrhový vzor VMMV (View Model, Model, View). Tento model umožňoval provádět změny aplikace dynamicky v závislosti na vyvíjejících se požadavcích a potřebách. Z tohoto důvodu během vývoje nebylo zapotřebí kompletní revize základního návrhu aplikace.

Aplikace kromě zobrazování a ovládání obsahuje modul uchování dat, který kromě prohlížení umožňuje také exportování dat do csv a json formátu.

Podoba mobilní aplikace je zobrazena na obrázku *Obr. 62*.



Obr. 62 Mobilní aplikace pro vyčtení a nastavení štítku

6 Závěr

Cílem této disertační práce bylo zrealizovat senzor relativní vlhkosti, který by měl odporový charakter, byl měřitelný stejnosměrným signálem a bylo jej možné zakomponovat do konceptu chytrého štítku a takový štítek zrealizovat. Všechny cíle byly úspěšně splněny. Senzorový element je založen na kombinaci uhlíkových nanotrubic, konkrétně MWCNT-COOH a kovového ftalocyaninu na bázi niklu s funkčními skupinami SO_3Na , konkrétně NiPC- SO_3Na . Tento senzorový element vykazuje relativní odporovou změnu 180 %. Má dominantní odporový charakter, což bylo potvrzeno frekvenčně impedanční spektroskopii. Dále je možné tento senzorový element realizovat na tištěných elektrodách, které byly realizovány stříbrným inkoustem bez narušení struktury elektrodového systému vlivem depozice či ovlivnění senzorové odezvy senzorické látky. Testem opakovatelnosti bylo potvrzeno, že je možné provést opakovatelná měření s prakticky shodnými výsledky.

V rámci integrace vytvořeného senzorového elementu do konceptu chytrého štítku byl vyvinut a vyroben prototypový hybridní tištěný štítek. Koncepce tohoto štítku řeší některé potřeby budoucích chytrých obalových materiálů. Jednou z potřeb je planarita a flexibilita takového výrobku. Dalším důležitým aspektem je volba materiálů, které vykazují velmi pozitivní a perspektivní možnosti v oblasti ekologie a recyklace. Využívané materiály z oblasti propojovacích struktur jsou na bázi stříbra a UV vytvrditelné pryskyřice. Výrobci u těchto materiálů uvádí, že jsou ekologicky přívětivé. U senzorické vrstvy byly využity ftalocyaniny a uhlíkové nanotrubičky. Dle současného poznání se tyto materiály jeví také jako ekologicky perspektivní, jelikož jsou nalézány nové způsoby degradace uhlíkových nanotrubic různými způsoby. V případě ftalocyaninů výzkumy nedetekují hromadění těchto molekul v ekosystémech, z čehož se dá usuzovat, že k degradaci těchto látek v ekosystémech dochází samovolně. Navíc v případě využití biodegradabilního substrátu tištěné části chytrého obalu bude znamenat možnost označit takový celek jako ekologicky přívětivý.

V rámci hybridního konceptu bylo vytvořeno jádro štítku, které je realizováno jako plošný spoj vyrobený na polyimidovém flexibilním substrátu. Toto jádro obsahuje integrované obvody a pasivní součástky potřebné pro chod autonomního měřicího štítku. Výhodou hybridního jádra je osazení součástek s jemným motivem prostřednictvím standardního pájení, čímž se snižuje potenciální selhání v kontaktování součástek ve srovnání s osazením součástek na tištěný motiv vodivým inkoustem. Tištěná část hybridního konceptu obsahuje tištěnou cívkovou anténu odladěnou pro 13,56 MHz, 500 μm IDE struktury, propojovací struktury jednotlivých součástí a kontaktovací plochy. Spojení tištěné

části a plošného spoje bylo vytvořeno prostřednictvím lepení vodivým inkoustem, prostřednictvím na míru navržených kontaktovacích ploch. Jako poslední krok pro realizaci štítku bylo deponování senzitivní vrstvy tiskovou metodou AirBrush na natištěnou IDE strukturu. Dále byla vytvořena aplikace pro mobilní zařízení komunikující prostřednictvím NFC/RFID protokolu se štítkem a umožňuje jeho konfiguraci, spuštění a vyčtení dat. Jako závěrečný experiment bylo otestování štítku jako celku, které bylo úspěšné.

Seznam použité literatury a informačních zdrojů

- [1] C. G. Machado, M. Winroth, D. Carlsson, P. Almström, V. Centerholt, a M. Hallin, „Industry 4.0 readiness in manufacturing companies: challenges and enablers towards increased digitalization.“, *Procedia CIRP*, roč. 81, s. 1113–1118, 2019, doi: 10.1016/j.procir.2019.03.262.
- [2] D. Ibarra, J. Ganzarain, a J. I. Igartua, „Business model innovation through Industry 4.0: A review“, *Procedia Manuf*, roč. 22, s. 4–10, 2018, doi: 10.1016/j.promfg.2018.03.002.
- [3] V. Behrens a M. Trunschke, „Industry 4.0 Related Innovation and Firm Growth“, *SSRN Electronic Journal*, 2020, doi: 10.2139/ssrn.3739871.
- [4] T. E. Evtodieva, D. v. Chernova, N. v. Ivanova, a N. S. Kisteneva, „Logistics 4.0“, 2019, s. 207–219. doi: 10.1007/978-3-030-11754-2_16.
- [5] M. Grazia Speranza, „Trends in transportation and logistics“, *Eur J Oper Res*, roč. 264, č. 3, s. 830–836, úno. 2018, doi: 10.1016/j.ejor.2016.08.032.
- [6] D. Schaefer a W. M. Cheung, „Smart Packaging: Opportunities and Challenges“, *Procedia CIRP*, roč. 72, s. 1022–1027, 2018, doi: 10.1016/j.procir.2018.03.240.
- [7] J. Machiels, A. Verma, R. Appeltans, M. Buntinx, E. Ferraris, a W. Deferme, „Printed Electronics (PE) As An enabling Technology To Realize Flexible Mass Customized Smart Applications“, *Procedia CIRP*, roč. 96, s. 115–120, 2021, doi: 10.1016/j.procir.2021.01.062.
- [8] M. A. Sani, M. Azizi-Lalabadi, M. Tavassoli, K. Mohammadi, a D. J. McClements, „Recent Advances in the Development of Smart and Active Biodegradable Packaging Materials“, *Nanomaterials*, roč. 11, č. 5, s. 1331, kvě. 2021, doi: 10.3390/nano11051331.
- [9] T. D. Moshood, G. Nawanir, F. Mahmud, F. Mohamad, M. H. Ahmad, a A. AbdulGhani, „Why do consumers purchase biodegradable plastic? The impact of hedonics and environmental motivations on switching intention from synthetic to biodegradable plastic among the young consumers“, *Journal of Retailing and Consumer Services*, roč. 64, s. 102807, led. 2022, doi: 10.1016/j.jretconser.2021.102807.
- [10] A. Bujak a P. Zając, „Monitoring of Cargo in Logistic Systems of Transport and Storage“, 2013, s. 361–369. doi: 10.1007/978-3-642-41647-7_44.
- [11] O. S. Muogboh a J. G. Fatoki, *Health Service Marketing Management in Africa*. CRC Press, 2019.
- [12] M. C. do Nascimento Nunes, „Impact of environmental conditions on fruit and vegetable quality“, *Stewart Postharvest Review*, roč. 4, č. 4, s. 1–14, 2008.
- [13] M. F. Mecklenburg, „Art in transit: studies in the transport of paintings“, 1991.
- [14] D. SAUNDERS, „Monitoring Shock and Vibration during the Transportation of Paintings“, *National Gallery Technical Bulletin*, roč. 19, s. 64–73, 1998, [Online]. Available: <http://www.jstor.org/stable/42616123>
- [15] SHOCKWATCH, „TiltWatch XTR“, <http://shockwatch.cz/index.php/produkty/indikatory-naklonu/tittwatch-xtr>, 2019.
- [16] SpotSee, „Temperature Monitoring“, <https://spotsee.io/temperature#Time>, 2022.
- [17] <https://eupry.com/>, „EUPRY Datalogers“, *EUPRY*, 2022.
- [18] LASCAR electronics, „EasyLog EL-USB-1-LCDUSB Temperature Data Logger with Display“, <https://www.lascarelectronics.com/easylog-el-usb-1->

lcd.

- [19] A. Vena, B. Sorli, Y. Belaizi, B. Saggin, a J. Podlecki, „An Inkjet Printed RFID-Enabled Humidity Sensor on Paper Based on Biopolymer”, in *2018 2nd URSI Atlantic Radio Science Meeting (AT-RASC)*, kvě. 2018, s. 1–3. doi: 10.23919/URSI-AT-RASC.2018.8471445.
- [20] A. V. Quintero *et al.*, „Smart RFID label with a printed multisensor platform for environmental monitoring”, *Flexible and Printed Electronics*, roč. 1, č. 2, zář. 2016, doi: 10.1088/2058-8585/1/2/025003.
- [21] C. L. Baumbauer *et al.*, „Printed, flexible, compact UHF-RFID sensor tags enabled by hybrid electronics”, *Sci Rep*, roč. 10, č. 1, s. 16543, pro. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-73471-9.
- [22] K. ŠÍMA, „Návrh a realizace měřicího senzorového systému s NFC rozhraním pro monitorování okolního prostředí”, Diplomová práce, Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň, 2016.
- [23] Inc. Solvera, P. Planton, a K. Anderson, „SMART LABEL WITH INTEGRATED SENSOR”. s. 17, 2016. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US20150317896>
- [24] 施维炳, „Supersmall electronic tag”
- [25] 余成容, „Carton traceability system based on paper electronic tags”, CN212433796U, 2020
- [26] Bryan Jonathan Davis *et al.*, „Shipping package tracking or monitoring system and method”, US20200051015A1, 2019
- [27] N. Pereira, V. Correia, N. Peřinka, C. M. Costa, a S. Lanceros-Méndez, „All-Printed Smart Label with Integrated Humidity Sensors and Power Supply”, *Adv Eng Mater*, roč. 23, č. 3, s. 2001229, bře. 2021, doi: 10.1002/adem.202001229.
- [28] L. Hakola *et al.*, „Sustainable roll-to-roll manufactured multi-layer smart label”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, roč. 117, č. 9–10, s. 2921–2934, pro. 2021, doi: 10.1007/s00170-021-07640-z.
- [29] R. A. Street *et al.*, „From Printed Transistors to Printed Smart Systems”, *Proceedings of the IEEE*, roč. 103, č. 4, s. 607–618, dub. 2015, doi: 10.1109/JPROC.2015.2408552.
- [30] M. Kerndl a P. Steffan, „Usage of offset printing technology for printed electronics and smart labels”, in *2020 43rd International Conference on Telecommunications and Signal Processing (TSP)*, čvc. 2020, s. 637–639. doi: 10.1109/TSP49548.2020.9163543.
- [31] J. Lee, S. Mulmi, V. Thangadurai, a S. S. Park, „Magnetically Aligned Iron Oxide/Gold Nanoparticle-Decorated Carbon Nanotube Hybrid Structure as a Humidity Sensor”, *ACS Appl Mater Interfaces*, roč. 7, č. 28, s. 15506–15513, čvc. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b03862.
- [32] D. Jung, J. Kim, a G. S. Lee, „Enhanced humidity-sensing response of metal oxide coated carbon nanotube”, *Sens Actuators A Phys*, roč. 223, s. 11–17, bře. 2015, doi: 10.1016/j.sna.2014.12.023.
- [33] M. Ghanbarian, S. Zeinali, a A. Mostafavi, „A novel MIL-53(Cr-Fe)/Ag/CNT nanocomposite based resistive sensor for sensing of volatile organic compounds”, *Sens Actuators B Chem*, roč. 267, s. 381–391, srp. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.02.138.
- [34] B. Kalim *et al.*, „CNTs/ZnO and CNTs/ZnO/Ag multilayers spray coated on cellulose fiber for use as an efficient humidity sensor”, *Ceram Int*, roč. 46, č. 16, s. 25593–25597, lis. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.031.
- [35] M. A. Najeeb, Z. Ahmad, a R. A. Shakoor, „Organic Thin-Film Capacitive and

- Resistive Humidity Sensors: A Focus Review", *Adv Mater Interfaces*, roč. 5, č. 21, s. 1800969, lis. 2018, doi: 10.1002/admi.201800969.
- [36] A. Mohaisen a Z. Hamad, „Fabrication and Characterization of Polymer Blend Doped With Metal Carbide Nanoparticles for Humidity Sensors", *Journal of Nanostructures*, roč. 9, č. 2, s. 340–348, 2019, doi: 10.22052/JNS.2019.02.016.
- [37] R. Qi *et al.*, „Humidity sensors based on MCM-41/polypyrrole hybrid film via in-situ polymerization", *Sens Actuators B Chem*, roč. 277, s. 584–590, pro. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.09.062.
- [38] A. C. Power, A. J. Betts, a J. F. Cassidy, „Silver nanoparticle polymer composite based humidity sensor", *Analyst*, roč. 135, č. 7, s. 1645, 2010, doi: 10.1039/c0an00133c.
- [39] P.-G. Su a C.-P. Wang, „Flexible humidity sensor based on TiO₂ nanoparticles-polypyrrole-poly-[3-(methacrylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride composite materials", *Sens Actuators B Chem*, roč. 129, č. 2, s. 538–543, úno. 2008, doi: 10.1016/j.snb.2007.09.011.
- [40] P.-G. Su a L.-N. Huang, „Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films", *Sens Actuators B Chem*, roč. 123, č. 1, s. 501–507, dub. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.09.052.
- [41] K. K. Sadasivuni, A. Y. al Haddad, H. Javed, W. J. Yoon, a J.-J. Cabibihan, „Strain, Pressure, Temperature, Proximity, and Tactile Sensors From Biopolymer Composites", in *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier, 2017, s. 437–457. doi: 10.1016/B978-0-12-809261-3.00016-4.
- [42] M. U. Khan, G. Hassan, M. Awais, a J. Bae, „All printed full range humidity sensor based on Fe₂O₃", *Sens Actuators A Phys*, roč. 311, s. 112072, srp. 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.112072.
- [43] S. Ali, A. Hassan, G. Hassan, J. Bae, a C. H. Lee, „All-printed humidity sensor based on graphene/methyl-red composite with high sensitivity", *Carbon N Y*, roč. 105, s. 23–32, srp. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.013.
- [44] V. S. Turkani *et al.*, „A highly sensitive printed humidity sensor based on a functionalized MWCNT/HEC composite for flexible electronics application", *Nanoscale Adv*, roč. 1, č. 6, s. 2311–2322, 2019, doi: 10.1039/C9NA00179D.
- [45] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors*. New York, NY: Springer New York, 2010. doi: 10.1007/978-1-4419-6466-3.
- [46] J. Fraden a J. G. King, *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications, 2nd ed.*, roč. 66, č. 4. 1998. doi: 10.1119/1.18801.
- [47] G. Korotcenkov, *Handbook of Humidity Measurement Volume 2 - Methods, Materials and Technologies*. CRC Press, 2019. doi: 10.1201/b22370.
- [48] W. Y. Du, *Resistive, Capacitive, Inductive, and Magnetic Sensor Technologies*. CRC Press, 2014. [Online]. Available: <https://books.google.cz/books?id=iZnLBQAAQBAJ>
- [49] C. Janzen *et al.*, „Accuracy and Stability of Argo SBE 41 and SBE 41CP CTD Conductivity and Temperature Sensors", č. December. s. 2, 2008. [Online]. Available: Accuracy and Stability of Argo SBE 41 and SBE 41CP CTD Conductivity and Temperature Sensors
- [50] K. Saeed a I. Khan, „Carbon nanotubes—properties and applications: a review", *Carbon letters*, roč. 14, s. 131–144, 2013, doi: 10.5714/CL.2013.14.3.131-.
- [51] A. H. Labulo, B. S. Martincigh, B. Omondi, a V. O. Nyamori, „Advances in carbon nanotubes as efficacious supports for palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions", *J Mater Sci*, roč. 52, č. 16, s. 9225–9248, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1128-0.

- [52] G. N. Dash, S. R. Pattanaik, a S. Behera, „Graphene for electron devices: The panorama of a decade", *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, roč. 2, č. 5, s. 77–104, 2014, doi: 10.1109/JEDS.2014.2328032.
- [53] A. Todri-Sanial, J. Dijon, A. Maffucci, S. Maksimenko, G. Miano, a G. Slepyan, „Electrical Conductivity of Carbon Nanotubes: Modeling and Characterization", in *Carbon Nanotubes for Interconnects: Process, Design and Applications*, č. October 2016, 2017, s. 101–128. doi: 10.1007/978-3-319-29746-0_4.
- [54] K. Lipert, M. Ritschel, A. Leonhardt, Y. Krupskaya, B. Büchner, a R. Klingeler, „Magnetic properties of carbon nanotubes with and without catalyst", *J Phys Conf Ser*, roč. 200, č. SECTION 7, 2010, doi: 10.1088/1742-6596/200/7/072061.
- [55] X.-D. Wang *et al.*, „Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition", in *Intech*, roč. i, č. tourism, 2019, s. 13. doi: 10.5772/intechopen.86995.
- [56] J. Prasek *et al.*, „Methods for carbon nanotubes synthesis - Review", *J Mater Chem*, roč. 21, č. 40, s. 15872–15884, 2011, doi: 10.1039/c1jm12254a.
- [57] M. S. Hasnain a A. K. Nayak, „Characterization of carbon nanotubes", *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*, č. September, s. 29–31, 2019, doi: 10.1007/978-981-15-0910-0_5.
- [58] M. R. Gwinn a V. Vallyathan, „Nanoparticles: Health Effects - Pros and Cons", *Environ Health Perspect*, roč. 114, č. 12, s. 1818–1825, 2006, doi: 10.1289/ehp.8871.
- [59] M. Fischman, V. Murashov, J. Borak, J. Seward, a A. T. F. on N. and Health, „Nanotechnology and Health", *J Occup Environ Med*, roč. 61, č. 3, 2019, [Online]. Available: https://journals.lww.com/joem/Fulltext/2019/03000/Nanotechnology_and_Health.13.aspx
- [60] Y. Zhao, B. L. Allen, a A. Star, „Enzymatic degradation of multiwalled carbon nanotubes", *J Phys Chem A*, roč. 115, č. 34, s. 9536–9544, 2011, doi: 10.1021/jp112324d.
- [61] M. Chen, X. Qin, a G. Zeng, „Biodegradation of Carbon Nanotubes, Graphene, and Their Derivatives", *Trends Biotechnol*, roč. 35, č. 9, s. 836–846, zář. 2017, doi: 10.1016/j.tibtech.2016.12.001.
- [62] I.-Y. Jeon, D. Chang, A. K. Nanjundan, a J.-B. Baek, „Functionalization of Carbon Nanotubes", 2011. doi: 10.5772/18396.
- [63] L. S. Panchakarla a A. Govindaraj, „Covalent and non-covalent functionalization and solubilization of double-walled carbon nanotubes in nonpolar and aqueous media", *Journal of Chemical Sciences*, roč. 120, č. 6, s. 607–611, 2008, doi: 10.1007/s12039-008-0092-2.
- [64] M. Karimi *et al.*, „Carbon nanotubes part I: Preparation of a novel and versatile drug-delivery vehicle", *Expert Opin Drug Deliv*, roč. 12, s. 1–17, 2015, doi: 10.1517/17425247.2015.1003806.
- [65] H. I. G. Ltd, „High Quality OH And COOH Functionalized Single Walled Carbon Nanotubes SWCNT". 2020. [Online]. Available: https://www.hwnanomaterial.com/high-quality-oh-and-cooh-functionalized-single-walled-carbon-nanotubes-swcnt_p388.html
- [66] H. Sadegh *et al.*, „Synthesis of MWCNT-COOH-Cysteamine composite and its application for dye removal", *J Mol Liq*, roč. 215, č. March, s. 221–228, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2015.12.042.

- [67] C. R. Martinez a B. L. Iverson, „Rethinking the term ‚pi-stacking‘“, *Chem Sci*, roč. 3, č. 7, s. 2191–2201, 2012, doi: 10.1039/c2sc20045g.
- [68] R. P. Matthews, T. Welton, a P. A. Hunt, „Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, roč. 16, č. 7, s. 3238–3253, 2014, doi: 10.1039/c3cp54672a.
- [69] S. Cruz, L. Rocha, a J. Viana, „Printing Technologies on Flexible Substrates for Printed Electronics“, 2018. doi: 10.5772/intechopen.76161.
- [70] C. Goth, S. Putzo, a J. Franke, „Aerosol Jet printing on rapid prototyping materials for fine pitch electronic applications“, *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, s. 1211–1216, 2011, doi: 10.1109/ECTC.2011.5898664.
- [71] K. Sondhi, S. Hwangbo, Y.-K. Yoon, T. Nishida, a H. Fan, „Airbrushing and surface modification for fabricating flexible electronics on polydimethylsiloxane“, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, roč. 28, 2018, doi: 10.1088/1361-6439/aae9d6.
- [72] B. Lu, H. Lan, a H. Liu, „Additive manufacturing frontier: 3D printing electronics“, *Opto-Electronic Advances*, roč. 1, č. 1, s. 170004, 2018, doi: 10.29026/oea.2018.170004.
- [73] E. He, D. Guo, a Z. Li, „A Widely Applicable Strategy for Coffee-Ring Effect Suppression and Controllable Deposition of Nanoparticles Utilizing Ice Drying“, *Adv Mater Interfaces*, roč. 6, č. 14, s. 1900446, čvc. 2019, doi: 10.1002/admi.201900446.
- [74] Ph. D. Ing. Jiří Štulík, „Senzory amoniaku a oxidu dusičitého na bázi modifikovaných uhlíkových nanotrubic“, Disertační práce, ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI, Plzeň, 2016.
- [75] G. L. Goh, N. Saengchairat, S. Agarwala, W. Y. Yeong, a T. Tran, „Sessile droplets containing carbon nanotubes: A study of evaporation dynamics and CNT alignment for printed electronics“, *Nanoscale*, roč. 11, č. 22, s. 10603–10614, 2019, doi: 10.1039/c9nr03261d.
- [76] K. ŠÍMA, „Ovládací software pro regulátory průtoku“, Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň, 2014.
- [77] Z. Zhang, H. Huang, X. Yang, a L. Zang, „Tailoring Electronic Properties of Graphene by π - π Stacking with Aromatic Molecules“, *J Phys Chem Lett*, roč. 2, č. 22, s. 2897–2905, lis. 2011, doi: 10.1021/jz201273r.
- [78] F. Tournus, S. Latil, M. I. Heggie, a J.-C. Charlier, „ π -stacking interaction between carbon nanotubes and organic molecules“, *Phys Rev B*, roč. 72, č. 7, s. 075431, srp. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.075431.
- [79] B. K. Billing, M. Mayank, P. K. Agnihotri, a N. Singh, „Development of pyrene-stacked carbon nanotube-based hybrid: measurement of NO₃⁻ ions using fluorescence spectroscopy“, *Analyst*, roč. 143, č. 14, s. 3343–3352, 2018, doi: 10.1039/C8AN00286J.
- [80] Y. Zhou, Y. Fang, a R. Ramasamy, „Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrochemical Biosensor Development“, *Sensors*, roč. 19, č. 2, s. 392, led. 2019, doi: 10.3390/s19020392.
- [81] A. Šenocak *et al.*, „Preparation of single walled carbon nanotube-pyrene 3D hybrid nanomaterial and its sensor response to ammonia“, *Sens Actuators B Chem*, roč. 256, s. 853–860, bř. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.10.012.
- [82] E. N. Kaya, T. Basova, M. Polyakov, M. Durmuş, B. Kadem, a A. Hassan, „Hybrid materials of pyrene substituted phthalocyanines with single-walled carbon nanotubes: structure and sensing properties“, *RSC Adv*, roč. 5, č. 111, s.

- 91855–91862, 2015, doi: 10.1039/C5RA18697H.
- [83] Y. Tai a G. Lubineau, „Electronics Based on Opposing Humidity-Resistance Responses in Carbon Nanofilms", *Small*, roč. 13, č. 11, s. 1603486, bře. 2017, doi: 10.1002/sml.201603486.
- [84] H. Li *et al.*, „Coordination engineering of cobalt phthalocyanine by functionalized carbon nanotube for efficient and highly stable carbon dioxide reduction at high current density", *Nano Res*, roč. 15, č. 4, s. 3056–3064, dub. 2022, doi: 10.1007/s12274-021-3962-2.
- [85] Ph. D. Ing. Tomáš Ďžugan, „Perspektivní technologie elektroniky", Disertační práce, ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI, Plzeň, 2012.

Seznam publikací a výstupů studenta vztahujících se k disertační práci

- [A1] ŠÍMA, K. Návrh a realizace senzorového systému s NFC rozhraním pro monitorování okolních parametrů. Elektrotechnika a informatika 2016. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2016. ISBN: 978-80-261-0516-9
- [A2] ŠÍMA, K., SYROVÝ, T., PRETL, S., FREISLEBEN, J., ČEŠEK, D., HAMÁČEK, A. Flexible smart tag for cold chain temperature monitoring. In 2017 40nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2017), IEEE, 2017. ISBN: 978-1-5386-0582-0
- [A3] ŠÍMA, K. Systém pro vývoj a testování tištěných senzorů. In Elektrotechnika a informatika 2017. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2017. ISBN: 978-80-261-0712-5
- [A4] ŠÍMA, K., KALAŠ, D., SYROVÝ, T., PRETL, S., HAMÁČEK, A. Testing and development platform for printed sensor and components. In 2018 41nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2018), IEEE, 2018. ISBN: 978-1-5386-5731-7
- [A5] ŠÍMA, K. Rozšíření, úprava a ověření testovacího systému tištěných senzorů pro testování RH senzorů. Elektrotechnika a informatika 2018. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2018. ISBN: 978-80-261-0785-9
- [A6] SYROVÝ, T., HAMÁČEK, A., BLECHA, T., PRETL, S., ŘEBOUN, J., KAVALÍR, T., KINDL, V., ŠÍMA, K., KUBÁČ, L., JOSEFÍK, F. Lineární senzorový systém pro bezkontaktní signalizaci a měření průniku kapalin. Praha, 2020. **PATENT** číslo 308247.
- [A7] ŠÍMA, K., KALAŠ, D., PRETL, S., HAMACEK A. Resistance Measurement Method for IoT and Low Power Application. In 2020 43nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2020), IEEE, 2020. ISBN: 978-80-553-3529-2
- [A8] ŠÍMA K., ŠTULÍK J., ŠLAUF J., BLECHA T., HAMÁČEK A. Investigation of π stacking functionalization of carbon allotropes for RH sensing. In 2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2021), IEEE, 2021. DOI: 10.1109/ISSE51996.2021
- [A9] ŠLAUF J., ŠÍMA K., ŘEBOUN J., An OECT electrode platform for gas sensor applications, 2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2021), IEEE, 2021. DOI: 10.1109/ISSE51996.2021
- [A10] JOSEFÍK F., KUBÁČ L., BLECHA T., ŠTULÍK J., ŠÍMA K., HAMÁČEK A., BODNÁR M., OZAŇÁK P., KALBÁČ M., FRANK O. Senzor pro identifikaci a měření koncentrace amoniaku, PRAHA, 2021. **UŽITNÝ VZOR** číslo 35317.

- [A11] BLECHA T., ŘEBOUN J., HIRMAN M., SOUKUP R., NAVRÁTIL., ŠÍMA K., KALAŠ D., KUBOVÝ V., KUTLVAŠR J., PILÍKOVÁ M., TICHÝ M., Nepájený spoj pro montáž elektronických součástek. **UŽITNÝ VZOR** číslo 35769.
- [A12] NAVRÁTIL J., ŠÍMA K., ŠTULÍK J., ŘEŘICHA T., HAMÁČEK A. Preparation and Application of Carbon Nanotubes Ink for Aerosol Jet Printing System. In 2022 45th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2022) IEEE, 2022. DOI: 10.1109/ISSE51996.2021
- [A13] BLECHA T., ŠTULÍK J., ČENGERY J., ŠÍMA K., BĚLOHOUBEK J., OZAŇÁK P., BODNAR M., ČERNÝ R., Vyhodnocovací a komunikační modul k senzorům plynů pro připojení do IoT systému. Druh výsledku: PROTOTYP, Plzeň: ZČU 2022.

V procesu :

Podaný **patent** a **užitný vzor** : Technologie termokompresního kontaktování a pouzdření s využitím 3D termoplastických struktur. V interní evidenci FEL ZČU označen jako 2022/08/FEL. Autoři/spoluautoři výsledku : David Kalaš, Radek Soukup, Jan Řeboun, Aleš Hamáček, Daniela Moravcová, Martin Janda, Karel Šíma, Petr Kadlec.

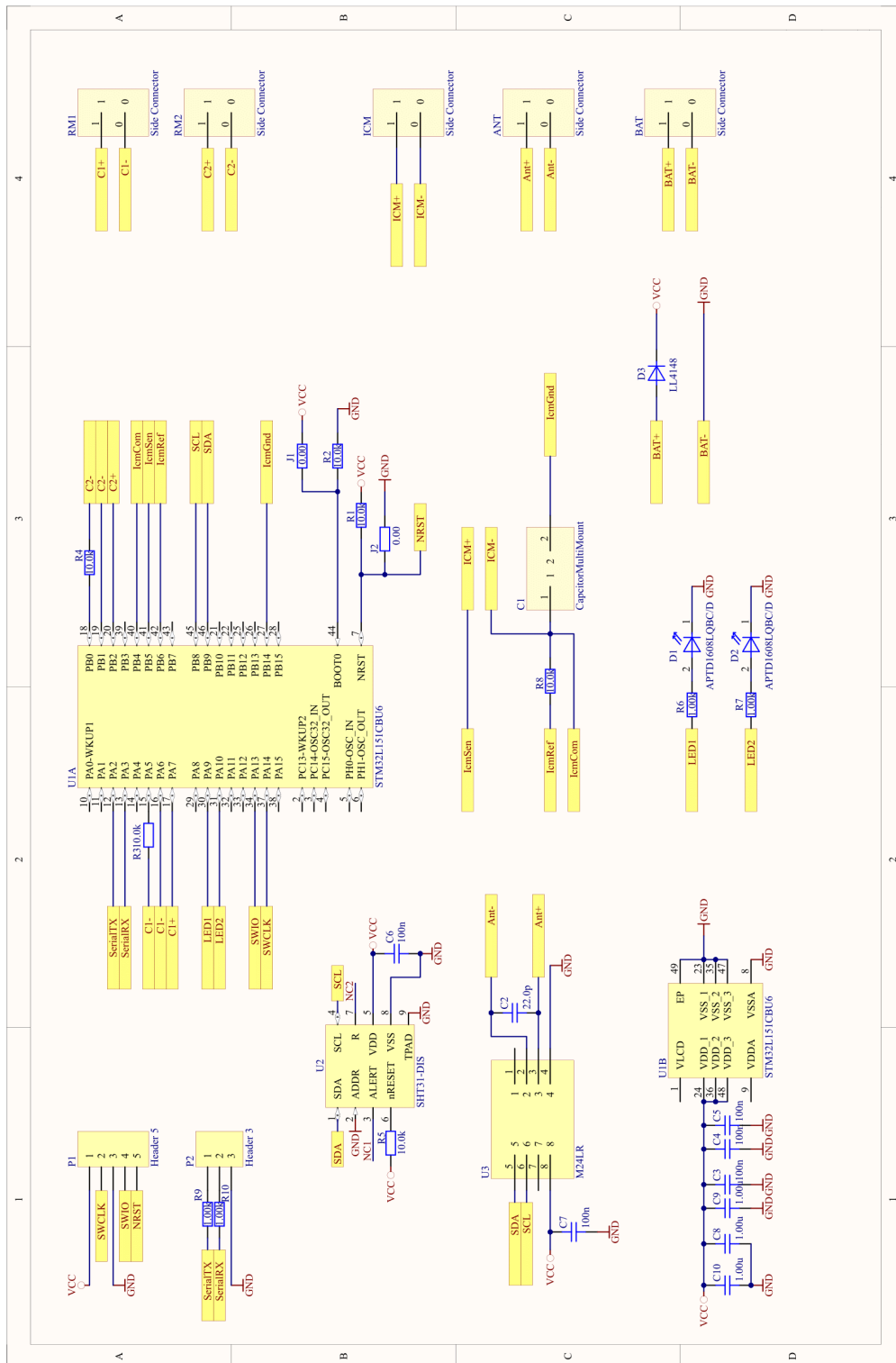
Ostatní publikace a výstupy studenta

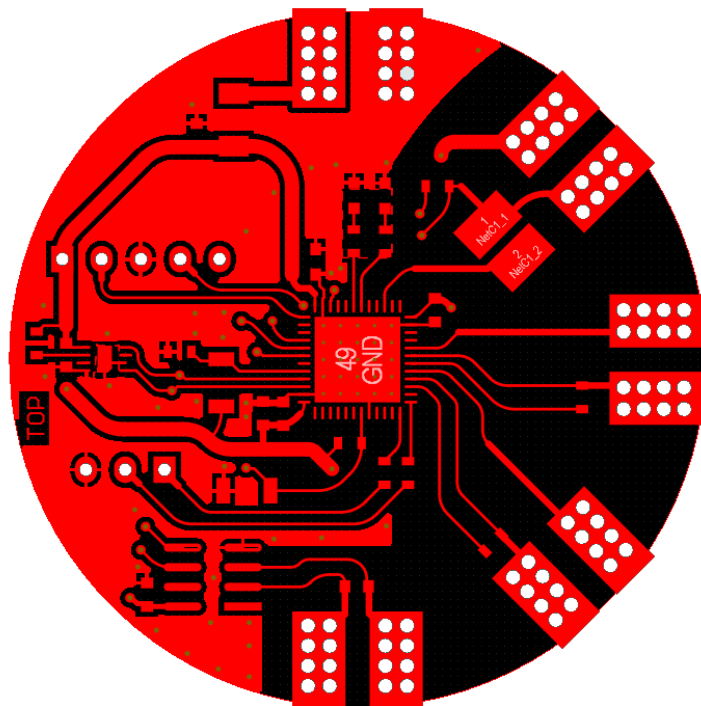
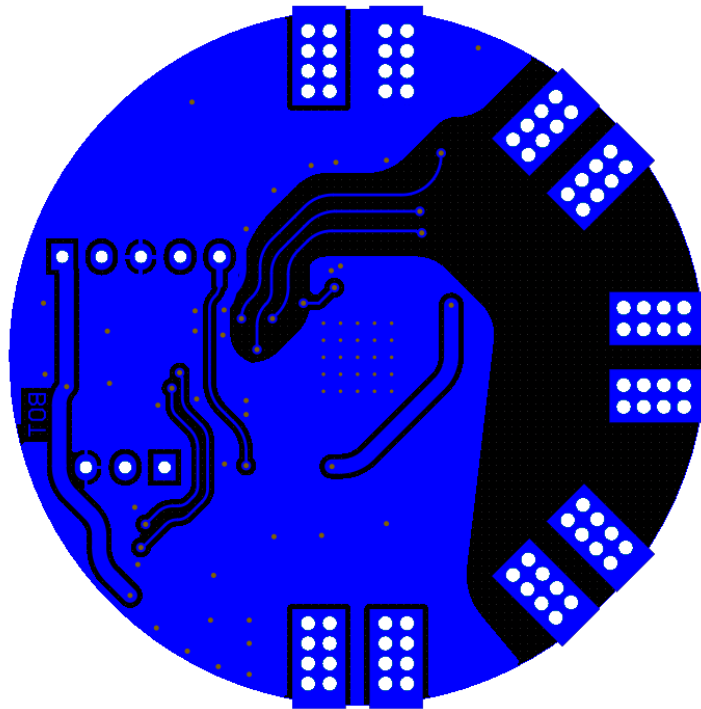
- [B1] FREISLEBEN J., ŠÍMA K., KUBERSKÝ P., HAMÁČEK A., ŘEBOUN J., SOUKUP R., PRETL S., SYROVÝ T., Senzorový NFC tag pro ochranu muzejních exponátů. Druh výsledku: PROTOTYP, Plzeň: ZČU 2015.
- [B2] SYROVÝ T., ŠÍMA K., PRETL S., ŘEBOUN J., BOUREK J., ROCH M., SMART LABEL pro bezkontaktní detekci teploty Druh výsledku: PROTOTYP, Plzeň: ZČU 2015.
- [B3] ŠÍMA, K., KUBERSKÝ, P., PRETL, S., SOUKUP, R., HAMÁČEK, Systém pro centralizovanou správu dat ze senzorových smart-tagů. Projekt Flexprint – druh výsledku: SOFTWARE, Plzeň: ZČU 2016.
- [B4] ŠÍMA, K., KUBERSKÝ, P., PRETL, S., SOUKUP, R., HAMÁČEK, A., Mobilní aplikace pro obsluhu senzorových smart-tagů. Projekt Flexprint – druh výsledku: SOFTWARE, Plzeň: ZČU 2016.
- [B5] KALAŠ, D., ŠÍMA, K., PRETL, S., ŘEBOUN, J., SOUKUP, R., HAMÁČEK, A. Temperature distribution optimization of multichannel sensor system for thermal testing of protective gloves. In 2019 42nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2019), IEEE, 2019. ISBN: 978-1-72811-874-1
- [B6] ŠÍMA, K., MOUČKOVÁ, K., SOUKUP, R., HAMACEK, KOMARKOVA, P., GLOMBIKOVA, V. System for testing and evaluating the thermal comfort of smart textile clothing. In 2020 43nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2020), IEEE, 2020. ISBN: 978-80-553-3529-2
- [B7] MOUČKOVÁ, K., ŠÍMA, K., SOUKUP, R. System for Respiratory rate monitoring integrated in Textiles. In 2020 43nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2020), IEEE, 2020. ISBN: 978-80-553-3529-2
- [B8] HIMRAN M., BENEŠOVÁ A., ŠÍMA K., STEINER F., TUPA J., Design, fabrication and risk assessment of IoT unit for products manufactured in industry 4.0 factory, 30th International Conference on Flexible Automation and Intelligent Manufacturing (FAIM 2021), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.10.165>
- [B9] ŠÍMA K., ŘEBOUN J., MORAVCOVÁ D., ŠVECOVÁ L., KALAŠ D., SOUKUP R., HAMÁČEK A., Washing resistance of textile ribbon dismountable interconnections in smart textiles, 2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology. DOI: 10.1109/ISSE51996.2021
- [B10] KALČÍK J., ŠÍMA K., SOUKUP R., Textile hybrid thread thermocouples, 2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology, DOI: 10.1109/ISSE51996.2021
- [B9] KALAŠ D., ŠÍMA K., KADLEC P., POLANSKÝ R., SOUKUP R., ŘEBOUN J., HAMÁČEK A., FFF 3D printing in electronic applications: Dielectric and thermal properties of selected polymers, Polymers 2021, (**Impaktovaný journal ve WoS**) DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13213702>

- [B10] KAŠPAR P., FIALA P., POKORNÝ T., ŠÍMA K., Návrh redukční desky pro LoRaWAN gateway. Druh výsledku: PROTOTYP a ZPRÁVA (Souhrnná výzkumná zpráva) 2021
- [B11] ŠÍMA K., NAVRÁTIL J., HLADÍKOVÁ J., BOUZEK S., HAMÁČEK A., Design and Characterization of Embroidered Electroacoustic Transducer, 2022 45th International Spring Seminar on Electronics Technology. DOI: 10.1109/ISSE54558.2022
- [B12] ŠÍMA K., DAVID K., SOUKUP R., ŘEBOUN J., HAMÁČEK A., Usability Study of Conductive Filament Used for Rapid Prototyping of Interconnect in the Smart Textiles, 2022 45th International Spring Seminar on Electronics Technology. DOI: 10.1109/ISSE54558.2022
- [B13] ŠÍMA K., DAVID K., SOUKUP R., ŘEBOUN J., HAMÁČEK A., Usability Study of Conductive Filament Used for Rapid Prototyping of Interconnect in the Smart Textiles, 2022 45th International Spring Seminar on Electronics Technology. DOI: 10.1109/ISSE54558.2022

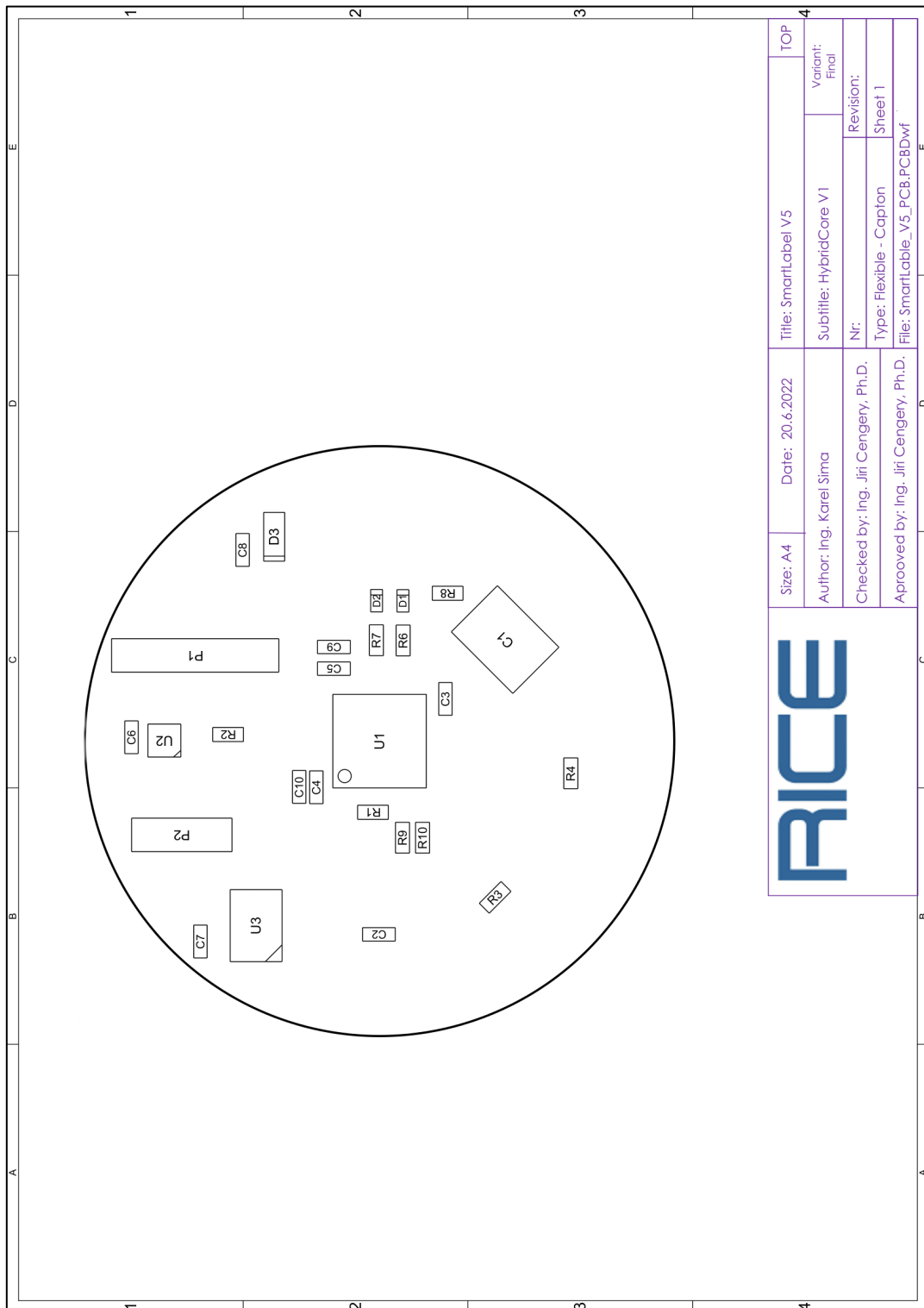
Přílohy

C 1. Schéma PCB jádra tištěného štítku



C 2. Design propojovacích struktur na PCB tištěného štítku

C 3. Generovaný osazovací list



Size: A4	Date: 20.6.2022	Title: SmartLabel V5	TOP
Author: Ing. Karel Šíma		Subtittle: HybridCore V1	Variant: Final
Checked by: Ing. Jiri Cengery, Ph.D.		Nr:	Revision:
Approved by: Ing. Jiri Cengery, Ph.D.		Type: Flexible - Capton	Sheet 1
		File: SmartLabel_V5_PCB.PCBDwf	

C 4. Generovaný BOM

<p>Layer Stack Legend</p> <p>Material: Surface Material, Copper, Copper, Surface Material</p> <p>Layer: Top Overlay, Top Solder, Top Layer, Bottom Layer, Bottom Solder, Bottom Overlay</p> <p>Dielectric Material: Kapton 100um</p> <p>Type: Legend, Solder Resist, Signal, Dielectric, Signal, Solder Mask, Legend</p> <p>Gerber: GTO, GTS, GTL, GBL, GBS, GBO</p>	<p>Bill Of Materials (Variant Final)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Line #</th> <th>Designator</th> <th>Comment</th> <th>Quantity</th> <th>Footprint</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>C1</td> <td>Capacitor/MultiMount</td> <td>1</td> <td>Capacitor</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>C2</td> <td>22.0p</td> <td>1</td> <td>sm_cap_0603</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>C3, C4, C5, C6, C7</td> <td>100n</td> <td>5</td> <td>sm_cap_0603</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>C8, C9, C10</td> <td>1.00u</td> <td>3</td> <td>sm_cap_0603</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>D1, D2</td> <td>APTD1608LQBC/D</td> <td>2</td> <td>sm_opt_led0603</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>D3</td> <td>LL4148</td> <td>1</td> <td>SM_DIO_SOD80</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>P1</td> <td></td> <td>1</td> <td>HDR1X5</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>P2</td> <td></td> <td>1</td> <td>HDR1X3</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>R1, R2, R3, R4, R8</td> <td>10.0k</td> <td>5</td> <td>sm_res_0603</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>R6, R7, R9, R10</td> <td>1.00k</td> <td>4</td> <td>sm_res_0603</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>U1</td> <td>STM32L151C8U6</td> <td>1</td> <td>STM-UFOFPN48 N</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>U2</td> <td>SHT31-DIS</td> <td>1</td> <td>SM_IO_DFN8N_pi20</td> </tr> <tr> <td>13</td> <td>U3</td> <td>M24LR</td> <td>1</td> <td>SOP8</td> </tr> </tbody> </table>	Line #	Designator	Comment	Quantity	Footprint	1	C1	Capacitor/MultiMount	1	Capacitor	2	C2	22.0p	1	sm_cap_0603	3	C3, C4, C5, C6, C7	100n	5	sm_cap_0603	4	C8, C9, C10	1.00u	3	sm_cap_0603	5	D1, D2	APTD1608LQBC/D	2	sm_opt_led0603	6	D3	LL4148	1	SM_DIO_SOD80	7	P1		1	HDR1X5	8	P2		1	HDR1X3	9	R1, R2, R3, R4, R8	10.0k	5	sm_res_0603	10	R6, R7, R9, R10	1.00k	4	sm_res_0603	11	U1	STM32L151C8U6	1	STM-UFOFPN48 N	12	U2	SHT31-DIS	1	SM_IO_DFN8N_pi20	13	U3	M24LR	1	SOP8
Line #	Designator	Comment	Quantity	Footprint																																																																			
1	C1	Capacitor/MultiMount	1	Capacitor																																																																			
2	C2	22.0p	1	sm_cap_0603																																																																			
3	C3, C4, C5, C6, C7	100n	5	sm_cap_0603																																																																			
4	C8, C9, C10	1.00u	3	sm_cap_0603																																																																			
5	D1, D2	APTD1608LQBC/D	2	sm_opt_led0603																																																																			
6	D3	LL4148	1	SM_DIO_SOD80																																																																			
7	P1		1	HDR1X5																																																																			
8	P2		1	HDR1X3																																																																			
9	R1, R2, R3, R4, R8	10.0k	5	sm_res_0603																																																																			
10	R6, R7, R9, R10	1.00k	4	sm_res_0603																																																																			
11	U1	STM32L151C8U6	1	STM-UFOFPN48 N																																																																			
12	U2	SHT31-DIS	1	SM_IO_DFN8N_pi20																																																																			
13	U3	M24LR	1	SOP8																																																																			

Size: A4	Date: 20.6.2022	Title: SmartLabel V5	INFO
Author: Ing. Karel Šíma		Subtitle: HybridCore V1	Variant: Final
Checked by: Ing. Jiri Cengery, Ph.D.		Nr.:	Revision:
Approved by: Ing. Jiri Cengery, Ph.D.		Type: Flexible - Capton	Sheet: 2
File: SmartLabel_V5_PCB.PCBdWf			



C 5. Mapa paměti chytrého štítku – systémová část

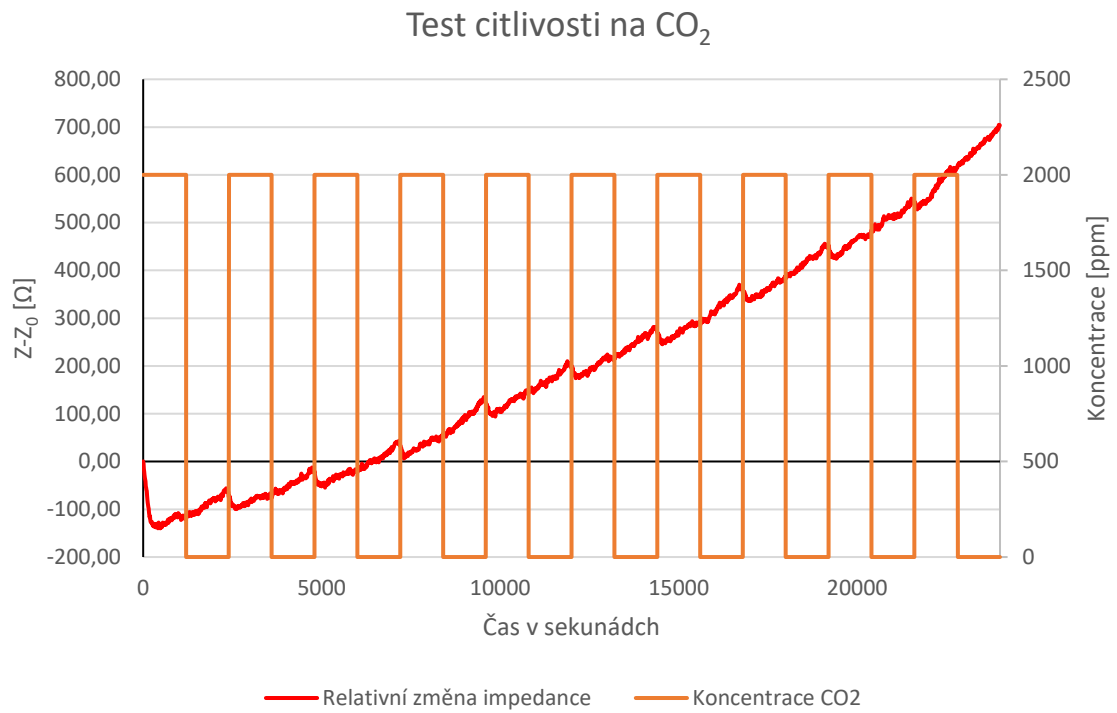
Byte ID HEX	Byte ID	Data	Name of data block	Notes	
0	0	0F	Začátek Bloku		
1	1	F0			
2	2	1			
3	3	0	Identifikace systémové části		
4	4	XX	Start time 32 bitů	Časové údaje	
5	5	XX			
6	6	XX			
7	7	XX	Stop time 32 bitů		
8	8	XX			
9	9	XX			
A	10	XX	Current time of tag 32 bitů		
B	11	XX			
C	12	XX			
D	13	XX			
E	14	XX			
F	15	XX			
10	16	XX	- Number of Measurements [8 b]	Number of measurements [24 b]	
11	17	XX	- Number of Measurements [8 b]		
12	18	XX	- Number of Measurements [8 b]		
13	19	XX	Systémové informace - 1 - Běžící / Neběžící čas nastaven / Neběžící [2 b] - 11 / 10 / 00 - On power / Battery power [2b] - 00 / 11 - typ provozu [2 b]		
14	20	XX	Systémové informace - 2 - počet senzorů [6 b] - pro každý senzor 0 nebo 1		
15	21	XX	Systémové informace - 3 - Time overFlow [1 b] - CSV USB výstup [1 b] - režim měření zápisu dense, cross atd [2 b] 0, 1, 2, 3 - zápis dat s převodem (s kalibrací) nebo ve odporové formě (10 + 3 b (číslo + exponent)) [1 b]		
16	22	XX	Interval - 16 bit unsigned short	MSB	
17	23	XX		LSB	
18	24	XX	T ref min value - 8 bit signed short (example : -40)	Maximální a minimální hodnoty senzorů	
19	25	XX	T ref max value - 8 bit signed short (example : 120)		
1A	26	XX	RH ref min value - 8 bit signed short (example : 20)		
1B	27	XX	RH ref max value - 8 bit signed short (example : 80)		
1C	28	XX	T min value - 8 bit signed short (example : -40)		
1D	29	XX	T max value - 8 bit signed short (example : 120)		
1E	30	XX	RH min value - 8 bit signed short (example : 20)		
1F	31	XX	RH max value - 8 bit signed short (example : 80)		
20	32	XX	S1 min value = 16 bit signed short (example : XX)		MSB
21	33	XX			LSB
22	34	XX	S1 max value = 16 bit signed short (example : XX)		MSB
23	35	XX			LSB
24	36	XX	TBD		MSB
25	37	XX			LSB
26	38	XX	TBD		MSB
27	39	XX			LSB
28	40	V	Identifikace desky		
29	41	0x5			
2A	42	0xXX			
2B	43	0xXX			
2C	44	T	Identifikace Teplotního senzoru		
2D	45	0xXX			
2E	46	0xXX			
2F	47	0xXX			
30	48	R	Identifikace Vlhkostního senzoru	Identifikace V5 a identifikace připojených senzorů	
31	49	0xXX			
32	50	0xXX			
33	51	0xXX			
34	52	L	Identifikace Senzoru 1		
35	53	0xXX			
36	54	0xXX			
37	55	0xXX			
38	56	G	TBD		
39	57	0xXX			
3A	58	0xXX			
3B	59	0xXX			
3C	60	F0			
3D	61	0F	Konec Bloku		

C 6. Mapa paměti chytrého štítku – datová část

Byte ID HEX	Byte ID	Data	Name of data block	Notes
40	64	0F	Začátek Bloku	
41	65	F0		
42	66	2		
43	67	0		Data pro měření
44	68	XX	Limit T1 : 8b	1
45	69	XX	Limit T2 : 8b	2
46	70	XX	Limit T3 : 8b	3
47	71	XX	Limit T4 : 8b	4
48	72	XX	Limit RH1 : 8b	1
49	73	XX	Limit RH2 : 8b	2
4A	74	XX	Limit RH3 : 8b	3
4B	75	XX	Limit RH4 : 8b	4
4C	76	XX	Limit S1_1	MSB
4D	77	XX		LSB
4E	78	XX	Limit S1_2	MSB
4F	79	XX		LSB
50	80	XX	Limit S2_1	MSB
51	81	XX		LSB
52	82	XX	Limit S2_2	MSB
53	83	XX		LSB
54	84	XX	Counter T1 : 16b	MSB
55	85	XX		LSB
56	86	XX	Counter T2 : 16b	MSB
57	87	XX		LSB
58	88	XX	Counter T3 : 16b	MSB
59	89	XX		LSB
5A	90	XX	Counter T4 : 16b	MSB
5B	91	XX		LSB
5C	92	XX	Counter T5 : 16b	MSB
5D	93	XX		LSB
5E	94	XX	Counter RH1 : 16b	MSB
5F	95	XX		LSB
60	96	XX	Counter RH2 : 16b	MSB
61	97	XX		LSB
62	98	XX	Counter RH3 : 16b	MSB
63	99	XX		LSB
64	100	XX	Counter RH4 : 16b	MSB
65	101	XX		LSB
66	102	XX	Counter RH5 : 16b	MSB
67	103	XX		LSB
68	104	XX	Counter S1_1 : 16b	MSB
69	105	XX		LSB
6A	106	XX	Counter S1_2 : 16b	MSB
6B	107	XX		LSB
6C	108	XX	Counter S1_3 : 16b	MSB
6D	109	XX		LSB
6E	110	XX	Counter S2_1 : 16b	MSB
6F	111	XX		LSB
70	112	XX	Counter S2_2 : 16b	MSB
71	113	XX		LSB
72	114	XX	Counter S2_3 : 16b	MSB
73	115	XX		LSB
74	116	F0	Konec Bloku	
75	117	0F		
...	...			
...	...			
80	128	0F	Začátek Bloku	
81	129	F0		
82	130	3		
83	131	0		Kalibrační data
82	130	XX	celkem 888 byte => cca 222 byte pro jeden senzor Začátek a konec sezonic ké tabulky 2 + 2 + 2 byte => maximálně 216 byte pro kalibrační data jednoho senzoru v případě 5 byte na jeden řádek kalibrační tabulky => 216 / 5 => 43 řádek	
...	...			
...	...			
...	...			
3FA	1018	F0	Konec Bloku	
3FB	1019	0F		
3FC	1020	0F	Začátek Bloku	
3FD	1021	F0		
3FE	1022	4		Změřená data
3FF	1023	0		
400	1024	XX	Data 1	
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX	Data 2	
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
...	...	XX		
1FFC	8188	XX		

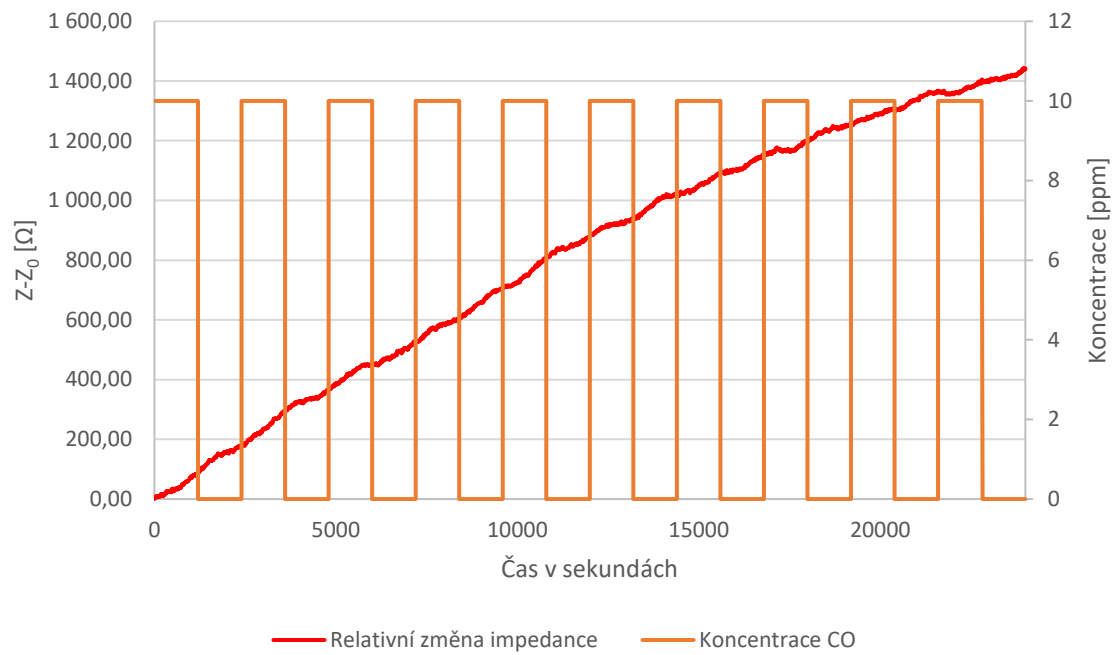
C 7. Počty záznamů v různých kombinacích chodu chytrého štítku

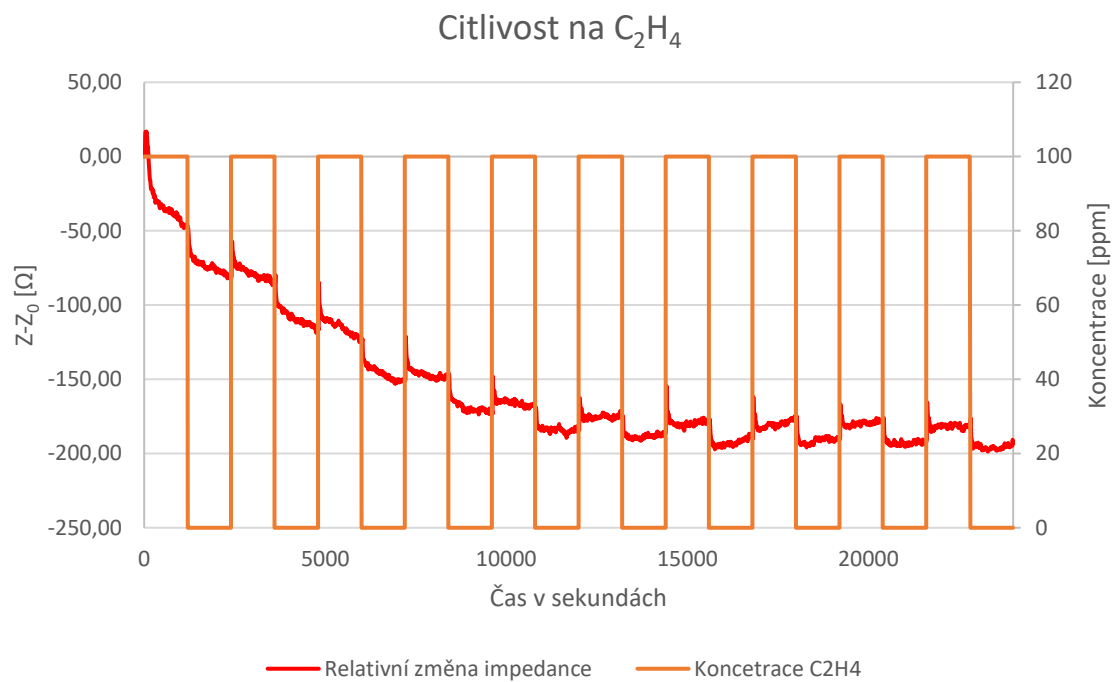
Datové záznamy											
		Počet byte k dispozici				7168			Bit	Byte	Počet záznamů
		Reference - sensirion		Připojitelné senzory							
Počet hodnot	Aktivní senzory	T ref	RH ref	T	RH	S1	TBD				
1 hodnota	100000	11						11	2	3584	
1 hodnota	1000			10				10	2	3584	
2 hodnoty	110000	11	11					22	3	2389	
2 hodnoty	1100			10	10			20	3	2389	
2 hodnoty	101000	11		10				21	3	2389	
3 hodnoty	111000	11	11	10				32	4	1792	
4 hodnoty	111100	11	11	10	10			42	6	1194	
5 hodnot	111110	11	11	10	10	12		54	7	1024	
6 hodnot	111111	11	11	10	10	12	12	66	9	796	
6 hodnot	1111			10	10	12	12	44	6	1194	

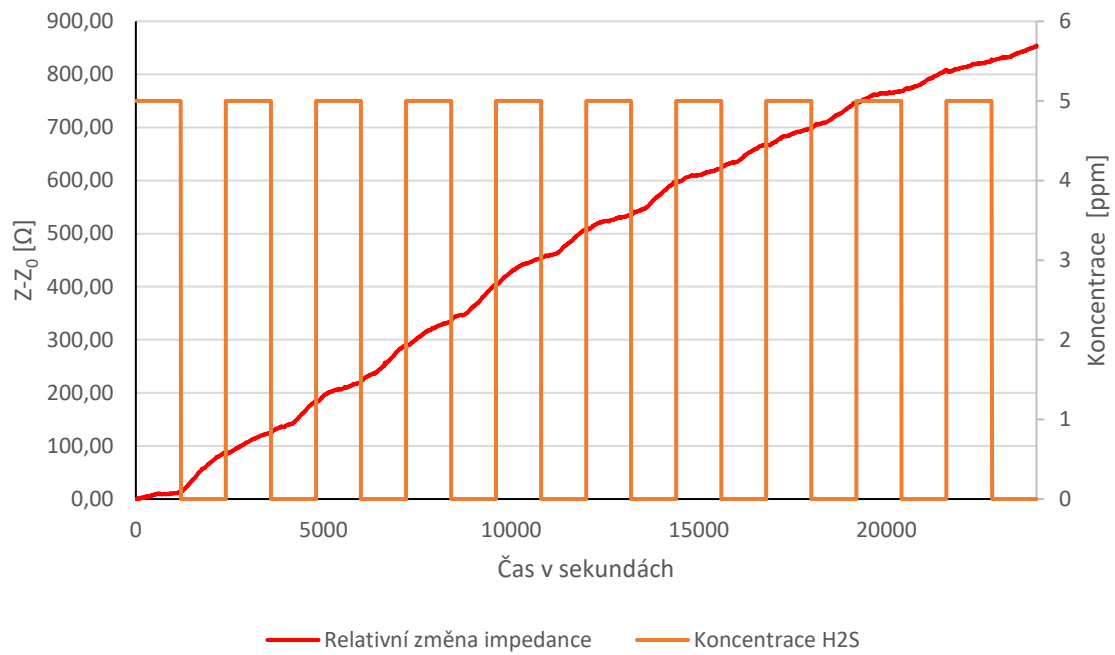
C 8. CO₂

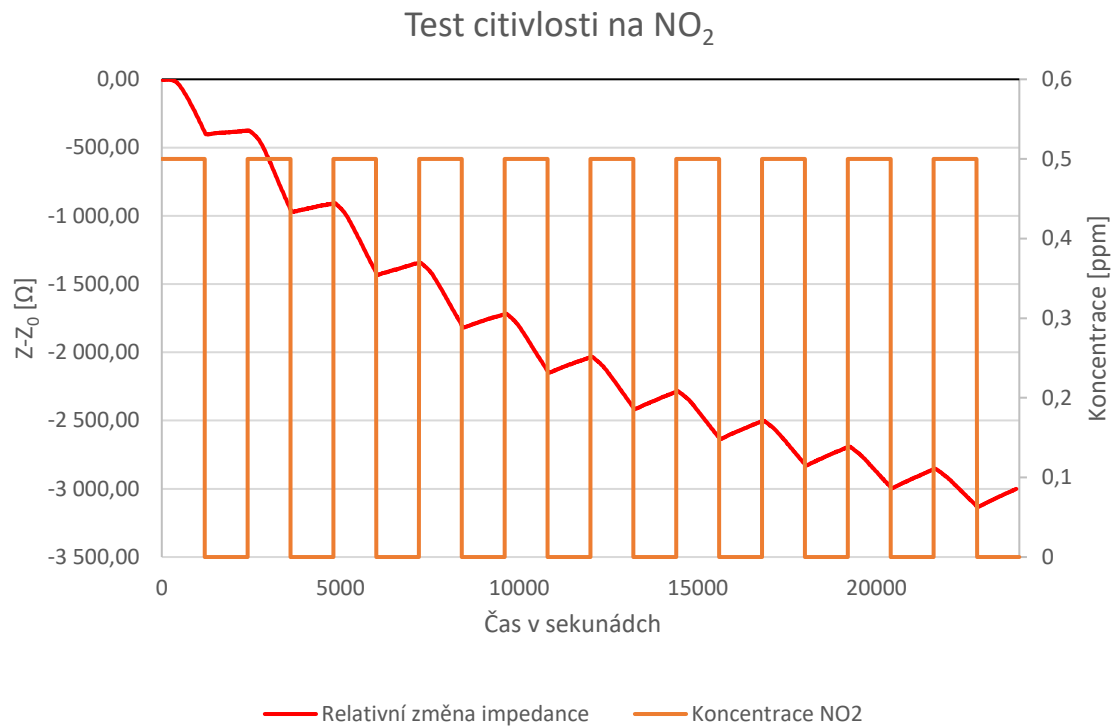
C 9. CO

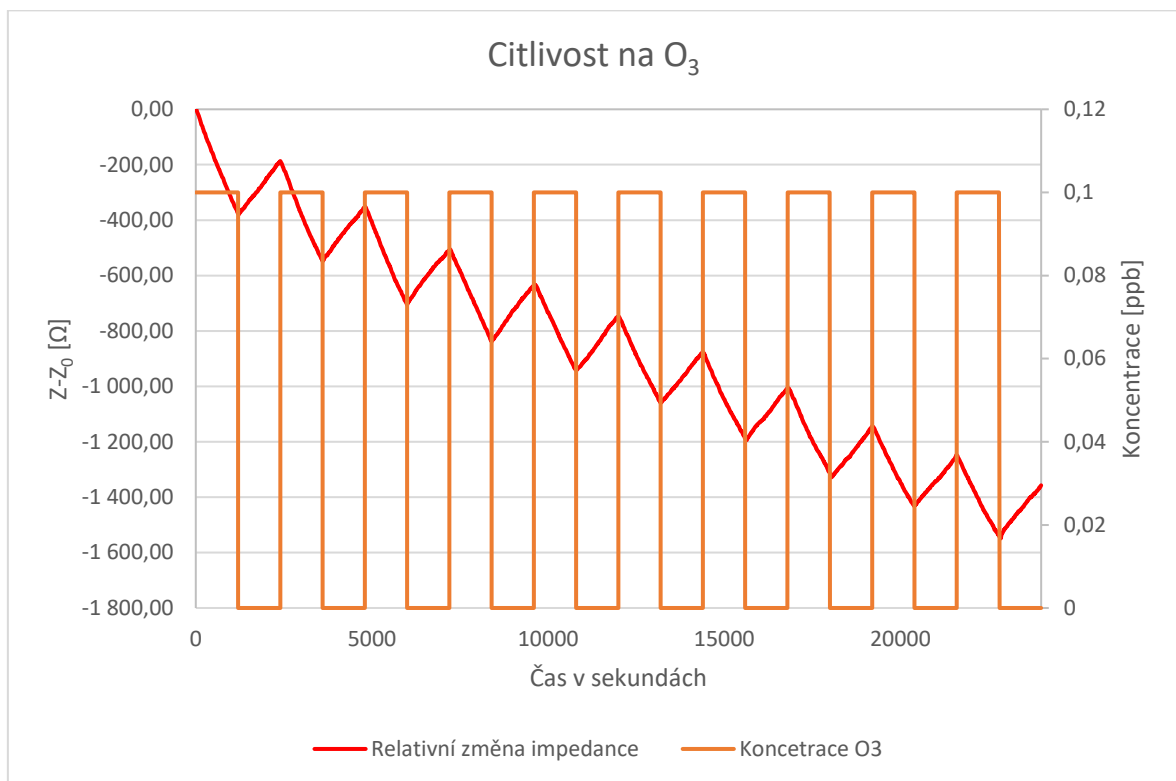
Test citlivosti na CO



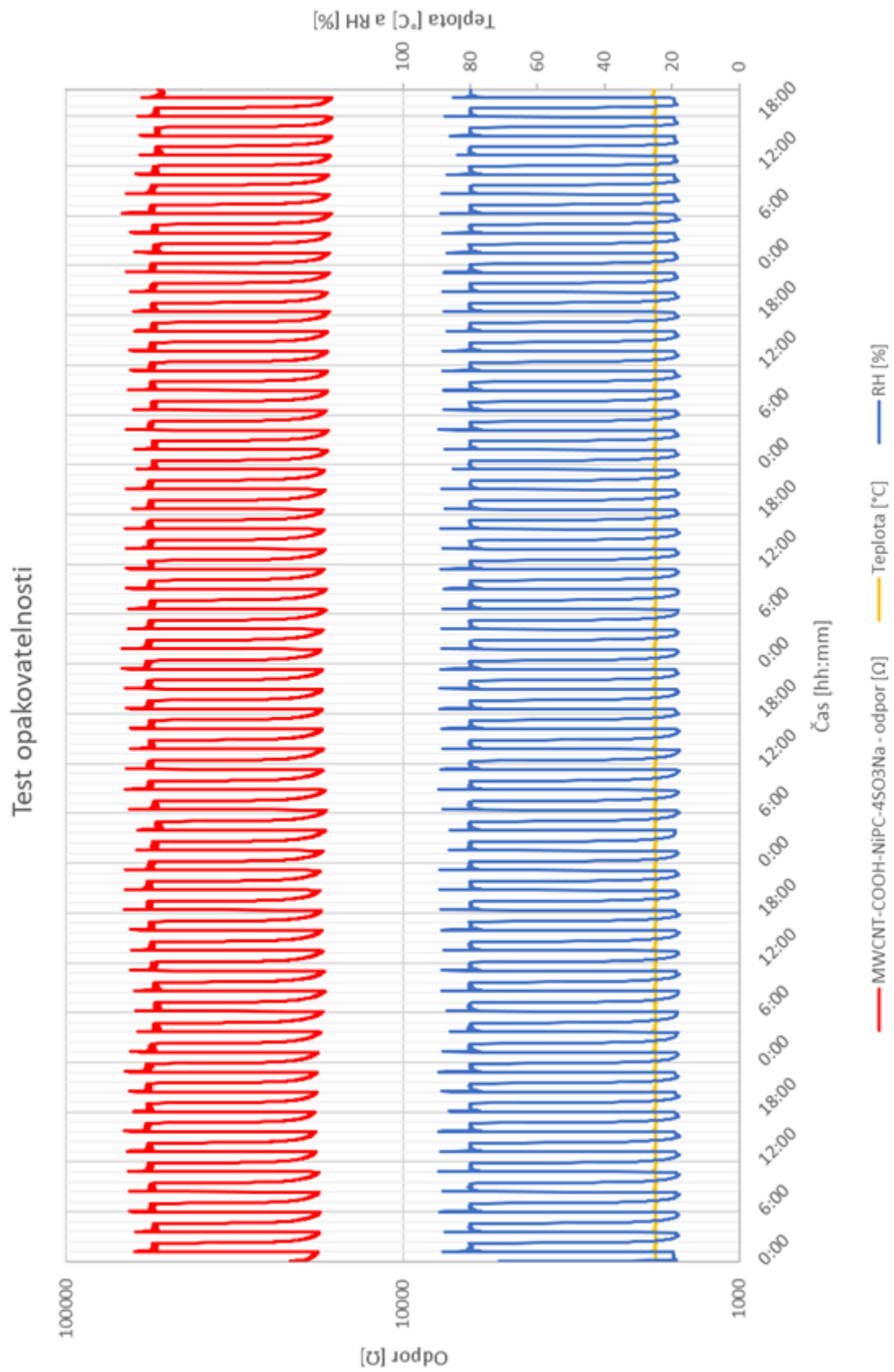
C 10. C₂H₄

C 11. H₂STest citlivosti na H₂S

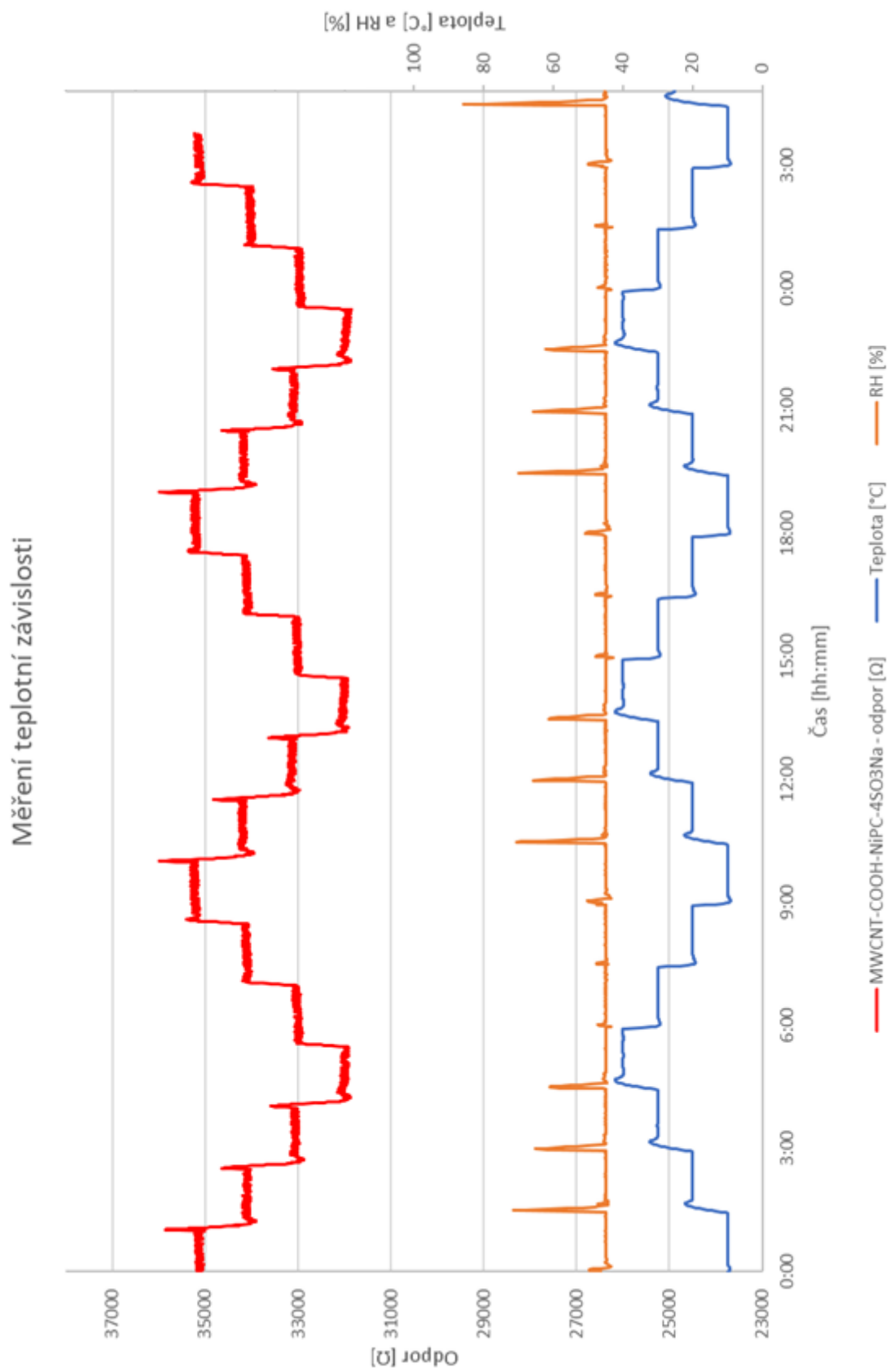
C 12. NO₂

C 13. O₃

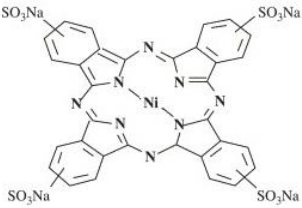
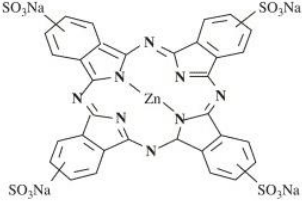

C 14. Průběh testu opakovatelnosti



C 15. Výsledný průběh měření teplotní závislosti



C 16. Přehled použitých ftalocyaninů

Název látky	Model molekuly
NiPc(SO ₃ Na) ₄	
ZnPc(SO ₃ Na) ₄	
ZnPc	
NiPcSulfonamide	