



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

SENZOR PLYNŮ ZALOŽENÝ NA UHLÍKOVÝCH NANOČÁSTICÍCH

GAS SENSOR BASED ON CARBON NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Morávek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Prášek, Ph.D.

BRNO 2016



Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**
Ústav mikroelektroniky

Student: Petr Morávek

ID: 167734

Ročník: 3

Akademický rok: 2015/16

NÁZEV TÉMATU:

Senzor plynů založený na uhlíkových nanočásticích

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou detekce plynů. Blíže prostudujte vodivostní senzory plynů, jejich princip, konstrukci a metodiku pro testování. Zaměřte se na senzory s aktivní vrstvou na bázi uhlíkových nanočástic. Na základě získaných znalostí realizujte vodivostní senzor plynů s aktivní vrstvou na bázi uhlíku a proměřte jeho citlivost na vybraný plyn. Navrhněte a ověřte možné modifikace aktivní vrstvy senzoru plynů pro dosažení větší citlivosti a selektivity. Dosažené výsledky vyhodnoťte a porovnejte s výsledky udávanými v literatuře.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 8.2.2016

Termín odevzdání: 2.6.2016

Vedoucí práce: Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Konzultant bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D., předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt:

Tato práce se zabývá charakterizací senzorů plynů na bázi uhlíkových nanostruktur. Teoretická část pojednává o základních pojmech spojených s problematikou detekce plynů, vlastnostech uhlíkových nanostruktur a o metodách jejich přípravy. V praktické části práce je vyhodnocena odezva vzorků na amoniak, vliv žíhání na jejich odezvu a srovnání čistých vzorků a jejich modifikací.

Abstract:

This thesis deals with characterization of gas sensors based on carbon nanomaterials. In the theoretical chapter, the basic terms connected with the gas detection field, properties of different carbon nanoparticles and methods of their preparation are described. Practical experiments include the evaluation of samples` responses to ammonia, influence of annealing on their response and comparison of pure samples and their modifications.

Klíčová slova:

Senzor plynů, uhlíkové nanotrubičky, grafit-oxid, tenká vrstva

Keywords:

Gas sensor, carbon nanotubes, graphite oxide, thin layer

Bibliografická citace díla:

MORÁVEK, P. *Senzor plynů založený na uhlíkových nanočásticích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení.

V Brně dne:

Podpis:

.....

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Práškoví Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc, za cenné rady při zpracování této bakalářské práce a čas, který si na mne vyhradil. Dále děkuji Alexandru Bannovovi Ph.D. za jeho rady a přátelský přístup při měření. V neposlední řadě tímto děkuji své rodinně, přítelkyni a přátelům za dlouhodobou podporu, bez které by tato práce nevznikla.

V Brně dne:

Podpis:

.....

Obsah

ÚVOD	6
1 MOŽNOSTI DETEKCE PLYNŮ	7
1.1 OPTICKÉ DETEKTORY	7
1.2 ELEKTRO-KATALYTICKÉ DETEKTORY	8
1.3 FOTOIONIZAČNÍ DETEKTORY.....	8
1.4 DETEKTORY S PAPIROVOU PÁSKOU	9
1.5 ELEKTROCHEMICKÉ DETEKTORY.....	9
1.6 CHEMIREZISTIVNÍ DETEKTORY	10
2 UHLÍKOVÉ NANOSTRUKTURY	11
2.1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	12
2.2 PŘÍPRAVA UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC	13
3 PLOCHÉ UHLÍKOVÉ STRUKTURY	16
3.1 GRAFENOXIDY	16
3.2 REDUKOVANÉ GRAFENOXIDY.....	18
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
4.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	19
4.2 MĚŘICÍ STANICE.....	21
4.3 ZPRACOVÁNÍ DAT	23
4.4 CHARAKTERIZACE SENZORŮ	25
4.4.1 Volba detekovaného plynu.....	25
4.4.2 Vliv žíhání na odezvu	26
4.4.3 Srovnání citlivosti CNT a GO senzorů	28
4.4.4 Modifikace aktivní vrstvy	30
5 ZÁVĚR	32
LITERATURA:	34
SEZNAM OBRÁZKŮ	38
SEZNAM ROVNIC	39
SEZNAM TABULEK	39
SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	39

Úvod

Již během průmyslové revoluce v 19. století se začala objevovat poptávka po spolehlivém způsobu detekce tzv. důlního plynu. Ten je postrachem všech horníků od počátku těžby uhlí. Jedná se o směs tvořenou z převážné většiny metanem (CH_4). Důlní plyn je zbytkovým produktem procesu zuhelnování biologické hmoty. Největší hrozbu tvoří, když se nachází ve směsi se vzduchem. Ta je pak vysoce výbušná.

Jako jedna z možných metod detekce byla tehdy využívána důlní lampa. Ta byla stavěná čistě jako zdroj světla pro dělníky pracující hluboko pod zemským povrchem, ale na základě změn v plamenu bylo možné určit míru přítomnosti hořlavých plynů s přesností 25-50%. Záleželo především na zkušenostech daného horníka [1].

Od 19. století se však nároky na detektory plynů mnohokrát navýšily. Detekce přítomnosti nežádoucích látek je dnes součástí snad každého většího průmyslu. Včasným odhalením úniků společnosti zmenšují spotřebu surovin, což zvyšuje efektivitu výroby a zlevňuje výsledný produkt. Dále zamezují zvýšenému poškozování životního prostředí.

Rozšířila se také paleta látek, které jsou schopné v současné době senzory zachytit. Dnešní možnosti zahrnují například toxické plyny, což jsou plyny, které přímo negativně ovlivňují lidský organismus. Příkladem může být plynný chlorovodík – HCl . Riziko spojené s toxickými plyny spočívá v tom, že množství nutné k otravě je často velmi malé. Nejrůznější normy, jež se touto problematikou zabývají, uvádí, že koncentrace, které může být člověk vystaven po dobu 15 minut, nesmí přesáhnout hodnoty jednotek ppm (5ppm pro výše zmíněný chlorovodík) [1]. To znamená, že pokud by v jednom milionu molekul plynu ve vzduchu bylo více jak pět molekul HCl , dělníci v okolí musí být varováni.

Další velkou skupinou nebezpečných plynů jsou plyny dusivé. Ty nijak přímo nezasahují do dějů uvnitř organismu, nicméně svou zvýšenou koncentrací zabraňují kyslíku, aby vstupoval při dýchání do plic a okysličoval krev, např. CO_2 . Uvádí se, že 20,9 objemových procent kyslíku ve vzduchu je běžná hladina, která se na činnosti živých organismů neprojeví. Při poklesu podílu O_2 pod 19,5 % je vzduch považován za ochuzený. Pokud je objem kyslíku menší než 16 %, jedná se již o koncentrace označované jako nebezpečné. Hodnoty pod 6 % celkového objemu jsou pak pro člověka smrtelné [1].

Cílem této práce je realizace a charakterizace vodivostního senzoru plynů s aktivní vrstvou na bázi uhlíku, zjištění jeho citlivosti na vybraný plyn a následné provedené a ověření modifikací, které umožní dosažení zvýšené citlivosti.

1 Možnosti detekce plynů

Jak již bylo zmíněno výše, existuje celá řada nebezpečí spojených s přítomností nežádoucích plynů. Přírozeným postupem tedy bylo vyvinutí nejrůznějších technologií detekce. Vzhledem k tomu, že i spektrum detekovaných plynů se během let silně rozrostlo, je pro odhalování přítomnosti plynů využíváno jejich vlastností, které jsou pro daný plyn specifické.

1.1 Optické detektory

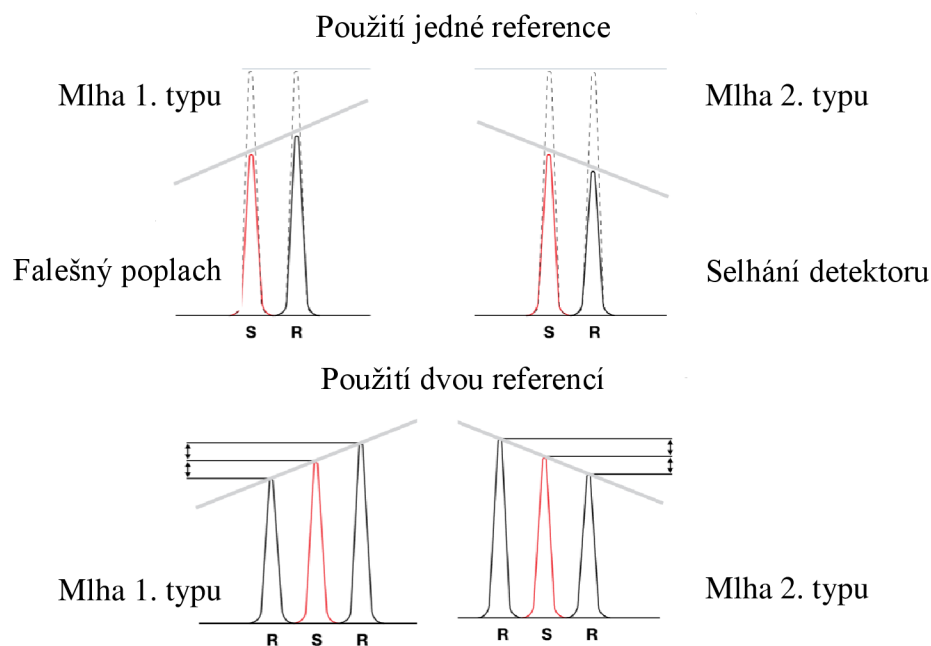
Nemalé množství plynů má absorpční čáry v infračervené (IR) části elektromagnetického spektra, tohoto jevu se využívá v laboratorních přístrojích již dlouhou dobu. S nástupem miniaturizace a moderní elektrotechniky bylo možné vytvořit optické detektory použitelné i v průmyslových podmínkách. Ty mohou být dvojího typu:

- **Uzavřené optické detektory**

Tato zařízení využívají ke své činnosti dvou souběžných IR svazků. Jeden z nich prochází speciální komorou, ve které se nachází testovaný vzorek plynné směsi a poté dopadá na IR detektor. Druhý paprsek slouží jako referenční, neprochází tedy žádnými plyny. Srovnáním spekter obou paprsků pak dochází k samotné detekci [1].

- **Otevřené optické detektory**

Ve druhém případě se jedná, jak již název napovídá, o detektory, které nepracují s analyzační komorou, ale zkoumají otevřený prostor. Jde tedy o dvě související zařízení –

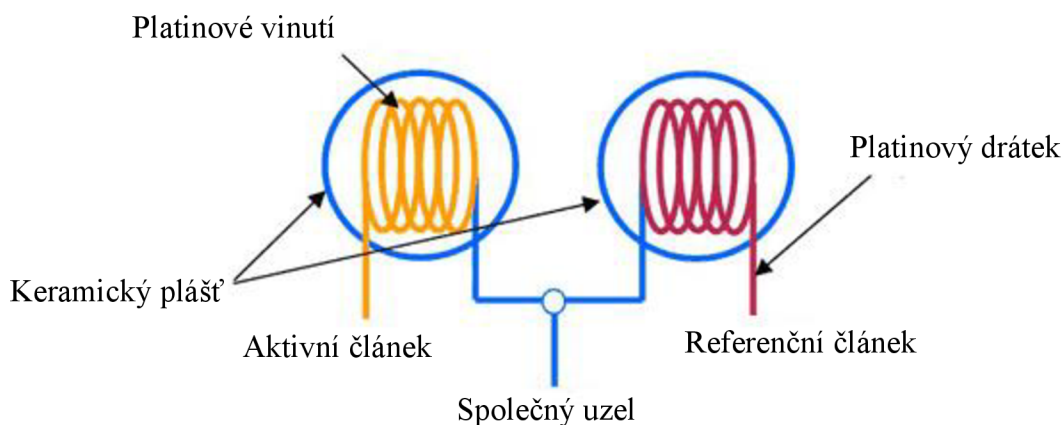


Obrázek 1.1: Vliv použití dvou referencí v otevřeném optickém senzoru [1].

laserový zdroj a spektrální analyzátor. Využívá se tři IR laserových paprsků. Prostřední z nich září na frekvenci, kterou plyn, jehož přítomnost zařízení sleduje, pohlcuje. Frekvence krajních svazků je zvolena tak, aby prošla s minimálním útlumem za všech podmínek. V detektoru dochází ke srovnání výkyvů v poměru přijatých intenzit jednotlivých svazků. Přítomnost dvou krajních referencí je dána tím, že zařízení bývají často používána v okolí plynových stanic apod. V případě změny povětrnostních podmínek, např. příchodu mlhy, by mohl pokles intenzity jednoho referenčního paprsku způsobit planý poplach. Jak je patrné z obrázku 1.1, v třísvazkové konfiguraci, v kombinaci s vhodným detekčním algoritmem, je těmto poplachům zamezeno [1].

1.2 Elektro-katalytické detektory

Tento způsob detekce je vhodný pouze pro hořlavé plyny. Základem je tzv. „korálek“. Jedná se o platinový drát, na kterém se nachází vrstvy několika látek. Základ tvoří oxid hlinitý (Al_2O_3), další vrstvou je pak oxid thoričitý (ThO_2), který slouží jako substrát pro tenkou vrstvu palladia nebo rhodia. Tento „korálek“ je zahříván průchodem elektrického proudu [2]. Když pak plyn prochází detektorem, zažehne se a zahřeje platinový drát ještě víc.



Obrázek 1.2: Elektro-katalytický detektor se dvěma články [2].

To změni jeho elektrické vlastnosti, což je možné měřit. Běžnou praxí je použití zapojení tzv. Wheatstoneova můstku, ve které vystupují dva „korálky“. Jeden aktivní a druhý zapouzdřený jako reference, viz obrázek 1.2. Nutno dodat, že se jedná o velmi levný a jednoduchý způsob detekce, nicméně je vcelku běžné, že dojde k přepálení platiny, proto jsou tyto detektory vždy pouze na jedno použití [1].

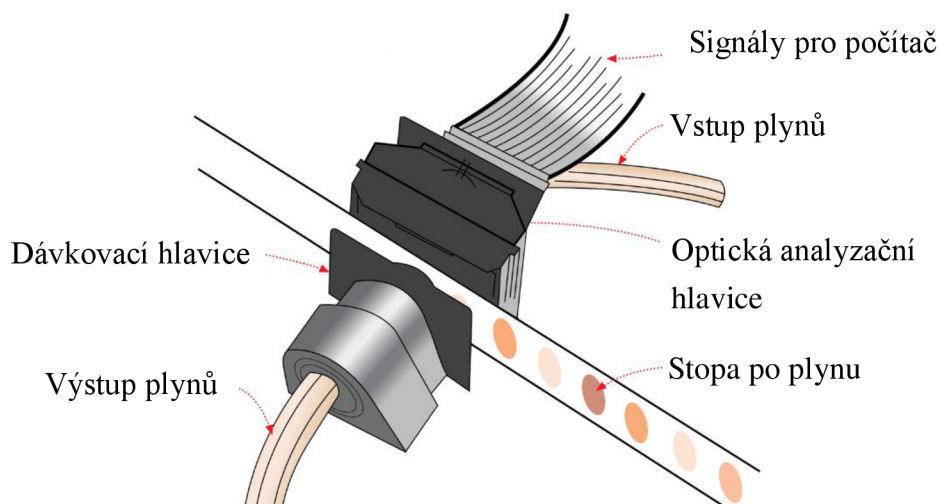
1.3 Fotoionizační detektory

Principu ionizace fotony s vysokou energií (photo ionisation detectors – PID) se využívá především v malých přenosných zařízeních, jež slouží k varování jejich nositele, že se nachází

v nebezpečné atmosféře. Jejich funkce je založena na dělení molekul detekovaného plynu pomocí fotonů z ultrafialové (UV) části spektra. Je potřeba zvolit vhodnou vlnovou délku, aby došlo k ionizaci pokud možno pouze detekovaného plynu. Nabité částice jsou zachyceny v přítomném elektrickém poli a umožní tok elektrického proudu. Ten je pak úměrný koncentraci daného plynu [1].

1.4 Detektory s papírovou páskou

Tento způsob je dodnes velmi populární v provozech, které nakládají s vysoce toxickými plyny, jako jsou např. hydridy (fosfan – PH_3) vyskytující se u výroby polovodičových součástek, protože je velmi citlivý (odhalení přítomnosti plynu až do koncentrace řádově 10^{-9} , tedy ppb [1]) a schopný detekce více plynů zároveň. Jedná se o dlouhý pruh filtračního papíru, ve kterém jsou přidány látky, které reagují s detekovanými plyny. Papír je pak postupně odvíjen a kolmo na něj je hnán vzduch, který je monitorován. Případná přítomnost nežádoucích látek vytvoří na papíru stopu, která je následně analyzována aparaturou, jež měří míru světla odraženého od povrchu záznamového pásu, odhalí tedy i malou přítomnost produktů případné reakce plynu a papíru. Princip sběru dat je na obrázku 3.3.

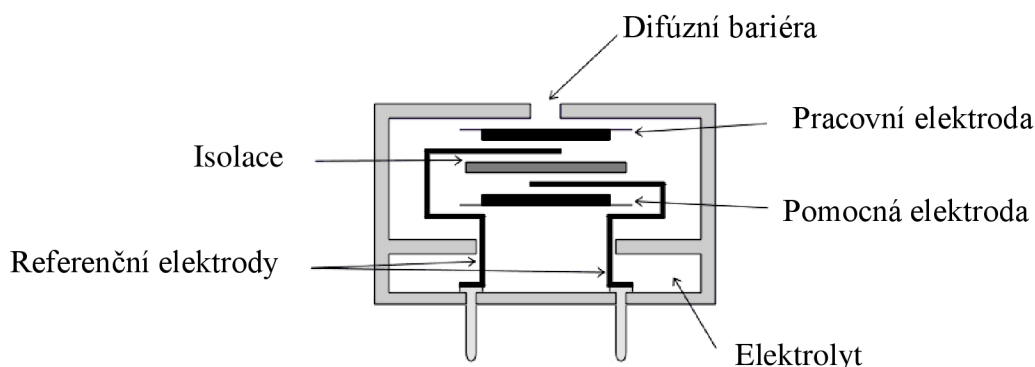


Obrázek 1.3: Sběr dat na papírovou pásku [1].

1.5 Elektrochemické detektory

Tyto detektory jsou velmi výhodné hned z několika důvodů. Za prvé jsou velmi nenáročné, a to jednak z hlediska prostoru, tak i spotřeby. Mezi další klady patří také jejich doba života, která se pohybuje mezi jedním až třemi lety. Jejich reakční doba činí maximálně 60 sekund. Minimální detekovatelná koncentrace se u tohoto typu detektoru uvádí v rozmezí 0,02-50 ppm v závislosti na detekovaném plynu [1]. Samotná detekce pak probíhá pomocí tříelektrodeového systému. Ten je ponořen v elektrolytu, kterým je nejčastěji silná kyselina či

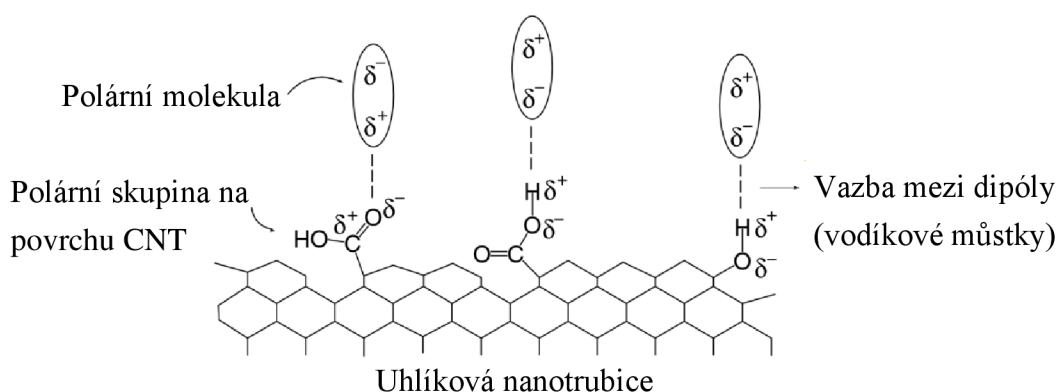
sůl rozpuštěná ve vodě. Detekovaný plyn pak je na pracovní elektrodě oxidován nebo redukován, to záleží na vlastnostech konkrétního plynu. Tato reakce změní potenciál pracovní elektrody vůči referenční elektrodě. Posun potenciálu je následně kompenzován přiložením externího zdroje proudu, který teče mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Velikost proudu nutná k úplnému vyrovnání změny potenciálu do stavu před přítomností detekovaného plynu je pak přímo úměrná jeho koncentraci [3]. Tento děj však vyžaduje neustálou přítomnost alespoň malého množství kyslíku, detektor je proto v některých prostředích nepoužitelný [1]. Řez tělem detektoru je na obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: Uspořádání elektrochemického detektoru [3].

1.6 Chemirezistivní detektory

Základ těchto senzorů je tvořen tenkou vrstvou, která vede elektrický proud a jejíž struktura je schopná adsorbovat molekuly detekované látky. Tato aktivní vrstva bývá tvořena



Obrázek 1.5: Mechanismus zachycení molekul plynu v aktivní vrstvě detektoru [4].

uhlíkovými nanotrubicemi nebo nanodrátky z polovodiivých oxidů kovů, např. TiO_2 [5]. Princip detekce spočívá v měření odporu aktivní vrstvy. Ten se změní, když dojde k expozici senzoru detekovanému plynu. Molekuly plynu se zachytí do krystalické mřížky aktivní vrstvy a pozmění její elektrické vlastnosti, viz obrázek 1.5. Selektivity senzoru se dá dosáhnout dvěma způsoby. Je možné aktivní vrstvu dopovat nebo měnit její teplotu [4].

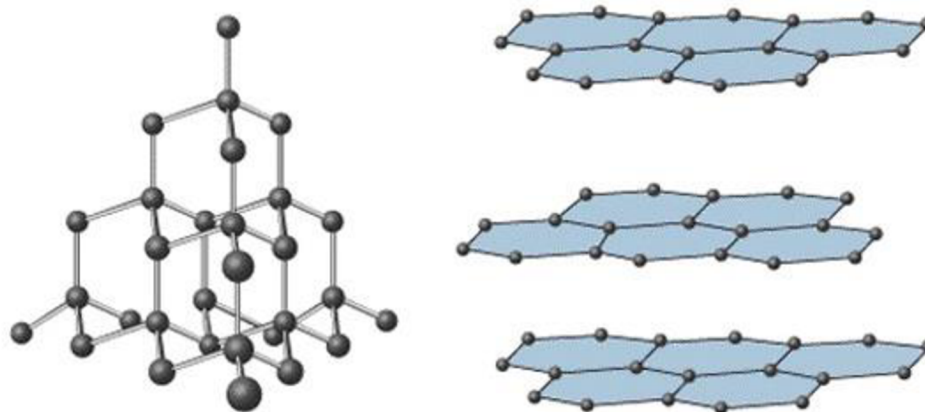
2 Uhlíkové nanostruktury

Hlavní složkou aktivní vrstvy chemorezistivního senzoru plynů uvedeného v této práci, jsou struktury elementárního uhlíku, případně jejich modifikace. Pro lepší porozumění jejich vlastností a dějů s nimi spojenými, je nutné vzít do úvahy atributy samotného uhlíku.

Uhlík je nekov se šesti protony v jádře. Jeho elektronová konfigurace se dá zkráceně zapsat jako $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. To znamená, že má celkem čtyři valenční elektrony. I proto se nejčastěji vyskytuje jako čtyřmocný [6]. Uhlík je také dobrý vodič. Jeho elektrická vodivost se pohybuje v řádu $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, což je o řád až dva za běžně používanými kovy (Ag, Cu: $10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, Al: $10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ [7]).

Čistý uhlík se v přírodě vyskytuje v několika variantách. Nejméně odolné uspořádání se nazývá grafit. Atomy uhlíku jsou uspořádány do šestiúhelníkových sítí, které tvoří jednotlivé vrstvy grafitu (obrázek 2.1 vlevo). Ty jsou samy o sobě velmi pevné, ale vazby mezi jednotlivými rovinami jsou výrazně slabší. Grafit se z toho důvodu používá dodnes jako tuha v tužkách, kde se díky výše zmíněným slabým vazbám mezi jednotlivými vrstvami snadno otírá a zanechává dobře patrnou stopu [10].

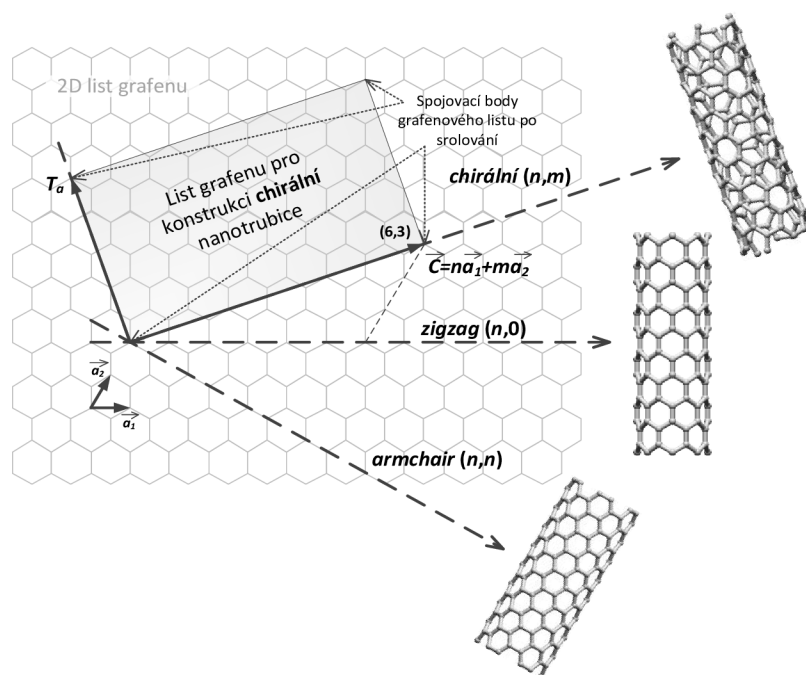
Další neopomenutelnou přírodní strukturou uhlíku je diamant. Oproti grafitu je jeho struktura pouze mírně pozměněna. Jeho krystalická mřížka je shodná ve všech rozměrech, a proto je výrazně odolnější, viz obrázek 2.1 vpravo. K vzniku diamantové struktury je však nutné působení mnohem vyšších tlaků a teplot, a proto je tato struktura vzácnější a více ceněna.



Obrázek 2.1: Srovnání krystalu diamantu (vlevo) a grafitu (vpravo) [8].

2.1 Uhlíkové nanotrubic

Uhlík nenabývá pouze dvou výše zmíněných podob. Od počátku devadesátých let je známa také struktura tzv. uhlíkových nanotrubic (carbon nanotubes nebo také CNTs – běžně používaná zkratka). Jak již název napovídá, jedná se o válcové útvary velmi malých rozměrů, které se skládají z uhlíkových atomů. Pro zjednodušení lze říci, že vzniknou zarolováním jedné elementární vrstvy grafitu. Skutečný mechanismus vzniku je však, jak bude popsáno níže, výrazně složitější. CNTs lze kategorizovat podle počtu grafitových rovin. Rozlišujeme pak mezi jedno- a vícevrstevnými nanotrubicemi (anglicky single- SWCNTs a multiwalled MWCNTs carbon nanotubes). Speciálním případem MWCNTs je pak případ dvou stěn – double-wall carbon nanotubes [11]. Další možnost dělení nanotrubic je podle směru rolování krystalické mřížky. Rozlišují se opět tři základní skupiny, znázorněné v obrázku 2.2. První z nich je tzv. „armchair“ rolování. Jedná se o uspořádání, ve kterém se jednotlivé šestiúhelníky grafitové vrstvy zobrazují při pohledu na vodorovnou trubici z boku postavené na hrot. Další možností je pak rolování „zig-zag“. V tomto případě se ve stejném pohledu elementární šestihrany jeví postavené na hranu. Poslední a také nejčastější možností je chirální uspořádání. Šestiúhelníky jsou v tomto případě vůči sobě posunuty a tvoří postupnou spirálu.[14]



Obrázek 2.2: Možnosti zavinutí uhlíkových nanotrubic. [12]

Způsob rolování zásadním způsobem ovlivňuje elektrické vlastnosti trubic. SWCNTs mohou mít povahu vodičů nebo polovodičů. CNTs rolované způsobem „armchair“ se chovají jako kovy a vedou tedy elektrický proud velmi dobře. „Zig-zag“ a chirální trubice se mohou chovat jako polovodiče, ale pouze v případě, že jejich struktura dovolí vznik zakázaného pásu.

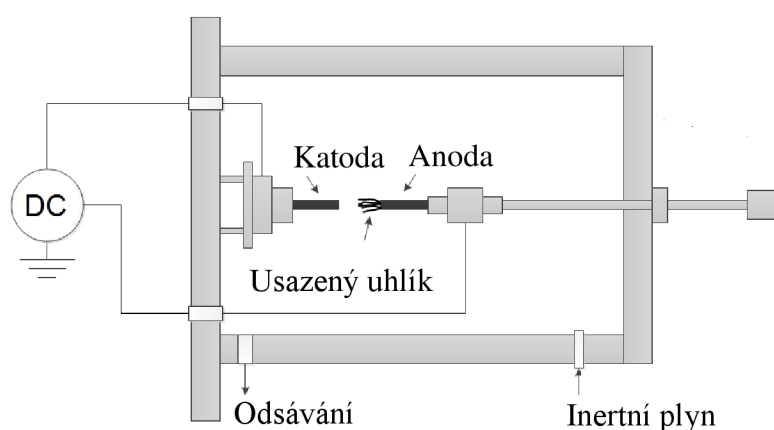
Šířka zakázaného pásu typicky nabývá hodnoty 0,5eV a je nepřímo úměrná průměru trubky. Je důležité si uvědomit, že není možné připravit systém CNTs s homogenními vlastnostmi. Dvě trubice se shodnou chiralitou ale rozdílným průměrem se budou projevovat odlišně.

2.2 Příprava uhlíkových nanotrubic

V prvé řadě je nutné si uvědomit, že růst uhlíkových nanotrubic neprobíhá samovolně, ale je k němu nutná přítomnost katalyzátorů. Nejúčinnější se prokázaly atomy přechodných prvků, konkrétně např. Fe, Ni, Co nebo Mo. Další podmínkou, jež je nutné splnit, je rozmístění katalyzátoru. V praxi se ukázalo, že pokud katalyzátor tvoří na povrchu substrátu souvislý film, k růstu nedochází. Je potřeba, aby molekuly byly rozmístěné samostatně. Poté velikost jednotlivých částic přímo ovlivňuje průměr výsledných trubic. Možností nanášení katalyzátorové vrstvy je několik. Nejpoužívanější jsou metody naprašování pomocí iontového děla či magnetronu, elektronové trysky apod. Jedná se o techniky snadno použitelné i pro přípravu menšího množství vzorků. Metod nanášení uhlíku na substrát je známo několik:

- **Metoda obloukového výboje**

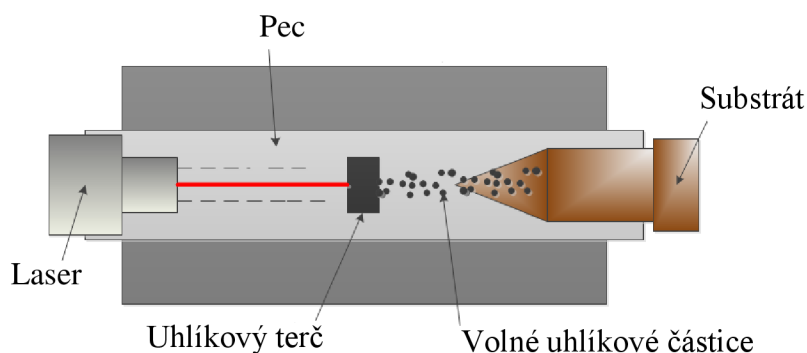
Jedná se o historicky první používanou metodu. Ve vakuové komoře jsou umístěny uhlíkové elektrody. V některých případech se v komoře používá některý z inertních plynů, např. Helium. To slouží ke zrychlení rychlosti depozice [11]. Po přiložení jednosměrného napětí mezi elektrody dojde k uvolnění a ionizaci atomů uhlíku, vznikne tedy plasma. Uhlíkové atomy se poté ukládají na anodě. Celá komora je na obrázku 2.3. Tato metoda umožňuje vznik velmi kvalitních CNTs, a to jak jedno- tak i mnohostěnných. [14]



Obrázek 2.3: Metoda obloukového výboje pro přípravu CNTs.[14]

- **Laserová ablace**

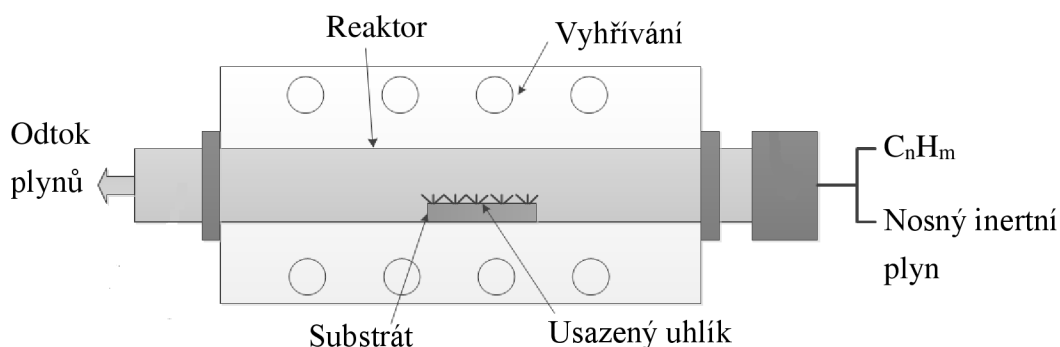
Další možností uvolnění atomů uhlíku je tzv. laserová ablace. Intenzivní laserové pulsy jsou směřovány na uhlíkový terčik, z kterého se odpařují jednotlivé částice. Celý proces probíhá ve speciální peci za přítomnosti inertního plynu a katalyzátoru. Zařízení je znázorněné na obrázku 2.4. Uvolněné částice se pak zachytávají na substrátu, kde dochází k samotnému růstu CNTs. [14]



Obrázek 2.4: Metoda laserové ablace pro výrobu CNTs [14].

- **CVD**

Obecně velmi rozšířenou metodou je chemická depozice z plynné fáze (chemical vapor deposition – CVD). Principem této metody je disociace plynných vstupních látek (obvykle ve formě plynného uhlovodíku) a jejich následné usazení na pevný substrát. Využívá se mimo jiné během litografických procesů při výrobě integrovaných obvodů či pro vytvoření tenkých ochranných vrstev. Celý děj probíhá v zařízení označovaném jako reaktor, které je na obrázku 2.5. Do něj jsou přivedeny všechny plynné látky vstupující do reakce. Pro správný průběh reakcí je žádoucí, aby reaktor byl vyhříván. Disociované látky se spojí se substrátem a odpadní produkty reakce jsou odváděny speciálním systémem z reaktoru. [14][15]

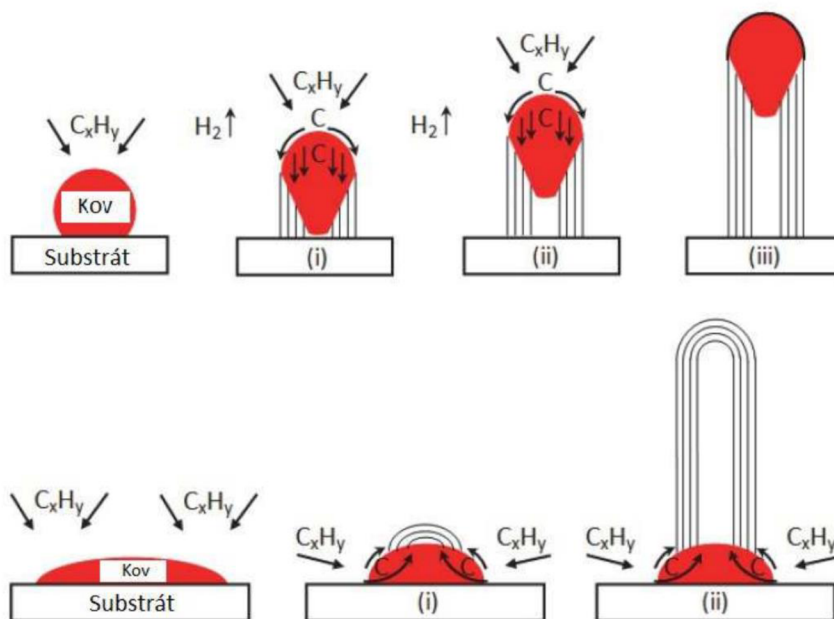


Obrázek 2.5: Reaktor pro chemickou depozice z plynné fáze. [14]

- **PECVD**

Pro tvorbu CNTs se používá i jedna z modifikací CVD, a to chemická depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem (plasma enhanced chemical vapor deposition – PECVD). Oproti obyčejné CVD se v reaktoru nachází dvě elektrody, mezi kterými je buzen vysokofrekvenční výboj. Díky tomu dochází v plynných reaktantech k disociaci mnohem snáze a není tedy nutné reaktor vyhřívat na příliš vysokou teplotu. Plasmatický výboj však vyžaduje práci za sníženého tlaku. Je totiž potřeba dosáhnout střední volné dráhy částic v řádu stovek mikrometrů. Tomu odpovídá tlak z rozmezí 10 až 1000 Pa. [16]

Při samotné syntéze CNTs pak jednotlivé katalyzační molekuly hrají úlohu reakčních center. V těchto centrech pak probíhá syntéza podle následujícího mechanismu: atomy uhlíku nejprve difundují do samotné molekuly katalyzátoru. Po jejím nasycení se uhlík začne ukládat na jejím okraji a započne růst samotné nanotrubičky. Rozlišujeme dva druhy růstu struktur podle obrázku 2.6. V prvním případě je částice katalyzátoru silně držena na povrchu substrátu a uhlík je vytěsňován pryč. To je označováno jako základnový růst, neboť reakční centrum zůstává u základů struktury. Druhou možností je pak tzv. hrotový růst. Ten nastává tehdy, když vznikající uhlík oddělí částici katalyzátoru od substrátu a ta je následně zvedána rostoucí strukturou [16].



Obrázek 2.6: Hrotový (nahore) základnový (dole) růst CNTs [16].

3 Ploché uhlíkové struktury

Tato část práce se zabývá 2D strukturami tvořenými převážně atomy uhlíku. Relevantními zástupci této skupiny jsou grafenoxidy (GO) a jejich redukovaná forma (rGO). Tyto látky obsahují nejrůznější funkční skupiny na bázi kyslíku, jako je například hydroxylová.

3.1 Grafenoxidy

Jak již bylo zmíněno výše, jednou z nejčastěji se vyskytujících forem přírodního uhlíku je tzv. grafit neboli tuha. Oxidací grafitu dostaneme materiál, který se od grafitu liší v několika aspektech. Nejvýznamnějším z nich je fakt, že vrstvy grafitoxidu jsou od sebe výrazně vzdálenější a je tedy možné je snáze od sebe oddělit. Grafitoxid je také silně hydrofilní, což v praxi znamená, že je možné vytvořit jeho vodnou suspenzi. Hlavní a v podstatě jedinou odlišností mezi grafitoxidem a grafenoxidem je počet uhlíkových vrstev. Grafitoxid je mnohvrstvou strukturou, oproti tomu grafenoxid má vrstev pouze pár, v některých případech dokonce pouze jednu.[18]

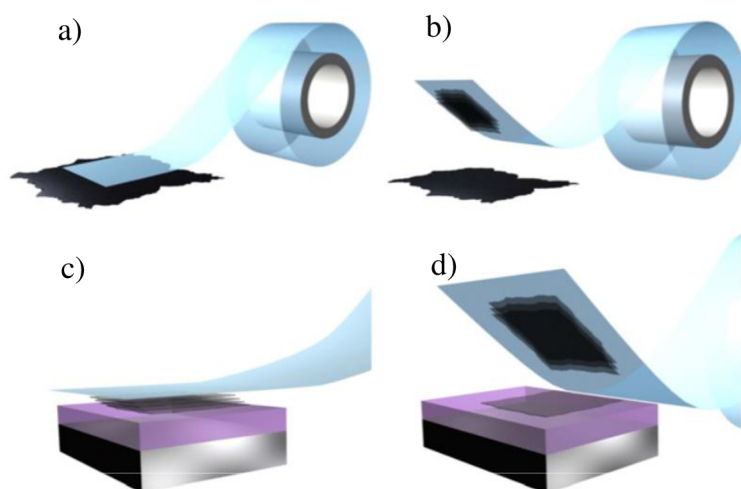
Elektrické vlastnosti grafenoxidů záleží silně na míře oxidace. Navazování kyslíkových skupin do struktury krystalu způsobuje nahrazení sp^2 vazeb vazbami sp^3 , které tvoří bariéru pro proud nosičů náboje. Míra oxidace je popsána poměrem uhlíku a kyslíku (C/O ratio). Pokud je hodnota tohoto poměru menší než 2, jedná se o izolant. Krystal s poměrem 6 a více je označován jako vodič. Hodnoty uvnitř tohoto intervalu značí, že se látka chová jako polovodič. Šířka zakázaného pásu přímo souvisí s počtem sp^3 vazeb v krystalu.[19]

Následující metody je možné v současné době použít pro oddělení jednotlivých vrstev grafitu za vzniku grafenu:

- **Mechanická exfoliace**

Jak je patrné z názvu této metody, jedná se o oddělování vrstev grafenu silovým působením na grafitový základ. Možností se v tomto směru nabízí více. V některých případech se používá velmi tenké čepele, která je vsouvána do grafitu mezi vrstvy a funguje tedy jako nůž. Touto metodou je možné oddělit struktury řádově od desítek po jednotky vrstev silné. Další možností je využití speciální přilnavé pásky. Ta se nejprve přiloží na grafit a následně se odtrhne (obrázek 3.1a,b). Na pásce ulpí několik vrstev uhlíku, které se následně přitlačí k substrátu výsledného produktu, což je vidět z obrázku 3.1c. Po odejmutí pásky zůstane na substrátu tenká grafenová vrstva, zatímco z pásky je stále možné ukládat vrstvy na další substrát, viz obrázek 3.1d. Jeden z hlavních rozdílů mezi těmito metodami spočívá v namáhání uhlíkové struktury. Při oddělování pomocí klínu jsou vrstvy postupně zvedány a síla působí

postupně kolmo na jejich plochu. Při použití pásky je toto namáhání rozloženo do celé plochy a je tedy mnohem menší riziko případných defektů [20].



Obrázek 3.1: Mechanická exfoliace GO pomocí pásky [20].

- **Tepelná exfoliace**

Tato metoda spočívá v oddělení grafitu zevnitř pomocí zvýšeného tlaku uvolňujících se plynů. V grafit-oxidu se totiž nachází velké množství epoxy- a hydroxylových skupin. Při zvýšení teploty se začnou postupně uvolňovat z krystalické mřížky. Od kritické teploty okolí je rychlost uvolňování těchto skupin vyšší, než rychlost, s jakou jsou schopné se zabudovat zpět do struktury. Tato teplota se pohybuje v okolí 550°C. Zvyšující se tlak plynů uvnitř vrstev roste, až dojde k oddělení grafenu a úniku plynů do okolí [21].

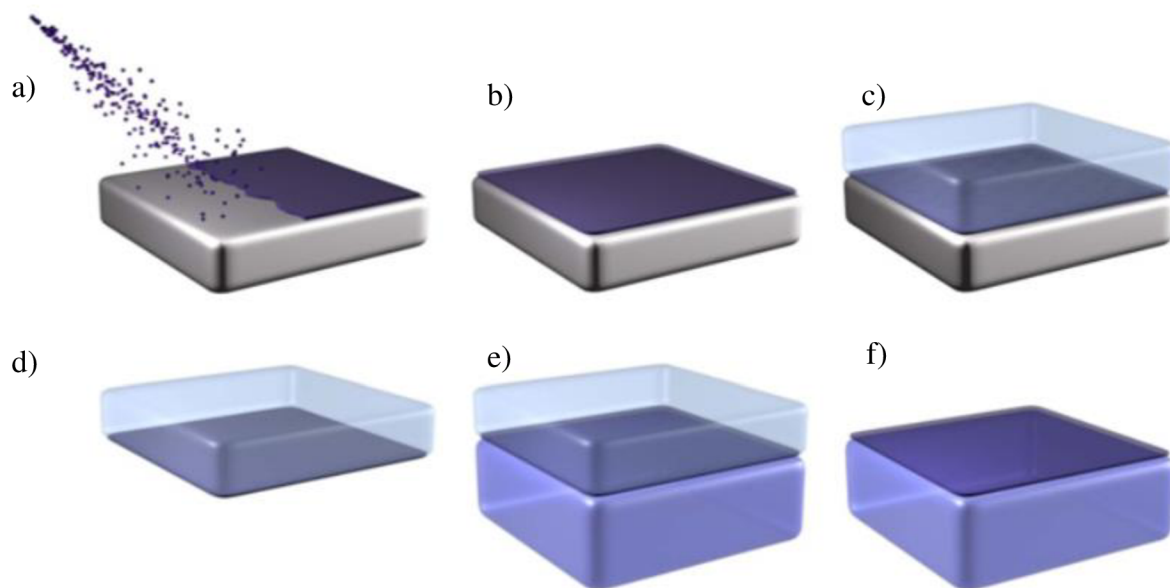
- **Exfoliace v kapalině**

Díky výše zmíněné hydrofilii grafitu je možné k exfoliaci využít vhodného roztoku. Tuto metodu lze ještě upravit, a to použitím ultrazvuku. Při vysílání ultrazvukových pulsů dojde k rozechvění mikroskopických nedokonalostí a bublin ve struktuře a proces exfoliace je tímto urychlen. Další možností je použití tenzidů, které sníží povrchové napětí rozpouštědla a umožní lepší kontakt s uhlíkovou strukturou [22].

- **CVD**

Metoda depozice částic z plynné fáze popsána v podkapitole 2.2 je využitelná i v tomto případě. Postup je následující [20]:

- 2D grafenový krystal je pomocí CVD vytvořen na kovovém substrátu (3.2a,b),
- povrch grafenu je pokryt dočasnou vrstvou PMMA(3.2c),
- kovový substrát je vhodnou látkou odleptán, grafen zůstává na dočasné vrstvě (3.2d),
- následně je přenesen na zvolený substrát a dočasná vrstva je odstraněna (3.2e,f).



Obrázek 3.2: CVD technologie pro přípravu GO [20].

3.2 Redukované grafenoxidy

Hlavním důvodem přípravy redukovaných grafenoxidů je fakt, že jsou strukturou a vlastnostmi velmi podobné čistému grafenu, ale jejich příprava je jednodušší. Díky nízkému C/O poměru dosahuje elektrická vodivost rGO vysokých hodnot, uvádí se $8500 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ [23].

Z metod pro redukci GO se jako nejslibnější jeví elektrochemická redukce. Vrstva GO je nanášena na nevodivý substrát a nakontaktována. Pak je přiloženo malé stejnosměrné napětí (řádově 0,1 až 1 Volt) a za přítomnosti např. fosforečnanu sodného, který slouží jako pufr, dojde k redukci. Výsledná struktura je velmi podobná čistému grafenu jak uspořádáním, tak z hlediska elektrických vlastností [23].

4 Experimentální část

Cílem experimentální části bylo realizovat vodivostní senzor plynů na bázi uhlíkových nanostruktur a zjistit jeho citlivosti na vybraný plyn. Další náplní bylo ověření vlivu nejrůznějších modifikací na schopnost senzoru detekovat daný plyn.

4.1 Příprava vzorků

Senzory používané v této práci jsou složeny ze dvou částí. První z nich je křemíkový substrát o rozměru 8×8 mm a tloušťce $525 \mu\text{m}$ s 93nm vrstvou termálního SiO_2 (viz obr. 4.2 na další stránce), na kterém jsou tenkovrstvou technologií vytvořeny dvě zlaté elektrody o rozměru $6,8 \times 2,4$ mm. Ty slouží pro vytvoření vodivého kontaktu mezi funkčním materiálem a měřicími hroty měřicí stanice. Druhou je aktivní vrstva tvořená uhlíkovými částicemi. Aktivní vrstva byla na substrát nastříkána pomocí stříkací pistole Fengda BD-208 (viz obr. 4.1). Parametry stříku byly následující:

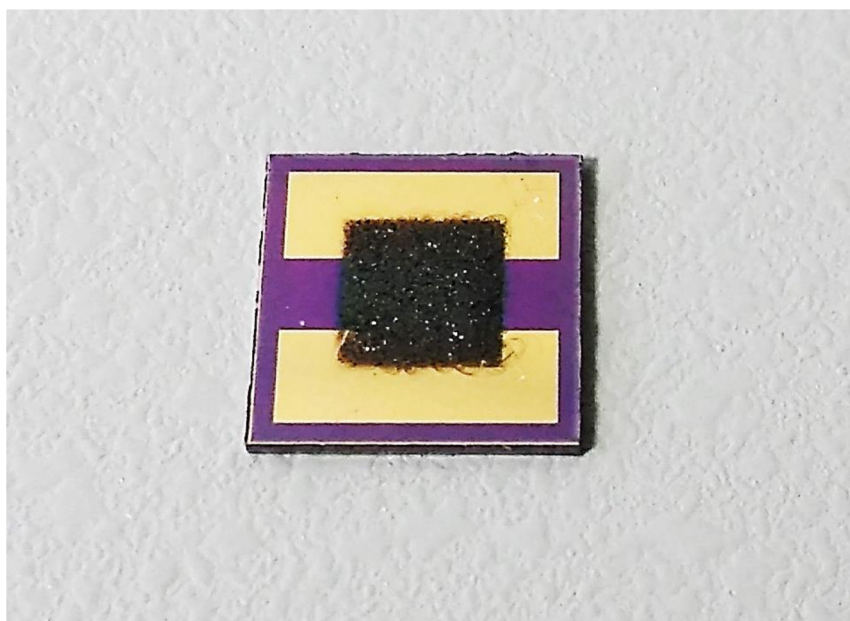
- Vzdálenost trysky a substrátu – 20 cm.
- Teplota substrátu – 80°C .
- Celkový objem nastříkané směsi – 4 ml.
- Rozměry stříkané plochy – 4×4 mm (z toho aktivní plocha 2×4 mm).



Obrázek 4.1: Šablona a stříkací pistole použité pro tvorbu aktivní vrstvy.

Stříkanou směsí byl koloidní roztok nanoprášku o koncentraci $100 \text{ mg}/10 \text{ ml}$. Ten byl tvořen funkčními uhlíkovými nanostrukturami připravenými ve spolupráci s Přírodovědnou fakultou Masarykovy univerzity. Nanočástice byly rozptýleny v organickém rozpouštědle –

n-methylpyrrolidonu. Celkový objem směsi (4 ml) byl rozložen tak, aby homogenně pokryl pět vzorků, a aby nanášená vrstva nebyla příliš silná. Velká tloušťka aktivní vrstvy může způsobit její nízký odpor, což může výrazně snížit odezvu. Detekovaný plyn v tomto případě také nemůže rychle interagovat se strukturou uvnitř vrstvy. Naopak příliš dlouhé vystavení takového senzoru detekovanému plynu způsobí změnu i uvnitř struktury aktivní vrstvy a následná desorpce je až příliš pomalá. V tabulce 1 je uveden seznam vzorků, na kterých byla v rámci této práce prováděna měření.



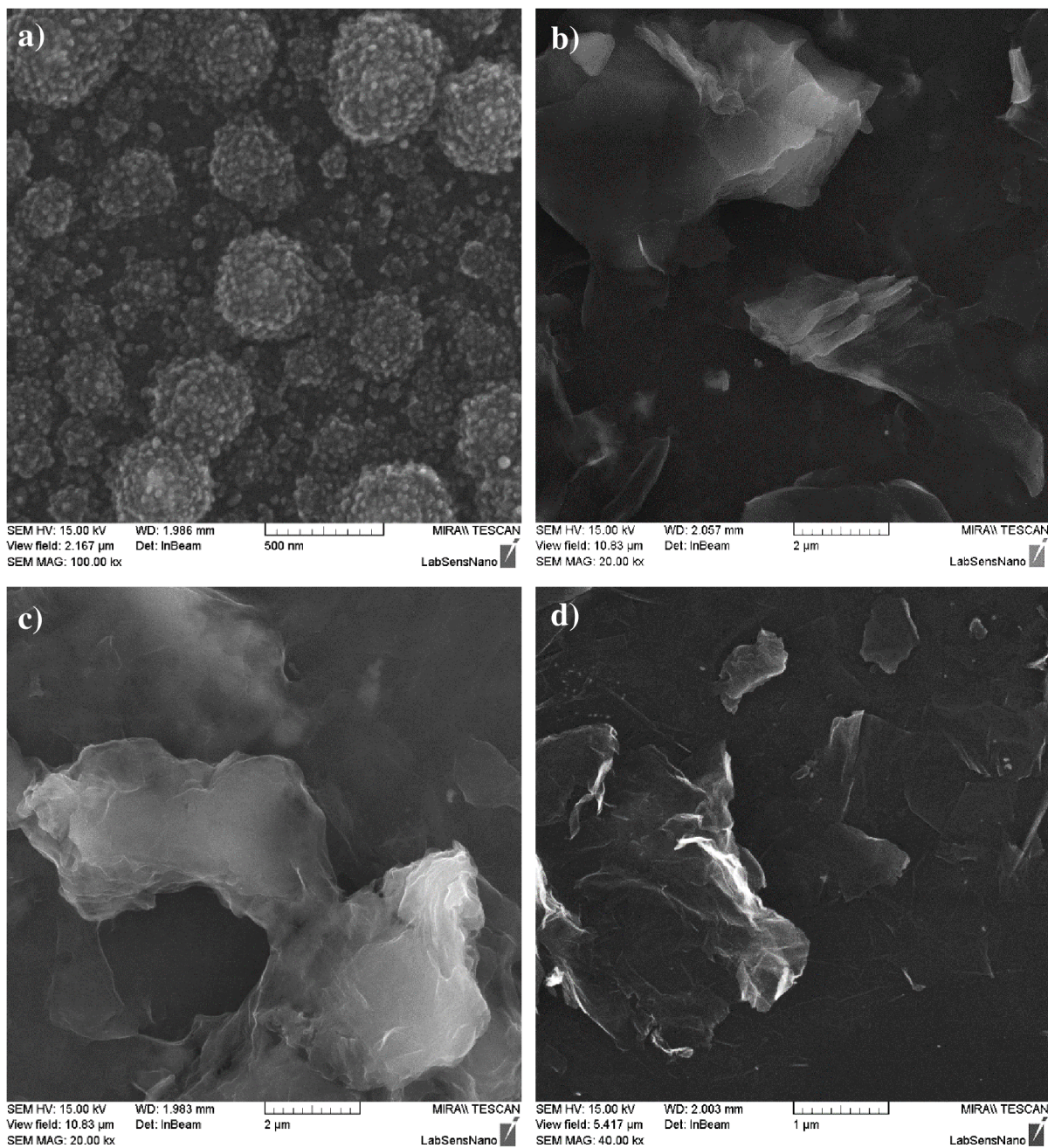
Obrázek 4.2: Detail hotového vzorku.

Tabulka 1: Seznam použitých vzorků.

Označení vzorku	Materiál aktivní vrstvy	Popis
CNT_CVD 261	CNTs	CNTs připraveny PECVD, katalyzátor NP51A, 650 °C – 10 min. žíhání + 40 min. depozice z C ₂ H ₂
GO#1x	Grafenoxid	Připraveno Hummerovou metodou s nadbytkem H ₂ O ₂ , místo vody použit led
GO#3x	Grafenoxid	Připraveno Hummerovou metodou s nedostatkem H ₂ O ₂
GO#4x	Redukovaný grafenoxid	GO redukovaný pomocí žíhání: 350 °C po dobu 55 min

Níže, na obrázku 4.3, následují snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (scanning electron microscope – SEM) povrchu jednotlivých vzorků, které byly v této práci

použity. Přiblížení jednotlivých snímků je odlišné. Vždy bylo voleno tak, aby byly viditelné struktury tvořící aktivní vrstvu.

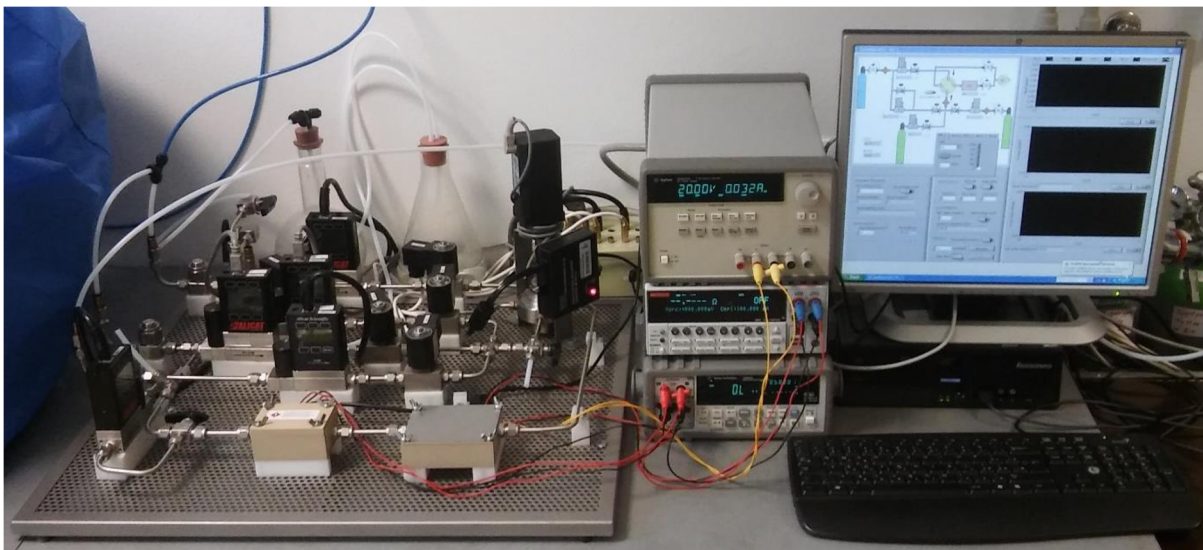


Obrázek 4.3: SEM snímky aktivních vrstev jednotlivých senzorů: CNT_CVD 261 (a), GO#1x (b), GO#3x (c), GO#4x (d)

4.2 Měřicí stanice

Všechna měření uvedená níže v této práci byla provedena na stanici pro měření senzorů plynů (viz obr. 4.4) umístěné v laboratoři výzkumného centra SIX na Ústavu mikroelektroniky. Stanice má možnost přivádět do komory až tři různé plyny současně. Pro účely práce byla vždy

vytvořena směs nosného média a detekovaného plynu v předem určené koncentraci. Jako nosič byl použit tzv. syntetický vzduch – směs dusíku a kyslíku v poměru 80 % ku 20 % (Lindegas,



Obrázek 4.4: Pracoviště stanice pro měření senzorů plynů.

ČR). Na vstup stanice pro detekovaný plyn byl pak zaveden nejprve metan, později pak amoniak. Oba kalibrační plyny byly přiváděny z tlakové láhve o koncentraci 5000 ppm (Lindegas), zbytek tvořil dusík. Tok jednotlivých plynů byl nastavován pomocí hmotnostních průtokoměrů ovládaných PC se softwarem vytvořeným v prostředí LabView. Jednotlivé proudy se pak spojily do jednoho a byly zavedeny do měřicí komory se vzorkem. Vzhledem k tomu, že průtok byl nastavován v počtu centimetrů krychlových za minutu (sccm – standard cubic centimeter per minute) a koncentrace se udává v ppm, bylo nutné hodnoty zobrazované na PC přepočítat podle následujícího vzorce:

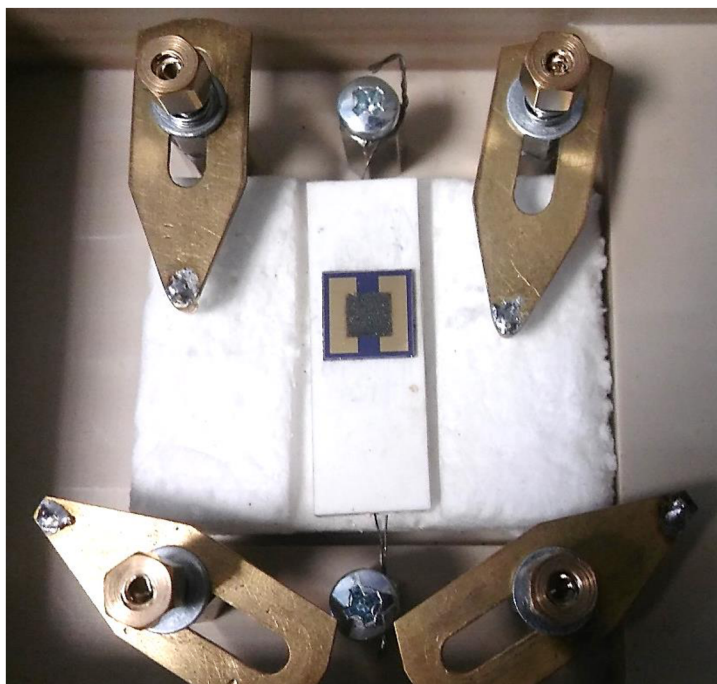
$$Q_V = \frac{c_V * Q_{celk.}}{c_L} [sccm], \quad (1)$$

kde c_V je výsledná koncentrace plynu, c_L koncentrace plynu v tlakové láhvi (obě v ppm), $Q_{celk.}$ je celkový průtok měřicí komorou a Q_V je výsledný průtok nastavený pro daný testovací plyn (oba v sccm). Vstupními hodnotami pro ovládací software stanice jsou v tomto případě $Q_{celk.}$ a Q_V . Po nastavení celkového toku a toku detekovaného plynu dojde automaticky k nastavení hodnoty pro nosné médium. Vzhledem k tomu, že koncentrace NH_3 i CH_4 v tlakových lahvích (tedy c_L) je 5000 ppm, byl celkový tok vždy nastaven na 500 sccm. Po dosazení do rovnice (1) dostaneme zjednodušený vztah:

$$Q_V = \frac{c_V * 500 \text{ sccm}}{5000 \text{ ppm}} = \frac{c_V}{10 \text{ ppm}} [\text{sccm}], \quad (2)$$

na základě kterého byly dosazovány všechny měřené hodnoty. Celkový tok 500 sccm také umožňuje přesnější nastavení nízkých koncentrací a nedochází k výraznému ochlazení vyhřívaných senzorů.

Plynová stanice má celkem dvě měřicí komory zapojené za sebou na jednom společném toku směsi plynů. První z nich je na obrázku 4.5. Je určena na testování nezapouzdřených



Obrázek 4.5: Vnitřní uspořádání měřicí komory.

aktivních vrstev senzoru. Nachází se v ní hroty pro přímé kontaktování vzorku a vyhřívaná podložka, která v případě potřeby umožňuje vyhřát vzorek až na 350 °C. Toto vyhřívání bylo použito při temperování vzorku GO#3d, veškeré detekce však byly provedeny za pokojové teploty. Druhá komora obsahuje komerční plynový detektor na bázi SnO₂ – TGS 882 (Figaro, Jap.). Ten je používán hlavně jako reference pro případ nestandardní odezvy měřeného vzorku. V této komoře se také nachází senzor měřící relativní vlhkost a teplotu proudícího plynu.

4.3 Zpracování dat

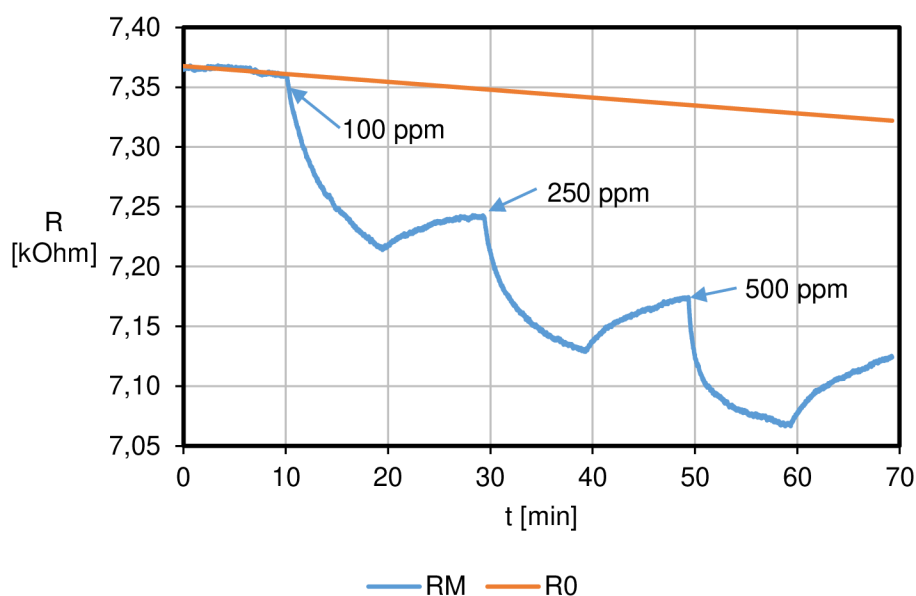
Výstupem každého měření byla křivka odezvy senzoru na daný plyn. Jedná se o hodnotu odporu aktivní vrstvy senzoru jako funkci času (viz obr. 4.6 níže). Tato křivka se skládala z několika intervalů. První část, dlouhá 20 až 60 minut, slouží k ustálení parametrů aktivní vrstvy v prostředí měřicí komory. Během této doby dojde k adaptaci aktivní vrstvy

na syntetický vzduch v systému plynové stanice a (v případě, že je v činnosti vyhřívání) také k vyrovnání teplot topné podložky a vzorku. Následují pak vždy dva 10-timinutové cykly – jeden, během kterého je do toku umělého vzduchu přimíchán detekovaný plyn, a druhý, který slouží pro ustálení a vyčištění vzorku. V dalších cyklech pak dochází k postupnému zvyšování koncentrace detekovaného plynu.

Samotná absolutní odezva není pro určení vlastností vzorku ideální, protože vlastnosti jednotlivých vzorků jsou v čase nezanedbatelně proměnlivé. Z tohoto důvodu se první část odezvy proloží přímkou. Tato přímka tvoří tzv. základní linii – baseline, tedy teoretický průběh odporu aktivní vrstvy, kdyby nedošlo k přimíchání detekovaného plynu do systému. Na jejím základě je následně určena relativní odezva vzorku:

$$S = \frac{R_M - R_0}{R_0} * 100 \%, \quad (3)$$

kde R_0 je hodnota základní linie, R_M změřená hodnota odporu aktivní vrstvy a S relativní změna odporu vůči základní linii. V práci jsou dále všechny vzorky charakterizovány závislostí S na čase. Každý význačný bod této závislosti je pak označen příslušnou koncentrací detekovaného plynu.



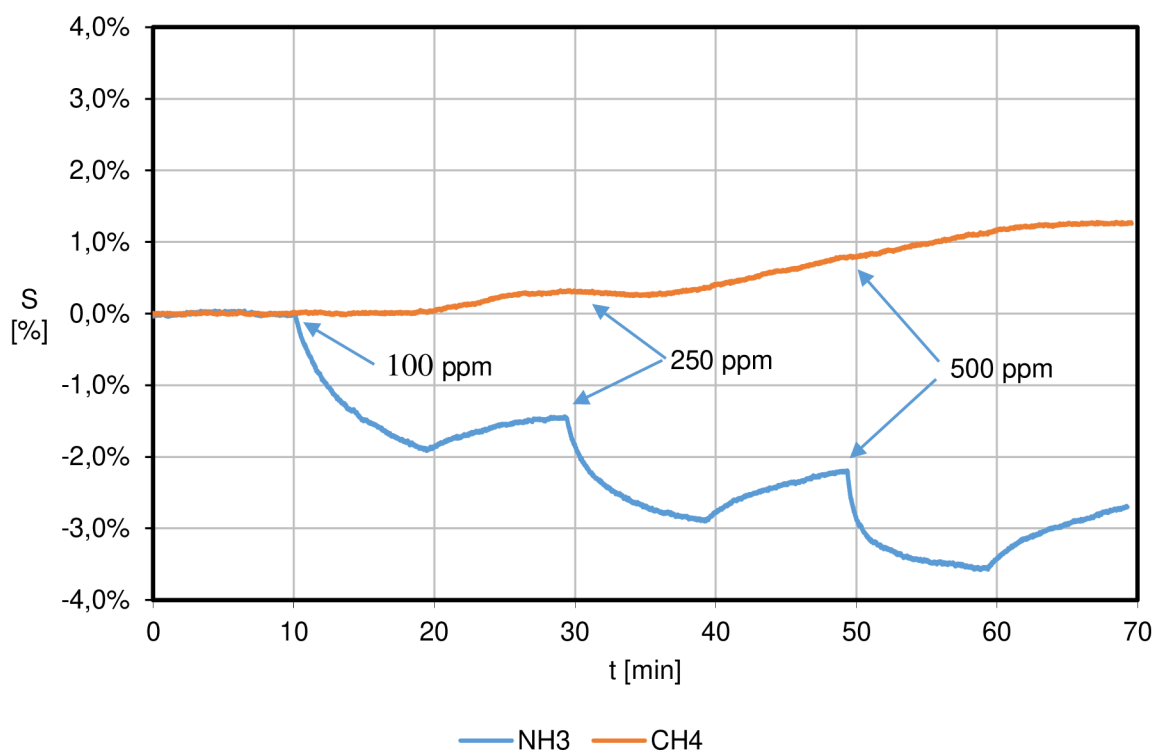
Obrázek 4.6: Absolutní odezva vzorku GO#4d na přídatky amoniaku s vyznačenou základní linií.

4.4 Charakterizace senzorů

V této podkapitole jsou popsány provedené experimenty a jejich výsledky. Sběr dat probíhal v několika krocích. V tom prvním bylo provedeno srovnání odezev na různé detekované plyny. Na základě tohoto kroku byl zvolen plyn, který byl používán pro všechny další experimenty. Další krok byl zaměřen na vliv žihání na odezvu senzorů. Nakonec proběhlo srovnání citlivosti různých druhů senzorů.

4.4.1 Volba detekovaného plynu

V první fázi měření bylo nutné zvolit detekovaný plyn. Z plynů dostupných v podmínkách školní laboratoře byl pro první experiment vybrán amoniak a metan. Jedná se o plyny, jejichž



Obrázek 4.7: Srovnání relativní odezvy GO4d na NH₃ a CH₄.

přítomnost je v praxi nutno detekovat velmi často – jsou to vedlejší produkty řady reakcí využívaných v průmyslové výrobě, mohou se také vyskytovat volně v přírodě poblíž ložisek nerostného bohatství. Proto jsou tyto plyny využívány vědeckými týmy z celého světa při určování vlastností jejich konceptů plynových senzorů a je tedy možné s nimi porovnat získané výsledky.

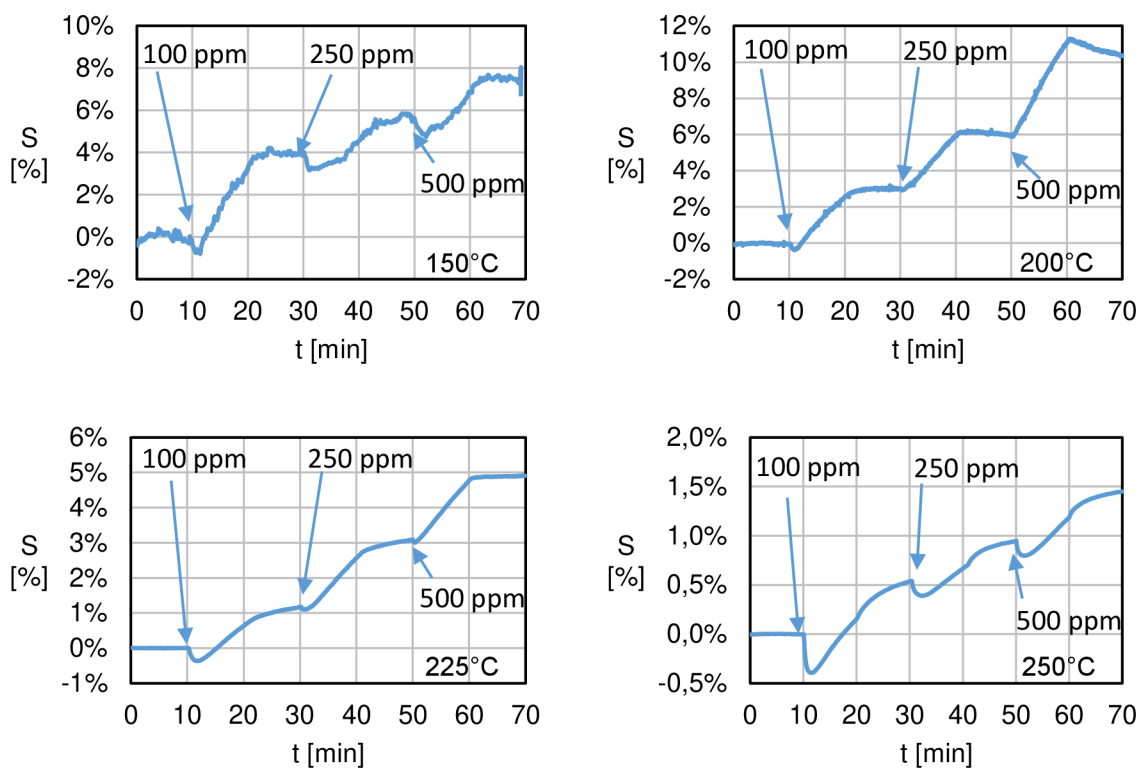
Pro toto měření byl použit vzorek senzoru na bázi GO označený 4d. Pro každý plyn byla naměřena 1 řada hodnot pro koncentrace 100, 250 a 500 ppm. Mezi měřeními jednotlivých

plynů byl vzorek ponechán několik dnů v klidu, aby došlo k uvolnění všech molekul plynu z detekční struktury.

Z obrázku 4.7 je patrné, že při vystavování vzorku zvyšující se koncentraci amoniaku je možné pozorovat změnu vodivosti aktivní vrstvy, která pro 500 ppm NH_3 činí 3,6%. Oproti tomu při zavedení metanu není možné pozorovat pravidelné změny parametrů senzoru. Změna odporu senzoru je pro nejvyšší koncentraci třetinová – 1,2 %. Až třikrát silnější odezvu GO senzorů udává také literatura [24]. Na základě těchto dat byl nadále používán pouze amoniak.

4.4.2 Vliv žíhání na odezvu

Předmětem dalších zkoumání byl vliv annealingu aktivní vrstvy na odezvu senzoru. U vzorků na bázi GO dochází totiž během tohoto procesu k redukci. Zvyšuje se tedy poměr uhlíku a kyslíku v atomové struktuře, která se pak více a více blíží svými vlastnostmi k mřížce kovové (viz kap. 3.1). Experiment probíhal na vzorku GO#3d. Vzorek byl po dobu pěti minut vyhříván na teplotu 150 – 250 °C za stálého proudění umělého vzduchu (500 sccm). Po odstavení vyhřívání došlo k ustálení odporu aktivní vrstvy na pokojové teplotě, stále v proudě umělého vzduchu. Následně proběhly tři měřicí cykly s amoniakem o koncentracích 100, 250 a 500 ppm. Tato měření byla provedena pro předehřev na 150 °C, 200 °C, 225 °C a 250 °C (viz obr. 4.8).



Obrázek 4.8: Odezva vzorku GO#3d na amoniak po žíhání.

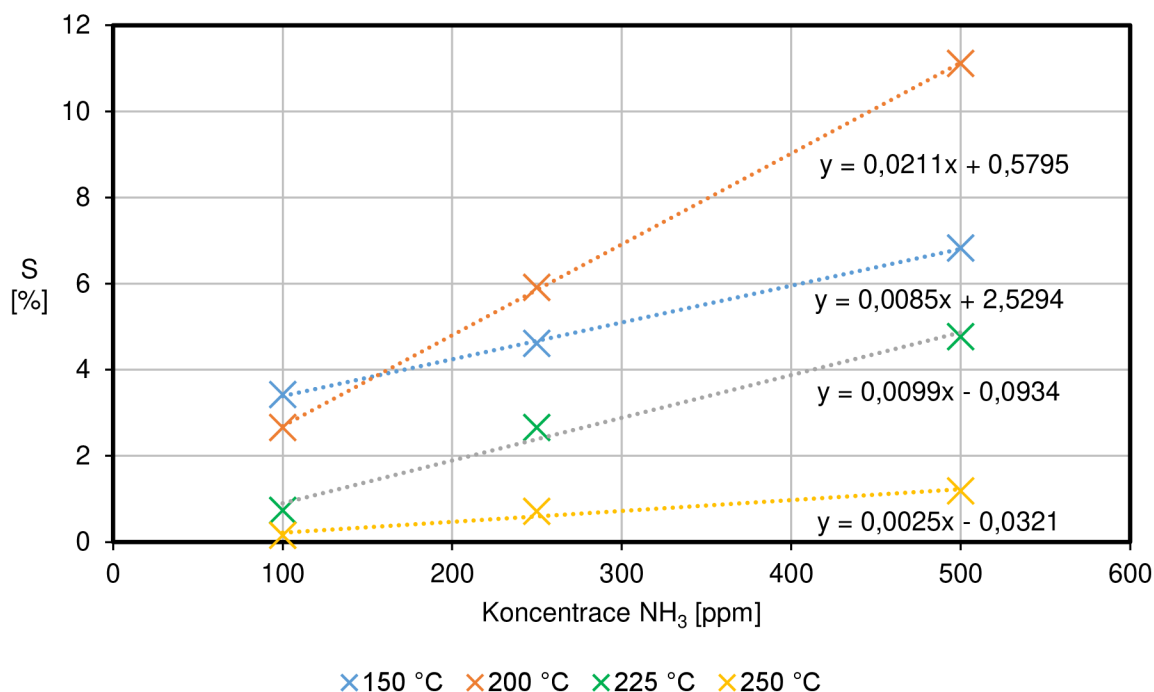
Na obrázku 4.7 jsou postupně vykresleny všechny získané odezvy. Průběh pro 150°C bylo nutné zbavit častých nežádoucích peaků pomocí funkce smoothing v programu Origin. Přesto je patrné, že vzorek vykazoval silný šum. Ten s rostoucí teplotou vymizel.

Důležitý parametr aktivní vrstvy je její citlivost. Citlivostí se rozumí sklon závislosti relativní změny odporu senzoru na koncentraci detekovaného plynu. Data použitá pro určení citlivosti jsou uvedena v tabulce 2.

Tabulka 2: Odezva vzorku GO#3d po temperování.

Koncentrace [ppm]	S (150°C) [%]	S (200°C) [%]	S (225°C) [%]	S (250°C) [%]
100	3,421	2,654	0,730	0,150
250	4,608	5,913	2,655	0,707
500	6,826	11,11	4,764	1,183

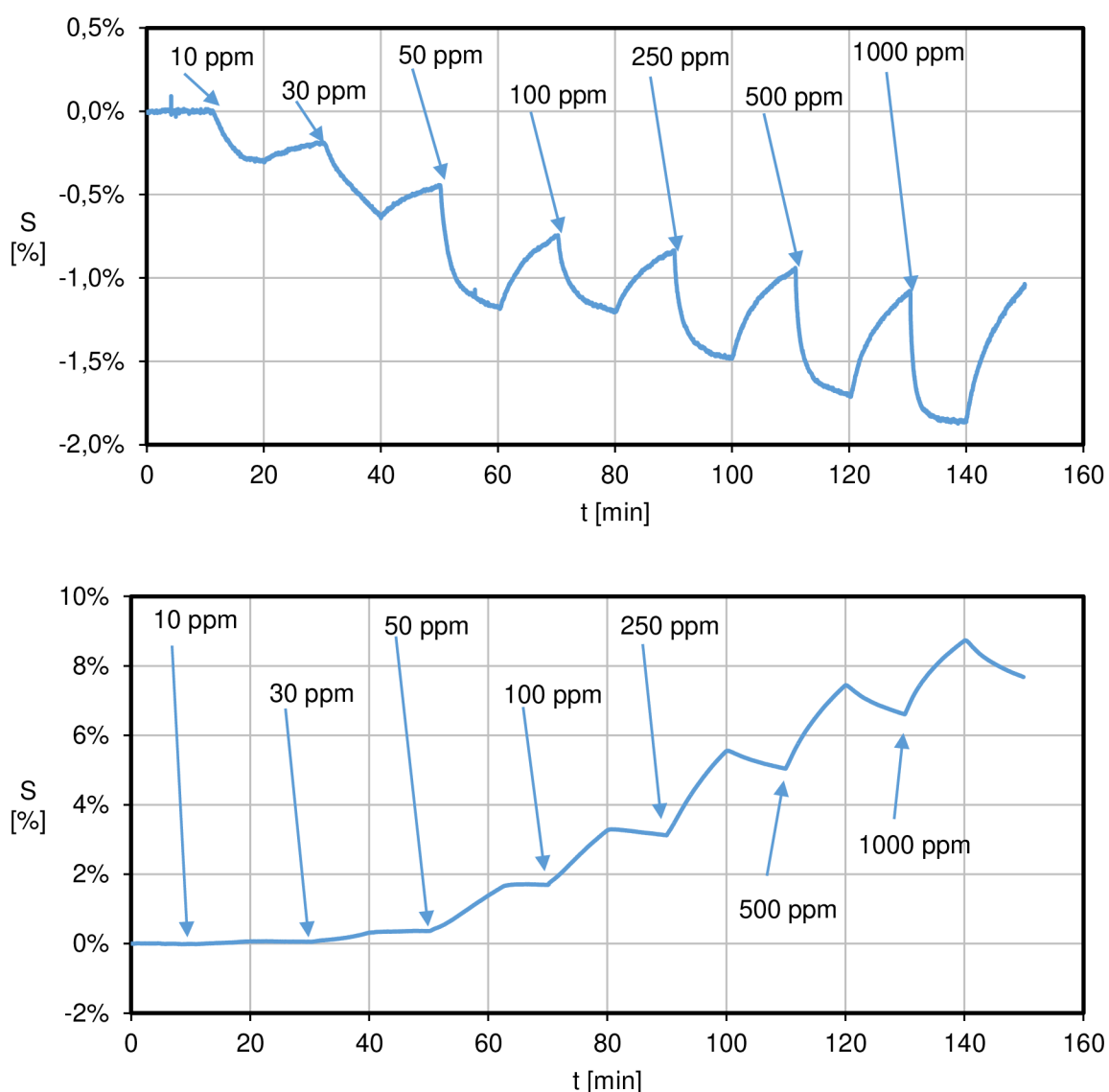
Tytéž hodnoty jsou vyneseny graficky na obrázku 4.9. V ideálním případě by závislost relativní změny odporu na koncentraci měla být lineární. Pro měření provedené po předehřevu na 150°C však toto tvrzení zjevně neplatí. Ze srovnání zbylých tří průběhů vyplývá, že nejvyšší citlivosti bylo dosaženo po ohřátí senzoru na teplotu 200 °C.



Obrázek 4.9: Srovnání kalibračních křivek vzorku GO#3d po žhání

4.4.3 Srovnání citlivosti CNT a GO senzorů

Pro toto měření byly použity vzorky CNT_CVD 261 s aktivní vrstvou na bázi uhlíkových nanotrubic a GO#1c tvořený grafenoxidem. Pro přesnější určení citlivosti byla řada koncentrací rozšířena o další hodnoty. Amoniak byl přidáván tak, že dosažené hodnoty byly 10 ppm, 30 ppm (zaokrouhlo z 25 ppm, protože vstup stanice nepodporuje zadávání průtoku na desetiny sccm), 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm a 1000 ppm. Odezva senzoru CNT_CVD 261 byla velmi zatížená šumem a základní odezva byla proměnlivá, data tedy nebylo možné použít. Na základě zkušeností z předchozího měření byl tento vzorek temperován na 200°C po dobu pěti minut a následně změřena odezva na výše uvedené seznam koncentrací amoniaku. Výsledkem byla čistá a stabilní odezva, viz obrázek 4.10:

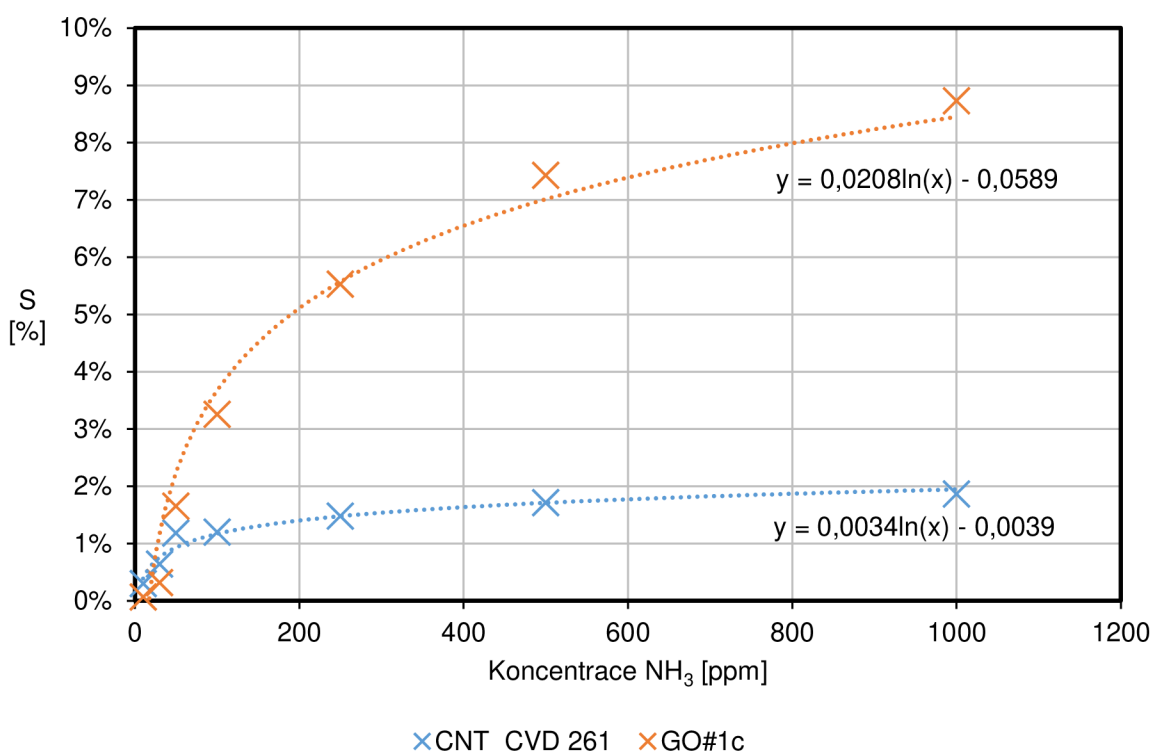


Obrázek 4.10: Odezvy senzorů CNT_CVD 261 (nahore) a GO#1c (dole)

Pro účely srovnání byly hodnoty S (CNT_CVD 261) převedeny na kladná čísla. Velikost změny totiž v tomto případě hraje výraznější roli než její směr. Ze získaných hodnot je zřejmé, že i přes žihání vzorku na bázi CNT dochází při stejné koncentraci NH₃ v grafenoxidovém senzoru k více jak čtyřikrát vyšší změně odporu. Průběh odezvy obou vzorků v tomto případě není lineární, jako tomu bylo u temperovaného GO#3d, ale logaritmický (viz obr 4.11). Další důležitý poznatek z tohoto měření je fakt, že pro vysoké koncentrace (nad 500 ppm) je již senzor tvořený uhlíkovými nanotrubicemi téměř přesycený. Rozdíl mezi S[500 ppm] a S[1000 ppm] je v řádu promile. Pro GO senzor je však rozdíl o jeden řád větší.

Tabulka 3: Odezva vzorků CNT_CVD 261 a GO#1c.

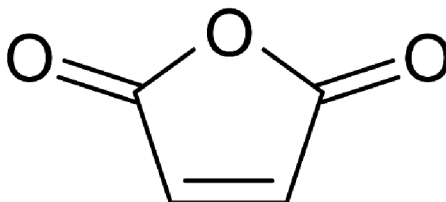
Koncentrace NH ₃ [ppm]	S (CNT_CVD 261) [%]	S (GO#1c) [%]
10	0,300	0,067
30	0,641	0,319
50	1,183	1,651
100	1,203	3,257
250	1,482	5,532
500	1,712	7,431
1000	1,864	8,732



Obrázek 4.11: Srovnání kalibračních křivek CNT_CVD 261 a GO#1c.

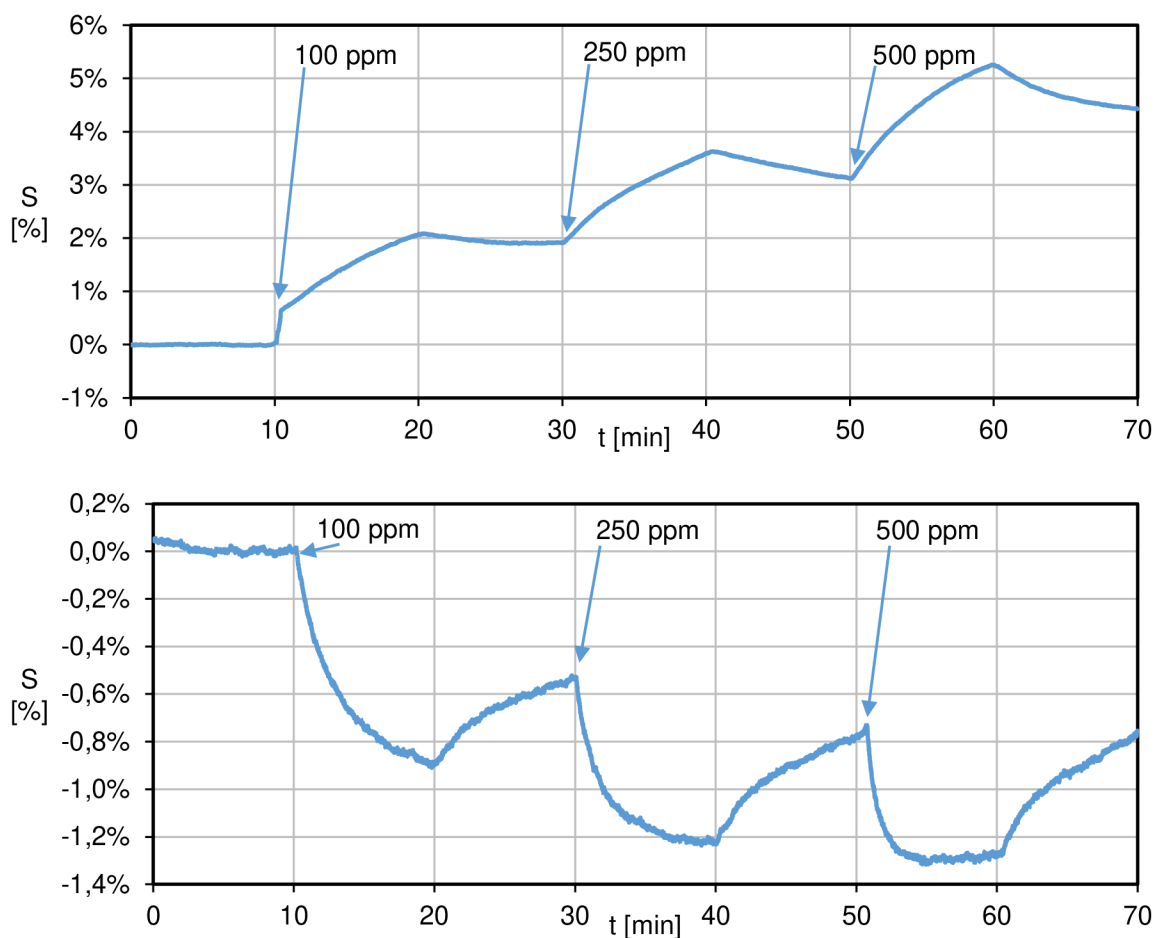
4.4.4 Modifikace aktivní vrstvy

Poslední experiment měl za cíl zjistit vlastnosti senzorů, které byly po nastříkání dále upraveny. První vzorek, GO#1b, měl svou strukturu posílenou epoxidem. Ten má vliv hlavně na mechanické vlastnosti aktivní vrstvy. Dochází k jejímu zpevnění [27]. Vzorek GO#4a byl modifikován anhydridem kyseliny maleinové (MA), jehož struktura je na obrázku 4.12 níže.



Obrázek 4.12: Struktura anhydridu kyseliny maleinové [26].

Maleinanhydridem se grafenoxidové struktury upravují především proto, že jejich spojením vznikne vrstva, která má výrazně lepší teplotní stabilitu a je méně hořlavá [25]. Odezvy obou modifikovaných senzorů na amoniak jsou na obrázku 4.13:

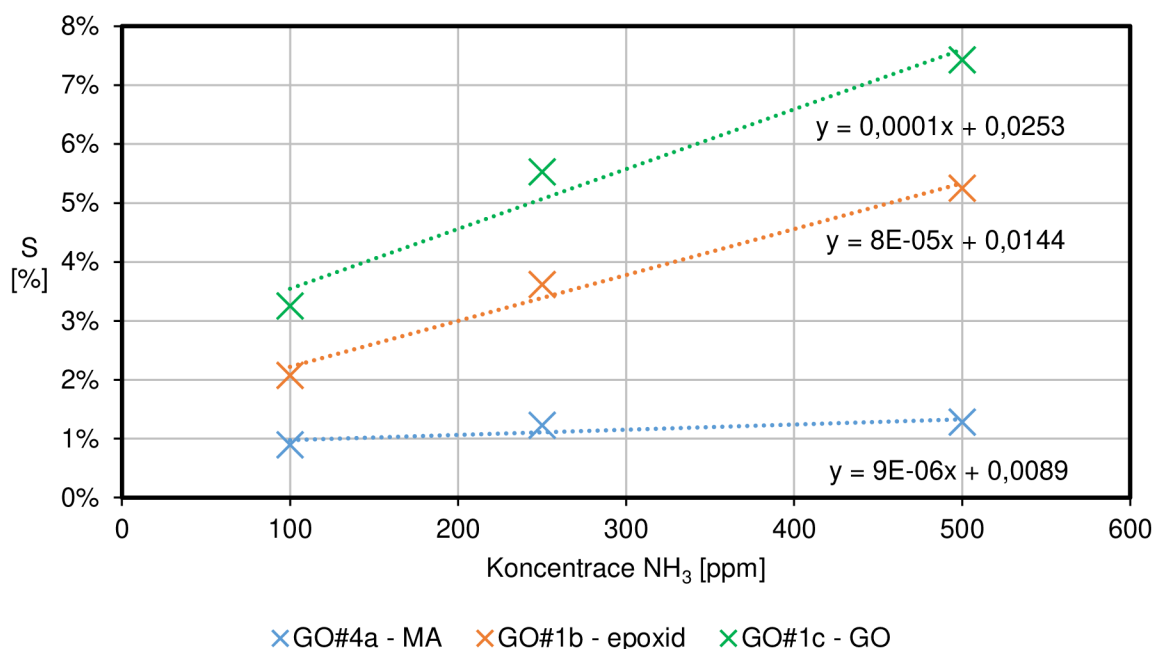


Obrázek 4.13: Odezvy modifikovaných senzorů: GO#1b (nahore) a GO#4a (dole)

Tabulka 4: Odezva modifikovaných senzorů

Koncentrace NH ₃ [ppm]	S (GO#1b – epoxid) [%]	S (GO#4a – MA) [%]	S (GO#1c – GO) [%]
100	2,075	0,899	3,257
250	3,619	1,232	5,532
500	5,250	1,285	7,431

Pro srovnání modifikovaných vzorků s neupravovaným GO senzorem byla použita data pro GO#1c z předchozího měření. Vrstva, jež byla modifikována maleinanhydridem, je již téměř saturována. Citlivost epoxidového vzorku byla zjištěna o řád vyšší než MA a zároveň srovnatelně s citlivostí čistého GO. Jejich grafické srovnání je na obr. 4.14. Vliv modifikací na další parametry vzorků, jako je teplotní a mechanická odolnost, by měl být předmětem dalšího zkoumání.



Obrázek 4.14: Citlivosti modifikovaných senzorů.

5 Závěr

Jedním z cílů práce bylo seznámit se se základy problematiky detekce plynů a uhlíkových struktur, které se pro tento účel používají. První kapitola této studie se zabývá nejčastěji se vyskytujícími konstrukcemi plynových detektorů a jejich využitím. Ve druhé kapitole následuje rozbor uhlíkových nanostruktur, jmenovitě nanotrubic a grafenoxidů, kterými je možné přítomnost plynů zjišťovat.

Hlavním bodem zadání bakalářské práce bylo realizovat senzor na bázi CNT resp. GO, zjistit jeho parametry a navrhnout a realizovat případné modifikace. U vzorků byla sledována jejich odezva na CH_4 a NH_3 , změna detekčních schopností s rostoucí teplotou a vliv modifikací aktivní vrstvy na její parametry. Vzorky byly připraveny stříkáním směsí s obsahem CNTs a GO na křemíkový substrát při teplotě substrátu 80°C .

Při volbě detekovaného plynu bylo provedeno několik experimentů s odezvou GO vzorku na metan a amoniak. Z výsledků jasně vyplývá, že tento druh senzoru není pro detekování CH_4 velmi vhodný, protože jeho odezva byla příliš slabá. Při srovnání dosažených hodnot je patrné, že CNT senzor je o řád citlivější na přítomnost amoniaku.

V dalším kroku byl zkoumán vliv žihání aktivní vrstvy na její schopnost detekce. Konkrétně se jednalo o vzorek GO#3d. Ten byl měřen pro celkem čtyři různé teploty předžihání: 150°C , 200°C , 225°C a 250°C . Vzorek byl vždy temperován na dané teplotě po dobu pěti minut a po ochlazení na pokojovou teplotu bylo provedeno měření. Z měření vyplynulo, že vyžihané vzorky mají odezvu téměř nezátíženou šumem. Pro teploty nad 200°C pak byl pozorován výrazný pokles citlivosti.

Následovalo detailní srovnání citlivosti senzorů na bázi CNT a GO. Z výsledků lze vyčíst, že GO senzory jsou v koncentracích nad 50 ppm výrazně citlivější. Aktivní vrstva tvořená SWCNTs byla již od 200 ppm téměř nasycena a nevykazovala pozorovatelný posun relativní změny vodivosti. Pro nízké koncentrace však GO vzorek vykazuje změny vodivosti mimo logaritmickou závislost. CNT senzor tedy může detekovat nízké koncentrace NH_3 spolehlivěji.

Náplní posledního experimentu bylo zjistit vlastnosti modifikovaných aktivních vrstev. Při měření modifikovaných vzorků bylo zjištěno, že obě úpravy mají viditelný vliv na citlivost. Nejvýrazněji se projevil vzorek modifikovaný pomocí Maleinanhydridu, který snížil citlivost senzoru o více než jeden řád. Ke snížení odezvy také došlo při modifikaci epoxidem, jednalo se však pouze o pokles kolem dvaceti procent oproti odezvě nemodifikovaného vzorku.

V posledním bodě zadání bylo úkolem srovnání dosažených výsledků s dostupnou literaturou. Z volně přístupných zdrojů byly vybrány práce zabývající se problematikou detekce amoniaku pomocí chemirezistivních senzorů na bázi uhlíkových nanomateriálů.

Nejprve budou porovnány senzory na bázi uhlíkových nanotrubic. V podkapitole 4.4.3 byla zjištěna odezva vzorku CNT_CVD 261 na amoniak. Pro koncentrace od 10 do 1000 ppm rostla odezva logaritmicky a pohybovala se v řádu jednotek procent. Senzory na bázi TFPMPc/MWCNT hybridů realizované v [28], které obsahují navíc ještě makromolekuly s centrálním kovovým atomem, dosahují pro stejné koncentrace o řád vyšší odezvy. Z uvedených výsledků je patrné, že dopování uhlíkových trubic atomy kovu výrazně zvyšuje jejich detekční schopnosti.

Z v práci realizovaných senzorů na bázi grafenoxidu byl vybrán jako zástupce GO#3d, který byl měřen v 4.4.2. Jedná se o vzorek, který byl pomocí žihání redukován. Ze získaných dat byla jako nejvhodnější zvolena odezva po částečné redukci vyžiháním na 200 °C. Vzorek totiž dosahuje nejsilnější změny odporu, konkrétně 11% pro 500 ppm amoniaku. V práci [29] byl připraven grafenoxid, který byl redukován pomocí chlorovodíku a dosahovala změna vodivosti aktivní vrstvy pro 50 ppm až 50% původní hodnoty. Z toho lze usoudit, že chemická redukce grafenoxidových senzorů posiluje velmi výrazně jejich odezvu.

V obou případech je nutné vzít v potaz jeden zásadní rozdíl v měřicí metodě. Všechna měření v této bakalářské práci byla prováděna v desetiminutových intervalech. Výše uvedených výsledků z volně dostupných odborných prací bylo dosaženo po mnohem delších expozicích zkoumaného senzoru amoniaku.

I přes nepříznivé srovnání s dostupnými daty je možné použít vzorky plynových senzorů popsané v této bakalářské práci ke spolehlivé detekci vyšších koncentrací amoniaku. Pro zvýšení jejich citlivosti je nutné se i nadále zabývat vlivem dostupných modifikací a metod přípravy.

Literatura:

- [1] Honeywell Gas Book. *Honeywell Analytics* [online]. 2013. [cit. 2015-12-16]. PDF dostupné z: http://www.honeywellanalytics.com/~media/honeywell-analytics/documents/english/11296_gas-book_v5_0413_lr_en.pdf?la=en
- [2] Introduction to Gas Detection. *Equipco* [online]. 2015. [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: <http://www.equipcoservices.com/support/tutorials/introduction-to-gas-detection/>
- [3] Schadsstoffsensoren. *City Technology* [online]. 2015. [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: <https://www.de.citytech.com/technology/toxic-sensors.asp>
- [4] ABRAHAM, Jose K, Biju PHILIP, Ashwin WITCHURCH, Vijay K VARADAN a Channa REDDY. A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor. *Smart Materials and Structures* [online]. 2004, **13**(5): 1045-1049 [cit. 2015-12-16]. DOI: 10.1088/0964-1726/13/5/010. ISSN 0964-1726. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0964-1726/13/i=5/a=010?key=crossref.ae27c121ae7f624a909227f0cc93711a>
- [5] WANG, Danling L., Antao T. CHEN, Qifeng F. ZHANG a Guozhong Z. CAO. Room-Temperature Chemiresistive Effect of TiO₂ Nanowires to Nitroaromatic and Nitroamine Explosives. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2011, **11**(6), 1352-1358 [cit. 2016-05-30]. DOI: 10.1109/JSEN.2010.2089618. ISSN 1530-437x. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5609180>
- [6] Uhlík, chemický prvek C, popis a vlastnosti. *Prvky* [online]. 2015. [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/6.html>
- [7] Vedení proudu v pevných látkách. *Http://physics.mff.cuni.cz* [online]. [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/elmag/7_3
- [8] Diamond-graph.jpg. *UCSB Science Line* [online]. University of California: UCSB, 2015 [cit. 2016-05-30]. Dostupné z: <http://www.scienceline.ucsb.edu/images/diamond-graph.jpg>
- [9] Krystalická mřížka diamantu. *Http://zpv-ekologie.webnode.cz* [online]. 2010. [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: <http://zpv-ekologie.webnode.cz/album/fotogalerie-kamenny-svet/diamant-jpg/>

- [10] Grafit, C. *Přehled minerálů* [online]. 2008. [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/grafit>
- [11] *Carbon Nanotube Science Synthesis, Properties and Applications*. Leiden: Cambridge University Press, 2009. ISBN 9780511516917.
- [12] ZÍTKA, Ondřej (ed.). *Moderní nanotechnologie na počátku 21. století: kolekce učebních textů projektu OPVK NANOTEAM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2013. ISBN 978-80-214-4802-5.
- [13] Chris Morgan. Gas sensing with carbon nanotube networks. Molecular and Materials Physics Group Department of Physics Queen Mary, University of London.
- [14] GORE a Anup SANE. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* [online]. InTech, 2011 [cit. 2015-12-16]. DOI: 10.5772/21012. ISBN 978-953-307-497-9. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/flame-synthesis-of-carbon-nanotubes>
- [15] MIAO, Congqin, Churan ZHENG, Owen LIANG a Ya-Hong XIE. Chemical Vapor Deposition of Graphene. *Physics and Applications of Graphene - Experiments* [online]. InTech, 2011 [cit. 2015-12-16]. DOI: 10.5772/15543. ISBN 978-953-307-217-3. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/chemical-vapor-deposition-of-graphene>
- [16] CAGLAR Burak. Production of Carbon Nanotubes by PECVD and their Applications to Supercapacitors. *Ub.edu* [online]. Barcelona, Spain, 2010 [cit. 2015-12-16]. PDF dostupné z: <http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/11122/1/5NanostructuredMaterials-Caglar-Burak.pdf>
- [17] KUMAR, Mukul. Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* [online]. InTech, 2011 [cit. 2015-12-16]. DOI: 10.5772/19331. ISBN 978-953-307-497-9. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/carbon-nanotube-synthesis-and-growth-mechanism>
- [18] Grafene Oxide. *Geraphenea* [online]. Španělsko [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: <http://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide#.VnE0e-JHZ5f>

- [19] XU, Quan, Hong XU, Jiarui CHEN, Yunzu LV, Chenbo DONG a Theruvakkattil Sreenivasan SREEPRASAD. Graphene and graphene oxide: advanced membranes for gas separation and water purification. *Inorg. Chem. Front* [online]. 2015, **2**(5): 417-424 [cit. 2015-12-16]. DOI: 10.1039/C4QI00230J. ISSN 2052-1553. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4QI00230J>
- [20] NOVOSELOV, K S a A H CASTRO NETO. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta* [online]. 2012, **T146**: 014006- [cit. 2015-12-16]. DOI: 10.1088/0031-8949/2012/T146/014006. ISSN 0031-8949. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1402-4896/2012/i=T146/a=014006?key=crossref.84bbbf9f6d839a96174e0e51ce44ee74>
- [21] MCALLISTER, Michael J., Je-Luen LI, Douglas H. ADAMSON, Hannes C. SCHNIEPP, Ahmed A. ABDALA, Jun LIU, Margarita HERRERA-ALONSO, David L. MILIUS, Roberto CAR, et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*. 2007, **19**(18): 4396-4404. DOI: 10.1021/cm0630800. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0630800>
- [22] CIESIELSKI, Artur a Paolo SAMORÌ. Grapheneviasonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2014, **43**(1): 381-398 [cit. 2015-12-16]. DOI: 10.1039/C3CS60217F. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60217F>
- [23] Reduced Graphene Oxide. *Graphenea* [online]. Španělsko [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: http://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide#.VnF_7eJHZ5c
- [24] HUANG, Xiaolu, Nantao HU, Liling ZHANG, Liangming WEI, Hao WEI a Yafei ZHANG. The NH₃ sensing properties of gas sensors based on aniline reduced graphene oxide. *Synthetic Metals* [online]. 2013, 185-186, 25-30 [cit. 2016-05-30]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.09.034. ISSN 03796779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677913004827>
- [25] SONG, Na, Jingwen YANG, Peng DING, Shengfu TANG, Yimin LIU a Liyi SHI. Effect of Covalent-Functionalized Graphene Oxide with Polymer and Reactive Compatibilization on Thermal Properties of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene. *Industrial*. 2014, **53**(51), 19951-19960. DOI: 10.1021/ie5031985. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie5031985>

- [26] Maleic_anhydride_structure.svg. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-05-30]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/34/Maleic_anhydride_structure.svg/1280px-Maleic_anhydride_structure.svg.png
- [27] HUSSEIN, Abdelrahman, Sourav SARKAR, Dongkwon OH, Kwangju LEE a Byungki KIM. Epoxy/ p -phenylenediamine functionalized graphene oxide composites and evaluation of their fracture toughness and tensile properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2016, , - [cit. 2016-05-30]. DOI: 10.1002/app.43821. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.43821>
- [28] LIANG, Xiuhua, Zhimin CHEN, Hao WU, Liangxiao GUO, Chunying HE, Bin WANG a Yiqun WU. Enhanced NH₃-sensing behavior of 2,9,16,23-tetrakis(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy) metal(II) phthalocyanine/multi-walled carbon nanotube hybrids: An investigation of the effects of central metals. *Carbon* [online]. 2014, 80, 268-278 [cit. 2016-05-30]. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.065. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622314008057>
- [29] HUANG, Xiaolu, Nantao HU, Liling ZHANG, Liangming WEI, Hao WEI a Yafei ZHANG. The NH₃ sensing properties of gas sensors based on aniline reduced graphene oxide. *Synthetic Metals* [online]. 2013, 185-186, 25-30 [cit. 2016-05-30]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.09.034. ISSN 03796779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677913004827>

Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Vliv použití dvou referencí v otevřeném optickém senzoru [1].	7
Obrázek 1.2: Elektro-katalytický detektor se dvěma články [2].	8
Obrázek 1.3: Sběr dat na papírovou pásku [1].	9
Obrázek 1.4: Uspořádání elektrochemického detektoru [3].	10
Obrázek 1.5: Mechanismus zachycení molekul plynu v aktivní vrstvě detektoru [4].	10
Obrázek 2.1: Srovnání krystalu diamantu (vlevo) a grafitu (vpravo) [8].	11
Obrázek 2.2: Možnosti zavinutí uhlíkových nanotrubic. [12].	12
Obrázek 2.3: Metoda obloukového výboje pro přípravu CNTs. [14].	13
Obrázek 2.4: Metoda laserové ablace pro výrobu CNTs [14].	14
Obrázek 2.5: Reaktor pro chemickou depozice z plynné fáze. [14].	14
Obrázek 2.6: Hrotový (nahore) základnový (dole) růst CNTs [16].	15
Obrázek 3.1: Mechanická exfoliace GO pomocí pásky [20].	17
Obrázek 3.2: CVD technologie pro přípravu GO [20].	18
Obrázek 4.1: Šablona a stříkáč použité pro tvorbu aktivní vrstvy.	19
Obrázek 4.2: Detail hotového vzorku.	20
Obrázek 4.3: SEM snímky aktivních vrstev jednotlivých senzorů: CNT_CVD 261 (a), GO#1x (b), GO#3x (c), GO#4x (d)	21
Obrázek 4.4: Pracoviště stanice pro měření senzorů plynů.	22
Obrázek 4.5: Vnitřní uspořádání měřicí komory.	23
Obrázek 4.6: Absolutní odezva vzorku GO#4d na přídavky amoniaku s vyznačenou základní linií.	24
Obrázek 4.7: Srovnání relativní odezvy GO4d na NH ₃ a CH ₄ .	25
Obrázek 4.8: Odezva vzorku GO#3d na amoniak po žihání.	26
Obrázek 4.9: Srovnání kalibračních křivek vzorku GO#3d po žihání.	27
Obrázek 4.10: Odezvy senzorů CNT_CVD 261 (nahore) a GO#1c (dole)	28
Obrázek 4.11: Srovnání kalibračních křivek CNT_CVD 261 a GO#1c.	29
Obrázek 4.12: Struktura anhydridu kyseliny maleinové [26].	30
Obrázek 4.13: Odezvy modifikovaných senzorů: GO#1b (nahore) a GO#4a (dole) ...	30
Obrázek 4.14: Citlivosti modifikovaných senzorů.	31

Seznam rovnic

Rovnice č. 1: Obecný průtok měřeného plynu	22
Rovnice č. 2: Zjednodušený průtok měřeného plynu	23
Rovnice č. 3: Relativní změna odporu aktivní vrstvy	24

Seznam tabulek

Tabulka 1: Seznam použitých vzorků.....	20
Tabulka 2: Odezva vzorku GO#3d po temperování.	27
Tabulka 3: Odezva vzorků CNT_CVD 261 a GO#1c.	29
Tabulka 4: Odezva modifikovaných senzorů	31

Seznam zkratk a symbolů

CH ₄	Metan
NH ₃	Amoniak
HCl	Chlorovodík
PH ₃	Fosfan
Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
ThO ₂	Oxid thoričitý
TiO ₂	Oxid titaničitý
SiO ₂	Oxid křemičitý
SnO ₂	Oxid cíničitý
PMMA	Polymethylmetakrylát
MA.....	Maleinanhidrid
CNT	Uhlíková nanotrubička (MWCNT – vícečetná, SWCNT – jednočetná)
GO	Grafenoxid
CVD.....	Chemická depozice z plynné fáze
SEM.....	Rastrovací elektronový mikroskop
PID.....	Photo ionisation detector – detektor založený na principu ionizace vysokoenergetických fotonů