

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**Katedra technologií a měření**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Perspektivní materiály pro chemické senzory**

## ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2020/2021

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Ondřej ROZHON**  
Osobní číslo: **E18B0095P**  
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Elektrotechnika a energetika**  
Téma práce: **Perspektivní materiály pro chemické senzory**  
Zadávací katedra: **Katedra výkonové elektroniky a strojů**

### Zásady pro vypracování

1. Prostudujte a popište principy chemorezistivních senzorů plynů společně s jejich základními sensorovými parametry.
2. Proveďte rešerši a zpracujte přehled perspektivních materiálů pro chemorezistivní plynové senzory.
3. Diskutujte výhody a nevýhody jednotlivých materiálů s ohledem na sensorické vlastnosti a použité výrobní technologie.
4. Dle možností pracoviště prakticky otestujete sensorické vlastnosti vybraného typu materiálu.
5. Diskutujte dosažené výsledky.

Rozsah bakalářské práce: **30 – 40 stran**  
Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. G.Korotcenkov, Handbook of Gas Sensor Materials-Properties, Advantages and Shortcomings for Applications, Volume 2, New Trends and Technologies, Springer, 2014, ISBN 978-1-4614-7387-9.
2. G.Korotcenkov, Handbook of Gas Sensor Materials-Properties, Advantages and Shortcomings for Applications, Volume 1, Conventional approaches, Springer, 2013, ISBN 978-1-4614-7164-6.
3. O.S.Wolfbeis, Frontiers in Chemical Sensors, Novel Principles and Techniques, 2005, ISBN-10 3-540-27756-0.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Kuberský, Ph.D.**  
Katedra materiálů a technologií

Datum zadání bakalářské práce: **9. října 2020**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **27. května 2021**

  
**Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.**  
děkan



  
**Prof. Ing. Václav Kůs, CSc.**  
vedoucí katedry

## **Abstrakt**

Předkládaná bakalářská práce se zabývá studii chemorezistivních senzorů plynů. V první části jsou uvedeny základní parametry, principy detekce a vlastnosti těchto senzorů. Druhá část práce se věnuje popisu současných perspektivních materiálů. Třetí část práce se zabývá přípravou vzorků chemorezistivních senzorů s citlivými polypyrolovými vrstvami, popisem metodiky testování a vlastní realizace měření, a stanovení základních sensorových parametrů. Závěr práce je věnován celkovému zhodnocení naměřených výsledků.

## **Klíčová slova**

Chemický senzor, chemorezistivní senzor, vodivý polymer, polypyrol.

**Abstract**

The Bachelor Thesis is focused on the study of chemoresistive gas sensors. Basics parameters, detection principles and properties of the sensors are explained in the first part. The second part deals with description of current modern materials intended for gas detection. The third part of the thesis is focused on the preparation of chemoresistive sensors with sensitive layers based on polypyrrole, description of test procedures and measurements, and determination of basic sensor parameters. Conclusion deals with overall discussions about results from the measurements.

**Key words**

Chemical sensor, chemiresistive sensor, conducting polymer, polypyrrole.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 07.06.2021

Ondřej Rozhon

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Petrovi Kuberskému Ph.D., za užitečné zkušenosti, připomínky, věnovaný čas této práci a mému školení v dané problematice.

Dále Ing. Josefovi Šlaufovi za pomoc při řešení praktických činností spojených s přípravou vzorků a Mgr. Lyutakovi, Ph.D. z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze za poskytnutí testovaných materiálů.

# Obsah

<b>OBSAH</b> .....	<b>8</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>9</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>10</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>12</b>
<b>1 CHEMOREZISTIVNÍ SENZORY PLYNŮ</b> .....	<b>13</b>
1.1 ÚVOD DO CHEMOREZISTIVNÍCH SENZORŮ PLYNŮ.....	13
1.2 STRUKTURA CHEMOREZISTIVNÍHO PLYNOVÉHO SENZORU.....	14
1.3 ZÁKLADNÍ SENZOROVÉ PARAMETRY CHEMOREZISTIVNÍCH SENZORŮ PLYNŮ.....	16
1.4 PRINCIPY CHEMOREZISTIVNÍCH SENZORŮ PLYNŮ.....	17
1.5 VYUŽITÍ, VÝHODY A NEVÝHODY CHEMOREZISTIVNÍCH SENZORŮ PLYNŮ.....	18
<b>2 MATERIÁLY PRO CHEMOREZISTIVNÍ SENZORY PLYNŮ</b> .....	<b>19</b>
2.1 NANO-STRUKTURY NA BÁZI UHLÍKU.....	19
2.1.1 Fullereny.....	19
2.1.2 Uhlíkové nanotrubičky.....	20
2.1.3 Grafen.....	23
2.2 VODIVÉ POLYMERY.....	24
2.2.1 Polypyrol.....	25
2.3 OXIDY KOVŮ.....	26
2.3.1 Oxid cíničitý.....	26
2.3.2 Oxid zinečnatý.....	26
2.3.3 Oxid titaničitý.....	27
<b>3 PŘÍPRAVA VZORKŮ A POSTUP MĚŘENÍ</b> .....	<b>27</b>
3.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	27
3.2 MĚŘÍCÍ APARATURA A POSTUP MĚŘENÍ.....	29
<b>4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A ZHODNOCENÍ</b> .....	<b>30</b>
4.1 ROZBOR REÁLNÉHO VÝSTUPU MĚŘENÍ.....	30
4.2 VÝPOČTY.....	32
4.2.1 Dynamické parametry.....	32
4.2.2 Pyramidový průběh a kalibrační křivky.....	33
<b>5 POLYPYROL</b> .....	<b>34</b>
5.1 ČISTÝ POLYPYROL.....	34
5.1.1 Výsledky druhého měření čistého polypyrolu.....	38
5.1.2 Výsledky třetího měření čistého polypyrolu.....	39
5.2 POLYPYROL-MWCNT.....	40
5.3 POLYPYROL-COOH (33 %).....	40
5.3.1 Výsledky druhého měření PPY-COOH (33 %).....	41
5.3.2 Výsledky třetího měření PPY-COOH (33 %).....	42
5.4 MWCNT-PPY COOH (33 %), ZMĚNA PH.....	42
<b>6 ZÁVĚR</b> .....	<b>43</b>
<b>SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ</b> .....	<b>45</b>



## Seznam obrázků

Obrázek 1.1 základní princip chemických senzorů [4] .....	13
Obrázek 1.2 schéma senzoru Taguchi [3] .....	15
Obrázek 1.3 schéma planárního senzoru .....	15
Obrázek 1.4 dynamické parametry .....	16
Obrázek 1.5 naznačení hystereze .....	17
Obrázek 2.1 struktura a jednotlivé typy fullerenů [8] .....	19
Obrázek 2.2 SWCNT, kde na jejím konci lze vidět polovinu fullerenu [7].....	21
Obrázek 2.3 detail SWCNT a MWCNT [2] .....	21
Obrázek 2.4 struktura grafenu [2].....	23
Obrázek 2.5 polypyrol.....	25
Obrázek 3.1 blokové schéma měřicího aparátu .....	29
Obrázek 4.1 příklad působení analytu na vzorek.....	31
Obrázek 4.2 příklad pyramidového průběhu.....	32
Obrázek 4.3 příklad kalibrační křivky .....	32
Obrázek 4.4 intervaly Z1 a Z2 pro výpočet dynamických intervalů .....	33
Obrázek 4.5 rozbor pyramidového průběhu pro účely výpočtu hystereze .....	34
Obrázek 5.1 Senzorové odezvy vzorků s citlivou vrstvou čistého polypyrolu při opakované expozici 100 ppm NH <sub>3</sub> .....	35
Obrázek 5.2 Pyramidové průběhy vzorků s citlivou vrstvou čistého polypyrolu při expozici 0-200 s krokem 40 ppm NH <sub>3</sub> .....	36
Obrázek 5.3 kalibrační křivky senzorů s citlivou vrstvou čistého polypyrolu .....	37
Obrázek 5.4 Senzorové odezvy vzorků s citlivou vrstvou PPY-COOH (33%) při opakované expozici 100 ppm NH <sub>3</sub> .....	41

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1</b> Relativní směrodatné odchylky sensorové odezvy při opakovaných expozicích koncentrací 100 ppm NH <sub>3</sub> .....	<b>36</b>
<b>Tabulka 2</b> maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků .....	<b>36</b>
<b>Tabulka 3</b> Citlivosti sensorů s vrstvou čistého polypyrolu pro rozsah 80-200 ppm NH <sub>3</sub> .....	<b>38</b>
<b>Tabulka 4</b> Relativní směrodatné odchylky sensorové odezvy při opakovaných expozicích koncentrací 100 ppm NH <sub>3</sub> pro druhé měření čistého PPY .....	<b>38</b>
<b>Tabulka 5</b> maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků pro druhé měření čistého PPY .....	<b>39</b>
<b>Tabulka 6</b> Relativní směrodatné odchylky sensorové odezvy při opakovaných expozicích koncentrací 100 ppm NH <sub>3</sub> pro třetí měření čistého PPY .....	<b>39</b>
<b>Tabulka 7</b> maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků pro třetí měření čistého PPY .....	<b>39</b>
<b>Tabulka 8</b> maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků, PPY-MWCNT .....	<b>40</b>
<b>Tabulka 9</b> maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků, PPY COOH (33 %) .....	<b>41</b>
<b>Tabulka 10</b> maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků pro druhé měření PPY COOH (33 %).....	<b>42</b>
<b>Tabulka 11</b> maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků pro třetí měření PPY COOH (33 %) .....	<b>42</b>

## Úvod

Práce s tématem perspektivní materiály pro chemické senzory se zabývá chemorezistivními senzory plynů a jejich perspektivními aktivními materiály. Důvodem pro užší zaměření na chemorezistivní senzory (z celkové skupiny chemických sensorů) bylo využití interdigitální elektrodové platformy planárního typu umožňující snadnou přípravu různých organických i anorganických sensorových vrstev a kompatibilita této elektrodové platformy se stávajícím přístrojovým vybavením na pracovišti.

Cílem této práce je poskytnout stručný přehled na současné perspektivní materiály pro chemorezistivní senzory, princip základních detekčních mechanismů a celkový pohled na problematiku testování a charakterizace chemorezistivních plynových sensorů. Z praktického pohledu je cílem této práce zhodnotit dosažené výsledky testování vybraného aktivního materiálu.

Text se pomyslně dělí do tří částí. První část se zabývá chemorezistivními senzory, jejich topologií, principy a využitím. Druhá část má za cíl stručnou rešerši perspektivních organických a anorganických materiálů, s ohledem na zvolenou elektrodovou platformu. Poslední část práce má za cíl popsat postupy přípravy vzorů, měřící metodiku a zhodnotit výsledky dosažené na vybraném organickém materiálu pro tuto práci.

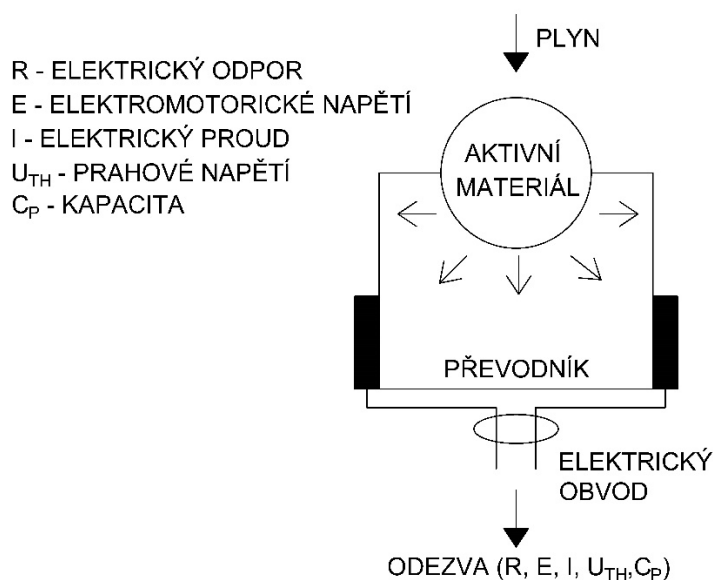
## Seznam symbolů a zkratek

Ppm .....	Parts per milion (částice na milion)
NH <sub>3</sub> .....	Amoniak (čpavek)
DiH <sub>2</sub> O.....	Demineralizovaná voda
SnO <sub>2</sub> .....	Oxid cíničitý
NO <sub>2</sub> .....	Oxid dusičitý
CNT .....	Carbon nanotube (uhlíková nanotrubička)
SWCNT .....	Single wall carbon nanotube (jedenstěnná uhlíková nanotrubička)
MWCNT.....	Multi wall carbon nanotube (vícestěnná uhlíková nanotrubička)
DMAC .....	Dymethylacetamide
SiC .....	Karbid křemíku
He .....	Helium
CVD.....	Chemical vapour deposition (chemická depozice z plynné fáze)
rGO.....	Reduced graphene oxide (redukovaný oxid grafenu)
ZnO.....	Oxid ziničitý
TiO <sub>2</sub> .....	Oxid titaničitý
RH.....	Relative humidity (relativní vlhkost)
Ppy.....	Polypyrol
COOH.....	Karboxylové kyseliny
pH .....	Power of hydrogen (vodíkový exponent)

# 1 Chemorezistivní senzory plynů

## 1.1 Úvod do chemorezistivních senzorů plynů

Na začátek, co je to vůbec senzor. Senzor je obecně nějaké zařízení, které konvertuje neelektrické veličiny na elektrické (měřitelné). V zásadě je můžeme rozlišit na fyzikální, chemické a biologické. Tato práce se zabývá převážně chemickými senzory, které se zaměřují na plyny. Pro základní pochopení chemických senzorů plynů je vhodné uvést nejzákladnější princip těchto senzorů viz obrázek 1.1.



Obrázek 1.1 základní princip chemických senzorů [4]

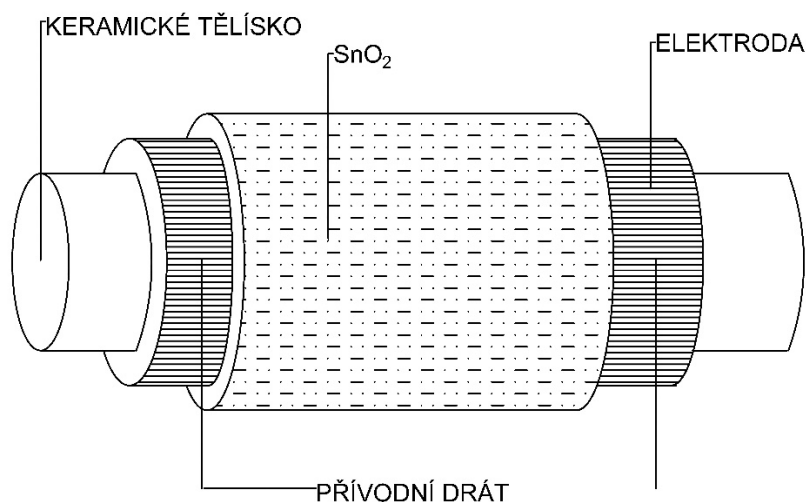
Z obrázku jde vidět, že cílový plyn (analyt) v okolí je zaznamenán citlivým (aktivním) materiálem, který změní na základě interakce s analytem svou charakteristickou vlastnost. Tuto změnu pak převodník převede do měřitelného signálu. Dle charakteru měnící se vlastnosti aktivního materiálu můžeme u senzorů využít měření změny různých parametrů uvedených v legendě obrázku 1.1. Chemorezistivní senzory spadají do kategorie chemických senzorů. Chemorezistivní senzor je tedy takový senzor, který mění svůj elektrický odpor, pokud v jeho okolí nastane změna v plynném prostředí. Chemická interakce mezi analytem (látka určená k detekci) a aktivním materiálem může probíhat např. prostřednictvím vodíkových vazeb, kovalentních vazeb nebo vzájemné interakci molekul.

Existuje řada materiálů, které vykazují chemorezistivní vlastnosti. Například, oxidy kovů, vodivé polymery a nanomateriály jako je například grafit, uhlíkové nanotrubičky a některé nanočástice, jejichž vlastnostmi a využitím se tato práce zabývá. Chemorezistivní senzory je tedy podle výše uvedených materiálů možné rozdělit na další podtypy.

## 1.2 Struktura chemorezistivního plynového senzoru

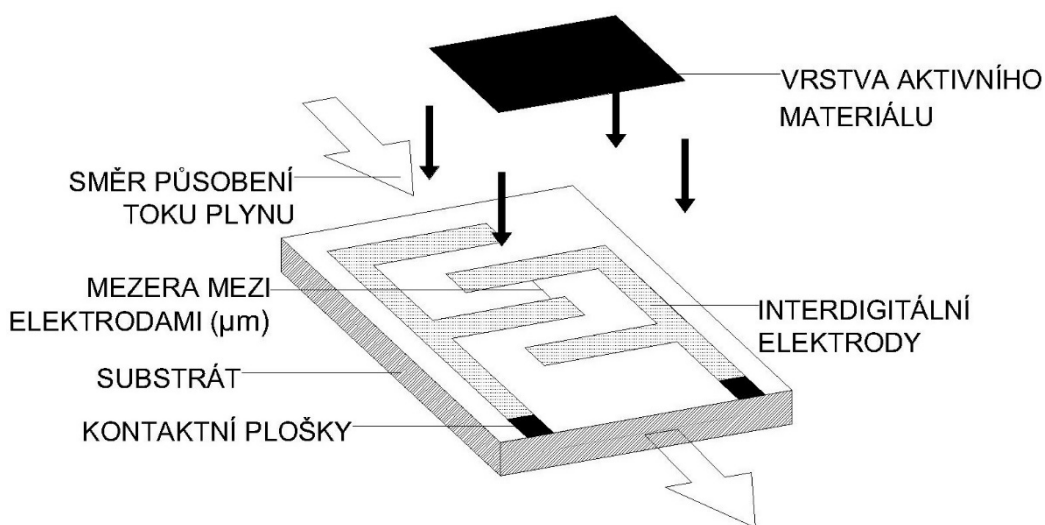
Začátkem 60. let byl proveden experiment s tenkou vrstvou ZnO jako aktivního materiálu, při kterém bylo prokázáno, že je možné detekovat plyny i pomocí velmi jednoduchého zařízení. V návaznosti na tento experiment vyvinul Taguchi první chemorezistivní senzor plynů. Tento senzor byl na bázi aktivního materiálu SnO<sub>2</sub>. V pozdních 80. letech pak plynové senzory zaznamenaly rozmach a staly se jedny z nejkoumanějších senzorů z důvodu jejich jednoduchosti (princip detekce, výroba), dobré citlivosti a nízké ceně. Díky tomu se dnes využívají v mnoha odvětvích průmyslu a domácností [3].

Základem chemorezistivního senzoru je aktivní materiál, který může být uložený na vhodném nosiči, na němž interagují molekuly aktivního materiálu a analytu. Tento proces vede ke změně charakteristické vlastnosti, kterou následně převodník převede do měřitelného signálu. Nejznámější komerční chemorezistivní plynové senzory jsou známy pod jménem „*Taguchi sensors*“ a jejich základní topologie je uvedena na obrázku 1.2 [3]. Jedná se zpravidla o keramické tělísko, na kterém je nanosen aktivní materiál společně s elektrodami, které obvykle slouží pro měření odporu (impedance). Je nutné dodat, že v keramickém tělísku bývá integrován topný element pro vyhřívání aktivní vrstvy na vhodnou teplotu.



Obrázek 1.2 schéma senzoru Taguchi [3]

Další variantou z pohledu topologie jsou senzory „planární“, které jsou tvořeny aktivní vrstvou, jež je deponována na zpravidla keramický substrát s tzv. interdigitálními (hřebenovými) elektrodami (obr. 1.3). Tyto elektrody mohou být realizovány například z titanu, platiny či zlata.



Obrázek 1.3 schéma planárního senzoru

Z pohledu mechanických vlastností použitého základního materiálu lze navíc senzory jednoduše logicky rozdělit na rigidní (neohebné) a flexibilní (ohebné). Prakticky se jedná o výměnu keramického nebo křemíkového substrátu za materiál ohebný, nejčastěji plastový (PET, PEN, Kapton).

### 1.3 Základní sensorové parametry chemorezistivních senzorů plynů

Pro popis chování senzoru je třeba stanovit jeho základní sensorové parametry. Z těchto parametrů také vychází hodnocení v praktické a závěrečné části této práce.

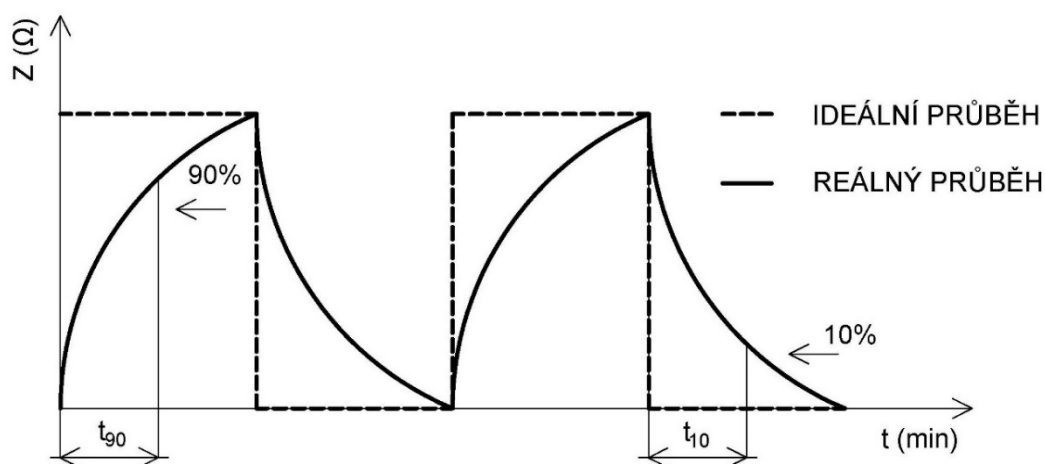
**Citlivost** je dána funkční závislostí  $y = f(x)$ , mezi veličinou vstupní ( $x$ ) a výstupní ( $y$ ) v ustáleném stavu. V nejjednodušší podobě je vyjádřena rovnicí přímky, tj.  $y = K \cdot x + q$ , nicméně často se vyjadřuje polynomem  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$ , kde je citlivost ( $K$ ) dána směrnicí funkční závislosti.

**Práh citlivosti** je nejmenší hodnota měřené veličiny detekována senzorem.

**Přesnost** je většinou dána absolutní chybou. Absolutní chyba se často udává v procentech z rozsahu.

**Reprodukovatelnost** je dána odchylkou při určitém časovém intervalu mezi měřeními při neměnné vstupní veličině a neměnných rušivých vlivech.

**Dynamické parametry** tyto parametry představují rychlost odezvy výstupní veličiny v závislosti na skokové změně vstupní veličiny. Nejběžnějším zhodnocením je zde stanovení doby odezvy  $t_{90}$  a doby zotavení  $t_{10}$  (obr. 1.4). Doba odezvy zde představuje čas k dosažení 90 % celkové odezvy senzoru, doba zotavení pak čas k dosažení 10 % z celkové odezvy senzoru. Ideální průběh má obdélníkový tvar, jelikož tato křivka znamená ideální okamžitou odezvu senzoru na skokovou změnu vstupní veličiny. Tento průběh je v praxi v podstatě nedosažitelný.



Obrázek 1.4 dynamické parametry

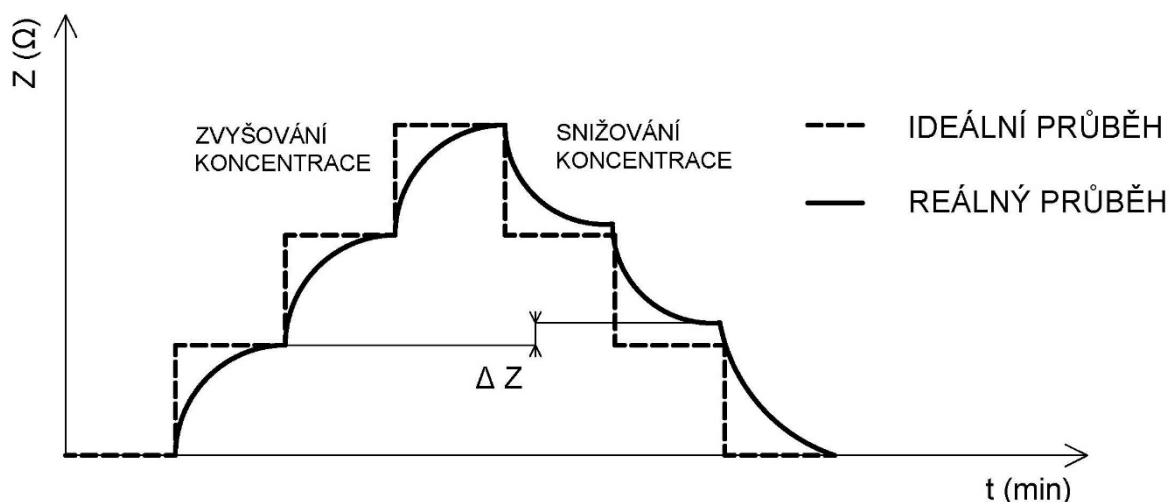


**Dynamický rozsah** je dán intervalem měřených hodnot. Hranice je zde udaná prahem citlivosti a maximální hodnotou měřené veličiny.

**Chyba linearity** je jakákoliv odchylka od ideální kalibrační charakteristiky. Ideální charakteristiku zde představuje lineární křivka. Často se vyjadřuje v procentech.

**Selektivita** je schopnost senzoru detekovat určitý plyn v prostředí s různými plyny nebo ve směsi plynů.

**Hystereze** je maximální rozdíl změřených hodnot za stejných podmínek při zvyšování a následném snižování koncentrace analytu. Má časté vyjádření v procentech. Příklad je uveden na obrázku 1.5 [34].



Obrázek 1.5 naznačení hystereze

## 1.4 Principy chemorezistivních senzorů plynů

Princip detekce u chemorezistivních senzorů plynů může být obecně založen na několika mechanismech, které v důsledku expozice analytem vedou ke změně odporu (impedance) citlivé vrstvy senzoru. Protože tyto mechanismy mohou být úzce svázány s typem použitého materiálu, budou zde stručně prezentovány pouze ty, které jsou nejběžněji uváděny ve spojení s materiály použitými v praktické části této práce (polypyrol a CNT).

V případě polypyrolu, který je považován za jeden z nejstabilnějších vodivých polymerů, se zpravidla jedná o přenos náboje mezi citlivou vrstvou a analytem. Polypyrol

zpravidla vykazuje vodivost typu P v rozmezí  $0,01 - 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [16], přičemž jeho vlastnosti silně závisí na jeho dopování. Vodivost tohoto polymeru je nejčastěji ovlivňována plyny, které se chovají jako silné akceptory ( $\text{NO}_2$ ) nebo donory ( $\text{NH}_3$ ) nosičů náboje (elektronů). V případě, kdy je tedy polypyrol (s vodivostí typu P) vystaven účinkům plynného amoniaku, dojde k dodání volných nosičů náboje (elektronů) do vrstvy polypyrolu. Tento fakt způsobí snížení koncentrace děr (snížení vodivosti), respektive nárůst odporu citlivé vrstvy [33].

V případě CNTs existuje více možností, které mohou vést k výsledné změně odporu senzoru. Zprvce se může jednat o modulaci Schottkyho bariéry na rozhraní elektroda-CNT, tj. jedná se o ovlivnění kontaktního odporu mezi elektrodou a vrstvou citlivého materiálu. Zadruhé může být odpor materiálu ovlivněn přenosem náboje mezi citlivou vrstvou a analytem, jako bylo popsáno výše u polypyrolu. Zde je možné popsat opačnou situaci, tj. pokud budou CNTs s vodivostí typu P vystaveny plynu  $\text{NO}_2$  (silný elektronový akceptor), dojde ke zvýšení koncentrace děr v citlivé vrstvě, tj. ke zvýšení vodivosti (snížení odporu citlivé vrstvy). Zatřetí může dojít k ovlivnění odporu na rozhraní dvou samostatných nanotubic (rozhraní CNT-CNT). Protože se předpokládá, že jednotlivé nanotubice nedosahují takové délky, aby pokryly vzdálenost od jedné elektrody ke druhé, je zapotřebí přenos náboje přes několik rozhraní na úrovni jednotlivých uhlíkových nanotubic. V případě, že je tedy analyt absorbován na toto rozhraní a ovlivní spojení dvou uhlíkových nanotubic (odpor tohoto spojení), je tím ovlivněn i celkový odpor citlivé vrstvy senzoru. [12, 13, 14, 15]

## 1.5 Využití, výhody a nevýhody chemorezistivních senzorů plynů

V dnešní době je stále větší poptávka po plynových senzorech, jejich funkce a důležitost se za poslední dobu velice rozšířily. Uplatňují se například v technickém průmyslu pro sledování životního prostředí, při průzkumu vesmíru, biomedicíně a farmacii. Současně jsou ovšem kladeny zvýšené nároky na jejich vlastnosti a parametry.

Mezi obecné výhody, které má chemorezistivní senzor oproti jiným typům senzorů, se řadí nízká cena, dlouhá životnost, poměrně rychlý čas odezvy a velmi malé rozměry. Hlavní nevýhodou chemorezistivních senzorů je nízká selektivita, tj. schopnost senzoru reagovat pouze na plynou látku, jenž je předmětem detekce. Jelikož v praxi je senzor

zpravidla vystaven směsi plynů, nemusíme být vždy schopni s jistotou určit, který z plynů způsobil odezvu senzoru. V těchto případech nemůže být detekce provedena pouze jediným senzorem, ale využívá se soustavy více senzorů, jejichž individuální odezvy na směs plynů umožní problém nízké selektivity částečně eliminovat.

## 2 Materiály pro chemorezistivní senzory plynů

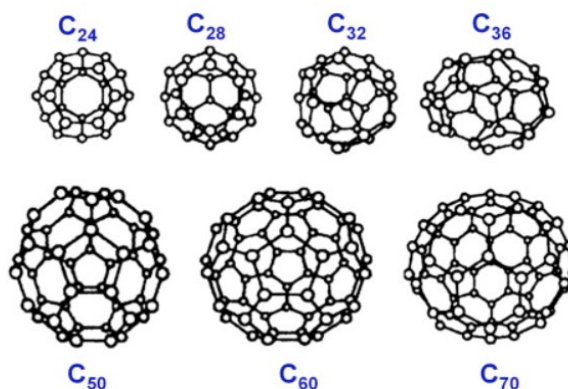
Materiály z chemického hlediska můžeme rozdělit na organické a anorganické. Tato kapitola se zabývá oběma variantami. Podrobněji jsou popsány ty, kterým byla věnována i praktická část práce.

### 2.1 Nano-struktury na bázi uhlíku

#### 2.1.1 Fullereny

##### Charakteristika

Fullereny byly teoreticky objeveny už v roce 1985 skrze spektrometrii, a následně se jejich existence potvrdila v laboratoři [2]. Jsou to uhlíkové molekuly, které obsahují pentagonální a hexagonální prstence s atomy uhlíku ve svých vrcholech. Jejich schéma je zobrazeno v obrázku 2.1. Tvoří tedy uzavřený útvar, díky němuž jsou odolné proti fyzikálním jevům (tlak, teplota). Prstence jsou navíc uspořádány tak, že mají vzorec  $C_{20+m}$ , kde  $m$  je celé číslo, které značí počet vyčnívajících vrcholů. Nejrozšířenějšími typy jsou  $C_{60}$  a  $C_{70}$ , po nichž jsou ještě studovány typy jako  $C_{240}$ ,  $C_{540}$  a  $C_{720}$ . U fullerenů je vzhledem k chemorezistivním sensorům plynů poměrně těžké charakterizovat nevýhody, jelikož nejsou zcela prozkoumány a jako aktivní materiál se používají zatím zřídka [2].



Obrázek 2.1 struktura a jednotlivé typy fullerenů [8]

## Výroba

Existují 3 základní výrobní procesy fullerenů. Za prvé, ochlazením uhlíkového plazmatu vzniklého elektrickým obloukem mezi uhlíkovými elektrodami a jeho následnou extrakcí. Tato metoda se provádí za sníženého tlaku a v inertní atmosféře. Bohužel zmiňovaná metoda nemá moc velkou účinnost (zhruba kolem 10 %). Další možností je spalování organického materiálu a jeho následnou extrakcí, opět v inertní atmosféře. Poslední možností je pyrolýza organických sloučenin laserem. Pojem pyrolýza, zde znamená, že organický materiál je tepelně rozložen v prostředí bez kyslíku. Tyto metody mají pak podstatně větší výtěžnost fullerenů. Pro všechny metody je pak výtěžnost čistého fullerenů malá, proto je jeho cena podstatně vysoká, výrobní cenu bychom pak mohli tedy zařadit jako jeho nevýhodu [6].

## Použití v plynových senzorech

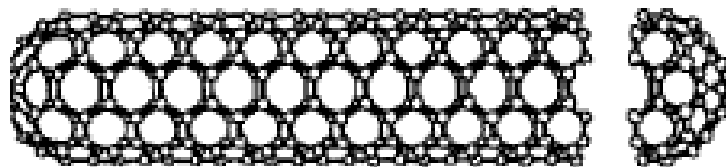
Fullereny mají afinitu k mnohým organickým molekulám. Proto mohou být potencionálně použity jako aktivní materiál a detekovat nepolární nebo polární organické molekuly. Zejména fullereny s označením C<sub>60</sub> jsou označovány jako potencionálně vhodný materiál pro senzory polárních plynů. V návaznosti na tyto teoretické vlastnosti byl proveden experiment na analyt NH<sub>3</sub>, kde byly bohužel patrné velké problémy se selektivitou plynů [2]. Proto se raději fullereny používají pro plynové senzory jako pomocný materiál na zlepšení elektrochemických vlastností aktivních vrstev, zejména ke snížení rezistivity. Zajímavostí, která byla vysledovaná ze studií, je skutečnost že fullereny absorbují částice ozonu, což následně způsobuje dosažení lepších sensorických parametrů [2, 6].

### 2.1.2 Uhlíkové nanotrubičky

#### Charakteristika

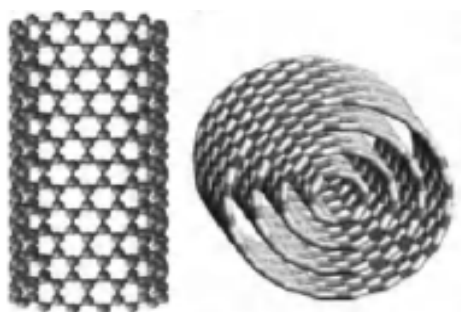
Velmi stručně řečeno jsou uhlíkové nanotrubičky vedlejším produktem fullerenů, proto mají i velmi podobné výrobní postupy. Uhlíkové nanotrubičky mají dnes zastoupení v mnoha vědních oborech. Byly vyvinuty japonským vědcem Sumio Iijimem. V základu se dělí na dva typy, buď na jedностěnné (SWCNTs), nebo na více stěnné (MWCNTs). Velmi zjednodušeně by se dalo říct, že SWCNT je vlastně tvarově samotný

válec (obr. 2.2) a MWCNT je soustava uhlíkových válců (obr. 2.3), složených do kulatého tvaru. MWCNT má zpravidla větší průměr než SWCNT. Rozmezí MWCNT je tedy asi od 2 do 25 nm a SWCNT od 0,5 do 3 nm [2].



Obrázek 2.2 SWCNT, kde na jejím konci lze vidět polovinu fullerenu [7]

CNTs mají velmi vysokou elektrickou vodivost, velmi vysokou tepelnou vodivost a výborné mechanické vlastnosti. Z pohledu elektrických vlastností se mohou SWCNT chovat jako vodiče (kovy) nebo polovodiče. Záleží na jejich průměru, chiralitě (atomy se sousedícími atomy zrcadlově navázány) nebo helicitě (rotačním pohybu). Polovodivé SWCNT jsou polovodiče typu P se zakázaným pásmem asi 0,8 eV [2]. CNTs mají stejně utvořený povrch jako fullereny, proto by se jejich využití mělo shodovat. Pro nás je podstatné použití v analytické chemii jako aktivního materiálu. Oproti fullerenům by zde měly mít CNTs jistou výhodu, jelikož mají malý průměr s dutou strukturou a jsou citlivější ke změnám v okolí. Z toho vyplývá, že jsou vhodné pro adsorpci a detekci plynu [2].



Obrázek 2.3 detail SWCNT a MWCNT [2]

## Výroba CNTs

První z možností je laserové vypařování grafitu. Cílový grafit je umístěn v křemenné trubce naplněné argonem při teplotě cca 1200 °C. Z jedné strany je grafit ozařován laserem (neodym-yttrium-hliník-granát), z druhé strany zachytává jeho rozpuštěné částice měděná trubka, která je chlazená vodou a její konstrukce začíná nano-strukturou a postupně se zvětšuje. Produktem této metody je většinou SWCNT [7]. Tato metoda má velkou účinnost

70 %, dobrou regulaci stejnosměrnosti průměru trubic. Mezi její nevýhody patří zejména vysoké náklady [9].

Další metodou je syntéza obloukovým výbojem, což je jednoduchý a klasický způsob přípravy CNTs. Uhlíková tyč je posazena mezi dvě elektrody na napětí desítek voltů a se stejnosměrným proudem až stovky ampér, pracovní teplota je zde okolo 3000 °C. Následně se tvoří šedá schránka, která obsahuje nanočástice. Zde je důležité chlazení pro co nejvyšší výtěžek. Následuje čištění pro oddělení samotných nanotrubic. Rozdíl zde způsobuje přítomnost katalyzátorů, s nimi je produktem SWCNT, bez nich MWCNT [7]. Výtěžek zde může být až 90 %, ovšem nanotrubice nemusí mít vždy stejnou délku [7,9].

Třetí metodou je chemické vypařování. Substrát s katalyzátorem (nejčastěji Fe), je vložen do pece, která je vytápěna na 500-1000 °C a postupně naplňována plyny na bázi uhlovodíků. Za zvýšené teploty dochází k rozkladu plynu což má za následek vytváření nanotrubic na substrátu s katalyzátorem. Velikou výhodou je, že nanotrubice jsme schopni vyrábět ve velkém množství s velkou čistotou [7].

Pokud bychom brali pouze senzory s použitím primárních CNTs, můžeme zde narazit na některé nevýhody. Mezi hlavní se řadí pomalá doba odezvy (dynamické parametry) a špatná desorpce způsobená povahou adsorpce plynu a desorpčními procesy. Podle dostupné literatury je to způsobeno silnou vazbou mezi CNTs a detekovaným analytem po expozici [2]. Bylo prokázáno, že tuto vazbu je možné narušit dodáním energie ve formě tepla nebo UV světla. Avšak i když tyto metody napomohly ke zlepšení vlastností, stále nebyla doba zotavení uspokojivá. Dalším problémem je nízká rozpustnost CNTs, a tudíž bývá někdy obtížné nalézt vhodné rozpouštědlo [2].

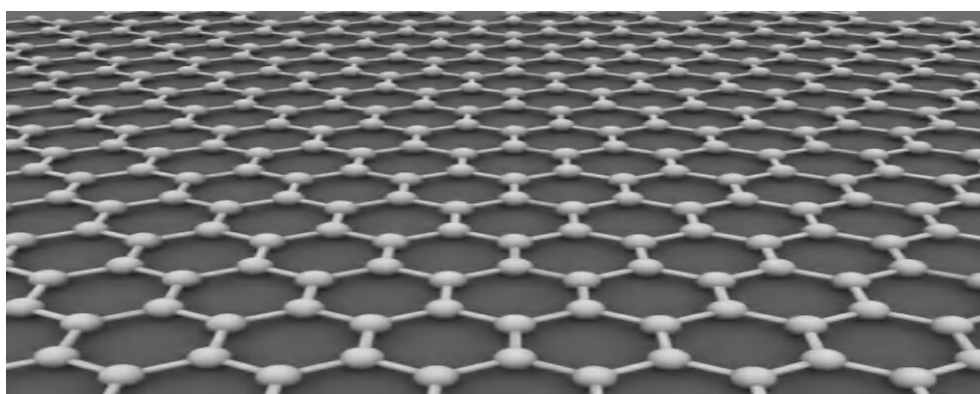
### **Použití v plynových senzorech**

V dnešní době, i přes některé nevýhody uvedené výše, jsou CNT hlavními materiály pro chemické senzory plynů, díky svým detekčním schopnostem, elektrické vodivosti a širokým možnostem v modifikaci jejich struktury pomocí funkčních skupin. Používají se pro detekování oxidu dusičitého, amoniaku, vodíku, skleníkových plynů, těkavých organických látek. Dokonce nalézají využití i pro vojenské a biomedicínské účely.

### 2.1.3 Grafen

#### Charakteristika

Dalším slibným materiálem pro plynové senzory je grafen. U grafenu připadají na základní stavební jednotku dva atomy. Uspořádání atomů je planární a hexagonální formy. Jeho struktura připomíná včelí plástev, kde je více grafitových vrstev složeno na sobě (obr. 2.4). Díky této struktuře má grafen vysokou elektronovou mobilitu. Navíc jeho elektrické vlastnosti můžeme změnit několika způsoby, mezi ně řadíme: doping, deformaci nebo interakci se substráty [2].



Obrázek 2.4 struktura grafenu [2]

#### Výroba grafenu

Existuje mnoho metod pro výrobu grafenu, z nichž je možné uvést několik nejpoužívanějších (základních): Chemical vapour deposition (chemická depozice z plynné fáze), leptání reaktivních iontů (iontové leptání), tepelný rozklad SiC, obloukový výboj v He atmosféře a metoda tzv. odlupování [2].

Nejzajímavější metodou je CVD, protože jsme schopni vyrábět grafen ve velkém množství a tato metoda je často využívána. Je založena na jednoduchém principu, kde jsou vpouštěny plyny na bázi uhlovodíků do nádoby s katalyzátorem. Pokud je katalyzátor zahřátý na určitou teplotu rozkládá se plyn na jeho povrchu. Výsledkem procesu jsou částice plynu adsorbovány na povrchu katalyzátoru, které dají vznik povrchové vrstvě grafenu [10]. Grafen vytvořený metodou CVD má hladší povrch s menším měrným odporem [2].

Pro srovnání je vhodné uvést i metodu výroby rGO. Na začátku procesu je třeba nejprve vytvořit oxid grafitu, který obsahuje atomy uhlíku. Tento krok představuje oxidaci běžného grafitu v silně kyselém prostředí (s oxidačními činidly). Známostou metodou byla například *Hummerova metoda*, avšak v dnešní době se uvádí nové metody s vyšší účinností. Dalším krokem je oxid grafenu, jednoduše řečeno je to vedlejší produkt při výrobě oxidu grafitu a získává se sonikací, mícháním nebo jejich kombinací. Nakonec se dostáváme k redukci oxidu grafenu z důvodu zvýšení jeho výsledné kvality. Způsoby redukce mohou být tepelné, chemické nebo elektrochemické [11]. Nicméně, oxidační proces grafitu na začátku postupu výroby způsobuje mnoho strukturálních defektů, které mohou degradovat elektrické vlastnosti výsledného grafenu. Z tohoto důvodu se raději využívá metoda CVD [2].

### **Použití v plynových senzorech**

S ohledem na svoje jedinečné aspekty, byl grafen předpovězen jako skvělý aktivní materiál pro plynové senzory. Tyto vlastnosti budou popsány ve třech bodech. Za první, elektrické vlastnosti grafenu jsou silně ovlivněny adsorpcí molekul, z čehož vyplývá, že grafen má velký potenciál pro použití v senzorech plynů. Za druhé, jeho struktura, konkrétně poměr plochy k objemu (zde velká plocha s malým objemem), napovídá k vysoké citlivosti, tedy že je možné zachytit více částic analytu. Za třetí, má dlouhou časovou stálost parametrů a dobrou kompatibilitu s technologickými procesy.

Nicméně i po všech těchto kladných vlastnostech, má hlavní nevýhodu. Tou je pomalá doba odezvy a zotavení. Proto se nevyužívá v takovém měřítku. S technologickým pokrokem je, ale velká šance, že se grafen stane jedním z předních materiálů pro detekci plynů [2].

## **2.2 Vodivé polymery**

Vodivé polymery se používají jako aktivní vrstvy plynových senzorů od počátku 80. let. Ve srovnání s většinou komerčně dostupných senzorů, založených obvykle na oxidech kovů a provozovaných při vysokých teplotách, mají senzory na bázi vodivých polymerů mnoho vylepšených vlastností. Některé mají poměrně vysokou citlivost a krátkou dobu odezvy, a to i při pokojové teplotě. Vodivé polymery lze snadno syntetizovat chemickými

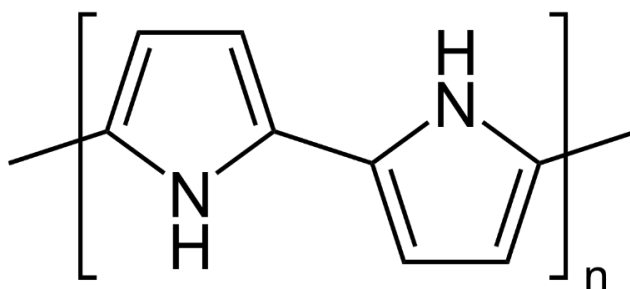


nebo elektrochemickými procesy [12]. Pro tuto práci byl vybrán jeden zástupce této skupiny, a to polypyrol. Z tohoto důvodu bude tato kapitola věnovaná pouze tomuto materiálu.

### 2.2.1 Polypyrol

#### Charakteristika

Polypyrol je zdaleka nejrozsáhleji studován mezi četnými vodivými polymery pro svou snadnou syntézu, stabilitu v oxidované formě, vysokou elektrickou vodivost a dobré redoxní vlastnosti. Pro své vlastnosti, se ukázal jako potenciální kandidát pro několik aplikací, jako jsou superkondenzátory, baterie, biosenzory, antistatické povlaky, textilie a tkaniny [23]. Polypyrol je naznačen na obrázku 2.5.



Obrázek 2.5 polypyrol

#### Výroba polypyrolu

Polypyrol se připravuje oxidačním polymerizačním procesem. Může být vyroben buď chemicky z roztoku nebo elektrochemicky (elektrolyticky) vyloučením polymeru na elektrodě [24]. Detailnější popis přípravy překračuje rámec této práce a podrobné postupy je možné najít v dostupné literatuře [35].

#### Použití v plynových senzorech

Jak je uvedeno výše, interakce mezi vodivým polymerem a plyným analytem může být i při pokojové teplotě poměrně silná. Proto mohou senzory založené na vodivých polymerech vykazovat pozoruhodně silné signály, zatímco senzory založené na anorganických oxidech kovů nemají při pokojové teplotě téměř žádnou odezvu. To

umožňuje přípravu chemorezistivních senzorů na bázi vodivých polymerů s velmi s nízkou spotřebou energie a jednoduchou konfigurací výsledného zařízení. Kromě toho mají vodivé polymery dobré mechanické vlastnosti, které umožňují snadnou výrobu senzorů.[12].

Dlouhodobá nestabilita je hlavní nevýhodou senzorů založených na vodivých polymerech, kdy i samotný kyslík nebo vlhkost může způsobit degeneraci některých vodivých polymerů. Dalším problémem je nevratnost odezvy těchto senzorů. Nežádá odezva senzorů při opakovaných detekčních cyklech postupně klesá, nebo se signál po expozici analytům nemusí vrátit na původní hodnotu [12, 25]. Problematice nízké selektivity musí čelit nejen senzory založené na vodivých polymerech, ale i ostatní typy senzorů. Sensory založené na vodivých polymerech, jsou obvykle rovněž citlivé na vodu, a proto je třeba při detekci plynů v běžném prostředí brát v úvahu hodnotu relativní vlhkosti [12, 26, 27].

## 2.3 Oxidy kovů

Oxidy kovů vynikají jako jedny z nejběžnějších materiálů díky svým rozsáhlým konstrukčním, fyzikálním a chemickým vlastnostem. Nejčastější oxidy kovů používané jako aktivní vrstvy v chemorezistivních senzorech jsou SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> [3].

### 2.3.1 Oxid cíničitý

Oxid cíničitý je nejrozsáhleji studovaným oxidem kovu a je široce používán v praktických komerčních zařízeních. Oxid cíničitý má zakázané pásmo kolem 3,6 eV. Navíc se vyznačuje zajímavými elektrickými vlastnostmi [3, 28]. Díky vysoké citlivosti pro různé druhy plynů umožňují senzory na bázi oxidu cínu detekovat nízké koncentrace, i když bohužel trpí nedostatečnou selektivitou [3].

### 2.3.2 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý je polovodič vykazující se zakázaným pásmem 3,37 eV [3, 29]. ZnO přitahuje velkou pozornost v oblasti detekce plynů díky své vysoké mechanické a chemické stabilitě, vhodnosti k dopingu, nízké toxicitě a výrobním nákladům. Detekční schopnosti ZnO jsou silně ovlivněny mikrostrukturálními prvky sensorové vrstvy, jako je velikost zrna, geometrie a spojení mezi zrny [3].

### 2.3.3 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je pro plynové senzory obzvláště atraktivní díky nižší křížové citlivosti na vlhkost než jiné oxidy kovů [3, 30]. Mimo jiné byl  $\text{TiO}_2$  z velké části zkoumán jako aktivní vrstva v odporových senzorech kyslíku pracujících při středně vysokých teplotách pro řízení poměru směsi vzduchu a paliva v automobilech. Při středních teplotách (400 až 600 °C) je detekce kyslíku způsobena zejména reakcemi, které probíhají na povrchu, zatímco při vysokých teplotách (700 až 1000 °C) je detekce kyslíku způsobena především difuzí kyslíkových iontů v objemu materiálu [3, 31].

## 3 Příprava vzorků a postup měření

### 3.1 Příprava vzorků

Před každým aplikováním materiálu, bylo potřeba materiál připravit. Příprava spočívala v tom, že se daný materiál (zpravidla ve formě prášku) dle teoretických předpokladů a předešlých zkušeností odvážil a v daném poměru se s rozpouštědlem smíchal do skleněné vialky (vzorkovnice). Je zde nezbytné podotknout fakt, že většina experimentů vyžadovala nalezení vhodného rozpouštědla, neboť s většinou materiálů se pracovalo poprvé. K této činnosti se i úzce váže nalezení vhodného poměru rozpouštědla a materiálu. Cílem této činnosti bylo jinými slovy dosáhnout dobrého rozptýlení (disperze), případně rozpuštění daného materiálu ve vhodném rozpouštědlu s odpovídajícím podílem daného materiálu.

Pro primární dispergaci materiálu byla použita ultrazvuková lázeň, kde byl daný materiál s rozpouštědlem umístěn po dobu 10-12 hodin za účelem dosažení kvalitní disperze bez aglomerací částic nanášeného materiálu. Po vytažení vzorků z ultrazvukové lázně, se u nich pohledem zhodnotila kvalita dispergace, tj. míra shlukování částic materiálu do větších celků. Vzorky, které prošly prvním zhodnocením byly vsazeny do laboratorní centrifugy (odstředivky), kvůli dalšímu oddělení aglomerovaných částic. Do odstředivky se vložila zpravidla polovina připravené disperze, protože tento krok mohl rovněž zapříčinit degradaci vzorku, přesněji úplné oddělení rozpouštědla a materiálu. Úspěšné vzorky i po tomto testu mohly být aplikovány na substráty, protože zde byla velmi malá pravděpodobnost většího sedimentu materiálu.

Nejvyužívanější keramické substráty byly planárního typu se zlatými interdigitálními elektrodami s různou roztečí (mezerou mezi elektrodami). Různé rozteče představovaly odlišnosti daných senzorů v podobě rozdílné počáteční impedance. V této práci se využívalo 3 různých roztečí (25, 50 a 100  $\mu\text{m}$ ). Následujícím krokem bylo vyčištění substrátů, které se myly v ultrazvukové lázni ponořené do isopropylalkoholu s demineralizovanou vodou v poměru 1:1. Omyté substráty se následně vyhřály na plotýnce. Po těchto nezbytných krocích se substráty udržovaly nahřáté na již zmíněné plotýnce, důvodem byla lepší přilnavost dispergovaného materiálu na základní substrát a rychlejší vypařování přebytečného rozpouštědla. Pomocí techniky rozprašování (sprejování) dispergovaného materiálu, se prováděly krátké 1-2 sekundové stříky s 5-10 sekundovými intervaly, průběžně se měřila impedance výsledného chemického senzoru. Cílem bylo dostat se u co nejvíce vzorků v dané sérii na ideálně stejné hodnoty impedance. Posledním krokem poté byla stabilizace sensorových vrstev při zvýšené teplotě 60 °C.

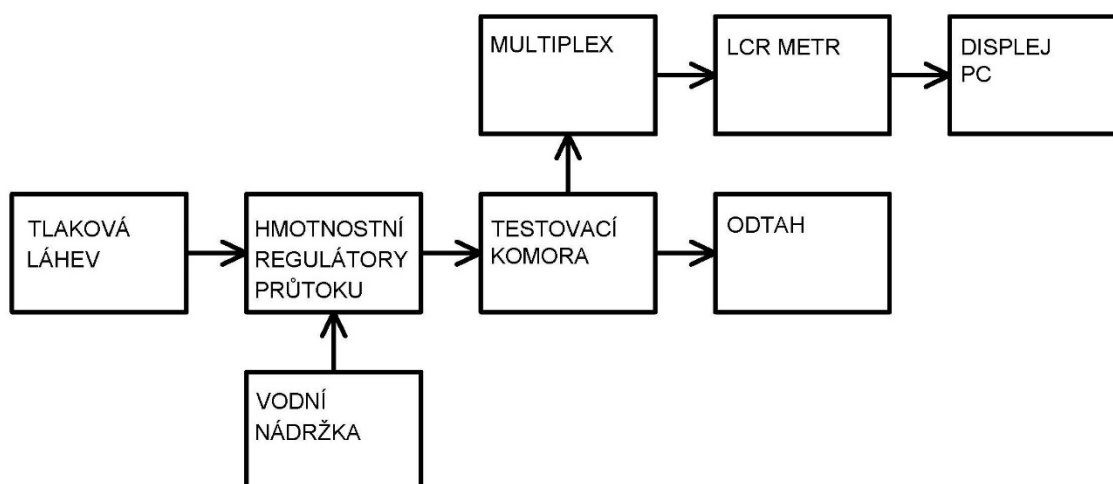
Technika sprejování se využívala přednostně z důvodu jednoduché přípravy vzorků bez nutnosti složitých zařízení. Zároveň s ní bylo možné připravit velmi tenké vrstvy. Nevýhodou této depoziční techniky pomocí tzv. air-brush pistole, může být značný rozptyl v tloušťce vrstev, a tudíž rozdílné výsledné hodnoty impedance připravených vzorků. Toto bylo ovlivněno hlavně lidským faktorem, neboť se vždy manuálně nedal vystihnout přesný časový interval stříků. Mimo jiné mohly vzniknout během depozice na substrátech tzv. „coffee lakes“ – což jsou artefakty (nehomogenity) ve vrstvě deponovaného materiálu zapříčiněné vytvářením kapky na jehle air-brushové pistole. Takovéto senzory byly označeny jako vadné.

Vzorky hodnoceny v závěrečné části této práce (kap. 5) byly připraveny dle popsaného postupu s různými rozpouštědly a poměry. Čistý polypyrol, diskutovaný v praktické části, byl dodaný ve vodní disperzi v poměru 35 mg/ 1 ml. Vzorek PPY COOH (33 %) byl opět dodaný ve vodní disperzi s poměrem 28 mg/ 1 ml. Pro oba typy materiálů se používaly keramické substráty s roztečí 25  $\mu\text{m}$ . Důvodem byla nízká vodivost deponovaných vrstev. Snaha zvýšit vodivost PPY pomocí MWCNT byla provedena v laboratoři. Zaprvé, přimícháním MWCNT k čistému PPY v práškové formě (3 mg PPY + 0,09 mg MWCNT). Za druhé, změnou hodnoty pH připravené disperze. Jednalo se předpřípravu různých pH ve vodní disperzi, k měření pH přímo v materiálu nebyla

dostupná technika. Do předpřipravené vodní disperze s pozměněnou hodnotou pH byl vložen materiál MWCNT-PPY COOH (33 %) coreshell (MWCNTs obalené polypyrolem) v poměru 3 mg / 1 ml. Struktura coreshell zde měla také napomocť k vyšší vodivosti. Na tyto experimenty byly použity keramické substráty s roztečí 50  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 Měřicí aparatura a postup měření

Zařízení pro testování vzorků bylo už předpřipraveno a používalo se dle předchozích zkušeností a postupů. Pro srovnání naměřených dat z různých sérií připravených vzorků bylo nutné zajistit jednotné testovací podmínky pro realizaci všech měření. Základní údaje a stanovené podmínky budou popsány v následujícím blokovém schématu, který je znázorněn na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1 blokové schéma měřícího aparátu

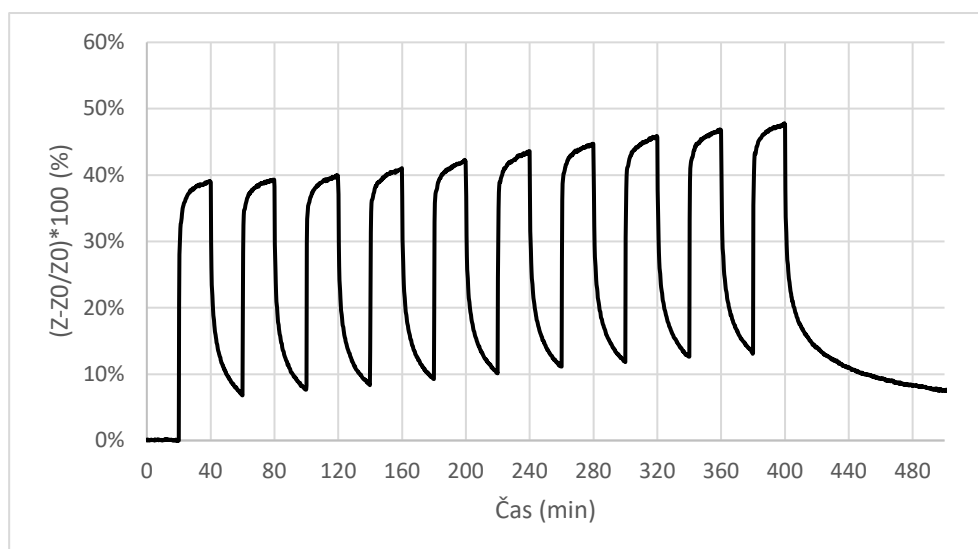
Tlaková láhev sloužila jako zdroj analytu, samotná tlaková láhev má svůj vlastní vyšší tlak, proto se používal redukční ventil ke snížení tlaku plynu a k následnému dopravení skrze trubky k hmotnostním regulátorům průtoku. Regulátory průtoku sloužily k řízení průtoku třech různých médií (suchý vzduch, vlhký vzduch, kalibrační směs  $\text{NH}_3$ ). Suchý vzduch, jehož první funkcí spolu s vlhkým vzduchem (odpařovaným z vodní nádržky) bylo nastavení konstantní úrovně relativní vlhkosti analytu. Pro účely této práce byla stanovena hodnota 40 % RH. Pokud nebude uvedeno jinak, všechny připravené vzorky byly testovány při této relativní vlhkosti. Teplota, při které byl vzorky měřeny, byla dána teplotou v laboratoři. Mírnou nevýhodou je tedy kolísání teploty v návaznosti na změnu ročního období, nicméně je možné konstatovat, že teplota během experimentů se

pohybovala v rozmezí  $22 \pm 2$  °C. Dalším parametrem byl průtok analytu testovací komorou, který byl zvolen 1 L/min, jako kompromis mezi celkovou spotřebou analytu a rychlostí výměny média v testovací komoře. Poznamenejme, že změna tohoto parametru by měla dopad hlavně na dynamické parametry testovaných senzorů. Měření zvolené elektrické veličiny, tj. impedance, probíhalo pomocí precizního LCR metru (E4980A, Keysight). K měření se používaly střídavé veličiny, z důvodu velmi velkých hodnot odporu při stejnosměrném měření a možných degradačních účinků stejnosměrného elektrického pole na testované materiály. Efektivní hodnota testovacího sinusového signálu byla 250 mV s frekvencí 1 kHz. Spojení testovaných vzorků a LCR můstku bylo provedeno vodiči v čtyřbodovém zapojení k potlačení parazitních jevů. Používaný LCR metr má v základu jeden měřicí kanál, z tohoto důvodu se využívalo multiplexu, který postupně přepínal kanály na jednotlivé vzorky. Testovací komora má maximální kapacitu deseti vzorků. Výsledné průběhy se poté zobrazovaly na příslušném počítači. Další zpracování výsledků bylo prováděno šablonou v programu Excel. Odtah (ventilace) sloužil k odvodu analytu z komory do venkovního prostředí. Experimenty s cílovými analyty probíhaly řádově desítkách až stovkách ppm.

## 4 Výsledky měření a zhodnocení

### 4.1 Rozbor reálného výstupu měření

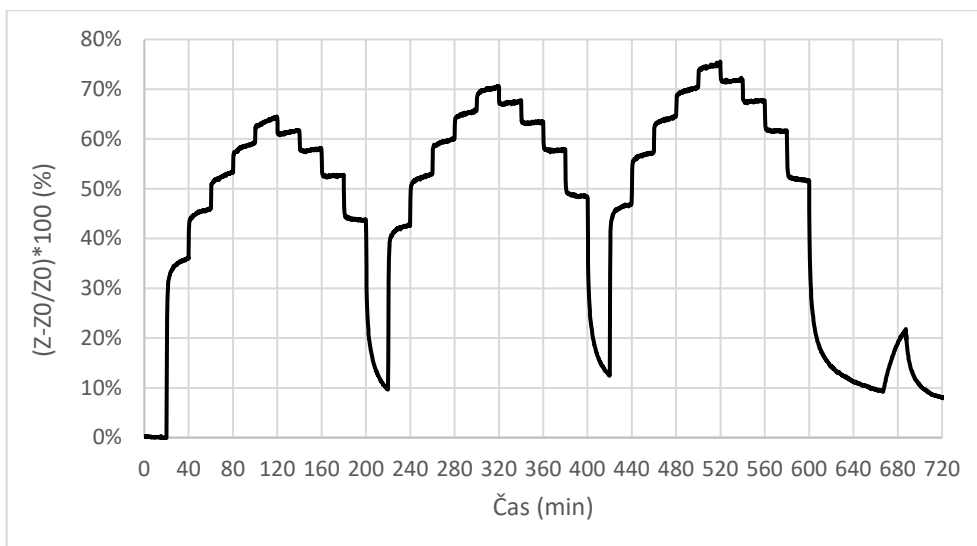
Pro lepší pochopení výsledků je dobré popsat dva základní typy testovacích cyklů, kterým byly podrobeny připravené senzory. První test spočíval v opakované expozici vzorků na stejné koncentraci analytu. Typický průběh odezvy je zobrazen na obrázku 4.1. Toto měření je zejména vhodné pro prvotní zjištění, zda materiál skutečně reaguje na cílový analyt a má schopnost se vrátit do původního stavu. Současně je z výsledků možné posoudit opakovatelnost případné sensorové odezvy. Dále by bylo vhodné uvést, že odezva senzoru je uváděna v relativních procentech namísto absolutních hodnot ( $\Omega$ ), z důvodu lepší přehlednosti a snazšího porovnání výsledků. Na závěr dodejme, že expozice cílovým analytem (100 ppm  $\text{NH}_3$ ) a čistým vzduchem byly periodicky střídány každých 20 minut (*viz obr. 4.1*).



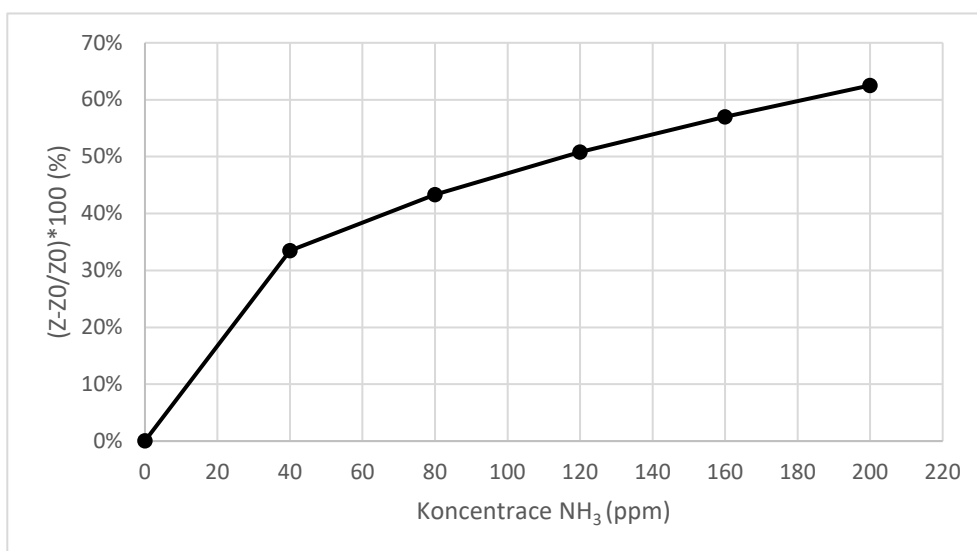
Obrázek 4.1 příklad působení analytu na vzorek

Na svislé ose je tedy vyznačena změna impedance v procentech dle vzorce uvedeného v popisku osy. Impedance  $Z_0$  ve vzorci označuje aritmetický průměr impedance z intervalu 18-20 minut. Hodnota  $Z_0$  byla určena samostatně pro každý testovaný senzor a slouží tedy jako vztažná hodnota. Hodnota impedance  $Z$  je poté hodnota okamžité impedance v  $\Omega$ . V intervalu 0-20 minut jde vidět klidový stav, který se posléze mění spolu s vpuštěným analytem (ve 20 minutě). Změna se projevuje nárůstem impedance (zpravidla způsobenou adsorpcí/absorpcí analytu). Následuje tzv. saturační oblast kde materiál už nezvyšuje (nebo pouze mírně zvyšuje) svoji impedanci. Při expozici čistým vzduchem (interval 40-60 minut) křivka klesá směrem dolů zpátky do klidového stavu (způsobeno desorpcí analytu). Pravděpodobným důvodem, proč se křivka nevrátí zpět do nuly je skutečnost, že během stanovené doby (20 minut) nedojde k plné desorpci analytu. Dodejme, že schopnost desorpce analytu z vrstvy citlivého materiálu může záviset na více faktorech, mimo jiné i na typu testovaného materiálu.

Druhým měřeným průběhem byl tak zvaný pyramidový průběh (*obr. 4.2*), kde se měřila odezva senzorů při schodovitě zvyšujících a následně snižujících koncentracích analytu. Z tohoto měření se stanovaly kalibrační křivky (*obr. 4.3*) a parametr hystereze. Měření pyramidového průběhu se provádělo v rozsahu od 0-200 ppm  $\text{NH}_3$  s krokem 40 ppm. Kalibrační křivky byly důležité pro zobrazení citlivosti a saturace senzoru.



Obrázek 4.2 příklad pyramidového průběhu



Obrázek 4.3 příklad kalibrační křivky

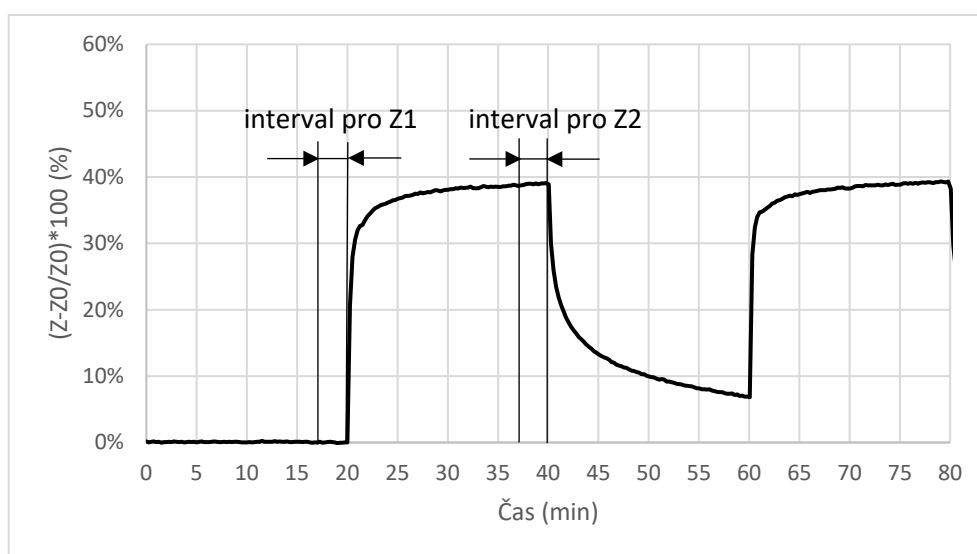
## 4.2 Výpočty

### 4.2.1 Dynamické parametry

Z kapitoly 1.3 plyne, že důležitým výstupem při vyhodnocení výsledků jsou dynamické parametry. Parametry se vyhodnocovaly dle teorie při dosažení 90 a 10 % celkové odezvy senzoru. První parametr ( $t_{90}$ ) se stanovoval z intervalu 20-40 minut. Nejdříve byly spočteny hodnoty  $Z_1$  a  $Z_2$  (viz obr. 4.4) jako aritmetický průměr z několika hodnot v rámci stanoveného intervalu. Hodnota  $Z_1$  reprezentovala počáteční hodnotu impedance před expozicí analytem. Hodnota  $Z_2$  poté reprezentovala hodnotu impedance při expozici analytem. Vzájemným odečtem těchto hodnot, tedy  $Z_2 - Z_1$ , bylo definováno



100 % odezvy senzoru. Další matematickou operací bylo možné určit 90 % z celkové odezvy senzoru a této hodnotě se přiřadil patřičný čas dle průběhu. Od takto vyjádřeného času bylo potřeba odečíst čas okamžiku, kdy byl vzorek vystaven analytu (pro první expozici se jednalo o hodnotu 20 minut). Výsledný rozdíl poté představoval parametr  $t_{90}$ , tj. dobu odezvy senzoru. Analogický postup byl použit pro parametr  $t_{10}$  (doba zotavení) z intervalu 40-60 minut. Počáteční hodnota impedance se stanovovala z intervalu 38-40 minut a koncová hodnota v intervalu 58-60 minut.



Obrázek 4.4 intervaly Z1 a Z2 pro výpočet dynamických intervalů

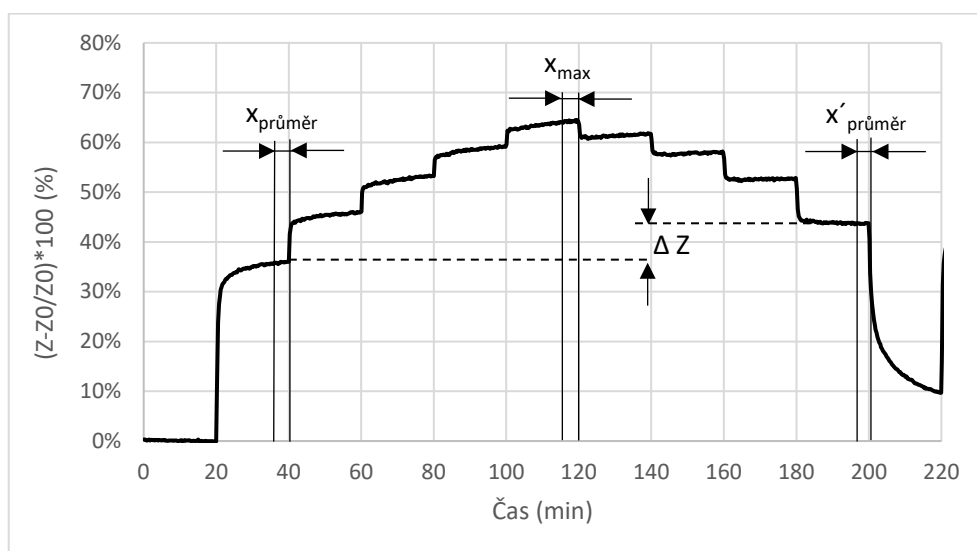
#### 4.2.2 Pyramidový průběh a kalibrační křivky

U pyramidového průběhu se podobně jako u dynamických parametrů z časové odezvy senzoru vypočítala průměrná hodnota reprezentující každou úroveň koncentrace analytu. Pro výpočet průměrné hodnoty byla vždy vybrána skupina krajních hodnot, například v intervalu 38-40 minut (*viz obr. 4.5*). Postup byl stejný pro zvyšování i snižování koncentrace. Výsledné hodnoty se dále přiřadily k daným hodnotám zvolené koncentrace. Pro příklad, pokud vycházely hodnoty impedance po zprůměrování 10, 20, 30, 40 a 50 % a zvolená koncentrace byla 0-200 ppm s krokem 40 ppm. Spojení hodnot tedy bylo 0-0, 10-40, 20-80, ..., 50-200. Stejně pravidlo platilo pro snižování koncentrace s opačným pořadím. Z grafického zobrazení spojení těchto hodnot vycházely již zmíněné kalibrační křivky (*obr. 4.3*). Nedílnou součástí bylo stanovení hystereze, tento parametr se stanovoval odečtem dvou zprůměrovaných „protějších“ hodnot (hodnoty získané při expozici stejné koncentraci, avšak první při zvyšujícím průběhu a druhá při snižujícím).

Výsledná hodnota se následně vydělila nejvyšší hodnotou naměřené impedance ( $X_{\max}$ ). Pro přehlednější zobrazení je dán vzorec

$$\frac{x'_{\text{průměr}} - x_{\text{průměr}}}{x_{\max}} * 100 \quad (4.1)$$

Příklad stanovení průměrných hodnot pro účely výpočtu hystereze je uveden na obrázku 4.5.



Obrázek 4.5 rozbor pyramidového průběhu pro účely výpočtu hystereze

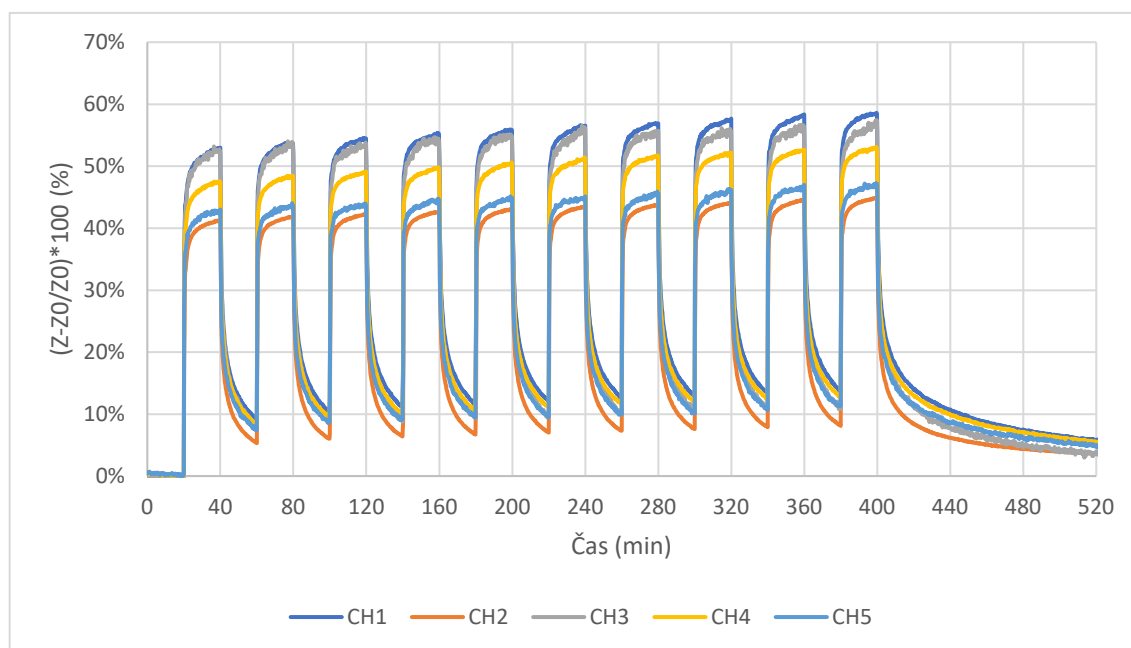
## 5 Polypyrol

Zvolený materiál představoval v měřeních hlavní měření vzorek. Hlavní důvodem byla jeho velká detekční schopnost. Nedílnou součástí jeho výběru byl i počet dostupných modifikací. Mezi důvody zde můžeme zařadit i to, že materiál uvádí v problematice detekci plynů nový trend, a proto je pro tuto práci velice zajímavý.

### 5.1 Čistý polypyrol

V prvním kroku byly vzorky podrobeny testovacímu cyklu, kde byly opakovaně (10x) vystaveny stejné koncentraci (100 ppm NH<sub>3</sub>). Obrázek 5.1 zobrazuje reálné průběhy odezvy pěti vzorků. Jde pozorovat různou odezvu vzorků, zaviněnou patrně lidským

faktorem. Přesněji chybou způsobenou nanášením materiálů technikou sprejování. Toto měření bylo provedeno 07.09.2020.



Obrázek 5.1 Sensorové odezvy vzorků s citlivou vrstvou čistého polypyrolu při opakované expozici 100 ppm NH<sub>3</sub>

Můžeme zde pozorovat rozptyl odezvy senzorů 45-59 %. Dynamické parametry zde v průměru vycházely  $t_{90} = 1,69$  a  $t_{10} = 8,41$  minut. Dalším sledovaným dějem zde byla reprodukovatelnost.

Reprodukovatelnost sensorové odezvy se stanovovala pomocí relativní směrodatné odchylky následujícím postupem. Nejdříve byl vypočten rozdíl maximálních a minimálních hodnot impedance jednotlivých pulzů. Výsledkem této operace bylo deset hodnot  $\Delta Z_N$ , kde N značí pořadové číslo pulzu a nabývá hodnot od 1 do 10. Následně se ze všech deseti hodnot  $\Delta Z_N$  stanovila směrodatná odchylka, která byla následně podělena průměrem výsledků všech hodnot  $\Delta Z_N$ . Relativní směrodatná odchylka se pro každý vzorek počítala zvlášť. Hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 1.

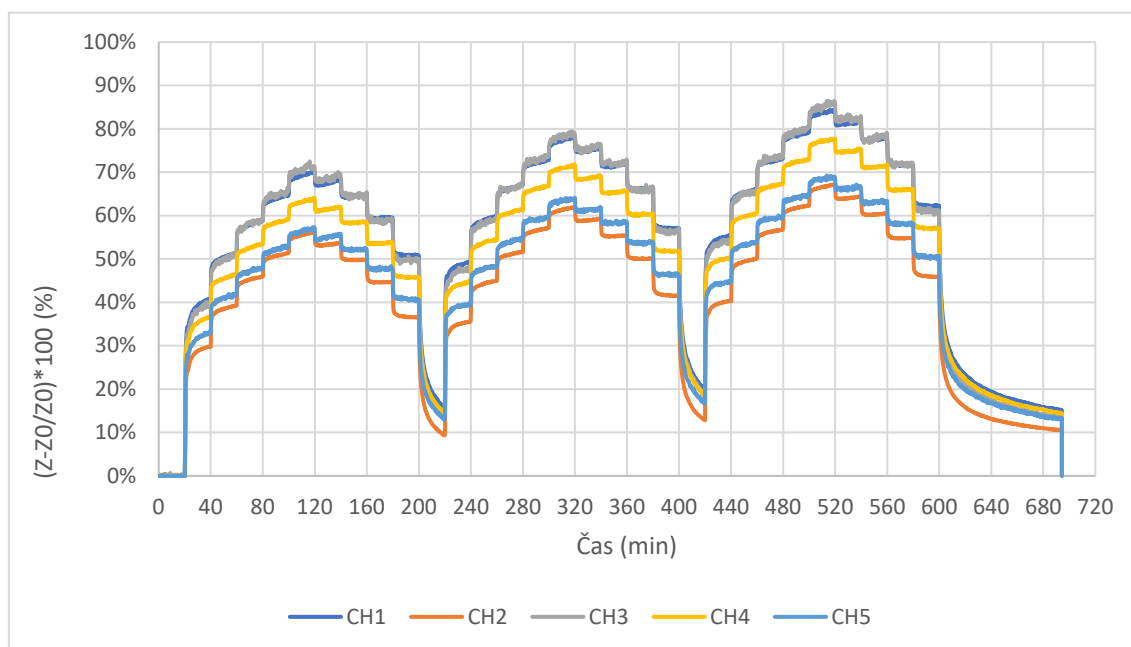
Tabulka 1 Relativní směrodatné odchylky sensorové odezvy při opakovaných expozicích koncentrací 100 ppm  $NH_3$

CH1	0,42 %
CH2	0,32 %
CH3	0,91 %
CH4	0,25 %
CH5	0,72 %

Hystereze se stanovala z pyramidového průběhu (obr. 5.2). Z obrázku vyplývá, že se měřily celkem 3 cykly. U každého cyklu se uvádí pouze maximální hodnota hystereze daného vzorku v rámci testovaného rozsahu. Pro přehlednost jsou hodnoty uvedeny v tabulce 2.

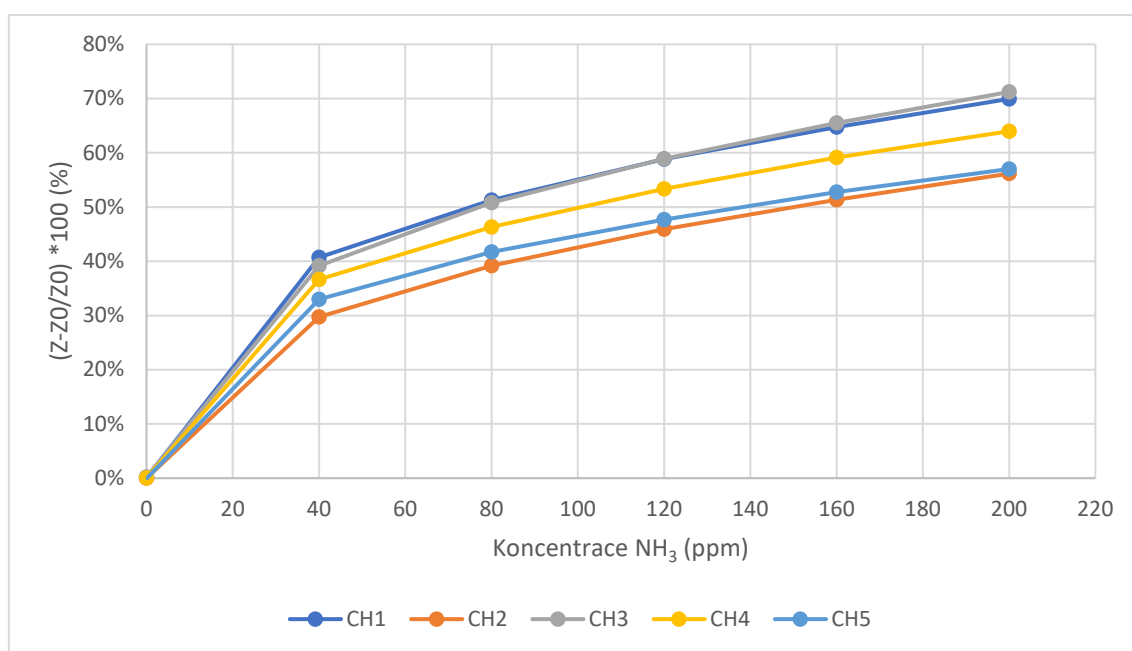
Tabulka 2 maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků

$\Delta Z_{\max}$	CH1	CH2	CH3	CH4	CH5
Cyklus 1	22,44 %	16,75 %	19,69 %	22,89 %	23,07 %
Cyklus 2	9,79 %	9,60 %	10,52 %	9,61 %	10,76 %
Cyklus 3	8,27 %	8,26 %	7,77 %	8,67 %	8,36 %



Obrázek 5.2 Pyramidové průběhy vzorků s citlivou vrstvou čistého polypyrolu při expozici 0-200 s krokem 40 ppm  $NH_3$

Citlivost určená z kalibračních křivek je běžně v nejjednodušším případě vyjádřena rovnicí přímky. Je zde nutné připomenout, že odezva v testovaném rozsahu není lineární (obr. 5.3). Není tedy možné stanovit jednu číselnou hodnotu citlivosti pro testovaný rozsah. Dále by bylo vhodné poznamenat, že pro každý cyklus pyramidového průběhu by měl být ideálně sestrojen samostatný graf kalibračních křivek, protože sensorová odezva vykazuje stálý, mírně vzestupný trend. Nicméně, s ohledem na rozsah této práce budou pro stručnost popisovány vždy křivky z 1. cyklu.



Obrázek 5.3 kalibrační křivky senzorů s citlivou vrstvou čistého polypyrrolu

Z kalibračních křivek na obr. 5.3 je zřejmé, že senzory vykazují v rozsahu 0-40 ppm NH<sub>3</sub> strmější odezvu v porovnání se zbytkem testovaného rozsahu (40-200 ppm NH<sub>3</sub>). Pro bližší popis je možné hledat složitější matematickou funkci (regresní křivku), která nicméně výrazně nepomůže jednoduché interpretaci dat. Pokud alespoň částečně chceme kvantifikovat parametr citlivosti, nezbyvá než popsat křivky pouze v části testovaného rozsahu (v tomto případě 80-200 ppm NH<sub>3</sub>), kde je lineární interpolace akceptovatelná (viz Tabulka 3).

Tabulka 3 Citlivosti senzorů s vrstvou čistého polypyrolu pro rozsah 80-200 ppm NH<sub>3</sub>

CH1	0,15 %/ppm
CH2	0,14 %/ppm
CH3	0,17 %/ppm
CH4	0,15 %/ppm
CH5	0,13 %/ppm

Jako další významný parametr se uvádí časová stálost. Časová stálost v této práci bude popsána souhrnem dat alespoň ze 3 různých měření. První měření se tedy provedlo 07.09.2020. Druhé měření bylo provedeno 29.09.2020 a třetí 12.10.2020.

### 5.1.1 Výsledky druhého měření čistého polypyrolu

Obecně lze říci, že odezvy senzorů byly velmi podobné těm z prvního měření. Zprůměrované hodnoty dynamických parametrů vycházely  $t_{90} = 1,4$  a  $t_{10} = 8,28$  minut, lze tedy pozorovat mírné zrychlení. Hodnoty relativních směrodatných odchylek jsou zobrazeny v tabulce 4. Hodnoty odchylek v tabulce 4 jsou u některých senzorů nižší oproti těm, které jsou v tabulce 1. Můžeme zde říci, že křivky vybraných výstupních hodnot jsou více ustáleny. U zbylých senzorů se projevuje přesný opak. Maximální hodnoty hystereze vycházely velmi podobně jako u prvního měření. Jen u třetího cyklu je patrný menší pokles. Hodnoty citlivosti v rozsahu 80-200 ppm NH<sub>3</sub> vycházely velmi podobně jako u prvního měření, tedy 0,14 %.

Tabulka 4 Relativní směrodatné odchylky sensorové odezvy při opakovaných expozicích koncentrací 100 ppm NH<sub>3</sub> pro druhé měření čistého PPY

CH1	0,28 %
CH2	0,33 %
CH3	0,84 %
CH4	0,63 %
CH5	0,40 %

Tabulka 5 maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků pro druhé měření čistého PPY

$\Delta Z_{\max}$	CH1	CH2	CH3	CH4	CH5
Cyklus 1	15,57 %	14,07 %	13,69 %	14,07 %	13,51 %
Cyklus 2	7,90 %	7,85 %	8,08 %	8,92 %	8,26 %
Cyklus 3	7,26 %	7,31 %	7,04 %	7,92 %	7,92 %

### 5.1.2 Výsledky třetího měření čistého polypyrolu

Zde odezva všech senzorů v průměru klesla pod 50 %. Dynamické parametry ve třetím měření vycházely  $t_{90} = 1,23$  a  $t_{10} = 7,57$  minut. Což znamená nejrychlejší parametry ze všech 3 měření. Hodnoty relativních směrodatných odchylek třetího měření jsou dány v tabulce 6. Výsledky hystereze jsou udány v tabulce 7. Jde opět pozorovat mírný pokles hodnot hystereze u vybraných vzorků. Průměr citlivosti z 5 hodnot a z 5 vzorků ve třetím měření vycházela 0,15 %. Tedy podobně jako u přechozích dvou.

Tabulka 6 Relativní směrodatné odchytky sensorové odezvy při opakovaných expozicích koncentrací 100 ppm  $NH_3$  pro třetí měření čistého PPY

CH1	0,49 %
CH2	0,36 %
CH3	1,07 %
CH4	0,28 %
CH5	0,94 %

Tabulka 7 maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků pro třetí měření čistého PPY

$\Delta Z_{\max}$	CH1	CH2	CH3	CH4	CH5
Cyklus 1	15,29 %	16,48 %	16,79 %	17,42 %	15,99 %
Cyklus 2	8,13 %	8,12 %	8,99 %	9,75 %	8,79 %
Cyklus 3	6,38 %	6,71 %	6,61 %	7,27 %	6,58 %

## 5.2 Polypyrol-MWCNT

Při tomto experimentu se k práškovému čistému polypyrolu přimíchalo určité množství MWCNT, za účelem zvýšení vodivosti. Jako rozpouštědlo zde byl použit dimethylacetamide Podobně jako u čistého polypyrolu se měřilo 5 vzorků na analyt  $\text{NH}_3$  s koncentrací 100 ppm. Odezva senzoru byla až 70 % s dynamickými parametry  $t_{90} = 4,45$  a  $t_{10} = 9,84$ , což vykazuje pomalejší dynamiku než u měření čistého polypyrolu. Průměr relativní směrodatné odchylky zde činil 1,06 %. Maximální hodnoty hystereze jsou opět uvedeny v tabulce 8. Citlivost zde v průměru vycházela 0,19 %. U tohoto materiálu nebylo provedeno více měření z tohoto důvodu nelze porovnávat časovou stálost.

Tabulka 8 maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků, PPY-MWCNT

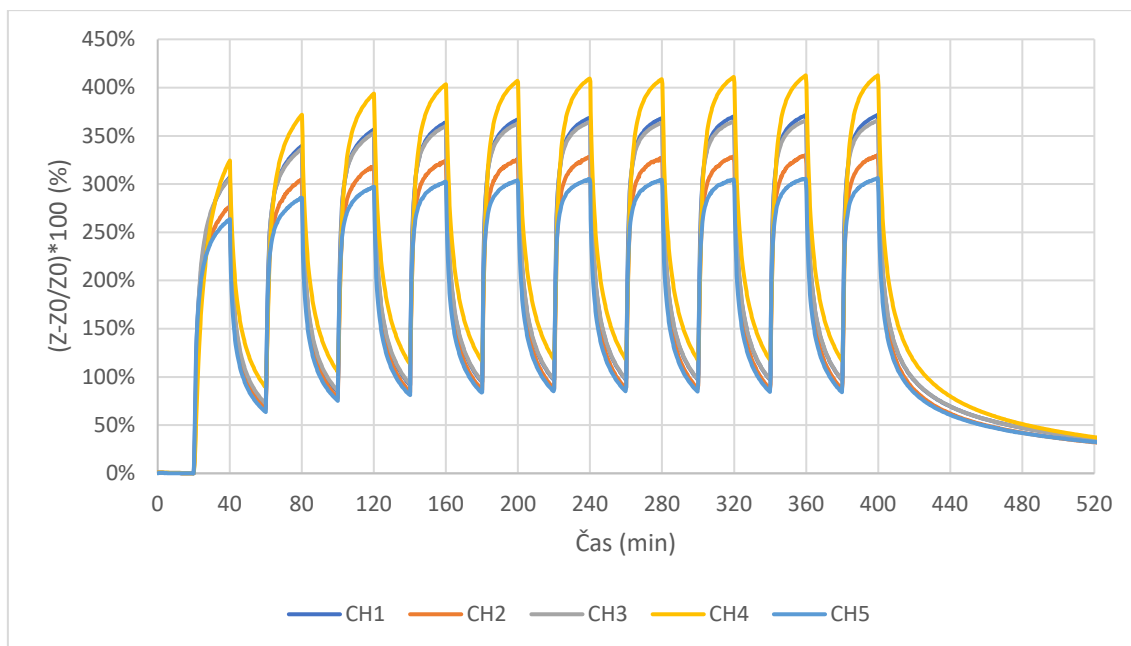
$\Delta Z_{\max}$	CH1	CH2	CH3	CH4	CH5
Cyklus 1	30,10 %	29,56 %	29,99 %	30,94 %	30,53 %
Cyklus 2	14,57 %	14,94 %	14,08 %	14,73 %	14,92 %
Cyklus 3	11,53 %	11,83 %	11,46 %	11,70 %	11,29 %

## 5.3 Polypyrol-COOH (33 %)

Polypyrol s označením COOH je vlastně oxidovaný polypyrol. Může být syntetizován elektrochemicky nebo chemicky například ve formě prášku se zabudovanými záporně nabitými ionty. Tato úprava má i vlastnost zlepšovat elektrickou vodivost [32]. V případě tohoto materiálu byla jako rozpouštědlo použita demineralizovaná voda. Jako ve všech přechozích případech bylo celkem 5 vzorků vystaveno opakovaným expozicím  $\text{NH}_3$  s koncentrací 100 ppm. Budou zde jako u prvního materiálu porovnány 3 měření 17.07.2020, 10.08.2020 a 26.08.2020.

U prvního měření byla odezva senzoru v rozmezí 300-350 % (obr. 5.4). Dynamické parametry  $t_{90} = 6,79$  a  $t_{10} = 10,7$  minut. Relativní směrodatná odchylka 4,68 %. Hodnoty hystereze jsou uvedeny v tabulce 9, citlivost zde byla 0,91 %.





Obrázek 5.4 Sensorové odezvy vzorků s citlivou vrstvou PPY-COOH (33%) při opakované expozici 100 ppm NH<sub>3</sub>

Tabulka 9 maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků, PPY COOH (33 %)

$\Delta Z_{\max}$	CH1	CH2	CH3	CH4	CH5
Cyklus 1	17,57 %	17,81 %	17,87 %	19,24 %	18,58 %
Cyklus 2	5,82 %	5,65 %	5,72 %	6,53 %	5,07 %
Cyklus 3	5,49 %	5,27 %	5,29 %	6,17 %	4,99 %

### 5.3.1 Výsledky druhého měření PPY-COOH (33 %)

U druhého měření se odezva pohybovala kolem 200 %. Dynamické parametry vycházely  $t_{90} = 4,24$  a  $t_{10} = 12,76$  minut. Aritmetický průměr relativní směrodatné odchylky byl 0,44 %. Hystereze je uvedena v tabulce 10, hodnota citlivosti byla 0,12 %.

Tabulka 10 maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků pro druhé měření PPY COOH (33 %)

$\Delta Z_{\max}$	CH1	CH2	CH3	CH4	CH5
Cyklus 1	26,86 %	26,24 %	29,67 %	23,93 %	30,95 %
Cyklus 2	1,86 %	2,40 %	1,59 %	0,81 %	3,77 %
Cyklus 3	2,86 %	3,42 %	2,70 %	2,04 %	4,43 %

### 5.3.2 Výsledky třetího měření PPY-COOH (33 %)

U třetího měření PPY-COOH (33 %) hodnoty opět degradovaly, odezva senzoru se v průměru pohybovala v rozmezí 110-130 %. Dynamické parametry v průměru byly  $t_{90} = 4,20$  a  $t_{10} = 12,93$  minut s relativní směrodatnou odchylkou 0,55 %. Hystereze je uvedena v tabulce 11, citlivost zde vycházela 0,11 %.

Tabulka 11 maximální hodnoty hystereze jednotlivých vzorků pro třetí měření PPY COOH (33 %)

$\Delta Z_{\max}$	CH1	CH2	CH3	CH4	CH5
Cyklus 1	46,57 %	41,68 %	47,46 %	24,19 %	53,42 %
Cyklus 2	0,18 %	0,95 %	0,26 %	-1,43 %	3,86 %
Cyklus 3	0,87 %	1,81 %	0,98 %	-0,29 %	4,46 %

Problém u tohoto materiálu nastal při měření křížové citlivosti na relativní vlhkost. Odezva senzoru na skokovou změnu relativní vlhkosti z 20 % na 80 % RH dosahuje snížení o cca 4500 %. Tato nežádoucí křížová citlivost na vlhkost by mohla být eliminována speciálními hydrofobními membránami připravenými na povrchu aktivního materiálu.

### 5.4 MWCNT-PPY COOH (33 %), změna pH

Tímto experimentem se v této práci chtěla ověřit domněnka, že se změnou pH se změní výsledná vodivost nanosených vrstev. Byly připraveny 3 různé disperze se třemi různými hodnotami pH (2, 7, 9 pH) pro materiál MWCNT-PPY COOH (33 %). Celkově bylo připraveno 10 vzorků s citlivými vrstvami, přičemž 4 vzorky z disperze s hodnotu pH

= 2, 4 vzorky z disperze s hodnotou pH = 9 a 2 vzorky s hodnotou pH = 7. U vzorků s hodnotou pH 2 a pH 9 se vodivost zvýšila, u vzorků s hodnotou pH 7 zůstávala vodivost neměnná. Zvýšená vodivost neměla na detekci plynu příliš vliv, nejlepších detekčních výsledků dosáhl vzorek s neutrálním pH 7.

Vzorky s hodnotou pH 7 vykazovaly odezvu v rozmezí 110-130 %, podobně jako u druhého měření čistého PPY-COOH (33 %) s dynamickými parametry  $t_{90} = 6,54$  a  $t_{10} = 9,48$  min. Vzorky s pH 2 dosahovaly hodnot blízkých 35 %, dynamické parametry zde byly  $t_{90} = 11,49$  a  $t_{10} = 13$  min. Poslední série vzorků vycházela nad 120 % s dynamickými parametry  $t_{90} = 5,41$  a  $t_{10} = 8,43$  min. Další hodnoty by zde byly nadbytečné.

## 6 Závěr

Práce se zaměřila na seznámení s chemorezistivními senzory plynů a s vybranými aktivními materiály ve stejnojmenných senzorech. Teoretická část práce stručně popsala problematiku a základní strukturu chemorezistivních senzorů plynů. Zde byly rozebrány i základní sensorové parametry důležité pro praktickou část práce. Teoretická část dále obsahovala nejvýznamnější zástupce organických a anorganických aktivních materiálů.

Praktická část se zabývala přípravou citlivých vrstev, měřením sensorových odezev, stanovení sensorových parametrů a interpretací dosažených výsledků. Prvním krokem v praktické činnosti bylo nalezení vhodných rozpouštědel a příslušných poměrů mezi zvolenými citlivými materiály a rozpouštědly. Měření sensorových odezev spočívalo jednak v prvotním testování detekční schopnosti vybraných materiálů, tak v opakovaném testování sloužícím ke zhodnocení časové stálosti/stability sensorové odezvy. Úpravy materiálů se prováděly na základě dosažených výsledků, odborné literatury a doporučení od spolupracovníků na Vysoké škole chemicko-technické v Praze.

V rámci všech provedených měření se jako nejperspektivnější materiál ukázal polypyrol. Vynikal hlavně pro své jedinečné parametry (citlivost, čas odezvy). Celkem byly testovány čtyři různé varianty/modifikace polypyrolu, které by bylo vhodné stručně porovnat. Čistý polypyrol, PPY-COOH (33 %), PPY-MWCNT a PPY-MWCNT se změnou pH. Samotný polypyrol měl v měřeních dobré dynamické parametry, i jeho reprodukovatelnost se postupem času zlepšovala. Avšak, jeho odezva dosahovala něco

kolem 60 %. Tato hodnota časem degradovala. Proto byla připravena jeho modifikace pomocí COOH skupin, která měla větší odezvu. Tento modifikovaný materiál, PPY-COOH (33 %), vynikal ve svém prvním měření svojí odezvou. Pochopitelné jsou i jeho vyšší hodnoty dynamických parametrů díky výrazně větší odezvě. Nicméně, postupem času jeho odezva rapidně degradovala. Stejný jev můžeme pozorovat i na hodnotě citlivosti a vyřešení tohoto problému bude výzvou pro návazné činnosti. Další nepraktickou skutečností je výrazná křížová citlivost na relativní vlhkost. V tomto ohledu probíhají experimentální práce s cílem přípravy speciální membrány nepropouštějící vlhkost, která bude umístěna na citlivou senzorkou vrstvu. Zbylé modifikace sloužily hlavně pro zvýšení vodivosti nanášených vrstev. Modifikace přidáním MWCNT k čistému PPY vedla ke zlepšení vodivosti. Na druhou stranu MWCNTs i přes menší zastoupení dominovaly a značně projevovaly své charakteristické vlastnosti. Tím pádem se výstupní hodnoty se podobaly senzorům s aktivní vrstvou MWCNT. Z tohoto důvodu proběhlo jen jedno měření a není relevantní zde srovnávat senzorkové parametry. Aktivní vrstva MWCNT-PPY COOH (33 %) se změnou pH změnila svojí vodivost. Ale jak už bylo popisováno, nejlepší senzorkové vlastnosti vykazovaly senzory s citlivými vrstvami připravenými z disperze s neutrálním pH. Z toho plyne, že nejlepší senzorkové parametry dosažené změnou pH se velmi podobají výsledkům senzorů na bázi PPY-COOH (33 %) bez úprav. Úplným závěrem bych chtěl říci, že i když v této práci byly představeny nadějně senzory amoniaku na bázi polypyrolu, bude potřeba věnovat úsilí dalšímu vývoji, aby mohly být senzory v budoucnu uplatněny v reálných aplikacích.

## Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] KOROTCENKOV, Genadij. *Handbook of gas sensor materials, properties advantages and shortcomings for applications, volume 1: Conventional Approaches*. Springer science + business media, 2013
- [2] KOROTCENKOV, Ghenadii. *Handbook of gas sensor materials, properties advantages and shortcomings for applications, volume 2: New trends and technologies*. Springer science + business media, 2013
- [3] NERI, Giovanni. First fifty years of chemoresistive gas sensors. University of Messina, 2015.
- [4] JAANISO, Raivo. TAN, Ooi Kiang. *Semiconductor gas sensors*. vyd. Woodhead publishing, 2020, ISBN: 978-0-08-102559-8
- [5] ZHANG, Bo. GAO, Puxian. *Metal Oxide Nanoarrays for Chemical Sensing: A Review of Fabrication Methods, Sensing Modes, and Their Inter-correlations*. University of Connecticut 2019, věd. článek
- [6] [https://www.sciline.cz/extra/images/nanosvet/unikatni\\_vlastnosti/Fullereny.pdf](https://www.sciline.cz/extra/images/nanosvet/unikatni_vlastnosti/Fullereny.pdf), vědecký časopis SCI-LINE
- [7] SAITO, Riichiro. *Physical properties of carbon nanotubes*, vyd. Imperial College Press, 1978
- [8] BUSCH, Jürgen a spol. *Encyclopedia of materials*, ISBN- 978-0-08-043152, Pergamon, 2001
- [9] [https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A1\\_nanotrubi%C4%8Dka](https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A1_nanotrubi%C4%8Dka)
- [10] S. CHAE, K. KIM, E. KIM, G. HAN, Y. LEE, et al. *Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation*. *Advanced Materials*, Vol. 21, 2328{2333, 2009
- [11] FUENTE, Jesus de la. <https://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide#.X00KE3kzaUk>
- [12] HUA, Bai. GAOQUAN, Shi, Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors*. 7. 10.3390/s7030267, 2007
- [13] NGUYEN, V.C.; Potje-Kamloth, K. Electrical and chemical sensing properties of doped polypyrrole/gold Schottky barrier diodes. *Thin Solid Films* 1999, 338
- [14] RAM, M.K.; Yavuz, O.; Aldissi, M. NO<sub>2</sub> gas sensing based on ordered ultrathin films of conducting polymer and its nanocomposite. *Synth. Met.* 2005
- [15] BHAT, N.V.; GADRE, A.P.; BAMBOLE, V.A. Structural, mechanical, and electrical properties of electropolymerized polypyrrole composite films. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001
- [16] SBERVEGLIERI, G. *Gas Sensors Principles, Operation and Developments*. 978-ISBN- 94-011-2737-0, Springer Netherlands, 1992
- [17] G.GUSTAFSSON. I.LUNDSTROM. B.LIEDBERG. C.R. WU. and O. INGANAS: *Synthetic Metals*.31.163,1989
- [18] C.NYLANDER, M.ARMGARH. and I.LUNDSTROM: *Proc. of International Meeting on Chemical Sensors*, (Fukuoka,1983)
- [19] TANG, R.; SHI, Y.; HOU, Z.; WEI, L. Carbon Nanotube-Based Chemiresistive Sensors. *Sensors* 2017
- [20] WANG, S.G.; ZHANG, Q.; YANG, D.J.; SELLIN, P.J.; ZHONG, G.F. Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH<sub>3</sub> detection. *Diam. Relat. Mater.* 2004
- [21] VALENTINI, L.; ARMENTANO, I.; KENNY, J.M.; CANTALINI, C.; LOZZI, L.;

- SANTUCCI, S. Sensors for sub-ppm NO<sub>2</sub> gas detection based on carbon nanotube thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2003
- [22] HE, L.; JIA, Y.; MENG, F.; LI, M.; LIU, J. Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes. *Mat. Sci. Eng. B* 2009
- [23] K.K. SADASIVUNI a další. *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier, 978-0-12-809261-3, 2017
- [24] A. HARLIN, M. FERENETS, in *Intelligent Textiles and Clothing*, 2006
- [25] KONDRATOWICZ, B.; NARAYANASWAMY, R.; PERSAUD, K.C. An investigation into the use of electrochromic polymers in optical fibre gas sensors. *Sens. Actuators B* 2001, 74, 138-144
- [26] RICKS-LASKOSKI, H.L.; BUCKLEY, L.J. Twenty-year aging study of electrically conductive polypyrrole films. *Synth. Met.* 2006
- [27] BAY, L.; MOGENSEN, N.; SKAARUP, S.; SOMMER-LARSEN, P.; JORGENSEN, M.; WEST, K. Polypyrrole doped with alkyl benzenesulfonates. *Macromolecules* 2002
- [28] OGAWA, H.; NISHIKAWA, M.; ABE, A. Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films. *J. Appl. Phys.* 198,
- [29] MAHMOOD, M.R.; SOGA, T.; MAMAT, M.H.; KHUSAIMI, Z.; Nor, A.M. A Review on zinc oxide nanostructures: Doping and gas sensing. *Adv. Mater. Res.* 2013
- [30] TRICOLI, A.; RIGHETTONI, M.; PRATSINIS, S.E. Minimal cross-sensitivity to humidity during ethanol detection by SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solutions. *Nanotechnology* 2009
- [31] RAMAMOORTHY, R.; DUTTA, P.K.; AKBAR, S.A. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *J. Mater. Sci.* 2003
- [32] LEE JOO-WOON, SERNA F., NICKELS J., SCHMIDT CH.E., Carboxylic Acid-Functionalized Conductive Polypyrrole as a Bioactive Platform for Cell Adhesion, 2006
- [33] Conducting polymers as chemoresistive materials\_A review 2019 – DOI: 10.1149/2.0032003JES
- [34] RIPKA, P a kolektiv. *Senzory a převodníky*, ČVUT Praha, ISBN 9788001046968, 2011.