

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

PLZEŇ, 2016

Ing. Jiří Štulík

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

K získání akademického titulu doktor v oboru
Elektronika

Ing. Jiří Štulík

**Senzory amoniaku a oxidu dusičitého na bázi
modifikovaných uhlíkových nanotrubic**

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

Datum státní doktorské zkoušky: 27. 6. 2014

Datum odevzdání práce: 2. 12. 2016

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na závěr doktorského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze literatury a dalších informačních zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu literatury.

V Plzni dne

.....

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli doc. Ing. Aleši Hamáčkovi, Ph.D. za jeho odborné rady a vedení v průběhu doktorského studia. Dále bych rád poděkoval kolegům z katedry technologií a měření, kteří svou nezištnou pomocí přispěli ke vzniku této práce. Rovněž děkuji kolegům z UFCH AV J. Heyrovského a COC Rybitví, kteří s námi spolupracují na projektu UNAS a kteří také přispěli ke vzniku této práce. V neposlední řadě bych rád poděkoval celé své rodině za podporu a trpělivost po celou dobu mého doktorského studia.

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

a dále projektu TAČR ČR – TA03010037 UNAS – „Uhlíkové nanostruktury v senzorových aplikacích“

Anotace

Tato disertační práce se zabývá chemorezistivními senzory toxických plynů na bázi uhlíkových nanotrubic modifikovaných jinými organickými materiály. Modifikace je prováděna za účelem zlepšení některých sensorových vlastností. Práce je rozdělena na dva větší celky. V první části, zahrnující kapitoly 2, 3 a 4, je popsána obecná teorie týkající se senzorů, jejich vlastností a obecných principů. Dále zahrnuje popis uhlíkových nanoalotropických modifikací, přičemž největší pozornost je věnována právě uhlíkovým nanotrubicím, které jsou předmětem disertační práce. V poslední kapitole první části práce se zaměřuji na důležité vlastnosti a metody výroby CNT.

Druhá část této práce, počínaje kapitolou č. 5 až do konce, popisuje celkový vývoj sensorového elementu. Obsahem 5. kapitoly je studium technologických procesů nezbytných k vytvoření tenkých homogenních vrstev, tedy příprava disperze a depozice uhlíkových nanotrubic. Následuje kapitola podrobně popisující modifikace CNT jinými organickými materiály vedoucí ke zlepšení některých parametrů. Součástí této kapitoly je série experimentů ukazující progres v odezvách modifikovaných CNT vůči nebezpečným plynům a následné možnosti desorpce těchto plynů z povrchu CNT. V této druhé části jsou řešeny níže popsané cíle disertační práce, které by měly být vědeckým přínosem v oblasti sensorové techniky.

Klíčová slova

Amoniak, chemorezistivní senzor, ftalocyanin, oxid dusičitý, PEDOT, uhlíkové nanotrubic

Abstract

This thesis deals with a chemoresistive, toxic gas sensors based on carbon nanotubes modified by other organic materials. The modification is carried out in order to improve certain sensor properties. The thesis is divided into two major parts. In the first part, including chapters number 2, 3 and 4, is described the general theory of the gas sensors, especially their properties and general principles. In addition it this parts describes carbon nanostructures, with the attention is devoted to carbon nanotubes which are the main subject of this thesis. In the last chapter of this part, I focus on the important properties and producing methods of carbon nanotubes.

The second part of my work deals with the overall development of the sensor element (beginning by chapter number5 until the end). Technological processes necessary to create thin homogeneous layers are the content of this part and include preparing a dispersion and deposition of carbon nanotubes. The next chapter describes CNT modifications by other organic materials lead to improving certain parameters of the sensors. This part is followed a series of experiments showing progress in the responses of the modified CNTs. The modified CNT was tested against ammonia and nitrogen dioxide. The consequent desorption of these gasses from the surface of the CNT was studied too. In this second part are solved objectives of the dissertation thesis described below which should be a scientific contribution in the field of sensor technology.

Key words

Ammonia, chemoresistive sensor, phthalocyanine, nitrogen dioxide, PEDOT, carbon nanotubes

Obsah

| | |
|---|-----------|
| 1. Úvod..... | 13 |
| 1.1 Stav řešené problematiky před započítím práce | 14 |
| 1.2 Cíle disertační práce | 15 |
| 2. Sensory nebezpečných par a plynů..... | 17 |
| 2.1 Základní parametry senzorů plynů..... | 17 |
| 2.2 Detekční principy senzorů plynů..... | 18 |
| 2.3 Organické materiály v senzorech plynů | 19 |
| 3. Uhlík a uhlíkové nanočástice | 21 |
| 3.1 Základní vlastnosti uhlíku | 21 |
| 3.2 Alotropické modifikace uhlíku..... | 22 |
| 3.2.1 Fuleren..... | 23 |
| 3.2.2 Grafen..... | 24 |
| 3.2.3 Uhlíkové nanotrubicce | 26 |
| 4. Uhlíkové nanotrubicce | 27 |
| 4.1 Vlastnosti uhlíkových nanotrubic..... | 27 |
| 4.1.1 Elektrické vlastnosti | 28 |
| 4.1.2 Mechanické vlastnosti | 29 |
| 4.1.3 Tepelné vlastnosti..... | 29 |
| 4.2 Výroba uhlíkových nanotrubic | 30 |
| 4.2.1 Metoda výroby v obloukovém výboji | 31 |
| 4.2.2 Metoda laserové ablace | 31 |
| 4.2.3 Metoda depozice z chemických par (CVD) | 31 |
| 5. Příprava senzoru | 33 |
| 5.1 Substrát pro sensorové elementy..... | 33 |
| 5.2 Výroba disperze z uhlíkových nanotrubic | 34 |
| 5.2.1 Stabilita disperze | 35 |
| 5.2.2 Příprava disperze CNT – obecný postup..... | 37 |
| 5.3 Depozice tenkých vrstev..... | 38 |
| 5.3.1 Depozice nástřikem „Air brush spray coating“ | 39 |
| 5.3.2 Depoziční technika Aerosol JET | 41 |
| 6. Detekce plynů uhlíkovými nanotrubicemi | 43 |
| 6.1 Adsorpce molekul plynu na uhlíkových nanotrubicích..... | 43 |
| 6.2 Funkcionalizace uhlíkových nanotrubic | 46 |
| 6.3 Materiál pro detekci amoniaku NH ₃ | 47 |

| | |
|---|------------|
| 6.3.1 Modifikace uhlíkových nanotrubic | 50 |
| 6.3.2 Charakterizace materiálu | 53 |
| Popis jednotlivých píků v Ramanově spektru | 56 |
| 6.4 Materiál pro detekci oxidu dusičitého NO ₂ | 58 |
| 6.4.1 Modifikace uhlíkových nanotrubic ftalocyaninem | 61 |
| 6.4.2 Charakterizace materiálu | 66 |
| 7. Desorpce plynu z aktivní vrstvy | 71 |
| 7.1 Návrh substrátu s funkčními strukturami | 71 |
| 7.2 Desorpce dodaným teplem | 74 |
| 7.3 Desorpce osvitem | 76 |
| 7.4 Plně tištěný flexibilní senzor | 79 |
| 8. Závěr..... | 81 |
| Literatura..... | 83 |
| Seznam publikací autora | 88 |
| Příloha „A“ – Naměřené charakteristiky..... | 92 |
| Příloha „B“ – Měřicí systém..... | 97 |
| Příloha „C“ – Užiténý vzor | 100 |

Seznam obrázků

| | |
|---|----|
| Obr. 3.1 a) molekula fulerenu C ₆₀ . b) příklad fulerenové nanocibule složené z C ₅₄₀ , C ₂₄₀ a C ₆₀ [22] | 23 |
| Obr. 3.2 Molekulární struktura grafenu [25]. | 25 |
| Obr. 4.1 a) Jednotěnná uhlíková nanotrubička b) Vícestěnná uhlíková nanotrubička [26]. | 27 |
| Obr. 4.2 Grafické znázornění chiralidy a výsledná orientace šestiúhelníků ve struktuře [28]. | 28 |
| Obr. 4.3 Metody růstu uhlíkových nanotubic a) metoda růstu ze špičky b) metoda růstu ze základu [34]. | 30 |
| Obr. 5.1 Model dvouelektrodového systému BI2. | 34 |
| Obr. 5.2 Síť uhlíkových nanotubic. | 38 |
| Obr. 5.3 „Coffee rings“ vzniklé pomalým odpařováním rozpouštědla. | 39 |
| Obr. 5.4 Depoziční zařízení „Airbrush spray coating“. | 40 |
| Obr. 5.5 Principiální schéma systému Aerosol Jet. | 42 |
| Obr. 6.1 Rozdílná adsorpční místa ve svazku SWCNT – 1. Vnitřní povrch, 2. Intersticiální kanál, 3. Vnější štěrbinu a 4. Povrch nanotrubičky [42]. | 43 |
| Obr. 6.2 Graf potenciální energie částice. | 44 |
| Obr. 6.3 Defekty ve struktuře uhlíkových nanotubic a) absence uhlíkového atomu b) vytvoření páru sedmiúhelník–pětiúhelník [45]. | 45 |
| Obr. 6.4 Odezva MWCNT/SO ₃ H vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm. | 48 |
| Obr. 6.5 Odezva SWCNT/SO ₃ H vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm. | 49 |
| Obr. 6.6 Funkcionalizovaná molekula pyrenu [49]. | 50 |
| Obr. 6.7 Odezva CNT-BS vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm. | 50 |
| Obr. 6.8 Struktura iontového páru mezi modifikovanými uhlíkovými nanostrukturami, kde X je –SO ₃ , A je –(CH ₂) _n , přičemž n je 1 až 3, R je H nebo alkyl C1 až C15 nebo n-hydroxyalkyl C1 až C10 a jejich ethery nebo estery [50]. | 52 |
| Obr. 6.9 a) Struktura CNT (BS); b) struktura CNT (BS) modifikovaných PEDOTem. | 53 |
| Obr. 6.10 Termogravimetrická analýza vzorků CNT (BS) a CNT (BS)/PEDOT v běžné atmosféře. | 54 |
| Obr. 6.11 Termogravimetrická analýza vzorků CNT (BS) a CNT (BS)/PEDOT v inertní atmosféře. | 55 |
| Obr. 6.12 Ramanova spektra materiálů CNT (BS) a CNT (BS)/PEDOT. | 56 |
| Obr. 6.13 Detail výrazných piků CNT (BS) při vkládání různých potenciálů. | 57 |
| Obr. 6.14 Detail výrazných piků CNT (BS)/PEDOT při vkládání různých potenciálů. | 57 |
| Obr. 6.15 Odezva CNT-BS/PEDOT vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm. | 58 |
| Obr. 6.16 Odezva SWCNT/SO ₃ H vůči oxidu dusičitému, koncentrace 10 ppm. | 60 |
| Obr. 6.17 Odezva MWCNT/COOH vůči oxidu dusičitému, koncentrace 10 ppm. | 60 |
| Obr. 6.18 Postup přípravy látky PbFtc (COONa) ₈ | 66 |
| Obr. 6.19 a) Struktura MWCNT-COOH; b) struktura C MWCNT-COOH modifikovaných PbFtc (COONa) ₈ | 67 |
| Obr. 6.20 Ramanova spektra materiálu MWCNT-COOH. | 68 |
| Obr. 6.21 Ramanova spektra materiálu MWCNT-COOH PbFtc (COONa) ₈ | 68 |
| Obr. 6.22 Detail výrazných piků MWCNT-COOH PbFtc (COONa) ₈ při vkládání různých potenciálů. | 69 |
| Obr. 6.23 Odezva MWCNT-COOH/PbFtc(COONa) ₈ vůči oxidu dusičitému, koncentrace 10 ppm. | 70 |
| Obr. 7.1 1. generace jednostranného kombinovaného dvouelektrodového systému KBI2C. | 72 |
| Obr. 7.2 2. generace oboustranného kombinovaného dvouelektrodového systému KBI2C. | 73 |

| | |
|---|-----|
| <i>Obr. 7.3 Závislost teploty substrátu, výkonu, odporu a teploměru na proudy protékajícím vyhřívacím elementem.</i> | 74 |
| <i>Obr. 7.4 Desorpce plynu z aktivní vrstvy po vystavení plynu NH₃ po dobu 30 min. a) desorpce bez dodání tepla, b) snížení odporu (nikoli desorpce) pomocí mírného vyhřívání na teplotu 35 °C, c) desorpce plynu při krátkém intenzivním ohřevu aktivní vrstvy.</i> | 75 |
| <i>Obr. 7.5 Odezva PEDOT/CNT (BS) vůči amoniaku při různých teplotách senzitivní vrstvy, koncentrace 50 ppm.</i> | 76 |
| <i>Obr. 7.6 Desorpce plynu z aktivní vrstvy po vystavení plynu NO₂ po dobu 30 min. a) samovolná desorpce, b) desorpce UV osvětlením.</i> | 78 |
| <i>Obr. 7.7 Výsledná tenká vrstva PEDOT/CNT (BS) natištěná na kaptonovém substrátu metodou „Aerosol Jet“.</i> | 79 |
| <i>Obr. 7.8 Odezva PEDOT/CNT (BS) na flexibilním substrátu vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.</i> | 80 |
| <i>Obr. A0.1 Odezva SWCNT na vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.</i> | 92 |
| <i>Obr. A0.2 Odezva SWCNT na vůči NO₂, koncentrace 10 ppm.</i> | 93 |
| <i>Obr. A0.3 Odezva MWCNT na vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.</i> | 93 |
| <i>Obr. A0.4 Odezva MWCNT na vůči NO₂, koncentrace 10 ppm.</i> | 94 |
| <i>Obr. A0.5 Odezva PEDOT/CNT (BS) při opakovaném vystavení vůči plynu NH₃, koncentrace 50 ppm, užití tepelné desorpce po každém cyklu.</i> | 95 |
| <i>Obr. A0.6 Odezva MWCNT-COOH/PbFtc(COONa)₈ při opakovaném vystavení vůči plynu NO₂, koncentrace 10 ppm, užití desorpce UV ozářením po každém cyklu.</i> | 95 |
| <i>Obr. A0.7 Odezva PEDOT/CNT (BS) vůči plynu NO₂, koncentrace 10 ppm.</i> | 96 |
| <i>Obr. A0.8 Odezva MWCNT-COOH/PbFtc(COONa)₈ vůči plynu NH₃, koncentrace 50 ppm.</i> | 96 |
| <i>Obr. B0.1 Systém pro testování senzorů plynů.</i> | 97 |
| <i>Obr. B0.2 Vyhodnocovací a řídicí obvody</i> | 98 |
| <i>Obr. B0.3 Realizace řídicí a vyhodnocovací elektroniky s připojeným senzorovým elementem KBI2C.</i> | 98 |
| <i>Obr. B0.4 Ovládací software se záznamem měřených dat.</i> | 99 |
| <i>Obr. C0.1 Struktura iontového páru mezi modifikovanými uhlíkovými nanostrukturami, kde X je -SO₃ nebo -COO, A je -(CH₂)_n, přičemž n je 1 až 3, R je H nebo alkyl C1 až C15 nebo n-hydroxyalkyl C1 až C10 a jejich ethery nebo estery.</i> | 101 |
| <i>Obr. C0.2 Senzorový element pro nanosení senzitivní vrstvy a řízení teploty; a) interdigitální struktura, b) topný element a senzor teploty.</i> | 103 |

Seznam tabulek

| | |
|--|----|
| <i>Tabulka 3.1 Fyzikální vlastnosti uhlíku</i> | 22 |
| <i>Tabulka 6.1 Seznam testovaných ftalocyaninů</i> | 62 |

Seznam symbolů a zkratk

| | |
|---------------|--|
| γ | rychlost deformace |
| η | viskozita kapaliny |
| θ | chirální úhel |
| ν_0 | pre-exponenciální faktor |
| π | označení orbitalu |
| $\Delta\rho$ | rozdíl hustot |
| σ | smykové napětí |
| τ | čas potřebný k zotavení |
| a_1, a_2 | vektory ve dvoudimenzionální hexagonální mřížce |
| AFM | mikroskopie atomárních sil |
| BI2 | keramický substrát s elektrodovým systémem |
| \vec{C} | chirální vektor |
| C60 | nejstabilnější forma fullerenu |
| CNT | uhlíkové nanotrubičky „carbon nanotube“ |
| CVD | depozice z chemických par „chemical vapour deposition“ |
| d | průměr trubice |
| DIL8 | označení pouzdra s vývody po obou stranách „dual in line 8“ |
| E_a a E_d | aktivační energie adsorpce a desorpce |
| E_b | vazebná energie |
| E_t | celková energie soustavy |
| $f(\theta)$ | funkce neobsazených aktivních center jednotkového povrchu |
| $f'(\theta)$ | funkce obsazených aktivních center jednotkového povrchu |
| g | gravitační zrychlení |
| IDE | interdigitální elektrody |
| l | délka trubice |
| K a K' | konstanty rychlostí adsorpce a desorpce |
| K_b | Boltzmannova konstanta |
| KBI2C | kombinovaný dvouelektrodový substrát |
| LCD | displej vytvořený z tekutých krystalů „liquid crystal display“ |
| m | celočíslná proměnná |
| m_a | klidová hmotnost atomu |
| m_u | atomová hmotnostní konstanta |

| | |
|-----------------------------------|---|
| MWCNT | vícetěnné uhlíkové nanotrubičky „multi wall carbon nanotubes“ |
| n | celočíslná proměnná |
| NH ₃ | amoniak |
| NO ₂ | oxid dusičitý |
| NPK-P | nejvyšší přípustná koncentrace plynu |
| pH | vodíkový exponent vyjadřující kyselost látek |
| P/N | přechod mezi polovodiči typu „P“ a „N“ |
| PEDOT | poly(3,4-ethylenedioxythiophene) |
| ppm | miliontina z celku „parts per million“ |
| QCMB | křemenné mikrováhy „quartz crystal micro balance“ |
| r | velikost částic |
| r_a a r_d | rychlost adsorpce a desorpce |
| R_{air} | odpor aktivní vrstvy v běžné atmosféře |
| R_{gas} | odpor aktivní vrstvy při detekci plynu |
| RFID | radiofrekvenční identifikace „radio frequency identification“ |
| S | citlivost senzoru |
| SEM | skenovací elektronová mikroskopie |
| sp ² , sp ³ | hybridizace uhlíku |
| STEL | krátkodobý expoziční limit „short-term exposure limit“ |
| SWCNT | jednotěnné uhlíkové nanotrubičky „single wall carbon nanotubes“ |
| T | teplota |
| TEM | transmisní elektronová mikroskopie |
| UNAS | uhlíkové nanostruktury v senzorech plynů – název projektu |
| UV | ultrafialové záření „ultra violet“ |
| v | rychlost sedimentace |

1. Úvod

Senzory par a plynů, jak už název napovídá, slouží k jejich detekci v okolním prostředí. Rychlé odhalení plynu je velice důležité obzvláště v případech, kdy by mohlo dojít kvůli překročení určité koncentrace plynu k výbuchu nebo ohrožení zdraví člověka. Nebezpečné plyny se nacházejí všude kolem nás. Například v atmosféře, kde jsou tyto nežádoucí látky důsledkem nejrůznějších technologických procesů. Ve vzduchu nejsou obvykle pro člověka nebezpečné, protože dochází k jejich rozptýlu v atmosféře. Avšak tato skutečnost může mít dlouhodobý dopad na životní prostředí. Nebezpečné plyny se ve větší míře vyskytují právě v prostorách, kde k těmto technologickým procesům dochází. Zde může koncentrace dosáhnout daleko vyšší úrovně. Aby nedocházelo k překračování limitů a tím k ohrožení zdraví člověka, musí být právě v těchto prostorách instalovány senzory nebezpečných par a plynů, které včas upozorní na hrozící nebezpečí.

Největší pozornost při detekci plynů je zaměřena na plynné látky ohrožující zdraví člověka a výbušné či hořlavé plyny. Nejčastěji to bývají oxidy dusíku, což je směs oxidu dusičitého a oxidu dusnatého, které vznikají hlavně při spalování paliv. Při vyšších koncentracích bývají toxické a ovlivňují funkci plic. Dalšími oxidačními plyny jsou oxidy uhlíku CO a CO₂. CO₂ spíše velkou mírou přispívá ke globálnímu oteplování než k ohrožení zdraví. CO se uvolňuje při nedokonalém spalování fosilních paliv. Je velice nebezpečný, jelikož se naváže na hemoglobin a tím způsobí nedostatečné okysličení krve. To může vést ke ztrátě vědomí a následně i smrti. Oxid siřičitý SO₂ je plyn, který vzniká při spalování fosilních paliv a má dráždivé účinky na dýchací cesty. Nebezpečné plyny jsou i ty, které vznikají rozkladem organických látek – např. amoniak, který může vést k poškození plic. Také sirovodík je prudce jedovatý plyn, který při vdechování brání tkáním využívat kyslík, což má za následek paralýzu dýchacího centra. Z výbušných plynů je třeba zmínit metan, který se v největší míře vyskytuje v zemním plynu a jeho mez výbušnosti je od 5 do 15 % obsahu v okolní atmosféře. Důležité je také monitorovat prostředí, kde se vyskytují lehké alkoholy a těkavá organická rozpouštědla, jelikož tyto látky se mohou odpařovat při běžné pokojové teplotě a tím tvořit hořlavé a toxické směsi.

V současné době je trend miniaturizace a integrace ve většině technických odvětví nezadržitelný. V důsledku toho se začínají vyvíjet nové technologie a testovat nové materiály, které by tomuto směru napomohly. Nejinak je tomu i v sensorové technice. V posledních letech se začalo úspěšně experimentovat se senzitivními materiály na organické bázi. Tyto materiály

s sebou mohou přinést značné výhody oproti dnes používaným anorganickým materiálům. Například levnější depozice senzitivních vrstev, levnější výrobní technologie, energetická úspornost a vyšší citlivost. Jedním z mnoha organických materiálů, které je možno použít, jsou uhlíkové nanotrubicе, někdy označované jako CNT (z angl. Carbon NanoTube). Oproti ostatním materiálům mají jednu unikátní vlastnost, která je předurčuje právě k použití v senzorech plynů. Mají obrovský specifický povrch až 900 m²/g. Tato práce, věnovaná právě těmto sensorům, popisuje vlastnosti, výrobu, depozice a použitelnost uhlíkových nanotrubic jako senzitivních vrstev v senzorech plynů.

1.1 Stav řešené problematiky před započítím práce

Amoniak (NH₃) a oxid dusičitý (NO₂) jsou charakterizovány jako toxické plyny. Tyto plyny mohou poškodit lidské zdraví už při malých hodnotách koncentrace, řádově jednotky až desítky ppm. Zákon č. 361/2007 sb. udává nejvyšší přípustnou koncentraci (NPK-P) pro amoniak 50 ppm, což je hranice, kterou by koncentrace tohoto plynu neměla překročit ani krátkodobě. Celosvětové asociace NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) a ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) stanovují STEL (short-term exposure limit) na 35 ppm. STEL určuje maximální koncentraci plynu po dobu 15 minut. Obdobně je tomu i u oxidu dusičitého. Ve výše zmíněném zákoně je NO₂ zahrnut pod nitrózní plyny, pro něž je hodnota NPK-P 20 mg/m³. Celosvětové organizace se při stanovení STEL poněkud rozcházejí. NIOSH předepisuje hodnotu 1 ppm a ACGIH 5 ppm.

V minulosti byly vyvinuty elektrochemické [1,2], rezonanční [3,4], optické [5] a vodivostní [6] senzory pro detekci plynů NO₂ a NH₃. Nejrozšířenějším principem je právě poslední zmiňovaný a to z důvodu redoxní povahy obou plynů. Aktivní vrstva vodivostních sensorů se vyrábí z oxidů kovů (SnO₂, WO₃ atd.) [7]. Největší nevýhodou těchto sensorů je vyhřívání na vysoké teploty (300 °C až 800 °C), aby bylo dosaženo požadované senzitivity a selektivity. Další nevýhoda se týká použití drahých, vakuových depozičních procesů při vytváření aktivních vrstev vodivostních sensorů. Tyto nevýhody společně s objevem a vývojem organických polovodičů daly vzniknout novým typům vodivostních sensorů se senzitivními vrstvami na bázi vodivých polymerů. V současnosti už se testují nová čidla amoniaku s vrstvami polyanilinu detekující tento plyn při běžné pokojové teplotě [8]. Obdobně se testují polypyrolové filmy vůči oxidu dusičnému [9]. Náchylnost vodivých polymerů vůči okolním vlivům (vlhkost, UV záření atd.) má za následek degradaci těchto materiálů, čímž se stávají dlouhodobě nestabilní. Možností, jak tento problém částečně vyřešit, jsou kompozity, tedy

kombinace vodivých polymerů s jinými materiály, které díky svým vlastnostem zvýší dlouhodobou stabilitu [10].

V 90. letech minulého století byly objeveny nanoalotropické modifikace uhlíku (grafen, fuleren a uhlíkové nanotrubic). Jejich využití v senzorech plynů však přišlo mnohem později, až poté co se podařilo vyvinout relativně levnou metodu výroby produkující velké množství těchto nanočástic. V současnosti se vývojem senzorů plynů s aktivní vrstvou připravenou z uhlíkových nanočástic zabývá mnoho vědeckých týmů. Nejčastěji využívanými alotropy uhlíku jsou nanotrubic. Na toto téma již bylo publikováno mnoho vědeckých článků popisujících detekci plynů oběma typy CNT [11]. Tyto senzory zatím ve většině případů nedosahují požadovaných vlastností a kvalit, které by umožnilo jejich komerční využití, avšak uhlíkové nanočástice mají z výše zmiňovaných materiálů největší potenciál k vytvoření plynového čidla s výbornými parametry.

1.2 Cíle disertační práce

Stanovené cíle disertační práce jsou následující:

1. cíl disertační práce: Stanovení metody pro vytvoření homogenní disperze z uhlíkových nanotubic a vhodná volba depoziční techniky této disperze. Tyto dva kroky jsou klíčové k vytvoření senzitivní vrstvy senzoru plynu dobře interagující s měřeným analytem v celé ploše této aktivní vrstvy. Součástí tohoto bodu je i testování různých depozičních technik, kterými lze nanášet velmi tenké a homogenní filmy z kapalně fáze.

2. cíl disertační práce: Zlepšení důležitých vlastností senzoru, jako jsou citlivost, dynamika a jiné vlastnosti senzoru. U současných senzorů na bázi CNT nejsou některé z těchto vlastností na dostatečné úrovni pro reálné sensorové aplikace. Velice slibnou cestou, jak tyto vlastnosti zlepšit, je modifikace uhlíkových nanotubic jinými organickými nebo anorganickými materiály. Tento bod byl formulován na základě známých citlivostí jednotlivých materiálů vůči určitým analytům. Kromě zvýšení citlivosti senzoru nám metody modifikace CNT také otevírají nové možnosti k detekci nebezpečných par a plynů, které není možno samotnými nanotubicemi detekovat.

3. cíl disertační práce: Zajistit opakovatelnou odezvu senzoru na daný analyt. Senzory na bázi uhlíkových nanotubic by měly detekovat plyn při běžné pokojové teplotě. Dá se tedy předpokládat, že samovolná desorpce molekul plynu z aktivní vrstvy, obzvláště chemisorpčně vázaných, bude velmi pomalá. Tento cíl tedy zahrnuje výběr a testování vhodné metody pro

rychlou a efektivní desorpci molekul plynu. S tímto bodem také úzce souvisí návrh topologie nových sensorových elementů.

Tyto tři výše uvedené cíle směřují k výsledku, kterým je citlivý a rychlý senzor nebezpečných plynů NO_2 a NH_3 se senzitivní vrstvou vytvořenou z uhlíkových nanotrubic. Dále je možné vhodně vytvořenou homogenní a stabilní disperzi deponovat tiskovými metodami. Tím se otevírají možnosti tisknout vrstvy na bázi CNT přímo na flexibilní substráty nebo jejich integrace do různých funkčních celků, jakými jsou např. „smart“ textilie. Příklad takového jednoduchého, plně tištěného senzoru bude uveden v závěru této práce.

2. Senzory nebezpečných par a plynů

Senzory plynů patří k dynamicky se rozvíjející oblasti. Nejvíce k tomu přispívá výzkum nových materiálů. Některé z těchto materiálů disponují vlastnostmi vhodnými právě k detekci nebezpečných plynů. Cílem je vytvořit senzor, který by byl vysoce citlivý na daný plyn, měl výbornou selektivitu, byl energeticky nenáročný a v neposlední řadě měl nízké výrobní náklady. Plynové senzory jsou založeny na interakci daného analytu se senzitivním materiálem senzoru. Touto reakcí se změní určitá vlastnost materiálu, která je měřena, popřípadě převáděna na jiný druh signálu a dále vyhodnocována. Podle působení měřené látky na senzor lze rozdělit senzory plynů následujícím způsobem:

Fyzikální princip: je takový princip, u kterého je vzájemné působení molekul plynu a senzoru čistě kinetické. Znamená to, že nedochází k žádným chemickým změnám analyzovaného plynu. K analýze se využívá fyzikálních veličin, které mají funkční závislost na koncentraci měřené látky (hustota, rychlost zvuku, tepelná vodivost, elektromagnetické záření aj.). Senzory založené na tomto principu jsou velice rozšířené, ale mají velmi malou selektivitu a jsou velice náchylné na změnu okolního prostředí [12].

Fyzikálně chemický princip: je založen na vzájemném působení analytu a povrchu čidla, kde dochází k interakcím a výměně elektronů v molekulách obou materiálů. V průběhu vzniklé chemické reakce se měří určitá fyzikální veličina. Vhodnou chemickou reakcí lze ovlivňovat výslednou selektivitu na měřený analyt. Tohoto principu se v senzorech plynů využívá nejčastěji [12].

Optický a optoelektronický princip: je založen na principu interakce mezi elektromagnetickým vlněním a molekulou měřené látky. K vybuzení vnitřních stavů elektronového systému dochází v ultrafialovém, viditelném, infračerveném a mikrovlnném spektru. Tyto senzory mají největší selektivitu, neboť každý plyn má jednoznačné a nezaměnitelné absorpční spektrum [12].

2.1 Základní parametry senzorů plynů

Jako u každého zařízení je potřeba i u senzorů plynů definovat základní parametry, podle nichž lze senzor hodnotit. Níže jsou popsány nejdůležitější parametry [11, 12, 13].

- **Stabilita** – schopnost senzoru poskytovat opakovatelné výsledky po určité časové období. Jedná se převážně o vlastnost citlivé vrstvy. Může být ovlivněna mnoha faktory již při samotné výrobě a depozici této vrstvy. Důraz je kladen na přilnavost citlivé vrstvy k měřicím elektrodám po celé ploše a také na odpaření všech aditiv, které byly použity při

přípravě a depozici. Při vlastním provozu senzoru je stabilita značně závislá na okolních podmínkách, jako jsou teplota, relativní vlhkost a v případě použití organických materiálů i na množství dopadajícího UV záření.

- *Citlivost* – změna měřicího signálu na jednotku koncentrace daného analytu. Vychází ze statické přenosové charakteristiky, někdy také nazývané kalibrační křivka, a je definována jako sklon této kalibrační křivky.
- *Selektivita* – udává míru citlivosti senzoru na určitý analyt. Lze určit koeficient selektivity, který udává, kolikrát poskytne senzor nižší signál při výskytu interferentů (nežádoucích složek, které mohou ovlivnit výsledný signál) než při měření daného analytu v případě, že mají analyt a interferent stejné koncentrace. Při praktických měřeních by měl být tento koeficient co nejnižší.
- *Limit detekce* (práh citlivosti, dolní hranice měřicího rozsahu) – je to statický parametr a udává nejnižší hodnotu koncentrace analytu, která může být senzorem detekována.
- *Plný rozsah* (horní hranice měřicího rozsahu) – nejvyšší hodnota měřené veličiny, která může být senzorem detekována.
- *Dynamický rozsah* – je dán intervalem mezi dolní a horní hranicí měřicího rozsahu.
- *Rozlišení* (rozlišitelnost) – nejmenší změna zaznamenaná senzorem.
- *Doba odezvy* – čas potřebný k dosažení 90 % změny odezvy senzoru z původní hodnoty signálu na hodnotu odpovídající koncentraci přivedeného analytu.
- *Doba zotavení* – čas potřebný pro navrácení hodnoty signálu odpovídající určité koncentraci analytu, na 90 % původní hodnoty signálu, kdy senzor není měřenému analytu vystaven.

2.2 Detekční principy senzorů plynů

Existuje značné množství senzorů plynů a par. Dle principů detekce se dají rozdělit na následující skupiny:

- Katalytické senzory
- Rezonanční senzory
- Optické senzory
- Elektrochemické senzory
- Vodivostní senzory

Katalytické senzory jsou založeny na spalování detekovaného plynu. Základem jsou dva platinové drátky uzavřené v samostatných komůrkách. Jedna z nich je referenční a druhá detekční. V té dochází ke spalování plynu a tím k zahřívání platinového drátku. V důsledku

toho se pak mění jeho odpor, který je snímán a následně vyhodnocován. Těmito typy senzorů se detekují pouze hořlavé plyny.

Dalším typem senzorů jsou rezonanční. Princip tohoto senzoru je založen na změně frekvenčního posuvu výstupního signálu oproti signálu vstupnímu při výskytu plynu. Používají se dvě základní uspořádání. Křemenné mikrováhy (QCM), kde je fázový posuv ovlivněn hmotností plynu absorbovaného v citlivé vrstvě, a senzor, jehož základem je povrchová akustická vlna. Tato vlna se šíří po povrchu piezokrystalu, kde je mimo jiné umístěna senzitivní vrstva. Plyn absorbovaný v této vrstvě zapříčiní fázový posuv procházejícího signálu.

Optické senzory jsou založeny na měření absorpce záření po průchodu senzitivním materiálem. Optický signál prochází buď přímo skrze citlivou vrstvu, nebo se od ní odráží uvnitř optického vlnovodu. Pokud dojde ke kontaktu mezi plynem a senzitivní vrstvou, spektrální absorpce se na určité vlnové délce změní.

Elektrochemické senzory se skládají z elektrolytu a dvou nebo tří elektrod. Jedna je pracovní (na té dochází k reakcím), druhá je referenční. Pokud se jedná o tříelektrodové zapojení, je zde navíc pomocná elektroda. Princip těchto senzorů spočívá v tom, že plyny jsou na pracovní elektrodě buď anodově oxidovány, anebo katodově redukovány. Tato reakce zapříčiní změnu potenciálu na pracovní elektrodě vůči elektrodě referenční. Výsledkem je změna protékajícího elektrického proudu. Existují dva základní typy těchto senzorů: amperometrické, u kterých se mění elektrický proud v závislosti na detekci plynu, a potenciometrické, kde dochází ke změně potenciálu mezi elektrodami.

Pravděpodobně nejrozšířenější skupinou senzorů plynů jsou vodivostní senzory, někdy také nazývané chemirezistory. Jejich topologie a princip jsou oproti výše uvedeným jednodušší. Vodivostní senzor se skládá ze substrátu, elektrod, vyhřívání a senzitivní vrstvy. Princip detekce je založen na změně elektrických parametrů citlivé vrstvy. Nejčastěji se měří a vyhodnocuje impedance této vrstvy, která se mění v závislosti na absorpci, adsorpci a popřípadě chemisorpci plynu v citlivé vrstvě [16].

2.3 Organické materiály v senzorech plynů

U většiny typů výše uvedených senzorů, s výjimkou katalytických, lze anorganickou citlivou vrstvu nahradit za vrstvu organickou. Nejčastěji se tomu tak děje u chemirezistorů, kde v nejjednodušším případě substrát i elektrody zůstávají po materiální i technologické stránce stejné a je nahrazena pouze senzitivní vrstva.

Organické vodivé materiály můžeme rozdělit na nízkomolekulární a makromolekulární. Do nízkomolekulárních se řadí monomery a oligomery, zatímco do makromolekulárních látek

patří polymery. Základem je uhlík tvořící sloučeniny zejména s vodíkem, dusíkem, kyslíkem, fosforem a sírou. Zatímco nízkomolekulární látky jsou většinou krystalické, makromolekulární látky mají amorfni podobu. Oligomery a nízkomolekulární látky, jako jsou oligoaceny, oligo-para-phenyleny, triarylaminy aj., se v senzorech plynů příliš nepoužívají. Většina těchto materiálů má dobré elektroluminiscenční vlastnosti, proto se spíše uplatňují jako transportní a světlo emitující vrstvy v organických světlo vyzařujících diodách a organických solárních článkách. Mezi materiály využívané jako senzitivní vrstvy lze zařadit většinu vodivých polymerů, jako jsou polyanilin, polypyrol, polytiofen, polyacetylen atd. Vznikají pospojováním velkého množství základních konstitučních jednotek. Kvůli své speciální konjugované a iontové struktuře je většina těchto látek nerozpustných a netavitelných. Citlivost některých výše uvedených vodivých polymerů vůči některým nebezpečným látkám je známa a velice dobře popsána. Například senzitivní vrstvou tvořenou polyanilinem lze velice dobře detekovat amoniak a vrstvy na bázi polypyrolu jsou citlivé vůči NO_x . Další materiál, který je velice rozšířen v senzorech plynů, je metaloftalocyanin. Molekuly těchto látek ve svém středu obsahují atomy kovů, jako jsou Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Al, Sn. Této vlastnosti se dá dobře využít právě u senzorů plynů, protože molekuly s různými kovy uvnitř řetězce mohou být citlivé na odlišné plyny [17].

V posledních letech se do popředí dostávají nové materiály na bázi nanostruktur. Jedná se hlavně o materiály na bázi uhlíku, jako jsou grafeny, fulereny a nanotrubičky. V počátcích byly výrobní procesy těchto nanomateriálů velice nákladné a složité. Dnes jsou běžně komerčně dostupné, a tak se pomalu rozšířily do většiny odvětví elektroniky, výjimkou nejsou ani senzory nebezpečných par a plynů. Podrobným popisem těchto materiálů se zabývají následující kapitoly.

3. Uhlík a uhlíkové nanočástice

Uhlík byl znám již v pravěku ve formě sazí a dřevěného uhlí. V době před naším letopočtem ho používali indiáni a staří Egypťané jako inkoust, ale až od druhé poloviny 18. století je znám jako prvek. Od této doby bylo objeveno a experimentálně vytvořeno nespočetné množství uhlíkatých sloučenin. V čisté formě jako volný prvek se uhlík vyskytuje v několika alotropických modifikacích, jako jsou grafit a diamant, dále pak v uhlíčitých sloučeninách s vápníkem, hořčíkem a dalšími elektropozitivními prvky. Uhlík je v neposlední řadě také základním stavebním kamenem všech živých organismů.

3.1 Základní vlastnosti uhlíku

Uhlík je šestým prvkem v periodické tabulce a řadí se do IV. skupiny společně s křemíkem, germaniem, cínem a olovem. Také patří mezi nepřechodné prvky, jejichž valenční elektrony se nacházejí v *s* a *p* orbitalech, přičemž „*s*“ orbitály mají kulový tvar a *p* orbital je třikrát degenerovaný a má tvar prostorové osmičky. Elektronová konfigurace uhlíku je [He] $2s^2 2p^2$. Přestože má uhlík dva druhy valenčních elektronů, všechny vazby jsou rovnocenné. Lze to objasnit na základě teorie hybridizace. Hybridizované orbitály vznikají „křížením“ rozdílných, ale zároveň energeticky blízkých atomových orbitalů. Při této konfiguraci orbitalů se využívá tzv. excitovaného stavu. V případě uhlíku to znamená, že jeden z elektronů v orbitalu $2s$ přejde do prázdného *p* orbitalu. Vzniknou tedy čtyři stejné orbitály, které mezi sebou svírají úhel $109,5^\circ$. V excitovaném stavu, $2s$ (1) a $2p$ (3), má tedy uhlík k dispozici čtyři valenční elektrony, které se mohou účastnit chemických vazeb [18]. Tyto vazby mohou být jednoduché i vícenásobné (dvojné a trojné), přičemž čím větší je řád vazby, tím menší je kovalentní poloměr uhlíku. Kovalentní poloměr znamená velikost atomu v molekule vázaného kovalentní vazbou. Poměrně velkou reaktivnost uhlíku lze částečně vysvětlit jeho elektronegativitou, což vyjadřuje afinitu daného atomu k elektronům ostatních látek. Hodnota elektronegativity atomu uhlíku je 2,55. Relativní atomová hmotnost uhlíku je 12,01115, je to bezrozměrná veličina, která udává poměr klidové hmotnosti atomu m_a a atomové hmotnostní konstanty m_u . Druhá zmiňovaná veličina je odvozena jako $\frac{1}{12}$ klidové hmotnosti atomu uhlíku $^{12}_6\text{C}$: $m_u = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg. Z těchto veličin a fyzikálních vlastností uhlíku byla odvozena i Avogadrova konstanta vyjadřující počet částic v jednotkovém látkovém množství [19]. Ostatní fyzikální vlastnosti uhlíku jsou shrnuty v tabulce č. 2.1.

Tabulka 3.1 Fyzikální vlastnosti uhlíku.

| Fyzikální vlastnosti uhlíku | | | |
|-----------------------------|---|------------------------|--|
| Skupenství | Pevné | Teplota tání | 3642 °C (3915 K) |
| Krystalová struktura | Grafit- šesterečná | Teplota varu | 4027 °C (4300 K) |
| | Diamant- krychlová | | |
| Tvrdost (Mhosova stupnice) | Grafit- 1-2 | Rychlost zvuku | Diamant: 18350 m/s |
| | Diamant- 10 | | |
| Magnetické chování | Diamagnetický | Elektrická vodivost | Grafit $\sim 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ |
| | | | Diamant $\sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ |
| Hustota | Grafit 2270 kg/m ³ | Tepelná vodivost | Grafit- 119-165 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| | Diamant 3513 kg/m ³ | | Diamant- 900-2300 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| Molární objem | 5,98 cm ³ * 10 ⁻⁶ m ³ /mol | Měrná tepelná kapacita | Grafit -8,517 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| | | | Diamant- 6,155 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ |

3.2 Alotropické modifikace uhlíku

Alotropie je schopnost jednoho prvku vyskytovat se ve více formách, které mají výrazně odlišné vlastnosti. Rozdíl jednotlivých alotropických modifikací je v uspořádání atomů molekuly, s čímž úzce souvisí i druhy meziatomových vazeb. Uhlík vytváří mnoho alotropických modifikací a mezi jeho základní alotropy patří grafit, diamant a někdy se uvádí i amorfní uhlík. Další alotropické modifikace představují lonsadelit, chaotit, skelný uhlík, uhlík VI atd. V současné době jsou asi nejvíce zkoumanými alotropy uhlíku jeho nanoformy. Grafeny, fulereny, nanotrubičky a další nanostruktury z nich odvozené nacházejí díky svým unikátním vlastnostem uplatnění v mnoha technických oborech.

S první myšlenkou nanomateriálů a nanosvětla obecně přišel už na konci šedesátých let 20. století světoznámý fyzik Richard Feynman, ale až o třicet let později se výzkum a vývoj začal zabírat touto problematikou. Za nanočástice se považují takové částice, u kterých se jeden z rozměrů pohybuje v rozmezí 1 až 100 nm. Těmito rozměry se téměř dostáváme na úroveň velikosti atomů. Co se týče uhlíkových nanomateriálů, jejich výzkum v submikronové oblasti začal v polovině osmdesátých let objevem fulerenu. Od té doby byly objeveny další dva základní novodobé nano-alotropie: grafen a nanotrubičky. Ostatní, jako grafín, fullerit a nanopěna, byly z těchto materiálů odvozeny. Z geometrického hlediska lze rozdělit uhlíkové nanočástice následovně:

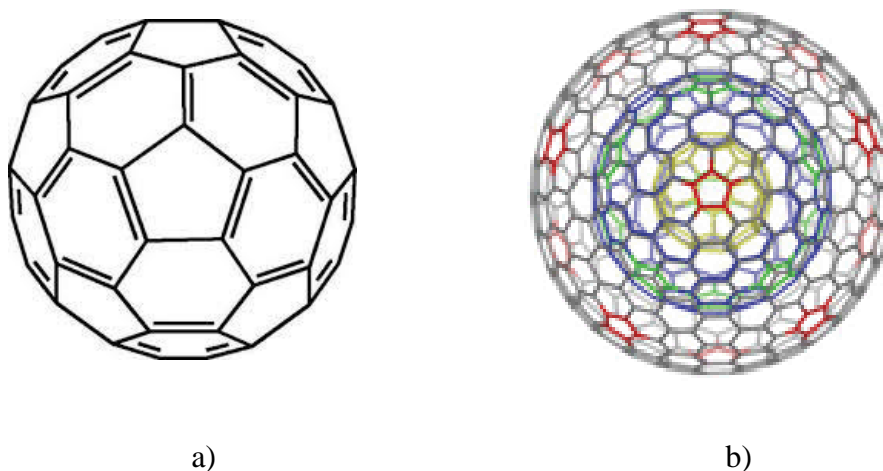
- 0D – částice o všech rozměrech v oblasti jednotek nanometrů (fuleren, nanokuličky)
- 1D – částice s jedním rozměrem větším než 100 nm (nanovlákna, nanotrubičky)

- 2D – částice s dvěma rozměry většími než 100 nm (grafen, plošné nanoútvary)
- 3D – částice všemi rozměry v oblasti 100 nm, nebo kombinace předchozích (nanokrystaly)

Z tohoto pohledu lze do nanomateriálů zařadit i saze, které mají velikost 10 až 500 nm a vznikají nedokonalým spalováním organických látek. Tento materiál však není v současné době v popředí zájmu, na rozdíl od výše uvedených nanočástic [20].

3.2.1 Fuleren

Fuleren je nejstarší nano-alotropická modifikace uhlíku. Jeho existence byla předpovězena již v šedesátých letech minulého století, ale objeven byl až v roce 1985. Molekula fulerenu se skládá ze sudého počtu atomů uhlíku, které jsou uspořádány do pravidelných šestiúhelníků a pětiúhelníků, a má sférický nebo elipsoidní tvar v závislosti na počtu atomů. Počet atomů uhlíku v jedné molekule se pohybuje v rozmezí od 20 do 540. Nejznámější formou je fuleren C₆₀ (obr. 3.1 a), jehož struktura připomíná fotbalový míč. Průměr fulerenu C₆₀ je asi 1 nm a jeho krystalická forma je tvrdší než diamant. Také je díky své struktuře velice stabilní a odolný vůči fyzikálním vlivům (teplota a tlak). Fulereny jsou stabilní, pokud platí pravidlo o izolovaných pětiúhelnících. To znamená, že jsou stabilní pouze ty formy, kde se ve struktuře nenacházejí dva a více pětiúhelníků přímo vedle sebe [21]. Pětiúhelníky je míněno pět spojených atomů uhlíku, přičemž každý z nich tvoří vrchol zmíněného pětiúhelníku. Vyskytují se i vícevrstvé fulereny, kde jsou menší molekuly uzavřeny do větších. Těmto modifikacím se říká nanocibule, neboť jednotlivé fulereny představují jednotlivé vrstvy (obr. 3.1 b).



Obr. 3.1 a) molekula fulerenu C₆₀. b) příklad fulerenové nanocibule složené z C₅₄₀, C₂₄₀ a C₆₀ [22]

Výroba fulerenů se realizuje třemi základními metodami. První používaná metoda je založena na odpařování grafitu. Mezi dvěma uhlíkovými elektrodami je vytvořen elektrický

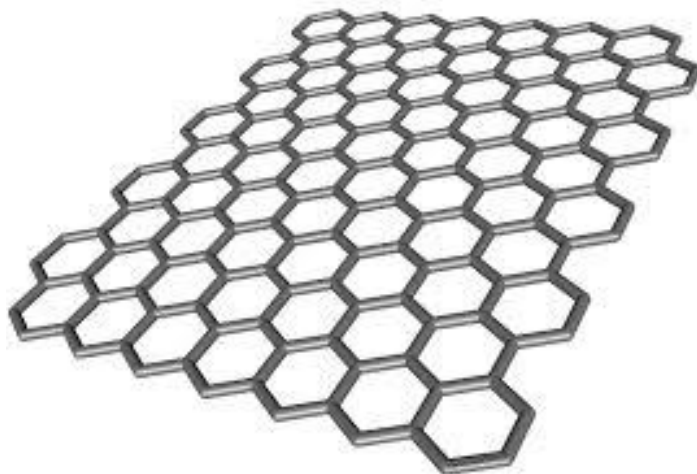
oblouk, který způsobuje vznik plazmatu a již zmiňované odpařování grafitu. Ochlazováním vzniklého plazmatu dochází ke vzniku vazeb mezi atomy a k uzavírání molekul. Celý proces je prováděn v heliové atmosféře za sníženého tlaku. Tato metoda s sebou nese mnoho nedostatků a její efektivita je pouze 10 %. Větší výtěžnosti fulerenů lze dosáhnout metodou, jejímž principem je spalování jednoduchých uhlovodíků v inertní atmosféře. Poslední metoda je založena na dehydrogenaci a dehydrohalogenaci uhlíkových sloučenin vystavených účinkům laseru. V podstatě jde opět o odpařování uhlíku a následný vznik fulerenů. U všech výše uvedených metod je však finální čištění a extrakce čistých fulerenů velice složité.

Fulereny vykazují polovodivé vlastnosti. Jako jedny z mála organických vodivých materiálů disponují vodivostí typu N. Ta je předurčuje k použití při vývoji organického P/N přechodu, který je základem elektronických součástek. Příklad takového využití nalezneme v organických fotovoltaických článcích, kde právě fuleren s jiným organickým materiálem typu P tvoří strukturu článku. Zmíněný P/N přechod je také základem organických tranzistorů řízených polem. Dále tento materiál vykazuje supravodivé vlastnosti při poměrně vysokých teplotách, asi 30 až 40 K. Fulereny našly velké uplatnění v medicíně, díky svým dobrým antioxidačním účinkům reagují s volnými radikály, které poškozují buňky, a navíc jsou až stokrát účinnější než vitamin E. V současnosti se zkoumá jejich využití pro léčbu Parkinsonovy a Alzheimerovy choroby. Výhodou je možnost vložení atomu jiného prvku do struktury fulerenu nebo navázání různých funkčních skupin, čímž dojde k optimalizaci vlastností pro požadované využití [20].

3.2.2 Grafen

Ze všech tří základních uhlíkových nanoalotropů byl grafen objeven nejpozději. Poprvé byl vyroben v roce 2004. Již dříve se nad touto modifikací spekulovalo, ale vzhledem k jeho struktuře se předpokládalo, že bude nestabilní a vysoce reaktivní s ostatními uhlíkovými alotropy. Grafen je tvořen atomy uhlíku s hybridizací sp^2 , které jsou vázány do šestiúhelníků pouze v jedné rovině. Lze tedy hovořit o uhlíkové nanodesičce o tloušťce jednoho atomu, což je v podstatě jedna vrstva grafitu. Grafen je základní stavební kámen ostatních alotropů, jako jsou nanouhlíkové trubice, fulereny a grafit. Každý atom uhlíku je vázán σ -vazbami na další tři uhlíkové atomy v jedné rovině, přičemž zbývá na každý atom jeden volný elektron. Tyto volné elektrony jsou situovány kolmo nad nebo pod rovinu grafenu a tím vytváří π orbitály, které se navzájem překrývají, proto vykazuje jedna vrstva tohoto materiálu vysokou elektrickou vodivost. Pokud bychom na sebe navázali dvě a více vrstev, rozšířil by se pás zakázaných energií a tím by došlo ke snížení vodivosti na úroveň polovodičů. Přesto je pohyblivost nosičů

náboje v grafenu bez defektů nejvyšší ze všech polovodivých materiálů a dosahuje rychlosti větší než $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Každý elektrický vodič je zároveň i dobrým tepelným vodičem. Tepelná vodivost grafenu dosahuje hodnoty $5000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, což je více než dvojnásobek tepelné vodivosti diamantu. Také mechanické vlastnosti tohoto materiálu jsou pozoruhodné. S ohledem na svoji strukturu lze hovořit o nejpevnějším materiálu, který předčí i diamant. Další zvláštností tohoto materiálu je, že velikost zakázaného pásu může být ovlivněna vnějším elektrickým polem. Rozmezí energií je od 0 do 200 meV [23, 24].



Obr. 3.2 Molekulární struktura grafenu [25].

První metoda směřující k získání grafenu byla použita v roce 2004 jeho objeviteli. Jedná se o mechanické oddělení jedné grafitové vrstvy z grafitu pomocí lepicí pásky. Ačkoli se zdá tato metoda triviální a neaplikovatelná, byla používána poměrně dlouhou dobu za použití speciálních lepicích pásek.

Problémem této metody bylo extrahování pouze jedné vrstvy grafitu. Většinou se oddělilo velké množství vrstev, které bylo složité dalším postupem od sebe dále oddělit. Jiná metoda vedoucí k výrobě tohoto materiálu je založena na epitaxním růstu grafenu z jiného materiálu, který zároveň slouží jako substrát. Velice se osvědčil karbid křemíku, iridium, ruthenium, nikl a měď. Právě měď se ukázala jako velice vhodný substrát, protože při snížení tlaku se automaticky zastaví růst grafenu po vytvoření jedné vrstvy. Dnes asi nejvíce používanou metodou je depozice z chemických par (CVD). Tento způsob výroby produkuje relativně čistý grafen v poměrně velkém množství. CVD je založena na termickém rozkladu jednoduchých uhlovodíků, čímž vznikají samostatné uhlíkové atomy, které se za přítomnosti katalyzátorů usazují na substrátu a vytváří tak grafenovou síť. Tento proces výroby bude

podrobněji popsán v následující kapitole, neboť je téměř totožný s výrobou uhlíkových nanotrubic [24].

Grafen, díky své jednoatomární struktuře, propouští 97,3 % světla. Tato skutečnost jej předurčuje k použití v optoelektronických zařízeních, jako jsou fotovoltaické články, dotykové displeje, LCD displeje a organické světlo vyzařující diody. Oproti dnes běžně používanému materiálu, kterým jsou oxidy indiumu a cín, má grafen mnohem lepší mechanické vlastnosti a vyšší elektrickou vodivost. V budoucnu se tedy budeme moci setkat s tenkým, velice ohebným a mechanicky odolným displejem nebo solárním článkem kopírujícím jakékoli zakřivené povrchy [24].

Mnoho vědců vidí uplatnění grafenu především v mikroelektronice. Důvodů je několik. V první řadě má grafen vynikající vodivost a vysokou pohyblivost náboje, proto jím lze tedy nahradit konvenční materiály. Dále se objevují snahy o vývoj tranzistorů a mikroprocesorů na bázi tohoto materiálu. V tomto případě by však vysoká vodivost mohla bránit funkčnosti těchto součástek, protože jsou založeny na polovodivých materiálech. Grafen je však možno geometricky upravit, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností, protože má anizotropní vlastnosti. To znamená, že v každém ze tří rovinných směrů vykazuje jiné hodnoty jedné veličiny. Teoretická rychlost grafenového tranzistoru je až 1 THz. Navíc teplo vzniklé provozem těchto součástek by bylo velice efektivně odváděno samotným materiálem [20].

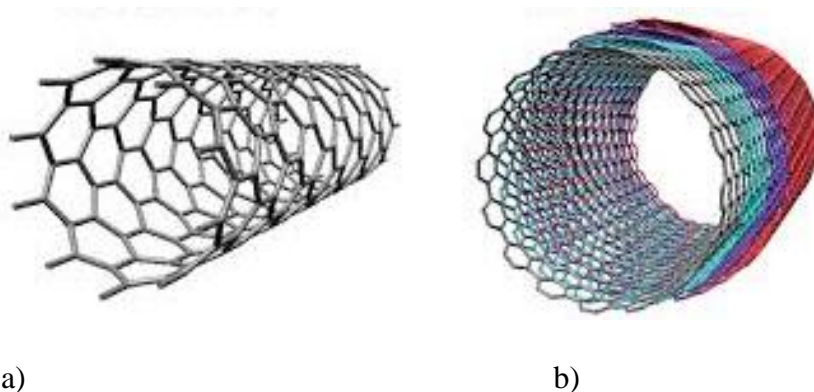
Potenciálně je grafen vynikajícím materiálem pro senzory par a plynů, protože celý jeho povrch je možno vystavit absorbování molekul plynu. Důsledkem toho by mohla být vysoká citlivost na daný plyn. Navíc rychlost přenosu náboje v jeho struktuře by výrazně zkracoval čas odezvy senzoru. Grafen je však ve svém internistickém stavu necitlivý na okolní molekuly plynu. Výrazného zlepšení je možno dosáhnout funkcionalizací, při které je na strukturální defekty navázána jiná látka citlivá právě na určité analyty. V současné době se spíše v této oblasti upoutala pozornost na uhlíkové nanotrubičky, mající podobné vlastnosti, a to z důvodu jejich snazší dostupnosti, nižší ceny a vyšší reaktivity s chemickými látkami.

3.2.3 Uhlíkové nanotrubičky

Poslední základní nano-alotropickou modifikací uhlíku jsou nanotrubičky, v literatuře často označované jako CNT (z angl. Carbon NanoTube). Jelikož je uhlíkovým nanotrubičím použitých v senzorech plynů věnována tato práce, základní vlastnosti a principy CNT jsou podrobně popsány v následující samostatné kapitole.

4. Uhlíkové nanotrubic

Uhlíkové nanotrubic se z geometrického hlediska řadí do částic 1D, protože pouze jejich délka přesahuje rozměr 100 nm a může dosahovat hodnot až v řádech mikrometrů. Průměr nanotrubic se pohybuje v rozmezí jednotek až desítek nanometrů. Jejich historie sahá až do roku 1952, kdy byly poprvé pozorovány a popsány. Přesto je objev CNT připisován Iijimovi, který v roce 1991 popsal jejich výrobní proces jako sekundární produkt při výrobě fulerenů [20]. Nanotrubic si lze představit jako plát grafenu srolovaný do tvaru válce. Uhlíkové vazby a hybridizace jsou tedy stejné. Konstrukce CNT je možná ve dvou základních formách. První z nich je jednostěnná struktura nazývaná SWCNT, která je tvořena pouze jedním srolovaným plátem grafenu, viz obr. 4.1a. Druhá forma je založena na větším množství CNT o různých průměrech vložených do sebe. Toto uspořádání se nazývá MWCNT (z angl. Multiwall carbon nanotube), tedy víceštěnné uhlíkové nanotrubic, viz obr. 4.1b.



Obr. 4.1 a) Jednostěnná uhlíková nanotrubic b) Vícestěnná uhlíková nanotrubic [26].

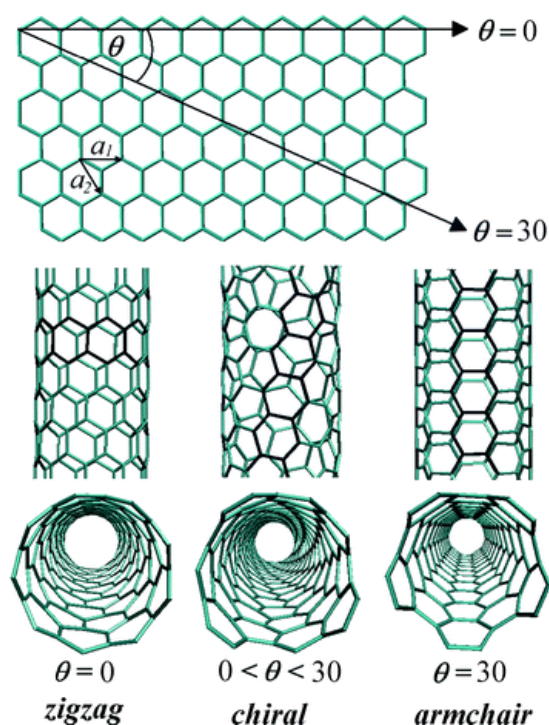
4.1 Vlastnosti uhlíkových nanotrubic

Základní vlastnosti uhlíkových nanotrubic, jako mechanická pevnost, elektrická a tepelná vodivost, optické vlastnosti atd., závisí v první řadě na směru, ve kterém je grafen formován do podoby válce. Tento směr udává orientaci šestiúhelníků v celé délce nanotrubic a označuje se jako chiralita nebo také chirální úhel θ . Směr je pak dán chirálním vektorem:

$$\vec{C} = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2 \quad (1)$$

Kde \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 jsou vektory ve dvoudimenzionální hexagonální mřížce a písmena m a n jsou celočíselné proměnné. Různé hodnoty proměnných (n , m) definují způsob, jakým jsou orientovány šestiúhelníky ve struktuře nanotrubic. Většina CNT má osovou chirální symetrii

odpovídající $n > m > 0$ a svírají úhel $0-30^\circ$. Existují však dva případy se speciální symetrií. První se nazývá „zig-zag“ a je definován jako $(n, 0)$ a chirální úhel $\theta = 0^\circ$. V druhém případě je chirální úhel $\theta = 30^\circ$, symetrie je charakterizována $n = m$ a označují se „armchair“ [27]. Pro lepší představu je vše znázorněno na obr. 4.2.



Obr. 4.2 Grafické znázornění chiralit a výsledná orientace šestiúhelníků ve struktuře [28].

4.1.1 Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti uhlíkových nanotubic jsou vysoce závislé na výše popsané chiralitě a jejich průměru. Pravidla, která určují, jestli jsou CNT vodivé nebo polovodivé, jsou následující: pokud je rozdíl proměnných n a m dělitelný třemi, pak je elektrická vodivost vysoká. Přestože jsou tyto nanotubice vodivé, jejich energetické pásy se nepřekrývají, ale je zde pouze tenké pásmo zakázaných energií, jež elektrony snadno překonají. Tento fakt je dán spirálovým zakřivením tvaru trubice po celé její délce. Pokud není výše uvedená podmínka splněna, pásmo zakázaných energií se rozšíří a nanotubice vykazují polovodivé vlastnosti. Z tohoto popisu vyplývá, že CNT typu *armchair* ($n = m$) jsou vodivé, jako jediné nepodléhají spirálovitému zakřivení a mají nulový pás zakázaných energií. Naopak CNT typu *zig-zag* jsou polovodivé. Ostatní typy se nazývají chirální a jejich vodivost je dána výše uvedenou podmínkou. K zužování pásu zakázaných energií dochází i v závislosti na změně poloměru nanotubice. Se zvyšujícím se poloměrem klesá šířka tohoto pásu, což je způsobeno přibližováním π orbitalů, jejichž elektronům pak stačí menší energie k překonání pásu [27].

Obecně mají CNT vodivost podobnou čistému grafitu, což je $10^{-4}\Omega\cdot\text{m}$. Z elektrických vlastností stojí za zmínku ještě jedna, a to proudová hustota. Nanotrubice je možno zatížit až 100 MA/cm^2 .

4.1.2 Mechanické vlastnosti

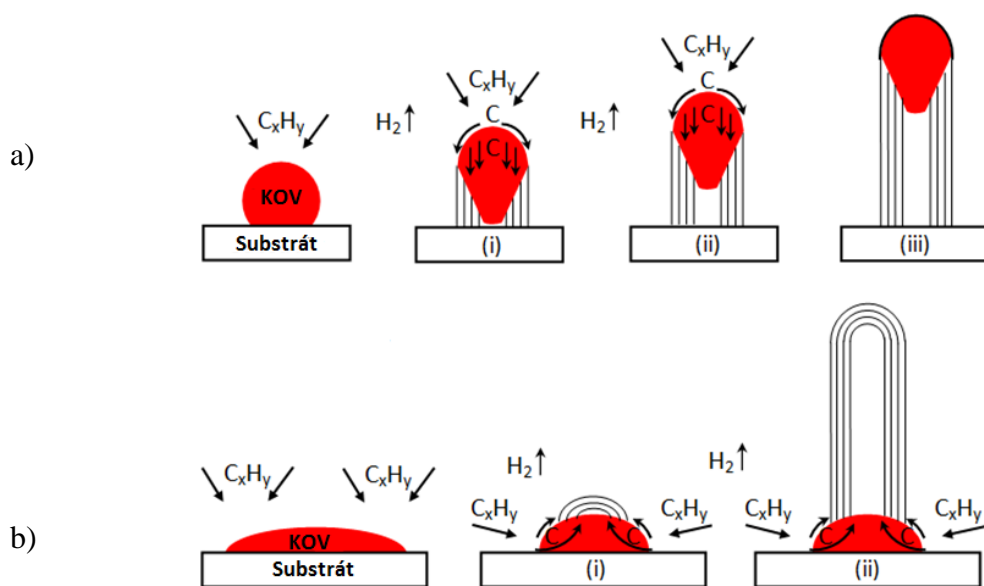
Uhlíkové nanotrubice mají velmi zajímavé mechanické vlastnosti. Ty však závisí na chemické a strukturální čistotě. S každým defektem se mechanické vlastnosti výrazně zhoršují. Yangův modul, pevnost v tahu a elasticita jsou největší přednosti uhlíkových nanotubic. V případě CNT hovoříme o σ -vazbách mezi uhlíkovými atomy, ty patří mezi nejpevnější. Všechny výše uvedené vlastnosti jsou experimentálně odvozeny. Ve většině případů jsou měřeny speciálními typy mikroskopů, jako jsou SEM, TEM a AFM. Měřený vzorek je vystaven působení proudu elektronů, laseru atd. a vyhodnocovány jsou vibrace, tepelné kmity, deformace a jiné interakce mezi nanotubicemi a budícím signálem. Yangův modul je přímo odvozen z jednoho krystalu grafitu, jehož mechanické vlastnosti jsou dobře známy. Hodnota tohoto modulu u grafitu je $1,06\text{ TPa}$ [29]. U CNT pak teoreticky dosahuje hodnoty 1 TPa pro SWCNT a téměř $1,3\text{ TPa}$ pro MWCNT, což je pětikrát více než u běžné konstrukční oceli. Pevnost v tahu je udávána v desítkách GPa, protože je velice obtížné určit přesnou hodnotu, která závisí na délce, počtu defektů a typu nanotrubice. S pevností v tahu úzce souvisí elasticita, ta je také udávána pouze v rozmezí ze stejného důvodu jako předchozí veličina. Elasticita je $10\text{--}25\%$, vztaženo k celkové délce nanotrubice [30]. Ze struktury CNT je zřejmé, že má anizotropní vlastnosti, a proto jsou všechny tyto parametry určeny ve směru osy nanotrubice.

4.1.3 Tepelné vlastnosti

Tepelná vodivost jedné nanotrubice teoreticky dosahuje až $6000\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. S velikostí svazku CNT klesá tepelná vodivost, ale stále se pohybuje teoreticky v řádu tisíců $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Tato vysoká hodnota je dána tím, že fonony mají v sp^2 vazbách téměř volný průchod, což znamená vysoký přenos elektromagnetického vlnění ve struktuře nanotrubice [31]. Avšak skutečná naměřená hodnota tepelné vodivosti uhlíkové nanotrubice je pouze $200\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Tepelná odolnost CNT je dána atmosférou, ve které je vystavena vysokým teplotám. V prostředí s běžnou koncentrací kyslíku jsou SWCNT krátkodobě stabilní do $750\text{ }^\circ\text{C}$. Při delším vystavení této teplotě nastává degradační oxidace. V inertní atmosféře odolávají teplotám do $1500\text{--}1800\text{ }^\circ\text{C}$, po překročení těchto teplot dochází k přetvoření na polyaromatickou pevnou látku. U MWCNT jsou hodnoty teplot nižší, protože mezi jednotlivými vrstvami může snáze dojít k přechodu na pevný grafit [32].

4.2 Výroba uhlíkových nanotrubic

K výrobě uhlíkových nanotrubic se využívá především třech základních technik: výroby v obloukovém výboji, laserové ablace a chemické depozice z plynné fáze (CVD, z angl. Chemical Vapour Deposition). Každá z těchto technik má své přednosti i nedostatky. Podrobně budou tyto metody popsány níže. Všechny techniky jsou založeny na energetickém rozkladu uhlíkatých látek a následném formování nanotrubic na substrátu. Ve většině případů je substrát obohacen o katalyzátor, který napomáhá růstu a formování CNT. Jako vhodné katalyzátory se osvědčily: Co, Fe, Ni, Pt, Pd a Ag. Nejpoužívanějšími jsou pak Co, Fe, Ni a jejich kombinace. Tyto materiály dokážou za určitých podmínek (většinou zvýšená teplota a snížený tlak) reagovat s uhlíkem a tím nastartovat mechanismus růstu CNT. Morfologie katalyzátoru ovlivňuje strukturu výsledných nanotrubic a v neposlední řadě působí také jako dehydrogenační činidlo. Po ukončení výrobního procesu se většinou katalyzátory samovolně oddělí od CNT. Jelikož kovy mají rozdílnou tepelnou roztažnost než uhlík, dochází při ochlazení ke smrštění kovových částic a tím k přerušení vazeb mezi nanotrubicemi a katalyzátorem [33].



Obr. 4.3 Metody růstu uhlíkových nanotrubic a) metoda růstu ze špičky b) metoda růstu ze základu [34].

Výsledným produktem jsou CNT znečištěny zbytky katalyzátoru a částicemi obsahující uhlík např. fulereny a amorfni uhlík. K dosažení čistých nanotrubic je tedy nezbytné odstranit tyto znečišťující částice, většinou postačí běžná oxidace. Čištění katalytických zbytků se nejnázne provede louhováním v kyselinách. Jako vhodné se ukázaly být HCl nebo HNO_3 . Pro odstranění uhlíkatých látek pak stačí vystavit nanotrubice teplotám okolo $500\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.1 Metoda výroby v obloukovém výboji

Toto je nejstarší metoda výroby uhlíkových nanotrubic. Je založena na stejnosměrném obloukovém výboji mezi dvěma uhlíkovými elektrodami. Tyto elektrody jsou vyrobeny z vysoce čistého grafitu. Povrch anodové elektrody může obsahovat částice katalyzátoru. Elektrody jsou od sebe vzdáleny řádově jednotky milimetrů. Elektrický proud na ně přivedený způsobí plazmatický výboj mezi elektrodami, čímž jsou odpařeny částice uhlíku z katody, ze kterých následně na anodě rostou nanotrubice. Zdroj proudu musí být dostatečně velký, aby výboj dosáhl teploty nad 3500 °C a tím bodu tání uhlíku. Celý tento proces probíhá většinou za sníženého tlaku a v inertní atmosféře, která je většinou tvořena plyny Ag nebo He. Pokud elektroda neobsahuje katalyzátory, jsou výsledným produktem MWCNT o vnějším průměru 10 nm. Chceme-li vyrábět SWCNT, je přítomnost katalyzátorů nezbytná. Průměr SWCNT je do 1,4 nm. Tímto způsobem lze vyrábět CNT, které jsou však zapletené, obsahují vyšší množství nečistot a nelze ovlivnit jejich délku a průměr. Na druhou stranu obsahují jen minimum defektů. Výtěžnost této metody je 30–90 %. Alternativou k této metodě je pak výroba nanotrubic v obloukovém výboji pod vodou. Jako médium je použita demineralizovaná voda a výsledné produkty se částečně usazují na elektrodě a zbylé vyplouvají na hladinu [35].

4.2.2 Metoda laserové ablace

Tato metoda je principiálně velice podobná té předchozí. Je také založena na odpařování uhlíkových částic z pevného grafitu. Základem této metody je výkonný laser, který je schopen svojí energií odpařit částice z grafitového terčíku obsahující i malé množství katalyzátoru. Celý tento proces je uzavřen v trubici, kde je na jednom konci umístěn laser, uprostřed grafitový terč, do kterého je směřován paprsek, a na opačném konci je umístěn měděný hrot chlazený vodou. Měděný hrot slouží jako substrát, v němž se volné uhlíkové částice usazují a formují do podob CNT. Tato trubice je uzavřena v peci a vystavena teplotám nad 1000 °C, navíc výrobní proces musí probíhat bez přístupu kyslíku. Metodou laserové ablace se vyrábí většinou svazky SWCNT o vysoké čistotě. Jejich rozměry je možno řídit nastavením parametrů procesu. Délky takto vytvořených nanotrubic činí až 20 μm s malým množstvím defektů [35]. Obecně se tato metoda hodí spíše pro laboratorní účely vzhledem k nákladnému zařízení, i když je její výtěžnost přes 70 %.

4.2.3 Metoda depozice z chemických par (CVD)

Jak už název napovídá, tato metoda se oproti výše uvedeným liší ve skupenství média, ze kterého jsou získávány uhlíkové částice pro tvorbu nanotrubic. Substrát s nadeponovaným katalyzátorem je vložen do komory, která je postupně zaplavována inertní atmosférou

obsahující uhlíkaté plyny, většinou to jsou jednoduché uhlovodíky nebo CO₂. Celý proces probíhá za zvýšené teploty, při níž dochází k rozkládání plynu na uhlíkové atomy. Ty se usazují na katalyzátoru a formují se do podoby nanotrubic. CVD je základní metoda, z níž jsou odvozeny další, jako PECVD (Plasma Enhanced), CCVD (Catalist), HiPCO (HighPressure CO₂) atd. Každá z těchto modifikací výrobního procesu upravuje některé vstupní a provozní parametry tak, aby bylo dosaženo co nejlepšího výsledku. Všechny metody založené na CVD umožní vyrábět uhlíkové nanotrubice v obrovském množství, nesrovnatelném s metodami předchozími. Řízením vstupních parametrů (teplota, tlak, průtok plynu) lze upravovat podmínky pro vznik nanotrubic s různými rozměry v širokém rozsahu. CNT vyrobené tímto způsobem jsou relativně čisté, ale obsahují větší množství defektů [35]. Depozice z chemických par je určena spíše pro průmyslovou výrobu nanotrubic a výtěžnost se pohybuje od 20 do 100 %.

5. Příprava senzoru

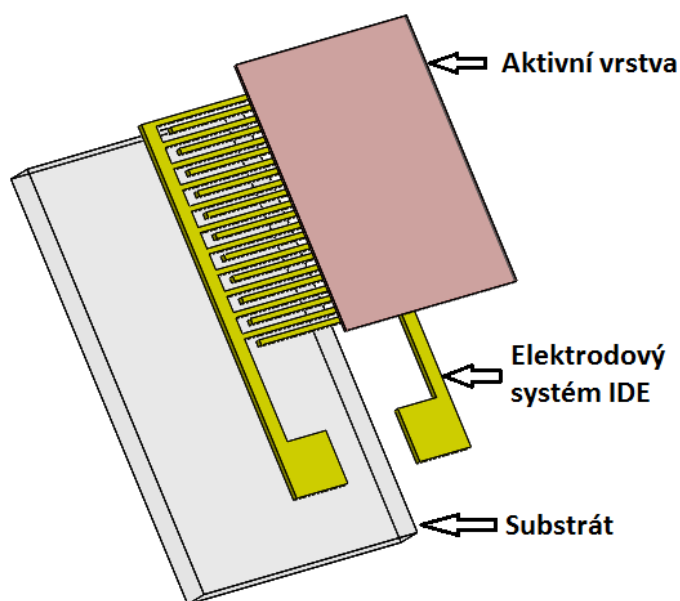
Příprava celého sensorového elementu se skládá ze tří celků. Prvním z nich je návrh a realizace substrátu s vhodně zvoleným elektrodovým systémem. V následujícím kroku je nezbytné vytvořit homogenní a stabilní disperzi z uhlíkových nanotrubic. Posledním krokem v přípravě senzoru je volba vhodné depoziční techniky, kterou bude vytvořená disperze deponována na substrát. Všechny výše uvedené kroky budou podrobně popsány v této kapitole.

5.1 Substrát pro sensorové elementy

Substrát je nosná deska senzoru, na kterém jsou umístěny elektrody, senzitivní vrstva a jiné dodatečné komponenty. Materiál, ze kterého je substrát vyroben, určuje jeho mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. V tomto případě byl zvolen oxid hlinitý (Al_2O_3), známý též jako korund. Ten je mechanicky velice odolný a jeho rezistivita činí až $1 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$, dále je vysoce tvarově a objemově stabilní a téměř inertní, co se týče chemických reakcí s nejrůznějšími látkami. V sensorových aplikacích lze výhodně využít i tepelné vodivosti korundu, a to v případě, kdy je nezbytné substrát vyhřívat. Navíc je technologie výroby korundové keramiky velice dobře zvládnuta. Tyto vlastnosti jej předurčují k využití jako substrátu pro senzory nebezpečných plynů.

Na substrátu jsou vhodnou depoziční metodou vytvořeny elektrody. Úkolem elektrod je zprostředkovat spolehlivý přenos elektrického signálu mezi senzitivní vrstvou a měřicí elektronikou. Materiál, ze kterého jsou elektrody vyrobeny, by měl mít co nejvyšší elektrickou vodivost a chemickou odolnost. Druhá ze zmiňovaných vlastností je zde uvedena z toho důvodu, že většina organických materiálů, včetně uhlíkových nanotrubic, je na substrát deponována z kapalně fáze. Jako rozpouštědla jsou zde použity chemické látky různých reaktivit, které by mohly svojí přítomností ovlivnit fyzikální vlastnosti elektrod. Dokonce i některé agresivní plyny, jako např. NO_2 , mohou svým působením degradovat materiál elektrod, pokud nebude dostatečně chemicky odolný. Výše uvedeným požadavkům vyhovuje zlato a platina. Jako výsledný materiál pro výrobu elektrod byla zvolena platina a to z důvodu vyšší výstupní práce. U uhlíkových nanotrubic jsou majoritními nosiči náboje díry, mají tedy vodivost typu „P“. Z tohoto pohledu musí být výstupní práce kovu, se kterým jsou v kontaktu stejná nebo vyšší než výstupní práce CNT. Hodnota výstupní práce platiny je 5,71 eV [36] a u obou typů CNT (SWCNT i MWCNT) se pohybuje hodnota od 4,95 do 5,05 eV [37]. Z toho lze usuzovat, že v místě kontaktu mezi platinovými elektrodami a nanotrubicemi nebude docházet ke vzniku kontaktních bariér.

Většina experimentů byla provedena na dvouelektrodovém systému (BI2) na obr 5.1, který vyvinulo naše oddělení ve spolupráci s firmou Tesla Blatná právě pro senzorové elementy již před několika lety. Jedná se o keramickou destičku o rozměrech 8,5 mm × 5,5 mm × 0,6 mm, na které jsou metodou lift off vytvořeny interdigitální elektrody (IDE). Tyto elektrody mají hřebenovitý tvar s definovanou mezerou mezi jednotlivými prsty. Šířku mezery je možno zvolit dle konkrétních hodnot vodivosti materiálu senzitivní vrstvy, přičemž musí být brán ohled na zavedené technologie výroby. Aktivní vrstva je poté vhodnou depoziční metodou nanесena na IDE elektrody.



Obr. 5.1 Model dvouelektrodového systému BI2.

5.2 Výroba disperze z uhlíkových nanotrubic

Stabilní a homogenní disperze je základem pro depozici tenkých vrstev z uhlíkových nanotrubic. Obtížné vytvoření této disperze spočívá v tom, že nanotrubičky spolu tvoří svazky, popřípadě větší aglomeráty, které se navzájem silně přitahují van der Waalovými silami. Bylo spočítáno, že přitažlivá síla dvou SWNT je přibližně $-0,1 \text{ eV}/\text{Å}$ a vzdálenost středových os 2,5násobek poloměru trubice. Jestliže je přitažlivá energie trubice větší než tepelná energie při běžné pokojové teplotě ($0,025 \text{ eV}$), tak je samovolné odtržení trubice ze svazku velice nepravděpodobné. Trubičky se od sebe drží ve vzdálenosti asi 3 Å , což odpovídá vzdálenosti dvou grafenových vrstev ve struktuře grafitu. Obecně lze říci, že SWCNT tvoří svazky, v nichž jsou jednotlivé nanotrubičky uspořádány paralelně. K vytvoření těsného svazku musí být SWCNT velice blízko sebe (méně než 1 nm) a seřazeny paralelně vzhledem k ose svazku. Oproti tomu MWCNT tvoří rozsáhlou síť neuspořádaných nanotrubic, přesto jsou však k sobě

vázány van der Waalsovými silami v každém místě kontaktu dvou vícestěnných trubic. V obou případech je však nezbytné rozbít tyto shluky, ideálně na jednotlivé nanotrubic [38].

Shluky uhlíkových nanotrubic lze rozmělnit tak, že je mezi trubice dodána energie větší než energie držící aglomeráty pohromadě. Nejlépe toho lze dosáhnout v kapalině. Existují dvě možnosti, jak dodat do směsi kapaliny a CNT dostatečnou energii, a to buď mixováním, nebo sonifikací této disperze. Při vytvoření směsi rozpouštědla a CNT jsou nanotrubic vystaveny smykovému napětí vytvořenému médiem (rozpouštědlem). Proto je průtok média odpovědný za externí síly (například kavitaci v ultrazvuku), které vytvářejí smykové napětí, díky čemuž můžeme dosáhnout dispergace. Smykové napětí se značí σ a je definováno jako:

$$\sigma = \eta \cdot \gamma \quad (2)$$

Kde η je viskozita kapaliny a γ je rychlost deformace v kapalině. Tento proces může být také popsán jako dodání mechanické energie do směsi za účelem rozrušení shluků. Naopak síla, která působí proti rozbití svazků, je vazebná síla držící aglomeráty pohromadě. S ohledem na dva výše uvedené fakty je možné stanovit kritérium pro efektivní rozrušení aglomerátů. Dodaná energie zvolené dispergační metody musí být vyšší než vazebná energie aglomerátů. Tato dodaná energie nesmí být však příliš vysoká, aby nedošlo k rozlámání jednotlivých trubic. Nadměrné působení smykového napětí na povrch nanotrubic může způsobit velkou sílu v tahu a nanotrubic roztrhnout. Místa s defekty ve struktuře jsou mnohem náchylnější na poškození [38].

5.2.1 Stabilita disperze

Stabilita disperzí vytvořených z čistých nanotrubic je většinou krátkodobá záležitost. Po odstranění zdroje smykového napětí mají nanotrubic tendenci ustálit se v rovnovážných, nízkoenergetických stavech. To znamená, že se opět začnou jednotlivé trubice shlukovat díky van der Waalsovým silám. Tyto shluky v disperzi mají tendenci sedimentovat, pokud je poměr mezi gravitační silou a Brownovými silami větší než jedna. Pro rychlost sedimentace aglomerátů platí Stokesova rovnice:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho - \rho_0)}{\eta} \cdot r^2 g \quad (3)$$

Kde r označuje velikost částic, $\Delta\rho$ je rozdíl hustot mezi dispergovanými částicemi a rozpouštědlem, g je gravitační zrychlení a η značí viskozitu rozpouštědla. Z toho vyplývá, že utváření aglomerátů je umocněno sedimentací, protože rychlost sedimentace roste s druhou

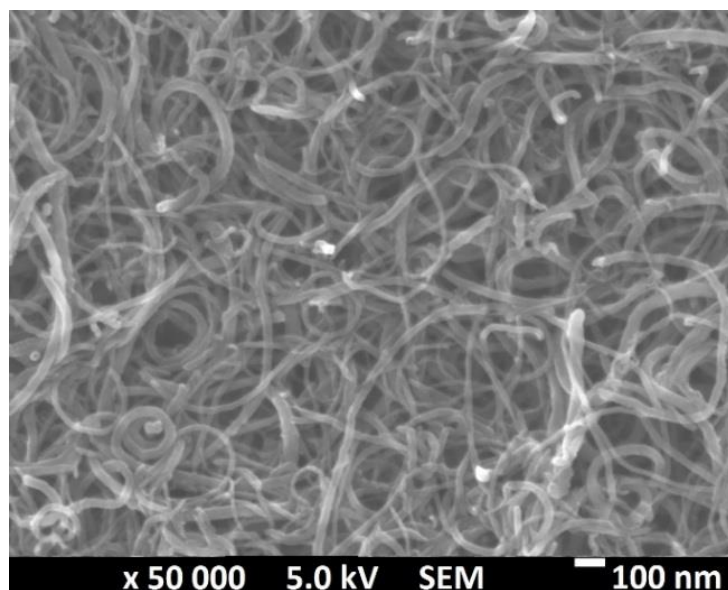
mocninou velikosti částic. Většina používaných rozpouštědel má hustotu přibližně 1 g/cm^3 , kdežto uhlíkové nanotrubic se pohybují v rozmezí $1,4\text{--}2 \text{ g/cm}^3$. Tento rozdíl také zvyšuje rychlost sedimentace.

Pro dlouhodobou stabilitu lze nanočástice dispergovat v médiu, které má vysokou viskozitu, díky které je omezen Brownův pohyb nanotubic, a ty mají pak menší tendence tvořit aglomeráty. Dále π vazby na jejich povrchu činí nanotrubic (nedopované a nefunkcionalizované) hydrofobními. Vysoké zakřivení povrchu CNT jej dělá elektrofilním, tedy v chemické reakci přijme elektronový pár získaný od nukleofilu a tím s ním vytvoří chemickou vazbu. Právě z toho důvodu jsou rozpouštědla n,n-dimetylacetamid, n-metylpyrolidon a n,n-dimetylformamid vhodná pro disperzi CNT, protože mají nukleofilní povahu a stávají se donory elektronového páru. Dále tato rozpouštědla nemají tendence vytvářet vodíkové můstky. Významným faktorem je také povrchová energie rozpouštědla, která by měla být v ideálním případě stejná, nebo alespoň podobná povrchové energii stěny uhlíkové nanotrubic, což výše uváděná rozpouštědla splňují. Afinita mezi molekulami rozpouštědla a stěnou uhlíkové nanotrubic činí Gibbsovu energii negativní. To by mělo způsobit, že děj dispergace bude samovolný a povede k dobré dispergaci CNT v rozpouštědle. Nicméně van der Waalovy interakce jsou neustále přítomny v této disperzi, a pokud se nanotrubic k sobě přiblíží na dostatečně malou vzdálenost, budou se vzájemně přitahovat a vytvářet aglomerát. Zvýšení stability lze také dosáhnout snížením poměru nanotubic vůči objemu rozpouštědla. Tímto krokem se sníží počet nanotubic a tím dojde i k omezení van der Waalových interakcí v celém objemu. Pro organická rozpouštědla typu DMAC je teoretický limit $0,02 \text{ mg/ml}$ [38]. V praxi je tato koncentrace velice nízká a stává se nepoužitelná pro některé aplikace, ke kterým patří i aktivní vrstvy v senzorech plynů. Dalším často používaným krokem k prodloužení stability je přidání surfaktantů do vytvořené disperze. Jedná se v podstatě o nekovalentní funkcionalizaci, což znamená, že tyto látky se naváží na povrch trubice pouze přes slabé vazby typu vodíkový můstek, van der Waalovy síly, $\pi - \pi$ interakce atd. a nevytvoří s trubicí chemickou vazbu. Některé surfaktanty, jako je tomu v případě nejběžnějšího sodium dodecil sulfátu, stabilizují nanotrubic skrze elektrostatické odpuzování. Tato interakce má význam pouze v kapalině s vysokou dielektrickou konstantou, např. ve vodě. Surfaktanty tohoto typu způsobují tvorbu micel v kapalině. Micely jsou částice na povrchu hydrofobní (jeden konec molekuly) a uvnitř hydrofilní (druhý konec, kterým jsou vázány k CNT). Molekuly SDS tedy obalí celou nanotrubic a tím zamezí dalším interakcím s ostatními nanotubicemi [39].

Veškeré disperze uhlíkových nanotubic, ať už týkající se této práce, nebo ostatních experimentů, byly připravovány sonifikací směsi CNT a daného rozpouštědla. V ultrazvukové lázni dochází v důsledku šíření ultrazvukových vln k jevu nazývaném kavitace. Ultrazvukové vlny zhušťují a rozpínají médium uvnitř ultrazvukové lázně v rytmu dané frekvence. Ve fázi rozpínání vznikají mikroskopické bubliny obsahující vakuum. Tyto bubliny narůstají a v určitém okamžiku implodují, díky čemuž se uvolní velké množství energie. Rychlost deformace je v tomto okamžiku až 10^9 s^{-1} . Viskozita vody při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ je $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Z výše uvedeného vzorce můžeme stanovit, že smykové napětí v místě imploze bubliny je až 10^6 MPa . Taková velikost smykového napětí je více než dostačující pro oddělení nanotubic od sebe. Pokud je poměr CNT, tedy l/d , větší než 1000, pak je dostačující smykové napětí 10^4 až 10^5 MPa . Se snižujícím se poměrem stran je nutné zvyšovat smykové napětí potřebné k oddělení nanotubic. Když je σ příliš vysoké, dochází k rozlámání nanotubic a to konkrétně v místě defektů. To však zároveň může významně přispět k celkové dispergaci. Jakmile klesne délka nanotubic, není pro ně už energeticky výhodné tvořit aglomeráty [38].

5.2.2 Příprava disperze CNT – obecný postup

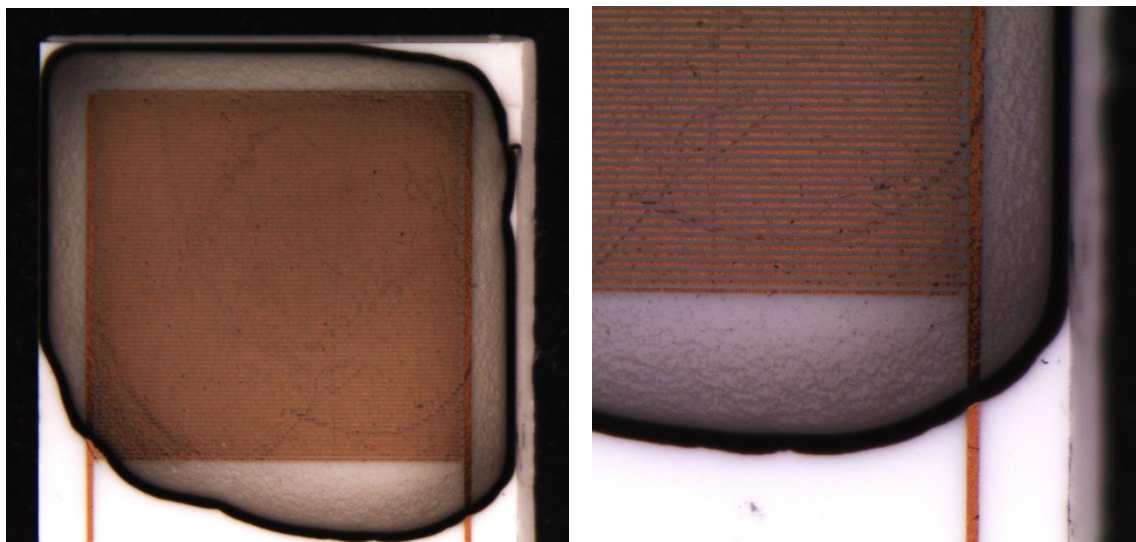
Uhlíkové nanotubice v práškové formě byly smíchány s rozpouštědlem v poměru 1 mg CNT : 1 ml rozpouštědla. Sloučenina poté podstoupila sonifikaci v ultrazvukové čističce po dobu 6 hodin. Kvůli energii ultrazvuku se voda uvnitř čističky zahřívá, proto je nezbytné zajistit cirkulaci vody, aby docházelo k průběžnému chlazení a systém mohl být v provozu po dobu celých 6 hodin. Po vyjmutí disperze z ultrazvuku následuje proces centrifugace, při kterém dojde k odstředění zbytku pevných částic. Rychlost otáčení je 10 000 rpm po dobu 1 hodiny. Stabilita výsledné disperze se pohybuje v řádu několika týdnů. Pokud byly nanotubice kovalentně funkcionalizovány různými postranními skupinami, může se tato doba výrazně prodloužit. Žádné surfaktanty nebyly během celého procesu použity, a to z toho důvodu, že při detekci plynů využíváme právě povrch samotných nanotubic. Přidáním surfaktantů bychom znepřístupnili povrch CNT pro případné interakce s analyty. Na obrázku č. 5.2 je zobrazena síť uhlíkových nanotubic. Z tohoto obrázku je patrné, že MWCNT nebyly výše zmíněnými procedurami zničené a také zde nejsou zřejmé žádné aglomeráty.



Obr. 5.2 Síť uhlíkových nanotrubic.

5.3 Depozice tenkých vrstev

Vlastnosti senzoru jsou určeny senzitivní vrstvou reagující s plyny. Homogenita této vrstvy je klíčová nejen z hlediska dosažení co nejvyšší citlivosti, ale ovlivňuje i ostatní vlastnosti senzoru, proto je na depozici kladen velký důraz. Jako vhodné se jeví ty metody, kterými lze dosáhnout velice tenkých vrstev, a to nejen z důvodu vysoké vodivosti uhlíkových nanotrubic, ale také z důvodu efektivního a rychlého přenosu náboje z povrchu vrstvy směrem k elektrodám. Efektivnější přenos náboje má za následek rychlejší odezvu senzoru. Volba depoziční metody závisí na viskozitě roztoku, na požadované tloušťce vrstvy atd. V neposlední řadě také na dostupném přístrojovém vybavení. Velmi důležitým parametrem při depozici CNT je rychlost odpařování rozpouštědla, ze kterého jsou deponovány. Při pomalém odpařování rozpouštědla se vytváří výše popsané aglomeráty. Ty mohou vytvářet vodivé můstky mezi elektrodami, skrze které se bude uzavírat elektrický proud. Celkové vlastnosti senzoru by byly dány pouze tímto přemostěním a zbytek senzitivní vrstvy by neovlivňoval žádným způsobem výslednou odezvu senzoru, a proto je nezbytné zamezit vytváření aglomerátů v senzitivní vrstvě. Depoziční metody typu „nakápnutí“, depozice navarováním, depozice ponořením a jim podobné můžeme vyloučit i přesto, že by se okamžitě po depozici substrát zahřál a tím se odpařil zbytek rozpouštědla. Při depozici těmito metodami dochází k nanesení poměrně velkého objemu rozpouštědla. Během zahřátí nedochází k rovnoměrnému odpařování z celého povrchu vrstvy, nýbrž k odpařování směrem od krajů vrstvy k jejímu středu. Tímto postupným odpařováním vzniká efekt nazývaný „coffee rings“, což jsou kruhy vznikající postupně na okraji kapky při jejím vysychání kopírující postupné odpařování vrstvy, viz obr. 5.3.



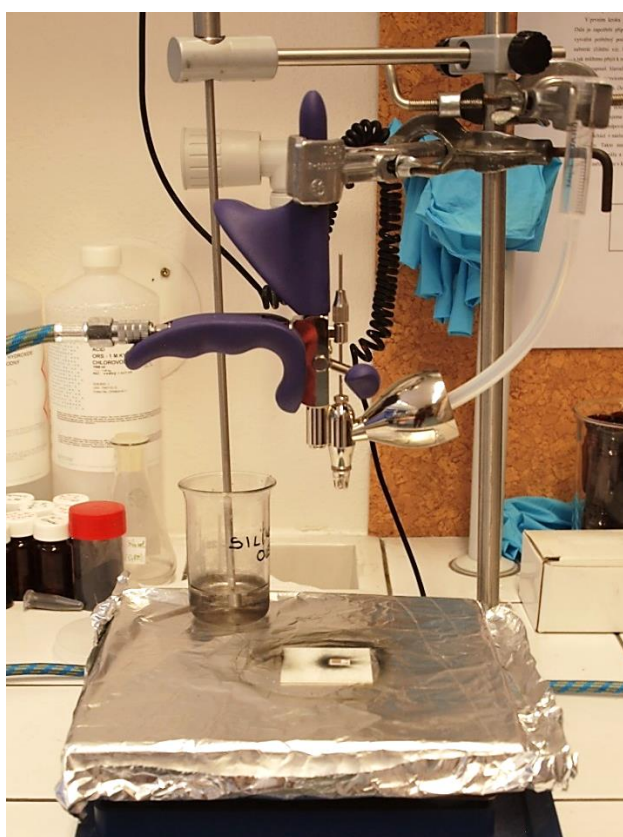
Obr. 5.3 „Coffee rings“ vzniklé pomalým odpařováním rozpouštědla.

Naopak vhodné metody jsou ty, u kterých je nanášen velmi malý objem rozpouštědla a zároveň přitom dochází k jeho rychlému odpaření. Mezi běžné a často používané metody patří odstředivé nanášení „spin coating“. Princip této metody spočívá v nakápnutí disperze na substrát umístěný na rotační části depozičního zařízení. Tato část je roztočena požadovanou rychlostí a přebytek disperze je odstředivou silou odstraněn. U této metody lze efektivně řídit tloušťku deponované vrstvy, a to dvěma způsoby. Rychlost otáčení má vliv na velikost odstředivé síly a tím ovlivňuje množství disperze, jež ulpí na substrátu. Se snižující se rychlostí roste objem disperze a tím i množství uhlíkových nanotrubic určující výslednou vodivost vrstvy. Další možností, jak zvyšovat vodivost, je opakování depozice. Více depozic znamená opět větší tloušťku finální vrstvy. Metoda odstředivého lití se používá k nanášení velmi tenkých vrstev (jednotky, maximálně desítky nanometrů). Díky tomu lze tuto metodu aplikovat na disperze obsahující velmi vodivé uhlíkové nanotrubičky.

5.3.1 Depozice nástřikem „Air brush spray coating“

Tato metoda je velice rozšířena mezi malíři a modeláři, ale v posledních několika letech je velice často používána právě pro depozici tenkých vrstev organických materiálů, obzvláště uhlíkových nanotrubic. Princip metody nástřiku spočívá v přivedení disperze do komůrky airbrushové pistole ústící do trysky, kde je zároveň přiveden vzduch o tlaku 1 až 3 bary. Po uvolnění jehly blokující ústí komůrky dochází ke smíchání disperze se stlačeným vzduchem, přičemž v trysce dochází k vytváření aerosolu dopadajícího na plochu pod tryskou. Tato pistole je připevněna k držáku několik centimetrů nad substrátem. Přesná vzdálenost závisí na průměru použité trysky a velikosti depoziční oblasti. Substrát je umístěn pod tryskou na předehřáté

plotýnce, v tomto případě velice závisí na tepelné vodivosti substrátu, jestli je schopen přenášet přivedené teplo skrze svoji tloušťku na povrch. Teplota na povrchu substrátu musí být stejná jako teplota varu rozpouštědla, ze kterého jsou CNT deponovány. Tato teplota je velice důležitá pro velmi rychlé odpaření rozpouštědla. Pokud teplota není dostatečná, na substrátu vznikne v důsledku pomalejšího „Coffee rings“. Tloušťku vrstvy lze u této depoziční metody řídit množstvím jednotlivých nástřiků. Nástřiky by měly být co možná nejkratší, aby umožňovaly okamžité odpaření rozpouštědla. Homogenita nástřiků je velice ovlivněna tlakem přivedeným do airbrushové pistole. Při vyšším tlaku jsou kapičky dopadající na substrát menší a rychleji se odpařují, což vede k rovnoměrnější vrstvě.



Obr. 5.4 Depoziční zařízení „Airbrush spray coating“.

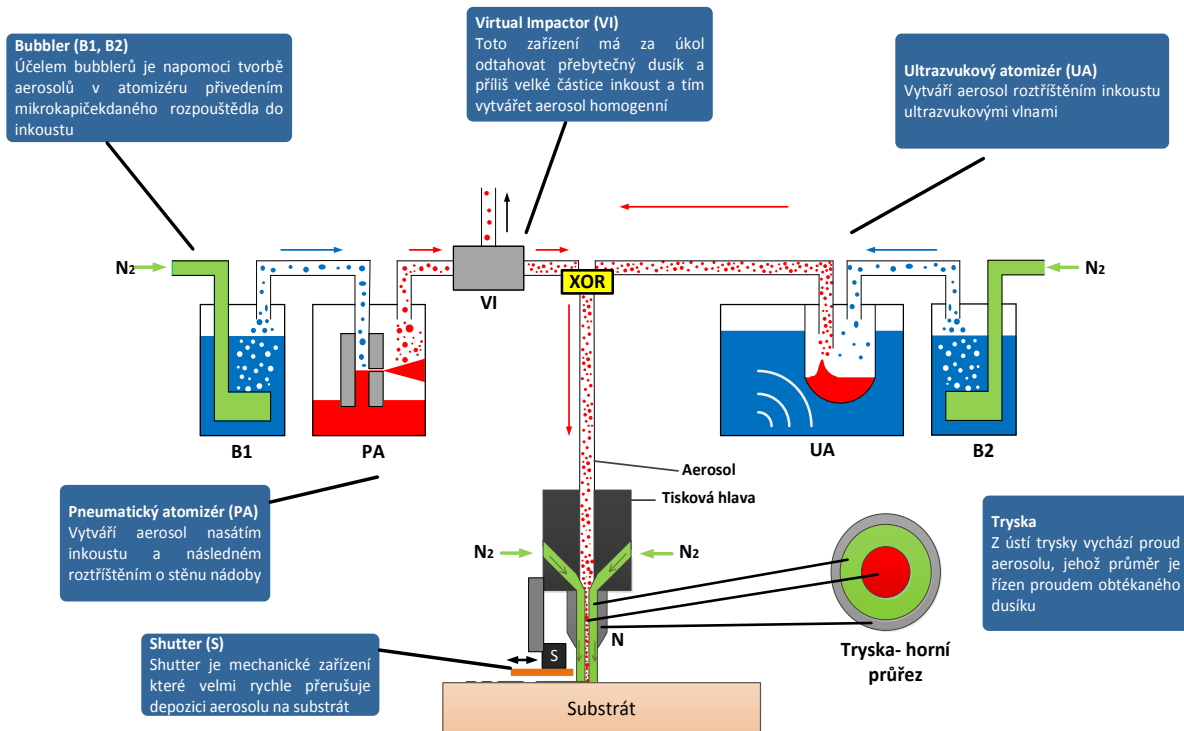
Důležitým faktorem při depozici z kapalné fáze je smáčivost povrchu substrátu daná rozdílem povrchových energií mezi substrátem a rozpouštědlem v disperzi. Malá smáčivost, tedy menší povrchová energie substrátu, způsobuje tvorbu kapiček, pro něž je energeticky výhodnější setrvat v kulovitě tvaru, a proto se nerozlijí po substrátu a nemohou vytvořit souvislý film. To má za následek značné snížení homogenity výsledné tenké vrstvy. Abychom předešli tomuto jevu, je nezbytné zvýšit povrchovou energii substrátu. Lze toho docílit tím, že zbavíme povrch nečistot buď důsledným omýváním v různých rozpouštědlech, nebo

agresivnějším ošetřením v ozónové čističce, popřípadě plasmatickým výbojem. Poslední zmiňovaná technika má nejlepší výsledky, co se týče výsledné povrchové energie substrátu, protože v sobě kombinuje několik technologických procesů. Základem je bombardování povrchu ionty a elektrony o vysoké energii, což vede k narušení a odstranění nečistot. Tento proces probíhá současně s chemickým působením ionizovaného plynu s povrchem a vzniklé UV záření rozbíjí vazby jednoduchých uhlovodíků vázaných též na povrchu substrátu. Použité substráty byly povrchově ošetřeny plasmatickou aparaturou integrovanou do zařízení Aerosol Jet. Proud studené plazmy v této aparatuře vzniká vytažením vysoko napěťového výboje proudem dusíku z trysky, uvnitř které tento výboj vzniká.

5.3.2 Depoziční technika Aerosol JET

Aerosol Jet je nové přelomové depoziční zařízení vyvinuté americkou firmou OPTOMECH. Jedná se o systém založený na selektivní, aditivní depozici materiálů, není tedy nutné vytvářet masky a různé předlohy pro vytváření motivů. Depoziční materiály, ze kterých jsou motivy nanášeny, mají podobu inkoustů. Tímto systémem lze tisknout jakékoli materiály v této formě až do viskozity 1000 mPa/s. Princip systému se zakládá na vytvoření velmi jemného aerosolu uvnitř takzvaného atomizéru. Systém Aerosol Jet disponuje dvěma atomizéry, pneumatickým a ultrazvukovým. Rozdíl mezi nimi spočívá v množství použitého inkoustu, maximální viskozitě a metodě vytváření aerosolu. V ultrazvukovém atomizéru, jak již název napovídá, vzniká aerosol působením ultrazvukové vlny v nosném médiu. Frekvence ultrazvukového zdroje je 1,6 MHz a ultrazvuková vlna se šíří skrze médium do inkoustu, kde svojí energií způsobuje vznik aerosolu. U tohoto atomizéru stačí pouze 1 ml inkoustu, což je velmi výhodné pro drahé inkousty na bázi drahých kovů (zlato, platina) a uhlíkových nanočástic. Ultrazvukový atomizér dokáže pracovat pouze s nízkoviskózními inkousty, a to do hodnoty 5 mPa/s. Naopak je tomu v případě pneumatického atomizéru. Lze v něm vytvořit aerosol i z inkoustů o viskozitách do 1000 mPa/s, ale minimální množství inkoustu se pohybuje okolo 30 ml. Uvnitř tohoto atomizéru dochází k atomizaci pomocí dusíku, který skrze trysku nasává inkoust a ten je následně rozprašován proti stěně nádoby, ve které je inkoust umístěn, čímž dochází k vytvoření aerosolu. Dusík se v tomto zařízení také používá k transportu vzniklého aerosolu od atomizéru k depoziční trysce. Uvnitř trysky navíc slouží toto médium k zaostření toku deponovaného materiálu. Princip tohoto zařízení je vyobrazen na obr. 5.5.

Optomec® Aerosol Jet® AJ300



Obr. 5.5 Principiální schéma systému Aerosol Jet.

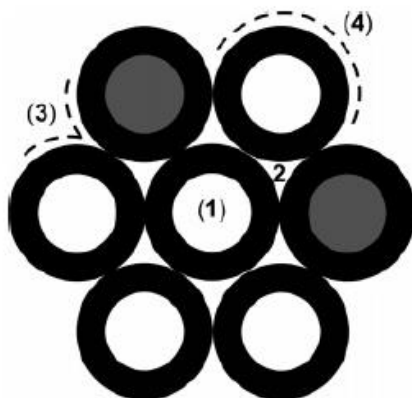
Depozice uhlíkových nanotrubic metodou Aerosol Jet se jeví jako velice vhodná, a to z několika následujících důvodů. Řízením průtoku nosného média lze efektivně upravovat množství deponovaného materiálu, což vede k vytvoření velmi tenkých vrstev (řádově jednotky nanometrů). Zařízení disponuje vyhřívací pracovní deskou, na níž je uložen substrát, a proto je tedy možné okamžitě odpařovat rozpouštědla z CNT disperze a tím předejít vzniku nehomogenit vrstvy typu „Coffee rings“. Pro atomizaci uhlíkových nanotrubic se používá výhradně ultrazvukového atomizéru, a to z důvodu potřeby velmi malého množství disperze. Zároveň ultrazvukové vlny v atomizéru mohou napomoci k rozbití již vytvořených svazků CNT a zlepšit tím homogenitu aerosolu. Oproti depozici metodou „airbrush spray“ můžeme hovořit i o velké úspoře materiálu a v neposlední řadě o velmi dobré opakovatelnosti vytváření vrstev.

6. Detekce plynů uhlíkovými nanotrubicemi

6.1 Adsorpce molekul plynu na uhlíkových nanotrubicích

Pomocí senzorů na bázi uhlíkových nanotrubic je možné detekovat nebezpečné plyny, jako jsou NO_2 , NH_3 , H_2S , H_2 , O_2 a CH_4 [40]. Defekty ve struktuře CNT s sebou však přináší možnost modifikace jinými materiály a tím rozšířit možnosti detekce na další plynné látky. Základním principem detekce je adsorpce plynných látek na povrchu nanotrubic, přičemž může být dvojího typu. Fyzisorpce je slabá interakce mezi povrchem CNT a molekulami plynu zprostředkovaná převážně van der Waalsovými silami. Oproti tomu chemisorpce je založena na silnějších chemických vazbách kovalentního typu. [41].

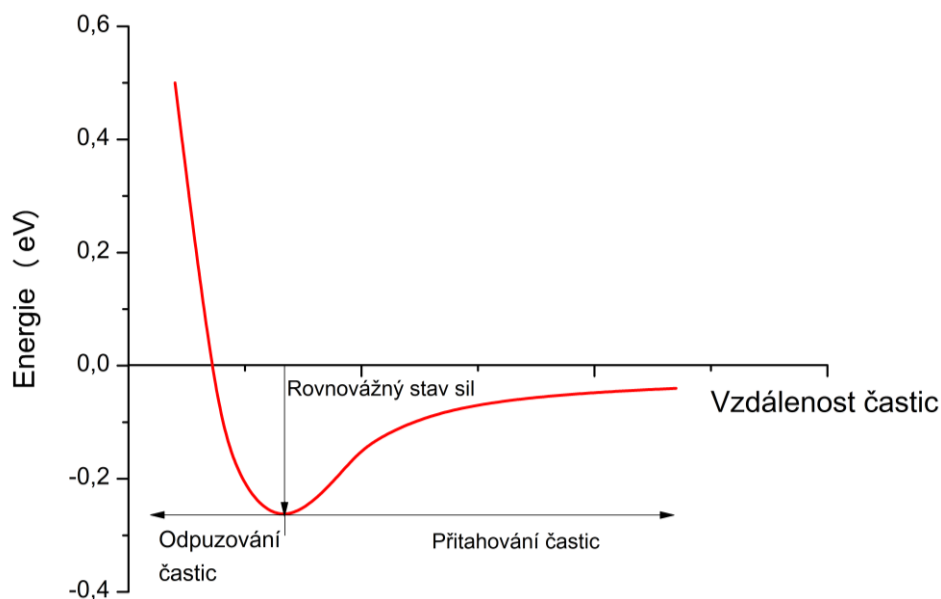
Adsorpční vlastnosti uhlíkových nanotrubic závisí na třech faktorech. První z nich je rozložení adsorpčních pozic po celém povrchu CNT. SWCNT se zřídka vyskytují jako samotné trubice. Už při výrobě dochází k interakcím mezi jednotlivými nanotrubicemi, což vede k tvorbě svazků. S ohledem na tento fakt jsou určeny čtyři pozice, kde může k adsorpci docházet, viz obr. 6.1. Uvnitř jednotlivých nanotrubic dochází k endohedrál ní adsorpci, to znamená, že molekula je schopna se navázat na vnitřní stěnu CNT. To je však podmíněno tím, že velikost molekuly musí být menší než průměr nanotrubice. Další místo pro navázání molekul je situováno uvnitř svazku mezi jednotlivými SWCNT. Tato pozice se nazývá intersticiální kanál. Adsorpce v tomto místě je také omezena velikostí molekul. Třetí pozice se nachází na povrchu svazku SWCNT v místě, kde se setkávají dvě nanotrubice. Největší adsorpční plochou jsou stěny vnějších nanotrubic. Podmínky pro vázání molekul v popsáných místech nejsou totožné, většinou jsou ovlivněny funkcionalizací nanotrubic a strukturálními deformacemi [42].



Obr. 6.1 Rozdílná adsorpční místa ve svazku SWCNT – 1. Vnitřní povrch, 2. Intersticiální kanál, 3. Vnější špičková část a 4. Povrch nanotrubic [42].

Druhým významným faktorem je zakončení nanotrubic. Většina z nich je po ukončení výrobního procesu uzavřena. To má za následek snížení počtu volných vazeb potřebných k adsorpci a zamezení vniku molekul ke vnitřnímu povrchu. Celková reakční plocha je tímto snížena o více než jednu třetinu. Proto je nezbytné pro aplikace, kde jsou CNT používány jako sorpční materiály, takto zakončené nanotrubičky otevřít. Lze toho dosáhnout funkcionalizací, jejíž princip je popsán v následující kapitole. Třetí faktor ovlivňující adsorpci je čistota výsledného materiálu. Finální produkt obsahuje kromě CNT také zbytky katalyzátoru, saze a jiné uhlíkaté modifikace. Tyto znečišťující látky mohou reagovat s volnými vazbami a tím je znepřístupnit dalším reakcím [42].

Adsorpce plynu nastává, pokud je doba pobytu molekuly na pevném povrchu větší než doba pružné srážky. Povrch jakékoli pevné látky je tvořen komplexem vázaných částic a právě setrvání molekul na povrchu způsobují přitažlivé síly od těchto povrchových částic. Zároveň však také existují odpuzivé síly a výsledek těchto vazebných sil zapříčiní, že částice od sebe zůstávají vzdálené natolik, že jsou obě síly v rovnováze [43]. Tato rovnováha určuje místo stabilní polohy částice a zároveň také určuje minimum potenciální energie, viz obr. č. 6.2.



Obr. 6.2 Graf potenciální energie částice.

Hloubka tohoto minima je rovna hloubce potenciálové jámy a nazývá se vazebná energie soustavy částic. Zároveň je to energie, kterou částice ztratí (je přeměněna na kinetickou energii) při přesunu z nekonečna do minima potenciální energie. Tuto energii však získá vzniklá soustava a může ji stejným způsobem dále šířit na okolní částice. Tímto způsobem je mimo jiné definováno teplo. Při adsorpci plynu na pevné látce (vznik vázané soustavy) tedy vzniká

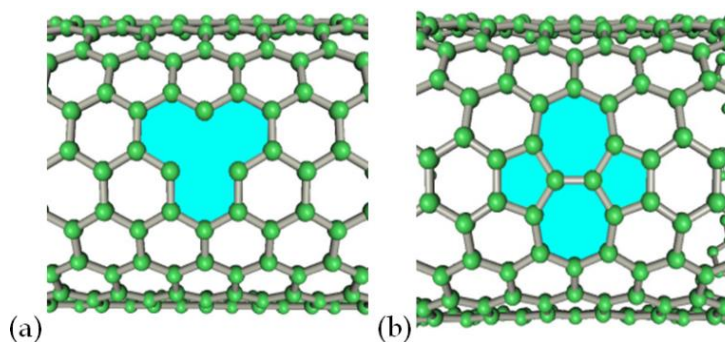
adsorpční teplo, které je rovno vazebné energii. Pokud je tato energie menší než $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, jedná se o fyzisorpci, a pokud je větší než $300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, můžeme konstatovat, že se jedná o chemisorpci. Někdy se uvádí hranice mezi těmito druhy adsorpce $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vazebnou energii plynu je možné spočítat následujícím způsobem:

$$E_b (\text{CNT} + \text{analyt}) = E_t (\text{CNT} + \text{analyt}) + E_t (\text{CNT}) - E_t (\text{analyt}) \quad (4)$$

Kde E_b je vazebná energie, $E_t (\text{CNT} + \text{analyt})$ a $E_t (\text{CNT})$ jsou celkové energie CNT s navázanou molekulou analytu a čisté CNT bez navázané molekuly. $E_t (\text{analyt})$ je celková energie samotné molekuly daného analytu.

Molekuly plynu se naváží buď přímo nad uhlíkovým atomem, nebo nad středem šestiúhelníku tvořeného atomy uhlíku. Rozdíl vazebných energií mezi těmito dvěma stavy je však téměř zanedbatelný. Mnohem větší význam co do velikosti vazebné energie má vzdálenost, ve které dojde k rovnováze přitažlivých a odpuzivých sil částic. S menší vzdáleností vzrůstá vazebná energie, která však není u tohoto typu vazby větší než $0,5 \text{ eV}$, a tudíž se v tomto případě jedná o fyzisorpci [44].

Významný vliv na adsorpci molekul plynů na povrchu uhlíkových nanotrubic mají i některé ze strukturálních defektů. Dva nejčastěji se vyskytující defekty jsou absence atomu uhlíku neboli vakance a „stone-wale“ defekt, tedy vytvoření páru sedmiúhelník–pětiúhelník v hexagonální struktuře nanotrubic, viz obr. 6.3.



Obr. 6.3 Defekty ve struktuře uhlíkových nanotrubic a) absence uhlíkového atomu b) vytvoření páru sedmiúhelník–pětiúhelník [45].

Vazebná energie molekul plynů vázaných na defektech „stone-wale“ je téměř totožná s energií molekul vázaných nad povrchem CNT bez defektů. Oproti tomu absence atomu ve struktuře trubice hraje významnou roli při adsorpci analytu. V tomto případě se na volné uhlíkové vazby naváže detekovaný analyt chemisorpčně. Výsledkem je silná vazba mezi atomem uhlíku a molekulou plynu s vysokou vazebnou energií a přibližně poloviční

vzdáleností, než je tomu v případě fyzisorpce. Rovněž přenos náboje se v tomto případě zvýší, a to přibližně pětinasobně. Nevýhodou je, že hned při prvním kontaktu s běžnou atmosférou se na tyto typy defektů naváže kyslík, což způsobí zablokování těchto míst pro adsorpci jiných plynů. Jednou z možností, jak atmosférický kyslík odstranit, je termické ošetření CNT v inertní atmosféře. Z pohledu citlivosti a reaktivity CNT vůči plynům se zdají být vakance ve struktuře nanotrubic žádoucím jevem, proti tomu však hovoří fakt, že při desorpci plynu musí být těmto molekulám dodána větší energie, než kolik činí jejich vazebná energie. V případě chemisorpce je nezbytné dodávat tuto energii z jiných zdrojů, protože samovolně se takto navázané molekuly nemohou desorbovat.

6.2 Funkcionalizace uhlíkových nanotrubic

Uhlíkové nanotrubičky jsou založeny na smotaném grafenovém plátu. Grafen je inertní vůči jakýmkoli chemickým reakcím, z toho se dá usuzovat, že tomu tak bude i v případě ideálních CNT. Jejich reaktivita podél stěny je velice nízká, přesto je však vyšší než u grafenu, a to díky zakřivené struktuře. Při výrobě nanotrubic většinou dojde k uzavření na konci, kterému se říká „čepička“ (z angl. „cap“). Takové zakončení nanotrubic je reaktivnější, protože obsahuje pětiúhelníky ve své struktuře, kde se mění hybridizace atomů uhlíku z sp^2 na sp^3 [46]. Konec CNT je v podstatě rozpuštěný fuleren. Největší reaktivitou však disponují otevřené nanotrubičky, které mají na koncích volné vazby, na něž lze navázat jiné molekuly. Volné vazby se také vyskytují u strukturálních defektů ve stěnách CNT.

Funkcionalizace je proces, při kterém dochází k modifikaci CNT tak, aby byla schopna vázat na sebe jiné organické nebo anorganické látky a tím měnit své fyzikální a chemické vlastnosti. Funkcionalizaci lze rozdělit podle umístění navázané molekuly na [20]:

- Endohedrální (funkcionalizace uvnitř) – Nanotrubičky jsou funkcionalizovány a vyplněny jinými nanočásticemi, např. fuleny, uvnitř své struktury.
- Exohedrální (vnější funkcionalizace) – Nanotrubičky jsou funkcionalizovány na svém povrchu, tedy na stěnách.

Z hlediska pevnosti vazeb je možné rozdělit vazby v nanotrubicích na kovalentní a nekovalentní.

Funkcionalizace kovalentní vazbou

Kovalentní vazba na povrchu nanotrubice může být vytvořena několika způsoby, přičemž nejběžnějším způsobem je oxidace. Vystavením CNT teplotám nad 700 °C dojde k porušování vazeb. Uhlík se uvolňuje v podobě plynů CO a CO₂ a dochází k porušování struktury stěny a k otevírání konců nanotubic, což vede ke vzniku volných vazeb. Efektivnější a energeticky mnohem méně náročnou metodou je chemická oxidace v roztoku. Jako vhodné okysličovadlo lze použít téměř jakoukoli kyselinu obsahující kyslík. Stupeň oxidace závisí na podmínkách reakce a povaze oxidantu. Těmito reakcemi jsou produkovány různé funkční skupiny, jako jsou karboxylové skupiny (-COOH), hydroxylové skupiny (-OH) a karbonylové skupiny (-C=O), které jsou vázány právě v místě defektů a na otevřených koncích uhlíkových nanotubic. Tyto skupiny pak poskytují možnost kovalentně navázat molekuly různých látek a tím modifikovat vlastnosti uhlíkových nanotubic. Další metody funkcionalizace kovalentní vazbou jsou fluorizace, mechanicko-chemické, elektro-chemické a fotochemické reakce [47].

Funkcionalizace nekovalentní vazbou

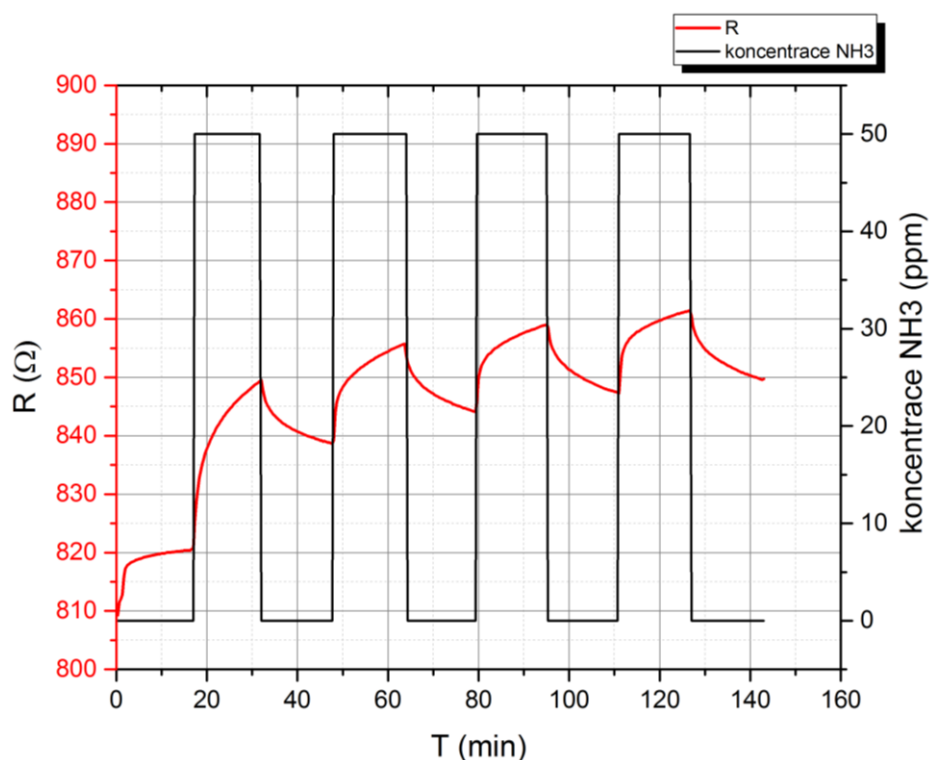
Tato funkcionalizace zahrnuje navázání různých látek na povrch nanotubic přes slabé nekovalentní vazby, jako jsou vodíkové můstky, elektrostatické síly, van der Waalsovy síly a také hydrofobní a hydrofilní interakce. Tyto slabé vazby umožňují spontánní navázání a odtržení nejen malých molekul, ale i dlouhých polymerních řetězců. Tyto procesy závisí na povaze látky a na okolních podmínkách. Poměrně často jsou molekulární látky vázány na stěny nanotubic skrze „ π “ vazby. Jedná-li se o planární molekuly, které mají vazby stejného typu, je tato interakce velice silná. Tímto způsobem lze připojit na povrch CNT různé biochemicky aktivní molekuly. Interakcí mezi nanotubicemi a polymerními řetězci, obzvláště konjugovaných polymerů, dochází k tomu, že řetězec se stočí spirálovitě podél celé délky nanotrubice. Je to dáno tím, že konjugované polymery disponují také „ π “ vazbami a chovají se obdobně jako molekuly popsané výše [47].

6.3 Materiál pro detekci amoniaku NH₃

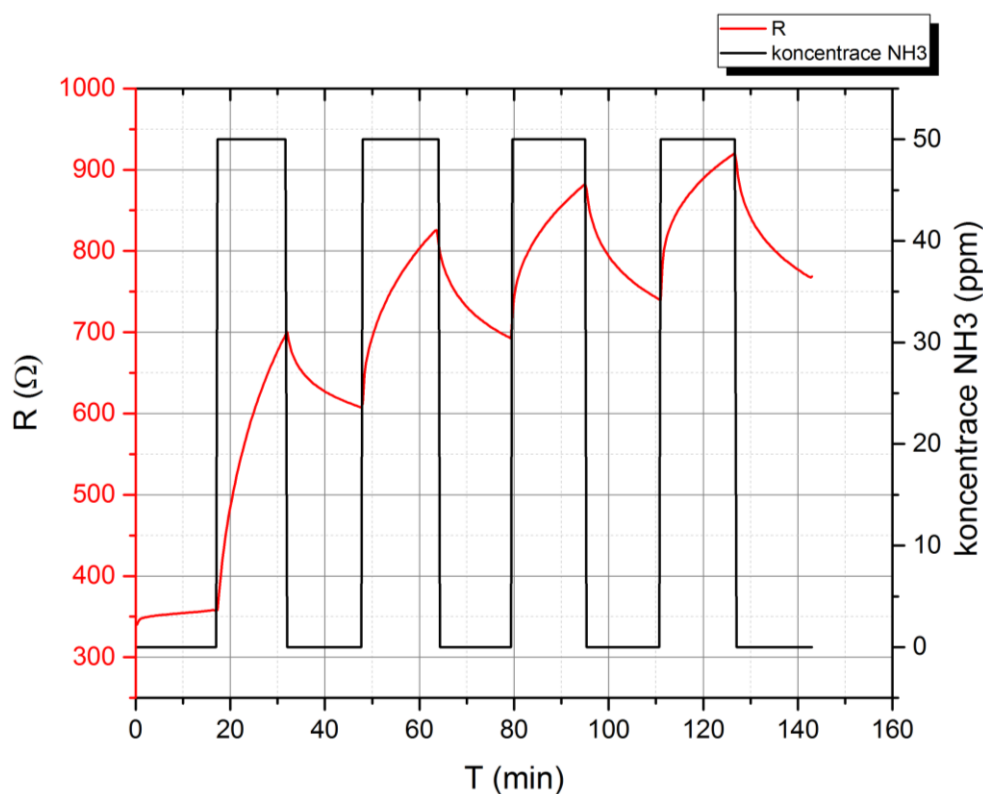
Detekce amoniaku čistými nanotubicemi bez defektů a funkčních skupin není téměř možná. Interakce mezi molekulou NH₃ a povrchem je velice slabá. Mnohem snáze se molekuly amoniaku váží v místě strukturálních defektů na povrchu CNT. To se děje pouze v inertní atmosféře, protože v běžné atmosféře se na tyto defekty okamžitě naváže kyslík, na který se však molekuly NH₃ váží také snáze než na stěnu CNT. Adsorpční energie amoniaku je od 12 do 17 kJ·mol⁻¹, záleží na natočení molekuly nad povrchem CNT. Výskyt molekul kyslíku na povrchu trubice vázaných v místě defektů (popřípadě konce funkčních skupin) vede ke zvýšení

adsorpční energie na 40 kJ/mol. Podle teorie chemických vazeb a tohoto zjištění se tedy mezi NH_3 a O_2 formuje vodíková vazba. Toho lze s výhodou využít právě při detekci tohoto analytu. [48].

Na základě výše popsaných poznatků se jeví jako nejvhodnější použití materiálů s postranními funkčními skupinami. Zvoleny byly dva typy uhlíkových nanotrubic (vícestěnné a jedностěnné) se sulfonovými skupinami. Důvod upřednostnění sulfonových skupin před karboxylovými je ten, že SO_3H skupiny obsahují o jednu molekulu kyslíku více, což je další potenciální místo pro navázání amoniaku. Tento fakt by mohl vést ke zvýšení přenosu náboje a tím i zlepšení výsledné citlivosti materiálu vůči amoniaku. Výsledné odezvy těchto materiálů na koncentraci amoniaku 50 ppm jsou zobrazeny na obr. 6.4. a 6.5. Koncentrace 50 ppm odpovídá nejvyšší přípustné koncentraci v pracovním prostředí, označované také jako NPK-K. Taková koncentrace par a plynů se považuje za maximální přípustnou hodnotu, která ještě nepoškozuje zdravotní stav osob jim vystavených, zároveň však nesmí být překročena. Podmínky měření uvnitř měřicí komůrky odpovídaly běžným laboratorním podmínkám, to znamená, že teplota uvnitř byla 22 °C, relativní vlhkost 40 % a průtok plynu 1 l/min. Toto nastavení simuluje běžné prostředí, ve kterém by mohly být tyto senzory potenciálně použity, a bylo dodrženo při všech měřeních.



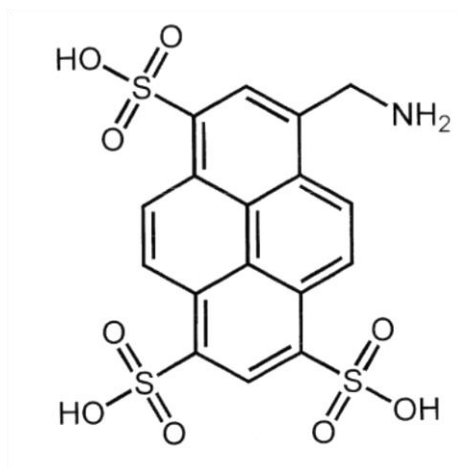
Obr. 6.4 Odezva MWCNT/SO₃H vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.



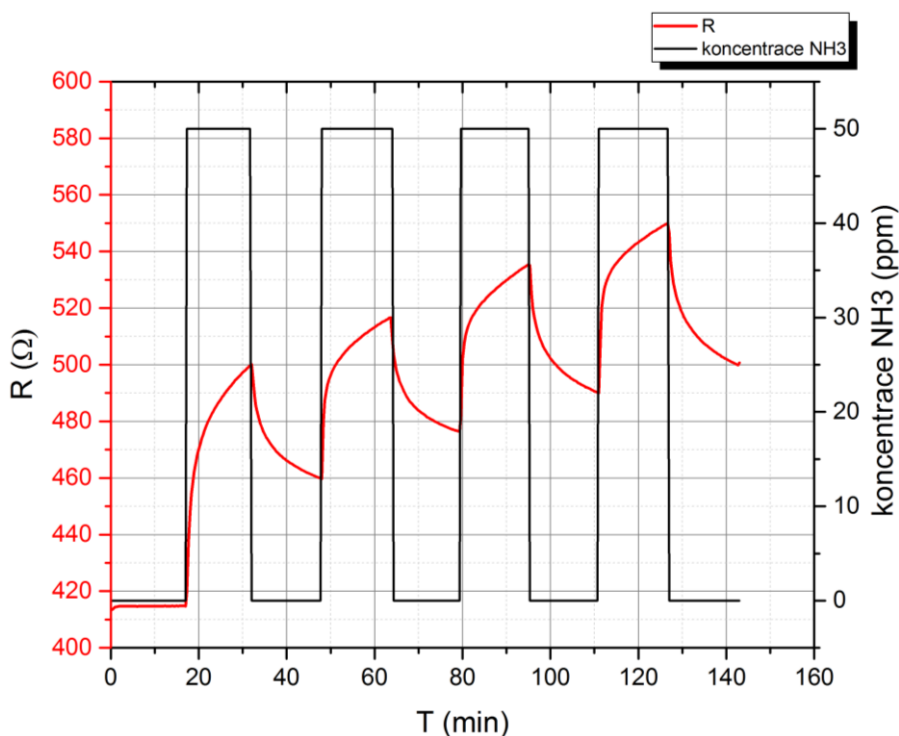
Obr. 6.5 Odezva SWCNT/SO₃H vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.

Z výše uvedených grafů lze vyvodit několik závěrů. Oba typy uhlíkových nanotrubic reagují na přítomnost amoniaku i při relativně malé koncentraci. Jednotěnné nanotrubice vykazují vyšší citlivost na výskyt NH₃, což může být částečně dáno tím, že se v síti SWCNT vyskytují i polovodivé SWCNT. Oproti tomu víceštěnné nanotrubice mají větší tendenci se ustálit na konstantní hodnotě v kratším čase, to ukazuje na lepší dynamiku senzoru. Nicméně nedostatečná desorpce amoniaku při běžné pokojové teplotě je zřejmá u obou typů trubic, což lze při pokojové teplotě předpokládat. Důvodem může být nedostatečná energie při desorpci, která by svojí hodnotou převyšovala vazebnou energii molekul amoniaku a tím eliminovala vazbu mezi molekulou NH₃ a kyslíkem (s ohledem na výše uvedenou teorii). Podrobnější pojednání o desorpci plynů z aktivních vrstev bude diskutováno v pozdější kapitole. Důsledkem nedostatečně rychlé desorpce je postupný nárůst impedance při každém následujícím vystavení senzoru analytu. Na základě těchto poznatků a dalších několika experimentů byly otestovány komerční uhlíkové nanotrubice od firmy Brewer Science (BS) s označením CNTRENE C 100 LM. Jedná se o kombinaci SWCNT (75 %) a DWCNT s MWCNT (25 %). Na povrchu nanotrubic je nekovalentně přes π-π vazby navázána molekula pyrenu funkcionalizovaná třemi SO₃H skupinami a jednou NH₂ aminoskupinou, viz obr 6.6. Tato modifikace zaručuje velmi dlouhou stabilitu vodní disperze, a to více než jeden rok. Kombinace jednotěnných a

vícetěnných nanotrubic vykazuje relativně dobrou citlivost vůči amoniaku a zároveň lepší dynamické vlastnosti oproti samotným SWCNT, viz obr. 6.7.



Obr. 6.6 Funkcionalizovaná molekula pyrenu [49].



Obr. 6.7 Odezva CNT-BS vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.

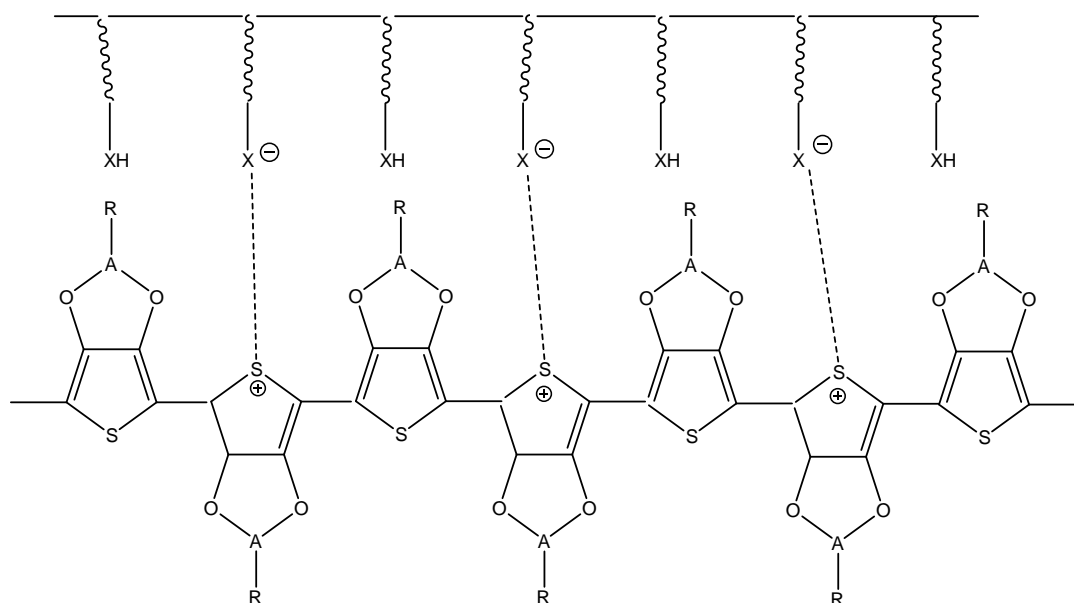
Tyto komerční nanotrubice se staly výchozím materiálem pro další modifikace vedoucí ke zlepšení důležitých vlastností senzoru.

6.3.1 Modifikace uhlíkových nanotrubic

Uhlíkové nanotrubice mohou být modifikovány jak organickými, tak i anorganickými materiály. Z důvodu jednodušší přípravy a implementace organických materiálů do struktury

CNT se tato cesta jeví jako jednodušší. Existují dva typy funkcionalizace, a to nekovalentní a kovalentní (viz kapitola 6.2). Cílem modifikace CNT-BS bylo zvýšení počtu kyslíkových molekul vyčnívajících ze struktury CNT a zároveň zachování, popřípadě zlepšení původní vlastnosti těchto nanotrubic. V rámci nekovalentní funkcionalizace se testovalo několik typů ftalocyaninů s funkčními COOH a SO₃H postranními skupinami. Tyto organické komplexy se váží přes π - π vazby na stěnu nanotrubic. Výsledek modifikace tohoto typu nepřinesl příliš uspokojivé výsledky. Vlastnosti modifikovaných CNT-BS se nijak výrazněji nezlepšily. Hlavním důvodem je zřejmě to, že na povrchu těchto CNT už není příliš místa pro tento typ funkcionalizace. Nanotrubičky CNT-BS jsou již nekovalentně funkcionalizovány pyrenem. Navíc má molekula ftalocyaninu větší velikost než molekula pyrenu. Právě z těchto důvodů se dá předpokládat, že ftalocyanin bude pokrývat jen velmi malou část stěn CNT, zbytek bude pouze dispergován v nosném médiu společně s nanotrubicemi. Takže tento proces navíc vede k nežádoucí kontaminaci CNT disperze samotným ftalocyaninem.

Z výše popsaných důvodů se přešlo ke kovalentní funkcionalizaci organickým vodivým polymerem. CNT-BS byly modifikovány PEDOTem poly(3,4-ethylenedioxythiopene) ve spolupráci s centrem organické chemie v Rybitví (COC). Tyto nanotrubičky lze s výhodou využít jako nosiče pro oxidační polymeraci 3,4-alkylendioxothiofenu a takto připravený hybridní materiál lze efektivně použít jako senzorickou vrstvu pro identifikaci a měření koncentrace amoniaku. Základní podmínkou je, aby byl povrch těchto materiálů funkčně upraven tak, že obsahuje volné COOH nebo SO₃H skupiny, které při následné oxidační polymeraci 3,4-alkylendioxothiofenu mají funkci tzv. dopantů. Uhlíkové nanostruktury modifikované výše popsaným způsobem pak vytváří se vzniklým poly(3,4-alkylendioxothiofenem) iontový pár, který je vysoce stabilní (viz obr 6.8.).



Obr. 6.8 Struktura iontového páru mezi modifikovanými uhlíkovými nanostrukturami, kde X je $-SO_3$, A je $-(CH_2)_n$, přičemž n je 1 až 3, R je H nebo alkyl $C1$ až $C15$ nebo n -hydroxyalkyl $C1$ až $C10$ a jejich ethery nebo estery [50].

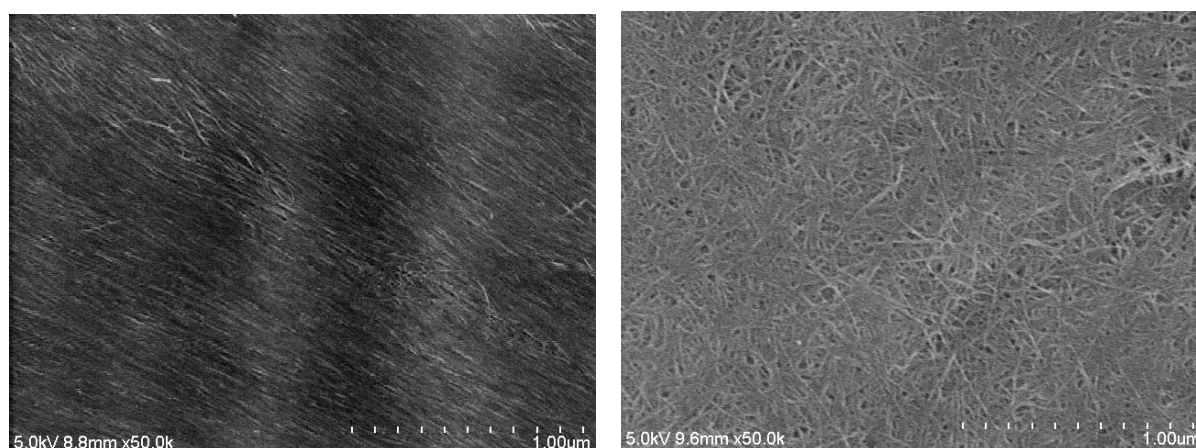
Postup polymerace 3,4-alkyldioxythiofenu spočívá v oxidačním působení chloridu železitého nebo směsi chloridu železitého a persíranu amonného, sodného nebo draselného na uhlíkové nanotrubičky s příslušným 3,4-alkyldioxythiofenem ve vodném prostředí. Po ukončení polymerace je možno takto upravenou uhlíkovou nanoformu izolovat pomocí filtrace nebo odstředění, vymýt zbytky oxidačních činidel a organických nečistot a následně dispergovat na příslušnou aplikační formu. Uhlíkové nanotrubičky od firmy Brewer Science byly zpracovány následujícím způsobem – 100 mg CNT-BS bylo smícháno se směsí obsahující 4 ml demi vody, 32 mg 3,4-ethylenedioxythiofenu, 60 mg persíranu amonného a 0,5 mg kyseliny chlorovodíkové. Směs byla míchána 20 h, poté byly modifikované uhlíkové nanotrubičky izolovány filtrační metodou a promyty demineralizovanou vodou. Výsledný produkt byl dále dispergován ve vodě pomocí ultrazvuku a disperze byla použita pro přípravu aplikační formy [50].

CNT (BS)/PEDOT se ukázal jako velice vhodný materiál pro detekci amoniaku. Uhlíkové nanotrubičky obsahují jen minimální množství defektů, což má za následek vysokou vodivost a rychlý přenos náboje vedoucí ke zlepšení dynamických vlastností senzoru. Všechny provedené modifikace je dosaženo výskytu velkého množství atomů kyslíku, na které se molekula NH_3 snadno váže přes vodíkové můstky, což zvyšuje citlivost vůči danému analytu. Navíc podle výše uvedené hodnoty vazebné energie se jedná o fyzisorpci. To znamená, že k desorpci plynu není zapotřebí příliš velká energie a část molekul se desorbují samovolně už při pokojové teplotě.

6.3.2 Charakterizace materiálu

Níže uvedené materiály byly charakterizovány v rámci spolupráce na projektu UNAS v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, který disponuje potřebným laboratorním vybavením k těmto účelům.

Ke zjištění faktu, zda byly uhlíkové nanotrubic úspěšně modifikovány PEDOTem, byly vzorky podrobeny třem laboratorním metodám charakterizace. Konkrétně optické kontrole provedené skenovacím elektronovým mikroskopem, termické analýze vzorku a Ramanově spektroskopii. Právě kombinací těchto výše uvedených metod lze určit, zda výsledný materiál obsahuje polymerní PEDOT vázaný chemickou vazbou na CNT nebo se jedná pouze o volnou složku ve směsi CNT/PEDOT. Struktura čistých CNT – (BS) je znázorněna na obr. č. 6.9 a), ze kterého je patrné velmi pravidelné uspořádání těchto nanotubic a také jejich vysoká čistota. Oproti tomu obr. 6.9 b) zobrazuje strukturu CNT (BS) modifikovanou PEDOTem. Z těchto obrázků je zřejmé, že morfologie obou materiálů se liší. To znamená, že PEDOT je součástí struktury uhlíkových nanotubic, ale není možné takto určit, zda je mezi nimi vytvořena vazba.

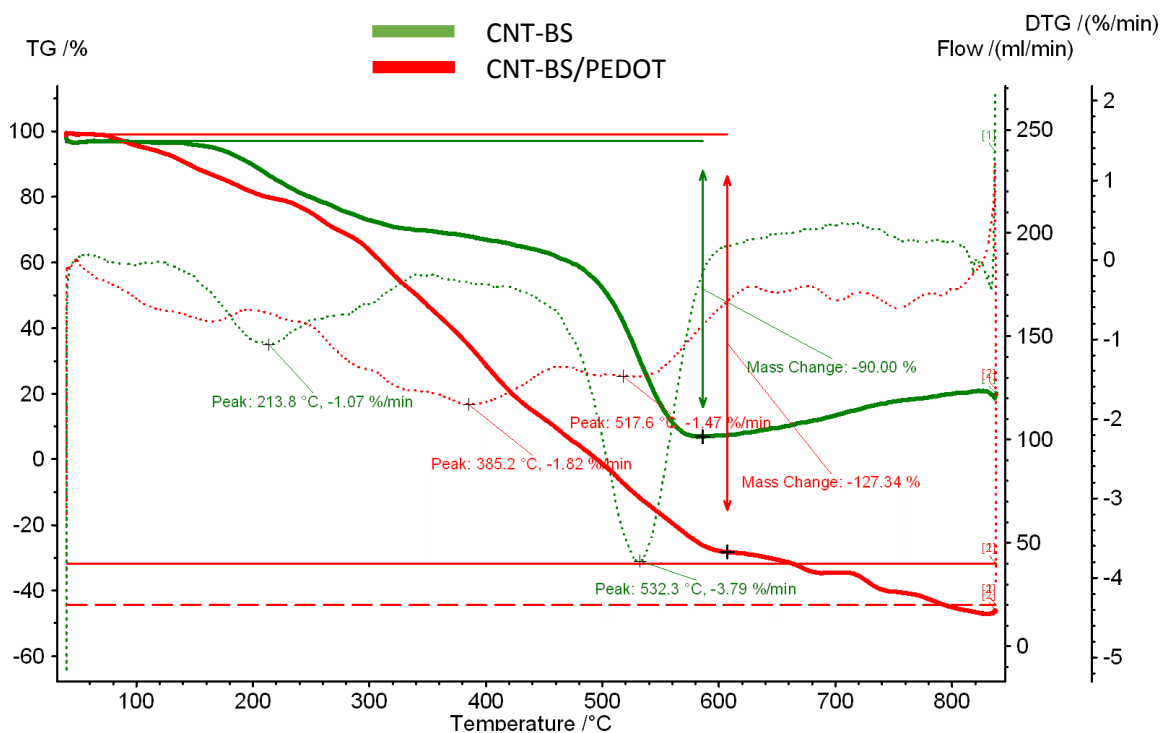


Obr. 6.9 a) Struktura CNT (BS); b) struktura CNT (BS) modifikovaných PEDOTem.

Oba vzorky (CNT (BS) a CNT (BS)/PEDOT) byly podrobeny termogravimetrické analýze. Termogravimetrie je jedna ze základních metod termických analýz, která studuje hmotnostní změny vzorku v závislosti na teplotě, tedy do jakých teplot je daný vzorek stabilní. Pokud se jedná o vzorek vyrobený z více druhů materiálů, můžeme získat i informace, při jakých teplotách se jednotlivé materiály odštěpují od vzorku a tepelně degradují. Základním vyhodnocením této metody je termogravimetrická křivka, která uvádí závislost hmotnostního úbytku vzorku na teplotě. V některých případech, v nichž nejsou hmotnostní změny příliš zřejmé, nebo v případě plynulého úbytku hmotnosti, se toto vyhodnocení doplňuje o derivační

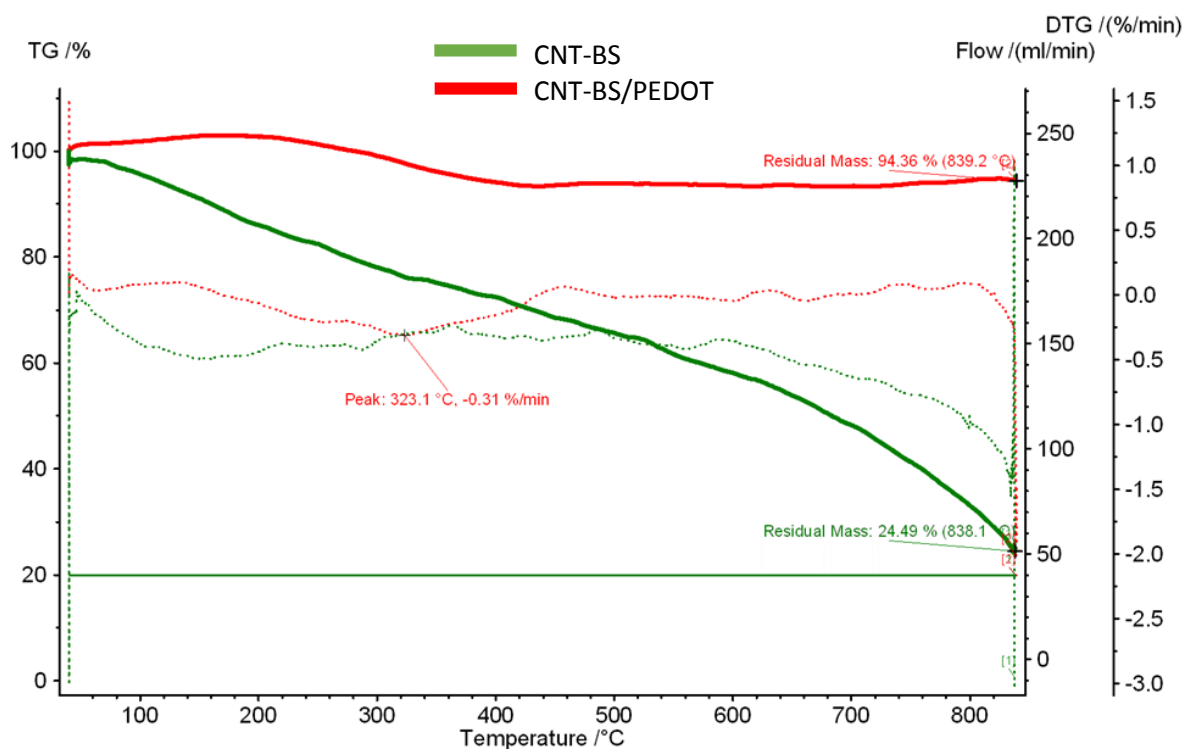
termogravimetrické vyhodnocení. Tato křivka uvádí rychlost hmotnostní změny opět v závislosti na teplotě a je velice vhodná k odlišování po sobě jdoucích efektů a určení počátků a konců jednotlivých dějů [51].

Oba materiály byly testovány v běžné a inertní atmosféře. Výsledky termogravimetrické analýzy jsou znázorněny na obr. 6.10 a 6.11. Z grafu č. 6.10 je patrné, že modifikací uhlíkových nanotrubic PEDOTem se snižuje tepelná stabilita výsledného materiálu. Z průběhu křivky čistých CNT (BS) lze soudit, že při teplotě 214 °C dochází k odštěpení molekul pyrenu. Samotné nanotrubičky začínají pak tepelně degradovat až v důsledku působení teplot kolem 530 °C. CNT (BS)/PEDOT tepelně degraduje postupně. Nejvyšší nárůst rychlosti změny hmotnosti nastává při teplotě 385 °C. Z tohoto i z procentního poklesu hmotnosti lze usuzovat, že při této teplotě degradují nejen postranní funkční skupiny, ale i samotné uhlíkové nanotrubičky.



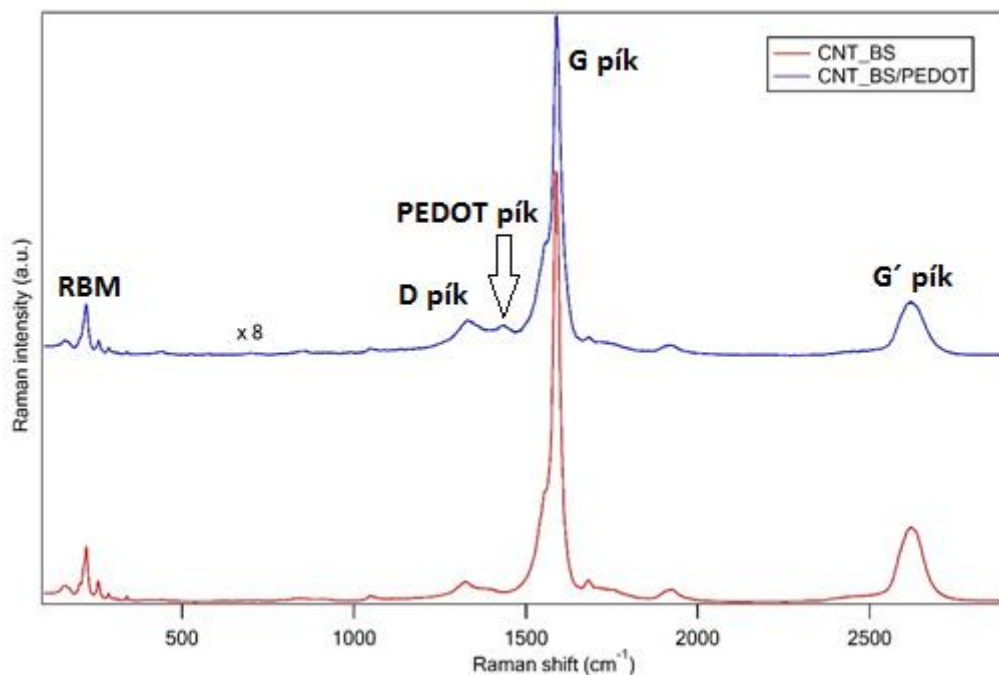
Obr. 6.10 Termogravimetrická analýza vzorků CNT (BS) a CNT (BS)/PEDOT v běžné atmosféře.

V inertní atmosféře se však oba materiály chovají jinak. V případě materiálu CNT (BS)/PEDOT (obr č. 6.11) je zřejmý pouze jediný hmotnostní úbytek, který nastane při teplotě 323 °C. Jedná se o odštěpení a shoření PEDOTových řetězců. Zbytek materiálu je teplotně stabilní až do teplot nad 800 °C (při vyšších teplotách měření neprobíhalo). Dále lze také z této analýzy určit přibližné množství PEDOTu, který byl původně na CNT navázán. CNT (BS)/PEDOT tedy obsahuje přibližně 5 hmotnostních % PEDOTu. Z téhož grafu je také zřejmé, že CNT (BS) postupně tepelně degradují bez větších skokových úbytků hmotnosti.



Obr. 6.11 Termogravimetrická analýza vzorků CNT (BS) a CNT (BS)/PEDOT v inertní atmosféře.

Ramanova spektroskopie byla použita k ověření vzniku vazby mezi PEDOTem a funkčními skupinami na molekule pyrenu (nekovalentně vázanou na nanotrubicce). Podstatou této metody je nepružný rozptyl monochromatického světla při interakci s molekulou zkoumaného materiálu. Většina fotonů bývá rozptýlena elasticky, to znamená, že jejich frekvence zůstává po rozptylu stejná jako před rozptylem. Malá část fotonů je však rozptýlena nepružně. Nepružný rozptyl znamená, že fotony předávají část své energie vibračním a rotačním stavům atomů a molekul, čímž se změní jejich výsledná frekvence. Tento jev se nazývá Ramanův efekt. Rozdíl energií před interakcí monochromatického světla s molekulou a po ní je roven energii vibračního stavu dané molekuly. Frekvence vibračních módů závisí na základních parametrech popisujících molekulovou strukturu, tedy na hmotnostech atomů v dané molekule a na síle vazeb mezi nimi [52]. Naměřená Ramanova spektra lze porovnávat s databázemi spekter čistých i různě modifikovaných materiálů, které má každý takový přístroj k dispozici. Z těchto spekter tak můžeme získat kompletní informace o zkoumaném materiálu. Ramanova spektra obou testovaných materiálů jsou znázorněna na obr. 6.12.

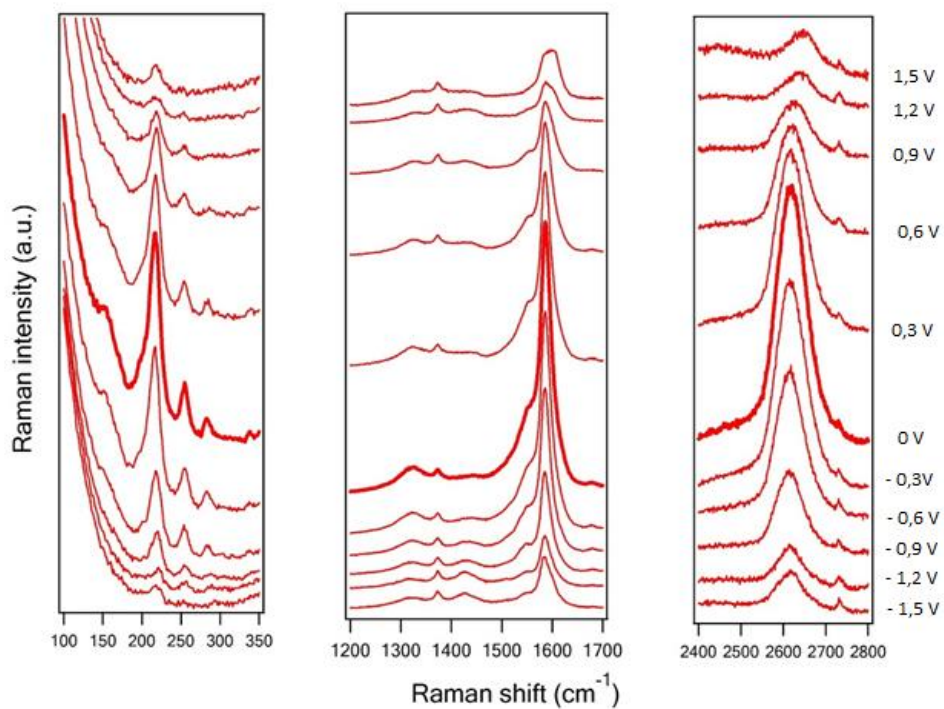


Obr. 6.12 Ramanova spektra materiálů CNT (BS) a CNT (BS)/PEDOT.

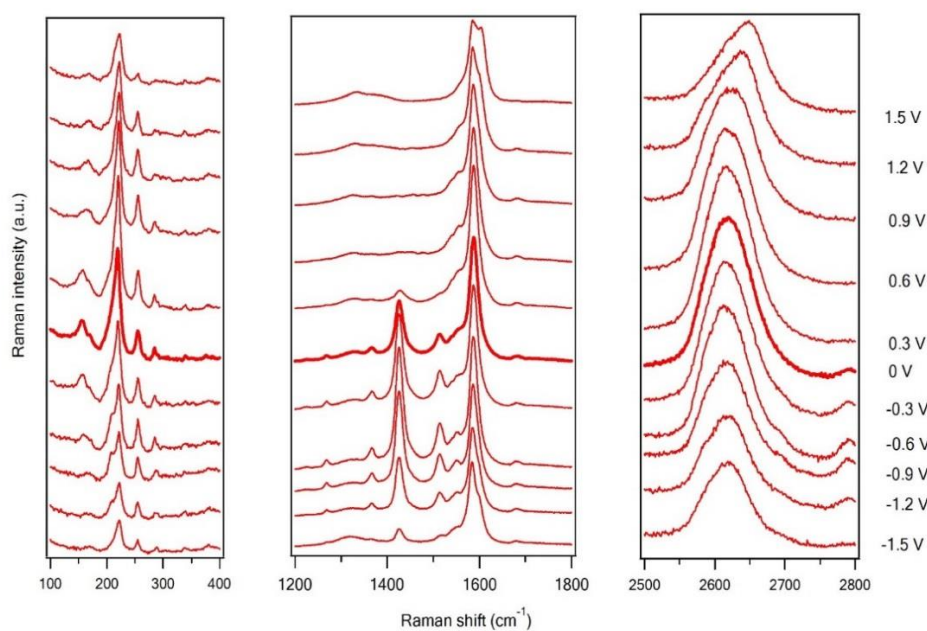
Popis jednotlivých píků v Ramanově spektru

- RBM – Radial breathing mode – neboli režim radiální roztažnosti. Tyto píky se vyskytují v rozmezí vlnočtu $100\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ a odpovídají radiální roztažnosti uhlíkových nanotrubic. Z polohy těchto píků lze také odvodit průměr nanotrubic ve sledovaném vzorku.
- D pík – disorder peak, tento pík je přítomen ve spektrech všech materiálů na bázi uhlíku, pochází ze strukturálních defektů těchto materiálů a vyskytuje se kolem vlnočtu 1360 cm^{-1} . Poměr píků G/D podává informaci o strukturální kvalitě uhlíkových nanotrubic. D pík může podávat velice důležité informace v případě funkcionalizovaných nanotrubic, protože právě postranní skupiny se váží na defekty ve struktuře CNT.
- G pík – graphite peak, tento pík se opět vyskytuje ve všech materiálech na bázi uhlíku. Odpovídá rovinným vibracím uhlíkových atomů na vlnočtu okolo 1580 cm^{-1} . V případě uhlíkových nanotrubic může obsahovat několik špiček, konkrétně tehdy, jedná-li se o vícestěnné uhlíkové nanotrubice. Z této rozštěpenosti lze také odhadnout průměr CNT, i když s menší přesností, než je tomu v případě RBM.
- G' pík – tento název je velice zavádějící, protože nesouvisí s G píkem, nýbrž s D píkem. Jedná se v podstatě o vyšší harmonickou od D píku a má obdobný význam, ale jelikož bývá hned po G píku nejvýraznější, označuje se G'.

- PEDOT pík – je zřejmé, že se vyskytuje pouze na modré křivce, jelikož se jedná o spektrum CNT (BS)/PEDOT a tím dokazuje přítomnost PEDOTu ve struktuře CNT. Vlnočet PEDOTu se nachází mezi G píkem a D píkem kolem vlnočtu 1450 cm^{-1} .



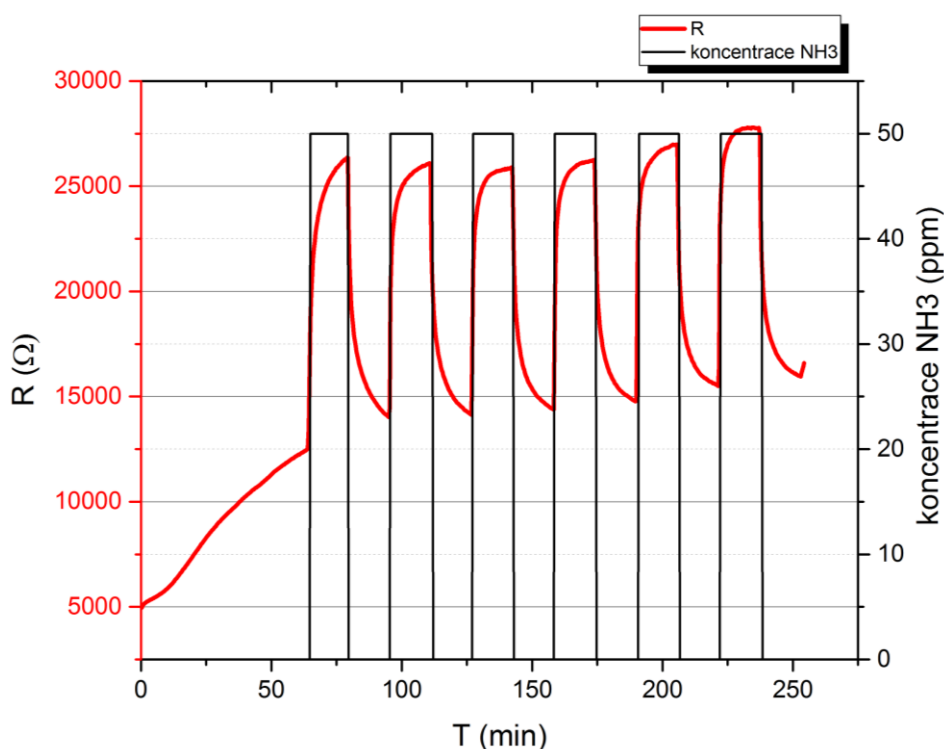
Obr. 6.13 Detail výrazných píků CNT (BS) při vkládání různých potenciálů.



Obr. 6.14 Detail výrazných píků CNT (BS)/PEDOT při vkládání různých potenciálů.

Na obrázcích 6.13 a 6.14 jsou vidět průběhy vyhasínání intenzit jednotlivých píků při změně vkládaného potenciálu. Co se týče charakterizace materiálu, největší význam má změna intenzity PEDOT píku ($\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$, obr. 6.7) při vkládání záporného potenciálu. Tato viditelná změna intenzit dokazuje přenos náboje mezi PEDOTem a uhlíkovými nanotrubicemi, což znamená, že PEDOT je úspěšně navázán na CNT.

Oproti výše uvedeným výsledkům nefunkcionalizovaných materiálů má tento velmi vysokou citlivost, což dokazuje přibližně dvojnásobný nárůst impedance při vystavení senzoru amoniaku (obr. 6.15). Dále se významně zlepšily dynamické vlastnosti tohoto senzoru, neboť dochází k velmi rychlé samovolné desorpci. V důsledku této desorpce se impedance téměř vždy navrátí ke stejné hodnotě a tím je z velké části eliminován trend narůstající impedance v jednotlivých cyklech měření. Materiál CNT (BS)/PEDOT vykazoval ze všech testovaných materiálů nejlepší odezvu při detekci amoniaku a lze konstatovat, že modifikací uhlíkových nanotrubic PEDOTem se významně zlepšily některé vlastnosti výsledné citlivé vrstvy při detekci amoniaku.



Obr. 6.15 Odezva CNT-BS/PEDOT vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.

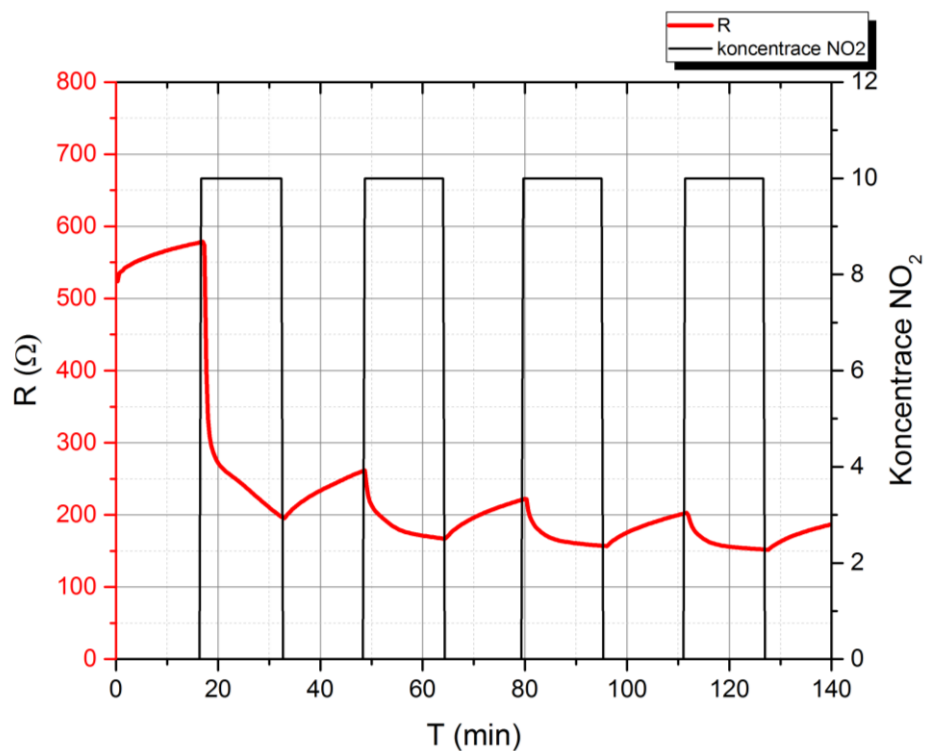
6.4 Materiál pro detekci oxidu dusičitého NO_2

Oxid dusičitý, na rozdíl od amoniaku, interaguje i s čistými nanotrubicemi, což znamená, že se dokáže vázat na stěny jednotlivých CNT [53]. Odezva takových senzorů není

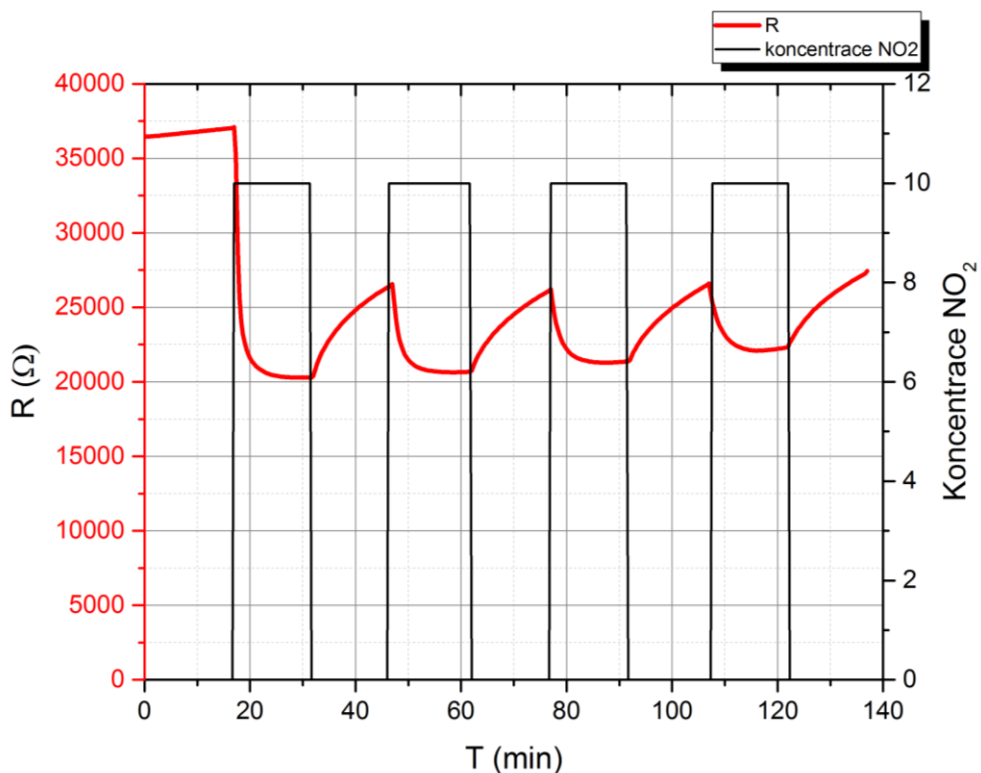
však příliš výrazná. Opět je zde snaha zlepšit tyto vlastnosti, a to buď zvýšením operační teploty [54], UV ozářením senzoru, nebo právě funkcionalizací uhlíkových nanotrubic.

NO₂ se chová jako elektronový akceptor a při interakci s nanotrubicemi jim odnímá elektrony z „π mračna“ vytvořeného spojením π orbitalů po celém povrchu CNT. V uhlíkových nanotrubicích jsou majoritními nosiči náboje díry a se snížením počtu elektronů ve struktuře dojde ke zvýšení vodivosti / poklesu odporu. NO₂ má dále významný efekt na elektrickou strukturu polovodivých SWCNT. V případě, že se NO₂ naváže na polovodivé nanotrubice, jejich zakázaný pás se významně zmenší a z polovodivých nanotrubic se poté stanou vodivé. NO₂ disponuje nepárovými elektrony, které jak se zdá, se aktivně účastní na hybridizaci blízko uhlíkových atomů v místě, kde jsou navázány. Oproti tomu NH₃ nemá nepárové elektrony. Párové elektrony NH₃ neinteragují s uhlíkovými atomy v nanotrubicích. Proto se elektronická struktura polovodivých SWCNT významně změní pouze při výskytu plynu NO₂, čímž může být vysvětlována právě jejich vysoká citlivost (velký pokles odporu) při detekci tohoto plynu. [44]. Vzdálenost fyzisorpčně navázané molekuly NO₂ od povrchu nanotrubice je přibližně 2,2 Å, zatímco u molekuly NH₃ je to asi 3 Å. To znamená, že molekula NO₂ má větší vazební energii. Přenos náboje mezi molekulou NO₂ a CNT je dvakrát větší (~ -0.10 elektron/molekula) než u NH₃ (~ 0.04 elektron/molekula), což má dále za následek rychlejší změnu impedance a tím zároveň kratší dobu odezvy senzoru vůči tomuto plynu [44].

Provedené experimenty ukázaly, že funkcionalizované nanotrubice vykazují lepší detekční vlastnosti než čisté CNT. Z toho důvodu byly dále testovány pouze nanotrubice s funkčními postranními skupinami (COOH, SO₃H). Výsledné odezvy těchto materiálů na koncentraci oxidu dusičitého 10 ppm jsou znázorněny na obr. 6.16. a 6.17. Koncentrace 10 ppm odpovídá nejvyšší přípustné koncentraci v pracovním prostředí, označované též jako NPK-K. Tato koncentrace par a plynů se považuje za maximální přípustnou hodnotu, která ještě nepoškozuje zdravotní stav osob jim vystavených, zároveň však nesmí být překročena. Podmínky měření uvnitř měřicí komůrky odpovídaly běžným laboratorním podmínkám, teplota uvnitř tedy byla 22 °C, relativní vlhkost 40 % a průtok plynu 1 l/min. Takové nastavení simuluje běžné prostředí, ve kterém by mohly být tyto senzory potencionálně použity, a bylo dodrženo při všech měřeních.



Obr. 6.16 Odezva SWCNT/SO₃H vůči oxidu dusičitému, koncentrace 10 ppm.



Obr. 6.17 Odezva MWCNT/COOH vůči oxidu dusičitému, koncentrace 10 ppm.

Z výše uvedených grafů je patrná vysoká citlivost obou typů nanotrubic vůči NO₂. Citlivost MWCNT je menší, než je tomu v případě SWCNT, což je na druhou stranu

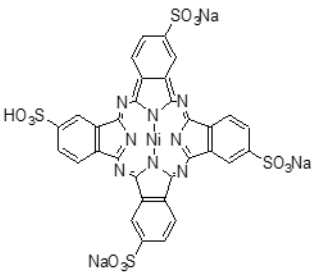
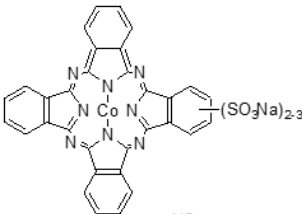
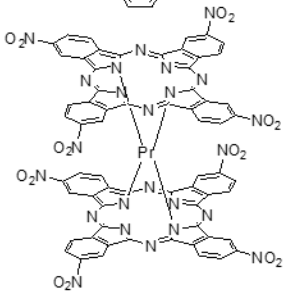
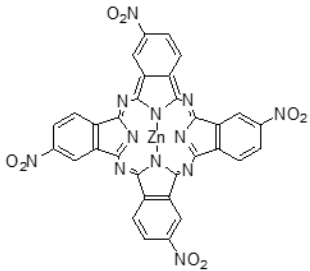
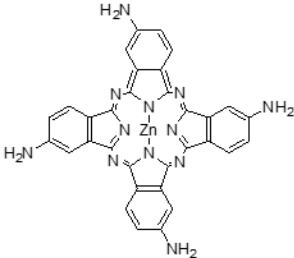
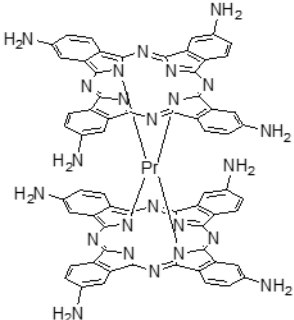
vykompenzováno jejich poměrně rychlým ustálením impedance na konstantní hodnotě. Samovolná desorpce plynu je u obou typů CNT nedostačující, ale přesto zdá se být lepší u nanotrubic typu MWCNT, přestože celá křivka má lehce narůstající trend.

6.4.1 Modifikace uhlíkových nanotrubic ftalocyaninem

Na základě provedených experimentů byly pro detekci oxidu dusičitého vybrány jako výchozí materiál komerční vícestěnné uhlíkové nanotrubice s funkcionalizovanou karboxylovou skupinou (MWCNT-COOH) od firmy Graphenea s označením KNT MCH2. Čistota těchto nanotrubic se pohybuje nad 95 %. V tomto případě kovalentní modifikace PEDOTem nevykazovala žádné významnější změny, proto se přešlo k nekovalentní modifikaci. Základem pro zlepšení jakýchkoli vlastností je opět zvýšení počtu míst, kde se může NO_2 oxidovat. Vhodnými kandidáty pro to jsou metaloftalocyaniny. Jedná se o organické molekuly s centrálním atomem kovu a možností funkcionalizace širokou škálou postranních skupin. Každá základní molekula tohoto materiálu disponuje konjugovaným systémem tvořeným π orbitaly, skrze který lze transportovat náboj a zároveň slouží jako místa pro interakci s oxidem dusičitým, kde dochází ke vzniku takzvaného komplexu s přenosem náboje (KPN). Tento komplex je obecně tvořen elektronovým akceptorem a elektronovým donorem, mezi kterými se přenáší elektrický náboj směrem od donoru do akceptoru. Vazba vytvořená mezi těmito dvěma molekulami má povahu elektrostatických van der Waalsových interakcí, NO_2 se tedy váže na povrchu ftalocyaninu fyzisorpčně [55, 56]. V roli akceptoru je v tomto případě oxid dusičitý a v roli donoru právě ftalocyanin. Odebíráním elektronu ze struktury Ftc dochází ke zvýšení jeho vodivosti, protože disponuje stejně jako uhlíkové nanotrubice vodivostí typu „P“.

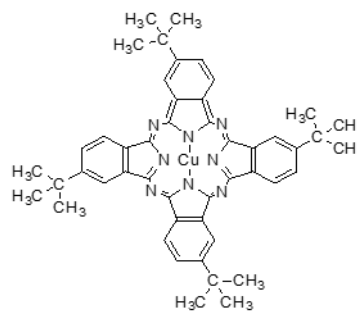
Další vlastností ftalocyaninu je tepelná a chemická stabilita. Obojí souvisí se základní stavbou skeletu, který tvoří vysoce stabilní molekuly benzenu a pyrolu. Chemická stabilita je obzvláště důležitá, protože během přípravy a dispergace dochází k vystavení těchto molekul různým rozpouštědlům. Seznam testovaných metaloftalocyaninů sestavených na základě literární rešerše a syntetizovaných v COC Rybitví shrnuje tabulka č. 6.1.

Tabulka 6.1 Seznam testovaných ftalocyaninů.

| Popis testovaného ftalocyaninu | Chemická struktura |
|---|--|
| <p>NiFtc(SO₃Na)₄ Tetrasulfonovaný ftalocyanin niklu – tetrasodná sůl</p> |  |
| <p>CoFtc(SO₃Na)₂₋₃ Směs disulfo- a trisulfonovaného ftalocyaninu kobaltu ve formě sodné soli</p> |  |
| <p>Pr[Ftc(NO₂)₄]₂ Bis[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetranitro]ftalocyanin praseodymu</p> |  |
| <p>ZnFtc(NO₂)₄ 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetranitrozinečnatý ftalocyanin</p> |  |
| <p>ZnFtc(NH₂)₄ 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetraaminozinečnatý ftalocyanin</p> |  |
| <p>Pr[Ftc(NH₂)₄]₂ Bis[(2(3),9(10),16(17),23(24)-tetraamino]ftalocyanin praseodymu</p> |  |

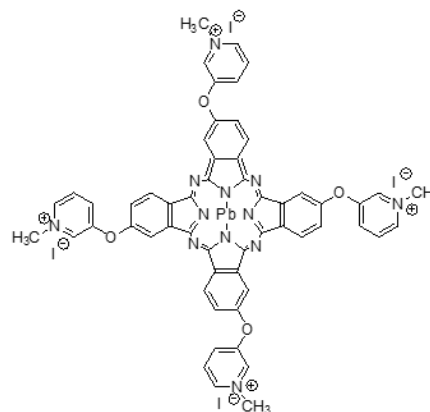
CuFtc(*t*-Bu)₄

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(*t*-butyl)ftalocyanin mědi



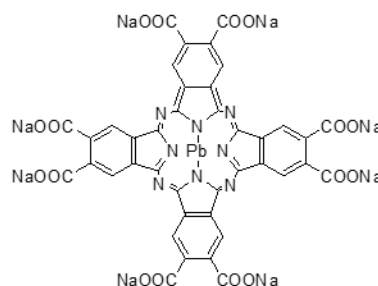
PbFtc(*O*-Mepy⁺)₄I₄

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(N-methylpyridinium-3-oxy)ftalocyanin olova – tetrajodid



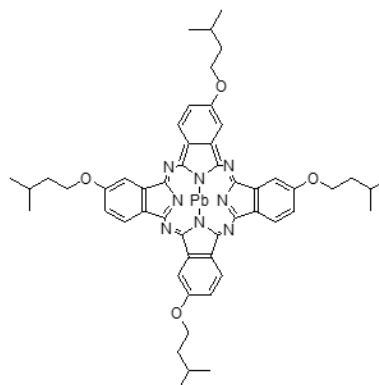
PbFtc(COONa)₈

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakarboxyftalocyanin olova – oktasodná sůl



PbFtc(*O*-*i*Am)₄

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(isopentyloxy)ftalocyanin olova



| Testovaný materiál | Citlivost | Ustálení | Desorpce | Trend v průběhu křivky |
|--|--------------|--------------|--------------|------------------------|
| MWCNT - COOH/ NiFtc (SO ₃ Na) ₄ | Dobrá | ucházející | Špatná | Klesající |
| MWCNT - COOH /CoFtc (SO ₃ Na) ₂₋₃ | Ucházející | Dobré | Ucházející | Klesající |
| MWCNT - NH ₂ /Pr[Ftc (NO ₂) ₄] ₂ | Ucházející | Špatné | Špatná | Klesající |
| MWCNT - NH ₂ /ZnFtc (NO ₂) ₄ | Ucházející | Dobré | Ucházející | Stabilní |
| MWCNT - NH ₂ /ZnFtc (NH ₂) ₄ | Dobrá | Ucházející | Špatná | Vzrůstající |
| MWCNT - NH ₂ /Pr[Ftc (NH ₂) ₄] ₂ | Dobrá | Ucházející | Špatná | Stabilní |
| MWCNT - COOH/PbFtc (O-iAm)₄ | Dobrá | Dobrá | Dobrá | Stabilní |
| MWCNT - COOH/CuFtc (t-Bu) ₄ | Dobrá | Ucházející | Špatná | Klesající |

- Citlivost: změna impedance při vystavení senzoru plynu
- Ustálení: ustálení na určité úrovni impedance při vystavení plynu
- Desorpce: samovolná desorpce (návrat na původní hodnotu impedance)
- Trend v průběhu křivky: postupný trend křivky při měření více cyklů

Nejlepší odezvy ze všech testovaných ftalocyaninů vykazoval ftalocyanin s centrálním atomem olova, který se nechal syntetizovat ve třech verzích, tedy s třemi různými postranními skupinami, konkrétně s karboxylovými skupinami, kde byl vodík nahrazen sodíkem, tert-butylóvými postranními skupinami a metyl-pyridinium-jodidovými postranními skupinami, přičemž nejlepší odezva byla naměřena u PbFtc(COONa)₈. Tento materiál byl následně použit pro modifikaci uhlíkových nanotrubic. Vazby, kterými se váže ftalocyanin na povrch nanotrubic, se nazývají π-π vazby a jedná se v podstatě o van der Waalsovy interakce typické mezi aromatickými sloučeninami. K vytvoření této vazby je také nezbytné, aby jedna ze složek disponovala elektronakceptorovou skupinou, která svým působením sníží hustotu elektronů uvnitř „π mračna“ zformovaného π orbitaly a tím sníží odpudivé síly mezi nanotrubicemi a ftalocyaninem [57]. V tomto případě tvoří elektronakceptorovou skupinu právě karboxylové skupiny vázané na defektech a koncích MWCNT. Elektrické vlastnosti ftalocyaninů závisí především na postranních funkčních skupinách a také na centrálním kovovém atomu. Nicméně ať už je konfigurace ftalocyaninů jakákoli, svojí vodivostí dosahují úrovně polovodičů. Oproti tomu uhlíkové nanotrubice vykazují velkou elektrickou vodivost. CNT disponují obrovským povrchem, tedy velkým prostorem pro navázání ftalocyaninů, čímž se značně zvýší počet míst pro interakci s NO₂ a lze tím dosáhnout lepších vlastností výsledné sensorové vrstvy. Jinými slovy, ftalocyanin slouží jako adsorbent molekul plynu a pokrývá téměř celý povrch CNT. Skrze vytvořený KPN dochází k přenosu náboje z molekuly NO₂ do ftalocyaninů a dále pak přes π-π vazbu na povrch uhlíkových nanotrubic, což vede k rychlému a významnému snížení odporu [57].

Příprava výše uvedeného materiálu je shrnuta v následujících krocích a postup znázorněn na obr. 6.19.

1. Benzen-1,2,4,5-tetrakarboxydiimid

50 g (0,23 mol) dianhydridu kyseliny pyromellitové (benzen-1,2,4,5-tetrakarboxylové) a 42 g (0,7 mol) močoviny bylo smícháno a umístěno do skleněné trubice. Trubice se směsí byla vložena do trubkové pece a zahřívána na 180 °C po dobu 2 hodin. Po ochlazení se obsah trubice řádně rozmíchal ve vodě a poté přefiltroval. Výsledný produkt byl dále několikrát promyt vodou, aby došlo k úplnému odstranění nerozpustných zbytků a nečistot.

2. Benzen-1,2,4,5-tetrakarboxamid

Veškerý produkt z předešlého reakčního stupně byl míchán 3 hodiny při teplotě 25 °C se 450 ml koncentrovaného vodného amoniaku. Jemná suspenze byla zfiltrována a promývána vodou do neutrální hodnoty pH. Následovalo sušení v teplovzdušné sušárně při 80 °C po dobu 16 hodin.

3. 1,2-dikyanbenzen-4,5-dikarboxamid

53,3 g (0,213 mol) produktu z předešlého reakčního stupně bylo suspendováno v 250 ml sušeného dimethylformamidu a při 20 °C a smícháno se 150 ml (2,068 mol) látky thionyl chlorid (teplota za mírného chlazení vystoupala na 30 °C). Aby došlo k úplnému rozmíchání, byla tato směs míchána po dobu 16 hodin a přelita do ledové lázně, do které bylo následně přidáno 50 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (35 %). Vyloučená látka poté prošla filtračním procesem. Produkt na filtru se promýval vodou, dokud nedosáhl neutrálního pH. Opět následovalo sušení při 80 °C.

4. Oktakarboxamid PbFTC

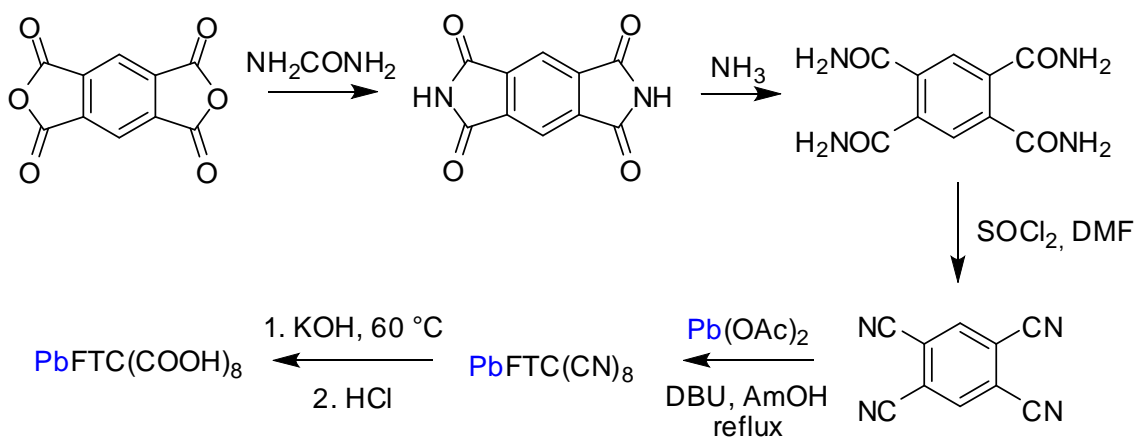
10,71 g (50 mmol) produktu z předešlého reakčního stupně, 3,73 ml (25 mmol) 1,8-diazabicyklo[5,4,0]-undec-7-énu (DBU) a 5,48 g (12,5 mmol) trihydrátu octanu olovnatého ve 150 ml pentan-1-olu bylo přivedeno k varu (135 °C) a Udržováno při této teplotě po dobu 2,5 hodiny. Po ochlazení následovala filtrace a promývání 2× 50 ml vody a 3× 50 ml acetonu. Na konci tohoto procesu bylo získáno 14,85 g surové látky, která však ještě obsahovala olovnatou sůl.

5. Hydrolýza

10,74 g (10,7 mmol) produktu z předešlého reakčního stupně bylo suspendováno v 500 ml vody obsahující 1,5 g (26,7 mmol) hydroxidu draselného. Po 1 hodině míchání při 25 °C bylo přidáno 80 ml 1M HCl a zfiltrováno, dále promýváno vodou do neutrálního pH. Na závěr se produkt promyl v 2× 100 ml metanolu a 100 ml acetonu. Bylo získáno 1,15 g produktu ve formě volné oktakarboxy kyseliny.

6. Alkalizace

Veškerá kyselina z předchozího kroku byla suspendována v 50 ml vody a postupně alkalizována v 1M hydroxidu sodného na pH = 13. Vše poté bylo přefiltrováno přes papírový filtr. Filtrát se ponechal samovolně odpařovat na laboratorní misce. Výsledkem bylo 1,16 g produktu PbFtc (COONa)₈ dobře rozpustného ve vodě.



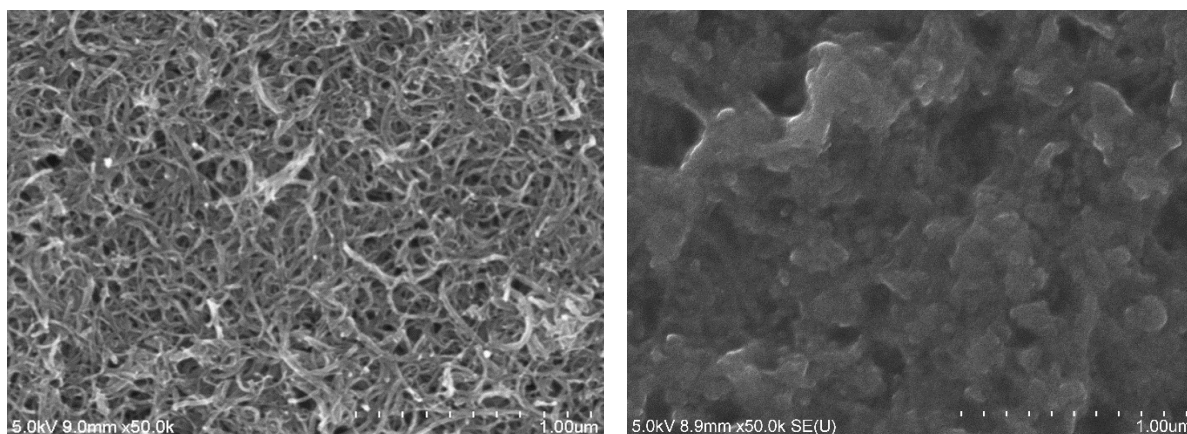
Obr. 6.18 Postup přípravy látky PbFtc (COONa)₈.

Čisté MWCNT-COOH byly dispergovány běžným, výše popsáním postupem po dobu 4 hodin v rozpouštědle di-metyl acetamid. Olověný ftalocyanin byl rozpuštěn v demineralizované vodě. Každý materiál byl smíchán v poměru 1 mg : 1 ml rozpouštědla. Po 4 hodinách sonifikace uhlíkových nanotrubic byl vodný roztok ftalocyaninu přidán do disperze a směs sonifikována další 2 hodiny, aby došlo k navázání PbFtc (COONa)₈ na stěny MWCNT. Stabilita výsledné disperze se pohybuje v řádu pouhých několika dní.

6.4.2 Charakterizace materiálu

Stejně jako v případě materiálu PEDOT/CNT (BS) bylo ke zjištění faktu, zda byly uhlíkové nanotrubičky úspěšně modifikovány olovnatým ftalocyaninem, použito dvou metod charakterizace. Konkrétně se jednalo o optickou kontrolu provedenou skenovacími

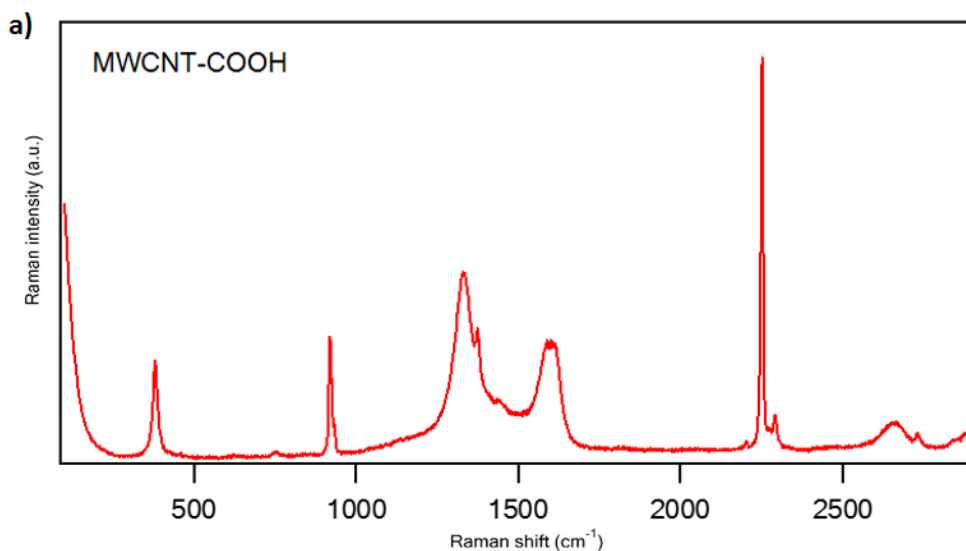
elektronovým mikroskopem a Ramanovu spektroskopií. Termogravimetrická analýza nepřinesla v případě tohoto materiálu žádné významné výsledky. Kombinací dvou výše uvedených metod lze snadno určit, zda výsledný materiál obsahuje PbFtc (COONa)₈ vázaný nekovalentní vazbou na MWCNT-COOH nebo se jedná pouze o volnou složku ve směsi výše uvedených materiálů. Struktura MWCNT-COOH je znázorněna na obr. č. 6.19 a), ze kterého je patrná síť čistých uhlíkových nanotrubic, zatímco obr. 6.19 b) ukazuje strukturu MWCNT-COOH modifikovanou PbFtc (COONa)₈. Z těchto obrázků je zřejmé, že morfologie obou materiálů se liší. To znamená, že olovnatý ftalocyanin je součástí struktury uhlíkových nanotrubic, ale není možné takto určit, zda se vytvořila vazba mezi nanotrubicemi a ftalocyaninem.



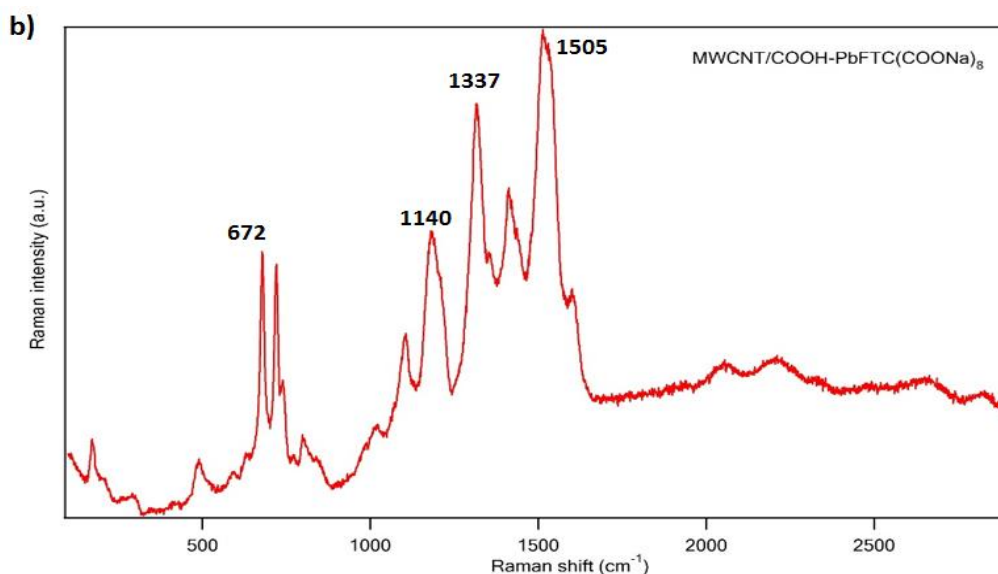
Obr. 6.19 a) Struktura MWCNT-COOH; b) struktura C MWCNT-COOH modifikovaných PbFtc (COONa)₈.

Ramanova spektroskopie byla použita k ověření vzniku vazby mezi MWCNT-COOH a PbFtc (COONa)₈. Spektra obou vzorků jsou znázorněna na obr. 6.20 a 6.21. Z těchto obrázků je zřejmé, že se spektrum výsledného materiálu úplně změnilo, a to tak, že spektrum PbFtc (COONa)₈ zcela překrylo spektrum uhlíkových nanotrubic. Fakt, že se jedná o ftalocyanin, je dán čtyřmi charakteristickými píky ve spektru na obr. č. 6.21. První výrazný pík se nachází na vlnočtu 672 cm⁻¹. Jedná se o pík, který je charakteristický pro roztahování a smršťování cyklických makromolekul olovnatého ftalocyaninu. Druhý pík, na pozici kolem 1140 cm⁻¹, je dán opět roztahováním a smršťováním pyrolových kruhů, které jsou základními stavebními prvky molekuly ftalocyaninů tvořící kruh obklopující centrální atom kovu. Další pík na pozici 1337 cm⁻¹ patří také pyrolovým jádrům, konkrétně se jedná o vibrace dvojných vazeb mezi atomy uhlíku ve struktuře molekuly pyrolu. Nejvýraznější pík celého spektra, na vlnočtu 1505 cm⁻¹, je vyvolán vibrací azo skupin, což jsou dusíkové atomy spojené dvojnou vazbou dále spojující čtyři izoindoly (spojené benzenové a pyrolové jádro) kolem centrálního kovového

atomu [58]. Na základě výskytu tohoto píku ve spektru lze konstatovat, že základní skelet ftalocyaninů není rozlámán na menší části, k čemuž by teoreticky mohlo dojít v důsledku různých technologických procesů v průběhu přípravy a depozice tohoto materiálu.

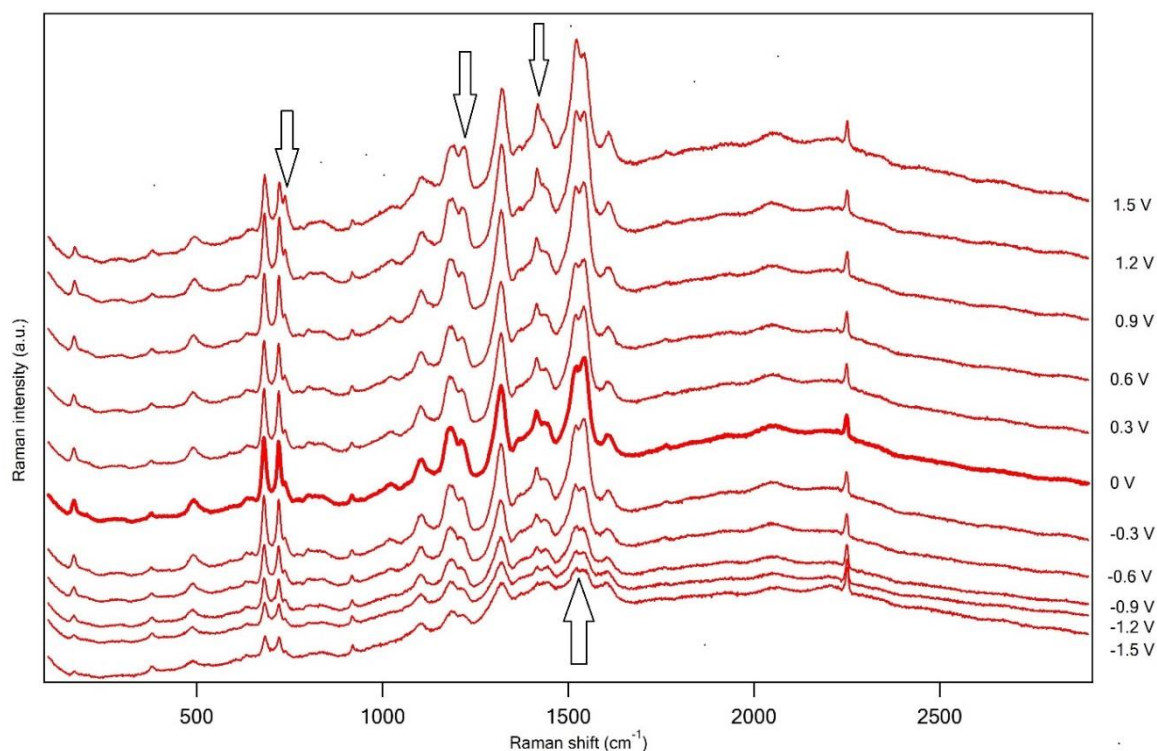


Obr. 6.20 Ramanova spektra materiálu MWCNT-COOH.



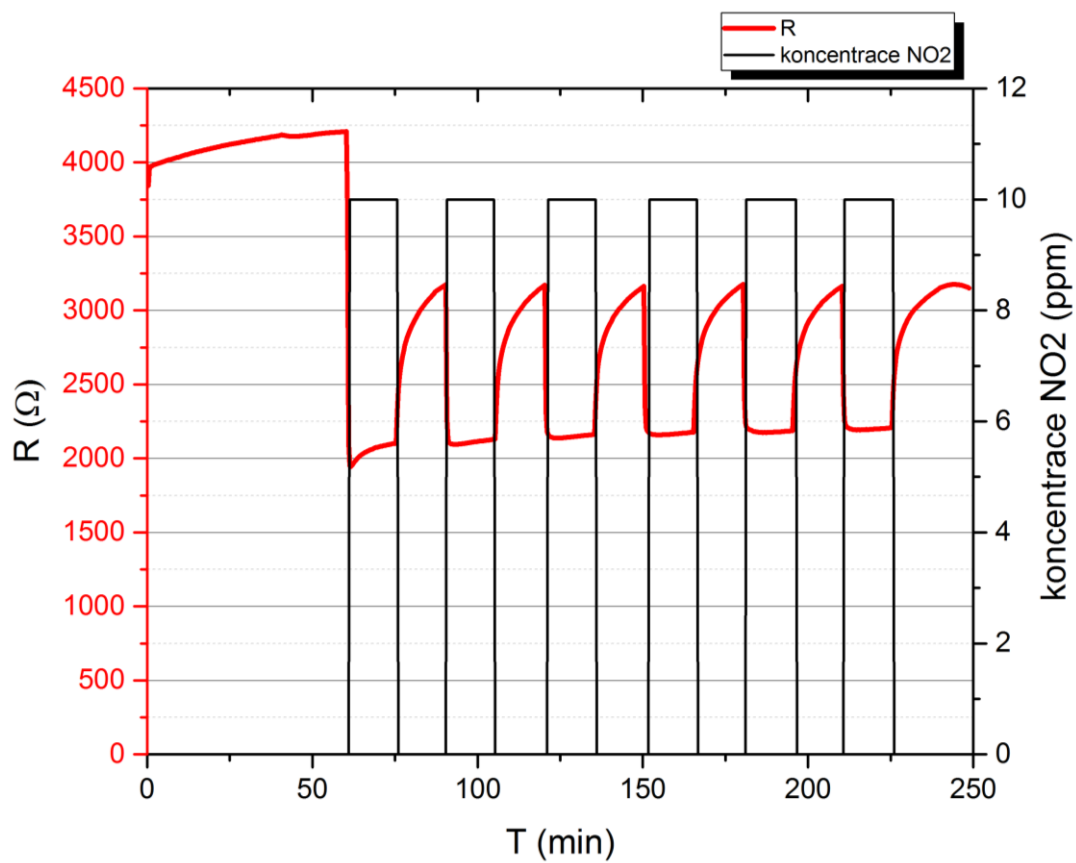
Obr. 6.21 Ramanova spektra materiálu MWCNT-COOH PbFtc (COONa)₈.

Na obrázku 6.22 jsou vidět průběhy vyhasínání intenzit jednotlivých píků při změně vkládaného potenciálu. Co se týče charakterizace materiálu, největší význam má změna intenzity čtyř vyznačených píků při vkládání různých potenciálů. Tato viditelná změna intenzit dokazuje přenos náboje mezi olovnatým ftalocyaninem a uhlíkovými nanotrubicemi, což znamená, že PbFtc (COONa)₈ je úspěšně navázán na CNT.



Obr. 6.22 Detail výrazných piků MWCNT-COOH PbFtc (COONa)₈ při vkládání různých potenciálů.

Materiál MWCNT-COOH PbFtc (COONa)₈ vykazuje mnohem lepší odezvu při detekci NO₂ než čisté, funkcionalizované uhlíkové nanotrubičky. Během vystavení senzoru oxidu dusičitému klesl odpor o více než 50 % své absolutní hodnoty, což poukazuje na velmi vysokou citlivost vůči tomuto analytu. Další vlastností, která se výše popsanou modifikací zlepšila, je rychlé ustálení odporu senzitivní vrstvy na konstantní hodnotě při detekci NO₂. V neposlední řadě také dochází k částečné, ale oproti jiným materiálům mnohem výraznější samovolné desorpci plynu. V důsledku této desorpce se odpor téměř vždy navrátí ke stejné hodnotě a tím je eliminován trend narůstajícího odporu v jednotlivých cyklech měření. Obecně tato modifikace CNT vedla ke zlepšení všech důležitých vlastností senzoru, což je patrné z grafu č. 6.23.



Obr. 6.23 Odezva MWCNT-COOH/PbFtc(COONa)₈ vůči oxidu dusičitému, koncentrace 10 ppm.

7. Desorpce plynu z aktivní vrstvy

Desorpce je opačný proces k adsorpci, jedná se tedy o uvolňování molekul plynu z pevného povrchu. Zatímco adsorpce plynných molekul na povrchu CNT je poměrně rychlá, samovolná desorpce může trvat a ve většině případech i trvá několik hodin, což je dáno právě vazbou mezi molekulami plynu a povrchem uhlíkových nanotrubic. Ke svému uvolnění potřebuje tato molekula získat minimálně stejnou nebo větší energii, než je její vazebná energie. Vazebná energie se pohybuje od desítek kJ/mol v případě fyzisorpce a dosahuje hodnot stovek kJ/mol, přičemž už vznikají pevné chemické vazby v důsledku chemisorpce, viz kapitola 6.1 Adsorpce plynu. energii potřebnou k desorpci mohou molekuly získat následujícím způsobem: Molekuly plynu konají neuspořádaný pohyb. Obdobně je tomu i v pevných látkách, které vykonávají pohyb kmitavý. Tento pohyb se přenáší na povrchové částice včetně adsorbovaných molekul. V případě tohoto kmitání částic pevné látky je třeba na celou záležitost nahlížet jako na kmitání celé soustavy pružně vázaných částic, kdy si částice předávají impuls a energii. Aby se tedy molekuly vázané na povrchu pevné látky uvolnily, je třeba, aby jejich kinetická energie přesahovala právě vazebnou energii, a zároveň musí konat pohyb (kmit) směrem od povrchu.

Vzhledem k termodynamické rovnováze systému lze rychlost desorpce (a zároveň také adsorpce) molekul z pevného povrchu vyjádřit následujícími rovnicemi:

$$r_a = Kf(\theta) e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (5)$$

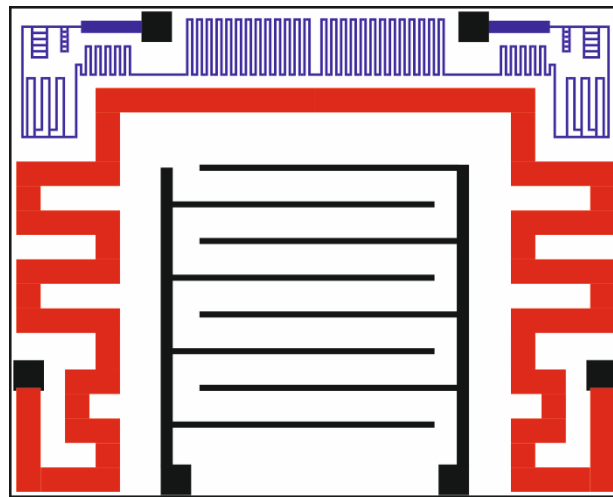
$$r_d = K'f'(\theta) e^{\left(-\frac{E_d}{RT}\right)} \quad (6)$$

kde r_a a r_d označují rychlost adsorpce a desorpce, E_a a E_d značí aktivační energie adsorpce a desorpce, T je teplota, K a K' jsou konstanty rychlostí adsorpce a desorpce, θ značí jednotku plochy okupovanou molekulami, $f(\theta)$ je funkce neobsazených aktivních center jednotkového povrchu $(1-\theta)$, $f'(\theta)$ je funkce obsazených aktivních center jednotkového povrchu θ . Z výše uvedené rovnice vyplývá několik závěrů. Rychlost desorpce narůstá se zvyšující se teplotou a s velikostí plochy pokrytou molekulami plynu a klesá se zvyšující se aktivační energií. V senzorech plynů se nejčastěji používá ke zlepšení desorpce právě vyhřívání senzitivní vrstvy. Druhým méně obvyklým způsobem je osvit senzitivní vrstvy UV světlem. Toto světlo při osvitu snižuje aktivační energii, a tudíž také urychluje desorpci.

7.1 Návrh substrátu s funkčními strukturami

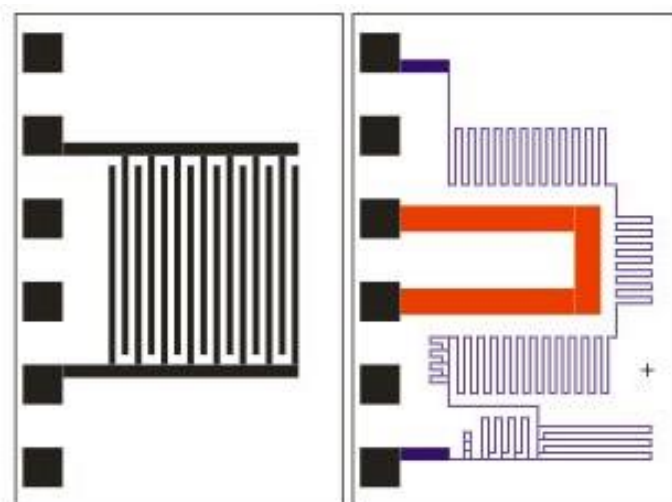
Pro potřeby vyhřívání senzitivní vrstvy za účelem rychlejší desorpce byl navržen nový typ substrátu nazvaný KBI2C. Kombinovaný dvouelektrodový systém tvoří sensorovou

platformu, kde je kromě interdigitálních elektrod integrován i odporový teploměr a vyhřívací element. Všechny tyto struktury jsou vytvořeny magnetronovým naprašováním platiny. Tato platforma byla navržena právě pro oblast senzorů pracujících při vyšší než pokojové teplotě. Vyhřívací rezistor může buď udržovat stálou teplotu substrátu, nebo může být použit k programovému řízení teploty, které je zprostředkováno skrz připojenou řídicí elektroniku. Nominální hodnota topného rezistoru je navržena na $9 \Omega \pm 1 \Omega$. Poslední vytvořenou strukturou na této platformě je platinový teploměr o nominální hodnotě 1000Ω . Mezera mezi elektrodami interdigitální struktury byla navržena s ohledem na vodivost uhlíkových nanotrubic na $100 \mu\text{m}$ [59].



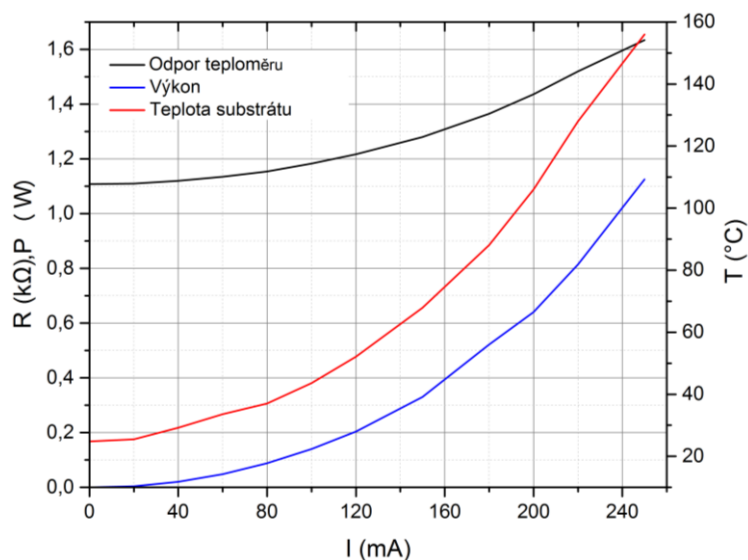
Obr. 7.1 1. generace jednostranného kombinovaného dvouelektrodového systému KBI2C.

Tato 1. generace jednostranných substrátů KBI2C měla být původně integrována do patič DIL8 (dual in line 8) kvůli kompatibilitě s technologickými standardy, proto byly rozměry platformy pouze $4 \times 5 \text{ mm}$. Malá velikost těchto substrátů s sebou nesla i značné nevýhody. Největší z nich byla depozice aktivní vrstvy na IDE strukturu. Disperze CNT deponovaná běžnými metodami pokryla nejen elektrody, ale i ostatní struktury, kde svojí vodivostí ovlivňovala jejich funkčnost. Dále z takto malých rozměrů vyplývaly i technologické problémy typu bondování kontaktních vodičů nebo řezání korundového substrátu na jednotlivé platformy. Z těchto důvodů se od tohoto návrhu upustilo a vytvořila se platforma 2. generace, obr 7.2.



Obr. 7.2 2. generace oboustranného kombinovaného dvouelektrodového systému KBI2C.

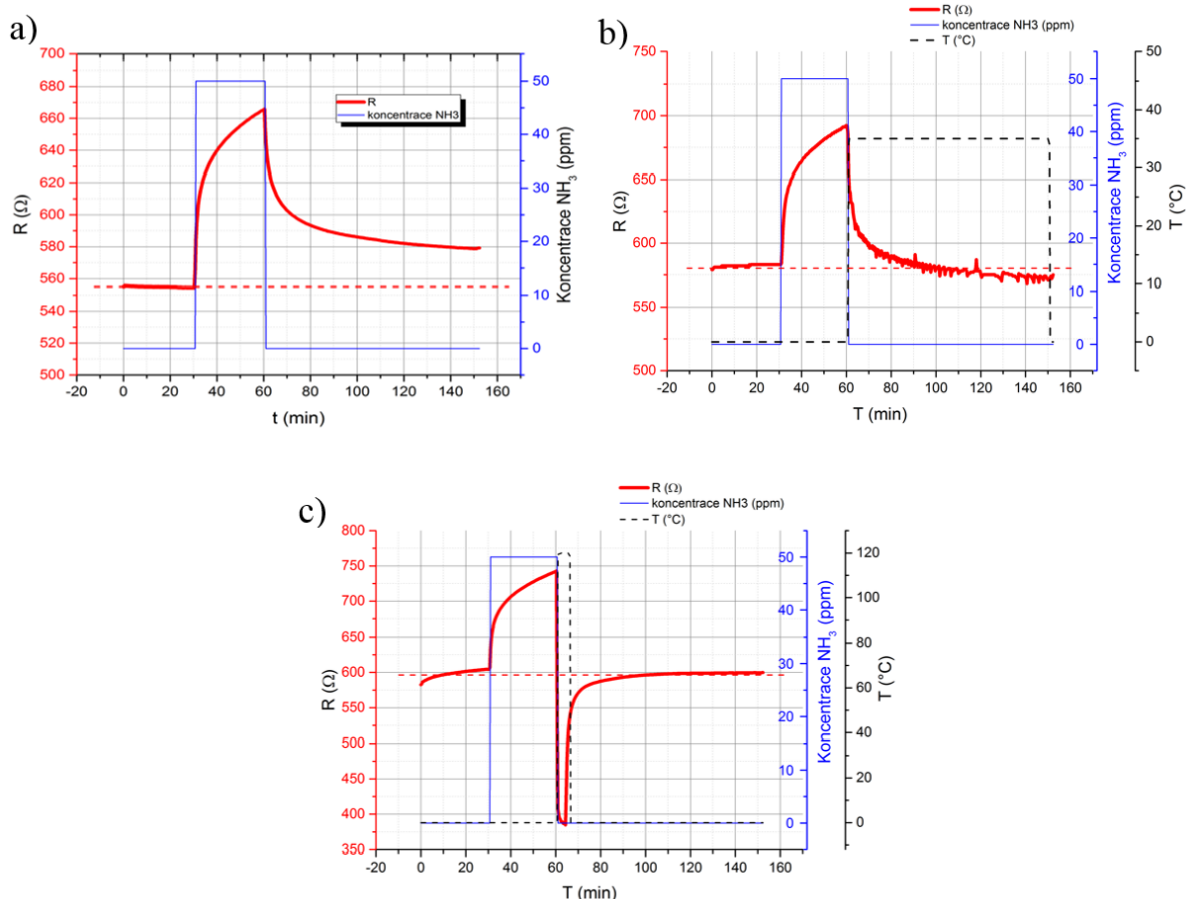
Platforma KBI2C druhé generace má oboustranné rozložení. Vyhřívací rezistor spolu s teploměrem jsou umístěny na rubové straně senzoru. Tenká skleněná vrstva překrývá obě funkční struktury a tím chrání tyto struktury před mechanickým poškozením. Na druhé straně je samostatně umístěna interdigitální struktura, na kterou lze aplikovat aktivní vrstvu běžnými depozičními technikami. Platforma této generace má rozměry 67×78 mm. Konektory jsou realizovány nasouvacími „lead frames“ konektory, které jsou dále fixovány epoxidovým tmelem [59]. Tato topologie odstranila nevýhody platformy 1. generace. Jedinou nevýhodou této generace je dvoufázová depozice platiny, čímž se zvýší časová náročnost a také finanční náklady při výrobě těchto senzorů. Výsledky teplotních testů poslední generace KBI2C jsou vyobrazeny v grafu č. 7.3. Nárůst odporu teploměru odpovídá nárůstu teploty při zvyšování proudu protékajícího vyhřívacím rezistorem. Výkon dodávaný do obvodu se však zvyšuje nelineárně, což je dáno tím, že vyhřívací rezistor je také vytvořen z platiny, jejíž odpor je teplotně závislý, a tudíž i vyhřívací rezistor zvyšuje svůj odpor s nárůstem teploty.



Obr. 7.3 Závislost teploty substrátu, výkonu, odporu a teploměru na proudu protékajícím vyhřívacím elementem.

7.2 Desorpce dodaným teplem

Zahřátí aktivní vrstvy, tedy dodání tepelné energie, je nejpoužívanější způsob, jakým se desorbují molekuly plynu z většiny sorbentů. V případě materiálu PEDOT/CNT (BS) lze s výhodou využít ještě jedné vlastnosti. PEDOT patří mezi uměle vytvořené polovodivé polymery na bázi tiofenu a dominuje děrovou vodivostí. Jako každý polovodič vykazuje i PEDOT vysokou negativní závislost na teplotě, což znamená, že při zvýšení teploty se snižuje odpor. Této vlastnosti lze využít právě ve fázi desorpce amoniaku. U tohoto typu senzoru dochází při detekci ke zvýšení odporu a naopak při desorpci odpor klesá, takže vyhodnocení závisí pouze na změně odporu. Existují dvě možnosti, jak dosáhnout původní hodnoty odporu ve fázi desorpce, viz obr. 7.4 b) a 7.4 c). První možností je vyhřívání senzoru na nízkou teplotu (30 až 40 °C), tím se v průběhu desorpce přiblíží hodnota odporu hodnotě původní. Tento proces nelze nazvat desorpcí, ačkoli se určitá část molekul uvolní z povrchu v průběhu vyhřívání, k poklesu odporu dochází pouze díky vysoké teplotní závislosti materiálu. Nicméně i takto lze dosáhnout původní hodnoty odporu. Druhý způsob je již typickou tepelnou desorpcí. Senzor po vystavení plynu krátkodobě zahřejeme na vysokou teplotu. Experimentálně bylo určeno, že stačí aktivní vrstvu vyhřát na 120 °C po dobu 3 minut. Po vypnutí vyhřívání se hodnota impedance přiblíží k té původní do 10 minut.

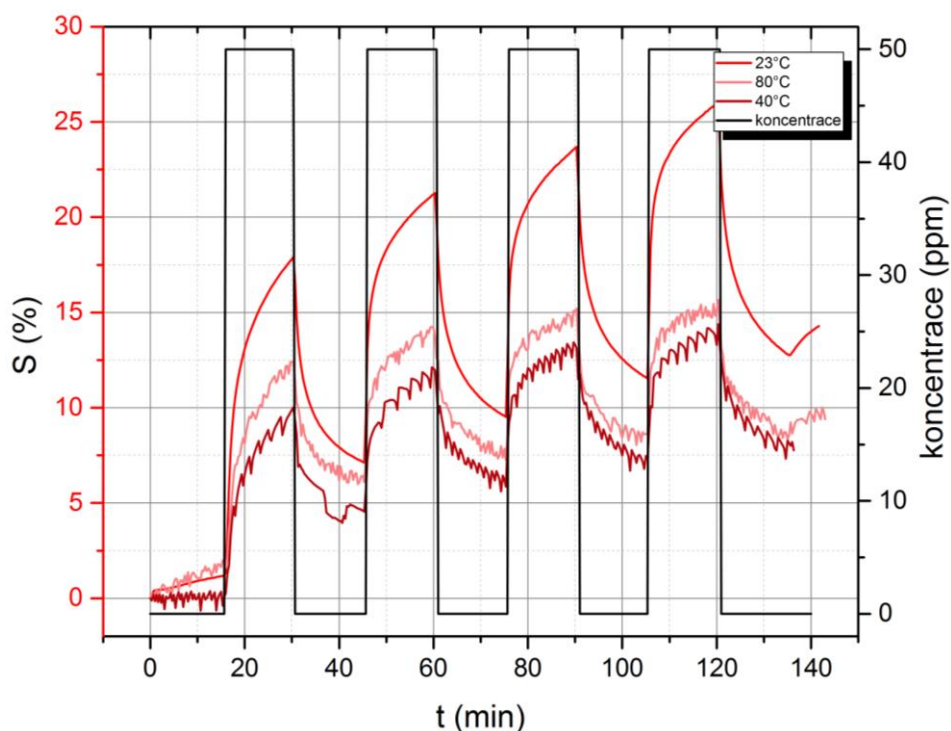


Obr. 7.4 Desorpce plynu z aktivní vrstvy po vystavení plynu NH_3 po dobu 30 min. a) desorpce bez dodání tepla, b) snížení odporu (nikoli desorpce) pomocí mírného vyhřívání na teplotu $35\text{ }^\circ\text{C}$, c) desorpce plynu při krátkém intenzivním ohřevu aktivní vrstvy.

Další částí experimentu s vyhříváním aktivní vrstvy bylo testování detekce plynu při zvýšené teplotě. Tento test měl za úkol odhalit, zda dojde k výrazné změně některých vlastností, obzvláště citlivosti, právě v závislosti na zvýšené provozní teplotě. Na obr. 7.5 jsou znázorněny odezvy téhož senzoru na bázi PEDOT/CNT (BS) vůči amoniaku při třech různých teplotách (běžná pokojová teplota: $23\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$). Při vyhřívání substrátu se používá pulzní regulace proudu procházející topným elementem, což zapříčiní zvlnění křivky odporu, který kopíruje i malé změny teploty v důsledku této regulace. Výsledkem této části experimentu je, že se zvýšením teploty aktivní vrstvy dochází ke snížení základní hodnoty odporu, což koresponduje s výše uvedenou teorií závislosti polovodičů na teplotě. Zároveň se také sníží celková citlivost senzitivní vrstvy vůči analytu. Změna odporu byla přepočítána na procentuální citlivost kvůli vzájemné porovnatelnosti výsledků přes následující vzorec:

$$S = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100 [\%] \quad (7)$$

Kde R_{air} značí odpor aktivní vrstvy v běžné atmosféře a R_{gas} odpor aktivní vrstvy při detekci plynu.



Obr. 7.5 Odezva PEDOT/CNT (BS) vůči amoniaku při různých teplotách senzitivní vrstvy, koncentrace 50 ppm.

Tento fenomén polovodičové závislosti na teplotě nelze využít při detekci NO_2 , přestože olověný ftalocyanin se řadí také do třídy organických polovodičů. Důvodem je opačná odezva oproti amoniaku, tedy snížení odporu aktivní vrstvy při reakci s NO_2 . Pokud bychom chtěli ve fázi desorpce citlivou vrstvu vyhřívat, snížili bychom ještě více hodnotu odporu namísto jeho navrácení na počáteční hodnotu. Proto je nezbytné použít jinou desorpční metodu.

7.3 Desorpce osvitem

Druhou, méně používanou metodou k urychlení desorpce je osvit senzitivní vrstvy UV zářením. Tento typ záření se používá kvůli relativně vysoké energii fotonů v porovnání s viditelným a infračerveným zářením. Vlnová délka běžně používaných zdrojů ultrafialového záření se pohybuje od 390 do 300 nm, čemuž odpovídá energie fotonu přibližně 3 až 4 eV. Tato energie způsobí snížení desorpční energetické bariéry mezi plynem a senzitivním materiálem, takže dochází mnohem snáze k přerušení vazby mezi nimi a tím k desorpci. V některých případech však UV záření ovlivňuje i samotné materiály, což je nežádoucí jev. Velice náchylné k tomuto typu záření jsou vodivé polymery. Uvnitř jejich řetězce dochází k rozkládání chemických vazeb a tím k degradaci materiálu právě těmito vysoce energetickými fotony, což

má za následek přerušování konjugovaného systému a pokles vodivosti materiálu [60]. Typickým příkladem polovodivých polymerů je právě PEDOT, kterým jsou modifikovány CNT pro detekci amoniaku. U tohoto typu materiálu proto nelze použít osvit senzitivní vrstvy UV zářením za účelem zlepšení desorpce.

Desorpce NO_2 je ovlivněna jedním nezanedbatelným jevem, ke kterému dochází v případě, že jsou nanotrubičky kontaminovány zbytky katalyzátorů, což jsou téměř vždy. Množství katalyzátoru v CNT udává jejich celkovou čistotou. To znamená, že čím jsou CNT čistší, tím více lze eliminovat tento nežádoucí jev. Katalyzátory jsou myšleny molekulové zbytky kovů typu Co, Fe, Ni, Pt, Pd, použité při výrobě CNT, na kterých dochází k reakci NO_2 podle rovnice:



Další reakce, která může nastat:



V obou případech vznikají molekuly NO_3 , která se též váže na povrch senzitivního materiálu, a jejich desorpční čas je přibližně 12 hodin. To znamená, že celková desorpce plynu závisí právě na desorpci NO_3 molekul, protože absorpční energie NO_2 získaná teoretickými kalkulacemi se pohybuje v rozsahu -0,34 až -0,79 eV a dosazením do rovnice (10) pro teorii přechodných stavů, která vztahuje čas zotavení τ k adsorpční energii E_b , by měl být desorpční čas NO_2 0,5 až 16 μs [61].

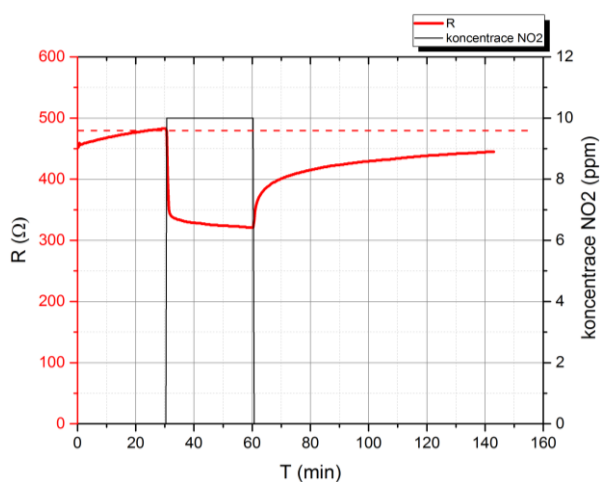
$$\tau = \nu_0^{-1} e^{\left(-\frac{E_b}{KbT}\right)} \quad (10)$$

T je teplota, Kb je Boltzmanova konstanta ($8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$) a ν_0 pre-exponenciální faktor ($\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ pro molekuly NO_2).

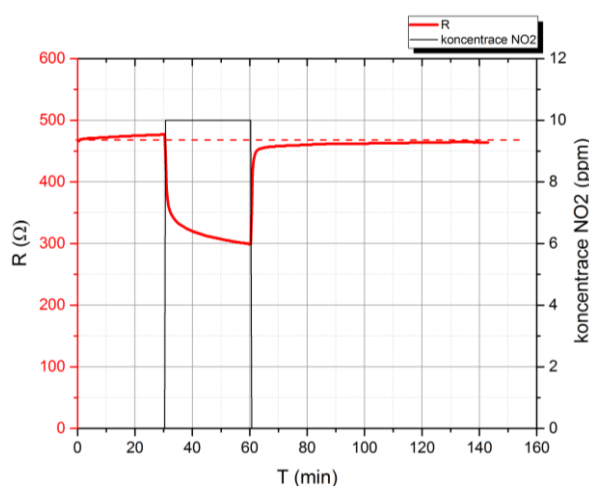
Desorpci plynu NO_2 , popřípadě podle výše uvedené teorie NO_3 , lze významně urychlit právě UV osvit. Jako zdroj UV světla posloužila výkonová LED dioda s vlnovou délkou světla 365 nm, čemuž odpovídá energie fotonu 3,4 eV. Velikost této energie stačí k tomu, aby docházelo k překonání vazebných energií molekul plynu vázaných na povrchu senzitivní vrstvy, tento fakt je zřejmý z grafu č. 7.6. Doba působení UV záření byla experimentálně určena na 15 sekund. Pokud bychom osvětlovali senzitivní vrstvu déle, dojde k prudkému poklesu odporu v důsledku vyvolání fotovodivého efektu v molekulách ftalocyaninů [62]. Tento fakt vedl k experimentu, kde byla senzitivní vrstva vystavena UV záření během celého měření

(ustálení na začátku měření, vystavení plynu a desorpce). Výsledky tohoto experimentu však absolutně nesplnily předpoklady, proto nejsou vůbec diskutovány. Na základě adsorpčního spektra ftalocyaninů byl proveden ještě jeden experiment. Ve spektru těchto materiálů se vyskytují dva významné píky, první se pohybuje okolo vlnové délky 350 nm a druhý v rozmezí od 650 do 700 nm v závislosti na konkrétním typu ftalocyaninů. Tento fakt vedl k experimentu, ve kterém se k urychlení desorpce použilo namísto UV světla červené světlo o vlnové délce 660 nm. Červené světlo však během osvitů vyvolalo pouze výše zmiňovaný fotovodivý efekt a na desorpci plynu nemělo žádný vliv, což je pravděpodobně způsobeno nízkou energií fotonu tohoto typu záření (vlnová délka 660 nm odpovídá energii fotonu asi 1,9 eV). Tato energie není dostatečná ke snížení energetické bariéry mezi plynem a senzitivním materiálem.

a)



b)



Obr. 7.6 Desorpce plynu z aktivní vrstvy po vystavení plynu NO_2 po dobu 30 min. a) samovolná desorpce, b) desorpce UV osvitěm.

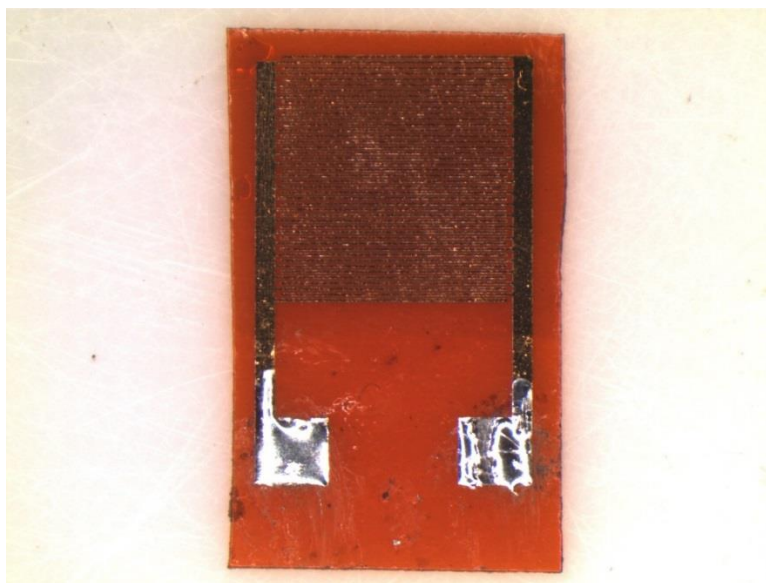
Na závěr této kapitoly bych rád shrnul poznatky ohledně desorpce obou testovaných plynů. Oba senzory pracují při pokojové teplotě, což je nesmírná výhoda v porovnání s polovodičovými senzory. Detekce při pokojové teplotě s sebou nese i nevýhodu v podobě pouze částečné samovolné desorpce plynů, a to z toho důvodu, že molekuly nemají dostatečnou energii k překonání energie vazebné. Tuto energii je třeba dodat externě. Oba materiály byly testovány dvěma metodami, kterými je možné dodat energii molekulám plynu a tím je desorbovat z povrchu aktivní vrstvy.

Zahřátí aktivní vrstvy se ukázalo jako velmi vhodné u materiálu PEDOT/CNT – BS (detekce amoniaku), kdy dojde k ustálení na původní hodnotu odporu do 10 minut po 3minutovém vyhřátí senzoru na 120 °C. V případě tohoto materiálu nelze použít osvit UV

světlem, protože by docházelo k destrukci PEDOTových řetězců. U materiálu MWCNT-COOH/PbFtc(COONa)₈ je tomu přesně naopak. Pomocí krátkodobého osvětlení (15 sekund) UV světlem dosáhneme téměř okamžitého navrácení hodnoty odporu k hodnotě původní. Obě možnosti zlepšení desorpce, ať už dodáním energie tepelné, nebo ve formě dopadajícího světla, velmi dobře fungují, ale pouze pro konkrétní materiál. Při použití těchto metod je možné velmi výrazně urychlit proces desorpce a tím významně zlepšit dynamiku celého senzoru.

7.4 Plně tištěný flexibilní senzor

Unikátní technologie Aerosol Jet umožňuje vytvořit plně tištěný flexibilní senzor. Tyto typy senzorů jsou žádané, protože dobře zapadají do konceptu tištěné flexibilní elektroniky a „smart city“, která je v současnosti předmětem zájmu mnoha vědeckých týmů. Tištěná elektronika jako taková nemá za úkol nahradit konvenční součástky a systémy. Cílem je pouze vyplnit mezery v aplikacích, kde se běžné polovodičové součástky nedají použít. Příkladem mohou být tištěné elektronické obvody, RFID tagy a chytré štítky. Právě pro tyto systémy se vyvíjejí flexibilní tištěné senzory.

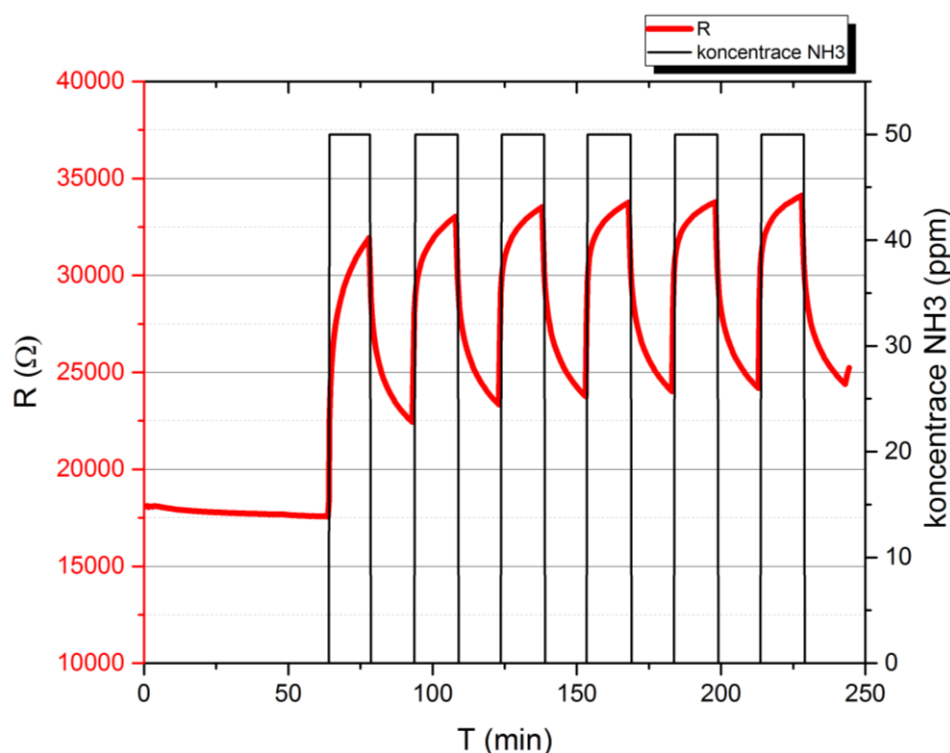


Obr. 7.7 Výsledná tenká vrstva PEDOT/CNT (BS) natištěná na kaptonovém substrátu metodou „Aerosol Jet“.

Flexibilní materiál slouží jako nosný substrát pro elektrodový systém a aktivní vrstvu. Základní požadavky na substrát jsou dobré mechanické vlastnosti, tepelná a zároveň i chemická odolnost. Těmito vlastnostmi disponuje polyimid, též nazývaný kapton. Polyimid je chemicky odolný vůči kyselinám a většině rozpouštědel, má výborné mechanické vlastnosti a dlouhodobou teplotní odolnost do 260 °C. Povrchové napětí kaptonu se pohybuje okolo 50 mN/m, což je poměrně blízké povrchovým napětím rozpouštědel (voda: 72 mN/m), ze kterých

jsou deponovány elektrody a senzitivní vrstva. Povrchové napětí substrátu před depozicí se však zvyšuje pomocí plazmatického ošetření povrchu. Touto úpravou dosáhneme výborné smáčivosti kaptonu. Na takto upravený substrát jsou deponovány zlaté interdigitální elektrody. Mezery mezi elektrodami jsou 50 až 100 μm . Natištěné elektrody se dále sintrují při teplotě 140 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 15 minut, aby došlo k odstranění pojiva a vzniku vodivého spojení mezi zlatými nanozrny. Po tomto procesu následuje depozice tenké vrstvy. V tomto případě bylo použito uhlíkových nanotrubic od firmy Brewere Science modifikovaných PEDOTem. S ohledem na vysokou vodivost tohoto materiálu byly deponovány pouze dvě tenké vrstvy. Výsledný senzor se dále stabilizuje při 80 $^{\circ}\text{C}$ po dobu jedné hodiny.

Tištěné senzory musí být co nejjednodušší na přípravu a tisk. Tyto typy tištěných senzorů nemají funkční struktury (vyhřívací element a odporový teploměr) jako v případě substrátu KBI2C, a to právě z těchto důvodů. Vynecháním těchto funkčních struktur nelze efektivně řídit desorpci plynu, tudíž desorpční proces je samovolný a také mnohem pomalejší, což je patrné i z grafu č. 7.8. Nicméně tyto senzory lze použít pro detekci plynu. Nelze jimi sice přesně určovat koncentraci vyskytujícího se analytu, ale určitě se mohou použít například pro detekování určité úrovně plynu v atmosféře, což je pro některé aplikace dostačující.



Obr. 7.8 Odezva PEDOT/CNT (BS) na flexibilním substrátu vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.

8. Závěr

Předkládaná práce se zabývá problematikou chemorezistivních senzorů toxických plynů (NO_2 , NH_3) na bázi nových nanomateriálů, a to konkrétně modifikovaných podob uhlíkových nanotrubic. V úvodu jsou shrnuty základní vlastnosti a principy používaných senzorů. Dále je věnována pozornost nanouhlíkovým alotropickým modifikacím se zaměřením na uhlíkové nanotrubic. Kapitola č. 4 popisuje základní vlastnosti a možnosti výroby CNT. Druhá část této práce (od kapitoly č. 5 dále) směřuje k vývoji senzoru na bázi těchto materiálů. Nejprve jsou probírány technologické procesy nezbytné k přípravě senzoru, konkrétně výroba stabilní disperze a možnosti depozice tenkých homogenních vrstev. Na tuto kapitolu navazuje kapitola popisující modifikace uhlíkových nanotrubic jinými polovodivými organickými materiály a jejich následná charakterizace a testování vůči zmíněným toxickým plynům. V závěru práce je řešena nejvýznamnější slabina senzorů na bázi CNT, a to nedostatečná samovolná desorpce a hlavně eliminace tohoto nežádoucího fenoménu.

Cíle disertační práce byly následující:

1. Stanovení metody pro vytvoření homogenní disperze z uhlíkových nanotrubic a vhodná volba depoziční techniky této disperze.
2. Zlepšení důležitých vlastností senzoru pomocí modifikace jinými organickými polovodivými materiály.
3. Zajištění opakovatelné odezvy senzoru na daný analyt.

V rámci prvního cíle byly testovány možnosti mechanické dispergace uhlíkových nanotrubic v různých typech rozpouštědel a výsledkem bylo určení přesného postupu tohoto procesu směřujícího k přípravě homogenní a stabilní disperze. Součástí tohoto cíle je i testování vhodných depozičních technik zajišťujících tenké a rovnoměrné vrstvy. Těmto požadavkům se nejvíce přiblížily techniky, při kterých dochází k nanášení velmi malého množství disperze a následnému velmi rychlému odpaření nosného rozpouštědla. Depozice nástřikem a nová metoda „Aerosol Jet Printing“ nejlépe splňují podmínky pro vytvoření těchto vrstev. Důkazem toho jsou i výsledky uvedené v kapitole č. 7, kde je stručně popsán plně tištěný flexibilní senzor amoniaku.

Druhý cíl považuji za největší přínos této práce. Jde o modifikaci uhlíkových nanotrubic za účelem zlepšení důležitých vlastností senzoru. Modifikace CNT spočívala ve funkcionalizaci

a následném navázání jiných organických materiálů. Při detekci obou plynů došlo k výraznému zlepšení samovolné desorpce plynu, stabilitě a citlivosti těchto modifikovaných CNT oproti čistým nebo pouze funkcionalizovaným CNT.

Třetí cíl byl vytyčen v závislosti na nedostatečné (přesto mnohem lepší než u nemodifikovaných CNT) samovolné desorpci plynu při běžné laboratorní teplotě, při které se senzory plynů testovaly. Výsledkem toho bylo určení dvou metod, kterými lze významně urychlit desorpci plynů, a tím zajistit celkovou opakovatelnost detekce plynu. Tyto typy malých, planárních, citlivých senzorů mohou nalézt uplatnění díky své jednoduchosti a kompatibilitě s tiskovými technikami v chytrých štítkách, oblecích a také v nově budovaných městských sítích zvaných „Smart City“.

Tato práce vznikala v návaznosti na projekt UNAS (Senzory plynů na bázi uhlíkových nanostruktur) a některé testy a měření byly prováděny ve spolupráci s ostatními partnery projektu. Dosažené výsledky jsou zároveň použity jako výstupy tohoto projektu.

Literatura

- [1] XIONG, Linhongjia a Richard G COMPTON. Amperometric Gas detection : A Review. *International Journal of Electrochemical Science*. 2014, roč. 9, s. 7152–7181.
- [2] ZOU, Jie, Yangong ZHENG, Junliang LI, Zhongliang ZHAN a Jiawen JIAN. Potentiometric NO₂ Sensors Based on Thin Stabilized Zirconia Electrolytes and Asymmetric (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO₃ Electrodes. *Sensors* [online]. 2015, roč. 15, č. 7, s. 17558–17571. ISSN 1424-8220. Získáno z: doi:10.3390/s150717558
- [3] USHIMI, Yoshimitsu, Yoshihiro ITO, Hideya HORIUCHI, Michio KADOTA, Yoshimi NOZAKI, Yoshio HOTTA a Seimei SHIRATORI. Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensor for NH₃ Gas with the Compensation of the Humidity Drift. *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines* [online]. 2013, roč. 133, č. 6, s. 184–189. ISSN 1341-8939. Získáno z: doi:10.1541/ieejsmas.133.184
- [4] PENZA, M a L VASANELLI. SAW NO_x gas sensor using WO₃ thin-film sensitive coating. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 1997, roč. 41, č. 1–3, s. 31–36. ISSN 09254005. Získáno z: doi:10.1016/S0925-4005(97)80274-2
- [5] TYSZKIEWICZ, C, P KARASI a R ROGOZI. Sensitive Films for Optical Detection of Ammonia and Nitrogen Dioxide. *Acta physica polonica a*. 2012, roč. 122, č. 5, s. 915–920.
- [6] AGARWAL, Ajay a Gas SENSOR. MEMS based Integrated Gas Sensor for NO₂ and NH₃. *The Journal of ISSS*. 2014, roč. 3, č. 3, s. 1–6.
- [7] WANG, Chengxiang, Longwei YIN, Luyuan ZHANG, Dong XIANG a Rui GAO. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors* [online]. 2010, roč. 10, č. 3, s. 2088–2106. ISSN 1424-8220. Získáno z: doi:10.3390/s100302088
- [8] LIU, Mao-Chen, Ching-Liang DAI, Chih-Hua CHAN a Chyan-Chyi WU. Manufacture of a Polyaniline Nanofiber Ammonia Sensor Integrated with a Readout Circuit Using the CMOS-MEMS Technique. *Sensors (Basel, Switzerland)* [online]. 2009, roč. 9, č. 2, s. 869–880. ISSN 1424-8220. Získáno z: doi:10.3390/s90200869
- [9] NAVALE, S.T., a.T. MANE, M.a. CHOUGULE, R.D. SAKHARE, S.R. NALAGE a V.B. PATIL. Highly selective and sensitive room temperature NO₂ gas sensor based on polypyrrole thin films. *Synthetic Metals* [online]. 2014, roč. 189, č. 2, s. 94–99. ISSN 03796779. Získáno z: doi:10.1016/j.synthmet.2014.01.002
- [10] DUPARE, D B, M D SHIRSAT a A S ASWAR. Synthesis and characterization of polypyrrole – polyvinyl alcohol composite film with various organic acids dopants and their gas sensing behavior. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2011, roč. 18, č. November, s. 446–450.
- [11] YEOW, John T W a Yun WANG. A review of carbon nanotubes-based gas sensors. *Journal of Sensors* [online]. 2009, roč. 2009. ISSN 1687725X. Získáno z: doi:10.1155/2009/493904
- [12] RIPKA, P., S. DAŽO a M. KREIDL. *Senzory a převodníky*. 1. vydání. Praha: ČVUT, Fakulta elektrotechnická, 2005. ISBN 8001031233.
- [13] BOCHENKOV, V E a G B SERGEEV. Sensitivity , Selectivity , and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures. 2010, roč. 3, s. 31–52.

- [14] KRÁL, V., M. KRONĎÁK a M. ŠŤASTNÝ. *Senzory*. Praha: VŠCHT Praha, 2007. ISBN 9788086238203.
- [15] ADÁMEK, M. a J HUBÁLEK. *Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy* [online]. Brno: VÚT. 2006. Získáno z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/METMEL/studijní-pomucky/METMEL_24_L_BMMS_Mikrosenzory_a_mikromechanicke_systemy.pdf
- [16] ŠTULÍK, Jiří. *Měření elektrických parametrů organických senzorů par a plynů*. B.m., 2011. Západočeská univerzita v PLzni.
- [17] DŽUGAN, Tomáš. *Senzory par a plynů na bázi ftalocyaninů*. B.m., 2012. Západočeská univerzita v plzni.
- [18] *Úvod do studia organické chemie* [online]. Praha: ÚOCH ČVUT. Získáno z: <http://uoch.vscht.cz/cz/studium/bakalar/organika/Velebudice/Velebudice1.pdf>
- [19] MATARÉ, H. F. Carrier transport at grain boundaries in semiconductors. *Journal of Applied Physics* [online]. 1. vydání. 1984, roč. 56, č. 10, s. 2605. ISSN 00218979. Získáno z: doi:10.1063/1.333793
- [20] PRÁŠEK, Jan. *UHLÍKOVÉ NANOČÁSTICE: Grafen, Nanotrubičky, Fulereny* [online]. Brno: VÚT Brno. 2011. Získáno z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/CTN_grafen_fullerenCNTs+grafen+fullereny.pdf
- [21] LHOTÁK, P. *Chemie fullerenu* [online]. Praha: VŠCHT Praha. 2004. Získáno z: http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf
- [22] DELGADO, Juan Luis, MaÁngeles HERRANZ a Nazario MARTÍN. The nano-forms of carbon. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2008, roč. 18, č. 13, s. 1417. ISSN 0959-9428. Získáno z: doi:10.1039/b717218d
- [23] NETO, A. H. Castro, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene [online]. 2007. Získáno z: doi:10.1103/RevModPhys.81.109
- [24] *Graphenea- A specialist Graphene Manufacturer, Producer and Supplier* [online]. [vid. 12. březen 2014]. Získáno z: <http://www.graphenea.com/pages/>
- [25] *Nanochemistry* [online]. [vid. 13. březen 2014]. Získáno z: <http://www.nanochemistry.it/grapheneflagship.html>
- [26] *F-ICT - ion: Engineering and beyond* [online]. [vid. 16. březen 2014]. Získáno z: <z:https://engineeringandbeyond.wordpress.com/2013/02>
- [27] DRESSELHAUS, M S, G DRESSELHAUS, J C CHARLIER a E HERNÁNDEZ. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* [online]. 2004, roč. 362, č. 1823, s. 2065–2098. ISSN 1364-503X. Získáno z: doi:10.1098/rsta.2004.1430
- [28] GALANO, Annia. Carbon nanotubes: promising agents against free radicals. *Nanoscale* [online]. 2010, roč. 2, č. 3, s. 373. ISSN 2040-3364. Získáno z: doi:10.1039/b9nr00364a

- [29] RUOFF, Rodney S. a Donald C. LORENTS. *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes* [online]. 1995. ISBN 0008-6223. Získáno z: doi:10.1016/0008-6223(95)00021-5
- [30] COLEMAN, Jonathan N., Umar KHAN, Werner J. BLAU a Yurii K. GUN'KO. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon* [online]. 2006, roč. 44, s. 1624–1652. ISSN 00086223. Získáno z: doi:10.1016/j.carbon.2006.02.038
- [31] YANG, Da Jiang, Qing ZHANG, George CHEN, S F YOON, J AHN, S G WANG, Q ZHOU, Q WANG a J Q LI. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B* [online]. 2002, roč. 66, č. 16, s. 165440. ISSN 0163-1829. Získáno z: doi:doi: 10.1103/physrevb.66.165440
- [32] KOŠŤÁKOVÁ, E. *Uhlíkové nanotrubičky - vlastnosti a uplatnění: 4. přednáška*. Liberec: TUL Liberec, fakulta textilní. 2009
- [33] KOŠŤÁKOVÁ, E. *Uhlíkové nanotrubičky - syntéza, výroba, vlastnost a uplatnění*. Li: TUL Liberec, fakulta textilní. 2009
- [34] KUMAR, Mukul. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. *Nanotechnology Perceptions* [online]. 2010, roč. 6, č. 1, s. 7–28. ISSN 1660-6795. Získáno z: doi:10.4024/N02KU10A.ntp.06.01
- [35] PRASEK, Jan, Jana DRBOHLAVOVA, Jana CHOMOUCKA, Jaromir HUBALEK, Ondrej JASEK, Vojtech ADAM a Rene KIZEK. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2011, roč. 21, č. 40, s. 15872. ISSN 0959-9428. Získáno z: doi:10.1039/c1jm12254a
- [36] GOSENBERGER, Florian, Tanglaw ROMAN, Katrin FORSTER-TONIGOLD a Axel GROS. Work function change of platinum electrodes induced by halide adsorption [online]. nedatováno. ISSN 21904286. Získáno z: doi:10.3762/bjnano.5.15
- [37] SHIRAIISHI, Masashi a Masafumi ATA. Work function of carbon nanotubes. *Carbon* [online]. 2001, roč. 39, č. July 2000, s. 1913–1917. ISSN 00086223. Získáno z: doi:10.1016/S0008-6223(00)00322-5
- [38] HUANG, Yan Yan a Eugene M. TERENTJEV. Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers* [online]. 2012, roč. 4, s. 275–295. ISSN 20734360. Získáno z: doi:10.3390/polym4010275
- [39] VAISMAN, Linda, H. Daniel WAGNER a Gad MAROM. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, roč. 128–130, č. 2006, s. 37–46. ISSN 00018686. Získáno z: doi:10.1016/j.cis.2006.11.007
- [40] KAUFFMAN, Douglas R. a Alexander STAR. Carbon nanotube gas and vapor sensors. *Angewandte Chemie - International Edition* [online]. 2008, roč. 47, s. 6550–6570. ISSN 14337851. Získáno z: doi:10.1002/anie.200704488
- [41] MORGAN, Chris. *Gas sensing with carbon nanotube networks*. B.m., 2009. Queen Mary university of London, Department of Physic.

- [42] AGNIHOTRI, Sandeep, José P B MOTA, Massoud ROSTAM-ABADI a Mark J ROOD. Theoretical and experimental investigation of morphology and temperature effects on adsorption of organic vapors in single-walled carbon nanotubes. *The journal of physical chemistry. B* [online]. 2006, roč. 110, s. 7640–7647. ISSN 1520-6106. Získáno z: doi:10.1021/jp060040a
- [43] RUSŇÁK, K. *Povrchové procesy*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni. 2013
- [44] CHANG, Hyunju, Jae Do LEE, Seung Mi LEE a Young Hee LEE. Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* [online]. 2001, roč. 79, č. 23, s. 3863–3865. ISSN 00036951. Získáno z: doi:10.1063/1.1424069
- [45] TACHIBANA, Masaru. Characterization of Laser-Induced Defects and Modification in Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Physical and chemical properties of carbon nanotubes* [online]. 2013, č. c, s. 31–52. Získáno z: doi:http://dx.doi.org/10.5772/52091
- [46] BALASUBRAMANIAN, Kannan a Marko BURGHARD. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small* [online]. 2005, roč. 1, č. 2, s. 180–192. ISSN 16136810. Získáno z: doi:10.1002/sml.200400118
- [47] LIN, Tong, Vardhan BAJPAI, Tao JI a Liming DAI. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Australian Journal of Chemistry* [online]. 2003, roč. 56, č. 7, s. 635. ISSN 0004-9425. Získáno z: doi:10.1071/CH02254
- [48] OLIVA, Carolina, Paul STRODEL, G GOLDBECK-WOOD a Amitesh MAITI. Understanding the interaction of ammonia with carbon nanotubes. *NSTI Nanotech 2008*. 2008, roč. 3, s. 655–658.
- [49] LANDORF, Ch; Jones C. USpatent disperion of CNT Brewer science.pdf [online]. US 2014/0138588 A1. 2014. United states of america. Získáno z: http://www.google.ch/patents/US9157003
- [50] J., Kubac L; Blecha T; Stulik. Senzor pro prokázání přítomnosti a detekci koncentrace amoniaku či aminů. 2015–31802. 2016. Česká republika.
- [51] P, Kloužkova A; Zemenova. *Termická analýza* [online]. Praha: VŠCHT Praha. 2012. Získáno z: http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%25C3%25A1anal%25C3%25BDza.pdf
- [52] M., Vransy. *Vyhodnocování kvality vrstev nanokrystalického diamantu pro biomedicínské aplikace* [online]. B.m., 2011. ČVÚT Praha. Získáno z: http://webzam.fbmi.cvut.cz/hozman/TPR/20112012/Z_Vransy_Martin.pdf
- [53] CHO, Woo Sung, Seung Il MOON, Yang Doo LEE, Yun Hi LEE, Jung Ho PARK a Byeong Kwon JU. Multiwall carbon nanotube gas sensor fabricated using thermomechanical structure. *IEEE Electron Device Letters* [online]. 2005, roč. 26, č. 7, s. 498–500. ISSN 07413106. Získáno z: doi:10.1109/LED.2005.851095
- [54] UEDA, Tsuyoshi, Hideyuki NORIMATSU, Md. Mosharraf Hossain BHUIYAN, Tomoaki IKEGAMI a Kenji EBIHARA. NO Sensing Property of Carbon Nanotube Based Thin Film Gas Sensors Prepared by Chemical Vapor Deposition Techniques. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2006, roč. 45, č. 10, s. 8393–8397. ISSN 0021-4922. Získáno z: doi:10.1143/JJAP.45.8393

- [55] POCHEKAILOV, Sergii. *Elektrické, optické a senzorové vlastnosti organických polovodičů*. B.m., 2009. VÚT Brno.
- [56] BENDER, By Christopher J. Theoretical Models of Charge-transfer Complexes. *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS*. 1986, roč. 15, s. 475–502.
- [57] JHA, Pika, Mohini SHARMA, Abhilasha CHOUKSEY, Poornendu CHATURVEDI, Deepak KUMAR, Garima UPADHYAYA, J.S.B.S RAWAT a P.K CHAUDHURY. Functionalization Of Carbon Nanotubes With Metal Phthalocyanine For SELECTIVE Gas Sensing Application. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* [online]. 2014, roč. 44, č. November 2014, s. 1551–1557. ISSN 1553-3174. Získáno z: doi:10.1080/15533174.2013.818021
- [58] JENNINGS, Carol, Ricard AROCA, Ah-mee HORT a Rafik LOUJMT. Raman spectra of solid films-IV. Pb and Sn phthalocyanine complexes. 1985, roč. 4, č. 9, s. 1095–1099.
- [59] HEŘMANSKÝ, V. *TAČR ALFA : UNAS Uhlíkové nanostruktury pro senzorové aplikace -výzkumná zpráva*. 2015.
- [60] MADOGNI, Vianou Irénée, Basile KOUNOUHÉWA, Aristide AKPO, Macaire AGBOMAHÉNA, Saliou Amoussa HOUNKPATIN a Cossi Norbert AWANOU. Comparison of degradation mechanisms in organic photovoltaic devices upon exposure to a temperate and a subequatorial climate. *Chemical Physics Letters* [online]. 2015, roč. 640, s. 201–214. ISSN 00092614. Získáno z: doi:10.1016/j.cplett.2015.09.023
- [61] PENG, Shu, Kyeongjae CHO, Pengfei QI a Hongjie DAI. Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor. *Chemical Physics Letters* [online]. 2004, roč. 387, č. 2, s. 271–276. ISSN 00092614. Získáno z: doi:10.1016/j.cplett.2004.02.026
- [62] LAW, Kock Yee. Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews* [online]. 1993, roč. 93, č. 1, s. 449–486. ISSN 0009-2665. Získáno z: doi:10.1021/cr00017a020

Seznam publikací autora

Publikace vztahující se k předmětu disertační práce

Vysokoškolské kvalifikační práce (písemná práce ke státní doktorské zkoušce)

- [1] ŠTULÍK, J. Sensory nebezpečných plynů na bázi uhlíkových nanotrubic, Plzeň, Západočeská univerzita v Plzni, 2014, 47s.

Stat' ve sborníku

- [1] ŠTULÍK, J. Metody měření výstupních signálů organických senzorů par a plynů. In *Elektrotechnika a informatika 2011. Část 2., Elektronika*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2011. s. 107-110. ISBN: 978-80-261-0015-7
- [2] ŠTULÍK, J. Příprava tenkých uhlíkových vrstev jako sorbentů pro organické materiály. In *Elektrotechnika a informatika 2012. Část 1., Elektronika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012. s. 145-146. ISBN: 978-80-261-0120-8
- [3] ŠTULÍK, J. Měření elektrických parametrů uhlíkových nanotrubiček. In *Elektrotechnika a informatika 2013. Část 1, Elektronika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2013. s. 155-158. ISBN: 978-80-261-0233-5
- [4] ŠTULÍK, J. Princip detekce plynů uhlíkovými nanotrubicemi a možnosti jejich funkcionalizace. In *Elektrotechnika a informatika 2014. Část 1., Elektronika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2014. s. 139-142. ISBN: 978-80-261-0367-7
- [5] ŠTULÍK, J. Příprava tenkých vrstev uhlíkových nanotrubic různými depozičními technikami. In *Elektrotechnika a informatika 2015. Elektronika, elektronika, elektroenergetika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2015. s. 207-210. ISBN: 978-80-261-0514-5
- [6] ŠTULÍK, J., KROUPA, M., BLECHA, T., HAMÁČEK, A. Carbon nanotube dispersion preparation and deposition of thin layers for gas sensors. In *Proceedings of the 2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2015)*. Piscataway: IEEE, 2015. s. 1-4. ISBN: 978-1-4799-8860-0 , ISSN: 2161-2528
- [7] SMÍTKA, V., HAMÁČEK, A., ŠTULÍK, J., BLECHA, T., MERGL, M. Senzorový element pro detekci chemických látek na základě uhlíkových nanostruktur. *Electroscope*, 2014, roč. 2014, č. 1, s. 1-5. ISSN: 1802-4564
- [8] BLECHA, T., ŠTULÍK, J., ČENGERY, J., SMÍTKA, V. Measurement system for sensitive layers of carbon nanotubes. In *Proceedings of the 2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2015)*. Piscataway: IEEE, 2015. s. 1-5. ISBN: 978-1-4799-8860-0 , ISSN: 2161-2528

Užitný vzor

- [1] BLECHA, T., HAMÁČEK, A., ŠTULÍK, J., KUBÁČ, L., JOSEFÍK, F. *Senzor pro prokázání přítomnosti a detekci koncentrace amoniaku či aminů*. 2016.

Funkční vzorek

- [1] BLECHA, T., ČENGERY, J., ŠTULÍK, J., HAMÁČEK, A. *Systém pro zpracování signálů ze sensorové struktury s vrstvami na bázi uhlíkových nanostruktur*. 2015.
- [2] BLECHA, T., ŠTULÍK, J., HAMÁČEK, A. *Senzor pro detekci oxidu dusíku na bázi uhlíkových nanostruktur*. 2015
- [3] BLECHA, T., ŠTULÍK, J., HAMÁČEK, A. *Senzor pro detekci amoniaku na bázi uhlíkových nanostruktur*. 2015.

Ostatní publikace

Kapitola v knize

- [1] RAKUŠAN, J., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., NEŠPŮREK, S., ŠTULÍK, J., KARÁSKOVÁ, M., ČERNÝ, J., RAIS, D., KUBÁČ, L. Humidity sensors based on substituted phthalocyanines and either TiO₂ or carbon black nanolayers modified with them and on the sandwich double layer structures, consisting of hydrophilic and hydrophobic phthalocyanine derivatives. In *Sensors & Signals*. Barcelona : International Frequency Sensor Association Publishing (IFSA), 2015, s. 29-49. ISBN: 978-84-608-2320-9

Stat' ve sborníku

- [1] HROMADKA, K., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ŠTULÍK, J. Přímé bondování mědi na keramický substrát. In *Elektrotechnika a informatika 2012. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012. s. 35-36. ISBN: 978-80-261-0120-8
- [2] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., ŠTULÍK, J. Contact properties of PEDOT:PSS. In *2012 4TH ELECTRONIC SYSTEM-INTEGRATION TECHNOLOGY CONFERENCE (ESTC)*. 345 E 47TH ST, NEW YORK, NY 10017 USA: IEEE, 2012. s. 1-6. ISBN: 978-1-4673-4645-0
- [3] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., ŠTULÍK, J. Contact properties of PEDOT based metal-organic heterojunctions. In *Large-area, Organic & Printed Electronics 2012*. Mnichov: Neuveden, 2012. s. 217-221. ISBN: 978-3-00-038122-5
- [4] RAKUŠAN, J., KARÁSKOVÁ, M., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., ŠTULÍK, J., NEŠPŮREK, S., KUBÁČ, L. Phthalocyanine Hybrid Humidity Sensors Based on Carbon Nanoparticles and Substituted Phthalocyanines. In *Nancon 2012*. TANGER Ltd., Keltičkova 62, Ostrava: TANGER Ltd., Ostrava, 2012. s. 1-6. ISBN: 978-80-87294-35-2
- [5] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ŠTULÍK, J., ZWIEFELHOFER, V. Potentiostat Solution for Electrochemical Amperometric Gas Sensor. In *Proceedings of the International Spring Seminar on Electronics Technology*. Piscataway: IEEE, 2012. s. 388-393. ISBN: 978-1-4673-2240-9 , ISSN: 2161-2528

- [6] ŠTULÍK, J., HAMÁČEK, A. Detekce nebezpečných par pomocí senzorů s organickou senzitivní vrstvou. *Electroscope*, 2013, roč. 2013, č. 3, s. 1-5. ISSN: 1802-4564
- [7] HROMADKA, K., ŠTULÍK, J., ŘEBOUN, J. Thick Printed Copper Conductors on Alumina substrates. In *Proceedings of the 2014 37th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2014)*. Piscataway: IEEE, 2014. s. 95-98. ISBN: 978-1-4799-4455-2 , ISSN: 2161-2528
- [8] HROMADKA, K., ŠTULÍK, J., ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A. DBC Technology for low cost power electronic substrate manufacturing. In *Procedia Engineering*. Vienna: Elsevier, 2014. s. 1180-1183. ISBN: neuvedeno , ISSN: 1877-7058

Funkční vzorek

- [1] BLECHA, T., ŠTULÍK, J., HAMÁČEK, A., OZAŇÁK, P., BARIOVÁ, M., BODNÁR, M., VYDROVÁ, H., KALBÁČ, M., MELNÍKOVÁ, Z., FRANK, O., ČERNÝ, J., KUBÁČ, L., JOSEFÍK, F. *Senzor pro detekci oxidu uhelnatého na bázi uhlíkových nanostruktur*. 2016.

Přílohy

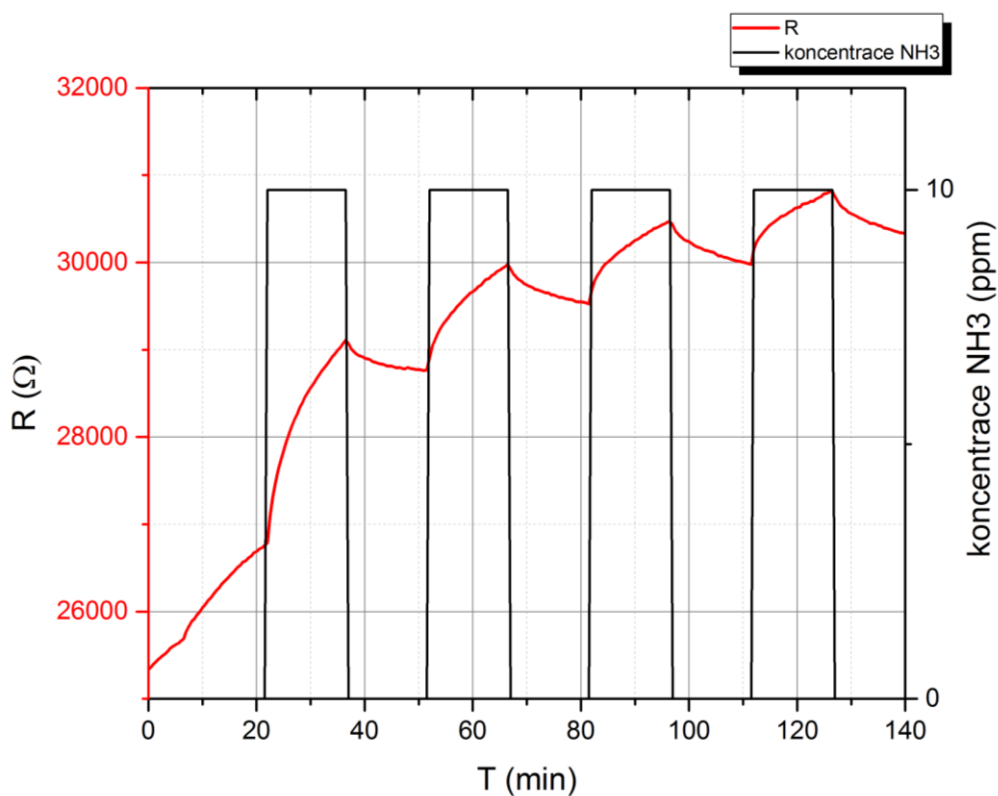
Příloha „A“ – Naměřené charakteristiky

A1 – Citlivost nefunkcionalizovaných materiálů vůči NO_2 a NH_3

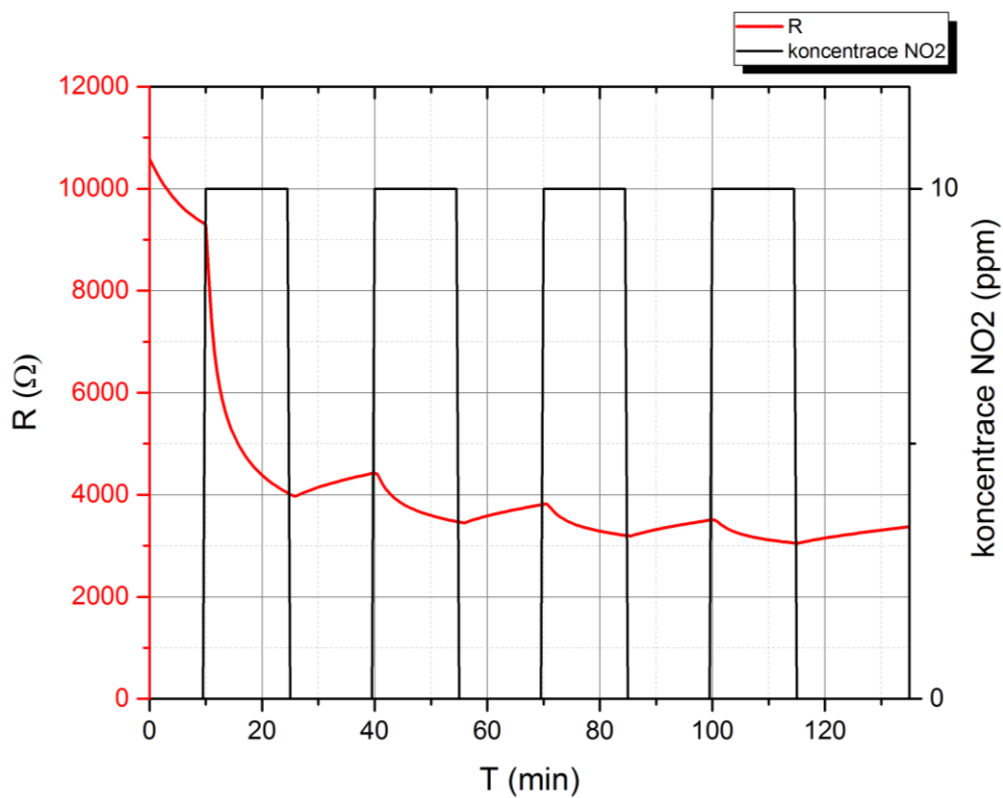
A2 – Opakovatelnost detekce při použití desorpčních technik

A3 – Křížová citlivost obou materiálů vůči NO_2 a NH_3

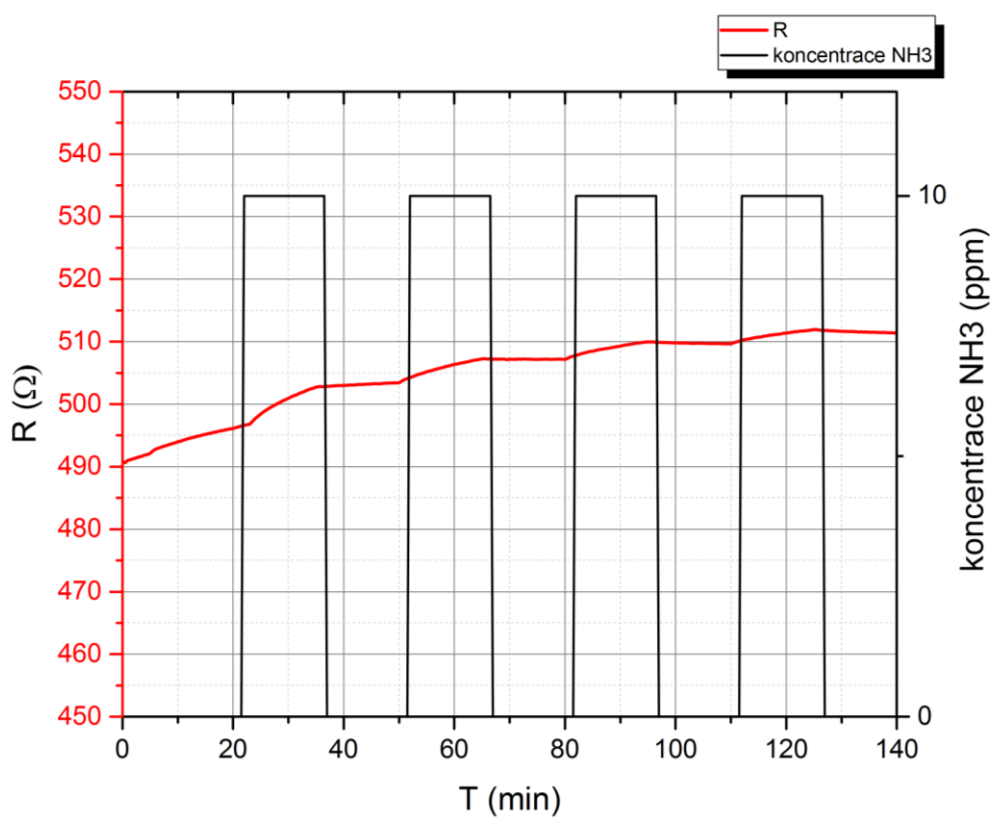
Příloha „A1“ citlivost nefunkcionalizovaných materiálů vůči NO_2 a NH_3



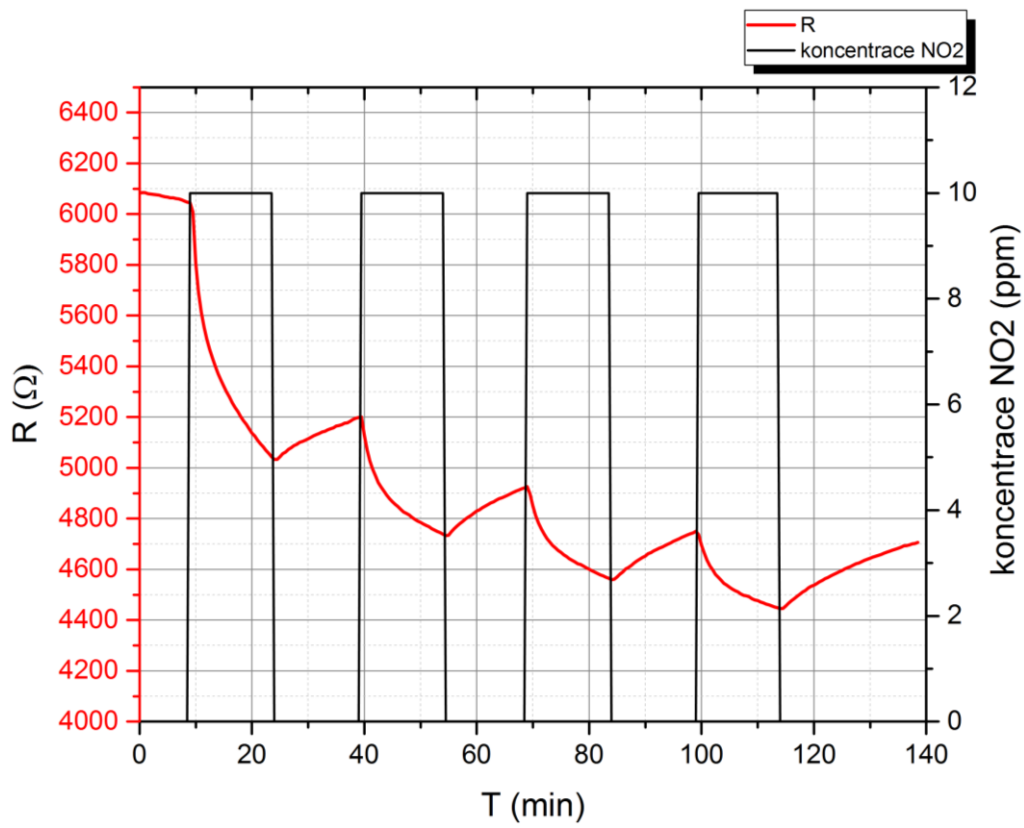
Obr. A0.1 Odezva SWCNT vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.



Obr. A0.2 Odezva SWCNT vůči NO₂, koncentrace 10 ppm.

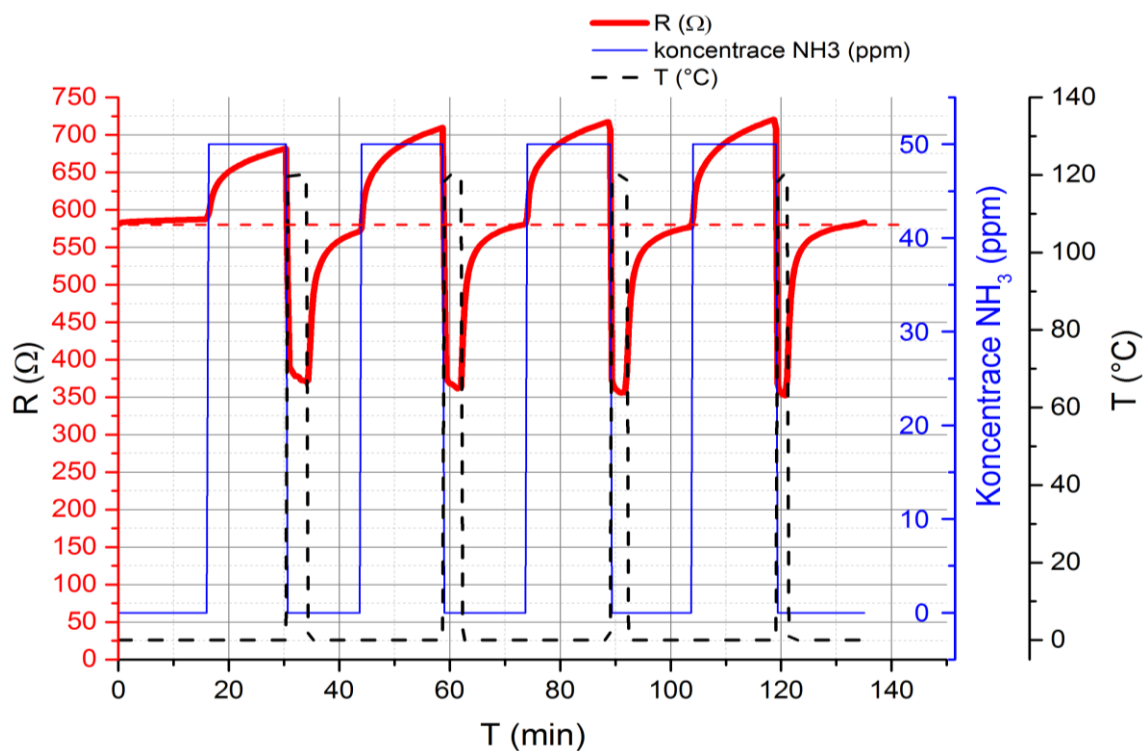


Obr. A0.3 Odezva MWCNT vůči amoniaku, koncentrace 50 ppm.

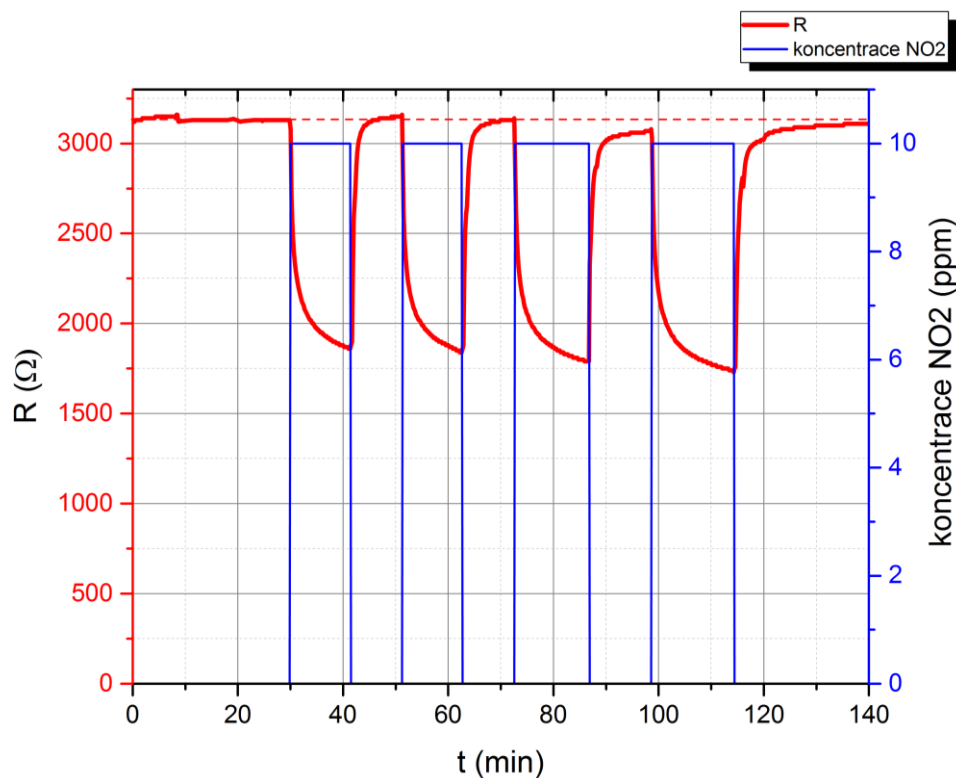


Obr. A0.4 Odezva MWCNT vůči NO₂, koncentrace 10 ppm.

A2 – Opakovatelnost detekce při použití desorpčních technik

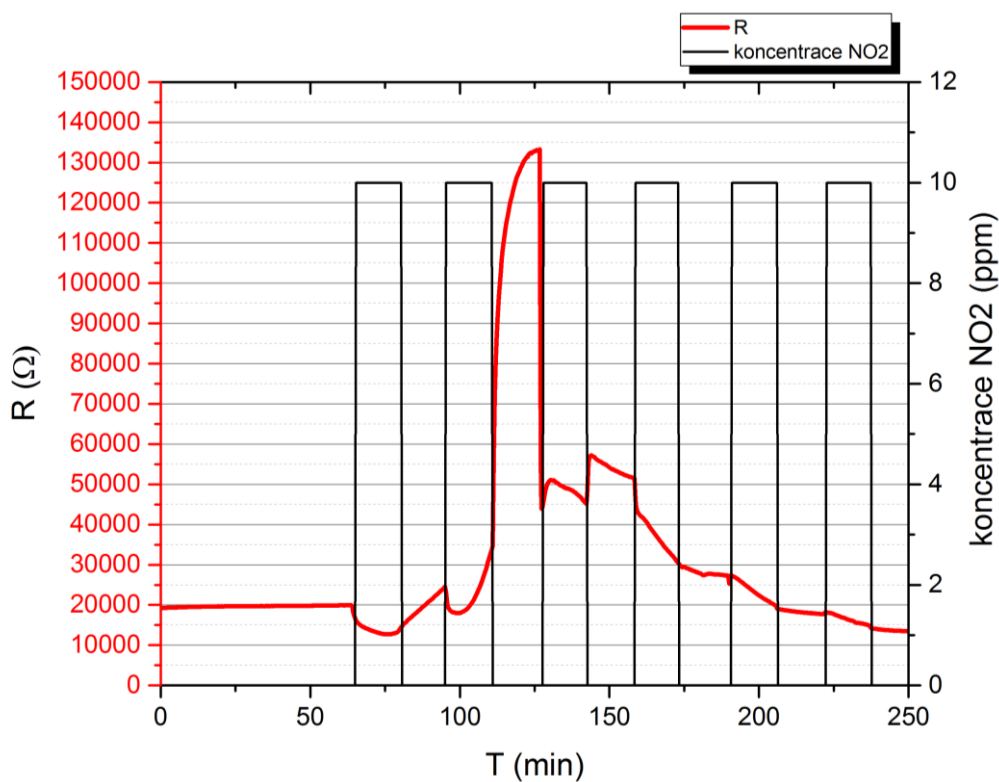


Obr. A0.5 Odezva PEDOT/CNT (BS) při opakovaném vystavení vůči plynu NH_3 , koncentrace 50 ppm, užití tepelné desorpce po každém cyklu.

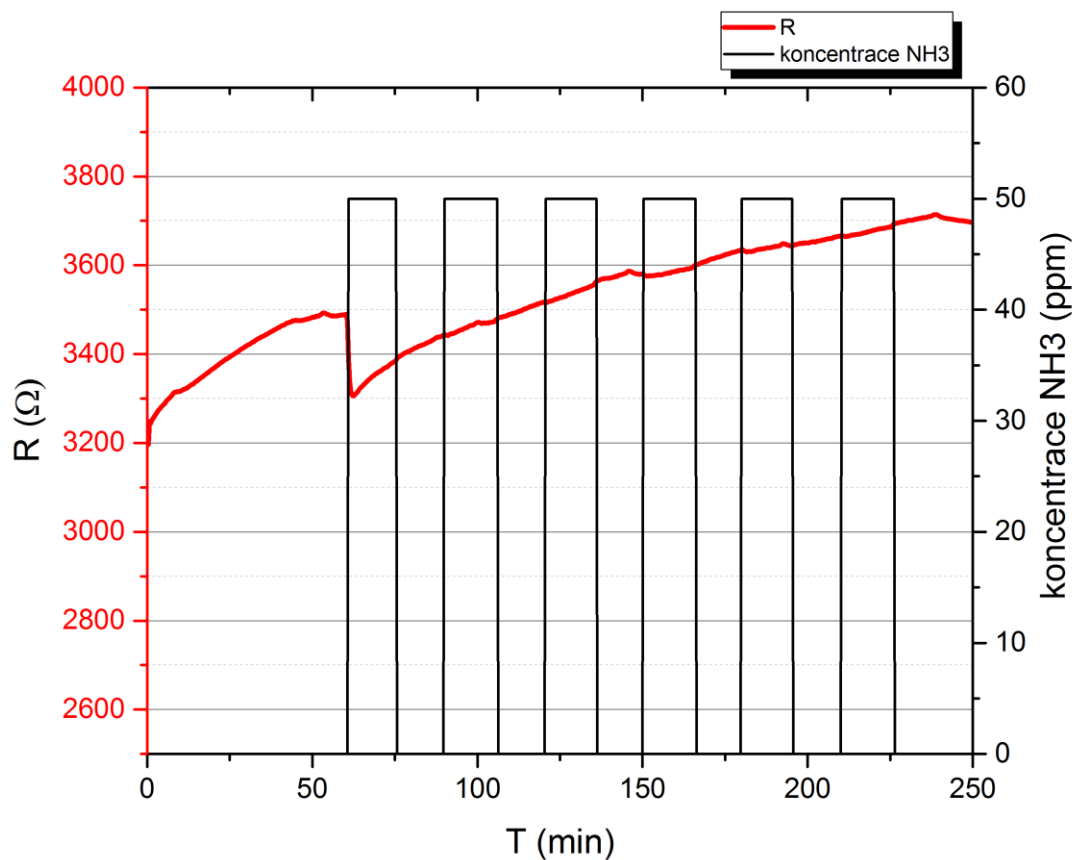


Obr. A0.6 Odezva MWCNT-COOH/PbFtc(COONa)₈ při opakovaném vystavení vůči plynu NO_2 , koncentrace 10 ppm, užití desorpce UV ozářením po každém cyklu.

A3 – Křížová citlivost obou materiálů vůči NO_2 a NH_3



Obr. A0.7 Odezva PEDOT/CNT (BS) vůči plynu NO_2 , koncentrace 10 ppm.



Obr. A0.8 Odezva MWCNT-COOH/PbFtc(COONa)₈ vůči plynu NH_3 , koncentrace 50 ppm.

Příloha „B“ – Měřicí systém

B1 – Měřicí aparatura

B2 – Vyhodnocovací elektronika

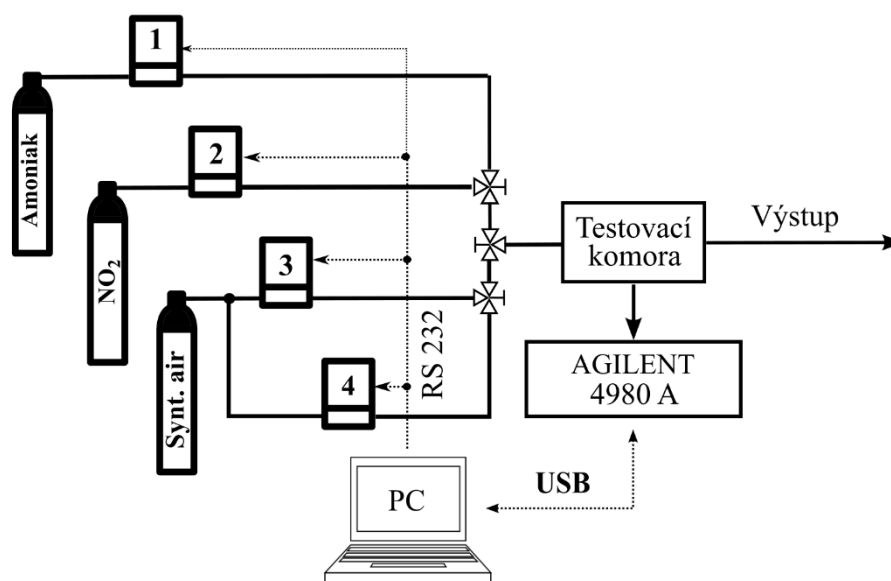
„B1“ – Měřicí aparatura

Zařízení pro testování senzorů se skládalo z následujících součástí:

- a) 3 tlakové láhve - Syntetický vzduch (80 % N₂ a 20 % O₂)
 - Kalibrační směs NO₂ (100 ppm v synt. vzduchu)
 - Kalibrační směs NH₃ (1000 ppm v synt. vzduchu)
- b) 4 hmotnostní průtokoměry s různými průtoky plynu
- c) Testovací komora
- d) Měřicí systém – Sřídavý můstek Agilent 4980 A + PC

Jednotlivé koncentrace testovaných plynů byly připravovány pomocí hmotnostních průtokoměrů Smart Track 100 Series.

Hmotnostní průtokoměry



Obr. B0.1 Systém pro testování senzorů plynů.

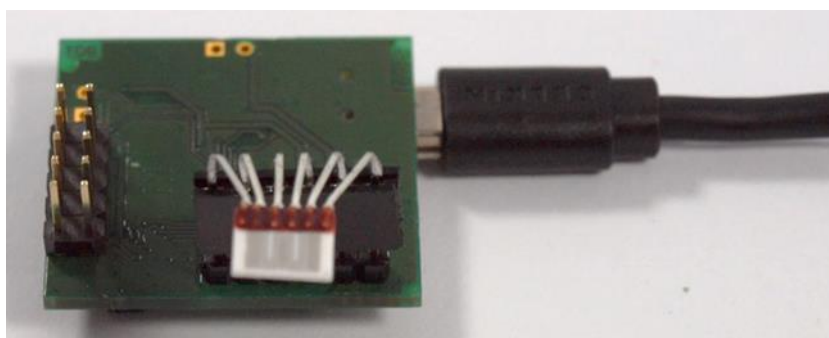
„B2“ – Vyhodnocovací elektronika

V rámci projektu UNAS byl vyvinut vyhodnocovací systém speciálně pro senzory na bázi uhlíkových nanostruktur.

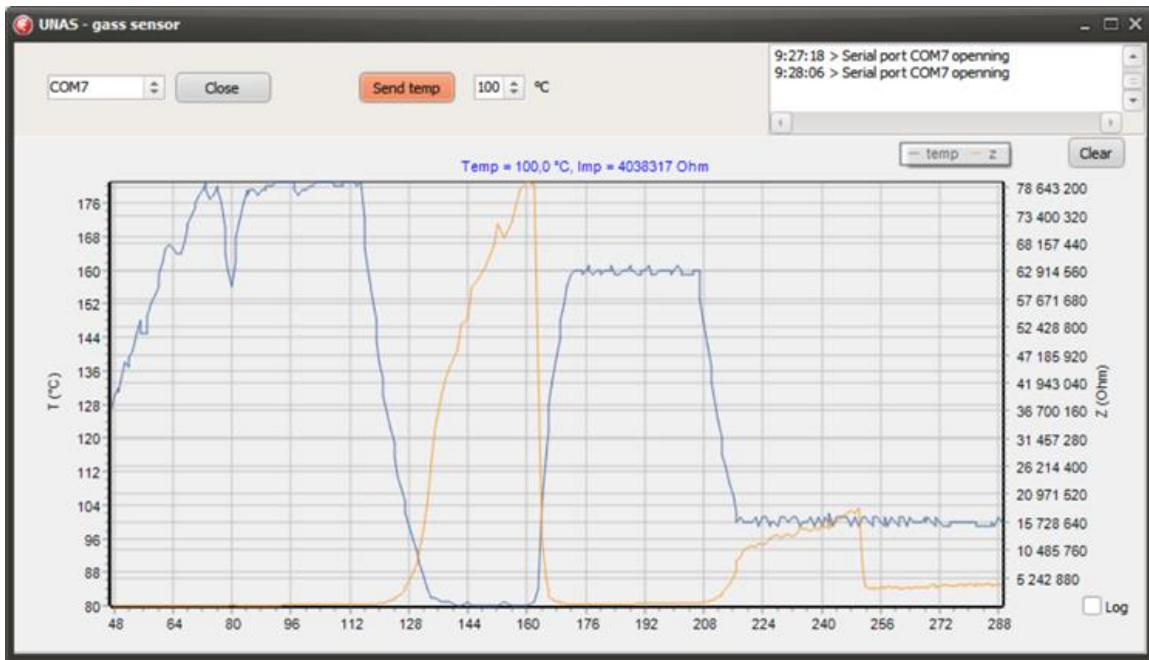
- Jedná se o systém umožňující zpracování signálů ze sensorových struktur na bázi interdigitálních elektrod. Systém je navržen pro charakterizaci parametrů senzitivních vrstev na bázi uhlíkových nanostruktur, které budou využity pro detekci par a plynů.
- Systém umožňuje automatickou regulaci teploty vyhřívání sensorové struktury až do 160 °C s následným měřením skutečné teploty.
- Zařízení je propojitelné s PC pomocí USB rozhraní. Pomocí ovládacího softwaru je možné nastavit teplotu vyhřívání sensorové struktury a rozsah měřených veličin.
- Ovládací software umožňuje okamžitou vizualizaci naměřených dat a jejich ukládání pro pozdější zpracování do CSV souboru.
- Napájení zařízení je uskutečňováno pomocí USB rozhraní bez nutnosti dalšího externího napájecího zdroje.



Obr. B0.2 Vyhodnocovací a řídicí obvody



Obr. B0.3 Realizace řídicí a vyhodnocovací elektroniky s připojeným sensorovým elementem KBI2C.



Obr. B0.4 Ovládací software se záznamem měřených dat.

Příloha „C“ – Užitečný vzor

Senzorická vrstva pro identifikaci amoniaku na bázi modifikovaných uhlíkových nanostruktur

Autoři: Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D., Ing. František Josefík, Ing. Tomáš Blecha, Ph.D., Ing. Jiří Štulík, doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

Oblast techniky

Použití hybridního systému na bázi uhlíkových nanostruktur povrchově modifikovaných pomocí vodivých polymerů na bázi poly(3,4-alkylendiothiofenu) pro senzorické systémy na identifikaci a měření koncentrace amoniaku.

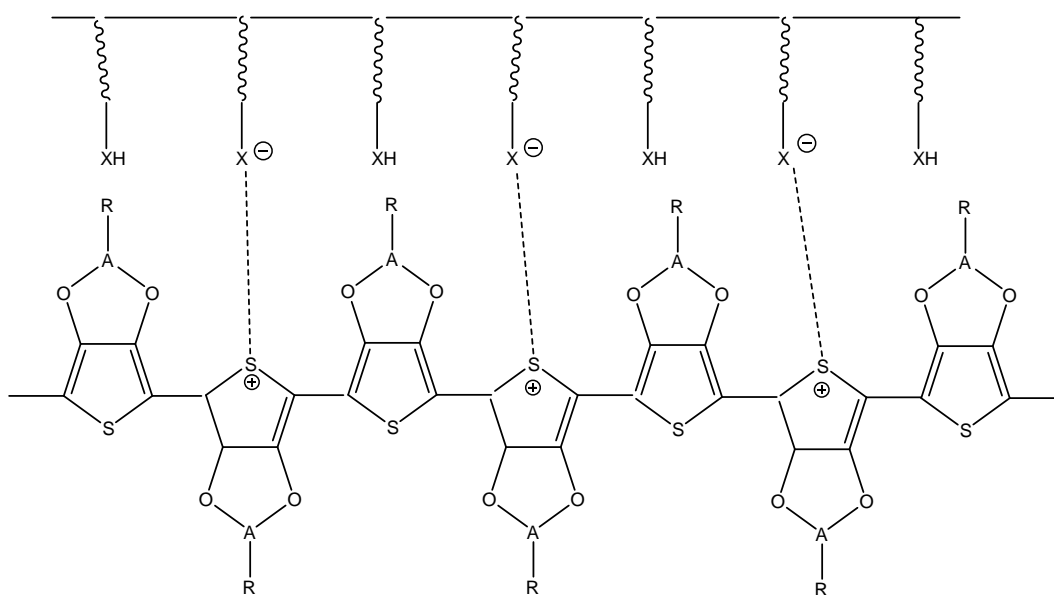
Dosavadní stav techniky

V současné době existuje na trhu mnoho čidel amoniaku. Nejrozšířenějšími jsou čidla založená na elektrochemickém principu. Tento senzor se většinou skládá ze 2–3 elektrod a elektrolytu vyplňujícího místo mezi těmito elektrodami. Při detekci amoniaku prostupuje plyn do elektrolytu, kde vyvolá chemickou reakci, která způsobí vznik kladných a záporných nosičů náboje a tím proud protékající elektrolytem. Koncentrace plynu je úměrná velikosti proudu. Výhodou těchto typů senzorů je poměrně dobrá selektivita. Nevýhodami jsou velké rozměry, dlouhodobá stabilita (v řádu měsíců), a pokud jsou použity filtrační membrány ke zlepšení selektivity, může být čas odezvy pomalý. V posledních několika letech se začala vyvíjet čidla na bázi vodivých polymerů, a to především polyanilinu. Tento typ senzoru využívá jiný princip detekce, tzv. chemorezistivní. Při interakci amoniaku se senzitivním materiálem dochází k jeho redukci a tím se mění vodivost tohoto materiálu. Tento typ senzoru klade menší nároky na vyhodnocovací obvody, má menší rozměry a rychlejší čas odezvy. Nejnovějšími typy senzorů jsou právě ty, v nichž se jako senzitivní materiál využívají uhlíkové nanostruktury. Tyto senzory využívají také chemorezistivního principu, avšak nacházejí se zatím ve stádiu vývoje.

Předkládané řešení spočívá ve vyřešení senzitivní vrstvy na bázi modifikovaných uhlíkových nanostruktur, která je nanášena na vhodný sensorový element. Takto vytvořená struktura vytváří chemorezistivní senzor pro detekci koncentrace amoniaku. Technické řešení tohoto senzoru je unikátní a doposud nezveřejněné.

Podstata technického řešení

Uhlíkové nanostruktury, např. vícestěnné uhlíkové nanotrubičky, jedностěnné uhlíkové nanotrubičky, grafeny, nanografity, lze využít jako nosiče pro oxidační polymeraci 3,4-alkylendioxothiofenu a takto připravený hybridní materiál lze efektivně využít jako senzorkou vrstvu pro identifikaci a měření koncentrace amoniaku nebo jiných aminů. Základní podmínkou je to, že povrch těchto materiálů musí být funkčně upraven tak, že obsahuje volné karboxylové nebo sulfoskupiny, které při následné oxidační polymeraci 3,4-alkylendioxothiofenu mají funkci tzv. dopantů. Uhlíkové nanostruktury modifikované výše popsaným způsobem pak vytváří se vzniklým poly(3,4-alkylendioxothiofenem) iontový pár, který je vysoce stabilní (viz obr. 1). Tento materiál mění svoji impedanci v závislosti na koncentraci amoniaku v plynné fázi nebo jiných aminů v kapalně fázi. Po nanosení na vhodný senzorový element lze na základě měřené impedance určit koncentraci působícího analytu.



Obr. C0.1 Struktura iontového páru mezi modifikovanými uhlíkovými nanostrukturami, kde X je $-SO_3$ nebo $-COO$, A je $-(CH_2)_n$, přičemž n je 1 až 3, R je H nebo alkyl $C1$ až $C15$ nebo n -hydroxyalkyl $C1$ až $C10$ a jejich ethery nebo estery.

Modifikace umožňující zavedení karboxyskupin do skeletu uhlíkových nanostruktur spočívá v oxidačním působení kyselinou dusičnou, nitrační směsí nebo jinými silnými oxidačními činidly. Zavedení sulfoskupiny do skeletu uhlíkových nanostruktur se provádí přímou sulfonací uhlíkových nanostruktur, vazbou sulfoskupiny přes linker nebo nekovalentní interakcí uhlíkaté nanostruktury se sulfonovaným fragmentem. Přímá sulfonace se provádí působením kyseliny sírové, olea nebo kyseliny chlorsulfonové. Sulfonace přes linker využívá reakcí sulfonovaných aromatických aminů, které se vážou přímo na uhlíkatou nanostrukturu

nebo na funkční skupinu (např. -COOH). Sulfonace nekovalentní interakcí využívá fyzikální interakce mezi uhlíkatou nanostrukturou a sulfonovaným aromatickým skeletem.

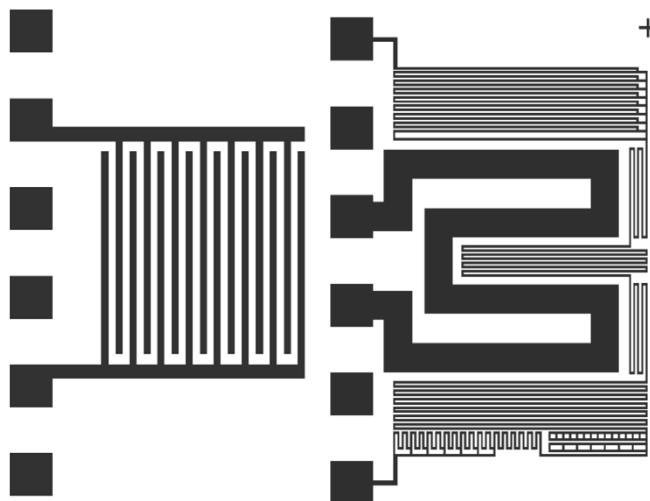
Jako vybrané 3,4-alkyldioxothiofeny lze použít především 3,4-ethylendioxothiofen, 3,4-propylendioxothiofen a jeho dimethyl a diethyl deriváty, 3,4-(hydroxymethylethylenedioxo) thiofen a jeho C₁ až C₁₅ alkyl a alken ethery nebo libovolné estery, 3,4-(alkylylethylenedioxo) thiofen, kde délka řetězce je C₁ až C₁₅.

Postup polymerace 3,4-alkyldioxothiofenu spočívá v oxidačním působení chloridu železitého nebo směsi chloridu železitého a persíranu amonného, sodného nebo draselného na směs modifikované uhlíkové nanoformy s příslušným 3,4-alkyldioxothiofenem ve vodném prostředí. Po ukončení polymerace je možno takto upravenou uhlíkovou nanoformu izolovat pomocí filtrace nebo odstředění, vymýt zbytky oxidačních činidel a organických nečistot a následně redispergovat na příslušnou aplikační formu.

Příprava senzorické vrstvy spočívá v homogenním nanosení aplikační nanoformy uhlíkové nanostruktury, která obsahuje příslušný poly(3,4-alkyldioxothiofen) fixovaný ve formě iontového páru na uhlíkovou nanostrukturu předem modifikovanou tak, že obsahuje sulfo nebo karboxyskupiny, na interdigitální elektrodové struktury, na nichž je možno reprodukovatelně měřit změny impedance v důsledku změny koncentrace měřeného analytu.

K měření impedance senzitivní vrstvy je použit kombinovaný dvouelektrodový systém, který je tvořen sensorovou platformou, jež je navržena pro oblast senzorů pracujících při vyšších teplotách, než je teplota pokojová. Zabudovaný vyhřívací rezistor udržuje stálou teplotu platformy nebo může být využit k programovému řízení teploty platformy. Vyhřívání senzoru umožňuje rychlejší adsorpci/desorpci měřeného analytu z nanosené senzitivní vrstvy. V tenké vrstvě platiny je na keramickém substrátu vytvořen senzor teploty o nominální hodnotě 1000 Ω, topný element a interdigitální elektrodová struktura IDE. Topný element a senzor teploty je umístěn na rubové straně senzoru a oba jsou pokryty izolační skelnou vrstvou (obr. 2a). Na lícové straně je umístěna interdigitální elektrodová struktura (obr. 2b), na kterou lze aplikovat senzitivní vrstvy na bázi uhlíkových nanostruktur metodami: sítotisku, nakápnutím, odstředěním, ponořením či nástřikem, hlubotiskem, flexotiskem, slot dye, Aerosol Jet Printing apod. Šířka i mezera vodivé dráhy může být od 50 do 500 μm a závisí na konkrétní modifikaci senzitivní vrstvy. Topný rezistor je navržen na hodnotu 9 Ω ± 1 Ω. Konektory jsou realizovány pomocí nasunovacích SIL – lead frames, které jsou fixovány tmelem.

Celý sensorový element může být vytvořen na rigidním (např. keramickém nebo křemíkovém) nebo flexibilním (např. PET, polykarbonátová nebo polypropylenová fólie) substrátu.



Obr. C0.2 Sensorový element pro nanesení senzitivní vrstvy a řízení teploty; a) interdigitální struktura, b) topný element a senzor teploty.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 1) Sensorický systém pro identifikaci a měření koncentrace amoniaku **vyznačující se tím**, že aktivní vrstva nanesená na interdigitální elektrodovou strukturu je tvořena hybridním systémem sestávajícím z iontového páru tvořeného uhlíkovými nanostrukturami modifikovanými karboxylovými nebo sulfonovými skupinami a poly(3,4-alkyldioxothiofenem) a identifikace přítomnosti amoniaku je charakterizována reprodukovatelnou změnou impedance měřené přes interdigitální elektrodovou strukturu.
- 2) Sensorický systém pro identifikaci a měření koncentrace amoniaku podle příkladu 1 **vyznačující se tím**, že poly(3,4-alkyldioxothiofen) je na povrch uhlíkové nanostruktury modifikované karboxylovými nebo sulfonovými skupinami nanesen pomocí oxidační polymerace výchozího 3,4-alkyldioxothiofenu.
- 3) Sensorický systém pro identifikaci a měření koncentrace amoniaku podle příkladu 2 **vyznačující se tím**, že jako výchozí 3,4-alkyldioxothiofen se využívá především 3,4-

ethylendioxothiofen, může však být tvořen libovolným derivátem ze skupiny látek: 3,4-propylendioxothiofen a jeho dimethyl a diethyl deriváty, 3,4-(hydroxymethylethylenedioxo)thiofen a jeho C₁ až C₁₅ alkyl nebo alken ethery nebo libovolné estery, 3,4-(alkylylethylenedioxo) thiofen, kde délka řetězce je C₁ až C₁₅.

- 4) Senzorický systém pro identifikaci a měření koncentrace amoniaku podle příkladu 1 **vyznačující se tím**, že sensorový element obsahuje interdigitální strukturu, topný element a senzor pro měření teploty vytvořené na rigidním nebo flexibilním substrátu.

Senzorický systém pro identifikaci a měření koncentrace amoniaku podle příkladu 1 **vyznačující se tím**, že sensorická vrstva je na povrch interdigitální struktury nanесena libovolnou tiskovou nebo nanášecí technikou: sítotisk, nakápnutí, odstředění, ponoření, nástřík, hlubotisk, flexotisk, slot dye, Aerosol Jet Printing apod.