

UNIVERSITATEA TEHNICĂ
“GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE ELECTRICĂ,
ENERGETICĂ ȘI INFORMATICĂ APLICATĂ
DOMENIUL – INGINERIE ELECTRICĂ



STUDIUL INFLUENȚEI PARAMETRIILOR GEOMETRICI AI
ELECTROZILOR ELECTROCHIMICI SERIGRAFIAȚI ASUPRA
RĂSPUNSULUI ELECTROCHIMIC
-REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT-

Coordonator științific,
Prof.univ.dr.ing.habil. Olariu Marius-Andrei

Student doctorand,
Ing. Filip Tudor-Alexandru

IAȘI, 2025

STUDIUL INFLUENȚEI PARAMETRIILOR GEOMETRICI AI
ELECTROZILOR ELECTROCHIMICI SERIGRAFIAȚI ASUPRA
RĂSPUNSULUI ELECTROCHIMIC

Filip Tudor-Alexandru
Domeniul Inginerie Electrică

Președinte comisie de doctorat:	Prof.univ.dr.ing.habil. GRIGORAȘ Gheorghe Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Conducător de doctorat:	Prof.univ.dr.ing.habil. OLARIU Marius-Andrei Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Referenți oficiali:	Prof.univ.dr.ing.habil. CIUPRINA Florin Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București dr.chim. C.S. II VLAD-BUBULAC Tăchiță Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași Prof.univ.dr.ing.habil. CIOBANU Romeo- Cristian Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

Comisia de îndrumare:

Prof.univ.dr.ing.habil. TEMNEANU Marinel-
Costel

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din
Iași

Conf.univ.dr.ing. STANCU Cristina
Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București

Conf.univ.dr.ing. ARĂDOAEI Sebastian
Teodor
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din
Iași

Conf.univ.dr.ing. ASTANEI Dragoș-George,
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din
Iași

Mulțumiri

Doresc să adresez cele mai sincere mulțumiri conducătorului de doctorat pentru întreaga răbdare, sprijinul continuu și sfaturile prețioase oferite pe parcursul stagiului doctoral. Mulțumesc foarte mult pentru timpul și efortul investit, care au fost fundamentale în realizarea acestui proiect.

Exprim mulțumiri comisiei de doctorat și comisiei de îndrumare pentru sprijinul, expertiza și îndrumările oferite, care au contribuit la realizarea acestui proiect și la dezvoltarea mea profesională.

În mod special, adresez mulțumiri domnului prof.univ.dr.ing. Temneanu Marinell-Costel pentru sprijinul acordat, pentru sfaturile și recomandările valoroase oferite pe parcursul acestui drum. Vă sunt profund recunoscător pentru dedicarea și generozitatea dumneavoastră.

Adresez mulțumiri colectivului departamentului de Măsurări Electrice și Materiale Electrotehnice din cadrul Facultății de Inginerie Electrică, Energetică și Informatică Aplicată Iași pentru sprijinul necondiționat și pentru colaborarea excelentă pe parcursul acestui stadiu doctoral. Prin accesul generos la baza materială și la resursele logistice disponibile, mi-ați oferit posibilitatea de a desfășura cercetarea în cele mai bune condiții.

Mulțumiri adresez tuturor celor care, prin grija, încurajările și sfaturile oferite mi-au fost alături în această perioadă. Apreciez mult implicarea și generozitatea fiecăruia dintre voi!

Filip Tudor-Alexandru

Iași, 2025

Cuprins

Introducere	7
Partea I	8
Capitolul 1 Prezentarea generală a conceptelor specifice domeniului.....	8
1.1 Context	8
1.2 Configurația clasică a electrozilor în celula electrochimică.....	8
1.3 Biosenzori electrochimici.....	8
1.4 Electrozi serigrafiați disponibili pe piață	8
1.5 Parametri geometrici	9
Partea a II-a	10
Capitolul 2 Parametri de interes în evaluarea răspunsului electrochimic	10
2.1 Centralizarea parametrilor de interes în evaluarea răspunsului electrochimic.....	10
Capitolul 3 Metode de imprimare	10
3.1 Prezentare generală	10
Capitolul 4 Serigrafia funcțională	11
4.1 Prezentare generală	11
4.2 Factori de influență.....	11
Capitolul 5 Studiul influenței parametrilor geometrici asupra răspunsului electrochimic	12
5.1 Stadiul actual al cercetării privind influența parametrilor geometrici asupra performanței electrochimice	12
Partea a III-a.....	13
Capitolul 6 Proiectarea soluțiilor propuse.....	13
6.1 Proiectarea configurațiilor propuse	13
Capitolul 7 Procedura de imprimare a electrozilor	14
7.1 Elementele principale utilizate în procesul de imprimare	14
7.2 Imprimarea prin serigrafie funcțională.....	14
7.2.1 Evaluare optică	15
7.2.2 Evaluare mecanică	15
7.2.3 Evaluare electrică	15
Capitolul 8 Caracterizarea electrozilor pe soluții de referință	16
8.1 Soluții de referință.....	16
8.2 Caracterizare în fero/fericianură de potasiu	17
8.3 Caracterizare în ferrocenă/ferriceniu.....	34
8.4 Caracterizare în hexaminoruteniu(II)/ hexaminoruteniu(III)	43

Capitolul 9 Concluzii generale.....	45
Contribuții personale.....	48
Oportunități de aprofundare ulterioară	48
Bibliografie selectivă	49
Anexe	51

Introducere

Evenimentele din ultimii ani (perioada pandemică, războaiele și conflictele armate), care au avut influență directă, cât și indirectă, asupra calității vieții la nivel mondial, au contribuit la dezvoltarea caracteristicilor sistemelor electroanalitice de măsură, dar și la integrarea rezultatelor progresului tehnologic. Pe măsură ce echipamentele electrochimice de măsură au fost integrate în aplicații din domenii diferite (medicină, agricultură, siguranța alimentelor, calitatea apei), au apărut multiple domenii multidisciplinare de interes.

Teza de doctorat „***Studiul influenței parametrilor geometrici ai electrozilor electrochimici serigrafiați asupra răspunsului electrochimic***” urmărește să studieze influența parametrilor geometrici ai electrozilor electrochimici serigrafiați asupra performanțelor finale ale determinărilor electroanalitice. Teza este structurată pe trei părți cuprinzând o parte introductivă, stadiul actual al cercetării în domeniu și o parte experimentală.

Prima parte oferă o prezentare de ansamblu asupra evoluției sistemelor electrochimice de măsură, subliniind progresul tehnologic și inovațiile raportate de-a lungul timpului. În plus, sunt evidențiate componentele fundamentale, insistând pe tipul și funcțiile electrozilor de măsură. De asemenea, sunt prezentate principalele metode electrochimice corelate cu evoluția metodelor moderne de îmbunătățire a performanței. În final este prezentată o analiză tehnică, de natură electrică, a acestor sisteme de măsură.

A doua parte centralizează cercetările recente din literatura de specialitate, concentrându-se pe dezvoltările din ultimii 5 ani. Sunt analizați parametrii de interes în evaluarea performanței electrozilor electrochimici serigrafiați, precum sensibilitatea, selectivitatea și stabilitatea. De asemenea, sunt prezentate metodele de imprimare pentru fabricarea electrozilor, accentul fiind pus pe serigrafia funcțională, deoarece este utilizată în realizarea practică a electrozilor propuși în acest studiu. În plus, se discută comparativ pe baza informațiilor centralizate influența parametrilor geometrici asupra performanței electrochimice.

A treia parte este dedicată rezultatelor experimentale și descrie în detaliu procesul de imprimare și proiectare a soluțiilor tehnice propuse în cadrul acestui studiu. Sunt prezentate metodele de evaluare a calității imprimării din punct de vedere optic, mecanic și electric, incluzând teste standardizate de rezistență mecanică și rezistență electrică. În plus, în această parte se detaliază metodele electrochimice utilizate pentru evaluarea performanței senzorilor, cum ar fi voltametria ciclică, voltametria puls diferențială și spectroscopia de impedanță electrochimică, care permit caracterizarea comportamentului electrochimic și stabilitatea dispozitivelor în condiții de operare reale. Prin partea experimentală este propusă validarea soluțiilor propuse pentru optimizarea performanțelor electrochimice.

În final, **concluziile personale** evidențiază realizările și aportul cercetării în domeniul senzorilor electrochimici, evidențiind progresele făcute în dezvoltarea și optimizarea acestora prin tehnici personalizate de imprimare și design. Direcțiile viitoare de cercetare constituie elementul final integrator al tuturor rezultatelor evidențiate.

Partea I

Capitolul 1 Prezentarea generală a conceptelor specifice domeniului

1.1 Context

În era tehnologică actuală, dispozitivele electronice evoluează constant pentru a răspunde nevoilor societății. Senzorii, inițial folosiți pentru măsurători electrice, au ajuns să fie utilizați la scară largă în domenii precum medicina, agricultura, medicul înconjurător sau industria alimentară. Interesul major este direcționat spre măsurarea parametrilor non-electrici prin conversia reacțiilor chimice/biologice în semnale electrice ușor de detectat, utilizând metode electrochimice.

1.2 Configurația clasică a electrozilor în celula electrochimică

Metodele de electroanaliză disponibile la acest moment se află la intersecțiunea dintre două domenii fundamentale (chimie și electricitate) și presupun măsurarea unor parametri electrice, cum ar fi curentul sau tensiunea, în acord cu parametrii chimici și/sau biologici măsurați/monitorizați.

Celula electrochimică bazată pe 3 electrozi, cuprinde, în plus față de electrodul de lucru și electrodul de referință, și un electrod auxiliar, cunoscut și sub denumirea de contraelectrod (AE/CE). În această configurație, potențialul electrodului de lucru este măsurat în raport cu potențialul electrodului de referință, în timp ce curentul care rezultă în urma reacției de la suprafața electrodului de lucru trece printre electrodul de lucru și electrodul auxiliar.

1.3 Biosenzori electrochimici

Într-o accepțiune generală, biosenzorii sunt dispozitive cu un element biologic sensibil și permit evaluarea reacțiilor dintre compușii chimici/biologici la suprafața electrodului de lucru, pe baza semnalelor, proporționale cu concentrația de analit, de la ieșire [1,2]. Reprezentarea schematică de bază a unui biosenzor scoate în evidență elementele principale, și anume bioreceptorii și etajul de conversie al semnalului chimic/biologic. Electrozii serigrafiați (SPEs) reprezintă unelte moderne utilizate la scară largă în aplicațiile de detecție de analiți deoarece prezintă versatilitate ridicată, permițând adaptarea caracteristicilor senzorilor imprimați prin serigrafie la aplicația finală.

Metodele electrochimice sunt tehnici analitice care permit studiul reacțiilor chimice care implică transferul de electroni, prin măsurarea componentelor electrice, cum ar fi tensiunea, curentul sau sarcina.

1.4 Electrozi serigrafiați disponibili pe piață

La momentul actual, electrozii serigrafiați sunt utilizați semnificativ în multiple aplicații, ceea ce a condus la apariția pe piață a producătorilor de astfel de dispozitive. Pe măsură ce concurența a crescut, companiile au dezvoltat multiple configurații de electrozi.

În comerț se observă că există mai multe configurații de electrozi serigrafiați, care au dimensiuni și geometrii diferite. Totuși, în momentul de față, există un număr redus de lucrări care să abordeze problema influenței geometriei platformelor electrochimice asupra răspunsului final. **Studiul influenței parametrilor geometrici ar aduce contribuții atât în sfera microproceselor care apar la interacțiunea dintre soluția de test și materialul electrodului, dar și în ceea ce**

privește optimizarea configurațiilor pentru analiții țintă. Parametrii de interes în studiul electrozilor utilizați în aplicațiile electrochimice sunt de atât de natură electrică, cât și geometrică.

1.5 Parametri geometrici

Explorarea în detaliu a impactului parametrilor geometrici asupra platformelor electrochimice serigrafiate poate oferi perspective inovatoare pentru îmbunătățirea performanțelor acestor dispozitive. Forma și mărimea electrodului poate avea o influență nu doar asupra răspunsului electrochimic, dar și în ceea ce privește reproductibilitatea și durabilitatea senzorilor. De exemplu, literatura de specialitate din domeniul chimiei analitice, electrochimiei și ingineriei materialelor susține faptul că un electrod de lucru cu o suprafață mai mare poate capta mai mulți analiți simultan, crescând astfel sensibilitatea senzorului, dar poate avea și efecte asupra vitezei de răspuns, materializate prin reducerea acestui paramteru din cauza difuziei mai lente a moleculelor.

1.6 Parametri electrici

În studiul platformelor electrochimice serigrafiate principalii parametri electrici sunt considerați:

- *Tensiunea aplicată* este un paramteru esențial care influențează direct răspunsul electrochimic.
- *Curentul electric* este direct proporțional cu intensitatea reacțiilor electrochimice care au loc la suprafața electrodului.
- *Rezistența internă* a electrodului poate afecta eficiența transferului de sarcină și poate duce la pierderi de energie sub formă de căldură.
- *Capacitatea electrochimică* este un paramteru care reflectă capacitatea electrodului de a acumula și elibera sarcini.
- *Factorul de putere* este un paramteru care indică eficiența utilizării energiei electrice în reacțiile electrochimice.
- *Impedanța electrochimică* evidențiază faptul că impedanța totală a unui sistem electrochimic poate fi divizată în componente rezistive și capacitive.

Prin integrarea acestor rezultate tehnologice se pot dezvolta platforme electrochimice serigrafiate cu performanțe îmbunătățite semnificativ, capabile să răspundă cerințelor specifice ale diverselor aplicații, de la diagnosticarea precoce a bolilor, la monitorizarea mediului și la securitatea alimentară.

Tendința societății contemporane de dezvoltare a tehnologiei solicită dispozitive electrochimice din ce în ce mai performante, miniaturizate și cu funcționalități complexe. Așadar, aceste cerințe suplimentare au condus la o atenție sporită asupra optimizării fiecărei componente din sistemele electrochimice de măsură, implicit asupra senzorilor.

Partea a II-a

Capitolul 2 Parametri de interes în evaluarea răspunsului electrochimic

2.1 Centralizarea parametrilor de interes în evaluarea răspunsului electrochimic

Parametrii de performanță electrochimică ai senzorilor sunt esențiali pentru evaluarea capacității acestora de a detecta analiți specifici într-o gamă largă de condiții de mediu. Acești parametri influențează în mod direct precizia măsurătorilor și fiabilitatea senzorilor în aplicațiile practice, determinând gradul de adaptabilitate al acestora în domenii precum analiza mediului, biomedicină și controlul calității produselor.

Principalii parametri sunt:

- Limita de detecție
- Limita de cuantificare
- Selectivitatea
- Specificitatea
- Sensibilitatea
- Repetabilitatea
- Reproducibilitatea
- Domeniul liniar de concentrație
- Raportul semnal-zgomot
- Panta dreptei de calibrare

Capitolul 3 Metode de imprimare

3.1 Prezentare generală

Procesul de realizare a dispozitivelor pe substrat flexibil este denumit generic **imprimare (printing)** fiind o analogie directă cu privire la metodele și tehnicile clasice de imprimare a hârtiei. Astfel, parte dintre aceste tehnici (tehnica de imprimare cu jet de cerneală – eng. ink jet printing, tehnica de imprimare 3D, tehnica de imprimare laser) sunt utilizate și pentru realizarea dispozitivelor electronice.

Factorii care intervin în realizarea dispozitivelor electronice utilizând metodele de imprimare disponibile sunt atât cei care țin de **etapele premergătoare procesului de imprimare**, cei care țin de **parametrii procesului de imprimare**, dar și cei care intervin în **etapele de după procesul de imprimare**. Astfel, o parte dintre aceștia sunt:

- ***Materialele*** de imprimat
- ***Substratul***
- ***Șablonul***
- ***Parametrii echipamentului***

În figura 1 sunt ilustrate principalele tehnici de imprimare, clasificate în funcție de tipul de contact între echipamentul de imprimare și substratul pe care se realizează depunerea materialului.

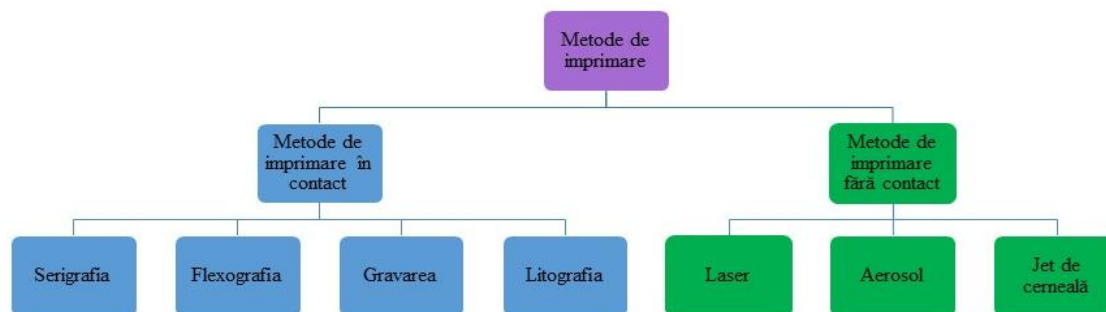


Figura 1 Clasificarea metodelor de imprimare pe baza contactului dintre echipament și substratul de imprimare

Capitolul 4 Serigrafia funcțională

4.1 Prezentare generală

Metoda de imprimare prin serigrafie funcțională constituie o tehnologie matură, care este pretabilă pentru prototipare și/sau fabricare rapidă datorită vitezei mari de imprimare și a volumului relativ mare de dispozitive rezultate în urma procesului. Metoda este pretabilă a fi scalată și la producția în masă și poate fi, de asemenea, utilizată pentru o mare varietate de materiale.

Utilizând serigrafia funcțională ca metodă de imprimare, design-ul care se dorește a fi imprimat poate fi adaptat și modificat cu ușurință, permițând îmbunătățirea continuă a calității rezultatului final fără eforturi suplimentare ridicate.

4.2 Factori de influență

Factorii care afectează calitatea straturilor imprimate sunt, în general, împărțiți în 4 categorii principale, și anume [3]:

- Parametri specifici echipamentului de imprimare (viteza de imprimare, presiunea, forma racletei, unghiul racletei),
- Parametri specifici ecranului (dimensiunea deschiderilor măștii, grosimea ecranului),
- Parametri specifici mediului înconjurător (temperatura, umiditatea, presiunea aerului),
- Parametri specifici cernelei (vâscozitatea, conținutul de material solid, tixotropia, timpul de uscare, caracteristicile reologice).

Numărul ridicat de articole pe tema influenței acestor parametri în diverse domenii de aplicație justifică aspectul critic al acestora [4][5][6][7].

Adeziunea dintre două materiale este suma forțelor mecanice, fizice și chimice dintre acestea, la interfață, și depinde de elementele de adeziune implicate, care sunt în principal [8]:

- Proprietățile substratului
- Proprietățile cernelei

Principalele etape în procesul de imprimare prin serigrafie funcțională sunt:

- alegerea ecranului
- alegerea materialului de imprimat
- alegerea racletei
- alegerea substratului

Capitolul 5 Studiul influenței parametrilor geometrici asupra răspunsului electrochimic

5.1 Stadiul actual al cercetării privind influența parametrilor geometrici asupra performanței electrochimice

În ceea ce privește influența parametrilor geometrici asupra răspunsului electrochimic al platformelor serigrafiate există câteva încercări în legătură cu studiul acestor factori de influență. Totuși, lipsa concluziilor clare subliniază necesitatea unor studii suplimentare pentru a înțelege pe deplin modul în care variabilele geometrice influențează sensibilitatea și specificitatea dispozitivelor electrochimice serigrafiate.

Există câteva încercări de studiu al influenței geometriei asupra platformelor electrochimice imprimate. De exemplu, în [9] s-a propus studiul ariei contraelectrodului, dar și distanța dintre electrodul de lucru și electrodul de referință. În [10] s-a evaluat influența suprafeței electrodului de lucru, distanței dintre acesta și contraelectrod, dar și zona de suprapunere dintre cei doi electrozi. Distanța dintre electrodul de lucru și contraelectrod este studiată și în [6], unde este demonstrată relația invers proporțională între distanță și valorile de curent. O perspectivă nouă este propusă în [11] unde atenția este concentrată asupra influenței modului de conexiune utilizând clești de tip „dinte de crocodil”. Astfel, în [12] și [13] este evidențiată influența lungimii terminalelor asupra rezistenței electrice introduse în circuit, ceea ce perturbă procesele cinetice de la suprafața electrodului.

Din sfera parametrilor geometrici, în [14] atenția este concentrată asupra identificării influenței naturii și grosimii materialului depus în procesul de imprimare, temperaturile de tratare a substratului depus, dar și substratul utilizat. Aria electrodului este de asemenea studiată și în [15], unde o configurație funcționând pe principiul electrochimic, este utilizată în domeniul neurostimulării. Mai mult, în ceea ce privește forma electrozilor, o altă configurație este propusă în [16], unde configurația în formă de spirală demonstrează o performanță mai bună decât în cazul electrozilor circulari serigrafiați. De asemenea, în [17] o altă configurație este propusă. Similar, în [18] poziționarea electrodului de referință este prezentată drept parametru critic în sistemele electrochimice.

Astfel, necesitatea studiului influenței parametrilor geometrici asupra răspunsului electrochimic constituie un subiect care trebuie adresat.

Partea a III-a

Capitolul 6 Proiectarea soluțiilor propuse

Imprimarea de electrozi prin serigrafie funcțională reprezintă un proces tehnologic esențial în fabricarea senzorilor. Tehnica permite aplicarea precisă și controlată a materialelor conductive pe substraturi diverse, utilizând o matriță perforată (ecran) pentru a transfera cerneala într-un model dorit.

6.1 Proiectarea configurațiilor propuse

Un pas premergător procesului de imprimare prin serigrafie este proiectarea design-ului pentru electrozi. Acest design este destinat a fi aplicat pe ecrane astfel încât să se obțină formatul dorit pentru electrozi.

Pentru proiectarea design-ului grafic se utilizează instrumente software de design vectorial specializate, precum Adobe Illustrator sau CorelDRAW. Principala caracteristică a acestor instrumente este că asigură precizia rezultatului, un aspect esențial în procesul de producție a electrozilor.

În scopul evaluării comparative a performanțelor electrochimice pentru configurațiile de electrozi propuse, a fost selectată o configurație de referință, care servește drept punct de plecare pentru analiza și compararea rezultatelor obținute. Prin stabilirea acestei configurații de referință s-a asigurat un cadru controlat pentru validarea efectelor parametrilor geometrici asupra performanței electrochimice.

Pornind de la această configurație de referință, configurațiile propuse pentru a putea evidenția influența parametrilor geometrici asupra răspunsului electrochimic al electrozilor serigrafiați sunt prezentate, după cum urmează:

- ***Configurația 1*** - distanța dintre **electrodul de referință** și **electrodul de lucru** - **1 mm**.
- ***Configurația 2*** - distanța dintre **electrodul auxiliar** și **electrodul de lucru** - **1mm**.
- ***Configurația 3*** - lățimea **electrodului de referință** - **1,25mm**.
- ***Configurația 4*** - lățimea **electrodului auxiliar** - **1.25mm**.
- ***Configurația 5*** - distanța **dintre electrodul de lucru și electrodul de referință**, respectiv dintre **electrodul de lucru și electrodul auxiliar** - **1mm**.
- ***Configurația 6*** - distanța dintre **electrodul de referință și electrodul auxiliar**.

Capitolul 7 Procedura de imprimare a electrozilor

7.1 Elementele principale utilizate în procesul de imprimare

Principalele elemente utilizate în procesul de imprimare sunt:

- Echipamentul de imprimare - Imprimarea electrozilor s-a realizat utilizând un echipament semi-manual de serigrafie. Echipamentul permite fixarea substratului pe o masă vidată, astfel încât să fie prevenite eventuale modificări ale poziției în timpul procesului de imprimare.
- Materialul conductiv - Materialul conductiv utilizat este sub formă de cerneală.
- Ecranele - Ecranele asigură stabilitatea sitei în procesul de imprimare.
- Racleta, spatula și substratul
- Șablonul

7.2 Imprimarea prin serigrafie funcțională

Procesul de imprimare a debutat cu pregătirea echipamentului utilizat pentru serigrafia funcțională. Substratul a fost fixat pe masa mobilă, fiind asigurate măsurile de siguranță împotriva deplasării accidentale.

Ecranul pentru terminale (corespunzător cernelei de argint) a fost fixat în suportul special de pe echipament. Fixarea ecranului în suport se face având în vedere reglarea înălțimii și unghiului ecranului asigurând o poziționare optimă a acestuia deasupra substratului.

Înainte ca procesul de imprimare să înceapă, cerneala a fost pregătită pentru a se asigura calitatea și consistența imprimării. Cerneala a fost amestecată corespunzător, utilizând spatula, pentru a obține vâscozitatea potrivită, care este esențială pentru o curgere lină a cernelii prin plasă în timpul procesului de imprimare. După amestecarea manuală a cernelei de argint aceasta a fost plasată pe ecran urmărindu-se acoperirea uniformă a design-ului. După imprimarea primului strat a fost imperativ necesară curățarea temeinică a ecranului pentru a menține calitatea imprimării și pentru a asigura disponibilitatea acestuia pentru utilizarea ulterioară.

Procesul a început cu îndepărtarea atentă a ecranului din presă pentru a preveni scurgerea cernelii, urmat de eliminarea excesului de cerneală cu o racletă, tratamentul ecranului cu un solvent și un agent curățare adecvat, curățarea plasei cu o perie moale și, în final, clătirea abundentă cu apă sub presiune pentru a îndepărta cerneala dizolvată și reziduurile de solvent.

Utilizând ecranul pregătit pentru cerneala de argint/clorură de argint a fost imprimat materialul pe substratul cu terminale. În procesul de fixare a ecranului pe echipament s-a urmărit alinierea substratului cu design-ul de pe ecran. În ceea ce privește cerneala, având în vedere faptul că materialul argint/clorură de argint este sensibil la lumina UV, imprimarea s-a realizat în condiții de lumină slabă, dar și de umiditate moderată (umezeala afectează clorura de argint la expunerea pentru perioade lungi de timp).

Pentru cerneala de carbon s-au respectat aceiași pași pentru imprimare. În ceea ce privește timpul de uscare, substratul a fost expus pentru 10 minute la temperatura de 130°C. Toate ecranele au fost curățate după utilizare cu produse profesionale dedicate, asigurând impact minim asupra calității firului, respectiv asupra design-ului și, implicit, calității următoarelor imprimări.

Rezultatele procesului de imprimare au fost evaluate din punct de vedere optic, mecanic și electric.

7.2.1 Evaluare optică

Evaluarea imagistică microscopică s-a realizat cu microscopul optic Euromex Oxion care asigură performanță ridicată în diverse aplicații. Evaluarea imagistică microscopică a electrozilor realizați prin serigrafie funcțională a scos în evidență mici inconsistențe, cum ar fi neregularități minore ale marginilor și ușoare erori de aliniere (figura 2).

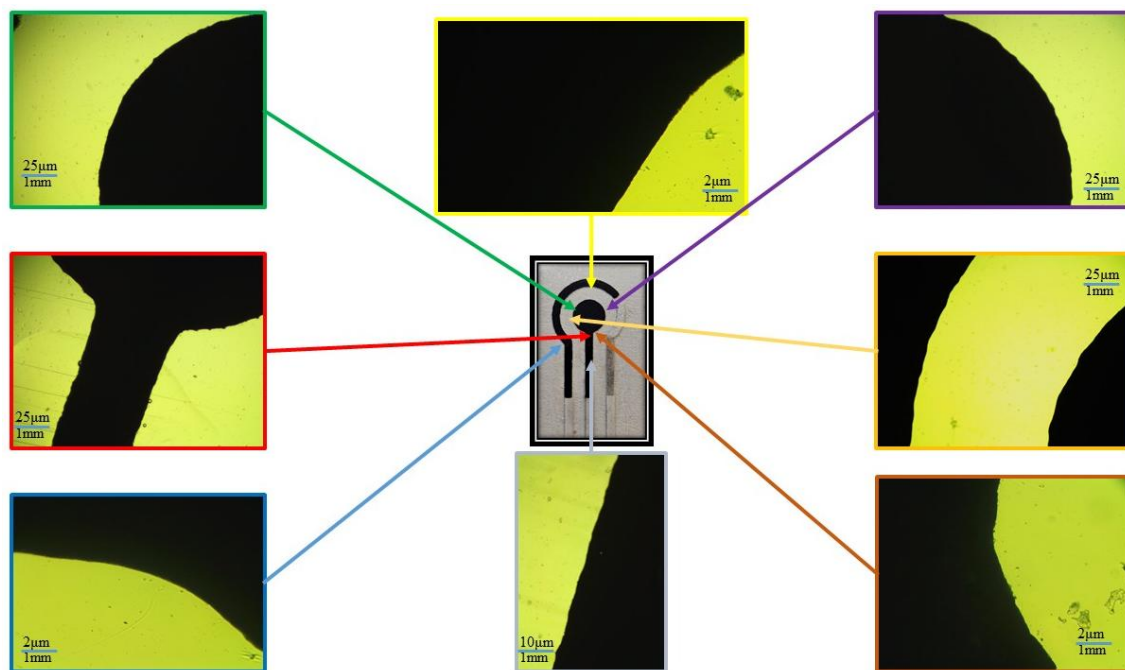


Figura 2 Evaluarea microscopică a calității detaliilor de imprimare

Totuși, în ciuda micilor neregularități observate, calitatea electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională este satisfăcătoare deoarece caracteristicile materialelor imprimate asigură uniformitate ridicată și integritate structurală pentru aplicațiile electrochimice.

7.2.2 Evaluare mecanică

Testele de aderență au fost realizate conform standardelor ASTM D3359 și ISO 2409 (ASTM 4B, ISO 4).

Stratul de argint imprimat a prezentat o duritate 3H în conformitate cu scala standardizată deși prezintă o rezistență mecanică la zgâriere de nivel H, indicând o duritate ridicată și o suprafață stabilă. Stratul de carbon imprimat a prezentat o duritate 2H în conformitate cu scala standardizată și o duritate la zgâriere de B, ceea ce sugerează o rezistență mecanică moderată, adecvată pentru aplicații ce necesită flexibilitate mecanică. Concomitent, stratul de Ag/AgCl a prezentat o duritate de nivel H și o rezistență la zgâriere de 3B.

7.2.3 Evaluare electrică

Evaluarea rezistenței electrice pentru cele trei materiale imprimate destinate electrozilor realizați prin serigrafie funcțională (carbon, argint, argint/clorură de argint) a fost realizată utilizând standardul ASTM-1896.

Argintul, cu o rezistență electrică medie de $0,4 \Omega$, se distinge printr-o proprietăți electrice superioare, fiind un material ideal pentru aplicații care necesită un transfer rapid de sarcină electrică. În schimb, Ag/AgCl, prezintă o rezistență electrică medie de 1Ω . Deși carbonul, cu o rezistență electrică medie de $95,2 \Omega$, are proprietăți electrice inferioare, acesta se caracterizează printr-o stabilitate chimică superioară și o rezistență la coroziune mult mai mare decât metalele, fiind astfel alegerea optimă pentru WE și CE în medii electrochimice variate.

Capitolul 8 Caracterizarea electrozilor pe soluții de referință

Pentru realizarea determinărilor experimentale a fost utilizat un potențostat (PalmSens EmStat 4x) împreună cu unealta software dedicată (PSTrace).

Înainte de etapa de testare, electrozii au fost spălați cu apă distilată din abundență. Apa distilată a permis îndepărtarea impurităților, sărurilor și a altor reziduuri de la suprafața electrodului, care ar fi putut să interfereze în reacțiile chimice de interes.

De asemenea, cu scop comparativ în privința performanțelor electrochimice s-au utilizat electrozi comerciali (producător DropSens, DRP-110). Pentru o parte dintre electrozii imprimați pentru acest studiu s-a propus o metodă de activare. Activarea lor a presupus utilizarea soluției de Na_2CO_3 , 1M concomitent cu cronoamperometria. Condiționarea electrozilor cu carbonat de sodiu a fost utilizată, în primul rând, pentru a îmbunătăți performanțele electrochimice.

8.1 Soluții de referință

Sondele redox funcționează ca medii esențiale în sistemele de detecție electrochimică, oferind un mediu propice pentru interacțiunea cu analiții sau matricile țintă și facilitând mecanisme precise de transfer de electroni, esențiale pentru măsurători analitice exacte.

În acest studiu au fost utilizate 3 sonde redox, după cum urmează:

- **Sonda negativă** este soluția de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Fero/fericianura de potasiu este considerată sondă redox negativă deoarece reducerea $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (fericianură de potasiu) la $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ferocianură de potasiu) are loc la electrodul pozitiv (anod), în timp ce oxidarea $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ferocianură de potasiu) la $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (fericianură de potasiu) are loc la electrodul negativ (catod). Soluția este utilizată în analizele electrochimice pentru caracterizarea suprafeței electrozilor, studiul proceselor cinetice de transfer a electronilor și pentru calibrarea senzorilor electrochimici.

- **Sonda neutră** este soluția de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$. Ferrocena/ferriceniu este utilizat pentru caracterizarea suprafeței electrodului. De exemplu, vârfurile rezultate din voltametria ciclică sunt proporționale cu suprafața electrozilor.

- **Sonda pozitivă** este soluția de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Hexaminoruteniu(II)/hexaminoruteniu(III) este o sondă redox pozitivă pentru că reducerea (câștig de electroni) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (ruteniu(III)) la $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (ruteniu(II)) are loc la electrodul pozitiv (anod), în timp ce oxidarea (pierdere de electroni) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (ruteniu(II)) la $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (ruteniu(III)) are loc la electrodul negativ (catod).

8.2 Caracterizare în fero/fericianură de potasiu

Pentru determinările experimentale din acest studiu s-a folosit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, de concentrație 5mM în KCl, de concentrație 0.1 M. Pentru fiecare determinare pentru electrozii propuși în acest studiu s-au folosit 50 μL de soluție, pipetați cu o pipetă automată.

8.2.1 Teste în fero/fericianură de potasiu cu configurația 1

În scopul identificării necesității integrării etapei de condiționare a suprafeței electrozilor, s-au comparat rezultatele obținute pentru electrozii din configurația 1 cu cei comerciali, dar și cu configurația de bază imprimată prin serigrafie funcțională (figura 3).

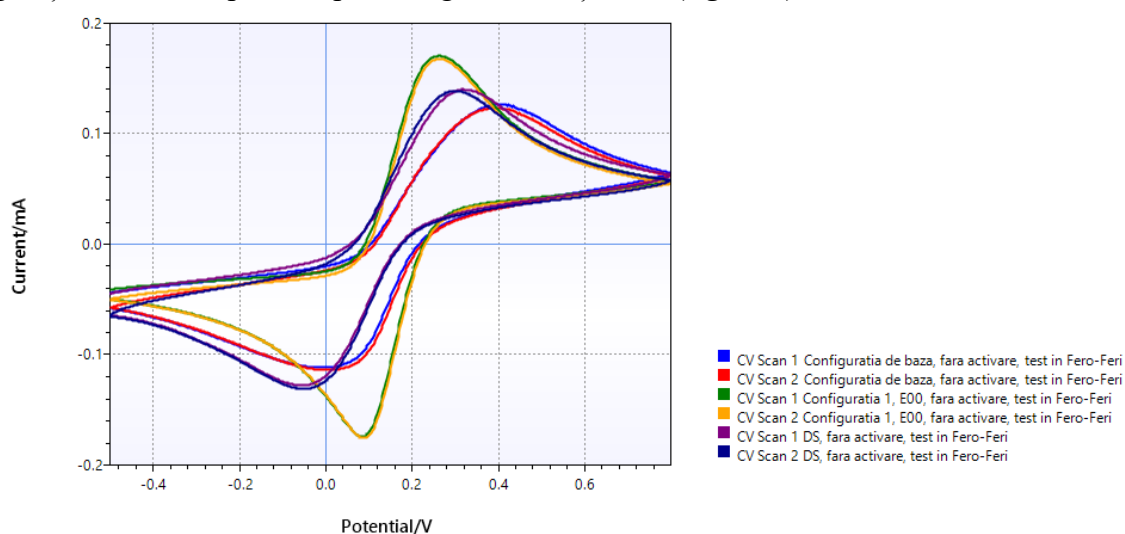


Figura 3 Rezultate CV comparative între configurația 1 și configurația de bază, respectiv electrozii comerciali

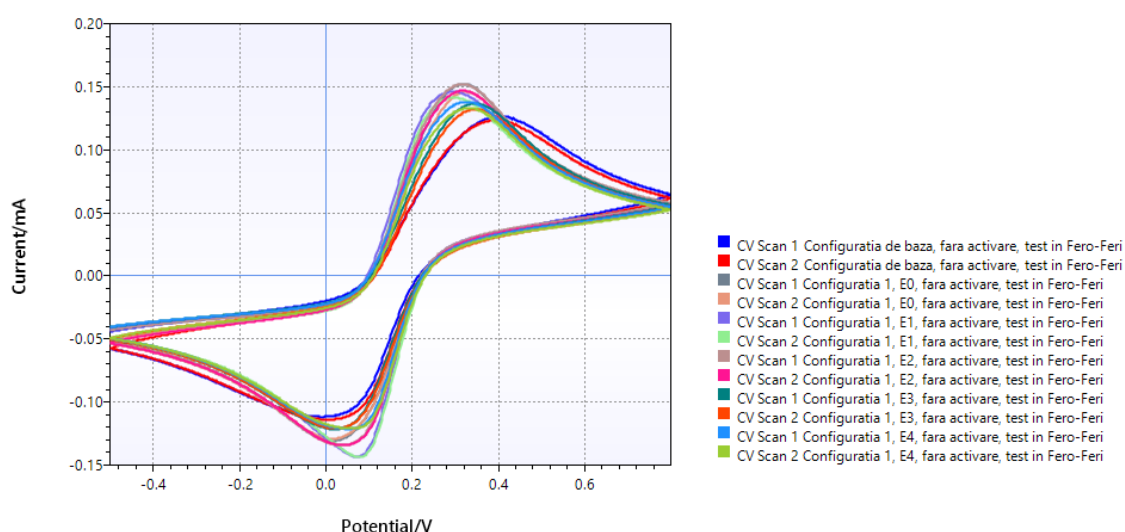


Figura 4 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 1, fără activare, testați în 50 μl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Răspunsul înregistrat la nivelul unei cantități de soluții de 50 μl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM pentru electrozii din configurația 1, fără proces de activare (figura 4), arată că valorile de curent

măsurate sunt superioare celor înregistrate pentru configurația de bază, ceea ce confirmă faptul că prin modificarea distanței dintre RE și WE performanța electrochimică a electrozilor a fost îmbunătățită.

În urma procesului de activare în Na_2CO_3 electrozii din configurația 1 au fost comparați cu media valorilor obținute în cazul testelor fără activare (figura 5).

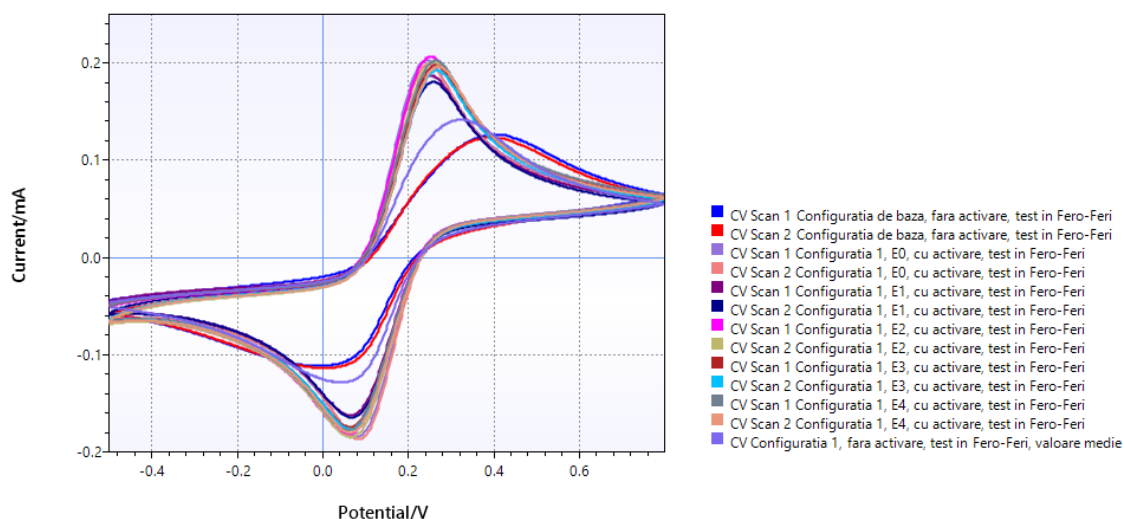


Figura 5 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 1, cu/fără activare, testați în 50 μl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Pe baza rezultatelor înregistrate pentru testele CV au fost calculate abaterile standard pentru configurația propusă, atât **înainte de activare (5,67%)**, cât și **după activare (4,14%)**. Astfel, prin activare s-a produs îmbunătățirea semnificativă a reproductibilității electrozilor propuși pentru configurația 1 din acest studiu. Comunitatea științifică, în general, consideră valorile sub 5% ca fiind un indicator al reproductibilității ridicate [19–22].

În figura 6 datele DPV au confirmat rezultatele superioare pentru electrozii din configurația 1, în comparație cu electrozii din configurația de bază.

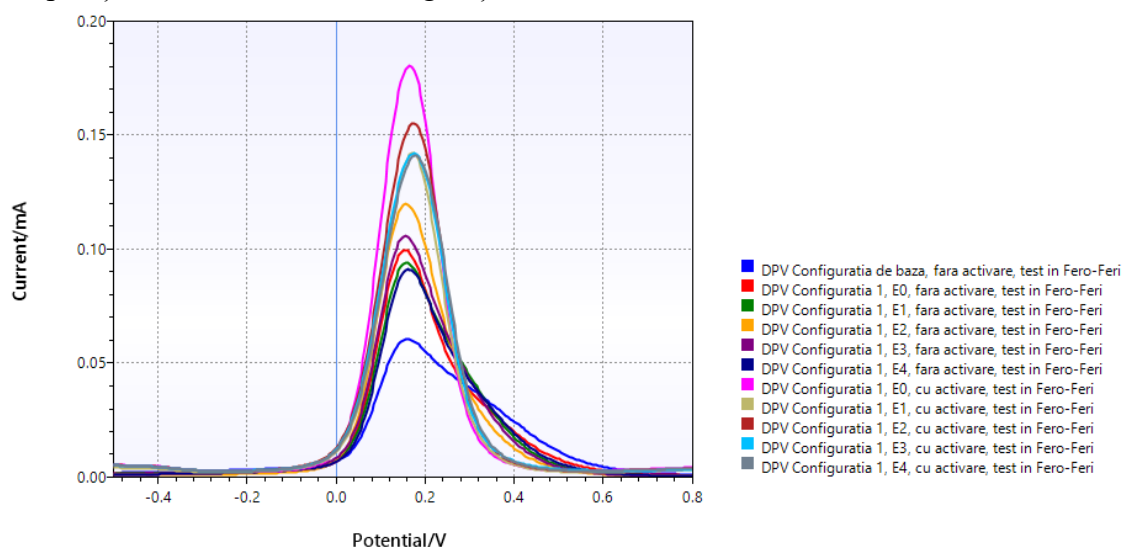


Figura 6 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 1, cu/fără activare, testați în 50 μl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Pe baza datelor înregistrate cu DPV s-a calculat RSD pentru electrozii din configurația 1, atât pentru rezultatele înainte de activare (11,34%), cât și după activare (11,29%). Valorile rezultate au evidențiat faptul că pentru testele DPV electrozii au permis obținerea unor valori mai mari pentru curentul înregistrat, însă din punct de vedere al reproductibilității îmbunătățirile rezultatele nu sunt semnificative.

De asemenea, rezultatele testelor de impedanță electrochimică sugerează reducerea valorilor rezistenței la transferul de sarcină (R_{ct} configurația 1 ~ **275,24 Ω**), cu mici erori existente în ceea ce privește reproductibilitatea (figura 7).

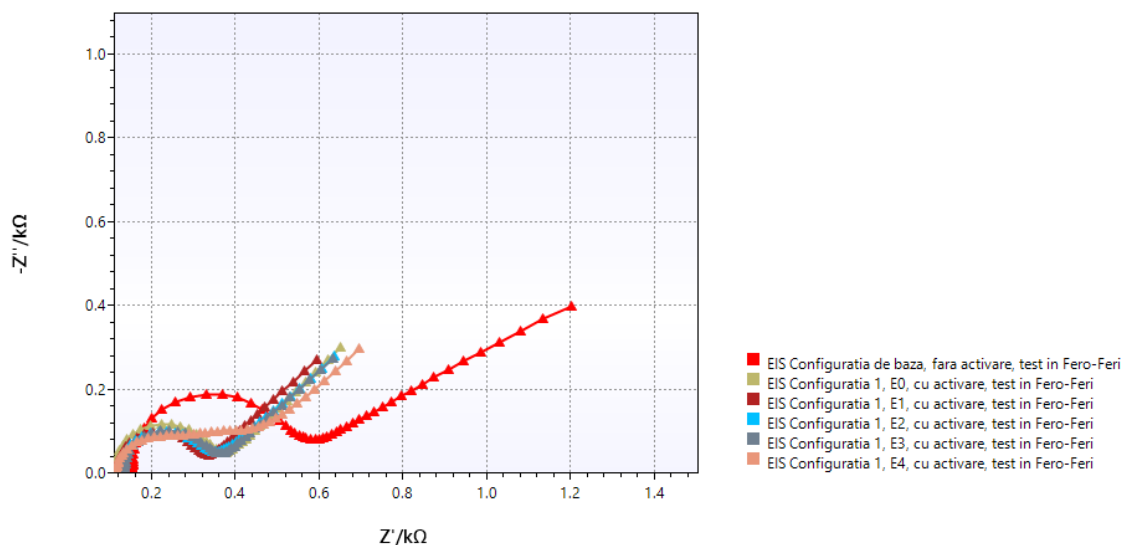


Figura 7 Centralizare date EIS pentru electrozii din configurația 1, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele obținute prin CV, DPV și EIS au confirmat faptul că scăderea distanței dintre WE și RE a îmbunătățit semnificativ răspunsul electrochimic al electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională. Rezultatele superioare au putut fi atribuite reducerii rezistenței la transfer de sarcină a soluției, conductivității ionice crescute, dar și controlului îmbunătățit al potențialului aplicat la WE, ceea ce a fost confirmat de răspunsurile mai mari ale curentului și valorile scăzute ale impedanței. Pentru tehnicile voltametrice valorile înregistrate au fost comparabile cu cele din configurația de bază, ceea ce a validat influența distanței dintre cei doi electrozi asupra performanței electrochimice în aplicații. În plus, aplicarea unui tratament de activare în Na_2CO_3 , 1M, îmbunătățește semnificativ performanța, permițând apariția unor curenți semnificativ mai mari, dar și reproductibilitate îmbunătățită.

8.2.2 Teste în fero/fericianură de potasiu cu configurația 2

Rezultatele prezentate în figura 8 evidențiază faptul că electrozii propuși în acest studiu pentru configurația 2 au avut răspunsul vizibil îmbunătățit față de celelalte configurații și variante testate, din punct de vedere al valorilor de curent, ceea ce înseamnă că acești electrozi nu necesită un proces de condiționare suplimentar.

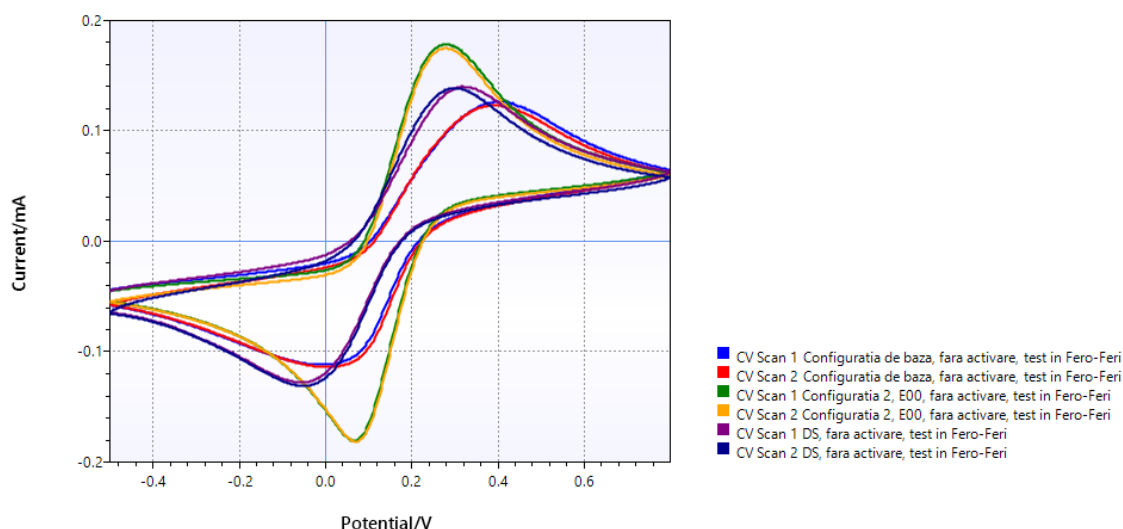


Figura 8 Rezultate CV comparative între configurația 2 și configurația de bază, respectiv electrozii comerciali, fără activare

Cu toate că valorile de curent înregistrate prin CV sunt mai mari decât cele ale configurației de bază, totuși se observă pe reprezentarea grafică din figura 9 că și în cazul acestei configurații au existat dificultăți în a obține reproducibilitate ridicată.

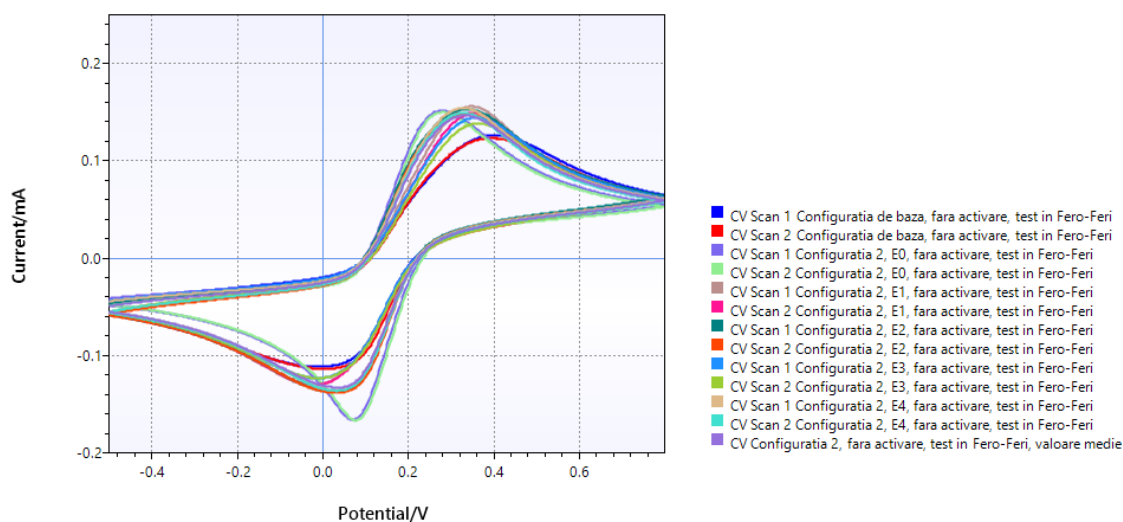


Figura 9 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 2, fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Răspunsul electrozilor activați a evidențiat performanțe electrochimice superioare în soluția de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM, atât din punct de vedere al valorilor de curent înregistrate, cât și din punct de vedere al diferenței de potențial dintre vârfuri (figura 10).

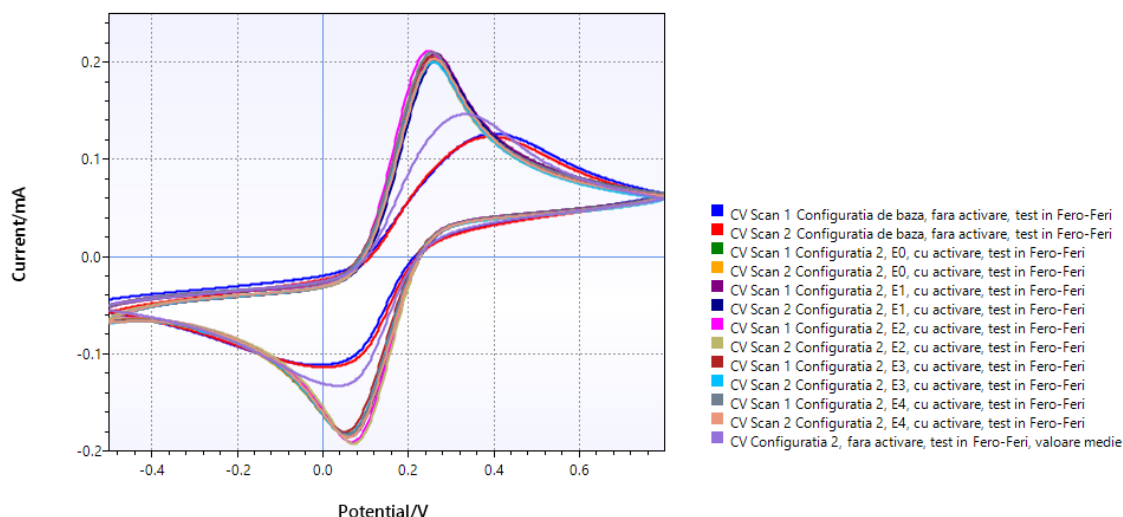


Figura 10 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 2, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Precondiționarea semnalelor înregistrate prin DPV a demonstrat îmbunătățiri semnificative atât în ceea ce privește repetabilitatea, cât și valorile curentului (figura 11). Valorile mai mici pentru RSD în cazul rezultatelor DPV pentru electrozii activați (**1,73%**), în comparație cu cei neactivați (23,05%), confirmă reducerea variabilității parametrilor electrozilor, dar și creșterea preciziei în aplicații.

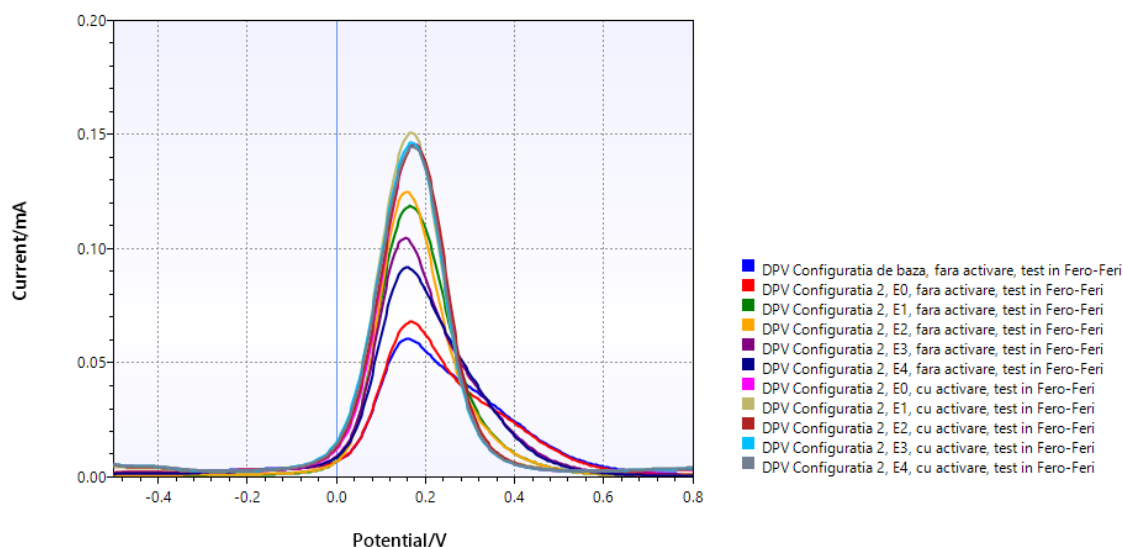


Figura 11 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 2, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

În figura 12 scăderea valorilor R_{ct} pentru electrozii din configurația 2 activați (**250 Ω**) a evidențiat îmbunătățirea notabilă a performanței electrochimice.

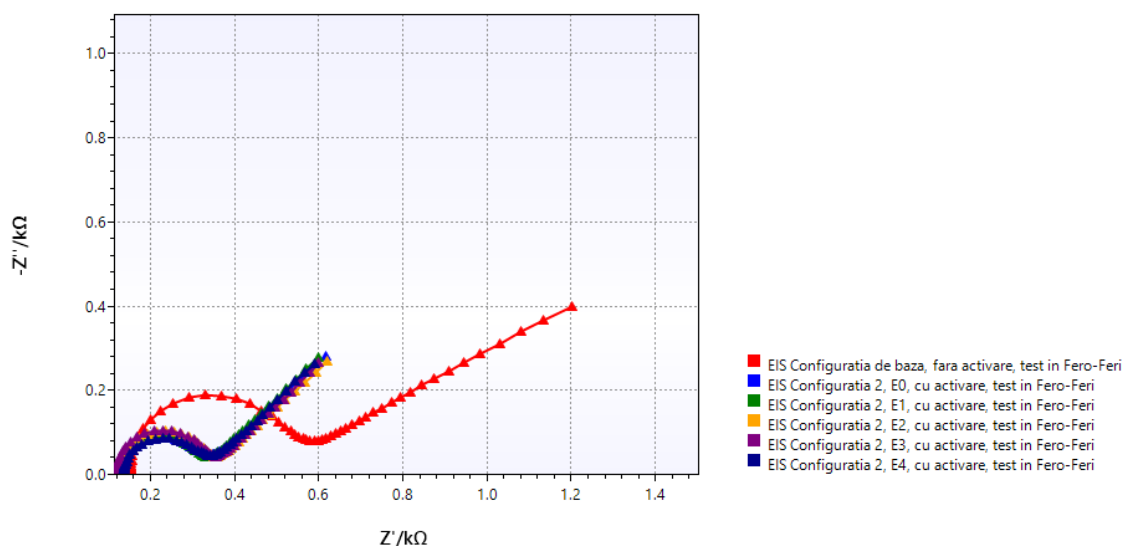


Figura 12 Centralizare date EIS pentru electrozii din configurația 2, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele înregistrate pentru electrozii imprimați prin serigrafie funcțională, având distanța dintre WE și CE scăzută au evidențiat influența acestui parametru asupra performanței electrochimice generale. Prin datele CV și DPV s-a arătat faptul că această configurație poate fi utilizată pentru aplicații în care este necesară precizia ridicată și limite scăzute de detecție pentru analiții specifici. În plus, EIS a oferit informații cu privire la starea suprafeței electrodului.

8.2.3 Teste în fero/fericianură de potasiu cu configurația 3

În urma comparației cu electrozii din configurația de bază, fără activare, și electrozii comerciali, din figura 13 se poate observa că electrodul din configurația 3 a avut valori de vârf mai mari ale curentului, dar și o diferență mai mică de potențial între valorile de vârf.

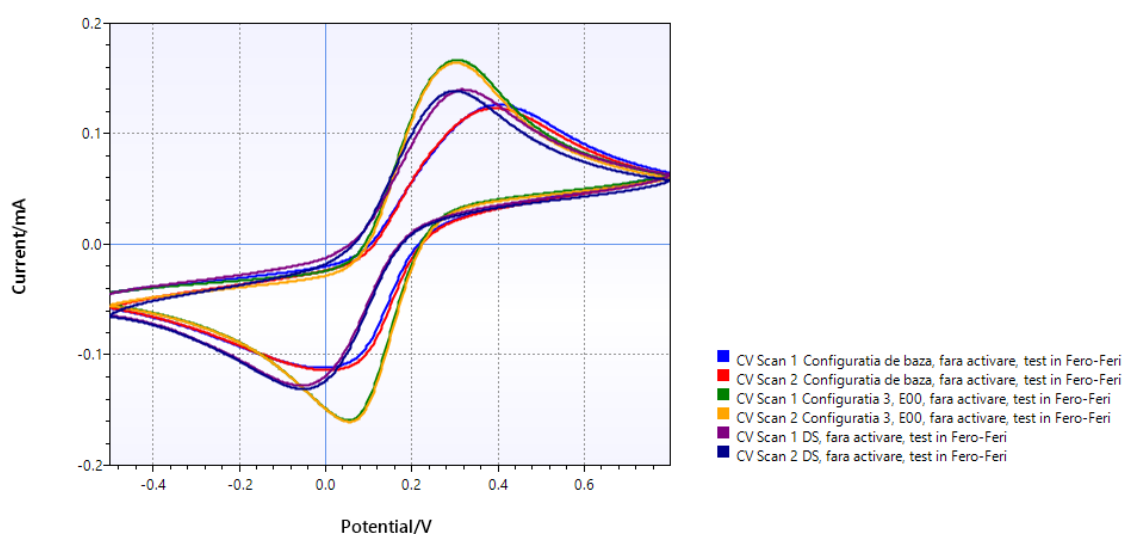


Figura 13 Rezultate CV comparative între configurația 3 și configurația de bază, respectiv electrozii comerciali

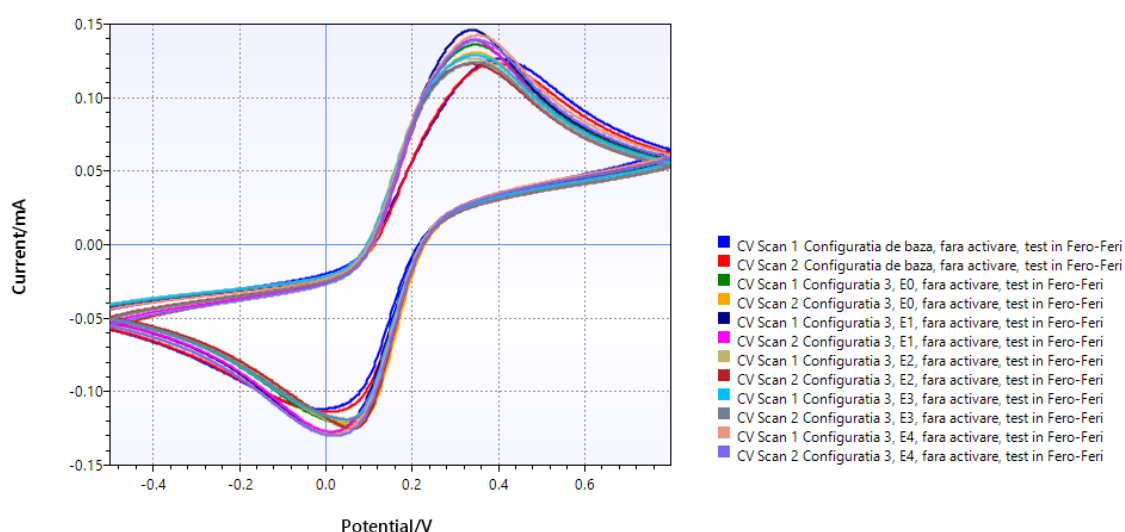


Figura 14 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 3, fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele CV obținute în cadrul experimentelor electrochimice cu sonda negativă $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM, au evidențiat o variabilitate moderată a valorilor de vârf ale curentului (RSD înainte de activare = 5,9%) (figura 14).

După procesul de activare în Na_2CO_3 , 1M, reproductibilitatea electrozilor s-a îmbunătățit semnificativ (RSD după activare = 3,8%), iar valorile de vârf ale curentului au depășit valorile înregistrate pentru electrozii din configurația de bază (figura 15).

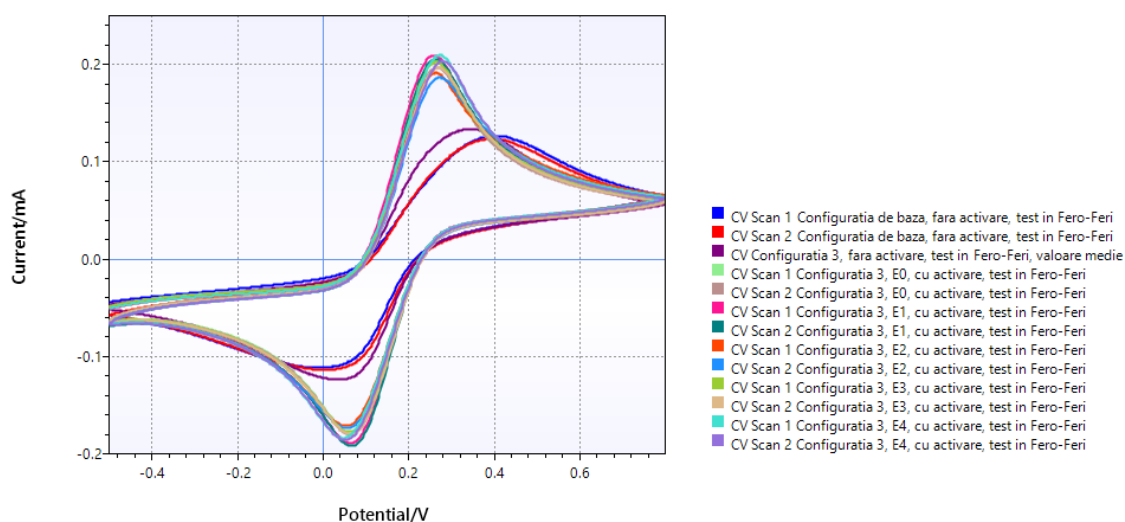


Figura 15 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 3, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele obținute prin DPV au evidențiat un comportament distinct și semnificativ al electrozilor, atât înainte, cât și după activare (figura 16).

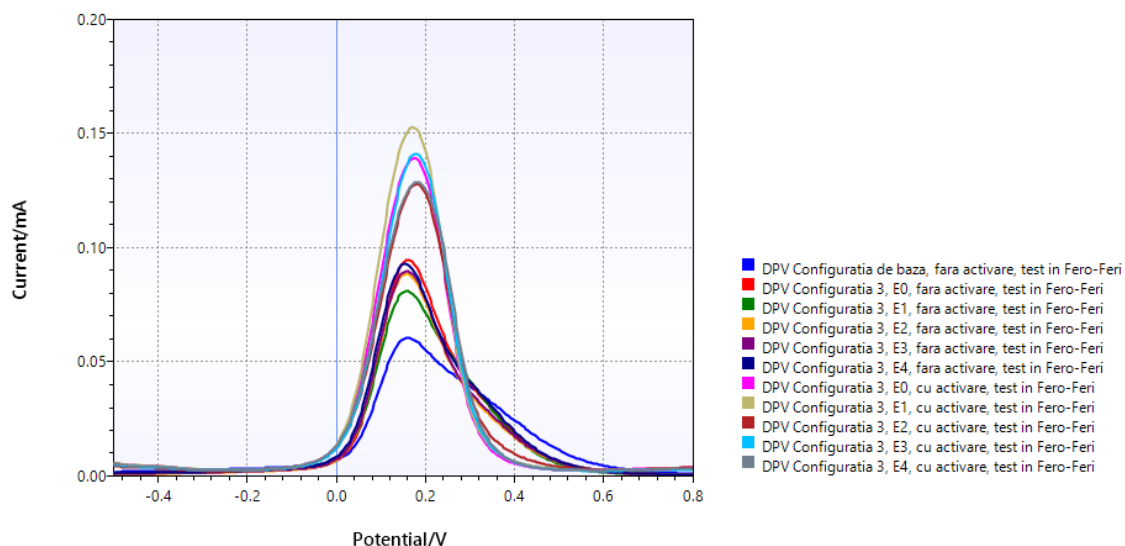


Figura 16 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 3, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele obținute prin EIS indică faptul că electrozii din configurația 3, după activare, au prezentat o valoare semnificativ redusă a R_{ct} (**242,6 Ω**) în comparație cu configurația de bază (figura 17).

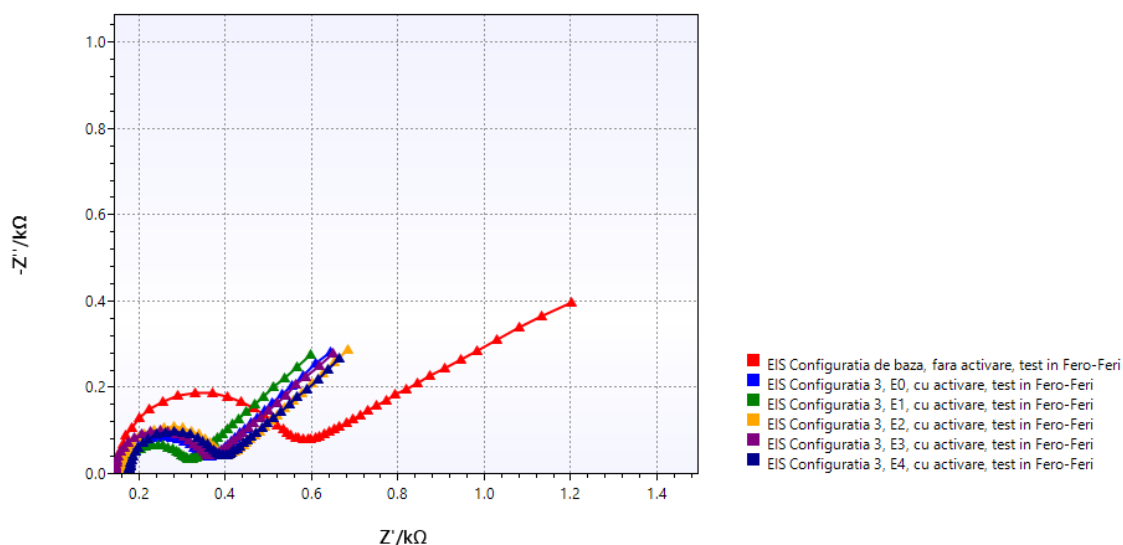


Figura 17 Centralizare date EIS pentru electrozii din configurația 3, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele CV au demonstrat faptul că modificarea configurației geometrice a electrozilor utilizați în determinările experimentale a menținut comparabile valorile de vârf ale curentului. Acest lucru a sugerat faptul că electrozii, în forma lor inițială, după imprimare, nu au adus o îmbunătățire semnificativă asupra fenomenelor electrochimice fundamentale, performanțele fiind similare. Rezultatele DPV au furnizat detalii importante cu privire la electrozii din configurația 3. Electrozii neactivați din această configurație au prezentat reproductibilitate satisfăcătoare în măsurarea valorilor de curent, însă cu prețul unor valori de curent mai mici în comparație cu electrozii activați. Datele EIS au arătat o reducere semnificativă a R_{ct} pentru configurația 3. Reducerea s-a datorat transferului

îmbunătățit de sarcină la interfața electrod-soluție. Mai mult, fenomenul de difuzie a prezentat reproductibilitate bună comparativ cu configurația de bază fără activare.

8.2.4 Teste în fero/fericianură de potasiu cu configurația 4

Pentru electrozii din configurația 4 se observă faptul că rezultatele CV obținute prezintă valori de vârf ușor îmbunătățite față de electrozii comerciali, însă din punct de vedere al diferenței de potențial dintre vârfuri aceștia au prezentat o îmbunătățire semnificativă (figura 18). Totuși, având în vedere faptul că valoarea de vârf a curentului de oxidare a fost comparabilă cu cea a electrodului comercial posibilitatea introducerii metodei de activare a fost luată în calcul.

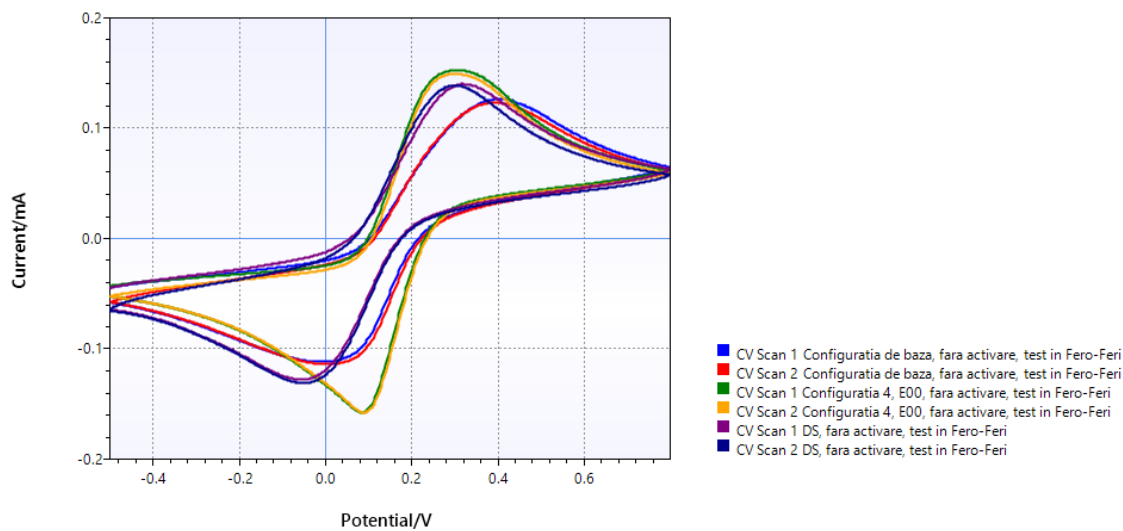


Figura 18 Rezultate CV comparative între configurația 4 propusă și configurația de bază, respectiv electrozii comerciali

Totuși, în figura 19 se observă faptul că pentru electrozii din configurația 4 a existat variabilitate a valorilor de vârf a curentului înregistrate, ceea ce a sugerat că reproductibilitatea acestor electrozi a fost redusă (RSD înainte de activare = 9,43%).

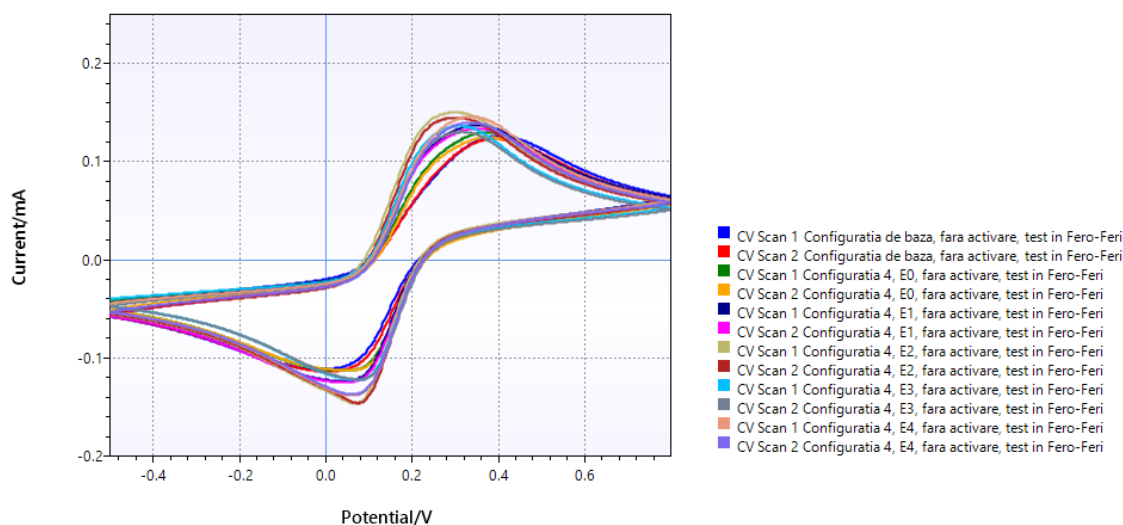


Figura 19 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 4, fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Aplicarea procesului de activare în Na_2CO_3 , 1M, a oferit electrozilor din configurația 4 posibilitatea de a scoate în evidență performanțe electrochimice superioare (figura 20). Din punct de vedere al reproductibilității, valorile CV obținute după procesul de activare au fost superioare celor înregistrate în versiunea neactivată și, mai ales, celor din configurația de bază. Această reproductibilitate ridicată (**RSD după activare = 0,85%**) a adus numeroase avantaje, printre care se numără fiabilitatea crescută, precizia îmbunătățită a măsurătorilor și facilitarea optimizării parametrilor experimentali.

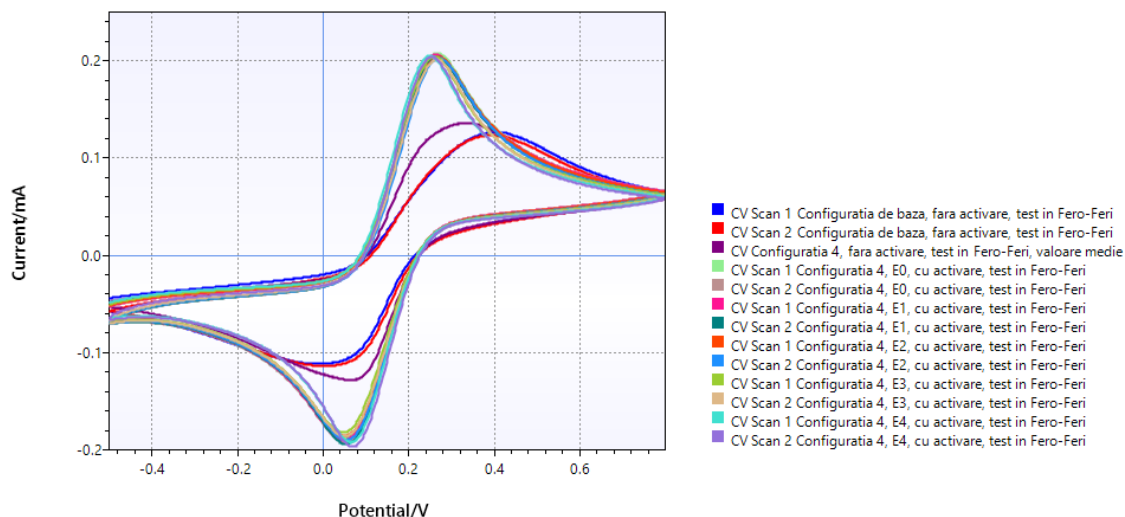


Figura 20 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 4, cu/fără activare, testați în 50 μl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

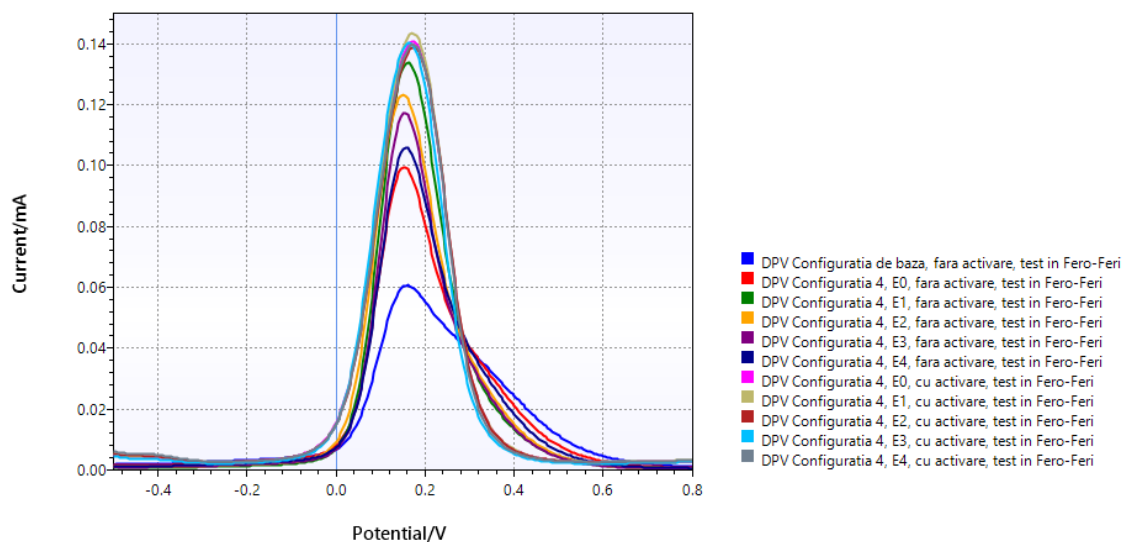


Figura 21 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 4, cu/fără activare, testați în 50 μl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele DPV obținute în 50 μl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM, oferă informații semnificative cu privire la comportamentul electrochimic al electrozilor din configurația 4 (figura 21). Media valorilor de vârf pentru potențialul aplicat este **0,15552 V**, cu valori individuale ce variază

între 0,15052 V și 0,16052V, ceea ce a indicat o fereastră restrânsă de potențial și o reproductibilitate ridicată a proceselor de oxido-reducere de la suprafața electrozilor.

Rezultatele obținute prin EIS pentru testele electrochimice în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM au evidențiat performanțe superioare ale configurației 4, comparativ cu configurația de bază (figura 22). Analiza diagramelor Nyquist a indicat o valoare semnificativ mai mică a R_{ct} în cazul configurației 4 (**240,7 Ω**), ceea ce a sugerat o eficiență crescută a transferului de electroni între electrod și soluție.

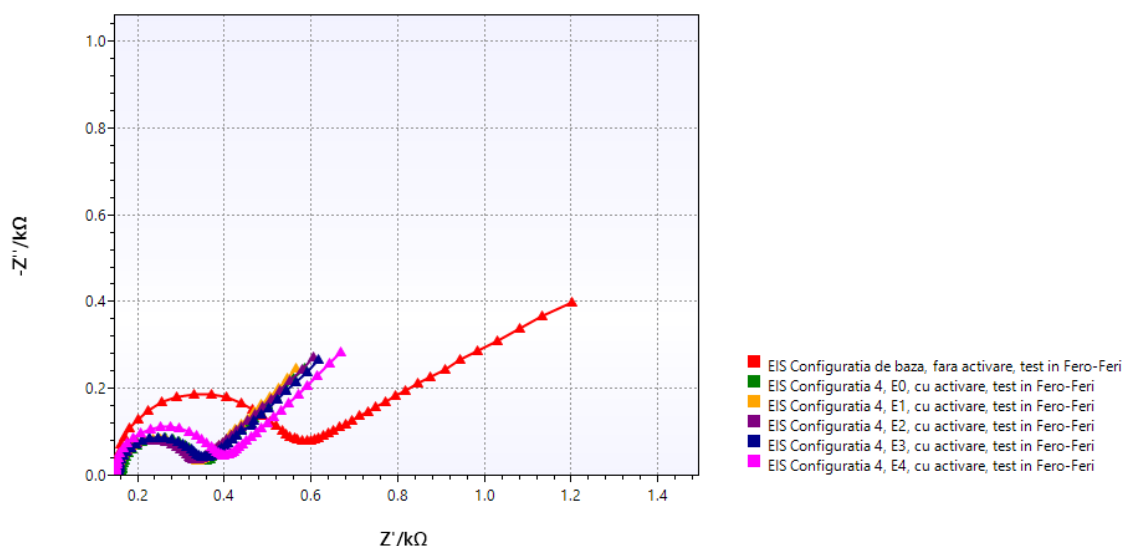


Figura 22 Centralizare date EIS pentru electrozii din configurația 4, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Evaluarea comparativă a rezultatelor electrozilor din configurația 4, care au lățimea CE mărită, au demonstrat îmbunătățiri notabile în ceea ce privește eficiența transferului de sarcină, stabilitatea electrochimică și reproductibilitatea. Rezultatele au arătat, de asemenea, faptul că modificarea geometriei CE influențează pozitiv comportamentul electrochimic al electrozilor. Îmbunătățirile aduse răspunsurilor înregistrate prin CV, DPV și EIS evidențiază faptul că electrozii din configurația 4 pot reprezenta soluții eficiente în aplicații care necesită măsurători de înaltă performanță.

8.2.5 Teste în fero/fericianură de potasiu cu configurația 5

Răspunsul CV pentru electrozii din configurația 5 a evidențiat răspunsul comparabil din punct de vedere al valorilor de curent de oxidare cu valorile obținute pentru electrozii din configurația de bază, ceea ce a sugerat necesitatea metodei de activare pentru a îmbunătăți performanța electrochimică (figura 23). Caracterizarea electrochimică a electrozilor din configurația 5 în $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM, evaluată prin CV a demonstrat îmbunătățiri semnificative în ceea ce privește eficiența transferului de sarcină, reversibilitatea reacției și stabilitatea electrochimică (figura 24).

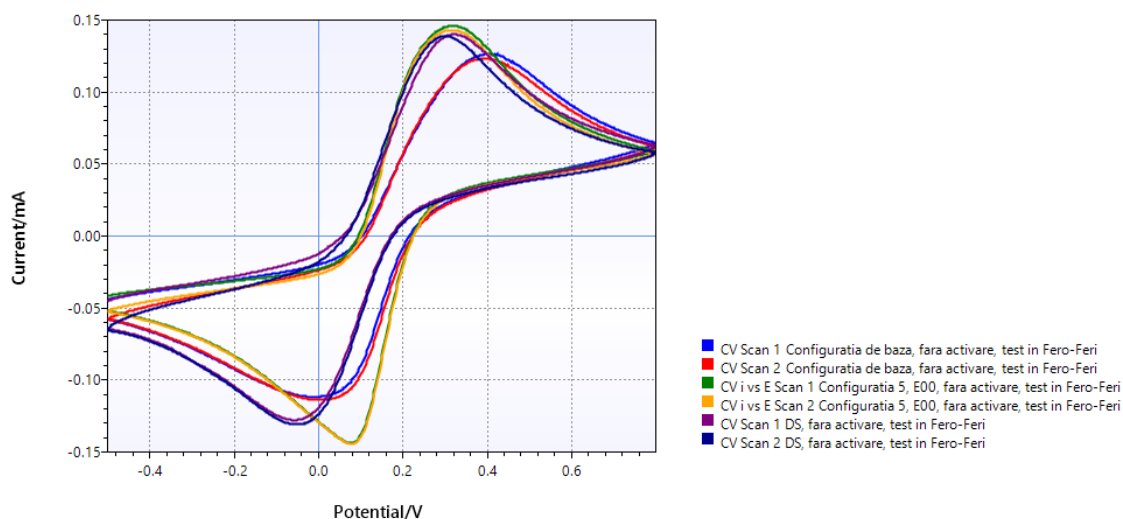


Figura 23 Rezultate CV comparative între configurația 5 propusă și configurația de bază, respectiv electrozii comerciali

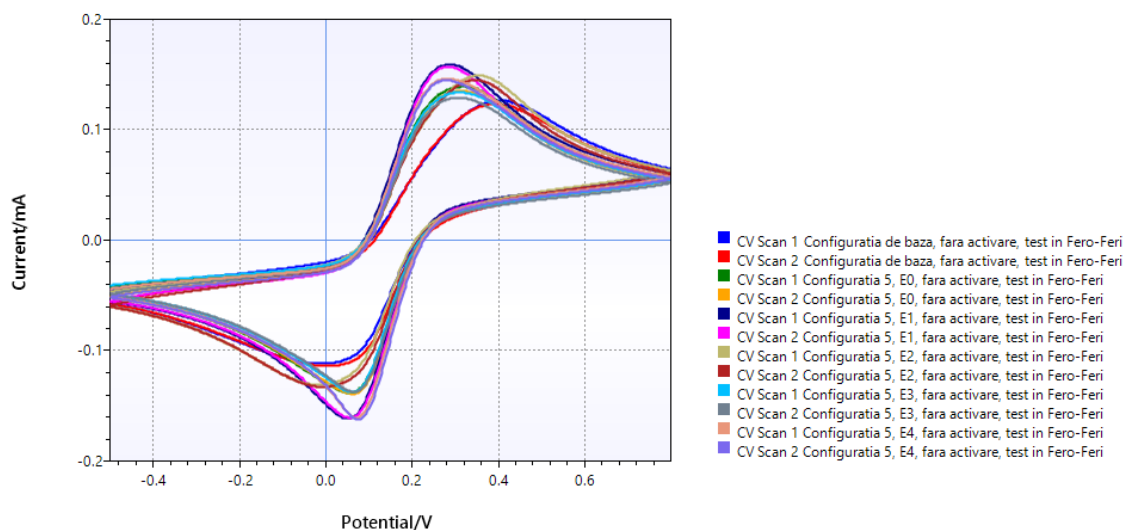


Figura 24 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 5, fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

În cazul procesului de activare în Na_2CO_3 , 1M, se poate observa o creștere a valorilor de la 165 μA , pentru versiunea fără activare, până la 200 μA , pentru **versiunea activată** (figura 25).

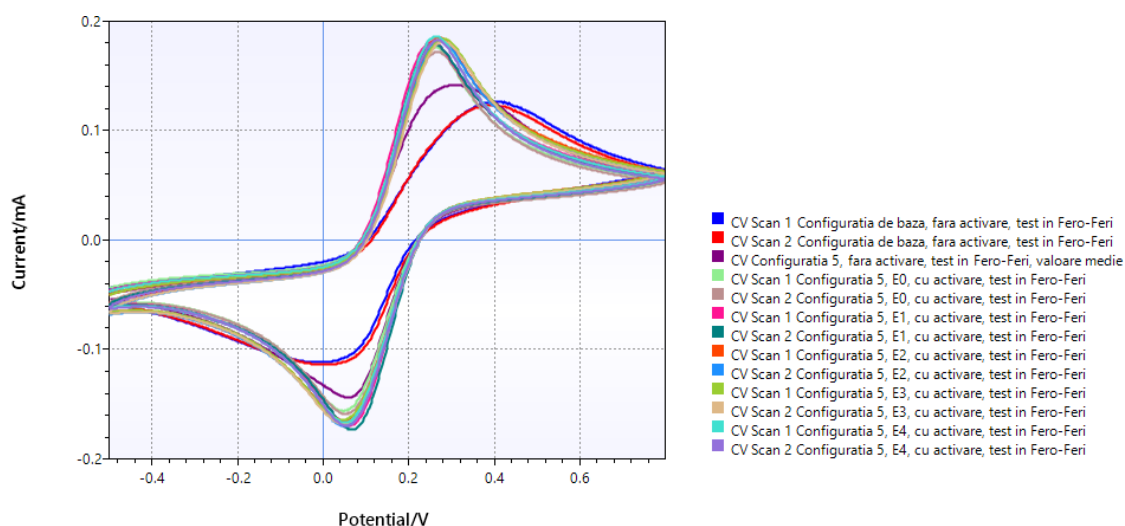


Figura 25 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 5, cu activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

În schimb, datele DPV au prezentat variabilitate ridicată în ambele variante (figura 26). Reproducibilitatea în cazul electrozilor din această configurație a avut printre cele mai mici valori dintre toate configurațiile propuse în acest studiu.

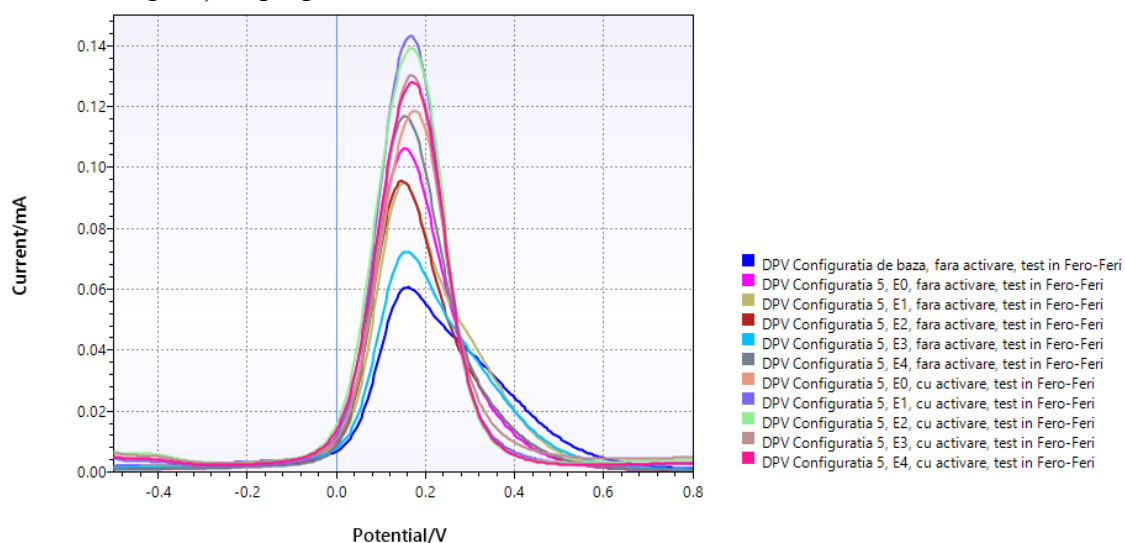


Figura 26 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 5, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele EIS sugerează faptul că valorile R_{ct} în cazul electrozilor din configurația 5 au fost mai mici (278Ω) decât cele ale electrozilor din configurația de bază (395Ω) (figura 27).

Evaluarea electrochimică a electrozilor din configurația 5, având distanța dintre WE și CE și RE scăzută, a oferit câteva informații cu privire la performanța electrochimică. Evaluarea comparativă a rezultatelor a demonstrat faptul că micșorarea distanței dintre electrozi are impact moderat asupra răspunsului electrochimic. În cazul rezultatelor CV au fost observate rezultate notabile atât din punct de vedere al valorilor de vârf ale curenților, cât și din punct de vedere al reproducibilității. În schimb, în cazul celorlalte tehnici utilizare s-a observat inconsecvența rezultatelor în cazul răspunsurilor DPV, și o variație moderată în cazul EIS.

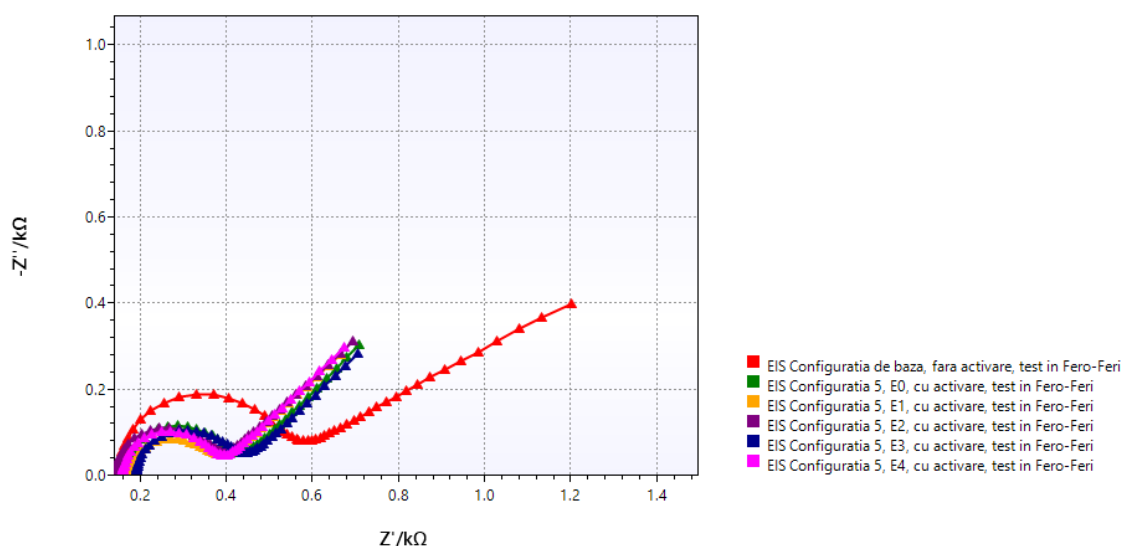


Figura 27 Centralizare date EIS pentru electrozii din configurația 5, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

8.2.6 Teste în fero/fericianură de potasiu cu configurația 6

Răspunsul electrochimic observat în datele CV indică faptul că electrozii din configurația 6 prezintă performanță comparabilă cu rezultatele pentru electrozii comerciali, demonstrând că proiectarea electrozilor menține integritatea electrochimică și fiabilitatea sistemului (figura 28).

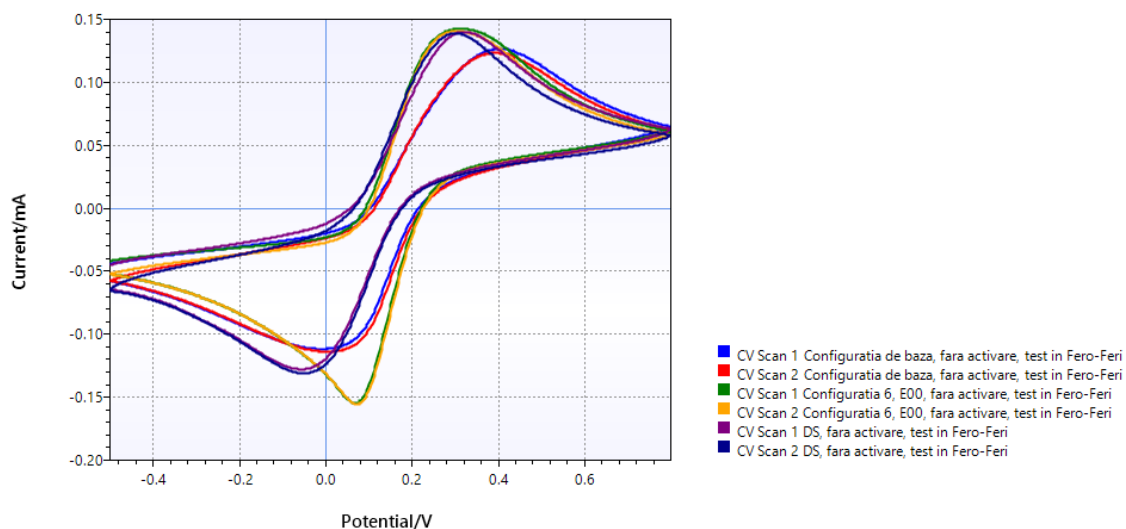


Figura 28 Rezultate CV comparative între configurația 6 propusă și configurația de bază, respectiv electrozii comerciali

Rezultatele CV pentru electrozii din configurația 6 în $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM nu au fost semnificativ influențate de micșorarea distanței dintre RE și CE (figura 29). Pentru datele înregistrate se poate observa că a existat variabilitate moderată a valorilor de vârf, ceea ce a condus la reproductibilitate acceptabilă (RSD înainte de activare = 7,6%). Valorile de vârf ale curenților de oxidare și de reducere, în versiunea fără activare, au rămas într-un interval similar cu cel înregistrat pentru configurația de bază, sugerând că această modificare geometrică nu au afectat semnificativ

mecanismele cinetice ale transferului de sarcină sau reversibilitatea electrochimică. Stabilitatea valorilor de vârf ale curenților la mai multe scanări au confirmat că tehnologia de imprimare prin serigrafie funcțională a menținut reproductibilitatea și fiabilitatea, asigurând un comportament electrochimic consistent.

Potențialul vârfului de oxidare a fost la valori mai mici după activare, indicând în continuare că rezistența la transferul de sarcină a fost redusă, facilitând un proces redox mai eficient (figura 30).

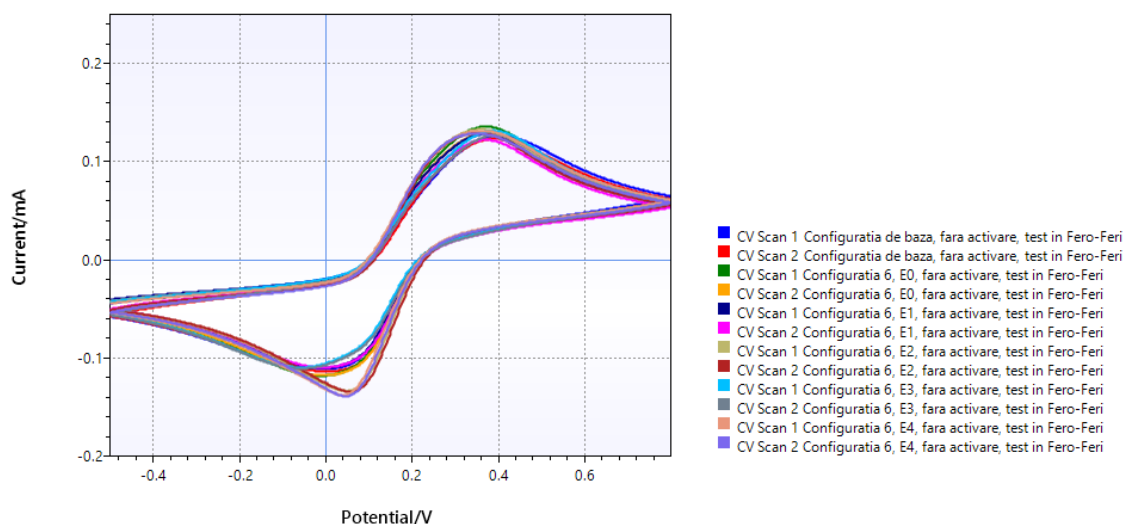


Figura 29 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 6, fără activare, testați în 50 µl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

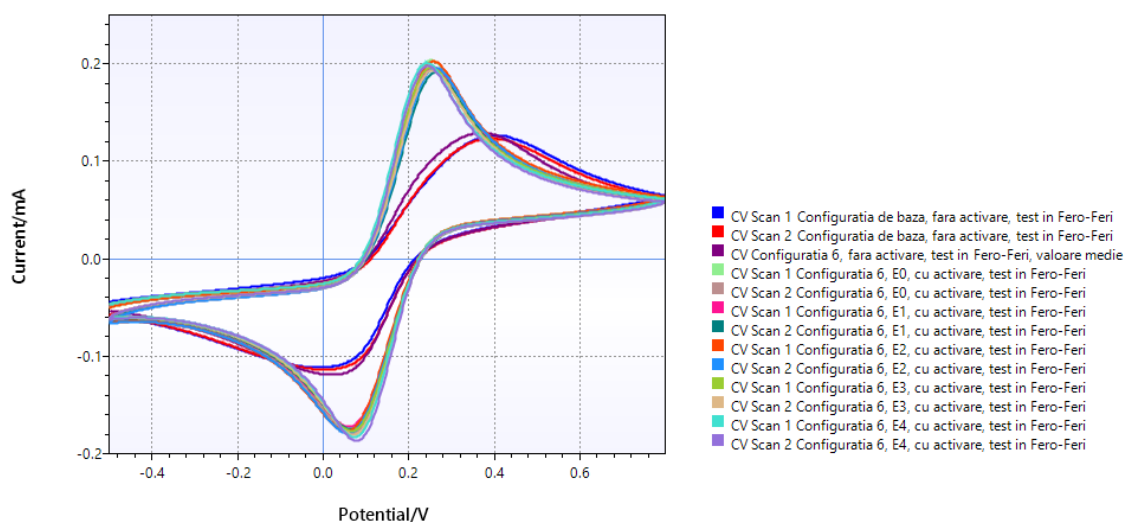


Figura 30 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 6, cu activare, testați în 50 µl de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Datele DPV pentru electrozii din configurația 6 au demonstrat că reducerea distanței dintre CE și RE nu îmbunătățește semnificativ performanța electrochimică în sine, așa cum se poate observa în curenții relativ scăzuți și inconsecvența rezultatelor în varianta fără activare (figura 31).

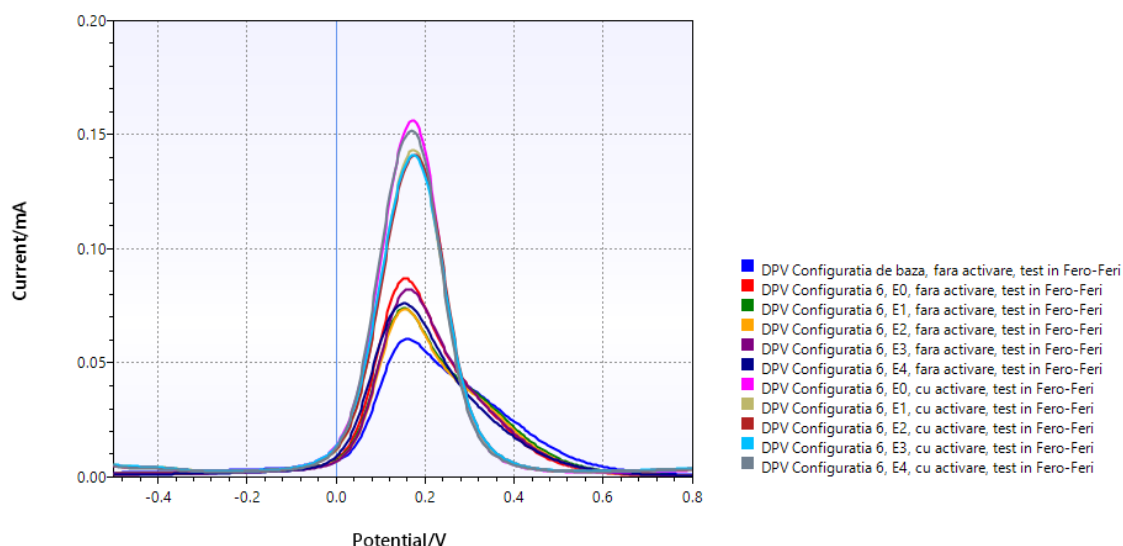


Figura 31 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 6, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Rezultatele EIS au demonstrat faptul că electrozii din configurația 6 care au trecut prin procesul de activare au valori mai mici pentru R_{ct} (Configurația de bază, fără activare = 395 Ω , **Configurația 6 cu activare = 243,74 Ω**), însă reproductibilitatea suprafeței electrozilor variază moderat (figura 32).

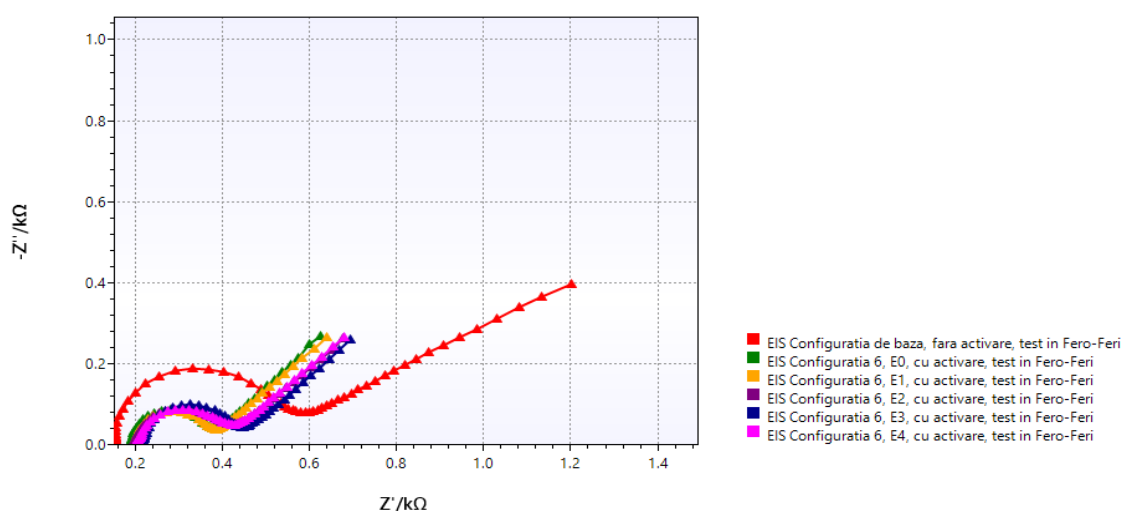


Figura 32 Centralizare date EIS pentru electrozii din configurația 6, cu/fără activare, testați în 50 μ l de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 5mM

Electrozii aferenți configurației 1, în care distanța dintre WE și RE a fost redusă la 1mm, au demonstrat creșteri considerabile ale valorilor de vârf ale curenților comparativ cu configurația de bază pentru testele CV. Chiar dacă în varianta fără activare reproductibilitatea electrozilor din configurația propusă nu s-a îmbunătățit semnificativ (**RSD fără activare CV** pentru configurația de bază = 5,53%, **RSD fără activare CV** pentru configurația 1 = 5,67%; **RSD fără activare DPV** pentru configurația de bază = 8,66%, **RSD fără activare DPV** pentru configurația 1 = 11,34%), activarea electrodului a îmbunătățit relativ puțin reproductibilitatea (**RSD cu activare CV** pentru configurația 1 = 4,14%, **RSD cu activare DPV** pentru configurația 1 = 11,29%).

Pentru electrozii din configurația 2, care au implicat o distanță redusă între CE și WE, rezultatele au prezentat îmbunătățiri pronunțate ale performanței electrochimice, reflectate de creșteri substanțiale ale valorilor de vârf ale curenților. Mai remarcabil, această configurație a oferit **cea mai mare reducere observată pentru ΔE** , ceea ce indică mecanisme cinetice cu privire la transferul de electroni îmbunătățite substanțial. Această reducere semnificativă a ΔE a fost corelată cu rata îmbunătățită de transfer a electronilor, care poate rezulta din distribuția îmbunătățită a curentului și rezistența redusă a soluției.

Creșterea lățimii RE (la 1,25 mm) în configurația 3 a condus la îmbunătățiri moderate ale performanței. Deși creșterea lățimii RE a îmbunătățit stabilitatea potențialului aplicat, ducând la o reducere modestă a ΔE , impactul general asupra mecanismelor cinetice privind transferul de electroni nu a fost semnificativ. Îmbunătățirea reproductibilității a fost evidentă în cazul datelor CV (**RSD fără activare = 5,91%, RSD cu activare = 3,81%**), deși mai puțin semnificativă în comparație cu celelalte configurații testate, indicând avantaje limitate asociate cu RE mai larg în optimizarea proceselor electrochimice.

Electrozii din configurația 4, au fost caracterizați printr-o lățime crescută a CE (la 1,25mm) și au oferit **cele mai echilibrate și robuste** îmbunătățiri ale performanței electrochimice dintre toate configurațiile testate. Valorile de vârf ale curenților au crescut substanțial, combinat cu o **reducere semnificativă a ΔE** . Acest lucru a indicat mecanisme cinetice privind transferul de electroni îmbunătățite și o distribuție mai bună a curentului la suprafața electrodului. În mod special, electrozii din această configurație au obținut cea mai bună **reproductibilitate** cu valori RSD după activare de până la **0,85% (CV)** și **1,28% (DPV)**.

Reducerea simultană a distanțelor RE-WE și CE-WE la 1mm (configurația 5) a condus la îmbunătățiri puțin semnificative ale performanței electrochimice, inclusiv îmbunătățiri modeste ale valorilor de vârf ale curentului față de configurația 0.

Electrozii din configurația 6, care s-au concentrat pe ajustarea distanței dintre RE și CE, a arătat îmbunătățiri marginale ale valorilor de vârf ale curentului și reduceri moderate ale ΔE . Deși reproductibilitatea s-a îmbunătățit considerabil după activare, această configurație a oferit cea mai puțin semnificativă îmbunătățire a performanței electrochimice.

Pe baza rezultatelor înregistrate și a evaluării impactului modificărilor geometrice asupra performanței electrochimice a electrozilor s-au evidențiat **performanțele superioare ale configurațiilor 2 și 4**. Electrozii din **configurația 4** au demonstrat performanțele electrochimice cele mai bune în comparație cu configurația de bază. Valoarea de vârf a **curentului de oxidare (I_{ox})** a crescut considerabil de la 138,56 μA (pentru electrozii din configurația de bază fără activare) la **225, 28 μA** (pentru electrozii din configurația 4 cu activare), reprezentând o îmbunătățire de **62,59%**. În mod similar, valoarea de vârf a **curentului de reducere (I_{red})** s-a îmbunătățit de la -122.23 μA (pentru electrozii din configurația de bază fără activare) la **-214,37 μA** (pentru electrozii din configurația 4 cu activare), ceea ce a reprezentat o îmbunătățire de **75,38%**.

Pe de altă parte, electrozii din configurația 2, caracterizați prin reducerea distanței dintre CE și WE la 1mm, au prezentat, de asemenea, îmbunătățiri pronunțate față de configurația de bază. Valoarea de vârf a **curentului de oxidare (I_{ox})** a crescut considerabil de la 138,56 μA (pentru electrozii din configurația de bază fără activare) la **225, 24 μA** (pentru electrozii din configurația 4 cu activare), reprezentând o îmbunătățire de **62,57%**, în timp ce valoarea de vârf a **curentului de reducere (I_{red})** s-a îmbunătățit de la -122.23 μA (pentru electrozii din configurația de bază fără

activare) la **-209,6 μA** (pentru electrozii din configurația 2 cu activare), ceea ce a reprezentat o îmbunătățire de **71,49%**.

8.3 Caracterizare în ferrocenă/ferriceniu

Pentru determinările experimentale din acest studiu s-a folosit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, de concentrație 5mM, în KCl, de concentrație 0.1 M. Pentru fiecare determinare pentru electrozii propuși în acest studiu s-au folosit 50 μL de soluție, pipetați cu o pipetă automată.

8.3.1 Teste în ferrocenă/ferriceniu cu configurația 1

Electrozii din configurația 1 au fost testați în 50 μL de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM, rezultatele indicând răspuns similar cu al electrodului de bază. Pe baza datelor CV înregistrate s-a putut observa faptul că au existat intervale de potențial la care valorile de current înregistrate sunt influențate de zgomet.

Astfel, în urma procesului de activare în Na_2CO_3 , 1M, rezultatele indică faptul că nu se observă o îmbunătățire semnificativă a semnalului electrochimic, așa cum evidențiază răspunsurile CV (figura 33).

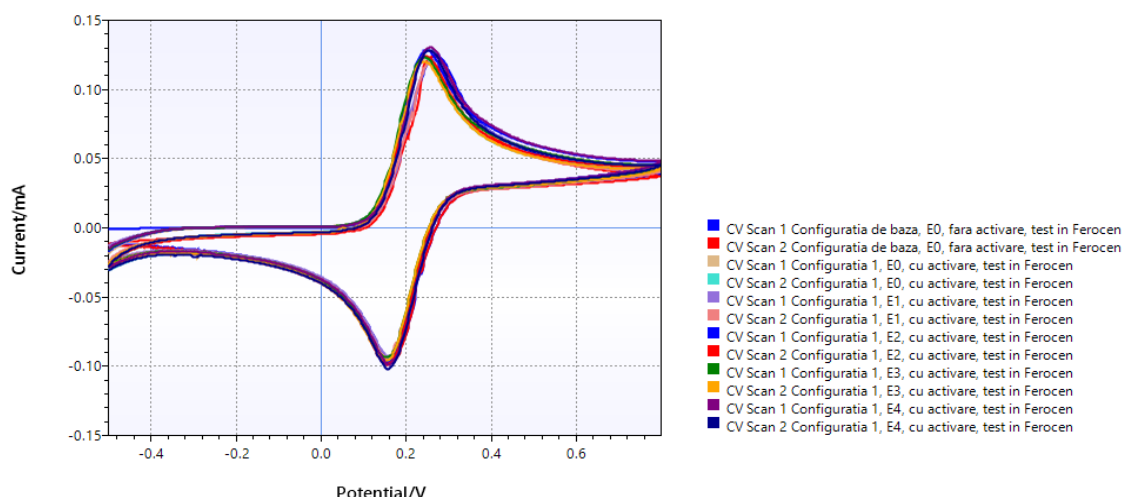


Figura 33 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 1, cu activare, testați în 50 μL de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

În ceea ce privește rezultatele DPV, electrozii fără activare prezintă un interval destul de larg al valorilor (**155,15 – 176,08 μA**), ceea ce demonstrează caracteristici satisfăcătoare de reproductibilitate în 50 μL de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM. Astfel, s-a decis utilizarea metodei de activare în Na_2CO_3 pentru a evalua modificările la nivelul suprafeței electrodului de lucru.

Comparația dintre seturile de date DPV pentru electrozii activați (figura 34) și cei fără activare relevă o diferență notabilă în răspunsul electrochimic al electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională.

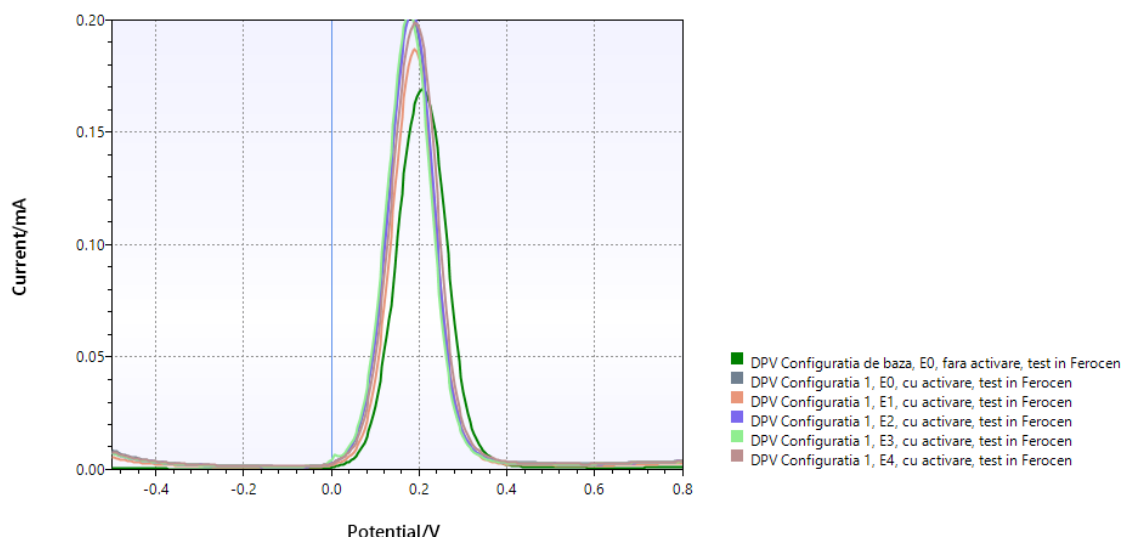


Figura 34 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 1, cu activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

Evaluarea electrochimică a electrozilor din configurația 1 prin CV și DPV a demonstrat îmbunătățiri măsurabile, dar moderate în urma procesului de activare. Analiza statistică a valorilor de vârf a curenților indicând o creștere notabilă a răspunsului mediu, ceea ce indică o posibilă îmbunătățire a proceselor cinetice cu privire la transferul de electroni sau o creștere a suprafeței electroactive. Totuși, în ceea ce privește datele CV, asemănarea în separarea valorilor de vârf înainte și după activare sugerează faptul că proprietățile fundamentale de transfer de sarcină ale electrodului rămân în mare parte neschimbate, întărind ipoteza că activarea afectează în mod predominant curățenia suprafeței, mai degrabă, decât să modifice mecanismele cinetice ale transferului de electroni.

8.3.2 Teste în ferrocenă/ferriceniu cu configurația 2

În urma procesului de activare în Na_2CO_3 , 1M, rezultatele au prezentat valori reproductibile, însă fără modificări majore față de configurația de bază (figura 35).

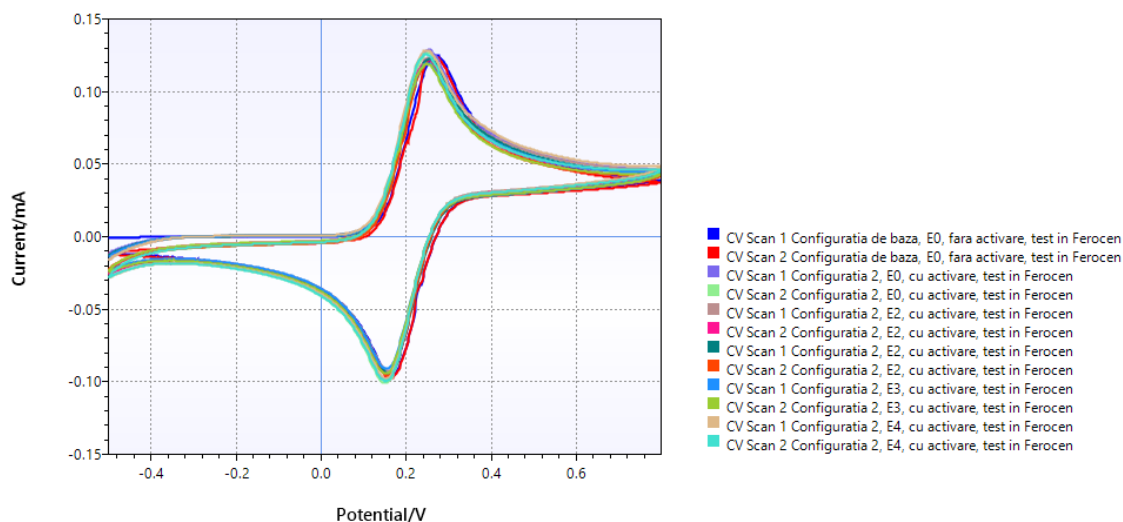


Figura 35 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 2, cu activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

Atât comparația între valorile de vârf ale curentului, dar și diferența de potențial dintre vârfuri sugerează faptul că modificarea distanței dintre CE și WE nu afectează valorile de curent înregistrate prin CV.

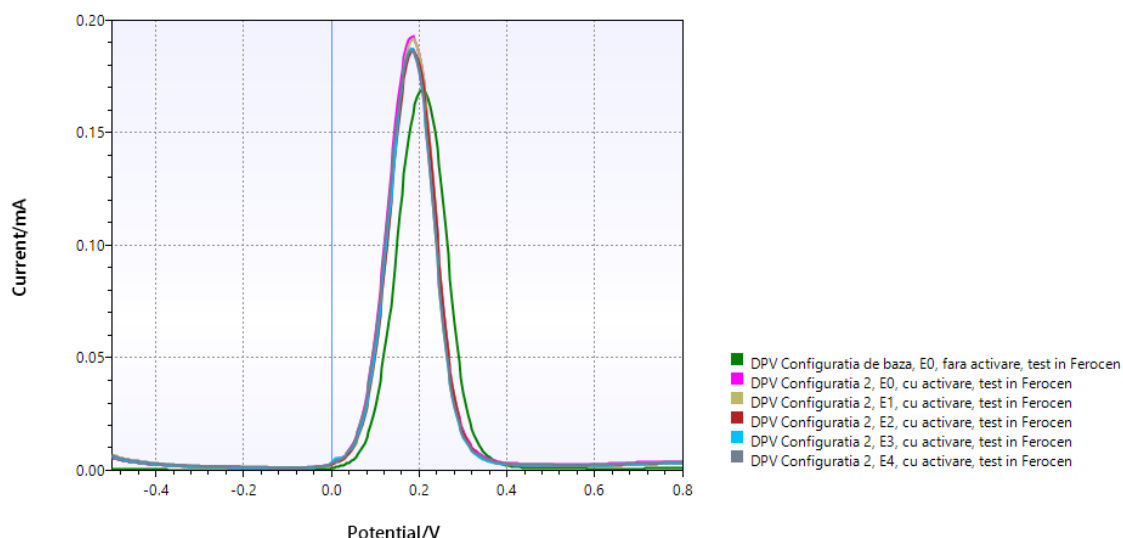


Figura 36 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 2, cu activare, testați în 50 µl de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

În cazul acestei configurații se poate observa, comparând rezultatele înregistrate atât înainte de activare, cât și după activare (figura 36), faptul că reproductibilitatea a fost crescută după procesul de activare (**RSD= 1,6%**), dar și valorile de vârf ale curentului, media fiind **187,4 µA** în cazul electrozilor activați.

Evaluarea comparativă a electrozilor din configurația 2 cu electrozii din configurația de bază în sonda redox neutră oferă o serie de informații referitoare la performanța și fiabilitatea lor. Cu toate că datele CV prezentate nu au evidențiat diferențe vizibile între cele două configurații. Datele DPV au evidențiat o ușoară variație, sugerând că electrozii din configurația 2 pot introduce modificări minore ale sensibilității sau interacțiunilor de la suprafața electrodului.

8.3.3 Teste în ferrocen/ferriceniu cu configurația 3

În absența unui proces de activare, modificarea lărimii RE nu a generat îmbunătățiri semnificative în răspunsul CV. Rezultatele au evidențiat că simpla modificare a geometriei RE, nu este suficientă pentru a îmbunătăți performanțele electrochimice ale sistemului.

După aplicarea procesului de activare în Na_2CO_3 , 1M, rezultatele CV au indicat o îmbunătățire semnificativă a reproductibilității electrozilor (RSD înainte de activare =5,1%, **RSD după activare = 2%**) (figura 37). Îmbunătățirea reproductibilității poate fi rezultatul unei suprafețe mai omogene, ceea ce reduce variațiile între măsurători succesive.

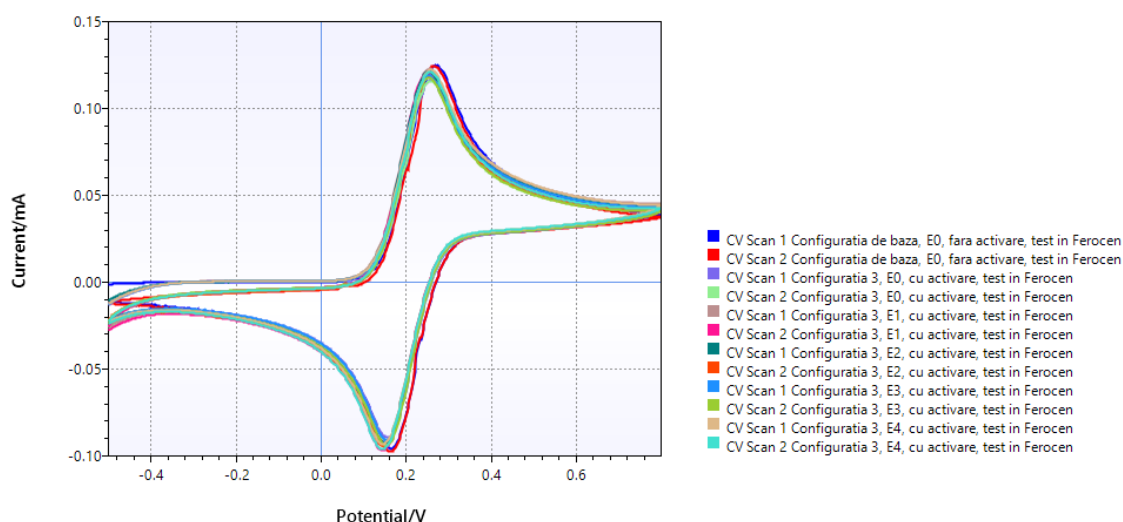


Figura 37 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 3, fără activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

În cazul datelor obținute prin DPV, rezultatele experimentale pentru electrozii din configurația 3 au prezentat diferențe notabile în comparație cu configurația de bază.

După procesul de activare, reproductibilitatea electrozilor din configurația 3 a fost ușor îmbunătățită, iar valorile de vârf ale curenților pentru electrozii din configurația 3 sunt similare cu cele din configurația de bază (figura 38).

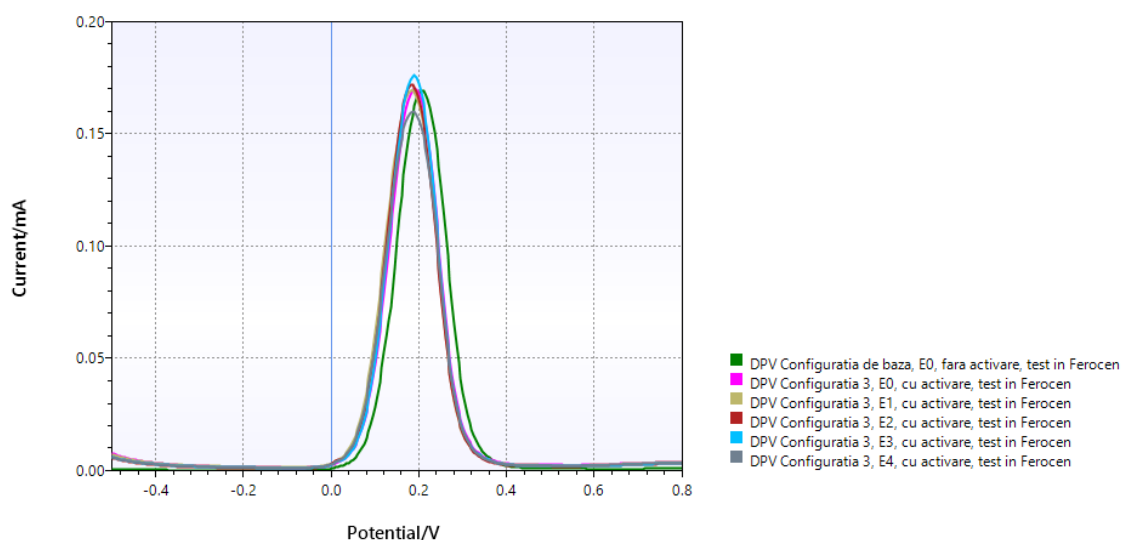


Figura 38 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 3, cu activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

Studiul comparativ al celor două configurații, diferențiate prin lățimea crescută a RE în design-ul din configurația 3, a oferit câteva informații asupra performanței și reproductibilității electrochimice. Datele CV nu au evidențiat diferențe semnificative în comportamentul electrochimic între cele două configurații. Datele DPV au oferit informații suplimentare, evidențiind un grad ridicat de variabilitate în rezultatele inițiale, fără activare, pentru configurația propusă.

8.3.4 Teste în ferrocenă/ferriceniu cu configurația 4

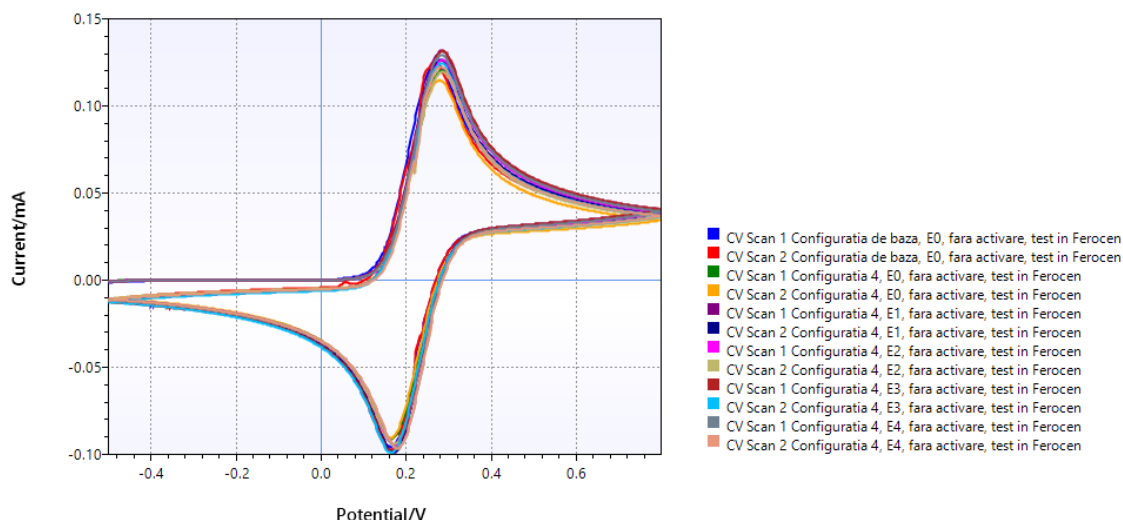


Figura 39 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 4, fără activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

Pentru electrozii din configurația 4, care nu au fost activați (figura 39) și care au prezenta o lățime crescută a CE comparativ cu configurația de bază, răspunsul CV înregistrat nu a evidențiat îmbunătățiri semnificative (figura 40).

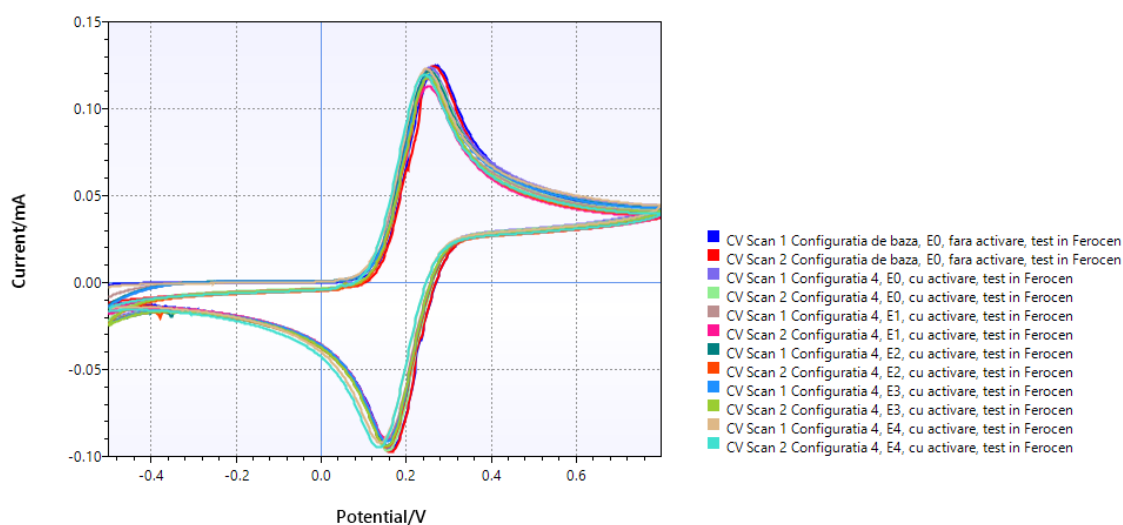


Figura 40 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 4, cu activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

După procesul de activare, electrozii din configurația 4 au prezentat o reproductibilitate ușor îmbunătățită (RSD înainte de activare = 3,7%, **RSD după activare = 2,4%**) și o micșorare ușoară a diferenței de potențial dintre vârfuri (figura 40).

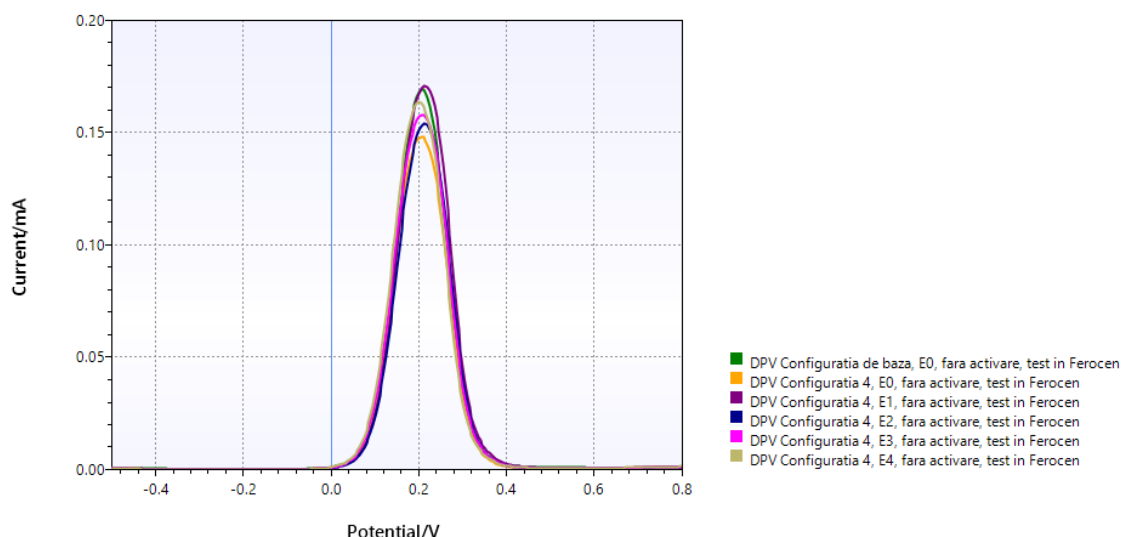


Figura 41 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 4, fără activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

În ceea ce privește rezultatele DPV obținute pentru electrozii din configurația 4, fără activare, în sonda redox neutră, datele experimentale indică o reproductibilitate satisfăcătoare (RSD înainte de activare = 5,5%) (figura 41).

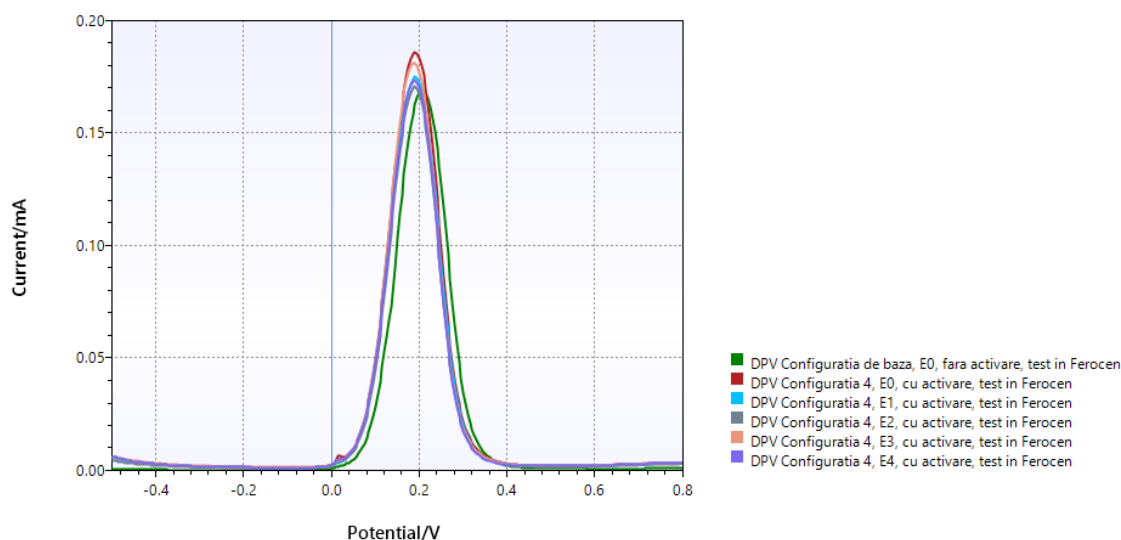


Figura 42 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 4, cu activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

Procesul de activare în Na_2CO_3 , 1M, a permis înregistrarea datelor DPV ușor îmbunătățite, însă îmbunătățirea nu a fost suficient de mare pentru a depăși valorile obținute pentru configurația de bază, sugerând că au existat limite în ceea ce privește impactul procesului de activare asupra performanței electrozilor din această configurație (figura 42). Totuși, s-a observat o ușoară îmbunătățire a reproductibilității măsurătorilor după procesul de activare (**RSD după activare = 3,5%**).

Evaluarea comparativă a electrozilor din configurația 4 sugerează că modificarea lățimii CE a avut un impact minim asupra comportamentului electrochimic fundamental în

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM. Datele CV au arătat că nu există diferențe semnificative, indicând faptul că modificarea geometriei CE nu modifică substanțial mecanismele cinetice și răspunsul electrochimic general. Totuși, o ușoară îmbunătățire a reproductibilității s-a observat după procesul de condiționare, sugerând că modificarea lățimii CE poate contribui la îmbunătățirea stabilității în anumite condiții. Datele DPV au prezentat variabilitate moderată în cazul electrozilor fără activare. După procesul de activare, electrozii din configurația propusă au demonstrat reproductibilitate ușor îmbunătățită, cu variabilitate redusă a valorilor de vârf ale curentului.

8.3.5 Teste în ferrocenă/ferriceniu cu configurația 5

În ceea ce privește reducerea distanței dintre WE și RE și CE, aceasta poate influența distribuția potențialului electric și eficiența transferului de sarcini. În teorie, o distanță mai mică ar putea reduce rezistența la transferul de sarcină și ar îmbunătăți răspunsul electrochimic. Totuși, rezultatele au arătat că această modificare geometrică nu a condus la îmbunătățiri semnificative în răspunsul CV.

În cazul electrozilor din configurația 5, valorile de vârf ale curentului după activarea suprafeței electrozilor în Na_2CO_3 , 1M, au fost similare cu cele obținute pentru configurația de bază (figura 43).

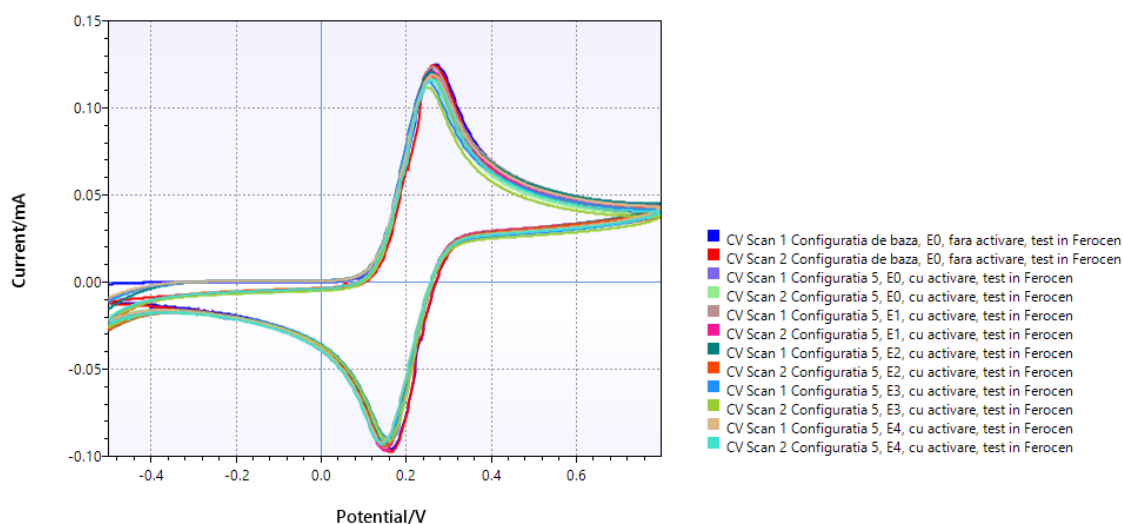


Figura 43 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 5, cu activare, testați în 50 μl de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

Rezultatele obținute prin DPV pentru electrozii din configurația 5 au indicat o variabilitate moderată a valorilor de vârf a curenților, în timp ce valorile de vârf ale curenților au fost mai mici comparativ cu cele obținute pentru electrozii din configurația de bază.

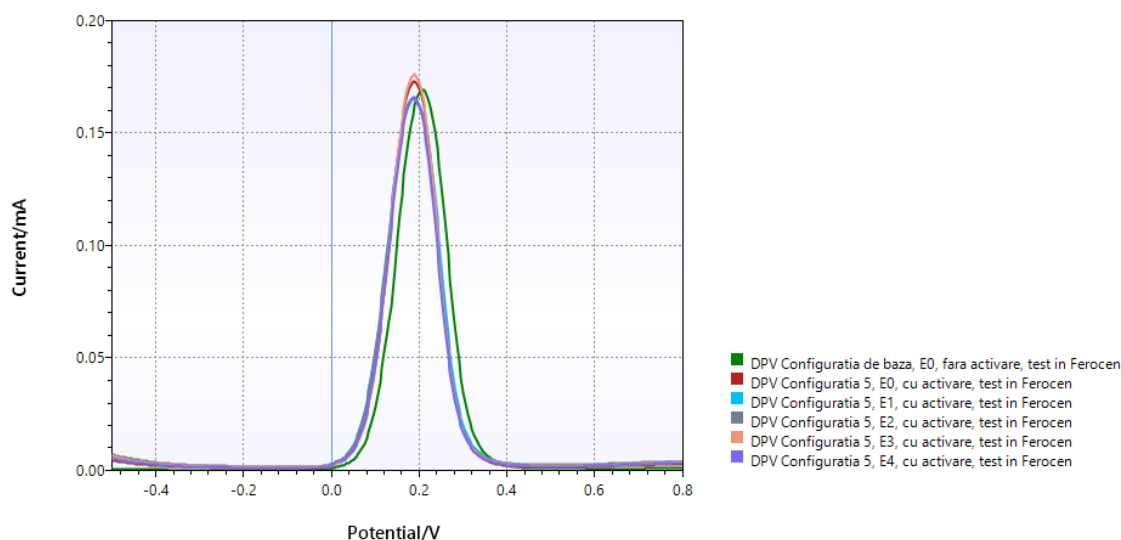


Figura 44 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 5, cu activare, testați în 50 µl de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

În urma activării electrozilor din configurația 5, rezultatele obținute prin DPV au arătat o îmbunătățire ușoară în ceea ce privește reproductibilitatea (RSD înainte de activare = 4,7%, **RSD după activare = 3%**) și valorile de vârf ale curentului (figura 44). Cu toate acestea, valorile obținute au rămas comparabile cu cele înregistrate pentru configurația de bază. Aceste constatări au sugerat că modificarea distanței dintre WE și ceilalți electrozi nu a exercitat o influență semnificativă asupra performanței electrochimice generale.

Evaluarea comparativă a electrozilor din configurația 5 în $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM a oferit informații cu privire la modificarea distanței dintre WE și RE și, respectiv, CE. Rezultatele CV nu au indicat diferențe semnificative în performanța electrochimică față de rezultatele înregistrate pentru configurația de bază. Datele DPV au evidențiat o variabilitate moderată a rezultatelor inițiale. După activare, repetabilitatea s-a îmbunătățit, cu o variabilitate redusă a măsurătorilor valorilor de vârf a curenților.

8.3.6 Teste în ferrocenă/ferriceniu cu configurația 6

Rezultatele CV pentru electrozii din configurația 6, fără activare, sugerează faptul că răspunsul configurației propuse a fost similar cu cel al configurației de bază, din punct de vedere al valorilor de vârf a curentului.

Evaluarea din punct de vedere electrochimic a configurației propuse, care presupune scăderea distanței dintre RE și CE, concomitent cu procesul de activare în Na_2CO_3 , 1M, nu a condus la observarea unor îmbunătățiri semnificative a performanței (figura 45).

Pe de altă parte, datele DPV pentru electrozii din configurația 6 au arătat o ușoară variabilitate a valorilor de vârf a curentului (RSD înainte de activare = 4,1%). Totuși, se observă că valorile de vârf înregistrate au fost mai mici decât cele ale configurației de bază, ceea ce sugerează faptul că modificarea geometrică nu a influențat răspunsul electrochimic în cazul acestei configurații.

Pentru versiunea de electrozi activați a configurației 6 (figura 46), care a implicat distanța CE-RE redusă și activarea în Na_2CO_3 , 1M, datele DPV au relevat un contrast interesant în comparație cu rezultatele configurației fără activare.

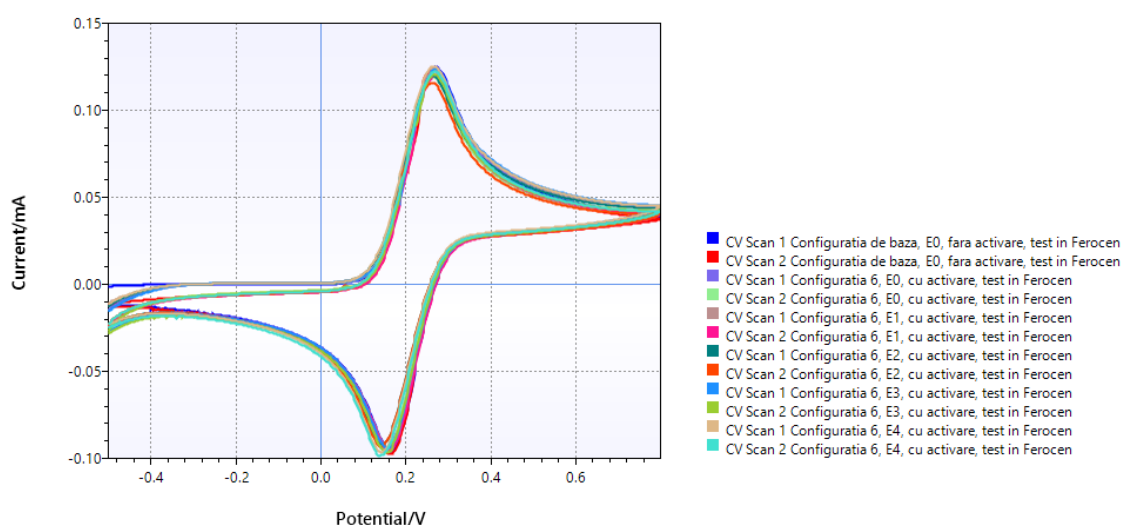


Figura 45 Centralizare date CV pentru electrozii din configurația 6, cu activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

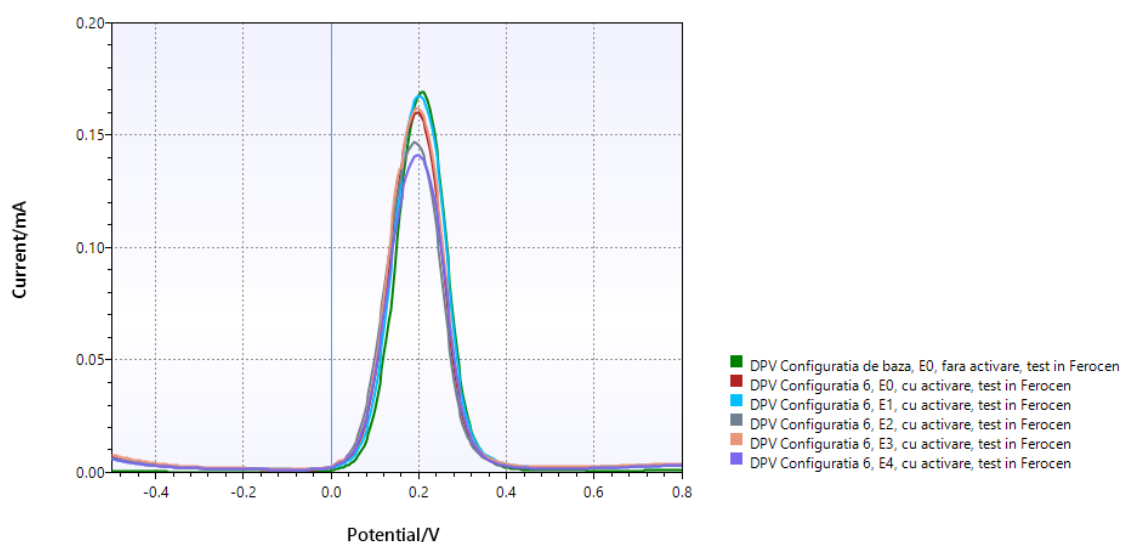


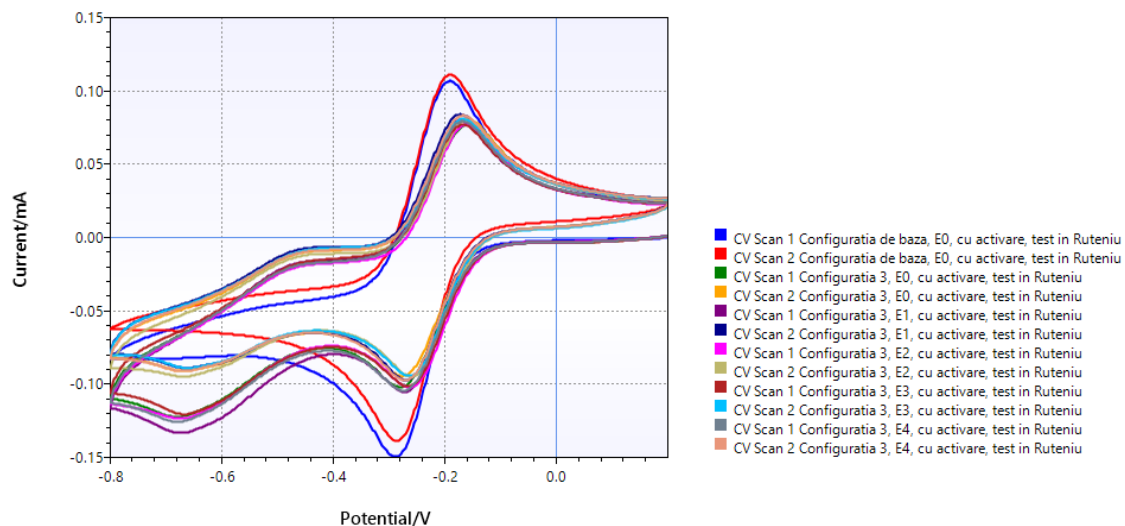
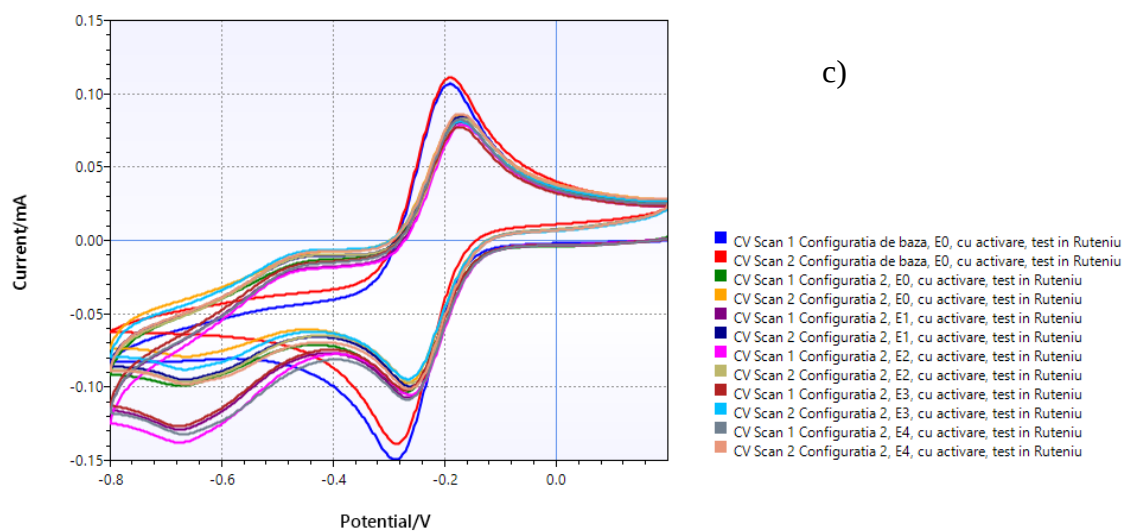
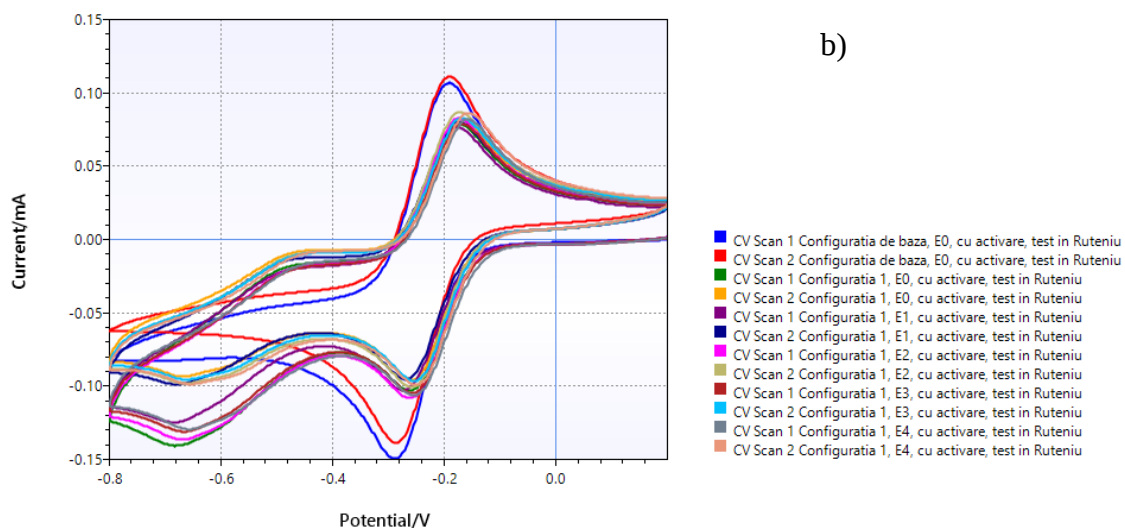
Figura 46 Centralizare date DPV pentru electrozii din configurația 6, cu activare, testați în 50 μ l de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM

Datele CV nu arătat diferențe substanțiale între configurația 6 și cea de bază. Datele DPV, în schimb, au subliniat că nici distanța redusă dintre RE și CE, nici procesul de activare, nu au îmbunătățit valorile de vârf ale curentului. În plus, reproductibilitatea configurației propuse a fost afectată negativ după activare, indicând faptul că în $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, 5mM, procesul de activare a introdus variabilitate mai degrabă, decât stabilizarea răspunsului electrochimic.

Rezultatele experimentale au demonstrat faptul că testele realizate în sonda redox neutră pot fi utilizate în scopuri de calibrare, deoarece răspunsul electrochimic a rămas aproximativ constant între configurațiile propuse, inclusiv în cazul celor preconditionați cu Na_2CO_3 , 1M. Absența diferențelor semnificative a indicat faptul că sonda redox negativă prezintă stabilitate și reproductibilitate, independent de modificările sau tratamentele aplicate suprafeței electrozilor.

8.4 Caracterizare în hexaminoruteniu(II)/ hexaminoruteniu(III)

Pentru determinările experimentale din acest studiu s-a folosit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, de concentrație 5mM, în KCl, de concentrație 0.1 M. Pentru fiecare determinare pentru electrozii propuși în acest studiu s-au folosit 50μL de soluție, pipetați cu o pipetă automată.



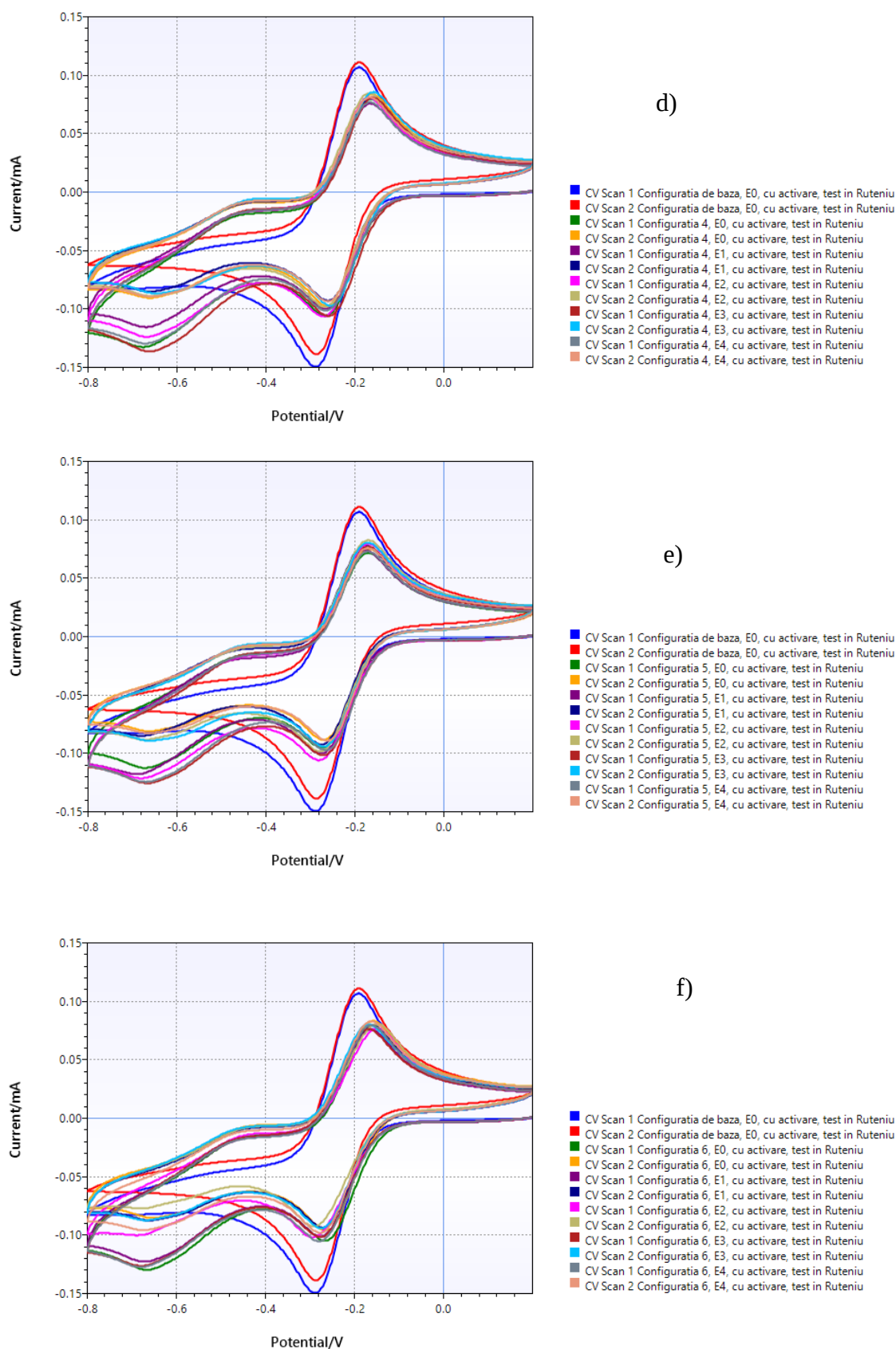


Figura 47 Centralizare date CV pentru electrozii din a) Configurația 1, b) Configurația 2, c) Configurația 3, d) Configurația 4, e) Configurația 5, f) Configurația 6, cu activare, testați în 50 μl $\text{de}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 5mM

Testele electrochimice realizate pe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 5mM, au demonstrat, în cazul electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională, o dependență critică de procedura de activare în Na_2CO_3 pentru a putea obține rezultate măsurabile și interpretabile. În absența acesteia, electrozii nu au reușit să producă semnale electrochimice clare, probabil din cauza defectelor de la suprafață, a contaminării sau a activării insuficiente a materialului de carbon de pe WE. Cu toate acestea, după ce au fost tratați, electrozii au demonstrat o îmbunătățire semnificativă, înregistrând cu succes valorile de curent asociate cu activitatea electrochimică a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 5mM (figura 47).

Rezultatele experimentale au evidențiat valori de vârf reduse pentru curenți, care pot fi atribuite încărcării suprafeței electrozilor cu sarcini pozitive. Acest lucru a generat o respingere electrostatică a sondei redox pozitive, limitând interacțiunea acesteia cu suprafața activă a electrodului și, implicit, transferul de sarcină. Fenomenul poate fi explicat pe baza principiilor electrostatice, conform cărora sarcinile de același semn se resping, reducând eficiența proceselor de oxidare sau reducere. În plus, această respingere electrostatică poate afecta distribuția locală a speciilor electroactive, conducând la o scădere a densității de curent și la o performanță electrochimică scăzută.

Datele obținute în cadrul acestui studiu, împreună cu analiza detaliată prezentată în acest capitol, constituie fundamentul unei lucrări științifice aflată în curs de completare și care urmează să fie publicată într-un jurnal de specialitate:

Tudor-Alexandru Filip, Marius-Andrei Olariu, *Electrochemical implications of geometric parameters: Optimizing screen-printed electrodes for enhanced electroanalytical performance.*

Capitolul 9 Concluzii generale

Prezenta teză de doctorat a propus evaluarea impactului modificării parametrilor geometrici ai electrozilor serigrafiați asupra performanței electrochimice prin compararea configurațiilor propuse atât cu o configurație de bază, cât și cu o variantă comercială, utilizând voltmetria ciclică și voltmetria puls diferențială.

Teza de doctorat „*Studiul influenței parametrilor geometrici ai electrozilor electrochimici serigrafiați asupra răspunsului electrochimic*” a avut ca obiectiv principal **evaluarea electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională pe substrat flexibil** în aplicațiile electrochimice de detecție, evidențiind potențialul acestora în optimizarea performanțelor finale ale sistemelor de măsură. În cadrul studiului au fost propuse și analizate 6 configurații distincte de electrozi, caracterizate prin parametri geometrici modificați, pentru a evalua influența acestora asupra comportamentului electrochimic. Testarea electrozilor s-a realizat în trei sonde redox, corespunzătoare mediilor electrochimice pozitive ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - hexaminoruteniu(II)/ hexaminoruteniu(III)), neutre ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ - ferrocenă/fericeniu) și negative ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - fero/fericianură de potasiu), asigurând o caracterizare completă a performanțelor acestora. Rezultatele obținute contribuie la înțelegerea relației dintre geometria electrodului și eficiența electrochimică, oferind o bază solidă pentru dezvoltarea viitoare a senzorilor electrochimici flexibili și personalizați.

În capitolul 1, intitulat „*Prezentarea generală a conceptelor specifice domeniului*” au fost studiate detaliat elementele specifice determinărilor electrochimice, incluzând analiza metodelor

utilizate în literatura științifică de specialitate, dar și identificarea principalelor componente și caracteristici relevante.

În capitolul 2, intitulat „*Parametri de interes în evaluarea răspunsului electrochimic*”, a fost realizat un studiu aprofundat al principalilor parametri de interes în evaluarea răspunsului electrochimic al electrozilor serigrafiați, utilizând date și metodologii din literatura științifică.

În capitolul 3, intitulat „*Metode de imprimare*”, a fost realizată o prezentare generală a metodelor de imprimare moderne, avantajele și limitările acestora, precum și principalele elemente constitutive.

În capitolul 4, intitulat „*Serigrafia funcțională*”, a fost realizată o prezentare detaliată a metodei de imprimare prin serigrafie funcțională, cu accent pe fluxul tehnologic principal, factorii de influență și limitările raportate.

Capitolul 5, intitulat „*Studiul influenței parametrilor geometrici asupra răspunsului electrochimic*”, a prezentat un studiu extins al literaturii de specialitate, în care au fost centralizate cercetările anterioare privind influența parametrilor geometrici asupra performanțelor electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională.

În capitolul 6, intitulat „*Proiectarea soluțiilor propuse*”, activitățile s-au dedicat dezvoltării și optimizării mai multor configurații de electrozi destinați imprimării, având ca scop evaluarea impactului parametrilor geometrici asupra răspunsului electrochimic. În cadrul acestui capitol au fost concepute și analizate diverse variante structurale, dintre care 6 configurații reprezentative au fost alese pentru testare.

În capitolul 7 cu titlul „*Procedura de imprimare a electrozilor*” a fost prezentă detaliat procedura de imprimare prin serigrafie funcțională pe substrat flexibil a electrozilor proiectați în etapa anterioară.

Capitolul 8, intitulat „*Caracterizarea electrozilor pe soluții de referință*”, a fost dedicat evaluării electrochimice detaliate a electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională, utilizând trei sonde redox corespunzătoare mediilor pozitive, negative și neutre. Caracterizarea a fost realizată prin aplicarea unor tehnici electrochimice avansate, precum voltametria ciclică, voltametria puls diferențială și spectroscopia de impedanță electrochimică.

Studiul a validat integrarea electrozilor imprinți prin serigrafie pe substrat flexibil pentru aplicații electrochimice avansate. Configurațiile evaluate au demonstrat adaptabilitate și performanță promițătoare, menținând stabilitatea mecanică și un comportament electrochimic fiabil. Rezultatele subliniază potențialul substraturilor flexibile de a extinde domeniul de aplicabilitate, facilitând integrarea în dispozitive portabile și senzori. Combinarea geometriei optimizate a electrozilor cu flexibilitatea substratului deschide noi oportunități pentru dezvoltarea sistemelor electrochimice de înaltă performanță în diverse domenii, precum sănătatea și monitorizarea mediului.

În plus, rezultatele au demonstrat că încorporarea unei etape de condiționare în timpul procesului de imprimare și efectuarea de teste electrochimice pe suprafețe activate a îmbunătățit semnificativ reproductibilitatea.

În concluzie, rezultatele obținute nu permit formularea unei teorii generale privind influența parametrilor geometrici ai electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională asupra răspunsului electrochimic. Astfel, prin optimizarea suprafeței CE (**creșterea lățimii**) s-au introdus îmbunătățiri semnificative în performanța electrochimică a sistemului de măsură și în fiabilitatea măsurătorilor. Prin creșterea suprafeței, CE a facilitat transferul de sarcină și a minimizat efectele de polarizare,

susținând astfel densități de curent mai mari și asigurând funcționarea eficientă a sistemului electrochimic de măsură. Această modificare a redus rezistența ohmică și a îmbunătățit stabilitatea reacțiilor, acestea din urmă fiind aspecte critice pentru menținerea preciziei. Mai mult, analiza experimentală condusă în acest studiu, prin ajustarea lățimii CE, a avut un impact semnificativ asupra îmbunătățirii reversibilității proceselor electrochimice desfășurate la suprafața electrodului. Acest fenomen s-a tradus și printr-o creștere notabilă a reproductibilității rezultatelor obținute, observată în urma procesului de activare în soluția de Na_2CO_3 , 1M.

De asemenea, distanța redusă dintre CE și WE a condus la îmbunătățiri semnificative a valorilor ΔE , ceea ce a permis mecanisme cinetice mai rapide și reproductibilitate îmbunătățită substanțial. Rezultatele au subliniat rolul distanței dintre CE și WE în optimizarea proceselor de transport de sarcină.

În schimb, pentru ceilalți parametri geometrici testați, rezultatele nu au evidențiat informații relevante privind influența acestora asupra fenomenelor și proprietăților de performanță electrochimică. Modificările ce au putut fi observate pe datele înregistrate au fost reduse și de o amploare limitată.

Rezultatele obținute pe parcursul întregii activități de cercetare au fost **valorificate** prin următoarele:

- Elaborarea și publicarea, în calitate de coautor, a **4 articole** științifice în **reviste indexate ISI**, dintre care 1 articol cotate ISI este direct relevant pentru domeniul tezei de doctorat, iar celelalte 3 articole indexate ISI abordează domenii conexe.

- Publicarea a **5 articole** în volumele conferințelor **indexate BDI**, dintre care **unul** în calitate de **autor principal** și **4** în calitate de **coautor**.

- Diseminarea rezultatelor cercetării prin **prezentarea orală** a **6 lucrări** în cadrul **conferințelor internaționale**, dintre care **2 lucrări** au fost publicate în volumele conferințelor indexate **BDI**. De asemenea, rezultatele cercetării au fost diseminate prin prezentarea a 2 lucrări sub formă de **poster** la **conferințe internaționale**, precum și a **unei** lucrări la o **conferință națională**.

- Participarea la **trei** programe internaționale de formare, constând în **două școli de vară** și o **școală de iarnă**, a contribuit la dezvoltarea competențelor tehnice, precum și a abilităților interculturale, interpersonale și transversale, consolidând expertiza profesională și integrarea în medii academice internaționale.

- Implicarea în activitatea de cercetare a fost consolidată prin participarea, în calitate de **membru**, la **4 proiecte** de cercetare obținute prin competiție națională și internațională, evidențiind contribuția semnificativă la dezvoltarea și implementarea soluțiilor inovative în domeniul de studiu.

Contribuții personale

În raport cu nivelul cunoașterii în domeniu, teza de doctorat elaborată conține o serie de contribuții personale și originale care pot fi enumerate, astfel:

- Studiu extins al literaturii de specialitate în raport cu identificarea influenței parametrilor geometrici ai electrozilor serigrafiați, având ca obiectiv identificarea lacunelor existente în cunoașterea actuală.

- Studiu amplu al literaturii de specialitate pentru identificarea soluțiilor necesare în realizarea testelor de laborator pentru configurațiile propuse.

- Studiu privind identificarea principalelor metode electrochimice și de condiționare utilizate pentru testele de laborator, printr-o analiză corespunzătoare a literaturii de specialitate.

- Pe baza datelor centralizate din literatura de specialitate, acest studiu a propus și analizat 6 configurații distincte de electrozi, fiecare caracterizată prin modificări deliberate ale parametrilor geometrici.

- Acest studiu a integrat testele pe sonde redox consacrate pentru a corela performanța electrochimică cu proprietățile geometrice și electrostatice ale electrozilor serigrafiați pe substrat flexibil.

- Studiul a realizat o evaluare riguroasă a eficienței metodei de condiționare aplicate electrozilor imprimați prin serigrafie funcțională, validând impactul acesteia prin teste de laborator detaliate pe sonde redox cunoscute. Rezultatele au evidențiat importanța momentului în care se realizează procesul de condiționare.

Oportunități de aprofundare ulterioară

În continuarea acestui demers, studiul de față deschide calea către o explorare sistematică a unor direcții de cercetare viitoare, dintre care cele mai relevante sunt:

- Dezvoltarea conceputului și extinderea capabilităților de imprimare pe loc (print-in-place), o caracteristică distinctivă a tehnologiilor de imprimare care nu poate fi replicată de alte metode de fabricare.

- Optimizarea dispozitivelor electronice hibride imprimate, care combină flexibilitatea și scalabilitatea tehnologiilor de imprimare cu performanțele superioare ale componentelor pe bază de siliciu.

- Extinderea studiului parametrilor geometrici ai electrozilor prin analize detaliate și dezvoltarea unor configurații noi, cu scopul de a identifica variante optime pentru performanțe electrochimice superioare.

- Modificarea suprafeței electrozilor cu nanomateriale sau compuși avansați, precum nanoparticulele metalice, nanotuburi de carbon sau polimeri conductivi, pentru a îmbunătăți sensibilitatea, selectivitatea și stabilitatea electrochimică.

- Integrarea metodelor electrochimice de detecție pentru evaluarea gradului de contaminare și a proprietăților uleiului electroizolant, utilizat în echipamentele electrice.

Bibliografie selectivă

- [1] I.H. Cho, D.H. Kim, S. Park, *Electrochemical biosensors: Perspective on functional nanomaterials for on-site analysis*, Biomater. Res. 24 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1186/s40824-019-0181-y>.
- [2] M.R. Borumand, F. Babalooi, S.A. Mirmotahari, A.S. Maghsoudi, R. Torabi, M. Mojtahedzadeh, P. Norouzi, M. Rad-Malekshahi, H.A. Javar, S. Hassani, *Recent trends and innovations in biosensors development for biomarkers towards monitoring traumatic brain injury*, Biosens. Bioelectron. X 12 (2022) 100247. <https://doi.org/10.1016/J.BIOSX.2022.100247>.
- [3] C. Chen, C. Ran, Q. Yao, J. Wang, C. Guo, L. Gu, H. Han, X. Wang, L. Chao, Y. Xia, Y. Chen, *Screen-Printing Technology for Scale Manufacturing of Perovskite Solar Cells*, Adv. Sci. 2303992 (2023) 19–26. <https://doi.org/10.1002/advs.202303992>.
- [4] M. Hatala, P. Gemeiner, M. Hvojník, M. Mikula, *The effect of the ink composition on the performance of carbon-based conductive screen printing inks*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30 (2019) 1034–1044. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0372-7>.
- [5] C. Xu, N. Willenbacher, *How rheological properties affect fine-line screen printing of pastes: a combined rheological and high-speed video imaging study*, J. Coatings Technol. Res. 15 (2018) 1401–1412. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0091-2>.
- [6] N.A.F. Roslan, R.A. Rahim, A.A.M. Ralib, N.F. Za'bah, A.N. Nordin, M.S.R. Bashri, M.I. Suhaimi, Z. Samsudin, L.L. Ming, G. Sugandi, *Performance Analysis of Optimized Screen-Printed Electrodes for Electrochemical Sensing*, Int. J. Integr. Eng. 14 (2022) 250–261. <https://doi.org/10.30880/ijie.2022.14.03.027>.
- [7] F. Budny, M. Jarczewska, P.A. Walter, S. Lepak-Kuc, D. Baraniecki, A. Pełowski, M. Jakubowska, *Influence of the Printing Pastes' Rheology on Screen-Printed Electrochemical Sensors' Performance*, Eng. Proc. 21 (2022) 3. <https://doi.org/10.3390/engproc2022021003>.
- [8] S.M.F. Cruz, L.A. Rocha, J.C. Viana, *Printing Technologies on Flexible Substrates for Printed Electronics*, Flex. Electron. (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.76161>.
- [9] T. Tangkuaram, C. Ponchio, T. Kangkasomboon, P. Katikawong, W. Veerasai, *Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan*, Biosens. Bioelectron. 22 (2007) 2071–2078. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.09.011>.
- [10] D.E. Garcia, T.H. Chen, F. Wei, C.M. Ho, *A Parametric Design Study of an Electrochemical Sensor*, J. Lab. Autom. 15 (2010) 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.jala.2010.01.007>.
- [11] F.E. Galdino, C.W. Foster, J.A. Bonacin, C.E. Banks, *Exploring the electrical wiring of screen-printed configurations utilised in electroanalysis*, Anal. Methods 7 (2015) 1208–1214. <https://doi.org/10.1039/c4ay02704c>.
- [12] M.J. Whittingham, N.J. Hurst, R.D. Crapnell, A. Garcia-Miranda Ferrari, E. Blanco, T.J. Davies, C.E. Banks, *Electrochemical Improvements Can Be Realized via Shortening the*

- Length of Screen-Printed Electrochemical Platforms*, Anal. Chem. 93 (2021) 16481–16488. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c03601>.
- [13] P. Wuamprakhon, A.G.M. Ferrari, R.D. Crapnell, J.L. Pimlott, S.J. Rowley-Neale, T.J. Davies, M. Sawangphruk, C.E. Banks, *Exploring the Role of the Connection Length of Screen-Printed Electrodes towards the Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions*, Sensors 23 (2023) 1–11. <https://doi.org/10.3390/s23031360>.
- [14] K. Layek, Nagahanumaiah, K.K. Mistry, *A Study of Optimization of Various Parameters in the Fabrication of Screen-Printed Electrodes*, IEEE Sens. J. 18 (2018) 7917–7923. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2864878>.
- [15] H. Park, P. Takmakov, H. Lee, *Electrochemical evaluations of fractal microelectrodes for energy efficient neurostimulation*, Sci. Rep. 8 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22545-w>.
- [16] A.U. Sardesai, V.N. Dhamu, A. Paul, S. Muthukumar, S. Prasad, *Design and electrochemical characterization of spiral electrochemical notification coupled electrode (SENCE) platform for biosensing application*, Micromachines 11 (2020). <https://doi.org/10.3390/mi11030333>.
- [17] R. Cancelliere, A. Di Tinno, A.M. Di Lellis, Y. Tedeschi, S. Bellucci, K. Carbone, E. Signori, G. Contini, L. Micheli, *An inverse-designed electrochemical platform for analytical applications*, Electrochem. Commun. 121 (2020) 106862. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106862>.
- [18] M. Yuksel, W. Luo, B. McCloy, J. Mills, M. Kayaharman, J.T.W. Yeow, *A precise and rapid early pregnancy test: Development of a novel and fully automated electrochemical point-of-care biosensor for human urine samples*, Talanta 254 (2023) 124156. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124156>.
- [19] A.D. Ambaye, M. Muchindu, A. Jijana, S. Mishra, E. Nxumalo, *Screen-printed electrode system based on carbon black/copper-organic framework hybrid nanocomposites for the electrochemical detection of nitrite*, Mater. Today Commun. 35 (2023) 105567. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105567>.
- [20] Z. Fredj, P. Wang, F. Ullah, M. Sawan, *A nanoplatfrom-based aptasensor to electrochemically detect epinephrine produced by living cells*, Mikrochim. Acta 190 (2023) 343. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05902-z>.
- [21] C. Kaçar, *Disposable Bienzymatic Choline Biosensor Based on MnO₂ Nanoparticles Decorated Carbon Nanofibers and Poly(methylene green) Modified Screen Printed Carbon Electrode*, Electroanalysis 32 (2020) 2118–2127. <https://doi.org/10.1002/elan.202060010>.
- [22] R. Cancelliere, A. Di Tinno, A. Cataldo, S. Bellucci, L. Micheli, *Powerful electron-transfer screen-printed platforms as biosensing tools: The case of uric acid biosensor*, Biosensors 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/bios12010002>.

Anexe

A1. Lista publicațiilor științifice indexate ISI

1. Ina Turcan, **Tudor Alexandru Filip**, Tăchiță Vlad-Bubulac, Daniela Rusu and Marius Andrei Olariu, *"Dielectrophoretic direct assembling of Mxene flakes at the level of screen-printed interdigitated microelectrodes and their evaluation in gas sensing applications"*, 2D Materials, 2024, 11, 045014, doi: 10.1088/2053-1583/ad6ba4.

Factor de impact: 4.5 (Q2)

2. Marius Andrei Olariu, Tăchiță Vlad-Bubulac, **Tudor Alexandru Filip** and Ina Turcan, *"Dielectric anisotropy in selfassembling MXene-based lyotropic nematic compounds"*, J. Phys. D: Appl. Phys., 2024, 57, 395303, doi: 10.1088/1361-6463/ad556a.

Factor de impact: 3.1 (Q2)

Nr. De citări: 3

3. Marius Andrei Olariu, **Tudor Alexandru Filip**, Catalina Anisoara Peptu and Ina Turcan, *"Screen-printed interdigitated microelectrodes employment in dielectrophoretic manipulation of MWCNTs"*, Microchimica Acta, 2023, 190, 453, doi:10.1007/s00604-023-06023-3.

Factor de impact: 5.7 (Q1)

Nr. De citări: 1

4. Olariu MA, Herrero R, Astanei DG, Jofré L, Morentin J, **Filip TA**, Burlica R. *Improving Printability of Polytetrafluoroethylene(PTFE) with the Help of Plasma Pre-Treatment*. Polymers. 2023; 15(16):3348. <https://doi.org/10.3390/polym15163348>.

Factor de impact: 5 (Q1)

Nr. De citări: 4

5. M. A. Olariu , C. Tucureanu, **T. A. Filip**, I. Caras, A. Salageanu, V. Vasile, M. Avram, B. Tincu, I. Turcan, ,, *HT-29 Colon Cancer Cell Electromanipulation and Assessment Based on Their Electrical Properties*'' , Micromachines 2022, 11,13, doi:10.3390/mi13111833.

Factor de impact: 3.4 (Q2)

Nr. De citări:1

A2. Lista publicațiilor științifice indexate BDI

1. M. -P. Simion, I. Turcan, **T. A. Filip** and M. A. Olariu, *"Monitoring Yeast Cells Behaviors by Electrical Impedance Spectroscopy,"* 2024 E-Health and Bioengineering Conference (EHB), IASI, Romania, 2024, pp. 1-4, doi: 10.1109/EHB64556.2024.10805738.

2. **Tudor-Alexandru Filip**, Mădălina-Petronela Simion, Ina Turcan, Marius-Andrei Olariu, ,, *An Overview and Current Challenges in Respect to Screen-Printed Electrochemical Electrodes Employability as Disposable Biosensors*'' , Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași. Electrical Engineering, Power Engineering, Electronics Section, vol. 70, no. 1, Gheorghe Asachi Technical University Iasi, 2024, pp. 35-60. <https://doi.org/10.2478/bipie-2024-0003>.

3. **T. A. Filip**, I. Turcan, C. -C. Simota, D. G. Astanei and M. A. Olariu, "*Fabrication and Preliminary Evaluation of Flexible Screen-Printed Resistive Voltage Divider*," 2023 International Conference on Engineering and Emerging Technologies (ICEET), Istanbul, Turkiye, 2023, pp. 1-4, doi: 10.1109/ICEET60227.2023.10526109.

4. V. -A. Scarlatache, S. Aradoaei, M. A. Olariu, F. Scarlatache, **T. A. Filip** and R. Simionescu, "*Electric Vehicle Architecture Modeling Based on MATLAB and SysML for Discrete and Continuous Simulation*," 2023 International Conference on Electromechanical and Energy Systems (SIELMEN), Craiova, Romania, 2023, pp. 1-5, doi: 10.1109/SIELMEN59038.2023.10290735.

5. **T. A. Filip**, I. Turcan, V. A. Scarlatache, A. Dragomir, M. A. Olariu, „*Electric Field Numerical Modeling and Simulation of V-Shaped Interdigitated Microelectrodes*”, 2022 International Conference on Engineering and Emerging Technologies (ICEET), doi:10.1109/iceet56468.2022.10007144.

6. V. A. Scarlatache, S. Aradoaei, M. A. Olariu, **T. A. Filip**, F. Scarlatache, G. Gheorghian, „*Continuous Improvement in Education Based on Deming Model in Worldwide Context*”, 2022 International Conference and Exposition on Electrical And Power Engineering (EPE), doi: 10.1109/epe56121.2022.9959078.

7. V. A. Scarlatache, M. A. Olariu, S. Aradoaei and **T.A. Filip**, "*An Overview on Nonvolatile Memories Used in Automotive Industry*," 2021 International Conference on Electromechanical and Energy Systems (SIELMEN), 2021, pp. 517-520, doi:10.1109/SIELMEN53755.2021.9600442.

A3. Participări la conferințe internaționale

1. **Tudor-Alexandru Filip**, Ina Turcan, Marius-Andrei Olariu, „*Hands-on study on dielectrophoretic direct assembling of MXene flakes*”, DIELECTROPHORESIS 2024, 1 iulie 2024, Dublin, Irlanda (prezentare orală).

2. **Tudor-Alexandru Filip**, Mădălina-Petronela Simion, Ina Turcan, Marius-Andrei Olariu, „*An Overview and Current Challenges in Respect to Screen-Printed Electrochemical Electrodes Employability as Disposable Biosensors*”, 7th International Conference of the Doctoral School, 15-17 mai 2024, Iași, România (prezentare orală-online).

3. **Tudor Alexandru Filip**, Ina Turcan, Cosmin-Constantin Simota, Dragos George Astanei, Marius Andrei Olariu „*Fabrication and Preliminary Evaluation of Flexible Screen-Printed Resistive Voltage Divider*”, 2023 International Conference on Engineering and Emerging Technologies, 27-28 octombrie 2023, Istanbul, Turcia (prezentare orală).

4. **Tudor-Alexandru Filip**, Ina Turcan, Marius-Andrei Olariu, „*Different architectures' simulation of the electric field distribution of the screen-printed electrochemical electrodes*”, 6th International Conference of the Doctoral School, 17-19 mai 2023, Iași, România (prezentare orală-online).

5. **Tudor-Alexandru Filip**, Ina Turcan, Vlad Andrei Scarlatache, Marius Andrei Olariu „*In-depth critical review on importance of optimal design parametrization of CE vs. WE dimensional ratio*”, 5th International Conference of the Doctoral School, 18-20 mai 2022, Iași, România (prezentare orală-online).

6. **Tudor-Alexandru Filip**, Corneliu Hamciuc, Tăchiță Vlad-Bubulac, Ina Țurcan, Marius Olariu, „*Dielectric properties of polyvinyl alcohol composites with improved ionic conductivity*”, 23rd YUCOMAT 2022, 29 august – 2 septembrie 2022, Herceg-Novi, Muntenegru (poster).

A4. Participări la conferințe naționale

1. **Tudor-Alexandru Filip**, Mădălina-Petronela Simion, Ina Țurcan, Marius-Andrei Olariu, „*Utilization of Screen-Printed Interdigitated Electrodes in Dielectrophoretic Manipulation of Nano- and Microtargets*”, 18th National Conference of Biophysics (CNB 2024), 5-7 septembrie 2024, Iași, România (poster).

A5. Participări la activități de instruire, workshop-uri

1. Mobilitate ERASMUS+, „*Enhancing Communication and Negotiation Skilld for PhD Candidates*”, Universite Cote d’Azur, Nisa, 5-6 decembrie 2023.

2. Mobilitate ERASMUS+ , „*Development of IoT systems test in the field and applied data science in successful mode*”, ISCTE- University Institute of Lisbon, Lisabona, 7-25 iulie 2023.

3. Summer School 2023, *Smart systems for ambient assisted living*, ISCTE- University Institute of Lisbon, 7-14 iulie 2023 – 5 credite ECTS.

4. Summer School 2025, *5th ENAI Academic Integrity Summer School*, European Network for Academic Integrity and Ștefan cel Mare University of Suceava, 18-23 august 2025.

A6. Participări ca membru în proiecte naționale/internaționale

1. Membru în echipa de implementare a proiectului *Tailoring the electrical properties of functional polymer composites based on dielectrophoretic alignment of MXenes*, **PN-IV-P2-2.1-TE-2023-0978**, 2025-2026.

2. Membru în echipa de implementare a proiectului *Screen-printed chemiresistor based on dielectrophoretically trapped MXenes for volatile organic compounds (VOC) detection*, **PN-III-P1-1.1-TE-2021-0751**, 2022-2024.

3. Membru în echipa de implementare a proiectului *Evaluarea capacității de electromanipulare dielectroforetică și caracterizare electrică a celulelor biologice cu ajutorul microelectrozilor interdigitați imprimați integral (uBioDEP)*, **Academia Oamenilor de Știință din România (AOSR)**, 2022-2023.

4. Membru în echipa de implementare a proiectului *Double-sided bio-treatment of polymeric foil for food packaging using coupled DBD-Corona non-thermal plasma*, **ERANET-MANUNET-PlasmaPack**, 2020-2022.