



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

CHEMOREZISTIVNÍ SENZOR PLYNŮ

CHEMOREZISTIVE GAS SENSOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Venkrbec

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Prášek, Ph.D.

BRNO 2017



Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Mikroelektronika**
Ústav mikroelektroniky

Student: Bc. Lukáš Venkrbec

ID: 146127

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Chemorezistivní senzor plynů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou detekce plynů. Blíže prostudujte chemorezistivní senzory plynů, jejich princip, konstrukci a metodiku pro testování. Zaměřte se na senzory s aktivní vrstvou tvořenou pomocí polovodivých oxidů kovů a uhlíkových částic. Na základě získaných znalostí realizujte vodivostní senzory plynů s aktivní vrstvou tvořenou zvolenými materiály a proměřte jejich citlivost na vybrané plyny. 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: 6.2.2017

Termín odevzdání: 25.5.2017

Vedoucí práce: Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Lukáš Fucik, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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 problematikou detekce plynů. Teoretická část je věnována principům a konstrukci chemických senzorů plynů, zejména pak chemorezistivních senzorů plynů, a to hlavně s aktivní vrstvou tvořenou polovodivými oxidy kovů a uhlíkovými nanočásticemi. Ve své druhé polovině se věnuje uhlíkovým nanostrukturám, jejich vlastnostem a metodice přípravy. V experimentální části je řešen typ nosné struktury, příprava aktivní vrstvy a způsob jejího nanášení či princip detekce. V části výsledky a diskuze je práce zaměřena podrobné zpracování výsledků a vyhodnocení odezvy na amoniak, vlivu uvedených modifikací a postupů. Získané výsledky jsou v závěru porovnány jak mezi sebou, tak s příslušnou odbornou literaturou.

KLÍČOVÁ SLOVA

Senzor plynů, uhlíkové nanotrubičky, grafit, grafen, SnO₂, amoniak

ABSTRACT

This thesis deals with the detection of gases. Based on the research, the theoretical part is devoted to the principles and construction of chemical gas sensors, especially the chemoresistive gas sensors, mainly with the active layer consisting of metal oxides and carbon nanotubes. In the second half of the theoretical part the carbon nanostructures, their properties and the methodology of preparation are reviewed. The experimental part deals with the type of support structure, preparation of the active layer and the method of its deposition and the principle of detection. In the results and discussion, the thesis focuses on the detailed processing of the results and the evaluation of the response ammonia, the impact of the modifications and procedures. In the end, the results obtained are compared, both with each other and with the relevant literature.

KEYWORDS

Sensor, gas, carbon nanotubes, graphite, graphene, SnO₂, ammonia

VENKRBEČ, L. *Chemorezistivní senzor plynu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 84 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Chemorezistivní senzor plynu, jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této semestrální práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 25. května 2017

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Práškovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování práce. Ing. Zdeňku Pytlíčkoví za odbornou a technickou pomoc a CEITEC CFnano laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat svým rodičům za to, že mi umožnili studovat na této škole. Poděkování patří také rodičům mé přítelkyně ze pevné nervy a v neposlední řadě mé přítelkyni za její velikou podporu a přístup.

V Brně dne 25. května 2017

.....

(podpis autora)

Experimentální část této diplomové práce byla podpořena výzkumnou infrastrukturou
vybudovanou v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072
Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)
operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

OBSAH

Obsah	v
Seznam obrázků	vii
Seznam tabulek	xi
Úvod	12
1 Chemické senzory plynů	13
1.1 Teplotní chemické senzory plynů	13
1.2 Optické chemické senzory	14
1.3 Elektrochemické senzory s přímým převodem.....	15
1.3.1 Impedimetrické senzory.....	16
1.4 Elektrochemické senzory s nepřímým převodem.....	18
1.4.1 Vodivostní senzory plynů	18
1.4.2 Kapacitní senzory plynů	20
1.5 Důležité parametry senzorů	20
1.5.1 Doba odezvy a doba zotavení	21
2 Uhlíkové nanostruktury	22
2.1 Grafit	22
2.2 Oxid grafitu	23
2.3 Grafeny	23
2.4 Uhlíkové nanotrubičky.....	24
2.4.1 Výroba uhlíkových nanotrubic	26
2.5 Vodivostní senzory plynu s aktivní vrstvou z uhlíkových nanočástic....	27
3 Experimentální část	29
3.1 Interdigitální struktura	29
3.2 Příprava aktivní vrstvy	30
3.3 Princip detekce.....	31
4 Výsledky a diskuze	33
4.1 Senzor s aktivní vrstvou SnO ₂	33
4.1.1 Stanovení pracovní teploty senzoru s aktivní vrstvou SnO ₂	33
4.1.2 Odezva senzoru s aktivní vrstvou SnO ₂	34

4.1.3	Doba odezvy a doba zotavení senzoru s aktivní vrstvou SnO ₂	37
4.1.4	Shrnutí parametrů senzoru s SnO ₂ aktivní vrstvou.....	38
4.2	Senzor s aktivní vrstvou GO.....	39
4.2.1	Odezva senzoru s aktivní vrstvou GO	40
4.2.2	Odezva senzoru s aktivní vrstvou GO po dodatečném žíhání	41
4.2.3	Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou GO.....	42
4.3	Modifikace senzoru s aktivní vrstvou GO naprášením Pt	42
4.4	Senzor s aktivní vrstvou grafenoxidu	45
4.4.1	Odezva senzoru s aktivní vrstvou grafenoxidu.....	45
4.4.2	Odezva senzoru s aktivní vrstvou grafenoxidu po žíhání	46
4.4.3	Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou grafenoxidu	47
4.5	Modifikace senzoru s aktivní vrstvou grafenoxidu.....	48
4.6	Senzor s aktivní vrstvou z MWCNTs	49
4.6.1	Určení tloušťky aktivní vrstvy MWCNTs	50
4.6.2	Stanovení pracovní teploty senzoru s aktivní vrstvou z MWCNTs....	51
4.6.3	Odezva senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs	54
4.6.4	Doba odezvy a doba zotavení senzoru.....	55
4.6.5	Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs	56
4.7	Modifikace senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs.....	57
4.7.1	Modifikace senzoru MWCNTs pomocí SnO ₂	57
4.7.2	Modifikace senzoru MWCNTs pulzní galvanickou depozicí Pd	63
4.7.3	Modifikace senzoru MWCNTs pomocí WO ₃ s obsahem Pd a Pt.....	66
4.7.4	Modifikace senzoru MWCNTs pomocí naprašování Pt.....	70
4.8	Porovnání naměřených výsledků jednotlivých senzorů.....	75
4.9	Porovnání s příslušnou literaturou	76
	Závěr	78
	Literatura	80
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	84

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Blokové schéma chemického senzoru [2]	13
Obr. 2: Schéma senzoru zvaného semistor na bázi SnO ₂ pro detekci metanu [2].....	14
Obr. 3: Schéma infračerveného „porovnávacího“ detektoru plynů [5]	15
Obr. 4: Senzor na bázi SnO ₂ vodivostní [2].....	16
Obr. 5: Schéma amperometrického senzoru [2]	17
Obr. 6: TLV senzor na bázi SnO ₂ [2]	18
Obr. 7: Princip činnosti vodivého senzoru plynů [6].....	19
Obr. 8: TLV kapacitní senzor pro měření vlhkosti [3]	20
Obr. 9: Struktura grafitu [19].....	22
Obr. 10: Postup přípravy oxidu grafitu Hofmannovou metodou [18]	23
Obr. 11: Struktura grafenu [19]	23
Obr. 12: Schéma znázorňující vektory m, n [30].....	24
Obr. 13: Zarolování a) Zig-zag b) Armchair c) Chirální [31]	25
Obr. 14: Struktury rolování nanotubic a) Matrjoška b) Pergamen [30]	26
Obr. 15: Mechanismus zachycení molekul plynu v aktivní vrstvě detektoru [16].....	28
Obr. 16: Vlevo je původní použitá struktura s dvěma plošnými elektrodami, vpravo je použitá interdigitální struktura.	30
Obr. 17: Detail elektrody pokryté aktivní vrstvou na bázi SnO ₂	30
Obr. 18: Schéma průtokového měřicího systém. [37]	32
Obr. 19: Interdigitální struktura s nanosenou aktivní vrstvou SnO ₂	33
Obr. 20: Časová závislost odezvy senzoru SnO ₂ nanoprášku při změně koncentrace NH ₃ a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota T=20°C, b) pracovní teplota T=100°C, c) pracovní teplota T=200°C, d) pracovní teplota T=20°C.	34
Obr. 21: Vliv pracovní teploty na odezvu aktivní vrstvy senzoru SnO ₂ v závislosti na koncentraci NH ₃	35
Obr. 22: Časová závislost změny elektrického odporu nanoprášku SnO ₂ aktivní vrstvy při změně koncentrace NH ₃	36
Obr. 23: Časová závislost změny odezvy aktivní vrstvy nanoprášku SnO ₂ při změně koncentrace NH ₃	36
Obr. 24: Doba odezvy a doba zotavení v závislosti na koncentraci 1000 ppm NH ₃ senzoru s aktivní vrstvou SnO ₂	37
Obr. 25: Maximální odezva S _{MAX} a doba odezvy t ₀ v závislosti na koncentraci u senzoru s aktivní vrstvou SnO ₂	38

Obr. 26: Vzhled aktivní vrstvy GO po nanesení na interdigitální strukturu.....	39
Obr. 27: SEM snímky GO naneseného na interdigitální strukturu při zvětšení: a) 1 000 krát, b) 25 000 krát.....	40
Obr. 28: Časová závislost změny elektrického odporu GO aktivní vrstvy při změně koncentrace NH ₃	41
Obr. 29: Vzhled aktivní vrstvy GO naneseného na interdigitální strukturu po žihání....	41
Obr. 30: Časová závislost změny elektrického odporu GO aktivní vrstvy při změně koncentrace NH ₃ po žihání	42
Obr. 31: Vzhled aktivní vrstvy GO po modifikaci naprášením Pt.....	43
Obr. 32: Časová změna závislosti odporu GO aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při změně koncentrace amoniaku NH ₃	44
Obr. 33: Vzhled nanesené aktivní vrstvy grafenoxidu na interdigitální strukturu.....	45
Obr. 34: Časová závislost změny elektrického odporu GO aktivní vrstvy při změně koncentrace NH ₃	46
Obr. 35: Vzhled aktivní vrstvy grafenoxidu naneseného na interdigitální strukturu po žihání.....	47
Obr. 36: Časová závislost změny elektrického odporu grafenoxidu aktivní vrstvy při změně koncentrace NH ₃ po žihání.....	47
Obr. 37: Vzhled aktivní vrstvy grafenoxidu po modifikaci naprášením Pt.....	48
Obr. 38: Časová změna závislosti odporu grafenoxidu aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při změně koncentrace amoniaku NH ₃	49
Obr. 39: Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs po nanesení na interdigitální strukturu.....	49
Obr. 40: SEM snímky MWCNTs nanesené na interdigitální strukturu při zvětšení: a) 25 000 krát, b) 100 000 krát.....	50
Obr. 41: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs při změně koncentrace NH ₃ a různého naneseného množství suspenze: a) suspenze 1000 μl, b) suspenze 300 μl, c) suspenze 150 μl, d) suspenze 50 μl.	51
Obr. 42: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs při změně koncentrace NH ₃ a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota T=20°C, b) pracovní teplota T=100°C, c) pracovní teplota T=200°C, d) pracovní teplota T=20°C.	52
Obr. 43: Vliv pracovní teploty na odezvu aktivní vrstvy senzoru MWCNTs v závislosti na koncentraci NH ₃	53
Obr. 44: Časová závislost změny elektrického odporu MWCNTs aktivní vrstvy při změně koncentrace NH ₃	54
Obr. 45: Časová závislost změny odezvy aktivní vrstvy MWCNTs při změně koncentrace NH ₃	55
Obr. 46 Doba odezvy a doba zotavení v závislosti na koncentraci 1000 ppm NH ₃ senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs.....	55

Obr. 47: Maximální odezva S_{MAX} a doba odezvy t_0 v závislosti na koncentraci u senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs.....	56
Obr. 48: Vzhled aktivní vrstvy senzoru MWCNTs dopovaného pomocí a) 1 wt% SnO ₂ b) 5 wt% SnO ₂ c) 10 wt% SnO ₂	58
Obr. 49: Časová závislost odezvy dopovaných MWCNTs pomocí SnO ₂ nanoprášku při změně koncentrace NH ₃ : a) MWCNTs, b) MWCNTs + 1 w% SnO ₂ , c) MWCNTs + 5 w% SnO ₂ , d) MWCNTs + 10 w% SnO ₂	59
Obr. 50: Časová závislost odezvy dopovaných MWCNTs pomocí SnO ₂ nanoprášku při změně koncentrace NH ₃ po žihání: a) MWCNTs, b) MWCNTs + 1 w% SnO ₂ , c) MWCNTs + 5 w% SnO ₂ , d) MWCNTs + 10 w% SnO ₂	60
Obr. 51: Odezva senzoru MWCNTs modifikovaného 1, 5, 10 wt% SnO ₂ v závislosti na koncentraci NH ₃ před žiháním	61
Obr. 52: Odezva senzoru MWCNTs modifikovaného 1, 5, 10 wt% SnO ₂ v závislosti na koncentraci NH ₃ po žihání	62
Obr. 53: Doba odezvy a doba zotavení na koncentraci 1000 ppm NH ₃ pro MWCNTs dopované 5 wt% SnO ₂	62
Obr. 54: Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs po elektrochemické depozici Pd	63
Obr. 55: Časová závislost odezvy na zvyšující se koncentraci NH ₃ v čase: a) před nanosení Pd, b) po nanosení Pd.....	64
Obr. 56: Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs s příměsí WO ₃ s Pt a Pd	66
Obr. 57: Časová závislost odezvy při změně koncentrace NH ₃ senzoru: a) MWCNTs před modifikací ,b) MWCNTs po modifikaci pomocí WO ₃ s Pt a Pd.....	67
Obr. 58: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs po modifikaci pomocí WO ₃ s Pt a Pd při změně koncentrace NH ₃ a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota T=20°C, b) pracovní teplota T=100°C.	67
Obr. 59: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs po modifikaci pomocí WO ₃ s Pt a Pd při změně koncentrace NH ₃ a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota T=200°C, b) pracovní teplota T=350°C.	68
Obr. 60: Vliv pracovní teploty na odezvu aktivní vrstvy senzoru MWCNTs modifikovaného pomocí WO ₃ s Pt a Pd v závislosti na koncentraci NH ₃ ...	69
Obr. 61: Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs po naprášení Pt.....	70
Obr. 62: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs po modifikaci pomocí WO ₃ s Pt a Pd při změně koncentrace NH ₃ a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota T=20 °C, b) pracovní teplota T=100 °C, c) pracovní teplota T=200 °C, d) pracovní teplota T=350 °C	71
Obr. 63: Vliv pracovní teploty na odezvu aktivní vrstvy senzoru MWCNTs modifikovaného naprášením Pt v závislosti na koncentraci NH ₃	72
Obr. 64: Časová změna závislosti odporu MWCNTs aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při změně koncentrace amoniaku NH ₃	73

- Obr. 65: Časová změna odezvy MWCNTs aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při změně koncentrace amoniaku NH_3 74
- Obr. 66: Doba odezvy a zotavení MWCNTs aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při koncentraci 1000 ppm NH_3 po modifikaci naprášením Pt 74

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Porovnání změny odezvy senzoru SnO ₂ vlivem různé pracovní teploty	35
Tab. 2: Shrnutí dosažených parametru senzoru s aktivní vrstvou SnO ₂	38
Tab. 3: Odezva modifikovaného senzoru GO při různé koncentraci NH ₃	45
Tab. 4: Odezva modifikovaného senzoru grafenoxidu při různé koncentraci NH ₃	49
Tab. 5: Porovnání změny odezvy senzoru MWCNTs vlivem různé pracovní teploty ...	53
Tab. 6: Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs	57
Tab. 7: Shrnutí parametrů modifikovaného senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs pomocí SnO ₂	63
Tab. 8: Shrnutí parametrů před a po modifikaci elektrochemicky naneseným Pd.	66
Tab. 9: Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs a modifikované MWCNTs pomocí WO ₃ prášku s obsahem Pt a Pd.....	69
Tab. 10: Získaná odezva senzorů MWCNTs po modifikaci při různých pracovních teplotách.....	72
Tab. 11: Shrnutí parametrů testovaných aktivních vrstev	76

ÚVOD

Detekce plynů je důležitá zejména z důvodů bezpečnosti osob, kvality a ochrany životního prostředí, či optimalizace procesů. Detekují se hlavně plyny nebezpečné, tedy toxické (CO, NO, NO₂, HCl, SO₂ aj.), hořlavé (Metan, Acetylén, Hydrogen aj.), ale také ostatní plyny jako je například kyslík O₂, dusík N₂, nebo argon Ar.

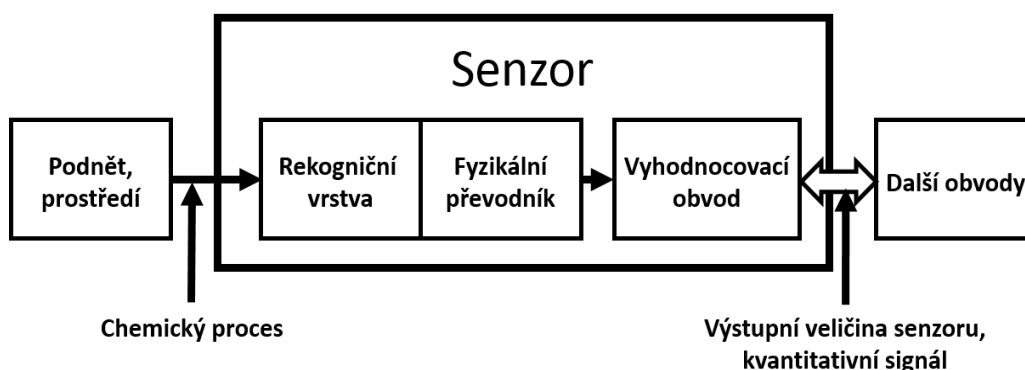
Mezi toxickými plyny se měří zejména oxid uhelnatý CO, který vzniká hlavně nedokonalým spalováním fosilních paliv nebo fotolýzou oxidu uhličitého vlivem ultrafialového záření v atmosféře. Detekce oxidu uhelnatého je prováděna zejména pro jeho jedovatost, způsobenou silnou afinitou k hemoglobinu, s nímž vytváří karboxyhemoglobin COHb, který znemožňuje přenos oxyhemoglobinu OHb z plic do tkání [1]. Dalším často detekovaným toxickým plynem je amoniak neboli čpavek (NH₃), který se využívá při výrobě polovodičů a vyspělých materiálů pro depozici nitridu křemíku Si₃N₄ chemickou depozicí z par CVD (z angl. Chemical Vapor Deposition). Amoniak při vdechování způsobuje poškození sliznice. Dalším plynem důležitým pro detekci je chlór (Cl₂), který je prudce jedovatý. Leptá a rozkládá biologické tkáně převážně sliznici. Chlór vzniká například jako vedlejší produkt při výrobě hydroxidu sodného nebo draselného elektrolýzou vodného roztoku chloridu sodného nebo draselného.

Mezi detekované hořlavé (výbušné) plyny, patří zemní plyn, jehož hlavní složkou je metan. Zemní plyn se používá jako významné fosilní palivo a nachází se nejčastěji v okolí ložiska ropy a černého uhlí. Nejnebezpečnějším se stává při úniku během těžby v dolech.

Tato práce si klade za cíl vytvořit a otestovat chemorezistivní senzory, které by mohly být využívány pro ochranu osob a prostředí před nebezpečnými plyny. Cílem je dosáhnout jejich co největší citlivosti, tedy schopnosti reagovat na co možná nejmenší změnu koncentrace a dobrá selektivita na vybrané plyny.

1 CHEMICKÉ SENZORY PLYNŮ

Chemický senzor je takový druh senzoru, kde k fyzikálnímu převodníku, který bývá odporový, kapacitní, piezoelektrický nebo jiný, je nutné připojit ještě část rekogniční. Ta umožňuje převod z chemické veličiny na fyzikální, jak znázorňuje obr. 1. Rekogniční část je obvykle zastoupená citlivou vrstvou nebo membránou. Výjimku tvoří elektrochemické senzory s přímým převodem, které obsahují elektrochemický převodník, který lze zařadit mezi fyzikální převodníky. [2][3]



Obr. 1: Blokové schéma chemického senzoru. [2]

V praxi existuje mnoho principů senzorů plynů. Jako nevýhodnější rozdělení senzorů plynů je podle způsobu převodu chemické veličiny na fyzikální, jak je shrnuto v následujících podkapitolách. [2]

1.1 Teplotní chemické senzory plynů

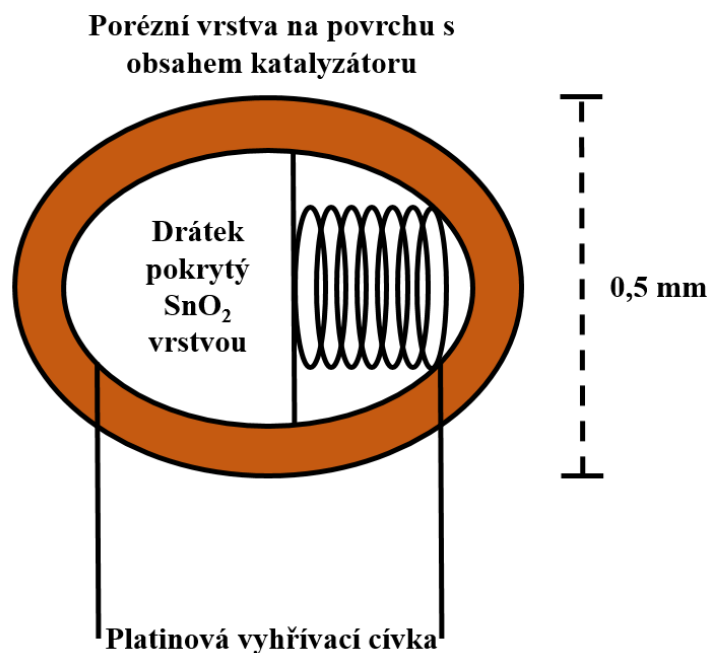
Teplotní chemické senzory využívají principu přenosu tepla a jeho změny. V oblasti chemické analýzy je možné využít čtyři principy pro konstrukci analyzátorů. [2][3]

- **Analyzátory využívající tepelné vodivosti plynů:**

Analyzátor využívá skutečnosti, že tepelná vodivost nejrůznějších plynů se liší. Měření se provádí srovnávací metodou známého a analyzovaného plynu. [2]

- **Analyzátory termochemické:**

Analyzátor využívá exotermické reakce zkoumaného plynu, čímž dojde k ovlivnění teploty odporového článku. Nejpoužívanější jsou takzvané semistory, převodníky na bázi SnO_2 , kdy tento aktivní prvek je nanesen na platinový drátek, který slouží jako citlivý topný element a snímač teploty. Schéma tohoto typu senzoru je vidět na obr. 2. Poměrem změny teploty je pak dána přítomnost a koncentrace plynu. Využívá se pro měření hořlavých plynů. [2]



Obr. 2: Schéma senzoru zvaného semistor na bázi SnO₂ pro detekci metanu. [2]

- **Analyzátory využívající změny elektrické vodivosti polykrystalických polovodičů vlivem plynu:**

Analyzátor využívá změny elektrické vodivosti polovodiče při chemické reakci s chemicky redukováným plynem. Čím vyšší je teplota odporového článku, tím rychleji probíhá samotný děj. Protože měřenou veličinou je vodivost, nebo chceme-li impedance, můžeme tento typ senzoru zařadit mezi vodivostní, respektive impedanční chemické senzory s nepřímým převodem. Senzor se připravuje jako TLV nebo TNV vrstva. Slouží k indikaci výfukových a toxických plynů. [2]

- **Analyzátory termomagnetické:**

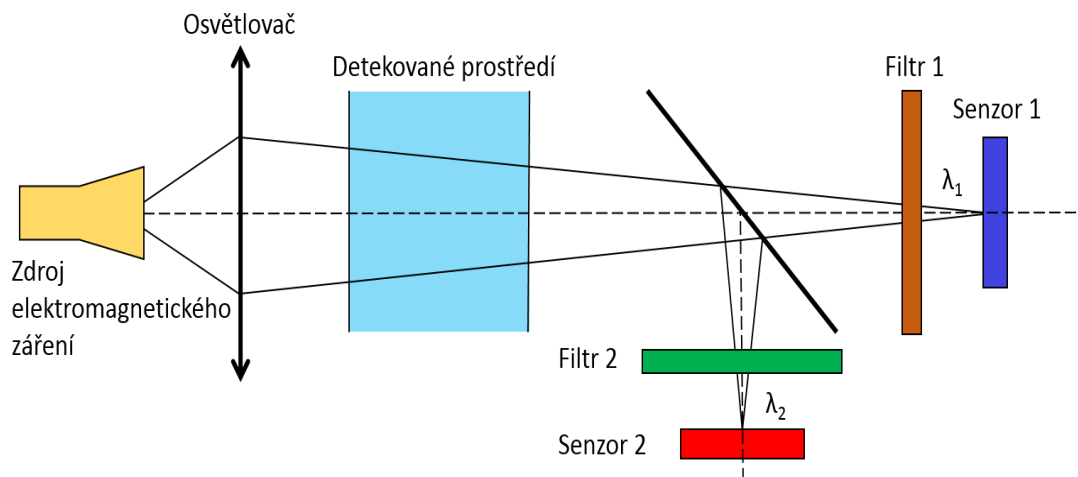
Analyzátor využívá silových účinků paramagnetických plynů v magnetickém poli a změny magnetických vlastností plynu nad teplotou Curieova bodu. Díky těmto změnám dochází k ovlivňování teploty měřícího odporového článku. [2]

1.2 Optické chemické senzory

Princip optických chemických senzorů je založen na měření změn fyzikálních veličin způsobených chemickou interakcí monitorované látky s měřicím systémem. S ohledem na vysokou citlivost a rozlišení je dobré zkoumat takové prostředí, které je silně závislé na změně parametrů, mezi které patří: vlnová délka, úhel dopadu, index lomu, tloušťka adsorbovaných vrstev a jiné. Pomocí chemooptického převodníku dojde k převodu změn chemických veličin, jako jsou koncentrace molekul či jejich aktivita na veličiny fyzikálně měřitelné, tedy tloušťku adsorbovaných vrstev nebo jejich index lomu, které je možné detekovat a následně vyhodnotit. [2][3][4]

Způsob detekce využívá infračervené části elektromagnetického spektra, které může při vhodné frekvenci vybudit molekuly plynu a rozkmitat je. Tím dochází

k pohlcování energie dopadajícího záření a mění se spektrální rozložení energie záření. Sensory s jedním svazkem elektromagnetického signálu by nedokázaly zcela jednoznačně určit, že se jedná o změnu koncentrace plynu, protože nemůžeme zajistit dokonale stabilní okolní prostředí. Tím pádem by intenzita záření byla ovlivňována například změnou vlhkosti nebo působením prachu. Z toho důvodu se používají takzvané „porovnávací“ optické detektory, kdy dochází k porovnání dvou svazků, respektive jejich spekter s tím, že jeden prochází měřeným prostředím a mění svou intenzitu důsledkem působení detekovaného plynu a je částečně absorbován. Druhý slouží jako referenční, je tedy naladěný na takovou frekvenci, která prochází daným plynem beze ztrát a záření není vlivem měřeného plynu absorbováno. Návrh senzoru je vidět na obr. 3. V praxi se také využívají detektory se třemi paprsky infračerveného záření. Prostřední je naladěný na frekvenci, kterou zkoumaný vzorek pohlcuje. Zbývající dva jsou naladěny na frekvenci, která by měla projít změněným detekovaným prostředím bez útlumu. Díky čemuž oba paprsky slouží opět jako referenční. Pro přesnost se využívá dvou referenčních paprsků. [4][5][5]



Obr. 3: Schéma infračerveného „porovnávacího“ detektoru plynů. [5]

1.3 Elektrochemické senzory s přímým převodem

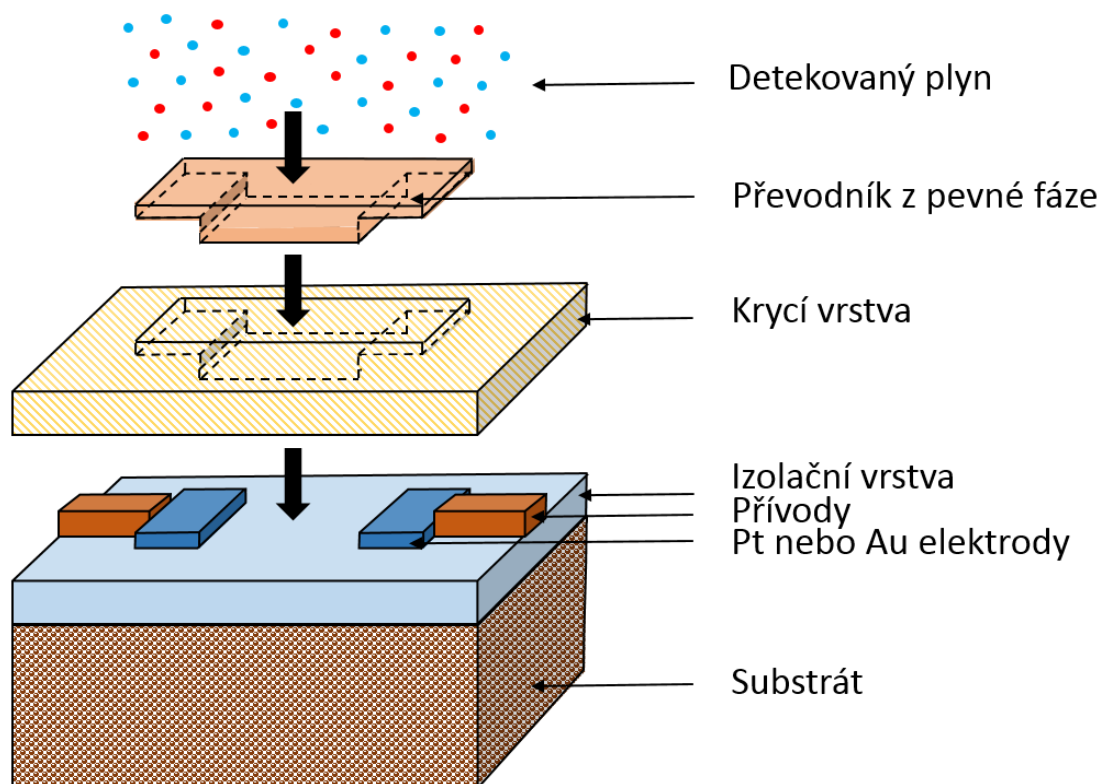
Základem těchto senzorů je elektrochemický převodník, který řadíme mezi fyzikální převodníky. Jedná se o výjimečné elektrochemické senzory, které nepotřebují rekogniční část, čímž lze dosáhnout zjednodušení převodní části. Převodník představuje elektrochemický článek, který je tvořen elektrodami, mezi kterými je elektrolyt (solný roztok nebo silná kyselina). Elektrochemické senzory pracují na elektrochemickém principu. Jsou založeny na redukci či oxidaci, tedy reakci iontů, a to buď záporných nebo kladných, s povrchem elektrody nebo s povrchem fyzikálně chemického převodníku dle vztahu: [2][3][4]



Díky této reakci dojde ke změně potenciálu aktivní elektrody vůči referenční elektrodě. Elektrolyt převádí neelektrickou veličinu na elektrickou. Metodou měření se

vyhodnocuje signál z elektrod. Externí zdroj proudu, který dodává proud mezi aktivní elektrodu a pomocné elektrody, dorovnáva změnu potenciálu na původní hodnotu. Tato hodnota proudu je pak přímo úměrná hodnotě koncentrace plynu. Hodnota signálu je dále určena počtem potřebných elektrod, jejich druhem, citlivostí a parametry, které jsou měřeny. [2][3][4]

Převodník obsahuje na substrátu vytvořené dvě až čtyři elektrody. Substrát je nutné izolovat nevodivou vrstvou například SiO_2 , pokud je tvořen vodivými materiály. Elektrody jsou na jednom konci připojené k detektoru (vyhodnocovacímu obvodu), které bývají tvořeny kovy s co možná nejmenším termoelektrickým napětím například Au, Pt, ale třeba také Hg a C. Následně je třeba elektrody opatřit membránou z polymeru nebo polovodičových oxidů, které jsou citlivé na plyny. Struktura senzoru je znázorněna na obr. 4. Nevýhodou senzorů je neustálá potřeba přítomnosti alespoň malého množství kyslíku. [2][3]



Obr. 4: Senzor na bázi SnO_2 vodivostní. [2]

1.3.1 Impedimetrické senzory

Impedimetrické senzory jsou takové senzory, u kterých lze následkem využívání měření střídavého signálu stanovit čtyři parametry - reálnou a imaginární část, modul a fázi. Díky těmto parametrům získáme charakteristiky, které nám umožní vyhodnotit, jinými metodami nedetekovatelné, změny měřené veličiny. [2][3]

- **Konduktometrické chemosenzory**

Princípem konduktometrických, neboli vodivostních senzorů je měření měrné vodivosti mezi elektrodami. K získání odezvy je možné použít stejnosměrný signál. Pro určení měrné vodivosti se vychází z rozměrů chemického článku, tedy plochy S a vzdálenosti elektrod d . Pak můžeme vodivost vypočítat následovně ze vztahu:[2]

$$\kappa = G \frac{d}{S} = G \cdot K_{CELL}, \quad (2)$$

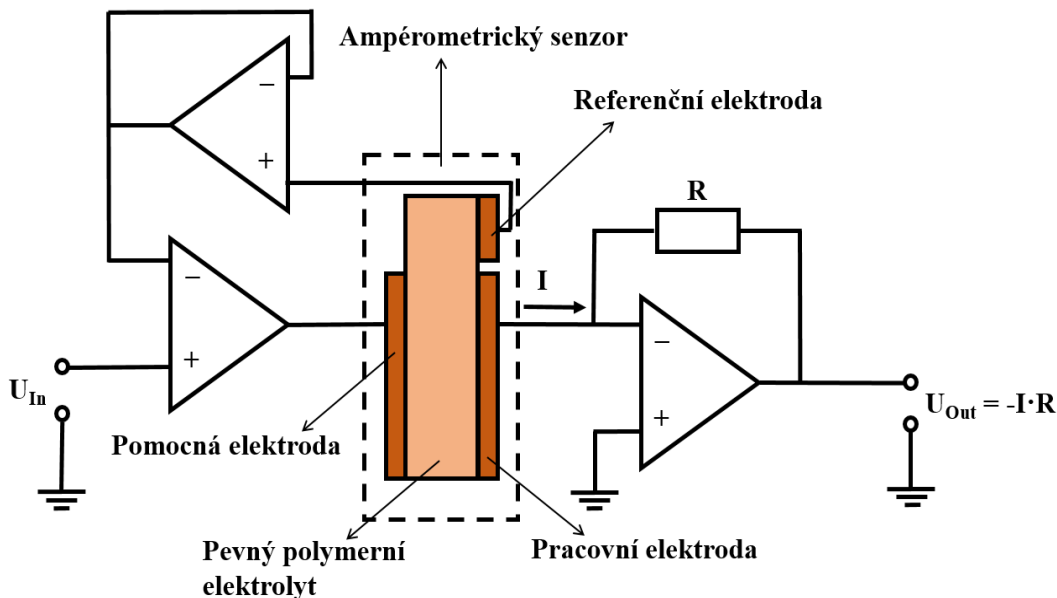
kde G znázorňuje změřenou vodivost mezi elektrodami a K_{CELL} představuje článkovou konstantu, ta vyjadřuje poměr mezi vzdáleností a plochou elektrod. U plynů se takto měří měrná vodivost ν . Pokud známe složení plynu, můžeme pomocí následujícího vztahu vypočítat koncentraci plynů:[2]

$$C = \frac{\kappa}{\lambda} = \frac{\kappa}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad (3)$$

zde λ představuje iontovou vodivost, která je uvedena v tabulkách, jak pro kladné, tak pro záporné ionty. [2][3]

- **Amperometrické senzory**

Tyto senzory se využívají zejména pro měření anorganických plynů (například NO), přičemž se využívá polymerní TLV technologie. Senzory pracují v amperometrickém režimu, díky tomu získáme iontově-koncentrační charakteristiky. Je možné měřit proud úměrný koncentraci, udržujeme konstantní napětí a nastavíme proud do vymezené proudové oblasti. Proud, který je zajištěn referenční elektrodou a nezávisí na konstantním potenciálu pracovní elektrody, prochází mezi pracovní a pomocnou elektrodou, viz obr. 5. [2]

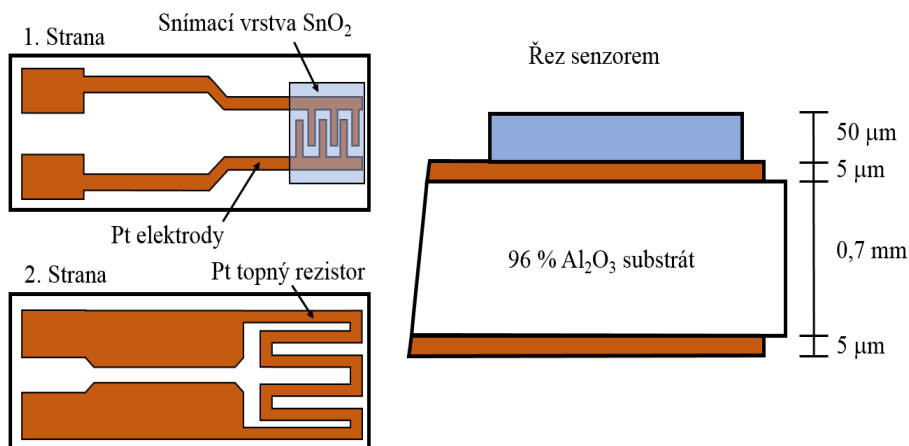


Obr. 5: Schéma amperometrického senzoru. [2]

1.4 Elektrochemické senzory s nepřímým převodem

1.4.1 Vodivostní senzory plynů

U elektrochemických senzorů s nepřímým převodem se využívá vícenásobný převod veličin, proto hovoříme o převodu nepřímém. Jak je vidět na obr. 6 jedná se o planární elektrody nejčastěji ze zlata či platiny, které jsou pokryty rekogniční selektivní vrstvou. Elektrody, které představují fyzikální převodník, většinou monitorují změnu kapacity nebo odporu selektivní vrstvy. Měření vlastnosti určuje materiál, z něhož je zhotovena selektivní vrstva. Ta reaguje na změnu měřeného prostředí a tím mění své elektrické vlastnosti. [2][14]



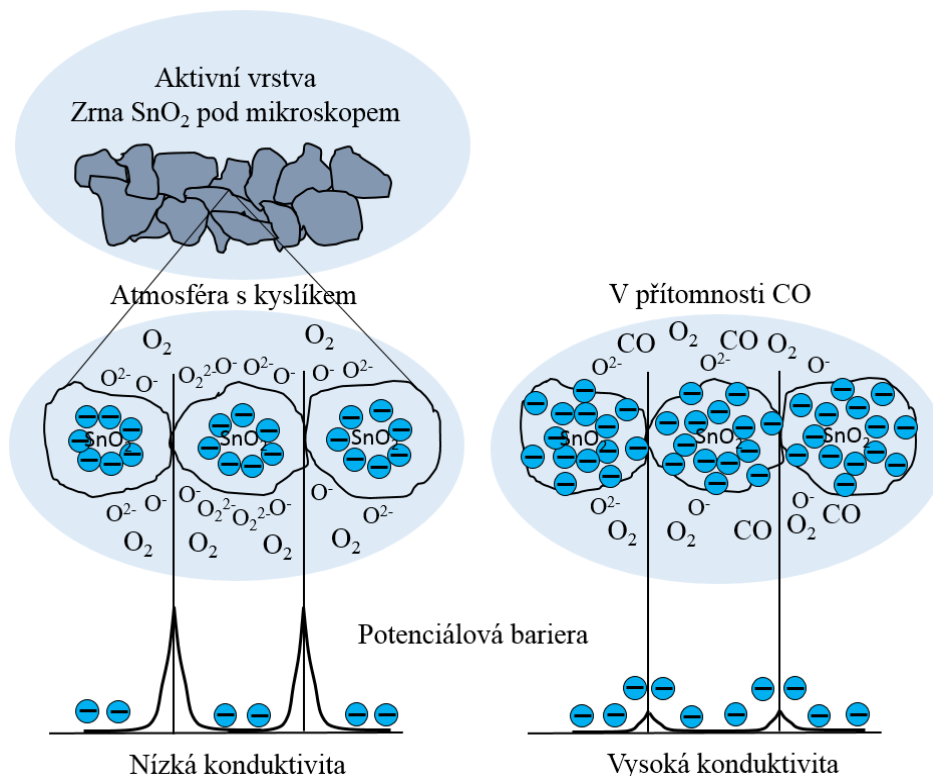
Obr. 6: TLV senzor na bázi SnO₂. [2]

Vodivostní TLV převodník plynu je realizován na substrátu (například z keramiky Al₂O₃) pomocí elektrod po obou jejich stranách. Jako substrát se využívá materiál, který i při vysokých teplotách vykazuje nízkou elektrickou vodivost, má nízký koeficient teplotní roztažnosti a je dobrým vodičem tepla. Na jedné straně jsou elektrody, na kterých je nanesena slabá aktivní vrstvu citlivá na plyny z oxidů polovodivých kovů například SnO₂, TiO₃, WO₃, ZrO₂, In₂O₃ při tloušťce cca 100-500 nm. Při výběru materiálu rozhodují požadavky na šířku zakázaného pásu, měrnou vodivost a stabilitu v kyslíkové atmosféře. U těchto oxidů je nejvyšší citlivost změny vodivosti při teplotách od 150 °C do 600 °C. Z druhé strany substrátu je realizovaný topný element tvořený meandry, nejčastěji z Pt, která disponuje vysokou teplotní i chemickou odolností. Je zde také snímač teploty. [2]

Princip detekce

Chování aktivní vrstvy senzoru se dá popsat modelem polovodiče. Snímaný plyn poskytuje dopanty a to donory nebo akceptory. Ty mění konduktivitu senzoru. Využívá se dvou jevů pro správnou činnost senzoru, a to redukce a oxidace. Z toho důvodu se využívají k detekci redukčních a oxidačních plynů. Aby mohlo docházet k výměně elektronů mezi aktivní vrstvou a detekovaným plynem, je zapotřebí, aby detekce probíhala v prostředí s nadbytkem kyslíku a aby aktivní vrstva disponovala co možná největším možným povrchem. Toho lze docílit značnou pórovitostí povrchu, který je tvořen jednotlivými zrny polovodivého materiálu. Detekci těchto plynů usnadňují příslušné katalyzátory. Jedním z nejčastějších je Pd či Pt. [2][14][9]

Kyslík ve formě aniontů O^- , O^{2-} , O_2^{2-} se chemisorbuje na povrchu aktivní vrstvy jednotlivých zrn, jak je uvedeno na obr. 7, pokud se nachází v atmosféře s velkým přebytkem kyslíku. Změny elektrického odporu jsou pak způsobeny odčerpáním elektronů mezi adsorbovanými molekulami a polovodičovým povrchem o přirozené vodivosti typu N například SnO_2 . Na hranicích zrn vzniknou vyprázdňené oblasti a potenciálové bariéry. Odpor se ustálí na hodnotě příslušné pracovní atmosféře. [2][14] [9]



Obr. 7: Princip činnosti vodivého senzoru plynů. [6]

Pokud se v pracovní atmosféře objeví redukující plyn, třeba ve velmi nízké koncentraci jednotek ppm, tento redukující plyn chemicky reaguje s povrchem sorbovaným kyslíkem a odčerpání elektronů se opět uvolní a vyplní vyprázdňené oblasti. Elektrický odpor poklesne na hodnotu odpovídající redukujícímu plynu. [2][8][9]

V případě, že je převodník vystaven oxidujícímu plynu například O_3 , NO_2 nebo Cl , dojde k dalšímu odčerpávání volných elektronů a tím tedy k růstu příslušného elektrického odporu. [2][8][9]

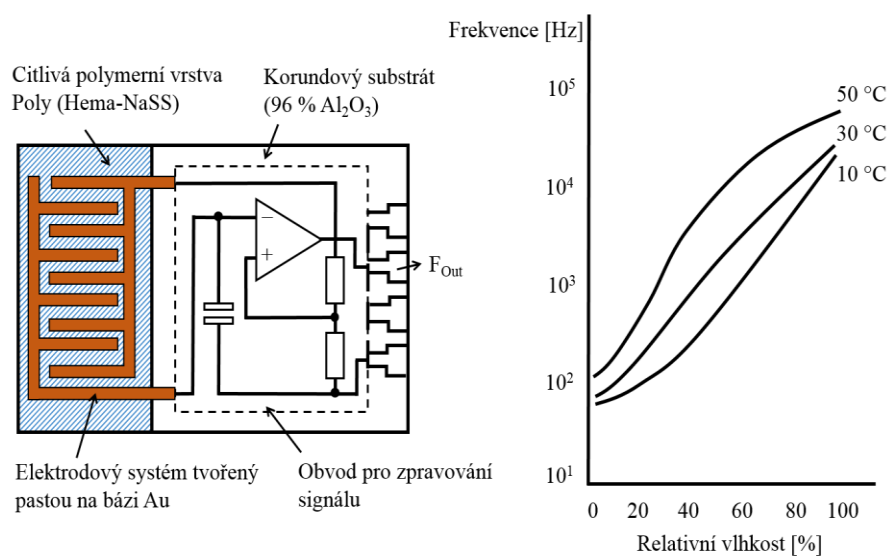
Jestliže je použit jako aktivní vrstva materiál přirozené vodivosti typu P, například NiO nebo Cu_2O , elektrický odpor poroste, pokud se dostane do přítomnosti redukujícího plynu. Klesat bude v případě přítomnosti oxidujících plynů. Jeho chování bude tedy opačné než u materiálu s přirozenou vodivostí typu N. [2][8][9]

Plyny jako N_2 nebo CO_2 nelze pomocí tohoto principu detekovat. Nemají totiž schopnost vyměňovat si elektrony s materiálem, ať už vodivosti typu N nebo P. Používají se proto jako nosné plyny při testování senzorů v laboratorních podmínkách [2][3][8][9]

Kromě polovodivých oxidů kovů (SnO_2) je možné použít uhlíkové nanočástice jako aktivní vrstvy pro detekci plynů. Jak je popsáno dále v kapitole 2.5.

1.4.2 Kapacitní senzory plynů

Kapacitní polymerní senzor využívá jako aktivní vrstvu polyetheruretan pro detekci například etanolu. Tento aktivní materiál je citlivý na změnu permitivity měřené veličiny. Kapacitní polymerní senzory se využívají zejména pro měření vlhkosti kopolymeru složeného z ionizovaného monomerního NaSS a neionizovaného monomeru HEMA (hydroxymethylmetakrylát) naneseného na korundový substrát s kmitočtově modulovaným výstupním signálem a následným sušením. Senzor je znázorněn na obr. 8. Senzor vykazuje poměrně lineární závislost na relativní vlhkosti. [2][3][13]



Obr. 8: TLV kapacitní senzor pro měření vlhkosti. [3]

1.5 Důležité parametry senzorů

Citlivost senzoru K je dána sklonem kalibrační křivky. Jedná se o závislost změny výstupní veličiny y ku změně vstupní veličiny x . V ideálním případě je tvar této charakteristiky lineární a lze ji vyjádřit rovnicí [12]:

$$y = a_0 \cdot x. \quad (4)$$

Citlivost K je pak ideálně rovna konstantě a_0 a lze vyjádřit vztahem [12]:

$$K = a_0 = \frac{\Delta y}{\Delta x}. \quad (5)$$

Citlivost je velice úzce spjata s odezvou senzoru plynů S , která lze určit jako procentuální změnu odporu oproti předchozí referenční hodnotě následujícím vztahem [20][22][37]:

$$S(c_i, t_m) = \frac{R_{gas}(c_i, t_m) - R_{air}(c_i, t_m)}{R_{air}(c_i, t_m)} \cdot 100 \quad [\%], \quad (6)$$

kde c_i je měřená koncentrace detekované látky a t_m je teplota měření.

1.5.1 Doba odezvy a doba zotavení

Dalšími důležitými parametry senzorů je doba odezvy t_o a doba zotavení t_z při změně prostředí, která je závislá, jak na koncentraci, tak na pracovní teplotě. Například při změně koncentrace amoniaku. Tyto parametry jsou velmi důležité především z hlediska rychlosti detekování plynu v případě blížícího se nebezpečí. Je tedy velmi žádoucí dosáhnout co možná nejnížší doby zotavení t_z a doby odezvy t_o . Tyto časové parametry se vždy měří od okamžiku změny koncentrace plynu do okamžiku dosažení 90 % změny.

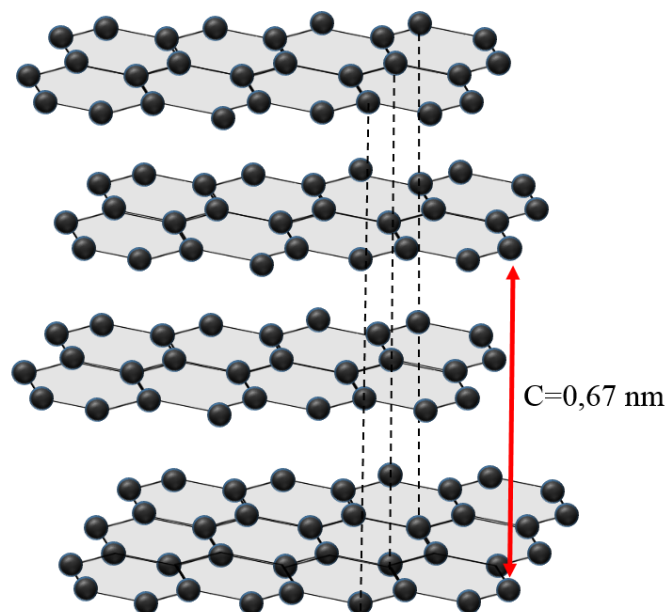
2 UHLÍKOVÉ NANOSTRUKTURY

Uhlíkové nanostruktury vykazují skvělé vlastnosti jako pevnost, tvrdost, vysokou elektrickou vodivost, velký měrný povrch a velmi malou hmotnost. Díky těmto vlastnostem by mělo být reálné používat tyto velmi citlivé aktivní vrstvy senzorů, při pokojové teplotě. Nejznámější struktury uhlíku jsou diamant a grafit. V posledních desetiletích byly vyvinuty dvourozměrné struktury grafenu, které slouží jako základní stavební kameny pro jiné struktury - například uhlíkové nanotrubičky.

2.1 Grafit

Grafit je krystalická forma uhlíku. Je považován za nejstabilnější formu uhlíku za standardních podmínek. V přírodě se vyskytuje ve třech formách - jako krystalické grafitové vločky (tuha). Ty se vyskytují jako izolované, ploché či deskové částice s šestiúhelníkovými strukturami. Další formou je tzv. paušální grafit (žilový grafit). Ten se jeví jako masivní srůsty vláknitých nebo jehlicovitých krystalických agregátů. Třetí formou je amorfni grafit. Je to velmi jemný vločkový grafit. [16][19]

Grafit má vrstevnatou, planární strukturu. Jeho struktura je znázorněna na obr. 9. Jednotlivé vrstvy se nazývají grafeny. V každé vrstvě jsou atomy uhlíku uspořádány v hexagonální mřížce s oddělením 0,142 nm a vzdáleností mezi rovinami 0,335 nm. Atomy jsou vázány kovalentně. Vazbu tvoří pouze tři ze čtyř elektronů uhlíku. Čtvrtý elektron se pohybuje volně a způsobuje elektrickou vodivost. Van der Waalsovy síly, které působí kolmo na jednotlivé vrstvy grafenu, jsou mezi vrstvami velmi slabé, což umožňuje snadné oddělení vrstev grafitu. Grafit je vysoce teplotně stabilní, proto nachází své uplatnění jako mazivo, využívá se také pro elektrody či jako žáruvzdorný materiál. [16][19]



Obr. 9: Struktura grafitu. [19]

2.2 Oxid grafitu

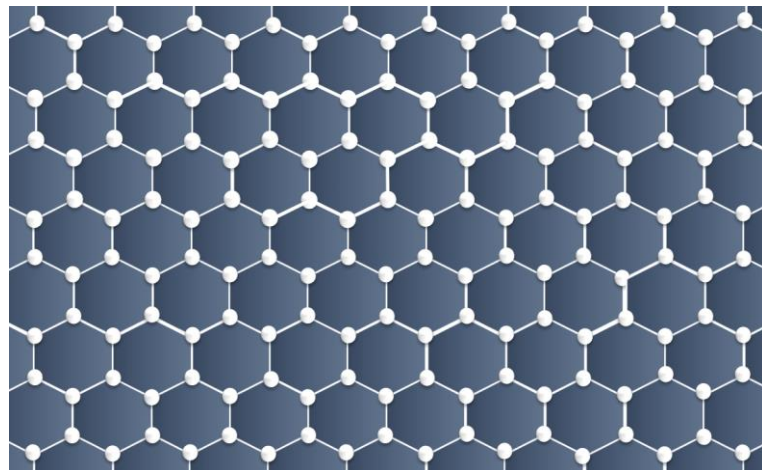
Oxid grafitu (GO) se připravuje oxidací grafitu. GO může jednak sloužit samostatně jako aktivní vrstva senzoru, ale také figuruje jako nezbytná surovina pro přípravu grafenu, více v následující kapitole 2.3. Mezi nejčastější metody přípravy GO se řadí Hofmannova metoda. Jedná se o postup založený na oxidaci grafitu určitou směsí kyseliny dusičné 65 %, kyseliny sírové 98 % a také chlorečnanu draselného. Pro lepší představu je postup znázorněn na obr. 10. Další možností přípravy GO je Staudenmaierova metoda, při které se používá kyselina HNO_3 . [18]



Obr. 10: Postup přípravy oxidu grafitu Hofmannovou metodou. [18]

2.3 Grafeny

Grafen má mnoho mimořádných až zázračných vlastností. Je asi 100 x pevnější než nejpevnější ocel, mnohem lehčí a recyklovatelný. Je téměř průhledný a vykazuje vysokou tepelnou a elektrickou vodivost. Jeho minimální odpor činí $1 \mu\Omega\text{cm}^{-1}$ při pokojové teplotě. Rychlost šíření elektronů se pak blíží k rychlosti světla $200\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Vykazuje velký nelineární diamagnetismus, dokonce vyšší než grafit. Je tvořen velmi hustou hexagonální dvourozměrnou strukturou, spojenou sp^2 vazbami, jak je uvedeno na obr. 11. Jeho šířka je tedy pouhý jeden atom. Nejen kvůli těmto vlastnostem se o grafenu mluví jako o materiálu budoucnosti. [17][19]



Obr. 11: Struktura grafenu. [19]

Grafen lze připravit buď chemickou redukcí, nebo termickou redukcí. Chemická redukce je založena na důkladném rozptýlení oxidu grafitu ve vodě pomocí ultrazvuku. Vznikne oxid grafitu a následně, během varu pod zpětným chladičem po dobu 1 h, je redukován hydrazinem. Vzniklý produkt je třeba odfiltrovat a ponechat sušit ve

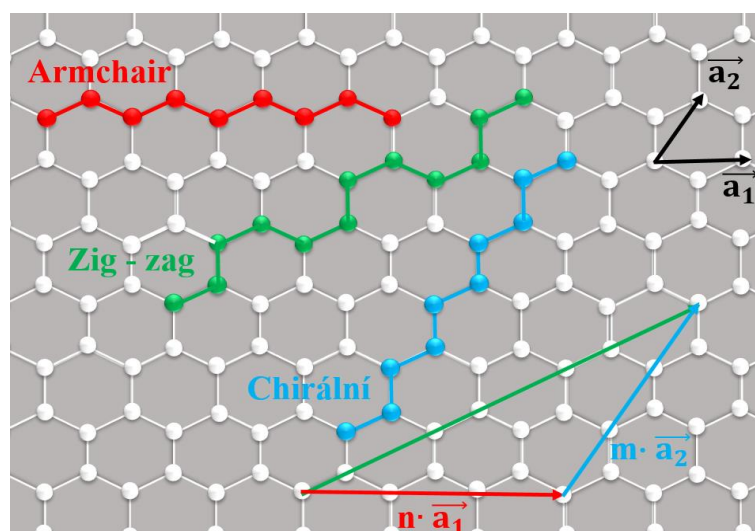
vakuové sušárně po dobu 48 h při teplotě 60 °C. Výsledkem je chemicky redukovaný grafen (CRG). Termická redukce neboli exfoliace oxidu grafitu je založena na velmi rychlém ohřevu oxidu grafitu v inertní atmosféře, nejčastěji v dusíku. Výsledkem je termicky redukovaný grafen (TRG). [18]

Oba výsledné produkty, jak CRG, tak TRG se od sebe velmi liší, zejména výslednou strukturou složení prvků. V důsledku teplotně mnohem mírnějšího procesu chemické redukce obsahuje výsledný CRG větší množství kyslíku než TRG. Výsledkem tohoto procesu je také, že v CRG struktuře lze nalézt poměrně velké množství vodíku, zejména v podobě hydroxylových skupin. Ale naopak TRG obsahuje více stop uhlíku. [18]

Výběr vhodné metody výroby je také ovlivněn teplotou oxidace uhlíku výsledných produktů CRG a TRG. Dle jistých testů se prokázalo, že CRG má teplotu oxidace o cca 100 °C nižší než TRG. [18]

2.4 Uhlíkové nanotrubičky

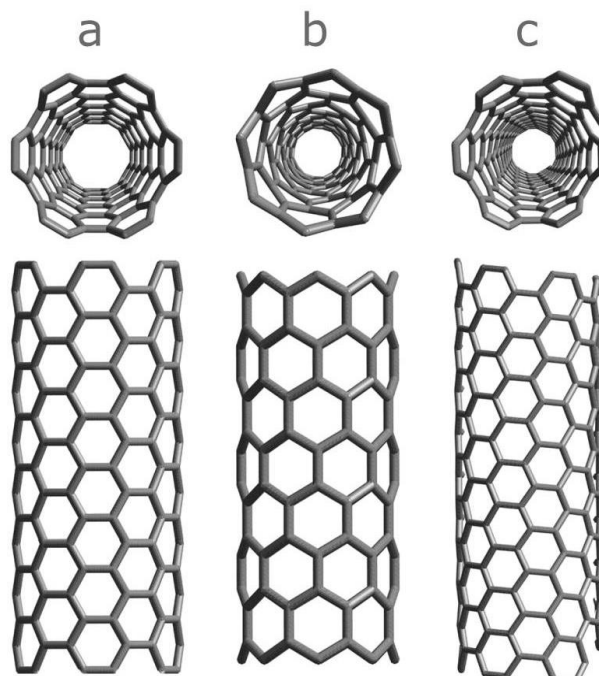
Uhlíkové nanotrubičky jsou, řekneme-li to velmi jednoduše, tvořeny materiálem zvaným grafen, tentokrát ve válcovité struktuře. Ta se pyšní, mimo jiné, pohyblivostí elektronů $100\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Vzhledem k mimořádné pevnosti a tuhosti materiálu je možné konstruovat nanotrubičky s poměrem délky ku průměru 132 000 000:1. Uhlíkové nanotrubičky lze rozdělit podle počtu rovin na jedностěnné (SWCNTs z angl. Singlewalled) nebo víceštěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs z angl. Multiwalled). V literatuře je možné se setkat také s názvy jako „double DWCNT“, „triple TCWNT“. Písmeno C (carbon) se v některé literatuře vynechává a neuvádí se. [14][29][24]



Obr. 12: Schéma znázorňující vektory m , n . [30]

Strukturu SWCNT lze nadále rozdělit podle „zabalení“ listu grafenu. Tento systém zarolování je reprezentován indexy (n, m) . Celá čísla m a n značí počet jednotlivých vektorů podél obou směrů v krystalové mřížce grafenu. Schéma znázornění vektorů je vidět na obr. 12. Pokud index $m=0$ výsledná struktura zarolování se nazývá „Zig-zag“. V tomto případě je struktura grafenu zarolována tak, že

šestiúhelníky tvořící strukturu mají dvě stěny v rovnoběžném směru se směrem délky nanotrubic. Celá struktura tedy vypadá, jako by byla mezi sebou spojena hranami, jak je vidět na obr. 13a. Další způsob zarolování je nazýván „Armchair“ a nastává v případě, že jsou si zmiňované indexy rovny $m=n$. [14][24][29]



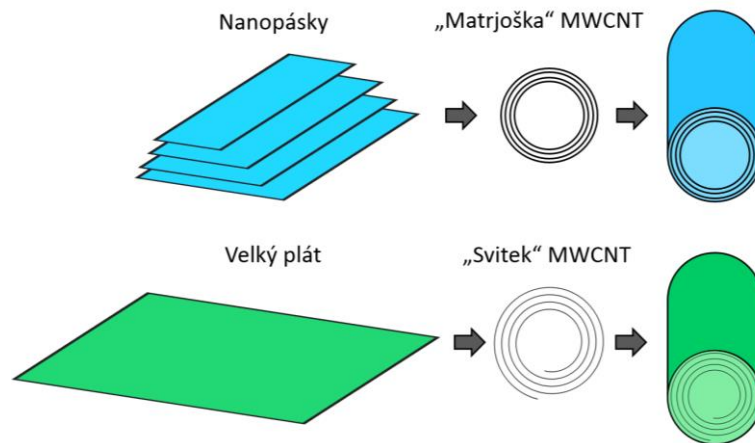
Obr. 13: Zarolování a) Zig-zag b) Armchair c) Chirální. [31]

V tomto případě struktura působí, tak že jsou šestiúhelníky grafenu postaveny na jeden z vrcholů a jsou navzájem těmito vrcholy spojeny. Tentokrát jsou dvě stěny šestiúhelníku kolmé na osu délky nanotrubic. Při pohledu z boku vytváří struktura jakási křesílka, jak je vidět na obr. 13b. Asi nejčastěji užívané zarolování grafenu se nazývá „Chirální“, které se vyznačuje asymetrií prostorového rozložení objektu, viz obr. 13c. Ideální průměr nanotrubic d lze vypočítat z následující rovnice: [29]

$$d = \frac{\alpha}{\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} = 0,783 \sqrt{((n+m)^2 - nm)}, \quad (9)$$

kde $\alpha = 0,246$ nm. Vlastnosti nanotrubic jsou silně závislé na indexech n, m . Velikost hodnoty zakázaného pásu se může pohybovat v rozmezí od 0 až do 2 eV. Tato hodnota je nepřímo úměrná průměru trubky. Typická hodnota je kolem 0,5 eV. Z tohoto tvrzení vyplývá, že se také může změnit jejich elektrická vodivost. Poté se mohou chovat jako vodiče nebo polovodiče. [14]

MWCNTs se skládají z několika vrstev válcovitých soustředěných trubic grafenu. Vytvořit tuto strukturu je možné dvěma způsoby uvedenými na obr. 14, a to buď modelem Russian Doll (Matrjoška). Jedná se o uspořádání soustředěných válců. Nebo pomocí „Scroll“ modelu, kdy se jeden plát grafenu sroluje jako svitek pergamenu. Typ Matrjoška se vyskytuje častěji. Jednotlivé nanotrubic (vrstvy) můžeme pokládat za SWCNTs, které mohou být vodivé nebo polovodivé. Zvláštní skupinou jsou (doublewalled carbon nanotubes) DWCNTs. Jejich morfologie a vlastnosti jsou podobné SWCNTs, ale jsou odolnější vůči chemikáliím, což je velmi důležité při roubování chemických funkcí na povrchu nanomateriálu. [15][29]



Obr. 14: Struktury rolování nanotrubic a) Matrjoška b) Pergamen. [30]

2.4.1 Výroba uhlíkových nanotrubic

Existuje celá řada způsobů výroby uhlíkových nanotrubic. U všech metod výroby je nutné používat katalyzátory. Nejčastěji se užívají katalyzátory typu Co, Ni, Fe či Mo. Mezi ty nejznámější se řadí například metoda Plazmový oblouk. [15][24][25][28]

- **Oblouková metoda**

Jedná se o nejběžněji užívanou metodu zejména pro svou jednoduchost. Na druhou stranu tato metoda vyžaduje delší dobu čištění nanotrubic od sazí a zbytkových katalytických kovů přítomných v surovém produktu. Tato metoda vytváří nanotrubice pomocí obloukového odpařování dvou uhlíkových tyčí, umístěných naproti sobě ve vzdálenosti 1 mm v uzavřeném prostoru. Ten bývá obvykle naplněn inertním plynem při nízkém tlaku. Stejnoseměrný elektrický proud 50 až 100 A s elektrickým napětím okolo 20 V vytváří vysoký teplotní výboj mezi dvěma elektrodami. Výboj odpařuje povrch jedné z uhlíkových elektrod a ten se pak usazuje ve tvaru tyče na druhé straně. Úspěšnost produkce závisí na rovnoměrnosti plazmového oblouku a teplotě uhlíkových elektrod. [15][24][25][27]

- **Laserová metoda**

Vzorky se vytváří laserovým odpařováním grafitových tyčí s katalyzátorem směsí kobaltu a niklu v poměru 50:50 při proudícím argonu o teplotě 1200 °C. Následuje tepelné zpracování ve vakuu při teplotě 1000 °C, aby došlo k odstranění C₆₀ a dalších nečistot. Po prvním odpařovacím laserovém pulsu následuje druhý impuls, který slouží pro rovnoměrnější odpařování. Díky tomuto postupu dochází k minimalizování množství uhlíku usazeného jako saze. Druhý laserový impuls oddělí větší část než první impuls a převádí ji do rostoucí nanotrubicové struktury. Vyrobené nanotrubice se jeví jako provázané provazce o průměru 10 až 20 nm a délek více než 100 nm. Každý provazec je tvořen svazkem nanotrubiček vyrovnaných podél společné osy. Změnou teploty katalytické kompozice a dalších procesních parametrů upravíme průměr a délku nanotrubic. V dnešní době se jedná o velmi kvalitní metodu získávání malého množství nanotrubic. Má ale i své nedostatky. Prvním nedostatkem je, že se metoda zaměřuje na odpařování uhlíku, takže tato metoda není použitelná na průmyslové úrovni v případě potřeby větší produkce. Druhým nedostatkem je, že vznikají nanotrubice ve velmi

propletených formách a se směsí nežádoucích forem uhlíku. Protože takto vyrobené uhlíkové nanotrubic se velmi špatně čistí a také se s nimi špatně manipuluje. [15][24][25][27]

- **Chemická depozice z par (CVD)**

CVD je chemické odpařování uhlovodíků nad kovovým katalyzátorem. Velké množství uhlíkových nanotubic se dá vytvořit katalytickým chemickým odpařováním acetyleny nad kobaltově-železným katalyzátorem naneseným například na křemíku. Ukládání uhlíku závisí na obsahu kobaltu v katalyzátoru, zatímco oddělitelnost nanotubic ovlivňuje pH při přípravě katalyzátoru. Využívá se také uhlíko-zeolitného, molybden-železného katalyzátoru. V případě výroby nanotubic z ethyleny jsou katalyzátory složeny ze železa, kobaltu a niklu a jednoho kovu podporujícího růst izolovaných jednotlivých nanotubic nebo jednovrstvých svazků nanotubic. V případě výroby uzavřených nanotubic se používá jako katalyzátor metan, či vodíkově-metanový katalyzátor s rozptýlenými kovovými částicemi jako je kobalt, nikl, železo a oxid hořčíku při teplotě 1000 °C. [15][24][25][27][32]

- **Kuličkové frézování**

Kuličkové frézování je jednoduchá metoda pro výrobu uhlíkových nanotubic. Následně je doplněna zahříváním. Metoda spočívá v tom, že se umístí grafitový prášek do nádoby z nerezové oceli, společně se čtyřmi tvrdými ocelovými kuličkami. Nádoba se propláchne a přidá se do ní argon. Kuličkové frézování probíhá po dobu asi 150 h při pokojové teplotě. Frézováním se vytváří nanotrubic. Po frézování je třeba prášek zahřívát v inertním plynu při teplotě 1400 °C po dobu asi 6 h. Zahříváním se aktivuje růst nanotubic. Tato metoda produkuje poměrně velké množství vícevrstvých nanotubic. [15][24][25][33]

Uhlíkové nanotrubic mohou být vytvářeny také elektrolýzou, využitím sluneční energie, tepelným zpracováním polymeru, plamennou syntézou. Při plamenné syntéze byla prokázána velkoobjemová komerční produkce. [15][24][25][33]

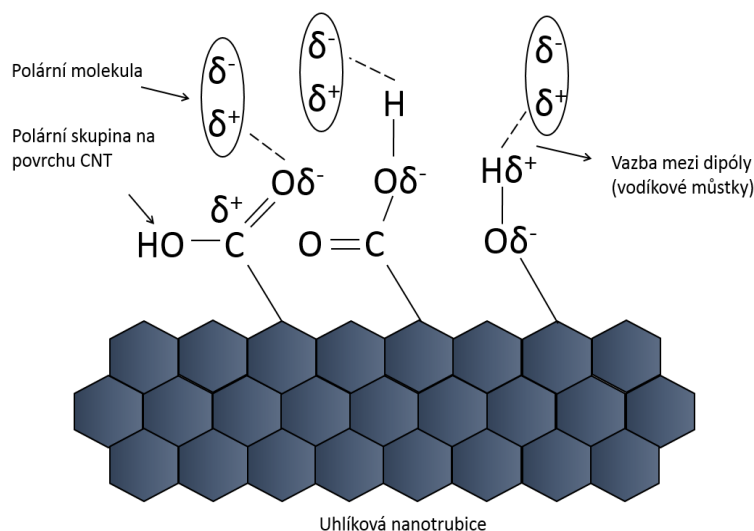
2.5 Vodivostní senzory plynu s aktivní vrstvou z uhlíkových nanočástic

Vodivostní senzor plynu s aktivní vrstvou uhlíkových nanočástic je velmi vhodný například pro snímání vysoce toxického plynu oxidu uhelnatého, ale i mnoha dalších. Na rozdíl od vodivostních senzorů s oxidy kovů, které pracují při vyšších teplotách a vykazují tím i vyšší spotřebu, jsou tyto senzory s aktivní vrstvou z uhlíkových nanočástic schopné pracovat při pokojových teplotách. I přes nespočet dostupných senzorů oxidu uhelnatého se neustále vyvíjejí nové elektronické detektory, které budou vykazovat nízkou spotřebu, budou levné, malé, dostupné a masivně distribuované. Právě díky uhlíkovým nanotubicím (CNTs z angl. Carbon nanotubes), které působí u tohoto typu senzoru jako aktivní vrstva, lze těchto parametrů dosáhnout.

Výroba vodivostních senzorů je levná. Výsledné senzory mají nízkou spotřebu a nízké tepelné požadavky na provoz. Velká plocha dutých nanotubic a jejich vnější stěny dávají senzorům vysoké absorpční schopnosti molekul detekovaného plynu, viz obr. 15. Jejich výhodou je také snadná integrace do elektronického systému, a velmi

rychlá odezva. Způsob detekce je založen na změně vodivosti uhlíkových nanotrubic působením detekovaného plynu. Ke změně elektrické vodivosti aktivní vrstvy dochází následkem toho, že se do krystalické mřížky upevní molekuly detekovaného plynu. Jak teoretické, tak experimentální studie ukazují, že CNTs nejsou přítomností uhlíku z oxidu uhelnatého nijak narušeny, ani jejich následný přenos elektrického náboje. Jiné teoretické studie ukazují, že deformované či dotované CNTs mohou vykazovat citlivější reakci, a tedy přísnější snímání CO. Případně je možné zvýšit citlivost změnou teploty aktivní vrstvy. [14][15][16]

Povrchovou úpravou nanotrubic lze dosáhnout lepší mezifázové interakce mezi nanotrubičkami a polymery. Oxidací nanotrubiček se vytváří COOH a OH skupiny podél a na čele CNTs. Tyto skupiny způsobí fyzikální interakci s funkčními skupinami v matici, což má za následek silnou adhezi na rozhraní a lepší disperzi povrchu modifikované CNTs v polymerní matici. Polární skupiny na povrchu nanotrubic rovněž zvyšují adsorpci molekul a zlepšují odezvu senzoru. [14][15][16]



Obr. 15: Mechanismus zachycení molekul plynu v aktivní vrstvě detektoru. [16]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce je věnována přípravě aktivní vrstvy senzorů plynů, jako je nanoprášek SnO₂, které velmi dobře reaguje se zkoumaným plynem NH₃. Dále pro různé typy uhlíkových nanostruktur, kam patří oxid grafitu, uhlíkové nanotrubičky nebo grafen a jejich další modifikací. Následně se věnuje výrobě vzorků senzorů, nanášení aktivní vrstvy a posléze principu měření změny elektrického odporu této vrstvy. Dále se zabývá reakcí na změnu pracovní teploty či koncentraci NH₃.

Vyrobena byly následující typy senzorů:

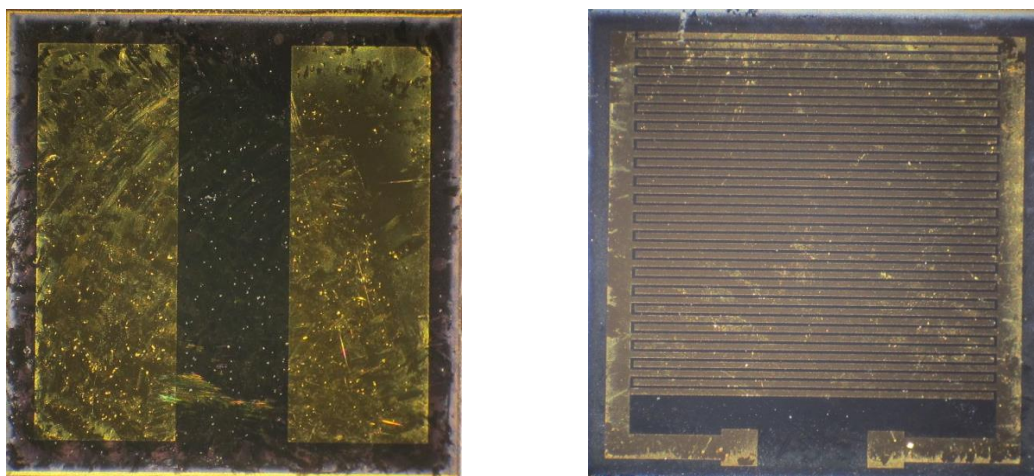
- 1) nemodifikovaný SnO₂
- 2) nemodifikovaný GO
- 3) modifikovaný GO + Pt, magnetronovým naprašováním
- 4) nemodifikovaný grafit
- 5) modifikovaný grafit + Pt, magnetronovým naprašováním
- 6) nemodifikovaný MWCNTs
- 7) modifikovaný MWCNTs + SnO₂ v hmotnostním poměru 99,0 : 1,0 w%
- 8) modifikovaný MWCNTs + SnO₂ v hmotnostním poměru 95,0 : 5,0 w%
- 9) modifikovaný MWCNTs + SnO₂ v hmotnostním poměru 90,0 : 10,0 w%
- 10) modifikovaný MWCNTs + Pd, pulzní galvanickou depozicí
- 11) modifikovaný MWCNTs + WO₃ s Pd,Pt v hmotnostním poměru 95,0 : 4,8 : 0,1 : 0,1 w%
- 12) modifikovaný MWCNTs + Pt, magnetronovým naprašováním

3.1 Interdigitální struktura

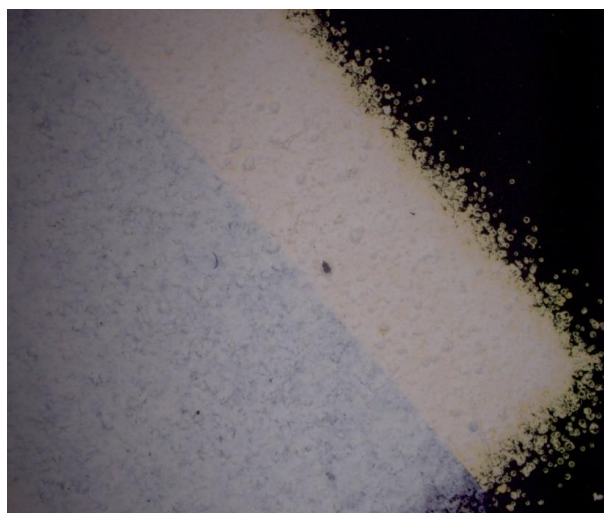
Na počátku experimentální části práce bylo pro nosnou strukturu senzoru plánováno použití křemíkového substrátu s dvěma plošnými zlatými elektrodami, viz obr. 16 vlevo, mezi které byla následně nanášena aktivní vrstva. Detail elektrody pokryté aktivní vrstvou SnO₂ je zobrazen na obr. 17. Vzhledem k tomu, že po nanášení aktivní vrstvy suspenze SnO₂ na substrát mezi elektrody 8 × 8 mm NiCr/Au10/150 nm, bylo zjištěno, že odpor se pohybuje řádově v gigaohmech a tudíž vodivost povrchu senzoru je velmi malá pro snímání plynů, proto byla tato varianta zavrhnuta.

Řešením bylo využít interdigitální struktury [34], viz Obr. 16 vpravo. Elektrický odpor se snížil řádově na jednotky megaohmů, ty jsou již pro měření použitelné. Nosný křemíkový substrát byl nařezán laserem z čtyřpalcového křemíkového waferu (100) o tloušťce 525 μm pasivovaného vrstvou oxidu křemičitého o tloušťce 975 nm. Plocha, na kterou se aktivní vrstva nanášela, byla 6 × 6 mm s šířkou hřebínku 100 μm a mezerou mezi nimi 50 μm. Motiv hřebínkových elektrod byl vytvořen pomocí UV litografie přes pozitivní předlohu s negativním fotorezistem. Z důvodu vysoké teplotní

odolnosti a také jako adhezní vrstva pro zlato, bylo na wafer následně napařeno 100 nm titanu. Zlato bylo následně napařeno v tloušťce 250 nm, aby byla zvýšena vodivost elektrod a pro případné snadnější nakontaktování zlatým drátkem.



Obr. 16: Vlevo je původní použitá struktura s dvěma plošnými elektrodami, vpravo je použitá interdigitální struktura.



Obr. 17: Detail elektrody pokryté aktivní vrstvou na bázi SnO₂.

3.2 Příprava aktivní vrstvy

Aktivní vrstva pro SnO₂ senzoru plynů byla realizována ze suspenze připravené z 1 g SnO₂ nanoprášku (Sigma Aldrich) rozdispergovaného pomocí ultrazvuku v 10 ml dimethylformamidu (DMF). Následně byly nanášeny 3 ml této suspenze.

Aktivní vrstva GO senzor plynů byla vytvořena ze suspenze připravené z 0,05 g z oxidu grafitu (GO) získaného Hofmannovou metodou v 10 ml DMF [18]. Vzhledem k vysoké vodivosti GO bylo stanoveno jako ideální množství nanášené suspenze 100 μ l. U modifikovaného GO byla na aktivní vrstvu pomocí vakuového naprašování navíc

nanesena 5 nm vrstva Pt.

Aktivní vrstva pro grafenový senzor plynů byla realizována ze suspenze připravené z 0,125 g chemicky redukováného grafenu rozdispergovaného pomocí ultrazvuku v 10 ml DMF. Vzhledem k velmi vysoké vodivosti grafenu bylo stanovené ideální množství nanášené suspenze 50 μ l. U modifikovaného grafenového senzoru byla na aktivní vrstvu pomocí vakuového naprašování navíc nanesena 5 nm vrstva Pt.

Aktivní vrstva pro MWCNTs senzor plynů zde byla realizována ze suspenze připravené z 0,1 g MWCNTs (Aldrich) o vnějším průměru 40-70 nm, vnitřním průměru 5-40 nm a délky 0,5-2 μ m rozdispergovaného pomocí ultrazvuku v 10 ml DMF. Nanášeno bylo 1000, 300, 150 a 50 μ l suspenze. U modifikace v podobě SnO₂ bylo do připravené suspenze přidáno 1, 5, 10 wt % SnO₂. Modifikace pulzní galvanickou depozicí Pd probíhala na připravenou aktivní vrstvu v lázni v poměru 0,4g/l PdCl₂ a 2,5 ml/l HCl o koncentraci 37 %. Tento roztok byl přiveden k aktivní vrstvě senzoru pomocí hadičky s tryskou, která měla 3 mm otvor určený ke kontaktu se samotnou aktivní vrstvou MWCNTs. Následně byly dvěma pulzy 55 V při 1 A vytvořeny nuklidy palladia na povrchu MWCNTs struktury [35]. U modifikace pomocí 10 wt % WO₃ s 2 wt % Pt a Pd, bylo stanoveno jako ideální množství nanášené suspenze 100 μ l. Také MWCNTs byly modifikovány pomocí vakuového naprašování Pt.

Všechny připravené suspenze pro aktivní vrstvy byly nanášeny pomocí stříkací pistole (Fengda BD 208) kolmo ze vzdálenosti cca 20 cm přes šablonu na substrát s interdigitálními elektrodami. Substrát byl vyhříván na teplotu 160 °C, aby docházelo k rychlému odpařování DMF. Z důvodu reprodukovatelnosti byla aktivní vrstva nanášena vždy na 3 interdigitální struktury, které byly následně třikrát proměřeny.

SEM (z angl. scanning electron microscope) analýza snímků byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu Tescan MIRAI pomocí In-beam SE detektoru.

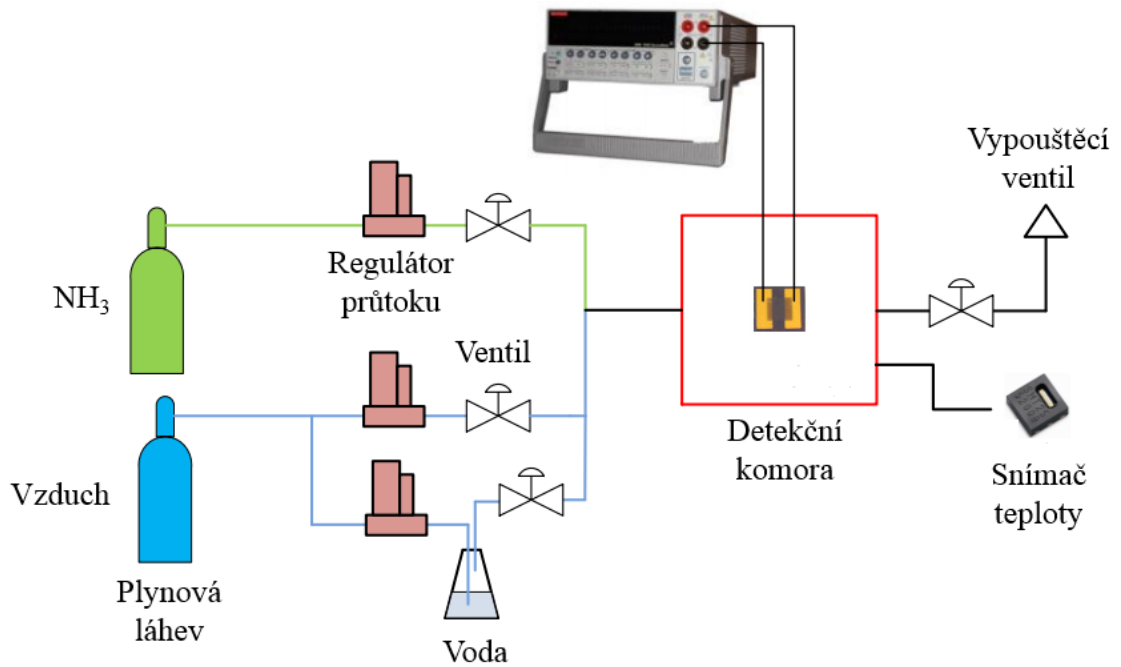
3.3 Princip detekce

Před samotným měřením byly senzory z důvodu stabilizace žíhány při teplotě 350 °C po dobu cca 5 h přímo v detekční komoře na vzduchu při průtoku 500 ml/min. Díky tomu došlo k odstranění většiny šumu, který vzniká při měření elektrického odporu senzoru. Zároveň se ustálila hodnota elektrického odporu aktivní vrstvy a také se zvýšila odezva senzoru na jednotlivé koncentrace amoniaku NH₃, což je nezbytné pro další měření. Po ustálení hodnoty odporu proběhlo samotné měření v systému schématicky zobrazeném na obr. 18. V tomto detekčním průtokovém systému probíhalo měření za konstantního tlaku 1000 kPa, průtoku plynu 500 ml/min, při relativní vlhkosti mezi 2-3 % a při pracovní teplotě 350 °C, pokud není uvedeno jinak. Teplota plynu se pohybovala mezi 24-26 °C.

Z důvodu dosažení co možná nejlepší odezvy bylo nejprve nutné zjistit ideální pracovní teplotu aktivní vrstvy senzoru plynů. Senzor byl proměřen v přítomnosti NH₃ při periodickém pěti minutovém střídání koncentrací 50, 200, 500, 1000, 2000 a 4000 ppm NH₃ se syntetickým vzduchem. Měření probíhalo při teplotách 20, 100, 200 a 350 °C, což byla maximální teplota, kterou zařízení umožňovalo. Po určení pracovní teploty následovalo opakované měření, abychom dosáhli reprodukovatelnosti při všech zmíněných koncentracích. Z důvodu ustálení byl senzor před každým měřením po dobu

1 h žihán v detekční komoře. Stejně tak mezi opakovanými měřeními téhož senzoru byl senzor 1 h žihán při pracovní teplotě 350 °C, pro stabilizaci parametrů.

V rámci vyhodnocení byla vypočítána odezva S na NH_3 , podle rovnice 6. Dále byla zjištěna doba odezvy t_0 a doba zotavení t_z . Všechny získané výsledky jsou podrobně uvedeny v následující kapitole.



Obr. 18: Schéma průtokového měřicího systém. [37]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou podrobně zobrazeny získané výsledky všech vyrobených senzorů, jako je pracovní teplota, odezva, doba odezvy či zotavení. Na závěr každé podkapitoly je uvedeno shrnutí získaných parametrů a jejich detailní rozbor.

4.1 Senzor s aktivní vrstvou SnO₂

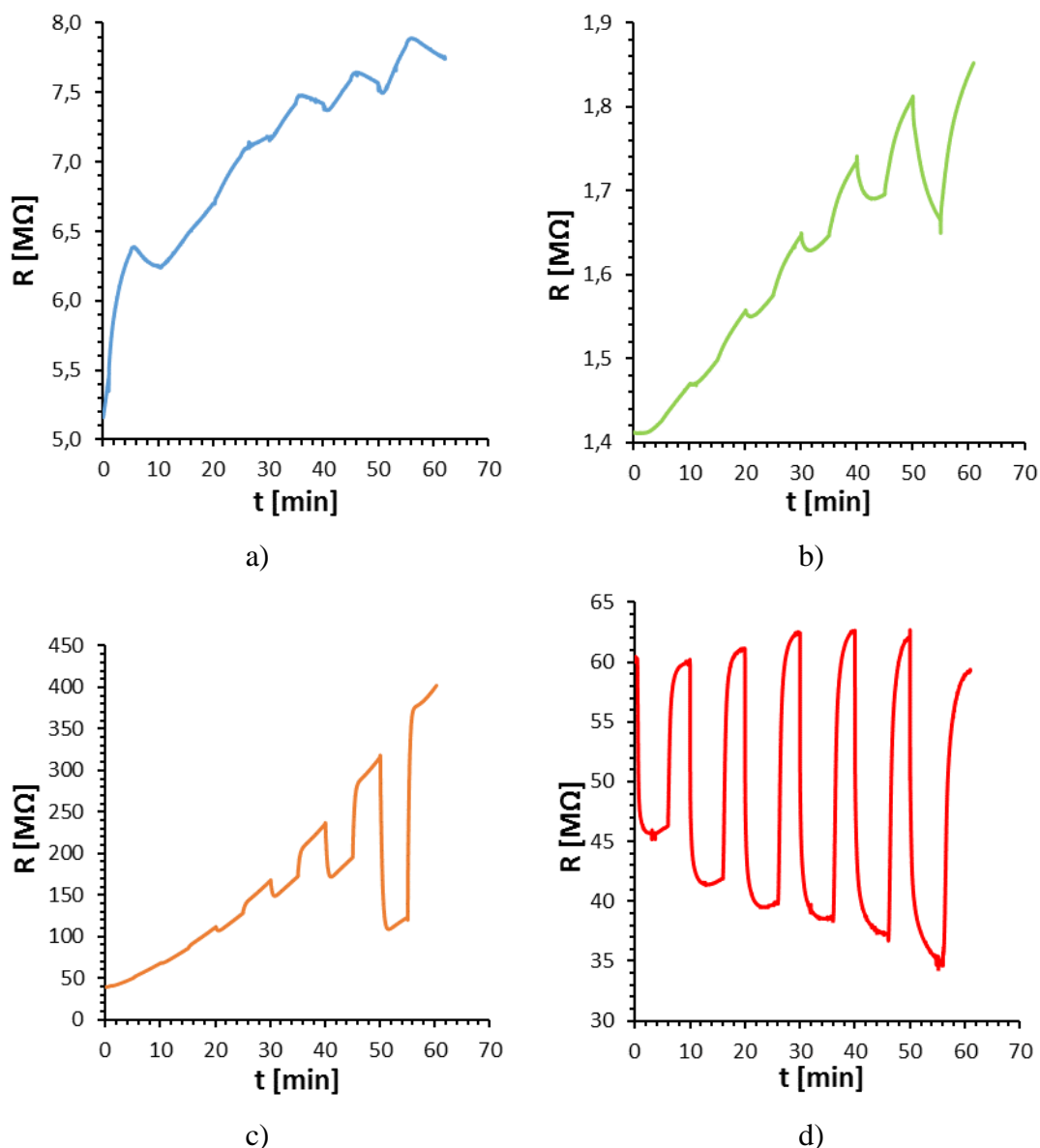
Souvislá tenká aktivní vrstva SnO₂ senzoru plynů po nanesení na nosnou strukturu přes zlaté interdigitálně uspořádané elektrody, je zobrazena na obr. 19.



Obr. 19: Interdigitální struktura s nanesenou aktivní vrstvou SnO₂.

4.1.1 Stanovení pracovní teploty senzoru s aktivní vrstvou SnO₂

Na základě výsledků měření uvedených v grafech na obr. 20, byla jako ideální pracovní teplota aktivní vrstvy senzoru SnO₂ stanovena teplota 350 °C. Kde došlo k ustálení hodnoty elektrického odporu vlivem vysoké míry rekombinace, a tedy návrat, po vychýlení hodnoty vlivem změny koncentrace detekovaného plynu, zpět na původní hodnotu elektrického odporu. Díky tomu je možné provádět měření reprodukovatelně s totožnými výsledky, což je ideální pro vyhodnocovací software při detekování v praxi. Měření při nižších teplotách toto neumožňovala, protože odpor senzoru stále narůstal.

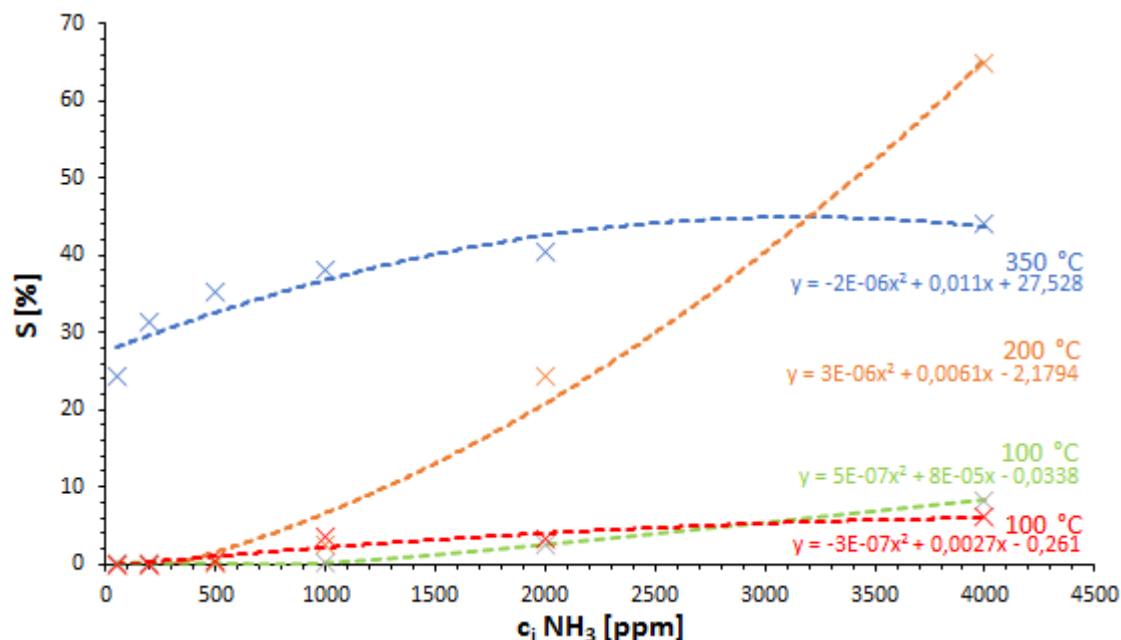


Obr. 20: Časová závislost odezvy senzoru SnO_2 nanoprášku při změně koncentrace NH_3 a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota $T=20^\circ\text{C}$, b) pracovní teplota $T=100^\circ\text{C}$, c) pracovní teplota $T=200^\circ\text{C}$, d) pracovní teplota $T=20^\circ\text{C}$.

4.1.2 Odezva senzoru s aktivní vrstvou SnO_2

Odezva senzoru vypočítaná podle rovnice 6, při teplotě 350°C , rostla oproti předchozím případům, jak je vidět na obr. 21. Odezva je zde uvedena v absolutní hodnotě, protože pro účely porovnání není rozhodující její směr. Velkým přínosem je, že už při koncentraci 50 ppm NH_3 dosahuje odezva S aktivní vrstvy 25 % a při koncentraci 2000 ppm NH_3 se odezva pohybuje na 40 %. Při pracovní teplotě 200°C sice došlo při koncentraci 4000 ppm NH_3 k větší odezvě než při teplotě 350°C , ale při nižších hodnotách koncentrace byla aktivní vrstva bez reakce. Získané odezvy pro

všechny teploty jsou uvedeny v tab. 1. Citlivosti bylo sice vzhledem ke strmosti kalibrační křivky dosaženo při 200 °C větší ale pouze pokud nebereme v úvahu nižší koncentrace NH₃ na které senzor nereagoval.



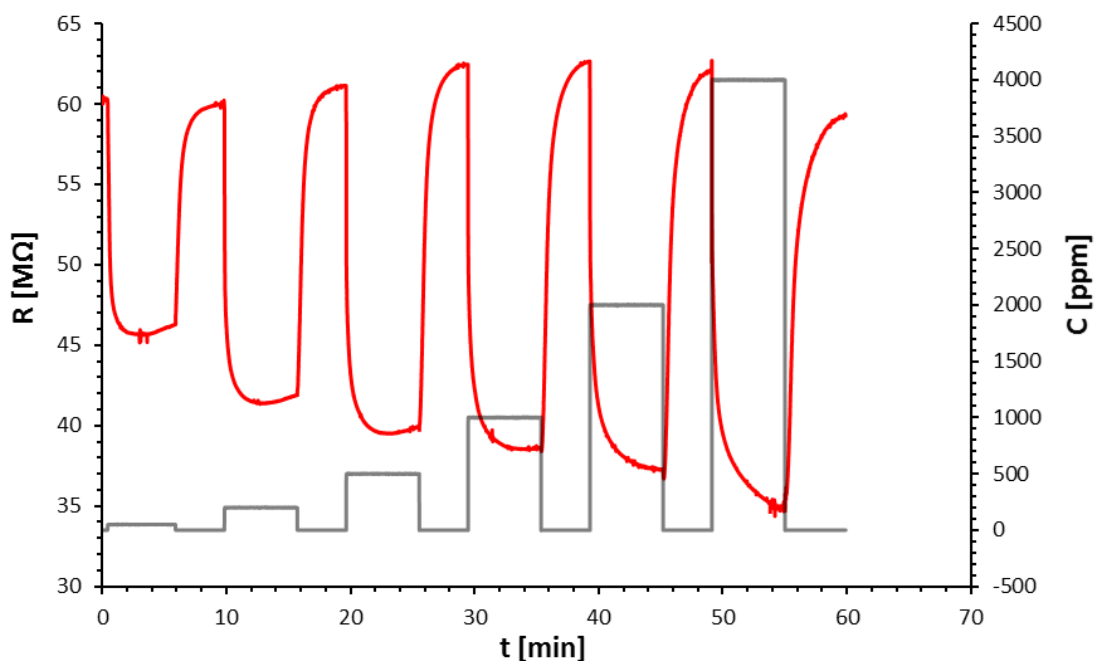
Obr. 21: Vliv pracovní teploty na odezvu aktivní vrstvy senzoru SnO₂ v závislosti na koncentraci NH₃.

Tab. 1: Porovnání změny odezvy senzoru SnO₂ vlivem různé pracovní teploty

c _i [ppm]	S [%]			
	T=20 °C	T=100 °C	T=200 °C	T=350 °C
50	0,00	0,0	0,01	24,31
200	0,00	0,0	0,01	31,26
500	0,34	0,07	0,08	35,30
1000	3,61	0,1	2,48	38,13
2000	3,24	2,48	24,35	40,32
4000	6,11	8,31	64,87	44,15

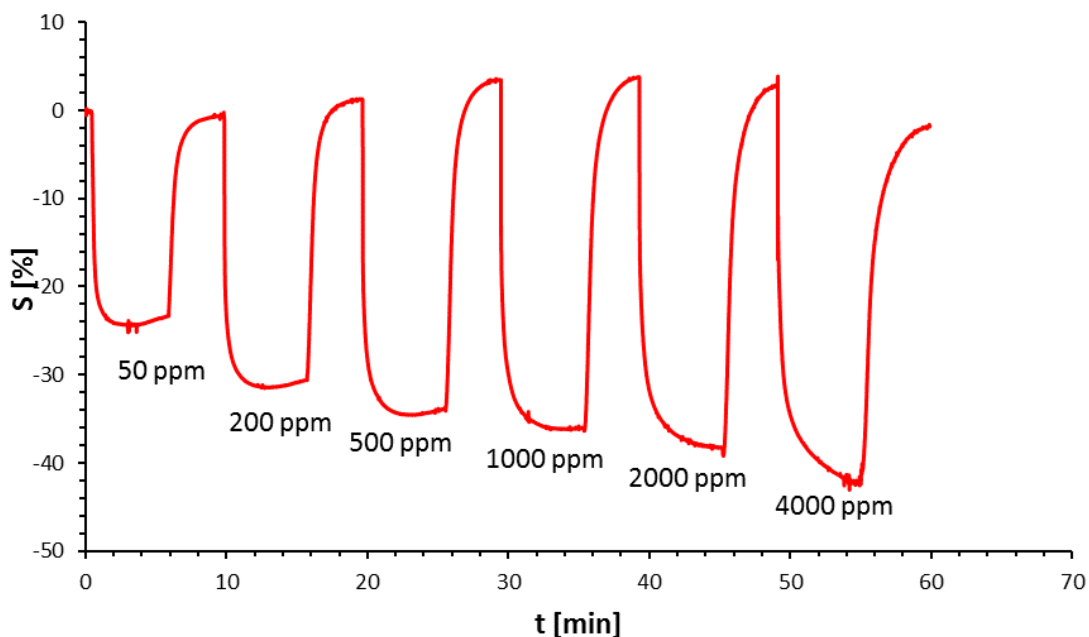
Výsledný průběh závislosti odporu aktivní vrstvy SnO₂ na koncentraci amoniaku získaný při zjištěné ideální pracovní teplotě senzoru 350 °C, je znázorněn níže na obr. 22. Na tomto obrázku je vidět, jak senzor reagoval na změnu koncentrace v čase. Amoniak jako redukční plyn ovlivňuje aktivní vrstvu dle předpokladu a odpor se zvyšující se koncentrací klesá, chová se jako polovodič typu N. Naopak pokud

přivedeme do systému samotný vzduch, který je oxidační, dochází k nárůstu odporu, a tedy poklesu vodivosti aktivní vrstvy. Na první pohled je vidět, že senzor velmi dobře reaguje již od velmi malé koncentrace NH_3 .



Obr. 22: Časová závislost změny elektrického odporu nanoprášku SnO_2 aktivní vrstvy při změně koncentrace NH_3 .

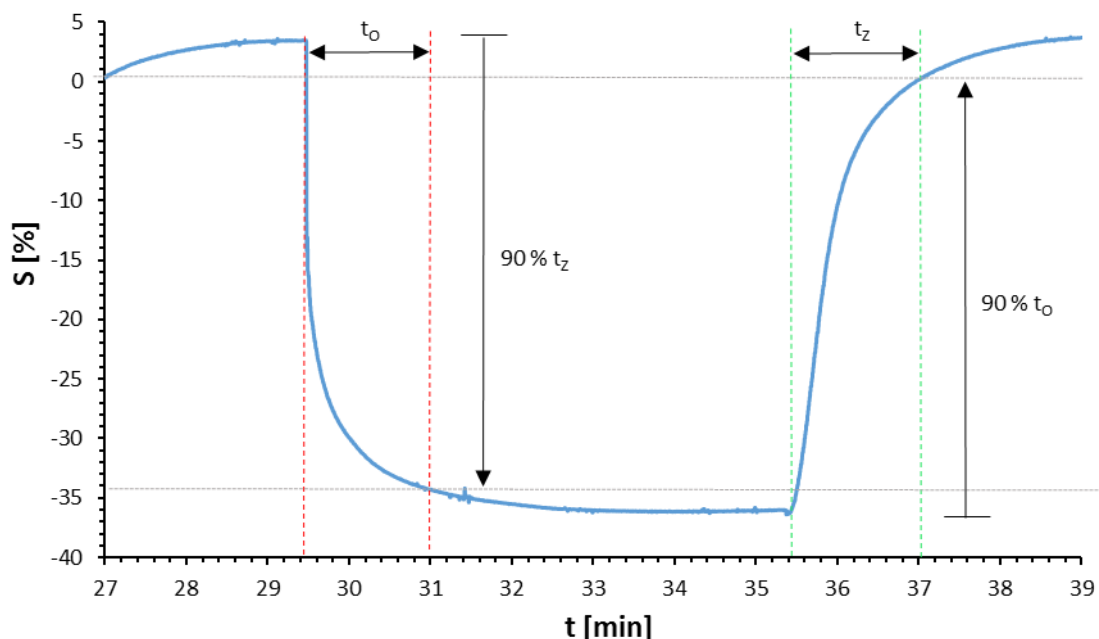
Na obr. 23 je zobrazena závislost odezvy S jako procentuální změny v čase při koncentraci 50, 200, 500, 1000, 2000 a 4000 ppm NH_3 , kde můžeme vidět jednotlivé hodnoty odezvy, při konkrétních koncentracích. Se zvyšující se koncentrací hodnota odezvy lineárně roste.



Obr. 23: Časová závislost změny odezvy aktivní vrstvy nanoprášku SnO_2 při změně koncentrace NH_3 .

4.1.3 Doba odezvy a doba zotavení senzoru s aktivní vrstvou SnO₂

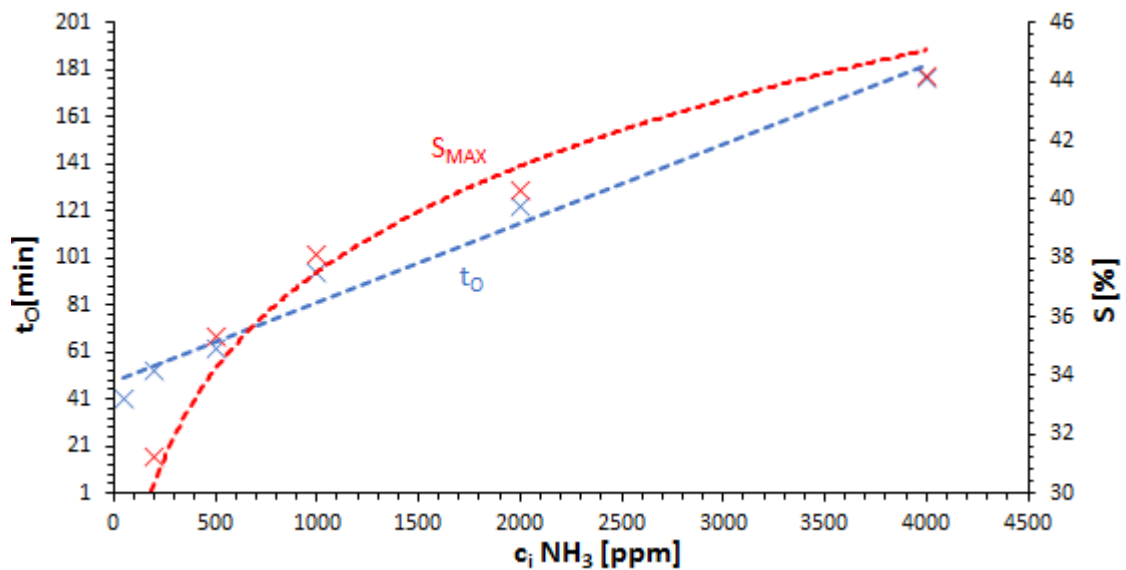
Na Obr. 24 je zobrazena doba odezvy t_0 při koncentraci 1000 ppm NH₃. Doba odezvy v přítomnosti NH₃, v již zmiňovaném množství, je $t_0 = 54$ s. Naopak doba zotavení t_z je i přes vysokou pracovní teplotu, a tedy rychlou rekombinaci povrchu aktivní vrstvy pomalejší než t_0 , a to konkrétně $t_z = 92$ s. Tyto časy jsou poměrně vysoké a v případě blížícího se nebezpečí v podobě uvolnění nebezpečného množství plynu nedostatečné. Jak doba odezvy, tak doba zotavení, byla určována při dosažení 90 % celkové hodnoty odezvy.



Obr. 24: Doba odezvy a doba zotavení v závislosti na koncentraci 1000 ppm NH₃ senzoru s aktivní vrstvou SnO₂.

Pokud se podíváme na níže uvedený průběh zjistíme podle následujícího obr. 25, že doba odezvy t_0 je lineárně závislá na koncentraci NH₃. V tomto případě se doba odezvy t_0 zvyšuje se zvyšující se koncentrací. Nejkratší doby odezvy bylo dosaženo při koncentraci 50 ppm NH₃, a to $t_0=41$ s a nejvyšší hodnoty bylo dosaženo při nejvyšší měřené koncentraci 4000 ppm NH₃, a to $t_0=177$ s. To bylo více než čtyřnásobek nejmenší naměřené odezvy. Z toho důvodu z grafu vyplývá, že se tento typ senzoru nejvíce hodí pro měření menších koncentrací od 50 ppm do 1000 ppm NH₃.

Ve stejném obr. 25 je také uvedena maximální odezva S_{MAX} pro jednotlivé koncentrace v závislosti na koncentraci zkoumaného plynu NH₃. Z obr. 25 je patrné, že odezva zcela logicky roste, a to zpočátku velmi strmě a následně při koncentraci 500 ppm NH₃ se láme a stoupá již pouze mírně. Z tohoto důvodu se tento typ aktivní vrstvy hodí spíše pro měření vyšších koncentrací NH₃, kde senzor dosahuje lineární odezvy v závislosti na zvyšující se koncentraci. Odezva u senzoru SNO₂ je i při nižších koncentracích velice dobrá.



Obr. 25: Maximální odezva S_{MAX} a doba odezvy t_0 v závislosti na koncentraci u senzoru s aktivní vrstvou SnO_2 .

4.1.4 Shrnutí parametrů senzoru s SnO_2 aktivní vrstvou

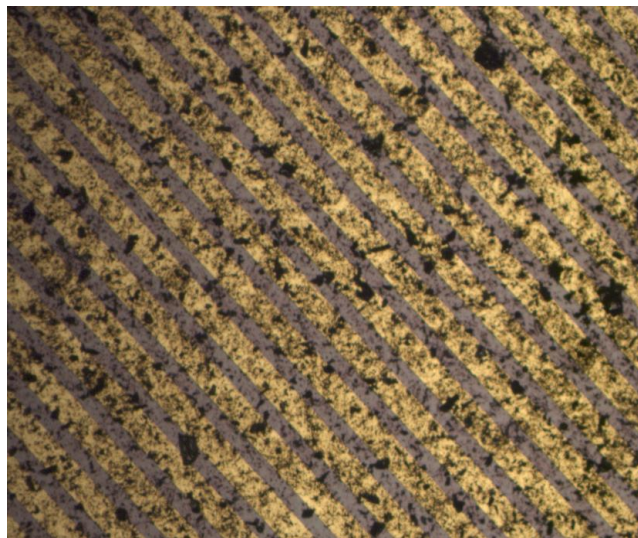
Pokud se shrnou vlastnosti tohoto senzoru s aktivní vrstvou tvořenou nanopráškem SnO_2 , je jeho použitelnost v celém spektru zkoumaných koncentrací NH_3 . Velice dobře reaguje na koncentraci 50 ppm NH_3 , kde jeho odezva dosahovala 25 %. Při koncentraci 4000 ppm NH_3 se odezva pohybovala okolo 40 %. Je použitelný opakovaně, protože při pracovní teplotě 350 °C velice dobře rekombinuje, a tak se velice dobře a relativně rychle, během cca 2 minut (pro koncentraci 4000 ppm) NH_3 , ustálí zpět na původní hodnotě odporu. Jednou z nevýhod je fakt, že reakce v případě nebezpečí úniku či přítomnosti amoniaku je poněkud delší, cca 3 minuty při koncentraci 4000 ppm NH_3 . Další nevýhodou je nutná vysoká pracovní teplota, tedy 350 °C a tím vyšší nároky na spotřebu senzoru. V tab. 2 jsou uvedeny maximální dosažené odezvy S aktivní vrstvy při různých koncentracích NH_3 . V této tabulce jsou uvedeny také příslušné doby odezvy t_0 a doby zotavení t_z , kde nejnižších hodnot bylo dosaženo při koncentraci 50 ppm NH_3 .

Tab. 2: Shrnutí dosažených parametrů senzoru s aktivní vrstvou SnO_2 .

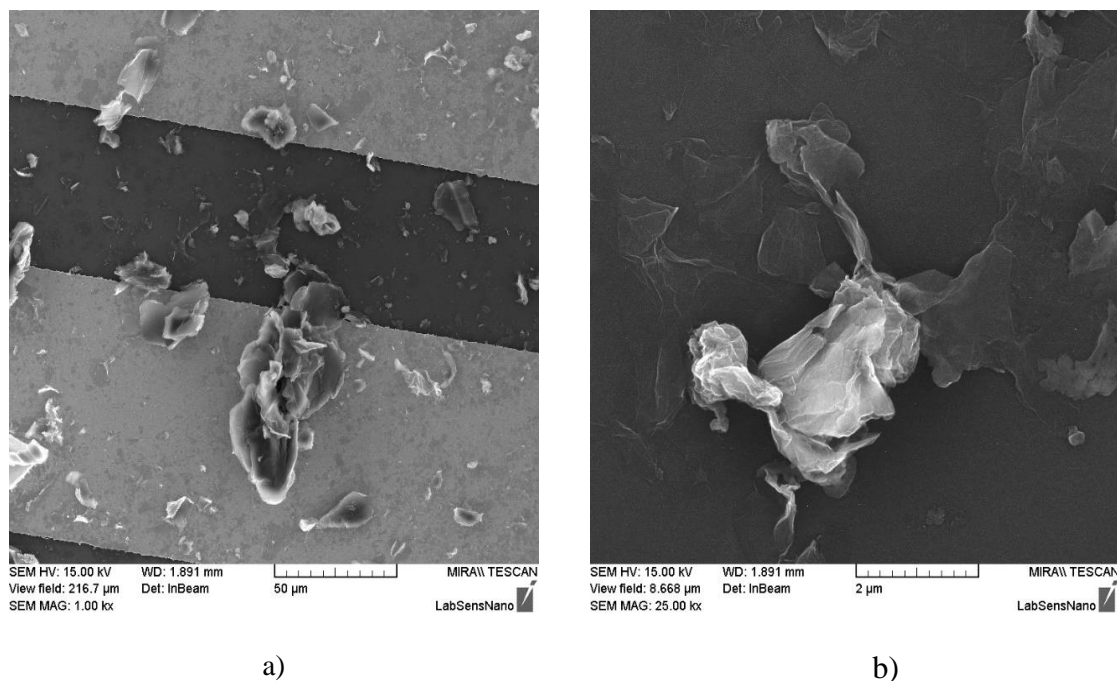
c_i [ppm]	R_{air} [$M\Omega$]	R_{gas} [$M\Omega$]	S [%]	t_0 [s]	t_z [s]
50	60,36	45,23	25,44	41	72
200	60,22	41,39	31,27	53	74
500	61,14	39,52	35,36	62	93
1000	62,29	38,54	38,19	95	95
2000	62,63	37,38	40,31	123	96
4000	61,75	34,49	44,15	177	127

4.2 Senzor s aktivní vrstvou GO

GO neboli grafit oxid je materiál popsáný v kapitole 2.2. i s jeho postupem výroby. GO se sice používá na výrobu grafenu, ale sám o sobě je také velmi vhodný pro snímání plynu v chemorezistivních senzorech. Vzhledem k jeho dobré vodivosti, tedy poměrně malému měrnému elektrickému odporu a polovodivému charakteru, byl využit v experimentu jako možná varianta aktivní vrstvy pro měření redukčního plynu amoniaku NH_3 . V tomto případě se jednalo o aktivní vrstvu s vodivostí P. Vzhled nanesené aktivní vrstvy pořízený optickým mikroskopem Zeiss je zobrazen na obr. 26. Na obrázku je vidět, že nanesená vrstva GO je velmi slabá a netvoří rovnoměrnou vrstvu, které se při tak malém množství nepodařilo dosáhnout. Podrobnější snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan MRAII jsou uvedeny níže na obr. 27. Na nichž je vidět struktura naneseného GO při zvětšení: a) 1 000 krát, b) 25 000 krát.



Obr. 26: Vzhled aktivní vrstvy GO po nanesení na interdigitální strukturu.



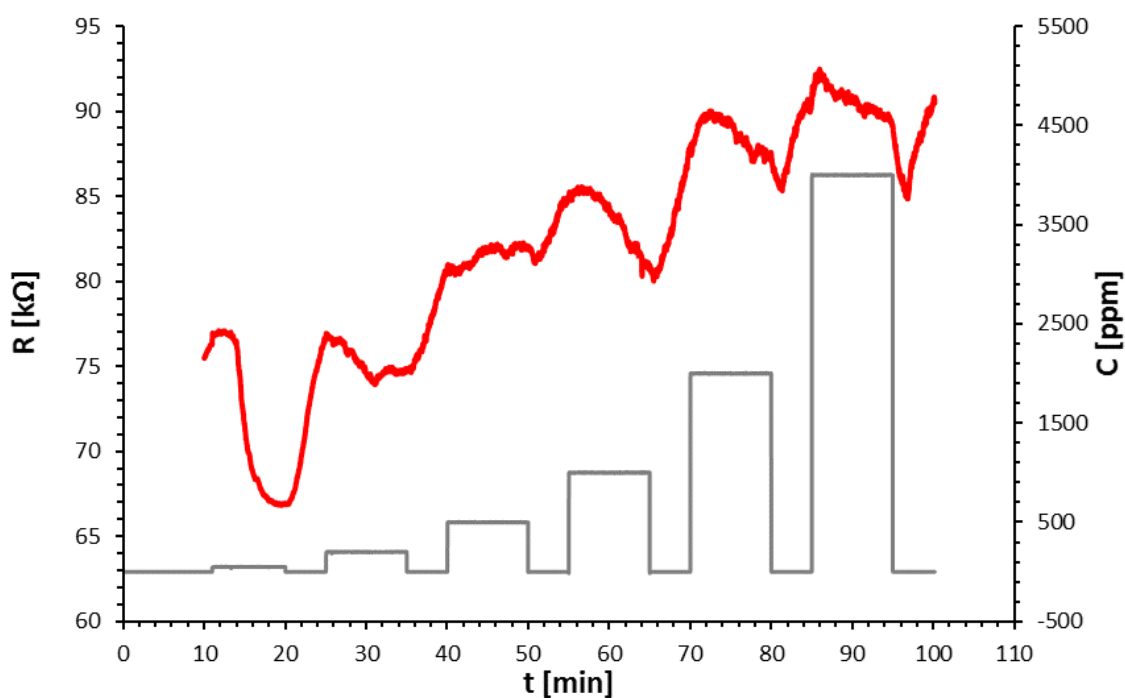
Obr. 27: SEM snímky GO naneseného na interdigitální strukturu při zvětšení:
a) 1 000 krát, b) 25 000 krát.

4.2.1 Odezva senzoru s aktivní vrstvou GO

Opět zde byla zkoumána pracovní teplota senzoru s aktivní vrstvou GO. Vzhledem k tomu, že reakce senzoru byla velmi špatná při nižších teplotách, je zde uveden pouze graf získaný při pracovní teplotě 350 °C. Na obr. 28 je také vidět, že měření bylo ovlivněno šumem. To bylo zapříčiněno velmi malým množstvím naneseného GO na interdigitální strukturu, z důvodu dosažení vyšších hodnot elektrického odporu.

Přes veškerou snahu nebylo možné dosáhnout lepších naměřených výsledků, než je uvedeno na obr. 28 níže. Kde je vidět, že senzor nereagoval při nižších koncentracích na přítomnost NH₃. Až při vyšších koncentracích amoniaku 2000 či 4000 ppm, senzor reagoval na přítomnost NH₃ a docházelo k nárůstu elektrického odporu aktivní vrstvy. Hodnotu elektrického odporu se zde nepodařilo ustálit na konstantní hodnotě. Při nižších koncentracích (50 případně 200 ppm NH₃) nedocházelo téměř k žádné odezvě.

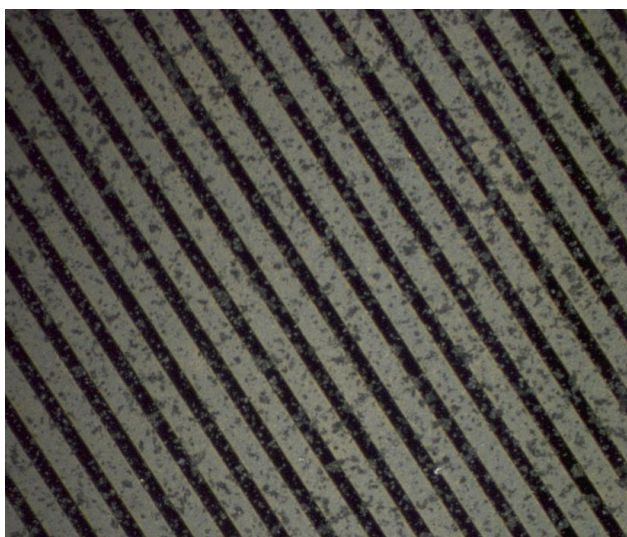
Z průběhu uvedeného na obr. 28 vyplývá, že pro tento případ nemá ani smysl provádět výpočet odezvy nebo doby odezvy či zotavení aktivní vrstvy. Z důvodu ustálení vlastností senzoru a zvýšení odezvy na daný plyn byl senzor vystaven dodatečnému žíhání při teplotě 400 °C po dobu 5 h v laboratorní muflové peci LAC LMH 07/12 Industry. Na obr. 29 je vidět aktivní vrstva GO po dodatečném žíhání. Je zde na první pohled patrná změna barvy, která je dána profundováním zlata do titanové vrstvy.



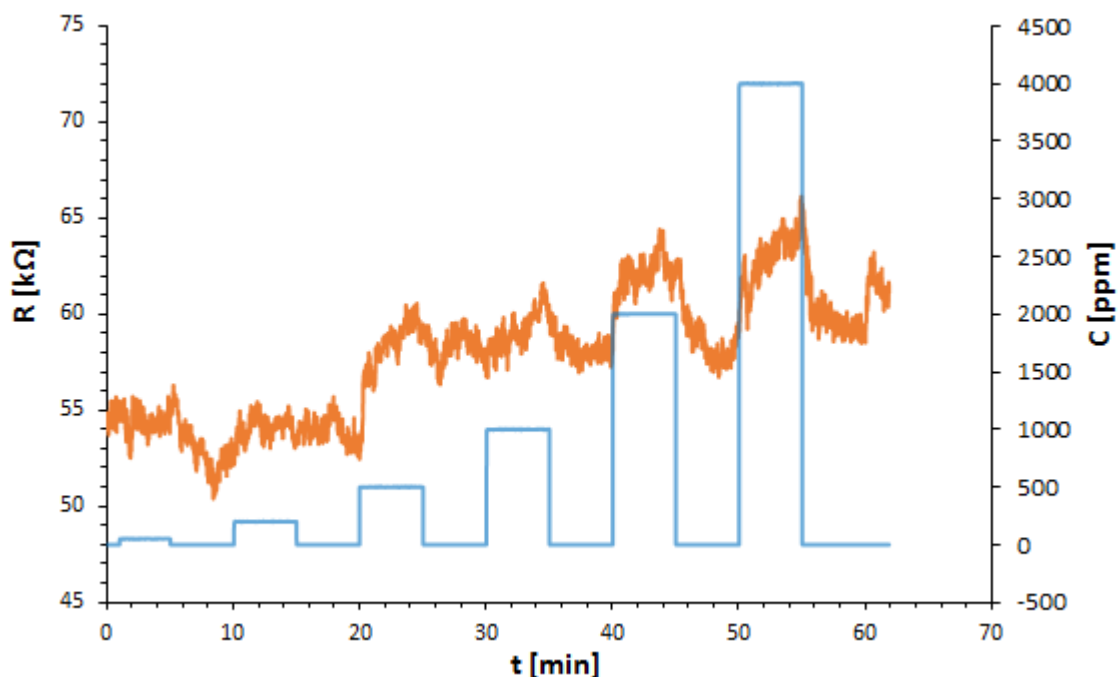
Obr. 28: Časová závislost změny elektrického odporu GO aktivní vrstvy při změně koncentrace NH_3 .

4.2.2 Odezva senzoru s aktivní vrstvou GO po dodatečném žihání

Po žihání, jak je vidět na obr. 30, došlo k lepšímu ustálení hodnoty elektrického odporu aktivní vrstvy, ale odezva či reakce senzoru na přítomnost NH_3 se nijak dramaticky nezměnila. Navíc došlo k většímu zašumění celého průběhu. Patrný náznak reakce aktivní vrstvy na přítomnost amoniaku je pouze u koncentrací 2000 a 4000 ppm NH_3 , kde odezva dosahuje 8 %.



Obr. 29: Vzhled aktivní vrstvy GO naneseného na interdigitální strukturě po žihání.



Obr. 30: Časová závislost změny elektrického odporu GO aktivní vrstvy při změně koncentrace NH_3 po žhání.

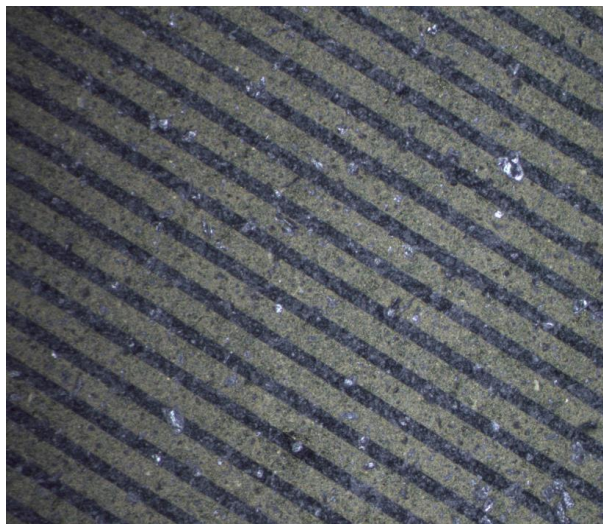
Doba odezvy a zotavení nebyla z důvodu velkého zašumění určována, kvůli velké nepřesnosti výpočtu.

4.2.3 Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou GO

Senzor s aktivní vrstvou GO byl považován za nevhodný pro snímání amoniaku, neboť je ovlivněn velkým rušením. Nereaguje na malé koncentrace, jeho reakce se objevuje až při koncentraci 2000 ppm, kde se pohybuje na obecně velmi dobré hodnotě okolo 8%. Pracovní teplota je 350 °C a ideální nanášení suspenze je 100 μl . V případě použití oxidu grafitu by bylo vhodné použít jinou metodu nanášení, případně využít některé možné modifikace.

4.3 Modifikace senzoru s aktivní vrstvou GO naprášením Pt

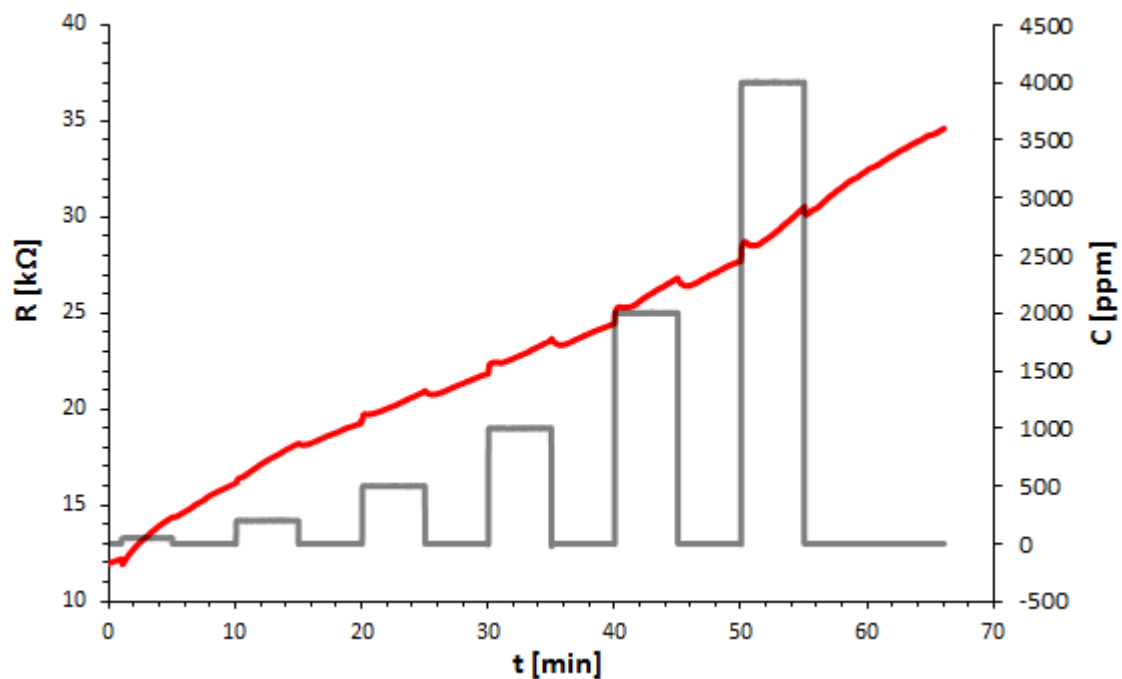
Vzhledem k velmi špatné reakci aktivní vrstvy na přítomnost amoniaku, byla použita modifikace aktivní vrstvy s úmyslem obohatit aktivní vrstvu katalyzátorem Pt. Byla zvolena metoda magnetronového naprašování Pt, díky které byla na povrch aktivní vrstvy naprášena 5 nm vrstva Pt, kterou ale není možné při tomto přiblížení na obr. 31 vidět.



Obr. 31: Vzhled aktivní vrstvy GO po modifikaci naprášením Pt.

Na následujícím obr. 32 je vidět, jak se měnil elektrický odpor aktivní vrstvy při změně koncentrace amoniaku. Na první pohled je vidět, velmi špatné ustálení elektrického odporu, tedy jeho neustálý růst. Velmi nepatrná odezva $\approx 0,12\%$ je patrná již při koncentraci 50 ppm NH_3 . Při koncentraci 200 ppm již byla odezva na hodnotě 3,56 % a neustále stoupala se zvyšující se koncentrací, jak je uvedeno v

tab. 3. Díky této modifikaci byly odstraněny rušivé vlivy v podobě šumu, které se při měření nemodifikovaného senzoru projevovaly. Senzor GO není sice vykazoval obecně dobré výsledky odezvy, ale nepodařilo se ustálit elektrický odpor na konkrétní hodnotě.



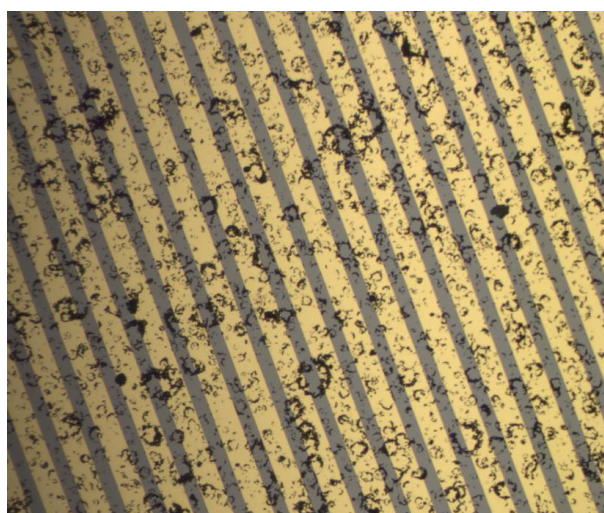
Obr. 32: Časová změna závislosti odporu GO aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při změně koncentrace amoniaku NH_3 .

Tab. 3: Odezva modifikovaného senzoru GO při různé koncentraci NH_3 .

C_i [ppm]	50	200	500	1000	2000	4000
S [%]	0,00	0,12	3,56	4,48	6,48	8,38

4.4 Senzor s aktivní vrstvou grafenoxidu

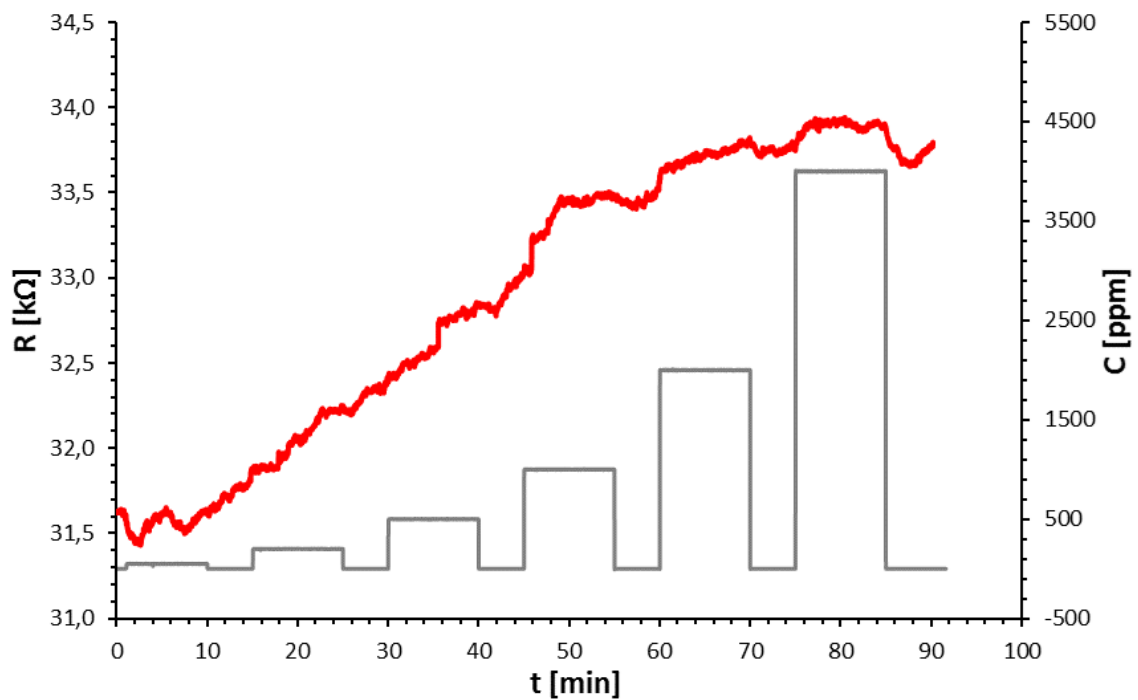
Pokud je v zadání této práce uvedeno využívání uhlíkových nanostruktur pro snímání plynu, pak by bylo nemyslitelné vynechat z těchto struktur grafen, jehož vlastnosti jsou velmi dobré, jak je uvedeno v kapitole 2.3. Vzhled aktivní vrstvy po nanesení grafenu je vidět na obr. 33. Na první pohled jsou patrné kruhové shluky, které se během nanášení velmi tenké vrstvy utvářely. Mohou být způsobeny pomalým odpařováním DMF. Nepodařilo se vytvořit jednolitou vrstvu.



Obr. 33: Vzhled nanesené aktivní vrstvy grafenoxidu na interdigitální strukturu.

4.4.1 Odezva senzoru s aktivní vrstvou grafenoxidu

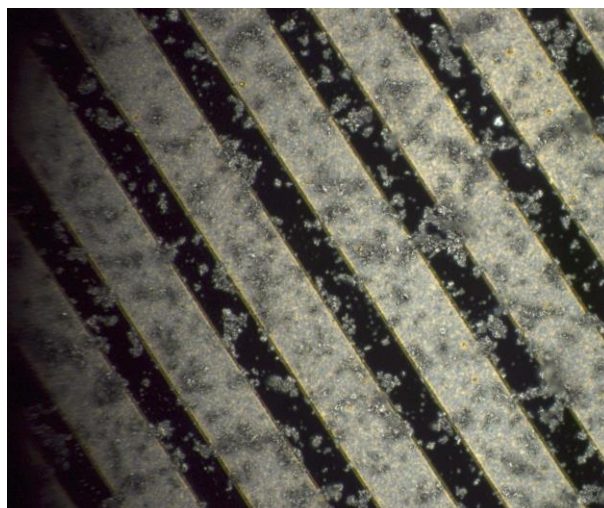
Následné měření ale prokázalo, že samotný grafen není nijak zvlášť citlivý na amoniak, navíc bylo měření velmi ovlivněno šumem, jak je vidět na obr. 34. Na tomto obrázku je také vidět, že reakce aktivní vrstvy senzoru je patrná až při koncentracích 2000 ppm a 4000 ppm NH_3 , kde je hodnota odezvy okolo 0,3 %. Co se týče nižších koncentrací, jak je vidět na Obr. 34, odezva i reakce senzoru na změnu koncentrace je nulová. Z toho důvodu byl senzor dodatečně žíhán při teplotě 400 °C, po dobu 5 h v laboratorní muflové peci LAC LMH 07/12 Industry.



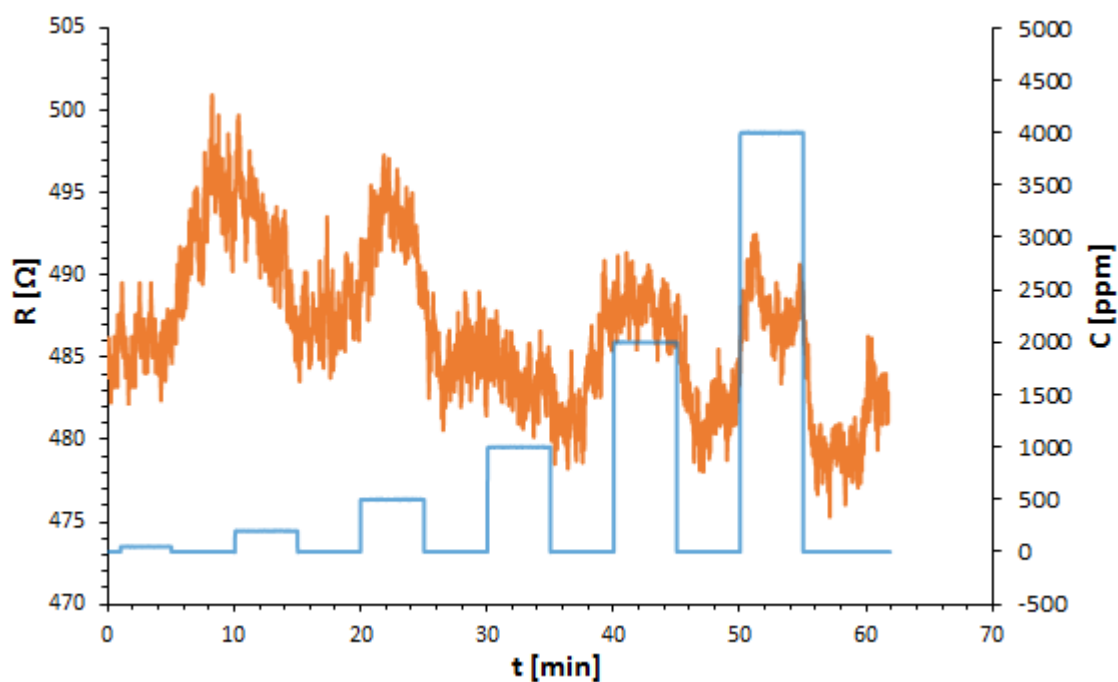
Obr. 34: Časová závislost změny elektrického odporu GO aktivní vrstvy při změně koncentrace NH_3 .

4.4.2 Odezva senzoru s aktivní vrstvou grafenoxidu po žíhání

Tentokrát došlo pouze ke změně vzhledu aktivní vrstvy po žíhání vpálením zlata, jak je uvedeno na obr. 35. Tento krok nevedl k výraznému zlepšení vlastností senzoru. Na obr. 36 je vidět pouze nepatrný náznak reakce na změnu koncentrace NH_3 , při koncentraci 4000 ppm NH_3 . Aktivní vrstva reagovala spíše náhodně na změnu prostředí, ve kterém se vyskytovala, nikoliv na přítomnost amoniaku. Je zde patrné, že v jednu chvíli vodivost stoupala, při zamezení přístupu amoniaku k aktivní vrstvě. Následně během přítomnosti amoniaku se hodnota ustálila. Po dalším uzavření ventilu amoniaku, došlo k poklesu hodnoty elektrického odporu při koncentraci 2000 ppm NH_3 . Senzor nelze považovat za vhodný, a už vůbec ne spolehlivý a z toho důvodu byla provedena modifikace aktivní vrstvy.



Obr. 35: Vzhled aktivní vrstvy grafenoxidu naneseného na interdigitální strukturu po žihání.



Obr. 36: Časová závislost změny elektrického odporu grafenoxidu aktivní vrstvy při změně koncentrace NH_3 po žihání.

4.4.3 Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou grafenoxidu

Vzhledem k získaným výsledkům nemělo smysl určovat odezvu senzoru, dobu odezvy nebo zotavení. Pracovní teplota byla určena opět na $350\text{ }^\circ\text{C}$, což byla jediná teplota, při které senzor s aktivní grafenoxidovou vrstvou vykazoval určité změny chování. Ovšem nelze u tohoto senzoru určit žádný ze zmíněných parametrů pro porovnání s ostatními typy. Senzor byl považován za nevhodný pro snímání amoniaku při jakékoliv použité koncentraci. Na vině může být zvolená metoda nanášení grafenoxidu, či jeho velmi malé nanesené množství. Které bylo naneseno z důvodu získání optimální hodnoty

odporu na interdigitální struktuře s ohledem na jeho vysokou vodivost. Dalším důvodem může být příliš malá pracovní teplota senzoru. Ale ta bohužel nemohla být vzhledem k laboratorním podmínkám odzkoušena. Nicméně se jedná o velmi zajímavý materiál, u kterého se nepodařilo získat kvalitní odezvu na amoniak. Bylo by dobré tento materiál zcela neztracovat a zaměřit na jeho další zkoumání a využitelnost při snímání plynů. Teoreticky by se mělo jednat o velmi kvalitní materiál pro detekci plynů při pokojové teplotě. Což se v tomto případě nepotvrdilo.

4.5 Modifikace senzoru s aktivní vrstvou grafenoxidu

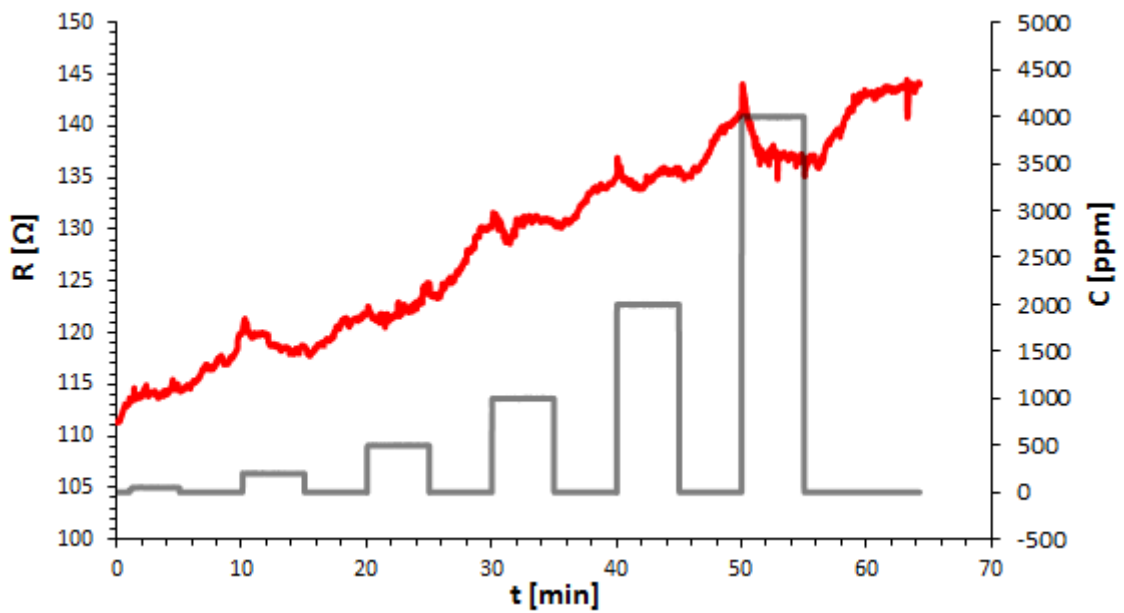
Vzhledem k velmi špatné reakci aktivní vrstvy grafenoxidu na přítomnost amoniaku a jeho detekování, byla použita modifikace s úmyslem obohatit aktivní vrstvu katalyzátorem Pt. Byla zvolena metoda magnetronového naprašování Pt, díky které byla na povrchu aktivní vrstvy naprášena 5 nm vrstva Pt, jak je vidět na Obr. 37.



Obr. 37: Vzhled aktivní vrstvy grafenoxidu po modifikaci naprašováním Pt.

Na následujícím obr. 38 je vidět, jak se měnila vodivost aktivní vrstvy při změně koncentrace amoniaku. Bohužel reakce na změnu koncentrace amoniaku je zde velmi obtížně rozeznatelná pro velké množství šumu. Nicméně se zdá, že senzor reaguje při koncentraci 1000, 2000 a 4000 ppm NH_3 , ale jedině snad reakci při 4000 ppm je možné považovat za použitelnou. Modifikace tedy nevedla k žádnému výraznému zlepšení vlastností. Navíc nedošlo ani k ustálení hodnoty elektrického odporu vrstvy, která neustále roste v čase.

Odezva tohoto senzoru byla opět vypočítaná podle rovnice 6. Její výsledky jsou uvedeny v následující tab. 4. Odezva se pohybovala od 0 po cca 4 %, ovšem je jen těžko rozeznatelné, zda aktivní vrstva reaguje na změnu koncentrace NH_3 , nebo zda jde pouze o šum. Patrné náznaky se objevují až při koncentraci 1000 ppm NH_3 , kde bylo dosaženo pro 1000, 2000 a 4000 ppm NH_3 odezvy 1,85 %, 2,46 % a 3,59 %.



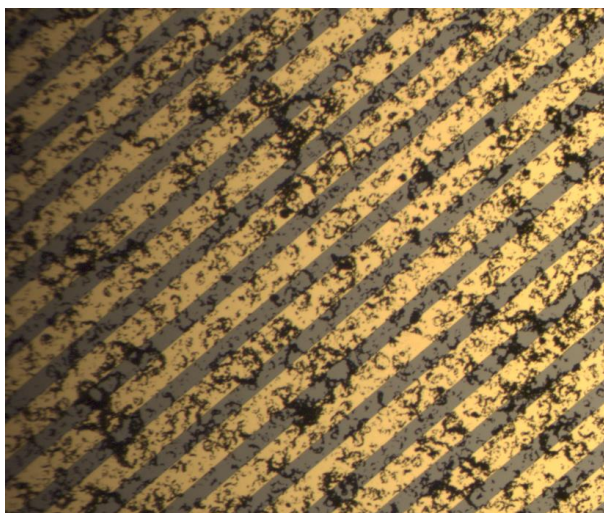
Obr. 38: Časová změna závislosti odporu grafenoxidu aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při změně koncentrace amoniaku NH_3 .

Tab. 4: Odezva modifikovaného senzoru grafenoxidu při různé koncentraci NH_3 .

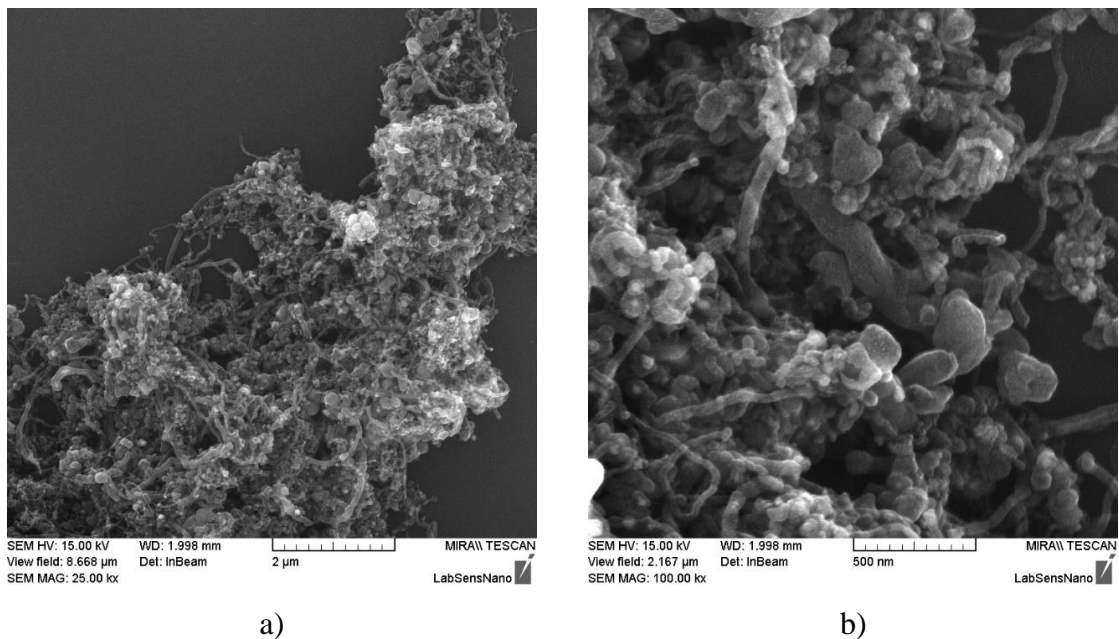
C_i [ppm]	50	200	500	1000	2000	4000
S [%]	0,00	0,00	0,00	1,85	2,46	3,59

4.6 Senzor s aktivní vrstvou z MWCNTs

Další variantou pro vodivostní senzory plynů a jejich aktivní vrstvu s použitím uhlíkových nanočástic jsou MWCNTs, které se svými vlastnostmi přibližují, k již několikrát zmiňovanému grafenoxidu. Navíc disponují mnohem větší plochou aktivního povrchu vzhledem ke svému tvaru. Náhled na aktivní vrstvu MWCNTs je uveden na obr. 39.



Obr. 39: Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs po nanesení na interdigitální strukturu.

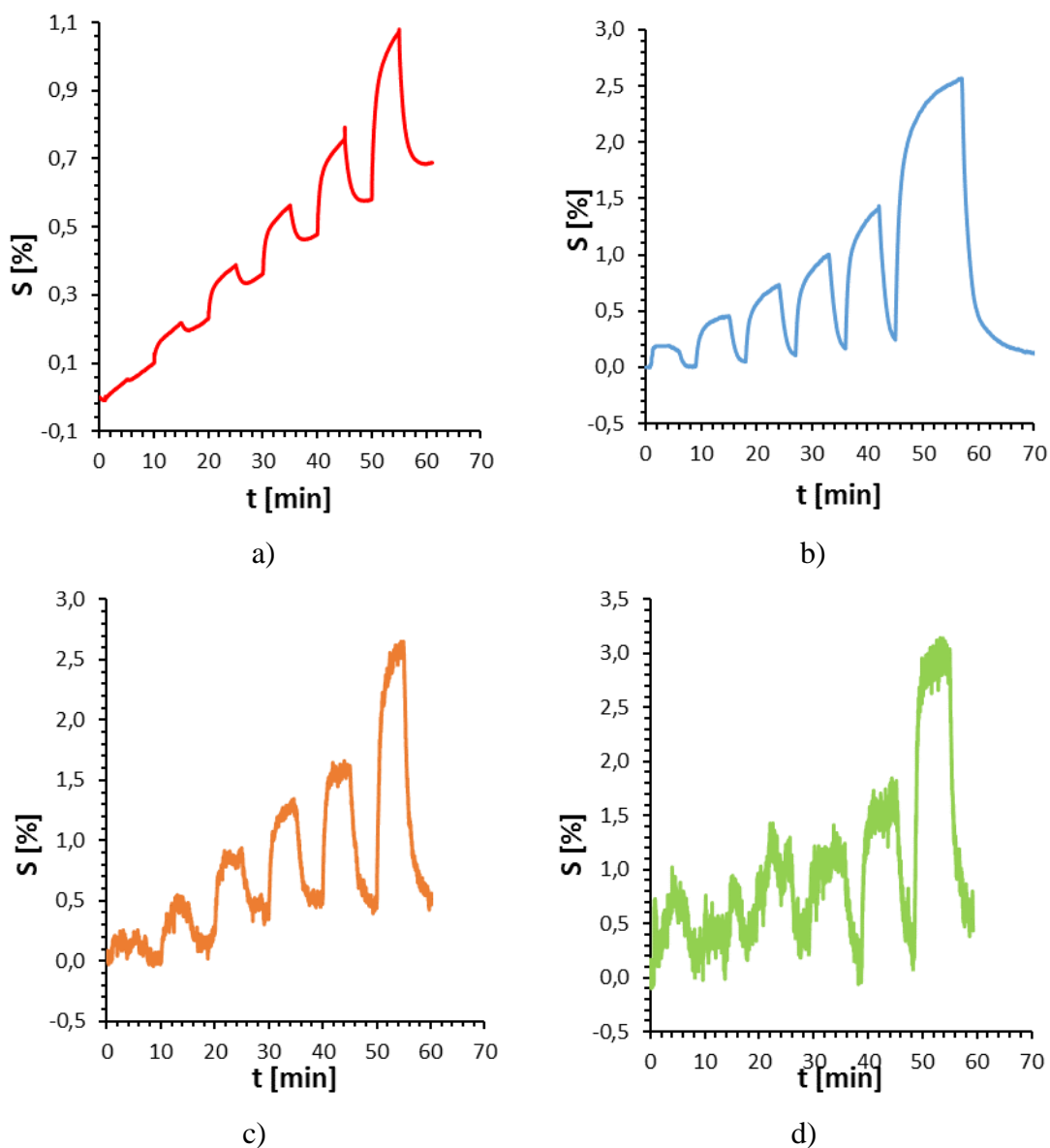


Obr. 40: SEM snímky MWCNTs nanosené na interdigitální struktuře při zvětšení:
a) 25 000 krát, b) 100 000 krát.

Na Obr. 40 jsou zobrazeny snímky ze SEM, na kterých je vidět detail MWCNTs při zvětšení: a) 25 000 krát, b) 100 000 krát. Nejdříve bylo třeba určit ideální množství nanosených MWCNTs, proto bylo provedeno několik pokusů.

4.6.1 Určení tloušťky aktivní vrstvy MWCNTs

Na aktivní plochu senzoru o rozměru 6×6 mm bylo nastříkáno cca 1000 μl , 300 μl , 150 μl a 50 μl připravené suspenze. Po nanosení byl změřen odpor aktivní vrstvy. Odpor se pohyboval u jednotlivých senzorů s aktivní vrstvou 1000 μl okolo 2 Ω , při 300 μl okolo 50 Ω , u 150 μl okolo 1 k Ω . Nakonec při nanosení cca 50 μl aktivní vrstvy se odpor pohyboval okolo 50 k Ω . Následně byly tyto senzory proměřeny a vystaveny změně koncentrace NH_3 . Jak je vidět na obr. 41a) vlevo, při nanosení 1000 μl suspenze je odezva senzoru velmi malá do 1 %. Na obr. 41b) vpravo je při 300 μl , vidět, že došlo nejen k ustálení hodnoty odporu, ale také k výraznému navýšení odezvy senzoru. Nejvyšší hodnoty odezvy bylo dosaženo při koncentraci 4000 ppm NH_3 , kdy tato hodnota dosahovala ke 2,5 %. V případě nanoseného množství 150 μl , viz obr. 41c), je vidět, že odezva je prakticky totožná s odezvou na předchozím obrázku, při 300 μl suspenze. Toto je výhodné zejména z pohledu šetření materiálem MWCNTs. Nelze si ale nevšimnout, že vlivem velmi malého množství nanotrubic dochází k poměrně výraznému rušení a na charakteristice se objevuje znatelný šum. Na posledním obr. 41d) je při 50 μl , vidět, že došlo k nárůstu odezvy, která dokonce překonala, v případě koncentrace 4000 ppm NH_3 , hodnotu 3 %. V případě dalších zkoumaných koncentrací došlo také k nárůstu odezvy, kdy i při koncentraci 50 ppm NH_3 , aktivní vrstva vykazovala odezvu okolo 1 %, ale za cenu velmi výrazného šumu, který byl zřejmě způsoben velmi malým množstvím nanosených MWCNTs. Proto bylo pro další měření zvoleno ideální množství nanášené suspenze 300 μl . Dalším důležitým parametrem byla pracovní teplota senzoru.

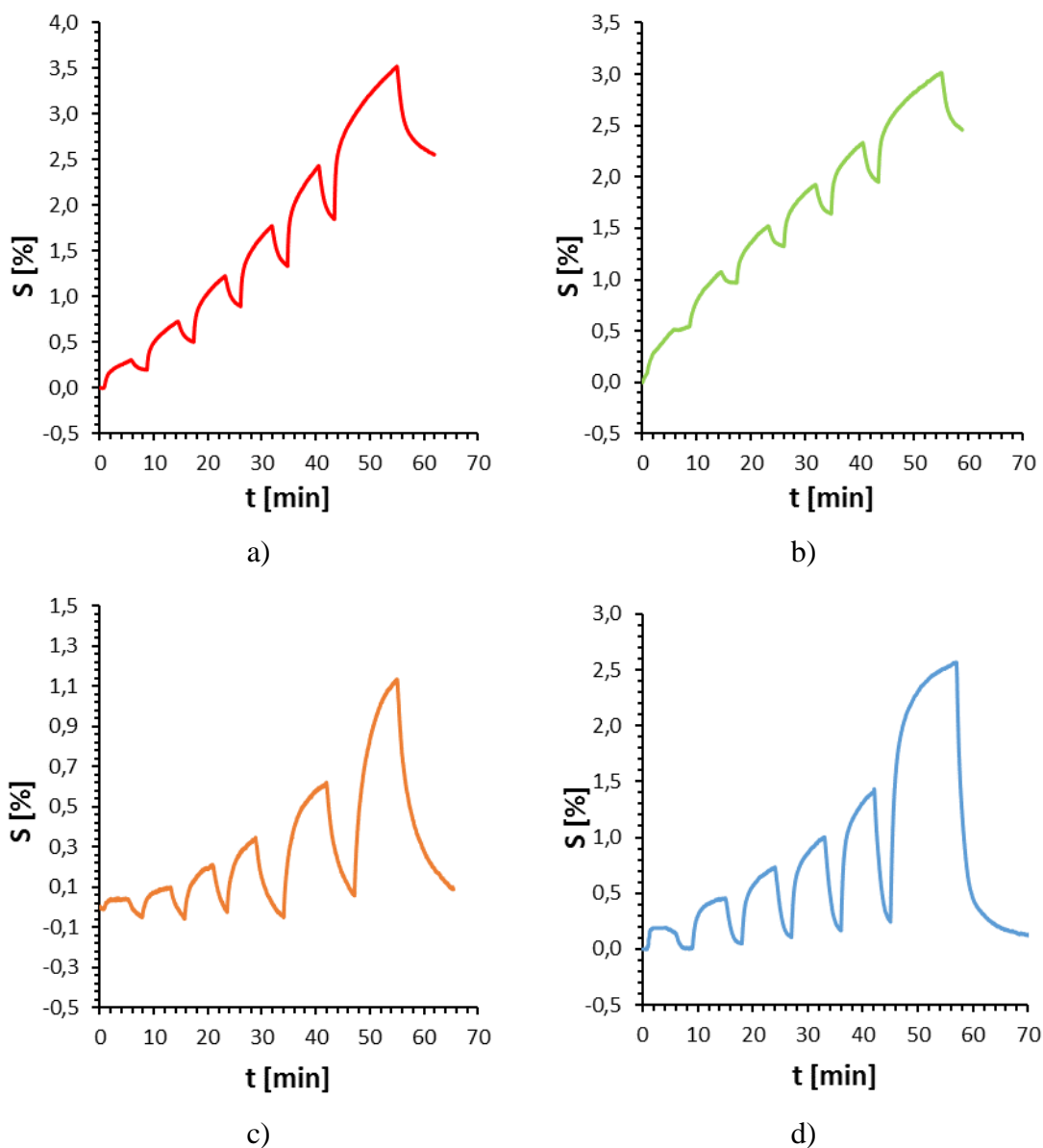


Obr. 41: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs při změně koncentrace NH_3 a různého naneseného množství suspenze: a) suspenze 1000 μl , b) suspenze 300 μl , c) suspenze 150 μl , d) suspenze 50 μl .

4.6.2 Stanovení pracovní teploty senzoru s aktivní vrstvou z MWCNTs

Samotná pracovní teplota má také výrazný vliv na odezvu senzoru, která se také v tomto případě měnila s rostoucí teplotou. Na obr. 42 jsou uvedeny jednotlivé průběhy změny odezvy při teplotách 20, 100, 200 a 350 $^{\circ}\text{C}$ a jejich závislost na koncentraci NH_3 v jednotkách ppm. U prvních dvou grafů pro 20 a 100 $^{\circ}\text{C}$ je sice patrná reakce aktivní vrstvy na změnu koncentrace již od 50 ppm NH_3 , ale je také vidět, že nedochází k dostatečné rekombinaci. Na rozdíl od třetího grafu pro 200 $^{\circ}\text{C}$, kde je vidět, že dochází k mnohem četnější rekombinaci a hodnota odporu aktivní vrstvy se ustálila na určité hodnotě. Na posledním grafu pro 350 $^{\circ}\text{C}$ je vidět, že dochází k úplné rekombinaci. Navíc aktivní vrstva vykazuje největší odezvu vlivem změny koncentrace

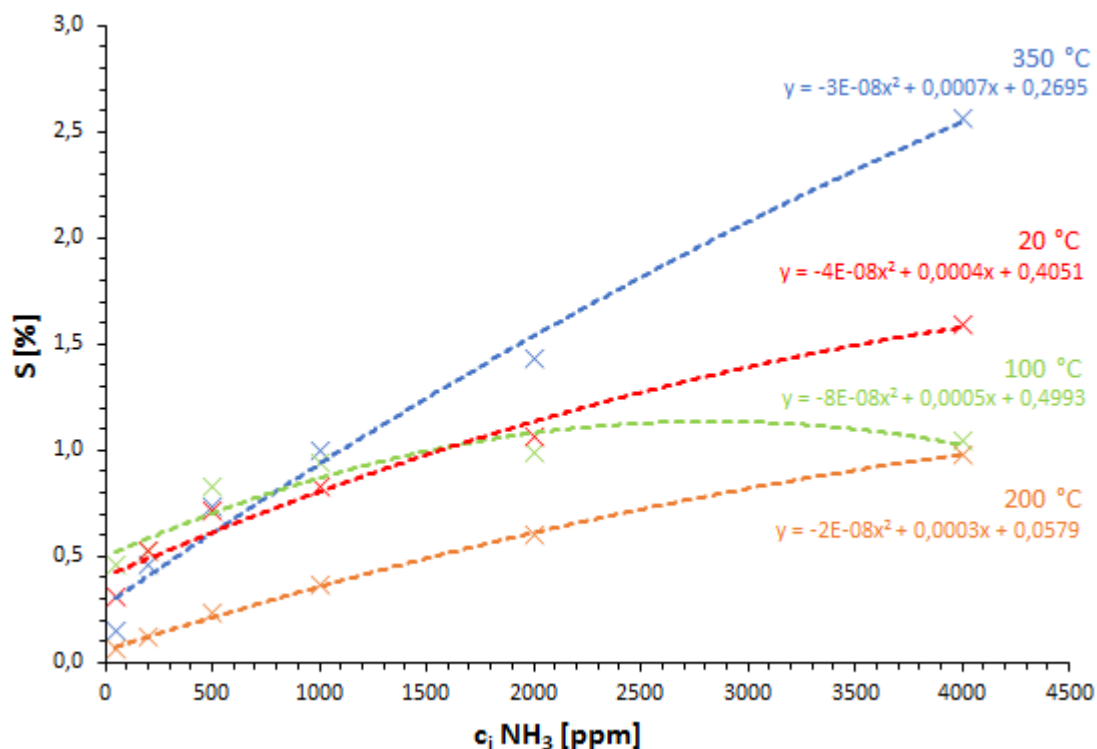
a to při 4000 ppm NH_3 okolo 2,5 %. Vzhledem k tomuto zjištění lze považovat teplotu 350 °C jako pracovní teplotu pro senzor s aktivní vrstvou tvořenou MWCNTs. Následující zpracování tohoto typu senzoru bylo proto provedeno při této pracovní teplotě.



Obr. 42: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs při změně koncentrace NH_3 a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota $T=20^\circ\text{C}$, b) pracovní teplota $T=100^\circ\text{C}$, c) pracovní teplota $T=200^\circ\text{C}$, d) pracovní teplota $T=20^\circ\text{C}$.

Na obr. 43, je uvedena výsledná odezva v závislosti na koncentraci při teplotách 350, 200, 100 a 20 °C. Nejlepší odezvy, vezmeme-li v úvahu celý rozsah měření, bylo dosaženo při 350 °C. Odezva aktivní vrstvy při 350 °C je, při koncentraci 50 ppm NH_3 společně s odezvou při 200 °C, jedna z nejmenších 0,15 %, respektive 0,05 %. Ovšem při narůstající koncentraci dochází na rozdíl od měření při jiných pracovních teplotách k prudkému nárůstu odezvy. Všechny získané odezvy jsou uvedeny v tab. 5. V ideálním

případě by závislost odezvy S na koncentraci měla být lineární, k čemuž téměř dochází. Nejvíce patrný polynomický tvar je na charakteristice při 100 °C. Obecně platí, že čím je kalibrační křivka strmější, tím je senzor na daný plyn citlivější. Zde dosahuje nejlepší citlivosti senzor MWCNTs při pracovní teplotě 350 °C. Z toho důvodu je teplota 350 °C považována za ideální pracovní teplotu senzoru MWCNTs.



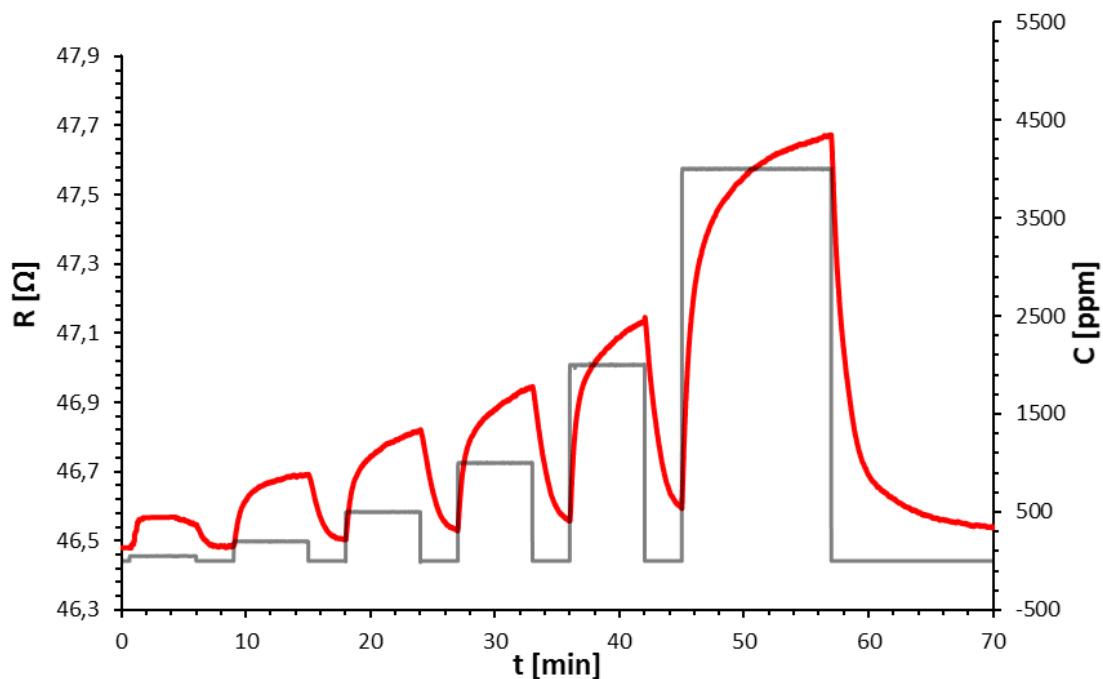
Obr. 43: Vliv pracovní teploty na odezvu aktivní vrstvy senzoru MWCNTs v závislosti na koncentraci NH_3 .

Tab. 5: Porovnání změny odezvy senzoru MWCNTs vlivem různé pracovní teploty.

c_i [ppm]	S [%]			
	T=20 °C	T=100 °C	T=200 °C	T=350 °C
50	0,31	0,46	0,06	0,15
200	0,53	0,52	0,12	0,46
500	0,72	0,83	0,23	0,73
1000	0,83	0,95	0,37	1,00
2000	1,07	0,99	0,60	1,43
4000	1,59	1,04	0,98	2,57

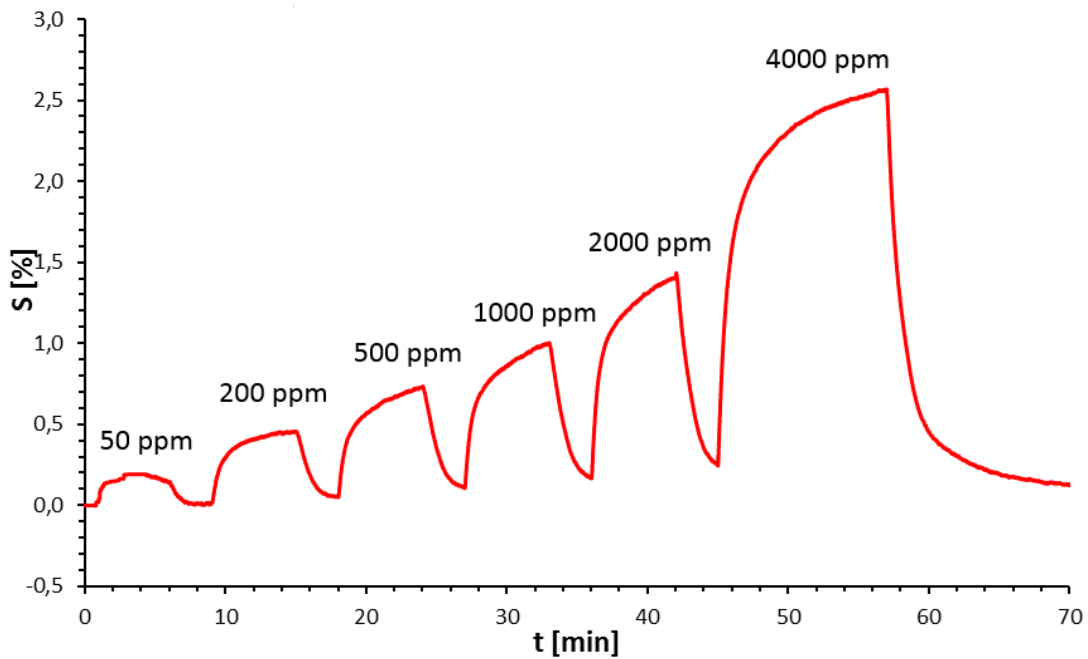
4.6.3 Odezva senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs

Následně byla zkoumána reakce senzorů s aktivní vrstvou MWCNTs nanesené v suspenzi 300 μl při teplotě 350 $^{\circ}\text{C}$, která vykazovala nejlepší vlastnosti a zároveň nedocházelo k rušení šumem, při vystavení různé koncentraci amoniaku NH_3 , obdobně jako v případě SnO_2 . Na obr. 44 je zobrazena závislost odporu aktivní vrstvy MWCNTs při změně koncentrace amoniaku NH_3 . Z uvedených výsledků je zřejmé, že senzor velice přesně reaguje na každou změnu koncentrace.



Obr. 44: Časová závislost změny elektrického odporu MWCNTs aktivní vrstvy při změně koncentrace NH_3 .

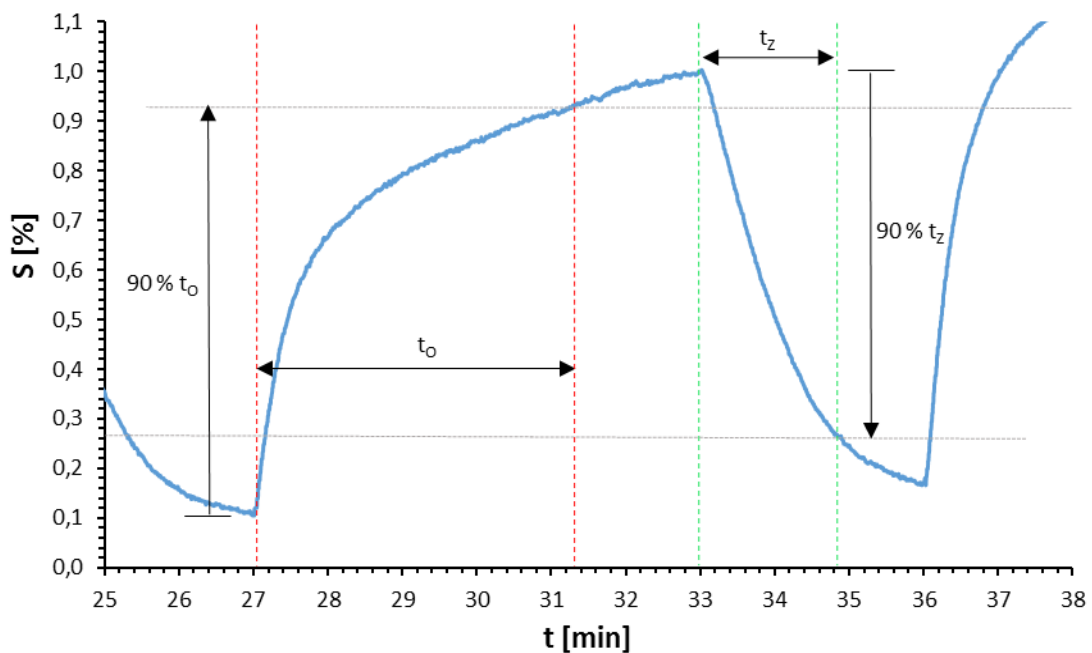
Na obr. 45 je vidět závislost odezvy S v čase při koncentraci 50, 200, 500, 1000, 2000 a 4000 ppm NH_3 . Jak je vidět na níže uvedeném Obr. 45, odezva senzoru, tedy procentuální změna vodivosti aktivní vrstvy, dosahuje maxima při koncentraci 4000 ppm NH_3 a to 2,5 %. Ostatní odezvy už tak vysoké nejsou. Z toho důvodu se nabízí aktivní vrstvu MWCNTs modifikovat. A pokusit se dosáhnout lepších výsledků.



Obr. 45: Časová závislost změny odezvy aktivní vrstvy MWCNTs při změně koncentrace NH_3 .

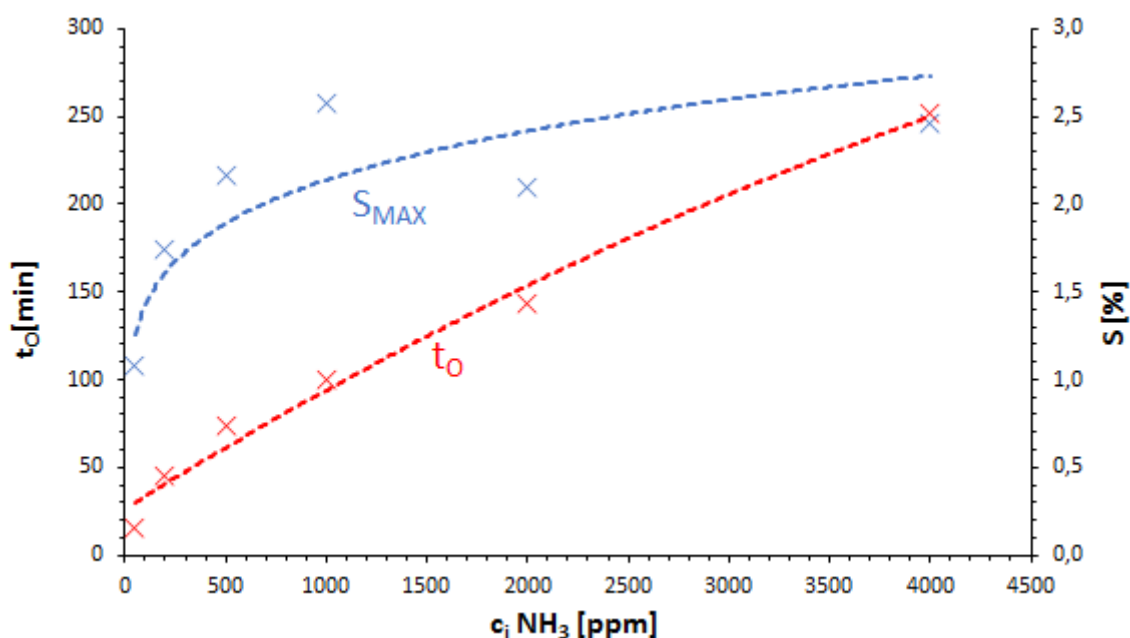
4.6.4 Doba odezvy a doba zotavení senzoru

Nejnižší doby odezvy a doby zotavení bylo dosaženo při pracovní teplotě $350\text{ }^\circ\text{C}$. Na obr. 46 je pro koncentraci 1000 ppm NH_3 vidět doba odezvy $t_o = 259\text{ s}$. Doba zotavení je v tomto případě $t_z = 110\text{ s}$.



Obr. 46 Doba odezvy a doba zotavení v závislosti na koncentraci 1000 ppm NH_3 senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs.

Pokud se podíváme na níže uvedený průběh, jako na celek, zjistíme podle následujícího obr. 47, že doba odezvy t_0 je závislá na koncentraci NH_3 . V tomto případě se doba odezvy t_0 zvyšuje se zvyšující se koncentrací. K tomuto nárůstu dochází v počáteční fázi velmi prudce s tím, že při koncentraci 1000 ppm NH_3 se křivka láme a dochází k poklesu hodnoty doby odezvy. Následně se čas doby odezvy opět navyšuje až ke koncentraci 4000 ppm NH_3 , ale už mnohem mírněji. Nejkratší doby odezvy bylo dosaženo při koncentraci 50 ppm NH_3 $t_0=108$ s a nejvyšší hodnoty bylo dosaženo při nejvyšší měřené koncentraci 1000 ppm NH_3 , a to $t_0=259$ s, což byl více než dvojnásobek nejmenší naměřené odezvy. Ve stejném obr. 47 je také uvedena maximální odezva S_{MAX} v závislosti na koncentraci zkoumaného plynu NH_3 . Z grafu vyplývá, že odezva roste, a to zpočátku velice prudce, a následně při koncentraci 500 ppm NH_3 se láme a stoupá již pouze mírně. Z tohoto důvodu se tento typ aktivní vrstvy hodí spíše pro měření vyšších koncentrací NH_3 , kde senzor dosahuje nevyšších hodnot odezvy.



Obr. 47: Maximální odezva S_{MAX} a doba odezvy t_0 v závislosti na koncentraci u senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs.

4.6.5 Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs

Senzor MWCNTs nedosahuje parametrů senzoru SnO_2 . Nejvyšší možné odezvy bylo dosaženo při koncentraci 4000 ppm NH_3 a to 2,57 %. Naopak při nižších hodnotách koncentrace amoniaku se hodnota odezvy rychle blíží k nule. Všechny získané parametry jsou uvedeny v tab. 6. Při koncentraci 50 ppm NH_3 byla zjištěna odezva 0,15 %. Doba odezvy byla oproti senzoru SnO_2 výrazně vyšší. Proto bylo rozhodnuto pokusit se dosáhnout lepší odezvy pomocí níže popsaných modifikací.

Tab. 6: Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs.

c_i [ppm]	R_{air} [k Ω]	R_{gas} [k Ω]	S [%]	t_o [s]	t_z [s]
50	46,48	46,55	0,15	108	21
200	46,48	46,69	0,46	174	114
500	46,50	46,825	0,73	216	120
1000	46,53	46,94	1,00	258	126
2000	46,56	47,14	1,43	210	132
4000	46,59	47,67	2,57	246	144

4.7 Modifikace senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs

Zpočátku bylo cílem dosáhnout vyšších hodnot odporu ideálně v jednotkách až desítkách k Ω , stříkáním menšího množství suspenze přes interdigitální strukturu senzoru. Později se ale ukázalo, že tento údaj není zcela rozhodující. Vyšších hodnot konkrétně tedy 50 k Ω bylo sice dosaženo, ale na úkor přesnosti, která se v důsledku velmi malého počtu uhlíkových nanotrubic tvořících aktivní vrstvu, zmenšovala. Jako řešení tohoto problému se nabízely dvě možnosti. První z nich bylo přejít zpět na substrát opatřený pouze jednoduchými zlatými plošnými elektrodami, a nanést na substrát nanotrubic ve větším množství na substrát, a tím se pokusit dosáhnout hodnot odporu řádově kolem k Ω . Druhou možností bylo modifikovat aktivní vrstvu tvořenou malým počtem uhlíkových nanotrubic na interdigitálním substrátu. Modifikovat ji můžeme, nejlépe prvky, které působí jako katalyzátor v případě amoniaku to jsou drahé kovy jako Pd nebo Pt, [14]

4.7.1 Modifikace senzoru MWCNTs pomocí SnO₂

Pro první modifikace MWCNTs byly díky předchozím výsledkům senzoru s aktivní vrstvou tvořenou nanopráškem SnO₂ (viz kapitola 4.1.), dopováno právě nanopráškem SnO₂. a to 1, 5 a 10 wt %,

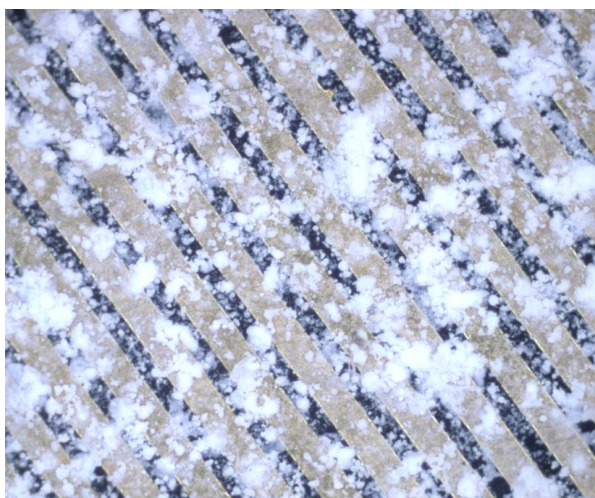
V následujících grafech na obr. 49 můžeme vidět vliv nanoprášku SnO₂ na odezvu senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs při teplotě 350 °C. Na grafech je vidět, že se zvyšujícími se hmotnostními procenty SnO₂ v aktivní vrstvě se zvyšuje odezva senzoru, pro koncentraci 4000 ppm NH₃ při obohacení MWCNTs o 10 wt% dosahuje hodnoty 3,51 %.

U senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs obohacenou o 1 wt% SnO₂, (viz Obr. 48a) a získaná odezva je uvedena na Obr. 49b), probíhají dva děje. Jde o děj typický pro vodivost typu N v počáteční fázi při nízkých koncentracích. A děj pro vodivost typu P při vyšších koncentracích. Tato situace je způsobena vlivem polovodiče typu N v podobě SnO₂, a MWCNTs, kde existuje jiný mechanismus a dochází k ovlivňování vodivosti v místech defektů nebo případně kontaktů s dopantem nebo katalyzátorem, které se navzájem ruší. Senzor dosáhl maximální odezva okolo 1,54 % a velmi rychle

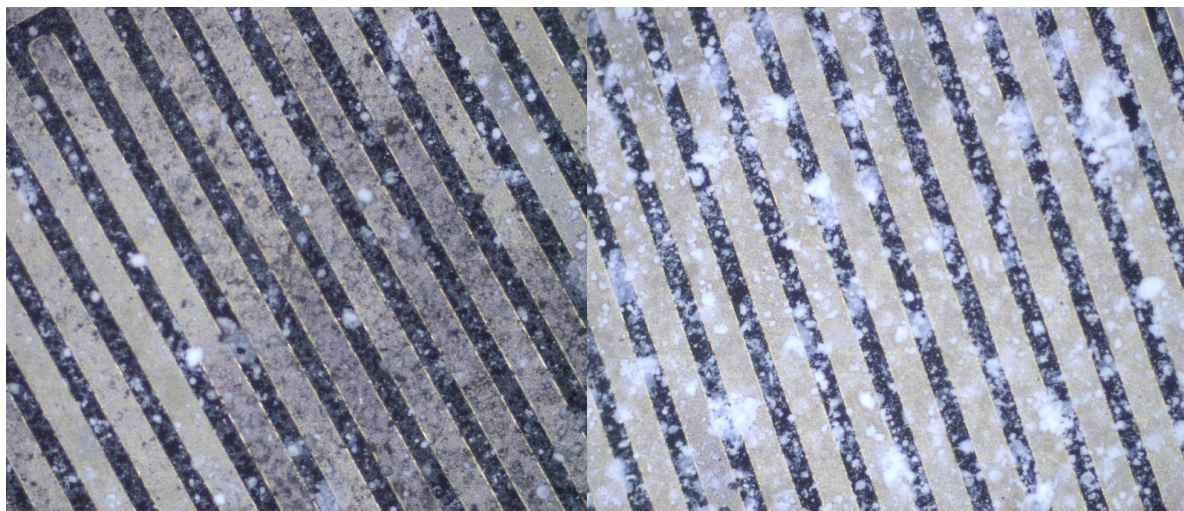
doby odezvy a zotavení řádově v podobě jednotek sekund.

Odezva senzoru s 5 wt% SnO₂ byla obdobná jako v předchozím případě, ale její hodnoty byly vzhledem k většímu obsahu SnO₂ vyšší (viz obr. 49c). Bylo dosaženo maximální hodnoty odezvy při koncentraci 4000 ppm NH₃, a to 2,64 %. Samotné nasycení zde trvalo delší dobu a tím pádem byla i delší doba odezvy. V počátku se opět objevuje děj typický pro vodivost typu N. Charakteristika je také více ovlivněna šumem. Pohled na nanosenou aktivní vrstvu je uveden na obr. 48b)

V případě 10 wt% SnO₂ je reakce patrná až při vyšších koncentracích, tedy 2000 ppm, respektive 4000 ppm NH₃, odezva zde byla 1,78 %, respektive 3,12 % (viz obr. 49d). Při nižších koncentracích je senzor příliš zašuměn a reakce na amoniak není nijak znatelná. Náhled na nanosenou aktivní vrstvu je na obr. 48c).



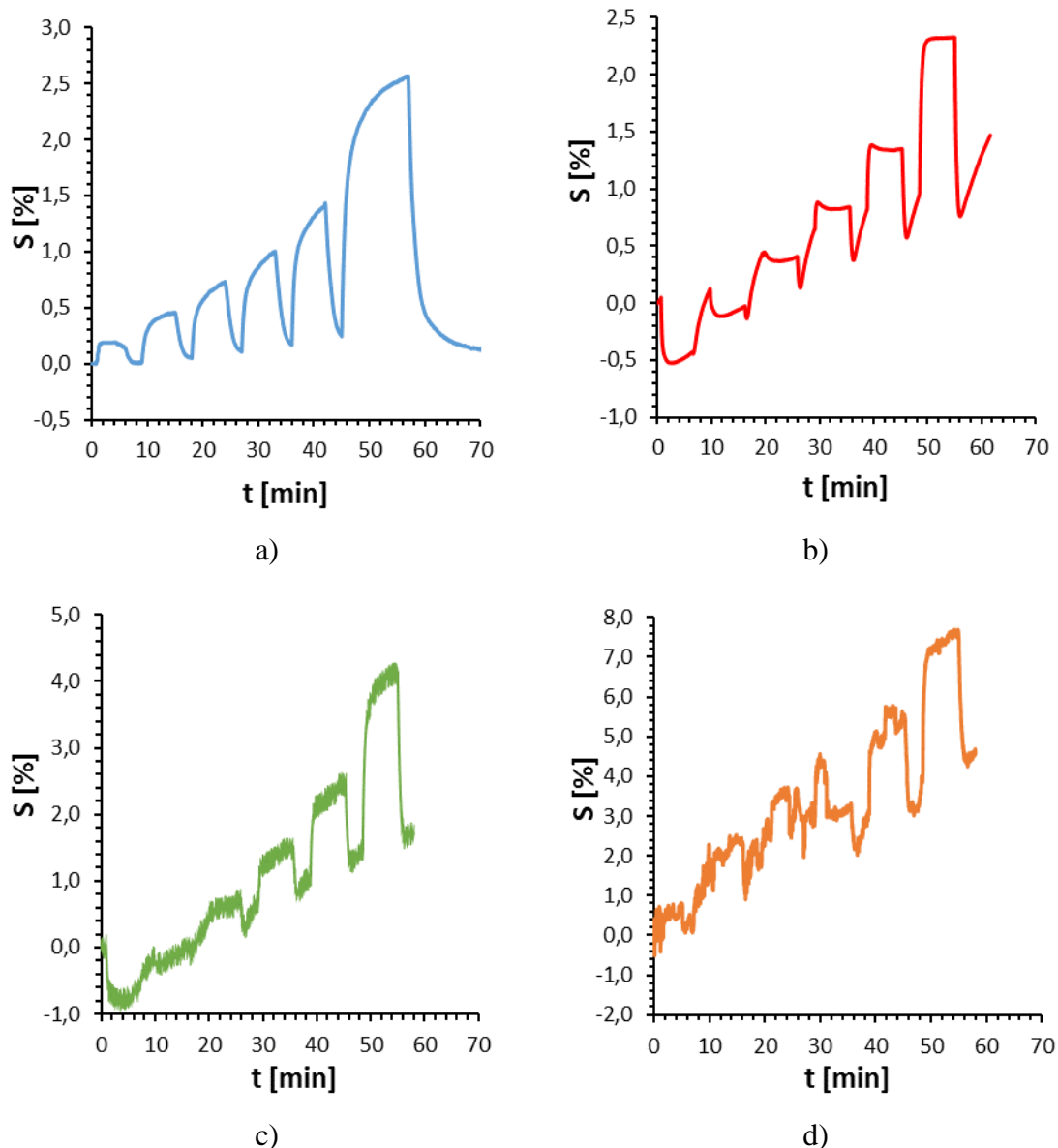
a)



b)

c)

Obr. 48: Vzhled aktivní vrstvy senzoru MWCNTs dopovaného pomocí a) 1 wt% SnO₂ b) 5 wt% SnO₂ c) 10 wt% SnO₂.



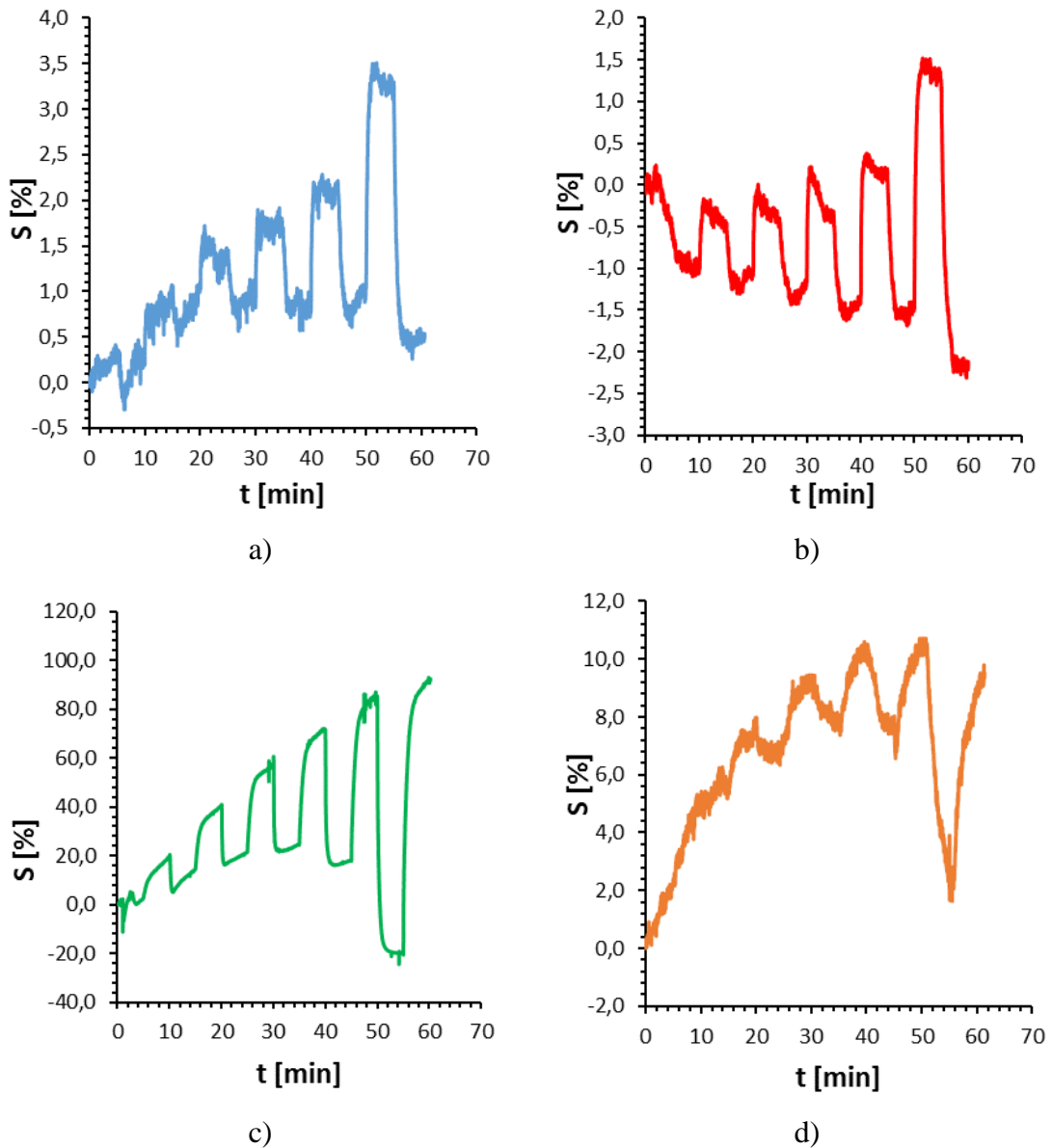
Obr. 49: Časová závislost odezvy dopovaných MWCNTs pomocí SnO₂ nanoprášku při změně koncentrace NH₃: a) MWCNTs, b) MWCNTs + 1 w% SnO₂, c) MWCNTs + 5 w% SnO₂, d) MWCNTs + 10 w% SnO₂.

Vzhledem k vysoké míře šumu, zejména při dotaci 10 % SnO₂, byly senzory z důvodů ustálení a stabilizaci dodatečně žihány v laboratorní muflové peci LAC LMH 07/12 Industry po dobu 5 h, při teplotě 400 °C. Následně byly senzory opět proměřeny a jejich výsledky jsou uvedeny na následujícím obr. 50.

Jak je vidět při porovnání grafů před a po žihání na obr. 50a), co se týče senzoru s aktivní vrstvou tvořenou pouze čistými trubkami MWCNTs, došlo oproti předchozímu měření k výraznému zašumění senzoru, což je zřejmě dáno prodifundováním veškerého zlata z povrchu elektrod do platinové vrstvy pod ním. Nicméně zároveň došlo ke zvýšení odezvy senzoru nejen při koncentraci 4000 ppm NH₃, kde se odezva zvedla z původních 2,57 % na 3,38 %, ale hlavně při nižších koncentracích, kdy již od 1000 ppm NH₃ aktivní vrstva dosahuje odezvy 1,5 % a vyšší. Oproti předchozímu případu, kdy nedošlo k překonání odezvy 1,5 % u žádná jiná koncentrace kromě 4000 ppm NH₃.

Také díky žihání senzoru se výrazně zkrátila doba nasycení při všech dodaných koncentracích NH_3 .

V případě dotace 1 w% SnO_2 došlo opět k mírnému zašumění (viz obr. 50b), ale výsledná odezva senzoru se zvýšila až dvojnásobně, při koncentraci 4000 ppm na 2,95 %, z původních 1,54 %. Aktivní vrstva se již v počáteční fázi nechová jako polovodič typu N, ale po celou dobu si zachovává pozitivní vodivost. Odezva je v celém rozsahu zkoumaných koncentrací větší, než před žiháním.

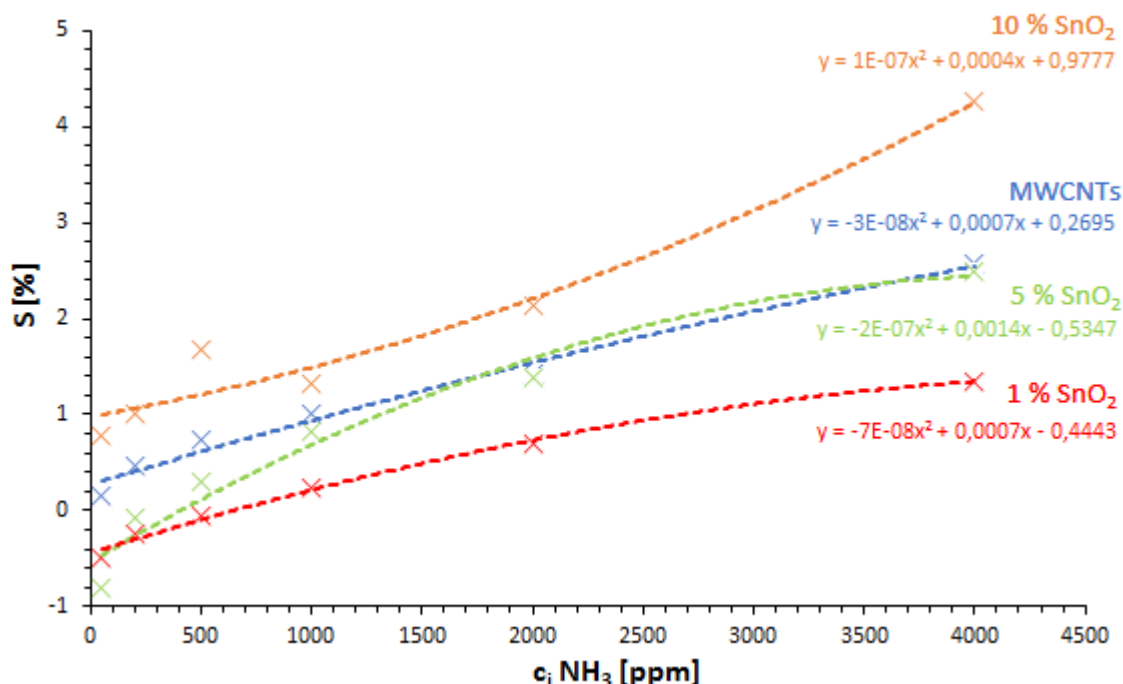


Obr. 50: Časová závislost odezvy dopovaných MWCNTs pomocí SnO_2 nanoprášku při změně koncentrace NH_3 po žihání: a) MWCNTs, b) MWCNTs + 1 w% SnO_2 , c) MWCNTs + 5 w% SnO_2 , d) MWCNTs + 10 w% SnO_2 .

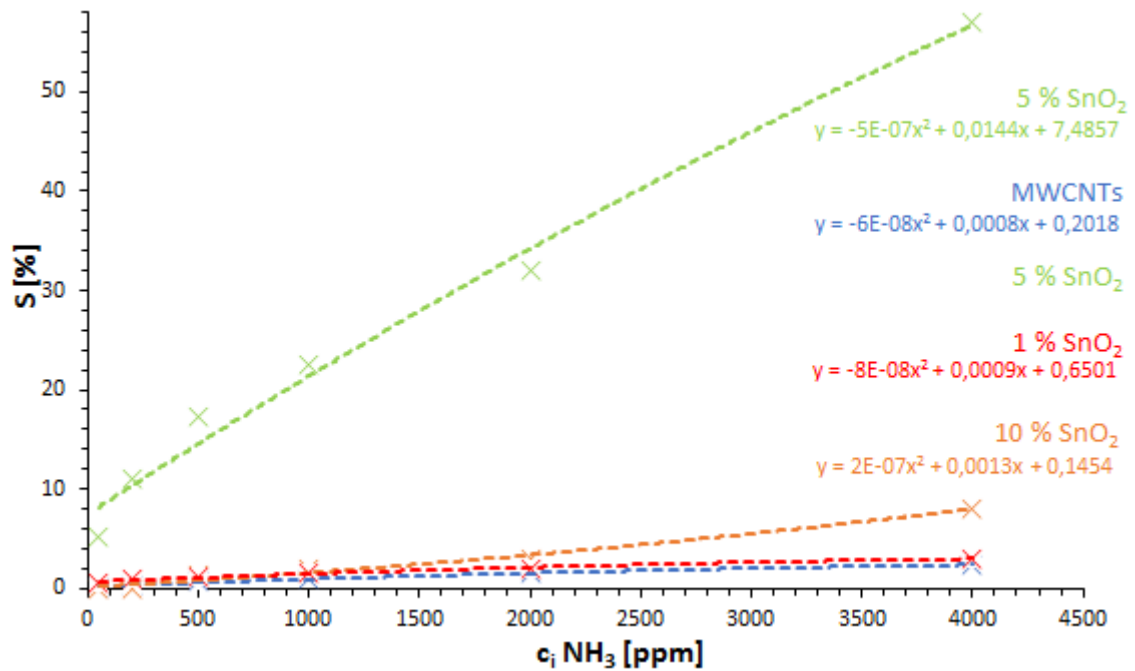
U senzoru MWCNTs s 5 wt% SnO₂ nedošlo k zašumění senzoru (viz obr. 50c), ale došlo k naprostému otočení děje. Převládla polovodivá vrstva tvořená SnO₂ a aktivní vrstva se v celém rozsahu měřených koncentrací chovala jako N polovodič. V předchozím případě k takovému ději docházelo pouze při nízkých koncentracích. Nejdůležitější parametr senzoru, jímž je odezva, velmi výrazně vzrostl. Při koncentraci 4000 ppm NH₃ dosahuje hodnoty odezvy dokonce až 57,13 %. Při koncentraci 200 ppm NH₃ byla zjištěna odezva aktivní vrstvy okolo 11,03 %. Jedná se až o podezřele dobré parametry, proto byly detailně z analyzovány všechny možné anomálie a nebylo shledáno nic co by naznačovalo, že se jedná chybné měření či nežádoucí vliv některých parametr jako relativní vlhkosti například. Obdobného výsledku bylo dosaženo u všech třech vzorků.

V případě 10 w% SnO₂ došlo k odstranění přebytečného šumu z měření před žiháním (viz obr. 50). Senzor sice začal registrovat přítomnost amoniaku až při koncentraci 500 ppm NH₃, ale zato podstatně výrazněji. Opět došlo k navýšení odezvy z původních 3,12 % na 8,1 %, při koncentraci 4000 ppm NH₃. Ostatní získané hodnoty je nemožné porovnat vzhledem k podobě grafu před žiháním.

Pro porovnání jsou na obr. 51 vidět odezvy všech dopovaných senzorů, jak před žiháním, tak na obr. 52 po žihání. Podle obrázků je patrné, že na senzor tvořený MWCNTs, žihání nemělo tak radikální vliv, na rozdíl od dopovaných aktivních vrstev, kde došlo ke zdvojnásobení odezvy. Výjimečným případem byla varianta s 5 wt%, kde došlo k několika násobnému zvětšení odezvy až na 57 %.

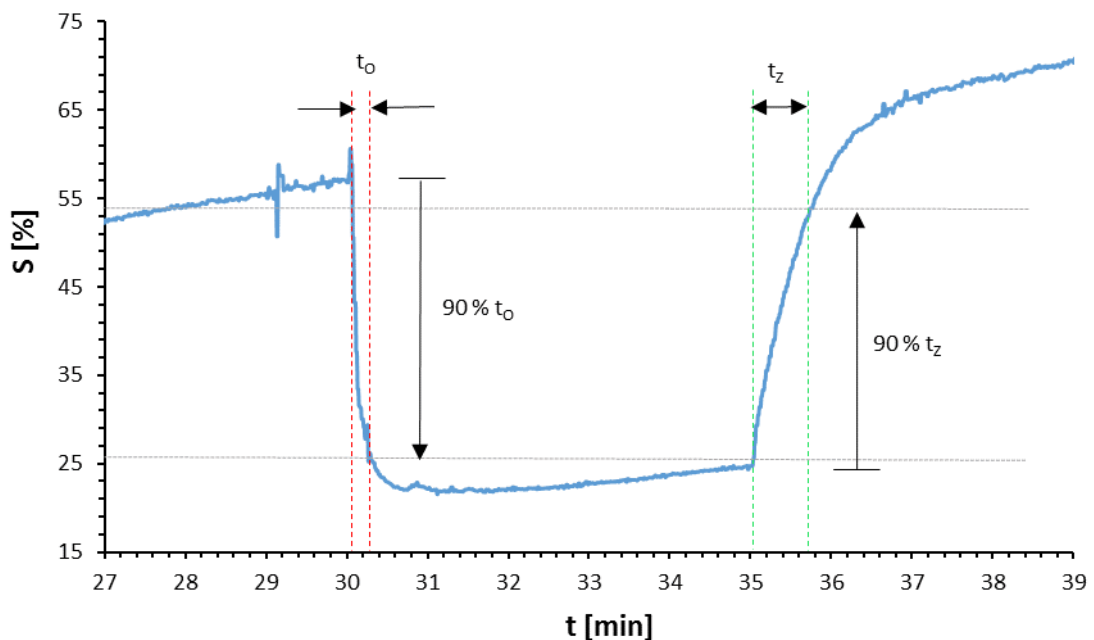


Obr. 51: Odezva senzoru MWCNTs modifikovaného 1, 5, 10 wt% SnO₂ v závislosti na koncentraci NH₃ před žiháním.



Obr. 52: Odezva senzoru MWCNTs modifikovaného 1, 5, 10 wt% SnO_2 v závislosti na koncentraci NH_3 po žhání.

Doba odezvy na koncentraci 1000 ppm NH_3 (pro MWCNTs modifikované pomocí 5 wt% SnO_2) byla velmi rychlá, číselně byla zjištěna při dosažení 90 % odezvy $t_0=13$ s, jak je uvedeno na obr. 53. Doba zotavení byla mnohem pomalejší, ovšem nesrovnatelně rychlejší ve srovnání s předchozími senzory $t_z=43$ s.



Obr. 53: Doba odezvy a doba zotavení na koncentraci 1000 ppm NH_3 pro MWCNTs dopované 5 wt% SnO_2 .

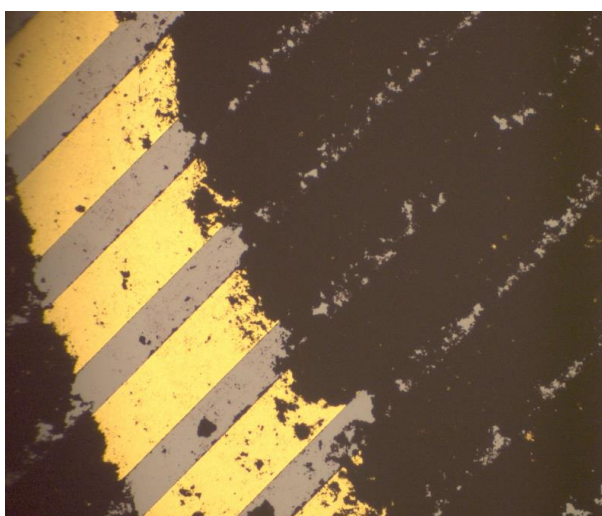
Nejlepších parametrů bylo dosaženo u senzoru MWCNTs s 5 w% SnO₂ po žihání. Tento typ senzoru se odezvou téměř rovnal se senzory SnO₂, ale svou doby odezvy a doby zotavení senzory tvořené samotným SnO₂ překonával. U ostatních dopovaných senzorů pomocí SnO₂ sice bylo dosaženo zlepšení vlastností, ale nedostatečným způsobem. Všechny získané parametry jsou uvedeny v tab. 7.

Tab. 7: Shrnutí parametrů modifikovaného senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs pomocí SnO₂

c _i [ppm]	Před žiháním				Po žihání			
	S [%] MWCNTs	S [%] 1 w%	S [%] 5 w%	S [%] 10 w%	S [%] MWCNTs	S [%] 1 w%	S [%] 5 w%	S [%] 10 w%
50	0,15	0,50	0,81	0,78	0,16	0,54	5,26	0,01
200	0,46	0,24	0,08	1,01	0,40	0,86	11,03	0,01
500	0,73	0,06	0,30	1,68	0,65	1,17	17,29	1,43
1000	1,00	0,23	0,81	1,33	0,94	1,61	22,61	1,90
2000	1,43	0,69	1,39	2,14	1,49	1,97	32,12	2,93
4000	2,57	1,35	2,48	4,27	2,39	3,01	57,13	8,07

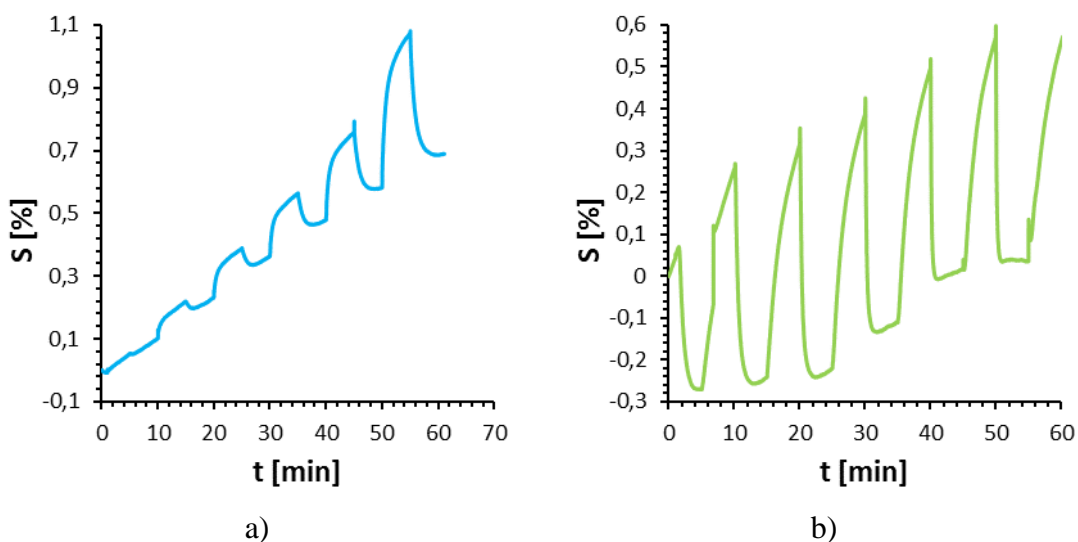
4.7.2 Modifikace senzoru MWCNTs pulzní galvanickou depozicí Pd

Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs dopované pomocí pulzní galvanické elektrodepozice Pd je uveden na obr. 54. Na obrázku z optického mikroskopu je patrné poškození struktury z důvodu přiložení na aktivní plochu senzoru elektrochemické depoziční cely o průměru 3 mm. Těsnicí o kroužek svým tlakem na povrchu způsobil odhalení interdigitální struktury pod aktivní vrstvou. Nuklidy paládia nejsou při tomto pohledu patrné.



Obr. 54: Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs po elektrochemické depozici Pd.

Na obr. 55a) je uvedeno, jak se aktivní vrstva chovala v přítomnosti amoniaku před nanesením Pd. Na obr. 55b) je vidět chování aktivní vrstvy po nanesení Pd. Je zde zobrazen vliv metody pulzního nanášení Pd na aktivní vrstvu tvořenou MWCNTs při periodickém přivádění koncentrace 50, 200, 500, 1000, 2000, 4000 ppm NH_3 . Díky tomuto ději došlo k inverznímu chování senzoru při změně koncentrace amoniaku a nárůstu odezvy na daný plyn. Tento děj byl způsoben vlivem odhalení vrstvy zlata a naleptání MWCNTs.



Obr. 55: Časová závislost odezvy na zvyšující se koncentraci NH_3 v čase: a) před nanesení Pd, b) po nanesení Pd.

Vlivem této metody došlo sice ke zlepšení vlastností senzoru zejména při velmi nízkých koncentracích, kde došlo k nárůstu odezvy z původně téměř nulových hodnot na téměř konstantní hodnotu cca 0,34 % až 0,54 %. Ale tyto hodnoty ovšem nesplnily očekávání a z toho důvodu nebyla tato metoda považována za příliš vhodnou pro modifikaci uhlíkových nanotrubic. Odezva tohoto senzoru na různé koncentrace NH_3 je přehledně uvedena v

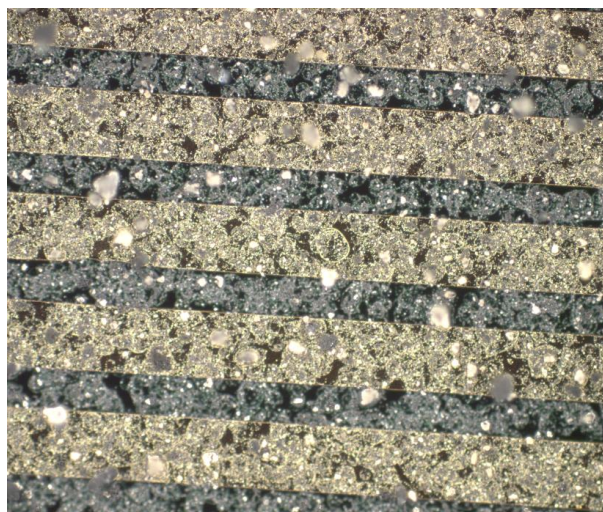
tab. 8 a porovnána s původními hodnotami aktivní vrstvy.

Tab. 8: Shrnutí parametrů před a po modifikaci elektrochemicky naneseným Pd.

	Pulzní galvanická depozice Pd					
	Před modifikací Pd			Po modifikaci Pd		
c_i [ppm]	R_{air} [k Ω]	R_{gas} [k Ω]	S [%]	R_{air} [k Ω]	R_{gas} [k Ω]	S [%]
50	1,950	1,950	0,000	2,050	2,043	0,341
200	1,952	1,954	0,102	2,054	2,043	0,536
500	1,954	1,957	0,154	2,055	2,44	0,535
1000	1,957	1,961	0,204	2,056	2,046	0,486
2000	1,959	1,965	0,306	2,059	2,049	0,486
4000	1,961	1,971	0,510	2,060	2,049	0,534

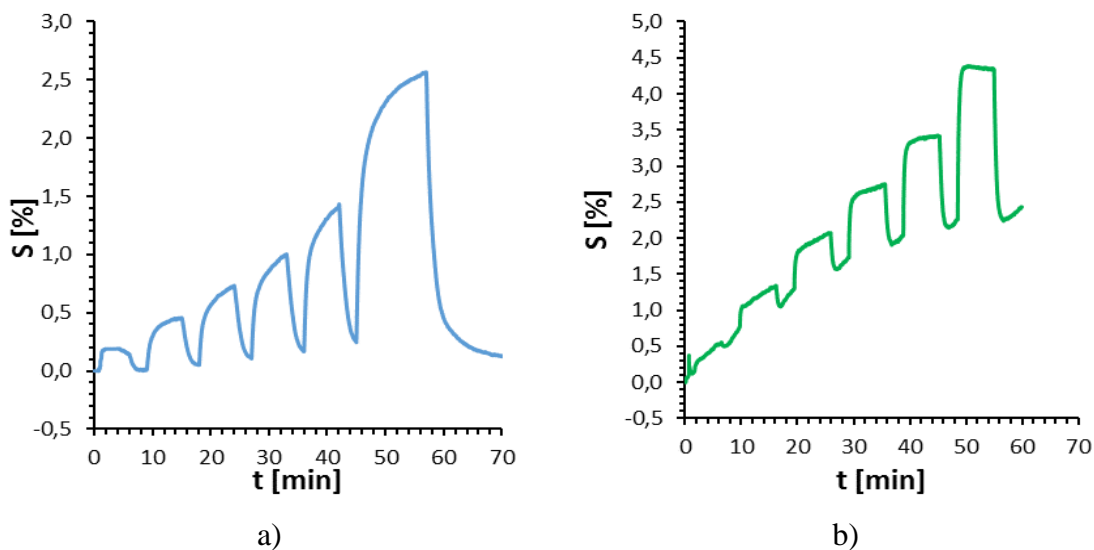
4.7.3 Modifikace senzoru MWCNTs pomocí WO_3 s obsahem Pd a Pt

Modifikace MWCNTs probíhala dalším polovodivým oxidem kovu WO_3 , obohaceným o katalyzátory v podobě 2 w% Pd a Pt. Na obr. 56 je zobrazen vzhled nanesené aktivní vrstvy, kde jsou zde patrné jak prvky Pd, Pt, tak větší struktury WO_3 .



Obr. 56: Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs s příměsí WO_3 s Pt a Pd.

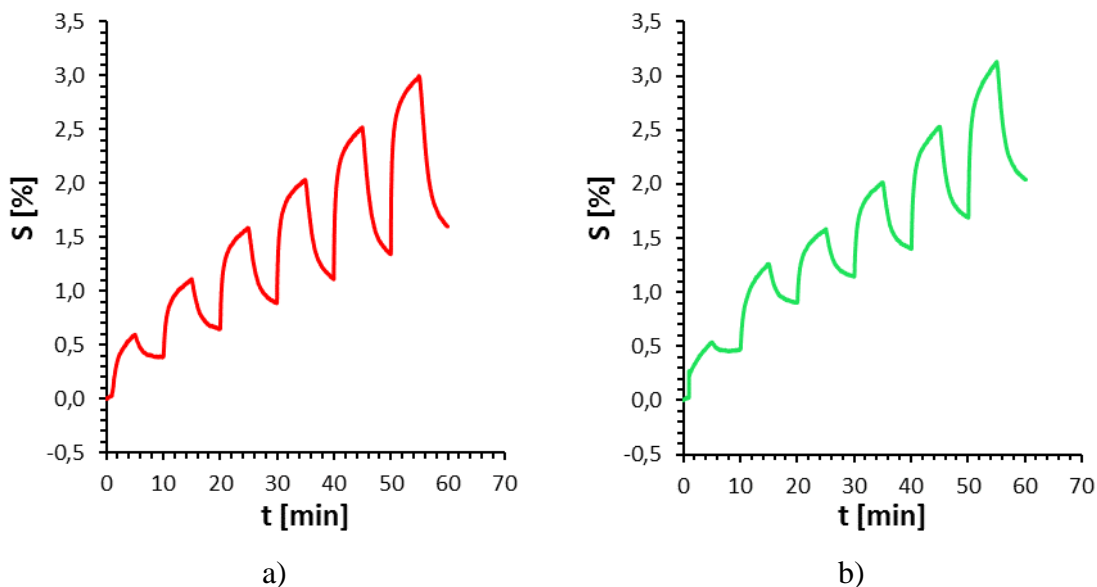
Na obr. 57 vlevo je zobrazena odezva na NH_3 senzoru pouze s čistým MWCNTs, a vpravo pak odezva po modifikaci pomocí WO_3+Pt,Pd . Z výsledků je zřejmé, že odezva modifikovaného senzoru je prakticky stejná jako odezva senzoru s MWCNTs. Zároveň je také vidět, že k nasycení dochází daleko rychleji než v případě původní aktivní vrstvy tvořené pouze MWCNTs. Takže doba odezvy je podstatně menší.



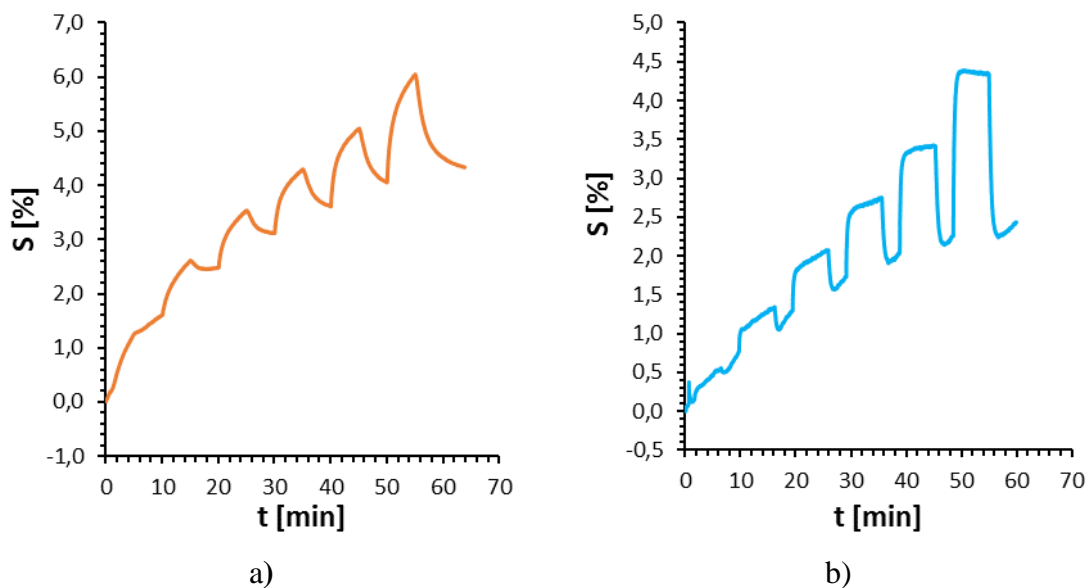
Obr. 57: Časová závislost odezvy při změně koncentrace NH_3 senzoru: a) MWCNTs před modifikací, b) MWCNTs po modifikaci pomocí WO_3 s Pt a Pd.

Pro případ ověření pracovní teploty senzoru, bylo provedeno měření při teplotách 20, 100, 200 a 350 °C. Jak se měnila odezva senzorů v závislosti na čase při změně koncentrace NH_3 je uvedeno v následujících čtyřech grafech na obr. 58 a obr. 59.

Absolutně největší odezvy bylo dosaženo při teplotě 350 °C (viz obr. 59b), kde odezva dosahovala až ke 2,12 %. Na témže obrázku, při teplotě 350 °C, je vidět, že došlo k nasycení aktivní vrstvy, a tedy k ustálení hodnoty odporu při jednotlivých koncentracích což svědčí o dobré rychlosti odezvy.

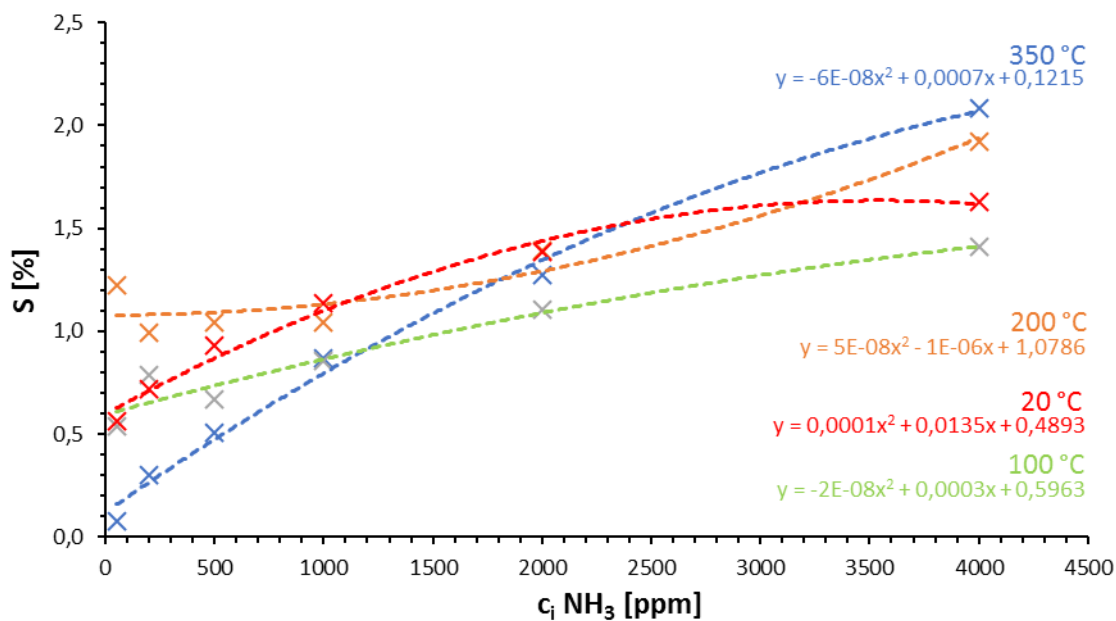


Obr. 58: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs po modifikaci pomocí WO_3 s Pt a Pd při změně koncentrace NH_3 a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota $T=20^\circ\text{C}$, b) pracovní teplota $T=100^\circ\text{C}$.



Obr. 59: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs po modifikaci pomocí WO_3 s Pt a Pd při změně koncentrace NH_3 a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota $T=200^{\circ}\text{C}$, b) pracovní teplota $T=350^{\circ}\text{C}$.

Celkový pohled, pro lepší porovnání odezvy připravených senzorů v čase, je uveden na následujícím obr. 60, kde je vidět, že při vyhřátí senzoru na pracovní teplotu 200°C je odezva větší než při ostatních testovaných teplotách. Až při koncentraci 4000 ppm překonává odezva při 350°C odezvu dosaženou při 200°C . Odezva při pracovní teplotě 350°C velmi rychle roste s koncentrací v porovnání s ostatními pracovními teplotami. Navíc při teplotě 350°C jako u jediné dochází k nasycení a ustálení hodnoty elektrického odporu na konkrétní konstantní hodnotě. Porovná-li se odezva modifikovaného senzoru, jež dosahovala ke 1,63 %, s odezvou nemodifikovaného senzoru 1,43 %, při 20°C a koncentrací 4000 ppm NH_3 , zjistíme že je nepatrně nižší. Téměř shodné jsou i další získané odezvy aktivních vrstev na NH_3 při porovnání modifikovaných a nemodifikovaných senzorů. Pro přehlednost jsou důležité údaje uvedeny v tab. 9. Z výsledků je zřejmé, že pro využití senzoru při pracovní teplotě nižší než 350°C , je tato modifikace nevhodná i pro její velmi malou odezvu.



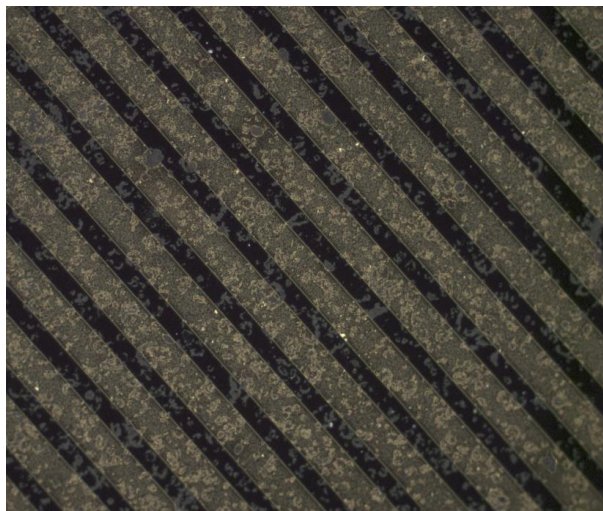
Obr. 60: Vliv pracovní teploty na odezvu aktivní vrstvy senzoru MWCNTs modifikovaného pomocí WO_3 s Pt a Pd v závislosti na koncentraci NH_3 .

Tab. 9: Shrnutí parametrů senzoru s aktivní vrstvou MWCNTs a modifikované MWCNTs pomocí WO_3 prášku s obsahem Pt a Pd.

	S [%]							
	Před modifikací čisté MWCNTs				Po modifikaci obohacené o 5 w% WO_3 s Pt, Pd			
c_i [ppm]	20 °C	100 °C	200 °C	350 °C	20 °C	100 °C	200 °C	350 °C
50	0,31	0,46	0,06	0,15	0,57	0,54	1,23	0,08
200	0,53	0,52	0,12	0,46	0,72	0,79	0,99	0,30
500	0,72	0,83	0,23	0,73	0,93	0,67	1,04	0,51
1000	0,83	0,95	0,37	1,00	1,13	0,86	1,04	0,87
2000	1,07	0,99	0,60	1,43	1,39	1,10	1,39	1,27
4000	1,59	1,04	0,98	2,57	1,63	1,41	1,92	2,08

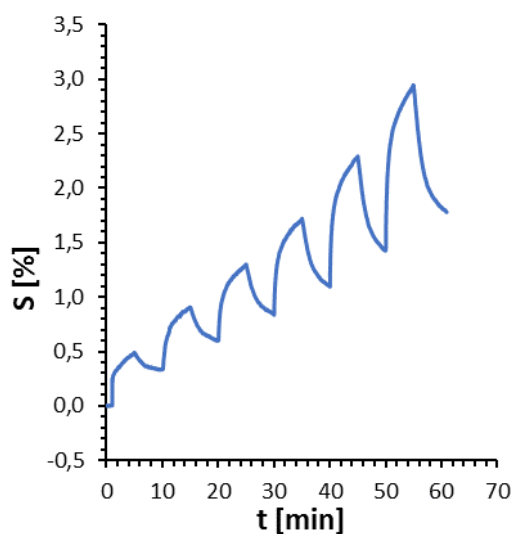
4.7.4 Modifikace senzoru MWCNTs pomocí naprašování Pt

Další možnou modifikací senzoru MWCNTs za účelem výrazného zlepšení vlastností bylo naprašování 5 nm vrstvy Pt na povrch aktivní vrstvy. Vzhled aktivní vrstvy po naprašování je uveden na obr. 61, naprašovaná vrstva Pt nemůže být při tomto rozlišení vidět.

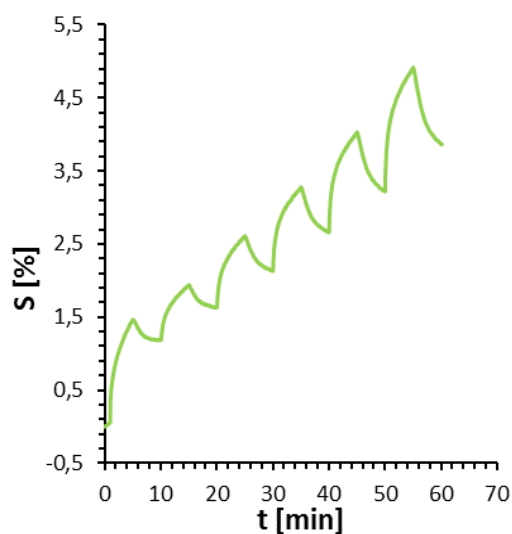


Obr. 61: Vzhled aktivní vrstvy MWCNTs po naprašování Pt.

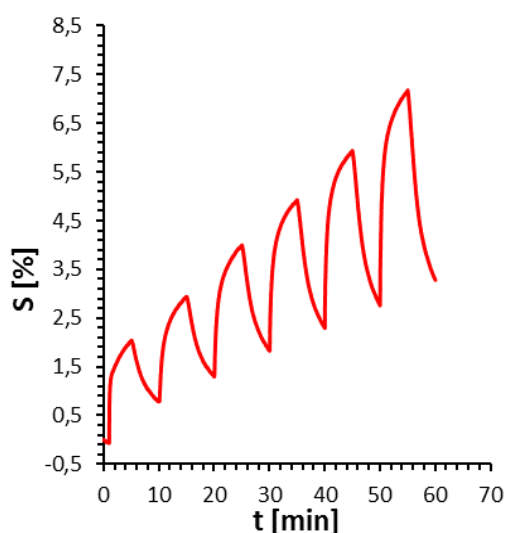
V první řadě bylo třeba určit ideální pracovní teplotu. Proto byl senzor proměřen při pracovních teplotách 20, 100, 200 a 350 °C. Výsledné křivky v závislosti na změně koncentrace amoniaku jsou uvedeny na obr. 62. Hned na první pohled je patrné, že došlo ke zlepšení vlastností senzoru při všech pracovních teplotách. Při 20 °C se odezva pohybovala od 0,39 % do 1,46 %. Pro pracovní teplotu 100 °C byla získána velmi vyrovnaná odezva v rozmezí 1,41 % až 1,57 %. Velmi zajímavých hodnot odezva senzoru dosahovala při pracovní teplotě 200 °C, kdy se pohybovala v rozmezí od 2,04 % do 4,27 %. Při pracovní teplotě 350 °C bylo dosaženo také vysoké odezvy, i když v tomto případě hlavně při snímaných koncentracích od 500 ppm NH₃ a vyšších, kdy odezva přesahuje hodnotu 2 %. Celkový rozsah odezvy při různých koncentracích a teplotách je uveden v tab. 10.



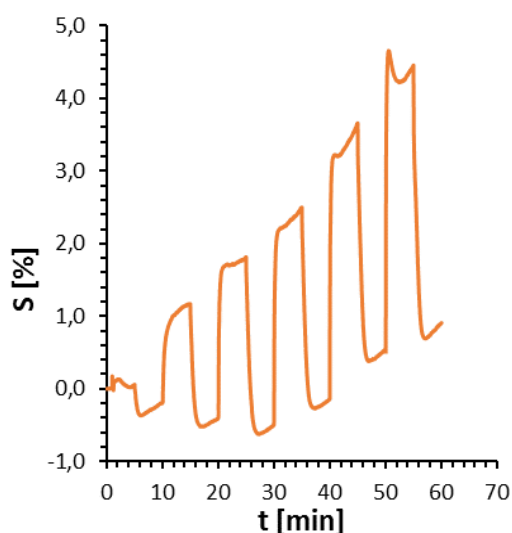
a)



b)



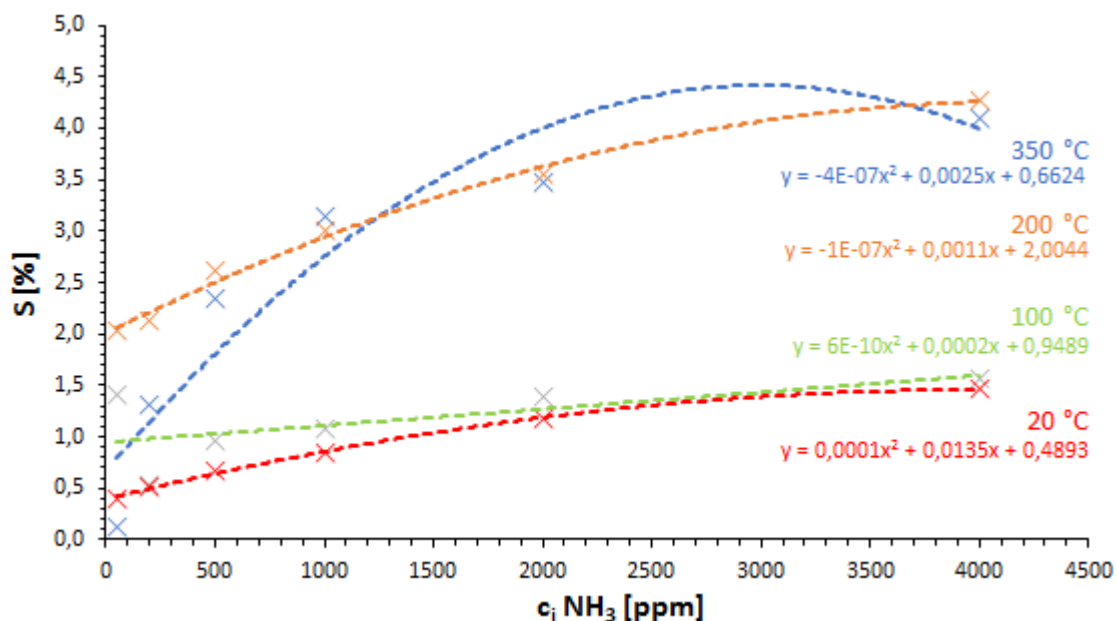
c)



d)

Obr. 62: Časová závislost odezvy senzoru MWCNTs po modifikaci pomocí WO_3 s Pt a Pd při změně koncentrace NH_3 a různé pracovní teplotě: a) pracovní teplota $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, b) pracovní teplota $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, c) pracovní teplota $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, d) pracovní teplota $T=350\text{ }^\circ\text{C}$.

Pro větší přehlednost je uvedena získaná odezva při všech testovaných pracovních teplotách na obr. 63. Zde je vidět, že odezva při $200\text{ }^\circ\text{C}$ dosahuje téměř stejných hodnot jako v případě vyšších koncentrací při $350\text{ }^\circ\text{C}$ s tím, že při koncentracích nižších než 500 ppm NH_3 jednoznačně vyniká nad ostatními.



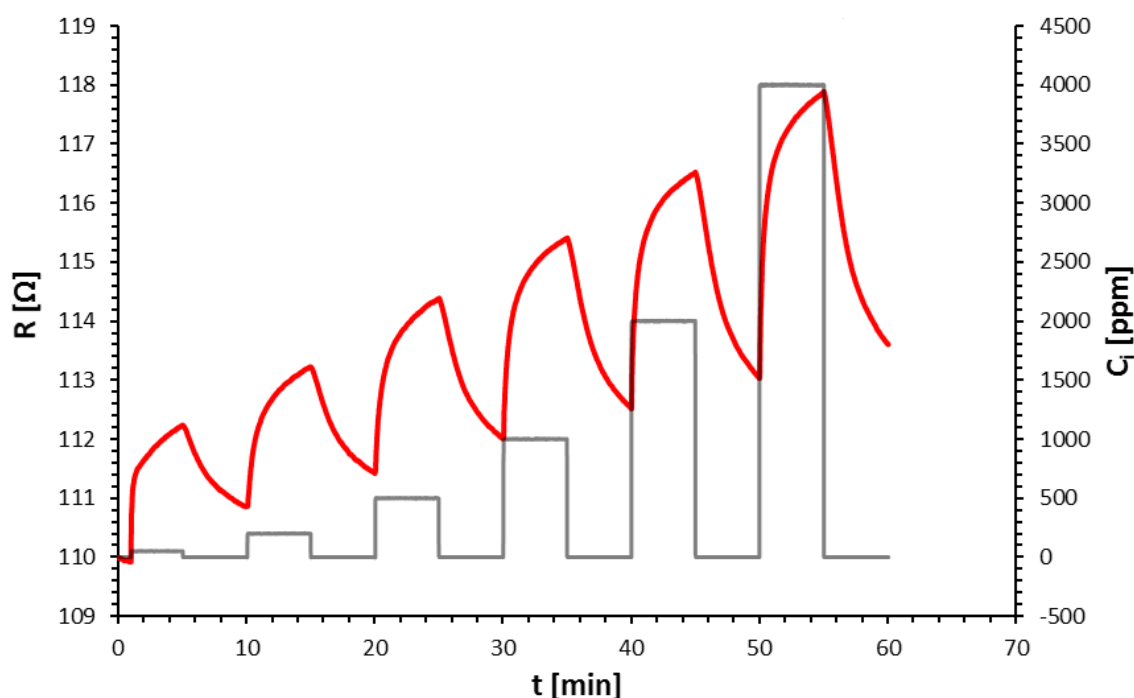
Obr. 63: Vliv pracovní teploty na odezvu aktivní vrstvy senzoru MWCNTs modifikovaného naprášením Pt v závislosti na koncentraci NH_3 .

Pro lepší porovnání jsou v tab. 10 uvedeny všechny získané odezvy modifikovaného senzoru MWCNTs pomocí naprášené 5 nm vrstvy Pt společně s nejlepšími získanými hodnotami odezvy nemodifikovaného MWCNTs senzoru při 350 °C. Tyto hodnoty jsou podstatně nižší než v případě modifikovaného senzoru MWCNTs, při pracovní teplotě 200 a 350 °C.

Tab. 10: Získaná odezva senzorů MWCNTs po modifikaci při různých pracovních teplotách.

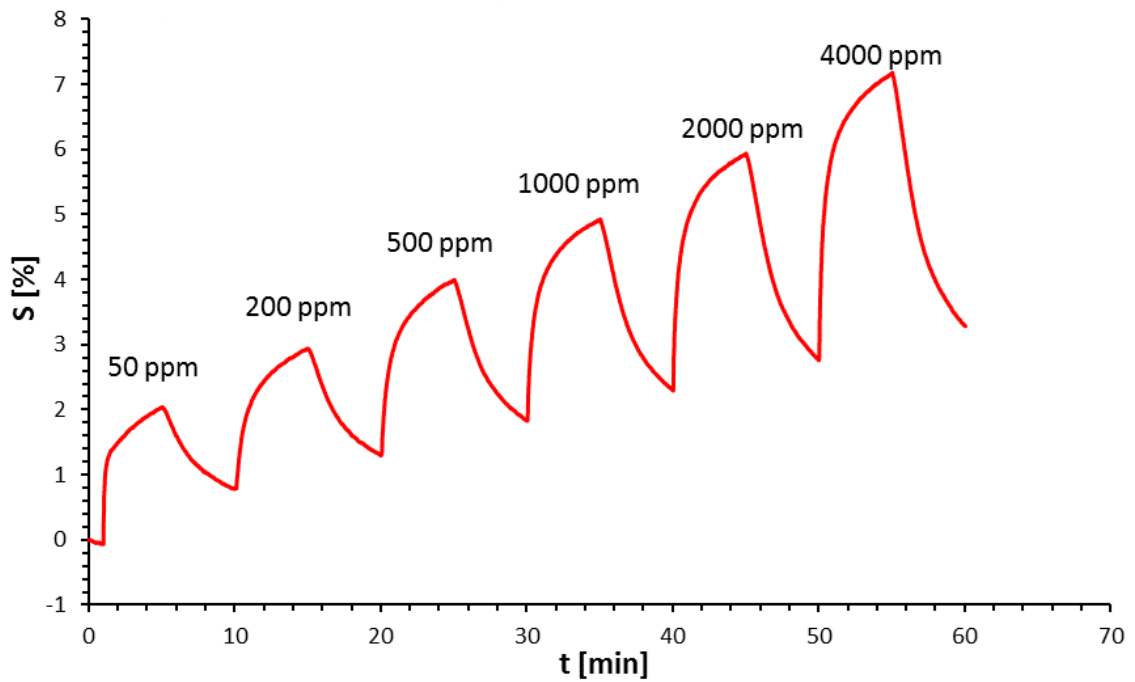
	S [%]				
	MWCNTs po modifikaci naprášeným Pt				MWCNTs
c_i [ppm]	T=20 °C	T=100 °C	T=200 °C	T=350 °C	T=350 °C
50	0,39	1,41	2,04	0,13	0,15
200	0,51	0,54	2,12	1,31	0,46
500	0,67	0,96	2,61	2,34	0,73
1000	0,85	1,07	3,01	3,14	1,00
2000	1,18	1,39	3,55	3,48	1,43
4000	1,46	1,57	4,27	4,09	2,57

Vzhledem k těmto skutečnostem se zdá být pro tento typ modifikovaného senzoru nejideálnější pracovní teplota 200 °C. Tím se sníží energetická náročnost senzoru. Navíc, již při velmi malých koncentracích ≈ 50 ppm NH_3 , je dosaženo odezvy 2 %. Na obr. 64 je zobrazena závislost elektrického odporu aktivní vrstvy modifikovaného MWCNTs senzoru pomocí naprášené Pt na změně koncentrace amoniaku NH_3 v čase, při ideální pracovní teplotě 200 °C. Elektrický odpor se mění prakticky okamžitě se změnou koncentrace amoniaku a velmi rychle roste. Po uzavření ventilu NH_3 a změně na nulovou koncentraci NH_3 ve vzduchu, tedy zamezení přístupu amoniaku k povrchu aktivní vrstvy, dochází opět k poklesu hodnoty rezistivity aktivní vrstvy. Není zde dosaženo úplné návratnosti na původní hodnotu, což je způsobeno nedostatečnou desorpcí kyslíku z aktivní vrstvy.

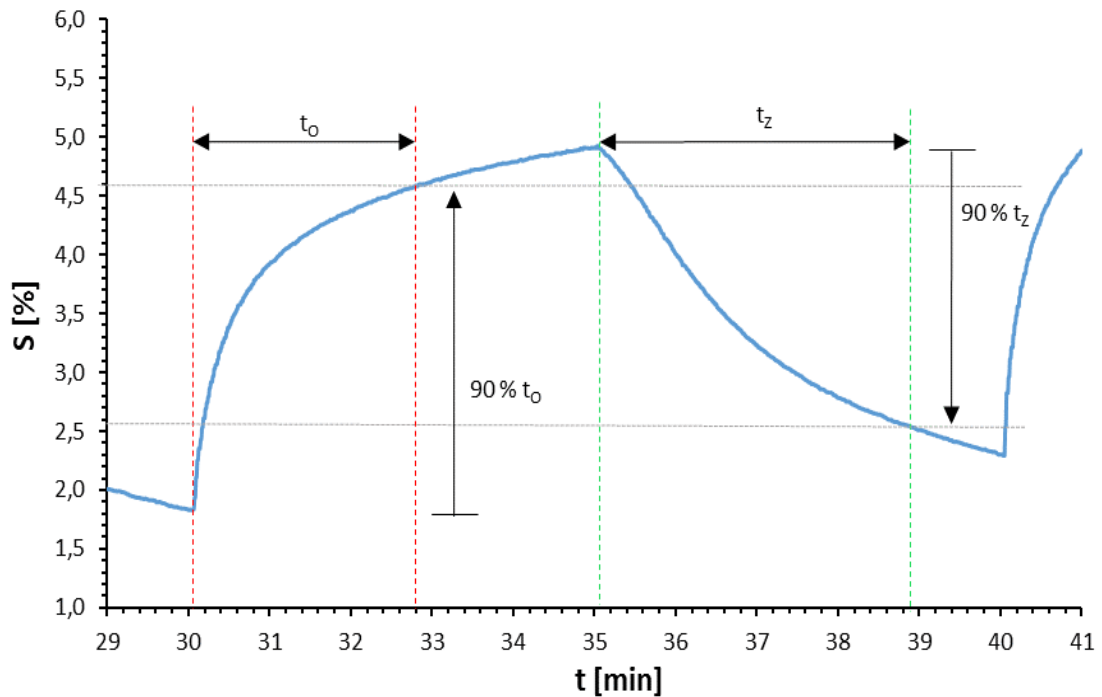


Obr. 64: Časová změna závislosti odporu MWCNTs aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při změně koncentrace amoniaku NH_3 .

Odezva tohoto typu modifikovaného senzoru, při pracovní teplotě 200 °C, byla opět vypočítána podle rovnice 6 a je podrobněji uvedena na obr. 65. Odezva dosahuje poměrně vysokých hodnot již při koncentraci 50 ppm NH_3 a po celou dobu testování se drží nad 2 %. Na obr. 66 je zobrazena odezva v čase při koncentraci 1000 ppm, na kterém lze odečíst dobu odezvy $t_0 = 168$ s a dobu zotavení $t_z = 234$ s.



Obr. 65: Časová změna odezvy MWCNTs aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při změně koncentrace amoniaku NH₃.



Obr. 66: Doba odezvy a zotavení MWCNTs aktivní vrstvy modifikované naprášenou Pt při koncentraci 1000 ppm NH₃ po modifikaci naprášením Pt.

4.8 Porovnání naměřených výsledků jednotlivých senzorů

V následující Tab. 11 jsou uvedeny důležité parametry vybraných aktivních vrstev: odezva S , jak při koncentraci 50 ppm, tak i při koncentraci 4000 ppm, hodnota odporu na vzduchu R_{air} , ideální pracovní teplota T_p , doby odezvy t_o a doby zotavení t_z .

Vynecháme-li senzor s aktivní vrstvou SnO_2 , kde bylo i přes vysoké hodnoty doby odezvy 177 s, i doby zotavení 127 s, dosaženo nejlepších výsledků odezvy 25,44 % při koncentraci 50 ppm NH_3 , a zaměříme se na aktivní vrstvy tvořené uhlíkovými nanostrukturami získáme následující shrnutí.

GO a grafenoxid sice při koncentraci 4000 ppm NH_3 vykazovaly poměrně vysokou odezvu na amoniak, ale na úkor velkého rušení šumem a limitem detekce omezeného pouze na opravdu vysoké koncentrace amoniaku, byly tedy pro použití v praxi nevhodné. MWCNTs sice vykazovali nižší hodnoty odezvy, ale zato reagovali již při 50 ppm NH_3 velice přesně a bez šumu. Modifikace GO naprášením Pt zlepšila vlastnosti senzoru, odstranila přebytečný šum a způsobila reakci již při 200 ppm NH_3 , ale vliv nebyl příliš velký a odezva zůstala prakticky stejná jako u nemodifikovaného GO senzoru. Modifikace grafenoxidu naprášením Pt nezpůsobila téměř žádnou změnu pro zlepšení vlastností aktivní vrstvy. Modifikací aktivní vrstvy tvořené MWCNTs bylo provedeno hned několik. Některé vedly ke zlepšení vlastností jiné nikoliv.

Modifikace MWCNTs 1, 5 a 10 wt% SnO_2 , které prokázaly své skvělé vlastnosti pro snímání amoniaku. Z těchto tří modifikací došlo k nejlepšímu zlepšení vlastností při dodání do MWCNTs 5 wt% SnO_2 , kde díky SnO_2 došlo k extrémnímu navýšení odezvy, dosahovala téměř na 60 %. Doba odezvy byla velmi rychlá například při koncentraci 1000 ppm NH_3 $t_o = 13$ s a doba zotavení $t_z = 43$ s.

Modifikací MWCNTs elektrochemicky deponovaným Pd, nedošlo ke zlepšení maximální hodnoty odezvy. Senzor velmi dobře reagoval na nízké hodnoty koncentrace. Vykazoval obdobné hodnoty odezvy při všech dodaných koncentracích NH_3 v rozmezí 0,34 až 0,54 %.

Vrstva MWCNTs modifikována 10 w% WO_3 s 2 w% katalyzátorů Pd, Pt, vykazovala zlepšení vlastností senzoru, zejména při pracovní teplotě 200 °C. Odezva při této teplotě dosahovala vyšších hodnot než u čistých MWCNTs, a to zejména při nižších koncentracích. Při vyšších koncentracích již dosahovala lepších hodnot odezva nemodifikovaných MWCNTs.

Modifikace pomocí naprášené Pt na povrch aktivní vrstvy MWCNTs přinesla posun pracovní teploty z 350 °C na 200 °C, kde senzor vykazoval nejlepší odezvu pro všechny zkoumané koncentrace. Odezva pro všechny testované koncentrace byla vyšší než 2 % a při koncentraci 4000 ppm NH_3 dosahovala hodnoty 4,27 %, ovšem s vyšší dobou odezvy $t_o = 168$ s a dobou zotavení $t_z = 234$ s.

Pokud shrneme vlastnosti všech senzorů, jak modifikovaných, tak nemodifikovaných, nejlepších vlastností dosahovala aktivní vrstva MWCNTs modifikovaná 5 wt% SnO_2 , kde byla zjištěna odezva při 50 ppm NH_3 5,26 % a postupně rostla až k hodnotě 57,13 % při koncentraci 4000 ppm NH_3 . Vynikajícím parametrem je také doba odezvy $t_o = 13$ s, při koncentraci 1000 ppm NH_3 , která je v případě použití v praxi schopná zajistit svou rychlostí, rychlé odhalení bližícího se nebezpečí.

Tab. 11: Shrnutí parametrů testovaných aktivních vrstev.

Aktivní vrstva	S [%], 50 ppm	S [%], 4000 ppm	R _{air} [kΩ]	T [°C]	t ₀ [s], 1000 ppm	t _z [s], 1000 ppm
SnO ₂	25,44	44,15	60 000	350	95	95
GO + naprášená Pt	0,00	8,38	12	350	-	-
Grafenoxid + naprášená Pt	0,00	3,59	0,48	350	-	-
MWCNTs	0,15	2,57	46	350	258	126
MWCNTs + 5 wt% SnO ₂	5,26	57,13	40 000	350	13	43
MWCNTs + depozice Pd	0,34	0,53	2	350	-	-
MWCNTs + WO ₃ +Pd,Pt	1,23	1,92	0,32	200	-	-
MWCNTs + naprášená Pt	2,04	4,27	0,11	200	168	234

4.9 Porovnání s příslušnou literaturou

Grafit oxid GO je materiál s vysokou citlivostí na amoniak, jak je například uvedeno v [36]. Zde bylo dosaženo odezvy 15 % při koncentraci 500 ppm NH₃, ale při relativní vlhkosti RH (z angl. Relative humidity) 65 % a teplotě 20 °C. V našem experimentu byla použita vlhkost okolo 3 %. Při této RH bylo v literatuře dosaženo velmi malých hodnot odezvy okolo 3 %. I tak jsou tyto výsledky na lepší úrovni, než v našem experimentu., kde bylo dosaženo sice odezvy 8 %, ale při teplotě 350 °C a koncentraci 4000 ppm NH₃.

Grafenoxid jako prvek aktivní vrstvy byl zvolen z důvodu velmi slušných výsledků uvedených v literatuře [38]. V této literatuře je uvedeno, že při pracovní teplotě 100 °C aktivní vrstva reaguje na přítomnost amoniaku již při koncentraci 20 ppm NH₃ a dosahuje odezvy okolo 0,6 % a při koncentraci 50 ppm NH₃, bylo opakovaně dosaženo odezvy okolo 1 %. Vysoké odezvy 11 % bylo dosaženo při koncentraci 500 ppm NH₃. Při zmiňované koncentraci 50 ppm NH₃ bylo dosaženo poměrně nízké doby odezvy t₀=60 s. Grafenoxid byl nanášen metodou CVD. Bohužel, těchto parametrů se nepodařilo naší metodou dosáhnout ani po použité modifikace se k nim přiblížit.

I MWCNTs se jako další uhlíkový materiál podle literatury[39] jeví jako vhodný kandidát pro detekci amoniaku. Sice se nepodařilo v našich laboratorních podmínkách docílit stejně vysoké odezvy, okolo 12 % při koncentraci 50 ppm NH₃ a pracovní teplotě 200 °C, jak je uvedeno v literatuře [39], ale vlivem modifikací bylo těchto hodnot dosaženo, a v některých případech byly tyto hodnoty překonány. Konkrétně se v našem případě jednalo o senzor s aktivní vrstvou z MWCNTs obsahem 5wt% SnO₂,

kde byla získána odezva 57 %, při koncentraci 4000 ppm NH₃. Při koncentraci 50 ppm NH₃ byla odezva v našem modifikovaném senzoru 5 %. Z toho důvodu se tento typ senzoru hodí spíše pro snímání větších koncentrací. Vyniká zejména svou rychlostí odezvy, která byla například při koncentraci 1000 ppm NH₃ $t_0=13$ s,

ZÁVĚR

V úvodu této práce, viz kapitola 1, je uvedena rozsáhlá rešerše na téma detekce plynů, zejména pak s využitím chemorezistivních senzorů plynů, jejich princip, konstrukce a metodika měření. Téma práce, a i práce samotná, jsou zaměřené na senzory s aktivní vrstvou tvořenou oxidy polovodivých kovů, jako je SnO_2 a uhlíkových částic, mezi které patří například grafit, grafen či uhlíkové nanotrubic. Podrobnosti o těchto materiálech jsou uvedeny v kapitole 2. Všechny tyto materiály byly použity jako aktivní vrstva na realizovaných senzorech. Následně byly proměřeny a otestovány na různé koncentrace zkoumaného plynu, jímž byl amoniak NH_3 , viz kapitola 3.

Oxid ciničitý SnO_2 prokázal dle teoretických poznatků svou vysokou citlivost na amoniak. Velice schopně reagoval již na velmi malou koncentraci 50 ppm NH_3 , kde dosahoval odezvy 24 %. Se zvyšující se koncentrací odezva lineárně rostla až k hodnotě okolo 44 %. Více o tomto typu senzoru je uvedeno v kapitole 4.1.

Grafit oxid GO dle teoretických znalostí také vyniká svou citlivostí pro detekci plynů a to i při pokojové teplotě. Bohužel se ale nepodařilo, jak je uvedeno v kapitole 4.2, vytvořit aktivní vrstvu takovým způsobem, aby spolehlivě reagovala na přítomnost amoniaku. Zdánlivá reakce senzoru se projevovala až při vyšších koncentracích amoniaku, kde bylo jejich hodnotu odezvy velmi obtížné určit, a navíc byla velmi rušena šumem. Z důvodu stabilizace byl senzor žihán při 400 °C, jak je uvedeno v kapitole 4.2.2, což se projevilo na mírném odšumění, ale přesto nedostatečném pro naše účely. Proto byla aktivní vrstva senzoru modifikována pomocí magnetronového naprašování katalyzátoru Pt, viz kapitola 4.3, který výrazně zlepšil vlastnosti senzoru. To nejen v oblasti odezvy, kterou bylo možné určit už při koncentraci 500 ppm NH_3 okolo 4 %, respektive pro koncentraci 4000 ppm NH_3 okolo 8 %, ale také díky tomuto katalyzátoru došlo k odstranění přebytečného šumu a vyhlazení získané křivky.

Grafen je v dnešní době velmi oblíbený a moderní materiál, který se v našem případě ukázal jako nevhodný pro snímání amoniaku. Jak je uvedeno v kapitole 4.4. Jeho reakce na přítomnost NH_3 byla prakticky nulová. Znatelná, ale velmi malá, odezva 0,3 % byla dosažena až při koncentraci 2000 a 4000 ppm NH_3 . Po žihání, viz kapitola 4.4.2, z důvodu odstranění velkého množství šumu, sice došlo ke zlepšení stabilizace hodnoty elektrického odporu, ale zašumění bylo stále velmi rozsáhlé. Reakce na změnu koncentrace se projevila opět až při vysokých koncentracích zejména 4000 ppm NH_3 . I zde byla provedena modifikace magnetronovým naprašováním katalyzátoru Pt, viz kapitola 4.5. Tato modifikace opět nevedla k žádnému zlepšení vlastností aktivní vrstvy pro snímání amoniaku.

Nejllepší odezva, která se projevovala hladkým průběhem už při velmi malých koncentracích 50 ppm NH_3 byla zjištěna u uhlíkových nanotrubic, viz kapitola 4.6. Přestože se odezva na měřený plyn projevovala už při malých koncentracích, byla ve srovnání s aktivní vrstvou SnO_2 velmi malá. Odezva byla, při koncentraci 50 ppm NH_3 , 0,15 % a postupně stoupala až k hodnotě 2,57 %, které dosahovala při koncentraci 4000 ppm NH_3 . Z toho důvodu bylo provedeno hned několik modifikací. Všechny modifikace jsou uvedeny v kapitole 4.7.

Modifikace MWCNTs, která vykazovala nejlepší vlastnosti bylo obohacení MWCNTs o 5 wt% SnO₂, viz kapitola 4.7.1, jež způsobilo výrazné zlepšení vlastností, kdy odezva při koncentraci 50 ppm NH₃ byla přes 5 % a při koncentraci 4000 ppm NH₃ dosahovala dokonce 57 %. Důležitým parametrem, zejména při blízcím se nebezpečí v praxi, je doba odezvy, která byla vůbec nejnižší ze všech typů senzoru, a při koncentraci 1000 ppm NH₃ byla $t_0=13$ s.

Uhlíkové nanotrubic byly dále modifikovány pomocí 10 wt% WO₃ s obsahem 2 wt% Pd a Pt-viz kapitola 4.7.3. Dále také modifikací nanášením Pd galvanickou depozicí 4.7.2 a stejně, jako u předchozích uhlíkových materiálů, i pomocí magnetronového naprašování Pt, viz kapitola 4.7.4. Bohužel žádná tato modifikace nevedla k výraznému zlepšení vlastností.

Všechny typy navrhovaných senzorů a jejich vlastnosti byly v kapitole 4.8 porovnány a shrnuty. Z nich byl vybrán senzor s aktivní vrstvou MWCNTs modifikovaný o 5 wt% SnO₂ jako nejlepší pro snímání amoniaku, vzhledem ke své vysoké odezvě 5 až 57 % a vysoké rychlosti odezvy cca $t_0=13$ s, či doby zotavení cca $t_z=41$ s, při koncentraci 1000 ppm NH₃.

Následně byly dosažené výsledky porovnány s příslušnou literaturou popisující obdobné typy senzorů. V případě grafitu oxidu a grafenoxidu nebylo bohužel dosaženo, ani pomocí modifikace, patřičné odezvy. V případě uhlíkových nanotrubic a jejich modifikace bylo dosaženo velmi kvalitních výsledků odezvy 57 % s dobou odezvy $t_0=13$ s, při dodané koncentraci 4000 ppm NH₃. Při koncentraci 50 ppm NH₃ sice náš senzor zaostává se svými 5 % za hodnotou odezvy 12 % uvedenými v literatuře [39], nutno podotknout, že měření probíhalo podstatně delší dobu než v našem případě. Při stejném čase bylo dosaženo odezvy cca 4 %. Náš vyrobený senzor ale dosahuje mnohem rychlejší doby odezvy $t_0=13$ s, oproti $t_0=240$ s, senzoru uvedeného v literatuře [39].

Přínos práce spočíval v opravdu rozsáhlé experimentální části, která se zabývala velkým množstvím materiálu a možností využití zejména uhlíkových částic jako aktivní vrstvy vodivostního senzoru pro snímání amoniaku NH₃. Hned na několika experimentech a modifikacích se ukázalo, že grafenoxid není vhodný materiál pro aktivní vrstvu senzoru pro snímání amoniaku, na který prakticky vůbec nereaguje. Dále se ukázalo příslušnými experimenty a modifikacemi, že ani oxid grafitu není příliš vhodný pro snímání amoniaku, pokud se použije příslušná interdigitální struktura, viz kapitola 3.1, zejména proto, že musel být nanášen ve velmi malém množství s ohledem na vodivost, a to způsobovalo rozsáhlé rušení během měření. Největší část práce, tedy i největší přínos přinesly experimenty s uhlíkovými nanotrubicemi a jejich velké množství modifikací, z nichž byl získán velmi kvalitní typ aktivní vrstvy pro snímání amoniaku.

Na tuto práci by bylo možné navázat dalšími experimenty s GO, případně se pokusit modifikovat grafenoxid, či jeho metodu nanášení aktivní vrstvy a využít jeho vlastností pro snímání amoniaku. Dále by bylo vhodné proměřit spolehlivost a jiné vlastnosti MWCNTs, modifikovaného o 5 wt% SnO₂, zejména pak vliv vlhkosti na odezvu aktivní vrstvy. Po odladění všech parametrů by mohl být senzor zapouzdřen a bez problému využit v praxi, kde se hodí spíše pro snímání větších koncentrací amoniaku s vysokou rychlostí detekce.

LITERATURA

- [1] POKORNÝ, Jiří. *URGENTNÍ MEDICÍNA*. [online]. 1. Praha: Galén, 2016, s. 570 [cit. 2017-05-19]. ISBN 80-7262-259-5. Dostupné z: https://is.muni.cz/auth/el/1411/podzim2016/BZUM0352c/um/POKORNÝ_J._Urgentni_medicina.pdf
- [2] HUBÁLEK, Jaromír, Jana DRBOHLAVOVÁ, Jan PRÁŠEK, Petra BUŠINOVÁ a Mária BENDOVI. *Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy*. [online]. 1. Brno: VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, 2012. [cit. 2016-10-30]. PDF Dostupné z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/absn/files/p/skripta_mikrosenzory_hubalek.pdf
- [3] HRUŠKA, František. *Senzory: Fyzikální principy, úpravy signálů, praktické použití* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011 [cit. 2013-12-17]. ISBN 978-80-7454-096-7. Dostupné z: [file: https://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjsn83x-oLQAhWGuBoKHTbSBkEQFggdMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.utb.cz%2Ffile%2F15534_1_1%2F&usq=AFQjCNHRaNXSjr6E058_RPcVbiqcHkKBDQ&cad=rja](https://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjsn83x-oLQAhWGuBoKHTbSBkEQFggdMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.utb.cz%2Ffile%2F15534_1_1%2F&usq=AFQjCNHRaNXSjr6E058_RPcVbiqcHkKBDQ&cad=rja)
- [4] Honeywell Gas Book. *Honeywell Analytics* [online]. 2013. [cit. 2016-10-30]. PDF dostupné z: http://www.honeywellanalytics.com/~media/honeywell-analytics/documents/english/11296_gas-book_v5_0413_lr_en.pdf?la=en
- [5] ABRAHAM, Jose K, Biju PHILIP, Ashwin WITCHURCH, Vijay K VARADAN a C 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. 2016-10-30]. DOI: 10.1088/0964-1726/13/5/010. ISSN 0964-1726. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/13/5/010>
- [6] Infračervené detektory plynu & Polytron IR: (r)evoluce pokračuje [AUTOMA]. Praha, 2000, 2000(4) [cit. 2017-01-06]. ISSN 1210-9592. Dostupné z: http://automa.cz/cz/casopis-clanky/infracervene-detektory-plynu-polytron-ir-r-evoluce-pokracuje2000_04_27693_2680/
- [7] LIU, Sophie F., Sibö LIN a Timothy M. SWAGER. *HHS Public Access: An Organocobalt-Carbon Nanotube Chemiresistive Carbon Monoxide Detector* [online]. 2016 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4894751/pdf/nihms764700.pdf>
- [8] SALEHI-KHOJIN, Amin, Fatemeh KHALILI-ARAGHI, Kevin Y. LIN, JeanPierre LEBURTON a Richard I. MASEL. *ACS Nano: On the Sensing Mechanism in Carbon Nanotube Chemiresistors* [online]. In. 2011, s. 6 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nn101995f>
- [9] Figaro Engineering Inc.: *Operating principle*. In: FIGARO [online]. [cit. 2017-01-09]. Dostupné z: <http://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/mos-type.html>
- [10] CHEPIK, L.F., E.P. TROSHINA, T.S. MASHCHENKO, D.P. ROMANOV, A.I. MAKSIMOV a O.F. LUTSKAYA. INORGANIC SYNTHESIS AND INDUSTRIAL INORGANIC CHEMISTRY: Crystallization of SnO₂ Produced by Sol³Gel Technique from Salts of Tin in Different Oxidation States. In: CHEPIK, L.F., E.P. TROSHINA, T.S. MASHCHENKO, D.P. ROMANOV, A.I. MAKSIMOV a O.F. LUTSKAYA. *RUSSIAN Journal of applied chemistry* [online]. 10. Rusko: *Journal of Applied Chemistry*, 2000, s. 4 [cit. 2017-01-09]. DOI: 10.1023/A:1014880413346. ISBN 1617-1620. ISSN 1070-4272. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1014880413346>

- [11] MISHRA, Sunita, C. GHANSHYAM, Satinder SINGH, R.P. BAJPAI a R.K. BEDI. Alcohol sensing of tin oxide thin film prepared by sol-gel process. In: MISHRA, Sunita, C. GHANSHYAM, Satinder SINGH, R.P. BAJPAI a R.K. BEDI. Indian Academy of Sciences [online]. Amritsar: *Bulletin of Materials Science*, 2002, s. 4 [cit. 2017-01-09]. DOI: 10.1007/BF02711159. ISSN 0250-5991. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02711159>
- [12] Statické vlastnosti senzorů. *Internetová stránka Martina Adámka* [online]. Brno [cit. 2017-05-23]. Dostupné z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/DATA/s_1_3_1.htm
- [13] ISHIHARA, T. a S. MATSUBARA. Capacitive Type Gas Sensors. MATSUBARA, SHOGO. *Journal of Electroceramics* [online]. 1998. Japan: Kluwer Academic Publishers, 2(4), 14 [cit. 2017-01-09]. DOI: 10.1023/A:1009970405804. ISSN 1385-3449. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1009970405804>
- [14] SANCHEZ-VALENCIA, Juan Ramon, Thomas DIENEL, Oliver GRÖNING, et al. *Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes* [online]. In: . 2014, s. 61-64 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <http://www.nature.com/nature/journal/v512/n7512/full/nature13607.html>
- [15] BOCHENKOV a SERGEEV. *Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures* [online]. Russia [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <http://www.chem.msu.ru/rus/books/2011/sergeev/all.pdf>
- [16] Liquid method: pure graphene production. *PHYS.ORG* [online]. 2010 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <http://phys.org/news/2010-05-liquid-method-pure-graphene-production.html>
- [17] Graphene properties. *Graphene-Battery.net* [online]. 2013 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <http://www.graphene-battery.net/graphene-properties.htm>
- [18] JANKOVSKÝ, Ondřej, Zdeňek SOFER, Filip ŠANĚK a David SEDMIDUBSKÝ. *Termická analýza grafenu a jeho modifikací* [online]. Vysoká škola chemicko - technologická, Ústav anorganické chemie, 2014, , 4 [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/DVD/dokumenty/prispevky/144.pdf>
- [19] DANIŠ, Stanislav. Nobelova cena za fyziku - výzkum grafenu. *Katedry fyziky kondenzovaných látek* [online]. 2010 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <http://fyzweb.cz/clanky/index.php?id=155>
- [20] VRŇATA, Martin, Vladimír MYSLÍK, Filip VYSLOUŽIL, Miroslav JELÍNEK, Ján LANČOK and Josef ZEMEK *The response of tin acetylacetonate and tin dioxide-based gas sensors to hydrogen and alcohol vapours, Sensors and Actuators B*, Volume 71, 2000, Pages 24-30
- [21] VRŇATA, Martin, Filip VYSLOUŽIL, Vladimír MYSLÍK and Miroslav JELÍNEK *Laser-deposited tin dioxide and tin acetylacetonate layers for gas sensors*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Volume 11, 2000, Pages 703-708
- [22] VRŇATA, Martin. *Polovodiče – základní pojmy a principy. : Chemické vodivostní senzory* [online]. VŠCHT, 2011, , 87 [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/machacj/docs/P.pdf>
- [23] MUBARAK, ABDULLAH a SAHU. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. s. 12 [cit. 2016-10-30]. ISBN 1186-1197. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13004024>

- [24] WANG, XIE, JIN, LI, JIANG a FAN. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates: Department of Physics and Tsinghua-Foxconn Nanotechnology Research Center. In: *NANO LETTERS*[online]. 2009, s. 5 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl901260b>
- [25] SZABÓ, Andrea, Caterina PERRI, Anita CSATÓ, Girolamo GIORDANO, Danilo VUONO a János NAGY. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. In: *Materials* [online]. 2010, s. 3 [cit. 2016-10-30]. ISBN 3092-3140. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/5/3092>
- [26] SHIFRINA, Polina. *Synthesis of Carbon Nanotubes* [online]. In: . 2011, s. 5 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Polina_Shifrina-Handout.pdf
- [27] *CNT composites: Production Methods* [online]. [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <https://sites.google.com/site/cntcomposites/production-methods>
- [28] DIXON DIKIO, EZEKIEL. A Comparative Study of Carbon Nanotubes Synthesized from Co/Zn/Al and Fe/Ni/Al Catalyst. In: *Department of Chemistry, Vaal University of Technology* [online]. 2011, s. 8 [cit. 2016-10-30]. ISSN 1014-1021. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2011/252875/abs/>
- [29] Structure of CNTs. In: *CNT Composites* [online]. [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts>
- [30] HONG AN WONG, Colin a Martin PUMERA. Physical Chemistry Chemical Physics: Unscrolling of multi-walled carbon nanotubes: towards micrometre-scale graphene oxide sheets. Singapore: Thomson Reuters, 2013. ISSN 1463-9076.
- [31] SCARSELLI, M., P. CASTRUCCI a M. De CRESCENZI. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. In: *Journal of physics: condensed matter* [online]. Universit' a di Roma Tor Vergata: IOP PUBLISHING, 2012, s. 37 [cit. 2017-01-09]. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/24/31/313202/pdf>
- [32] ALI RAFIQUE, Muhammad Musaddique a Javed IQBAL. Production of Carbon Nanotubes by Different Routes— A Review. In: *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* [online]. 2011 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: http://file.scirp.org/pdf/JEAS20110200001_85900219.pdf
- [33] LIU, Fu, Xiaobin ZHANG, Jipeng CHENG, Jiangpin TU, Fanzhi KONG, Wanzhen HUANG a Changpin CHEN. *Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior* [online]. In: . 2003, s. 6 [cit. 2016-10 30]. ISSN 2527 2532. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/223274644_Preparation_of_short_carbon_nanotubes_by_mechanical_ball_milling_and_their_hydrogen_adsorption_behavior
- [34] GABLECH, I. Polovodičové senzory plynů na bázi oxidu cíničitého. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií [online]. 2014. 49 s [cit. 2017-05-11]. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=83029
- [35] VOROZTHSOVA, Mariana, Radim HRDÝ a Jaromír HUBÁLEK. NOVÁ KONSTRUKCE MIKROSENZORU VODÍKU ZA VYUŽITÍ NANOTECHNIK: IX. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. Brno, 2009. Vysoké učení technické v Brně [cit. 2017-05-11].

- [36] BANNOV, Alexander G., Jan PRÁŠEK, Ondřej JAŠEK a Lenka ZAJÍČKOVÁ. Investigation of Pristine Graphite Oxide as Room-Temperature Chemiresistive Ammonia Gas Sensing Material. *ScienceDirect: Procedia Engineering* [online]. 2016, (168), 231 – 234 [cit. 2017-05-11]. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.11.169. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816334798>
- [37] BANNOV, Alexander, Jan PRÁŠEK, Ondřej JAŠEK a Lenka ZAJÍČKOVÁ. Investigation of Pristine Graphite Oxide as Room-Temperature Chemiresistive Ammonia Gas Sensing Material. *SENSORS* [online]. BRNO: Eduard Llobet and Stella Vallejos, 2017, 17(2), 10 [cit. 2017-05-20]. DOI: 10.3390/s17020320. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/17/2/320/htm>
- [38] AZIZA, Zeineb Ben, Qing ZHANG a Dominique BAILLARGEAT. Graphene/mica based ammonia gas sensors. *APPLIED PHYSICS LETTERS* [online]. 2014, (105), 5 [cit. 2017-05-11]. DOI: 10.1063/1.4905039. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4905039>
- [39] NGUYEN, Hong-Quang a Jeung-Soo HUH. Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation. *ScienceDirect: Sensors and Actuators* [online]. 2006, (117), 426–430 [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400505009305>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

CO	Oxid uhelnatý
CO ₂	Oxid uhličitý
NO	Oxid dusnatý
NO ₂	Oxid dusičitý
HCl	Chlorovodík
SO ₂	Oxid siřičitý
O ₂	Kyslík
N ₂	Dusík
Ar	Argon
COHb	Karboxyhemoglobin
OHb	Oxyhemoglobin
NH ₃	Amoniak
Si ₃ N ₄	Nitrid křemičitý
Cl ₂	Chlór
CVD (Chemical vapor deposition)	Chemická depozice z par
SnO ₂	Oxid cíničitý
TLV	Tlusté vrstvy
TNV	Tenké nano vrstvy
SiO ₂	Oxid křemičitý
Au	Zlato
Pt	Platina
Hg	Rtuť
C	Uhlík
Pd	Palladium
Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
SnCl ₄	Chlorid cíničitý
PdCl ₂	Chlorid palladnatý
H ₂ PtCl ₆	Kyselina hexachloroplatničitá
RH	Relativní vlhkost
NaSS	Sodík styren sulfonát

HEMA	Hydroxymethylmetakrylát
Ni	Nikl
Mo	Molybden
Fe	Železo
Co	Kobalt
CNTs (Carbon nanotubes)	Uhlíkové nanotrubičky
SWCNTs (Single-walled carbon nanotubes)	Jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky
MWCNTs (Multi-walled carbon nanotubes)	Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky
DWCNTs (Double-walled carbon nanotubes)	Dvouvrstvé uhlíkové nanotrubičky
TWCNTs (Triple-walled carbon nanotubes)	Třívrstvé uhlíkové nanotrubičky
GO (Graphite oxide)	Oxid grafitu
CRG (Chemically reduced graphene)	Chemicky redukovaný grafen
TRG (Temperature reduced graphene)	Teplotně redukovaný grafen