

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická

Disertační práce

Prosinec, 2018

Ing. Jiří Kroutil

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická
Katedra mikroelektroniky

***SENZOROVÁ MATICE
PRO DETEKCI PLYNŮ
S NANOKOMPOZITNÍMI
MATERIÁLY***

Disertační práce

Ing. Jiří Kroutil

Praha, prosinec, 2018

Doktorský studijní program: Elektrotechnika a informatika P2612
Studijní obor: Elektronika 2612V015

Školitel: prof. Ing. Miroslav Husák, CSc.

Poděkování

Rád bych poděkoval prof. Ing. Miroslavu Husákovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky. Rovněž mé poděkování patří Ing. Alexandru Laposovi a doc. RNDr. Janu Vovsovi, CSc. za poskytnutí rad a materiálů.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

V Praze, dne:

Podpis:

Anotace

Tato disertační práce se zabývá přípravou senzorů pro detekci a monitorování plynů a par, zvláště pak nebezpečných, vznikajících v průmyslových odvětvích. S ohledem na cenu a spotřebu elektrické energie jsou studovány polymerní citlivé vrstvy a jejich kompozity s anorganickými materiály. Z důvodu možnosti zvýšení selektivity na detekovaný plyn byla vytvořena sensorová matice.

V práci jsou popsány základní vlastnosti používaných sensorových principů pro detekci plynů a par. Z těchto principů jsou detailněji popsány vodivostní senzory pro svoji relativně jednoduchou přípravu a možnost snadné integrace do sensorové matice. Pro citlivé vrstvy byly použity kompozitní materiály slučující výhodné vlastnosti polymerů (možnost práce při pokojových teplotách) a anorganických materiálů (stabilita). Tyto nanokompozitní materiály jsou na bázi polyanilinu z důvodu jeho relativní jednoduchosti přípravy (PANI, PANI/CNT, PANI/SnO₂, PANI/TiO₂, PANI/ZnO, PANI/WO₃, PANI/In₂O₃, PANI/C₆₀, PANI/NCD, PANI/BaTiO₃). Proto byly studovány jeho sensorové vlastnosti pro různé přípravy polymerizace.

Pro sensorovou matici byly navrženy dvě verze multisenzorové platformy s různými možnostmi připojení. Jedná se o platformy na pružném substrátu se čtyřmi sensorovými elementy. K jejich výrobě byly využity komerční technologie pro výrobu plošných spojů z důvodu nízké ceny. Každý sensorový element umožňuje samostatný výhřev sensorových vrstev s možností monitorování teploty.

U sensorových vrstev byla zkoumána morfologie povrchu pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, provedena teplotní analýza a změřeny voltampérové charakteristiky. Po té byly tyto citlivé vrstvy podrobeny charakterizaci na působení plynů a par (NH₃, CO, CO₂, NO₂, O₂ a těkavých organických látek acetonu, benzenu, ethanolu a toluenu). Jako nosné a čistící plyny byly použity dusík a syntetický vzduch.

Návrh sensorové matice lze využít pro realizaci levné tištěné sensorové matice popř. možnost využití technik R2R. Tím je možné získat cenově výhodné řešení s ohledem na energetickou spotřebu.

Klíčová slova: senzor plynu, sensorová matice, polymerní citlivé vrstvy, kompozitní polymerní film, polyanilin.

Abstract

This thesis deals with the preparation of sensors for the detection and monitoring of gases and vapors, especially dangerous, arising in the industry. Polymer-sensitive layers and their composites with inorganic materials are studied with regard to price and power consumption. The sensor array was designed to increase the selectivity for the detected gas.

In the work, the basic properties of used sensor principles for gas and vapour detection are described. Resistive sensors have been placed in more detail for oversized relatively simple preparation and easy integration into the sensor array. Conductivity sensors were described in detail for its relatively simple preparation and the ability to easily integrate into the sensor array. Composite materials have been used for sensitive layers to combine the advantageous properties of polymers (room temperature operation) and inorganic materials (stability). These nanocomposite materials are based on polyaniline due to its relatively easy preparation (PANI, PANI/CNT, PANI/SnO₂, PANI/TiO₂, PANI/ZnO, PANI/WO₃, PANI/In₂O₃, PANI/C₆₀, PANI/NCD, PANI/BaTiO₃). Therefore, the sensory properties of polyaniline for different polymerization preparations were studied.

Two versions of the multi-sensor platform with different connection options have been designed for the sensor array. These platforms on a flexible substrate contain four elements. Commercial technology for the production of printed circuit boards has been used because of low prices. Each sensor element allows separate heating of sensor layers with temperature monitoring.

The surface morphology of the deposited active layers was examined by scanning electron microscopy. Active layers were investigated for current-voltage characteristics, temperature analysis and for the detection of NH₃, CO, CO₂, NO₂, O₂, acetone, benzene, ethanol, toluene and relative humidity in N₂ and synthetic air.

The design of the sensor array can be used to realize a cheaply printed sensor array or to use the R2R techniques. This provides a low-cost and low-consumption solution for gas detection.

Keywords: gas sensor, sensor array, polymer sensitive layers, composite polymer film, polyaniline.

Obsah

Seznam použitých symbolů.....	ix
Seznam použitých zkratk.....	xii
Seznam obrázků.....	xiii
Seznam tabulek.....	xvi
1 Úvod.....	1
1.1 Struktura disertační práce.....	1
1.2 Cíle práce.....	3
I. TEORETICKÁ ČÁST.....	4
2 Senzor chemických veličin.....	5
2.1 Metoda rozpoznání.....	5
2.2 Převodní metody.....	7
2.3 Vodivostní senzory.....	9
2.3.1 Uspořádání senzoru.....	9
2.3.2 Senzorový mechanismus.....	13
2.3.3 Materiály citlivých vrstev.....	22
2.3.4 Metody depozice PANI.....	27
2.3.5 Senzorové struktury pro vodivostní senzory.....	28
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	31
3 Senzory s polyanilinovými vrstvami z různou morfologií povrchu.....	32
3.1 Příprava senzorů s polyanilinovými vrstvami.....	32
3.1.1 Senzorová platforma KBI2 Tesla Blatná.....	32
3.1.2 Syntéza polyanilinových senzorových vrstev.....	33
3.2 Výsledky a diskuze k senzorům s polyanilinovými vrstvami.....	35
3.2.1 Charakterizace na skenovacím elektronovém mikroskopu.....	35
3.2.2 Teplotní analýza a voltampérové charakteristiky polyanilinových vrstev.....	36
3.2.3 Charakterizace citlivosti polyanilinových vrstev na plyny.....	38
3.3 Zhodnocení senzorů s polyanilinovými vrstvami z různou morfologií povrchu....	48
4 Senzorová matice s nanokompozitními polyanilinovými citlivými vrstvami na flexibilním substrátu.....	50
4.1 Návrh senzorové matice s nanokompozitními polyanilinovými citlivými vrstvami.....	50
4.1.1 Návrh multisenzorové platformy.....	50
4.1.2 Příprava polyanilinových nanokompozitních vrstev.....	55
4.2 Výsledky a diskuze k senzorovému poli s nanokompozitními polyanilinovými citlivými vrstvami na flexibilním substrátu.....	57

4.2.1	Charakterizace pomocí elektronového mikroskopu a Ramanovy spektroskopie	57
4.2.2	Teplotní analýza a měření voltampérových charakteristik.....	58
4.2.3	Charakterizace citlivosti kompozitních vrstev na plyny	59
4.3	Studium dalších kompozitních materiálů na bázi polyanilinu	64
4.3.1	Příprava a depozice citlivých vrstev.....	64
4.3.2	Charakterizace pomocí elektronového mikroskopu	65
4.3.3	Teplotní analýza a měření voltampérových charakteristik.....	67
4.3.4	Charakterizace citlivosti kompozitních vrstev na plyny	68
4.4	Zhodnocení sensorové matice s nanokompozitními polyanilinovými citlivými vrstvami na flexibilním substrátu.....	76
III.	ZÁVĚR	80
5	Závěr	81
	Literatura.....	84
	Seznam vlastních publikací.....	95

Seznam použitých symbolů

λ_D	(m)	Debyeova délka
ϕ_B	(V)	průměrná výška potenciálové bariéry
A	(-)	analyt
a	(mol·m ⁻³)	koncentrace sorbátu
A, B, C	(-)	koefficienty Antoinovy rovnice pro danou látku
$a_0...a_n$	(-)	konstanty
a_∞	(mol·m ⁻³)	vnější koncentrace plynu
A_R	(A·m ⁻² ·K ⁻²)	Richardsonova konstanta
B	(-)	rušivé látky (interferenty)
B	(A)	konstanta závisující na výšce a tloušťce bariéry
b	(-)	konstanta závisující na dimenzionalitě difuze
c	(mol·m ⁻³)	koncentrace
C_0	(mol·m ⁻³)	koncentrace analytu
c_A	(mol·m ⁻³)	koncentrace vzorku
c_B	(mol·m ⁻³)	koncentrace rušivé látky (interferentu)
c_P	(mol·m ⁻³)	koncentrace výsledku interakce analyt – receptor
C_P	(m ⁻³)	koncentrace přeskokových míst
c_{PQ}	(mol·m ⁻³)	koncentrace výsledku interakce rušivá látka – receptor
c_R	(mol·m ⁻³)	koncentrace citlivé senzorové látky
d	(m)	tloušťka
D	(m ² ·s ⁻¹)	difuzní koeficient
D	(m)	velikost zrna polykrystalické vrstvy
d	(-)	dimenze vzorku
E	(V·m ⁻¹)	intenzita elektrického pole
e	(C)	náboj elektronu
E_C	(eV)	energie vodivostního pásu
E_F	(eV)	Fermiho energie
E_g	(eV)	energie zakázaného pásu
E_V	(eV)	energie valenčního pásu
G	(S)	elektrická vodivost
G_b	(S)	vodivost objemu polovodiče
h	(J·s)	Planckova konstanta
J	(A·m ⁻²)	proudová hustota
k	(J·K ⁻¹)	Boltzmannova konstanta
K	(-)	vazební konstanta
$K (k_f/k_b)$	(-)	rovnovážná konstanta
K_A	(-)	rovnovážná konstanta
k_b	(mol·s ⁻¹)	zpětná reakční rychlost
k_e	(M ⁻¹ ·s ⁻¹)	rychlostní konstanta přenosu elektronů
k_f	(mol·s ⁻¹)	dopředná reakční rychlost
K_m	(-)	rovnovážná adsorpční konstanta
l	(m)	délka
L	(m)	tloušťka vrstvy
m	(kg)	hmotnost
m, n	(-)	počet sloupců, řad (v pořadí)
n	(mol)	látkové množství

n	(m^{-3})	koncentrace volných elektronů
N	$(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	koncentrace látky
N	(m^{-2})	hustota plochy
n_i	(m^{-3})	intrinzičná (vlastní) koncentrace
n_s	(m^{-3})	koncentrace elektronů při povrchu polovodivé vrstvy
n_b	(m^{-3})	koncentrace elektronů v objemu polovodiče
P	(-)	výsledek interakce analyt – receptor
p	(m^{-3})	koncentrace volných děr
p	(Pa)	tlak
p_s	(Pa)	parciální tlak
Q	(-)	výsledek interakce rušivé látky a receptoru
Q_c	$(\text{ml}\cdot\text{min}^{-1})$	průtok nosného plynu
Q_s	$(\text{ml}\cdot\text{min}^{-1})$	průtok vypařované látky
R	(-)	rozpoznávací receptor
R	(Ω)	elektrický odpor
r	(m)	poloměr molekuly
R_0	(Ω)	odpor bez působení analytu
R_B	(Ω)	elektrický odpor objemové části citlivé vrstvy
R_C	(Ω)	elektrický odpor mezi elektrodami a citlivou vrstvou
R_g	(Ω)	elektrický odpor při působení analytu
R_I	(Ω)	elektrický odpor na rozhraní citlivé vrstvy a izolačního substrátu
R_S	(Ω)	elektrický odpor povrchu citlivé vrstvy
R_{sat}	(Ω)	odpor při saturaci
S	(m^2)	plocha
S_{Mat}	(-)	materiálová citlivost
T	(K)	termodynamická teplota
t	(s)	čas
t_f	(s)	doba zotavení
t_r	(s)	doba odezvy při dosažení 90 % hodnoty výstupní veličiny
U	(V)	elektrické napětí
U_S	(V)	bariérové napětí
w	(m)	šířka
x	(m)	vzdálenost
Y	(S)	admittance
Z	(Ω)	impedance
α	(K^{-1})	teplotní součinitel odporu
α	(ppm^{-1})	dimensionální koeficient
γ	(-)	normalizovaná koncentrace plynu (a/a_∞)
δ	(m)	přeskoková vzdálenost
ϵ_r	(-)	relativní permitivita
η	$(\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2})$	viskozita
η a λ	(-)	bezrozměrné parametry dané KN a Ka_∞ (v pořadí) a závisí na vlastnostech materiálu
θ	(-)	poměr mezi počtem obsazených k celkovému počtu adsorpčních center
κ	(-)	bezrozměrný parametr daný poměrem dopředné reakční rychlosti k rychlosti difuze (k_fNL^2/D)
μ_n	$(\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	pohyblivost elektronů
μ_p	$(\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	pohyblivost děr

μ_s	$(\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	pohyblivost elektronů při povrchu polovodivé vrstvy
ρ	$(\Omega \cdot \text{m})$	rezistivita (měrný elektrický odpor)
σ	$(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	měrná elektrická vodivost (konduktivita)
τ	(-)	bezrozměrný časový parametr (Dt/L^2)
χ	(-)	bezrozměrný parametr vzdálenosti (x/L)
ω	$(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	úhlový kmitočet

Seznam použitých zkratek

<i>AC</i>	střídavý elektrický proud (alternating current)
<i>DAQ</i>	zařízení pro sběr dat (Data Acquisition)
<i>DC</i>	stejnoseměrný elektrický proud (direct current)
<i>DMSO</i>	dimethylsulfoxid
<i>DPS</i>	deska plošných spojů
<i>HMDS</i>	hexamethyldisilan
<i>HOMO</i>	nejvyšší obsazený molekulární orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
<i>IDT</i>	interdigitální (prstová) struktura elektrod
<i>IO</i>	integrovaný obvod
<i>IR</i>	infračervené záření (Infrared Radiation)
<i>LPG</i>	zkapalněný ropný plyn (Liquid Petroleum Gas)
<i>LUMO</i>	nejméně neobsazený molekulární orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
<i>MEMS</i>	mikro elektromechanické systémy (MicroElectroMechanical Systems)
<i>MFC</i>	hmotnostní průtokoměr (Mass Flow Controller)
<i>MWCNT</i>	vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky (Multiwall Carbon Nanotubes)
<i>NCD</i>	nanokrystalický diamant
<i>NPK-P</i>	nejvyšší přípustné koncentrace chemických látek
<i>p.a.</i>	čistota látky pro analýzu
<i>PANI</i>	polyanilin
<i>PCB</i>	deska plošných spojů (Printed Circuit Board)
<i>PEL</i>	přípustné expoziční limity chemických látek
<i>PET</i>	polyethylentereftalát
<i>PMMA</i>	polymethylmethakrylát
<i>PPy</i>	polypyrol
<i>PTh</i>	polythiofen
<i>R2R</i>	technologie převíjením substrátu (roll-to-roll)
<i>SCE</i>	nasyčená kalomelová elektroda (Saturated Calomel Electrode)
<i>SEM</i>	skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
<i>SMD</i>	součástka pro povrchovou montáž (Surface Mount Device)
<i>SV</i>	syntetický vzduch
<i>SWCNT</i>	jednotěnné uhlíkové nanotrubičky (Single-walled Carbon Nanotube)
<i>TCR</i>	teplotní součinitel odporu (Temperature Coefficient of Resistance)
<i>THF</i>	tetrahydrofuran
<i>VOC</i>	organické těkavé látky (Volatile Organic Compound)
<i>ZIF</i>	konektor s malou silou vkládání (Zero Insertion Force)

Seznam obrázků

Obr. 1	Alegorie chemického senzoru. Senzor je složen ze snímacího elementu a signalizace (převodní jednotka) [7].	5
Obr. 2	Uspořádání senzoru: (a) laterální konfigurace vodivostního senzoru, (b) ekvivalentní elektrický náhradní obvod. [8]	10
Obr. 3	Vznik povrchového náboje adsorpcí analytu na povrchu polovodivé citlivé vrstvy [8].	14
Obr. 4	Princip sensorového mechanismu anorganické polykrystalické vrstvy: (a) vznik nabitě vrstvy chemisorpcí kyslíku, (b) působení redukčního plynu. [7], [8]	15
Obr. 5	Vliv velikosti zrn na vodivost vrstvy oxidu kovu v přítomnosti kyslíku. (a) Pro $D \gg 2 \cdot \lambda_D$ depletiční vrstva zasahuje pouze malou část v oblasti zúžení. Odpor určuje hranice zrn (objemová vodivost). (b) Pro D mírně větší než λ_D je tloušťka nevyčerpané oblasti L_C velmi malá a odpor vrstvy je řízen zúženími. (c) Pro $D \leq 2 \cdot \lambda_D$ tloušťka depletiční vrstvy zasahuje přes celou oblast zrna a oxidová vrstva má nejmenší vodivost. [7], [16]	16
Obr. 6	Molekulární orbitalový diagram ukazující elektrickou konfiguraci pro základní stav (S_0), první spinový singlet (S_1) excitovaného stavu a pro první spinový triplet excitovaného stavu (T_1). Šipky naznačují tok elektronů. [20]	17
Obr. 7	Reakce polyanilinu se čpavkem [9].	18
Obr. 8	Konfigurace chemirezistoru Bartlettova modelu [9], [23].	19
Obr. 9	Model senzoru: (a) uspořádání modelu senzoru (chemirezistoru), (b) ekvivalentní elektrický náhradní obvod [9], [24].	20
Obr. 10	Možné interakce molekuly plynu a vodivého polymeru (X je analyt, C^- reprezentuje dotovaný opačně nabitý iont). [7]	21
Obr. 11	Formy polyanilinu [17].	25
Obr. 12	Příklad vodivostních senzorů s objemovými substráty: (a) TGS2611 Figaro USA, INC., (b) sensorová platforma KBI2 Tesla Blatná	28
Obr. 13	Příklad vodivostních senzorů se zavěšenou můstkovou strukturou: (a) fotografie můstku, (b) schéma můstkové struktury. [81]	29
Obr. 14	Příklad sensorové matice se 16 adresovatelnými sensorovými elementy: (a) fotografie matice, (b) zapouzdření do elektronické součástky. [81]	29
Obr. 15	Příklad tištěných sensorových struktur: (a) IDT elektrody na PET [85], (b) RFID senzor CO_2 se dvěma anténami na polyimidu, (c) jeho realizace [84]	30
Obr. 16	Sensorová platforma KBI2 Tesla Blatná: (a) popis jednotlivých částí, (b) rozměry sensorové části. [87, 88]	32
Obr. 17	Sensorová platforma KBI2 Tesla Blatná: (a) rozměry celé součástky [88], (b) teplotní závislost příkonu.	33
Obr. 18	Vývojový diagram výroby senzorů s PANI vrstvami.	34
Obr. 19	Časové závislosti teplot roztoku při polymerizaci v závislosti na polymerizačním prostředí (vodné, kyselina sírová, kyselina octová).	35
Obr. 20	Realizovaný senzor s polyanilinovou vrstvou	35
Obr. 21	Morfologie povrchu PANI citlivých vrstev vytvořených: (a) ve vodném roztoku, (b) v roztoku kyseliny sírové, (c) v roztoku kyseliny octové.	36
Obr. 22	Teplotní závislosti citlivých vrstev (a) a jejich voltampérové charakteristiky (b).	37
Obr. 23	Blokové schéma testovací aparatury.	39
Obr. 24	Realizace testovací aparatury.	39
Obr. 25	Připojení senzorů přes multiplexor ke zdrojové měřicí jednotce.	39

Obr. 26	Pracovní prostředí aplikace pro řízení testovací aparatury v programu LabView. .	40
Obr. 27	Charakterizace citlivých vrstev na plyny v dusíkové atmosféře: (a) reakce na NH ₃ , (b) reakce na CO ₂ , (c) reakce na NO ₂ , (d) reakce na O ₂ .	43
Obr. 28	Interpretace citlivosti a reverzibility dotovaného PANI minerálními kyselinami HA (A=Cl, HSO ₄ , ClO ₄ , ...) na čpavek [46].	43
Obr. 29	Charakterizace citlivých vrstev na plyny v dusíkové atmosféře: (a) reakce na aceton, (b) reakce na benzen, (c) reakce na ethanol, (d) reakce na toluen.	44
Obr. 30	Charakterizace citlivých vrstev na plyny: (a) reakce na vlhkost v dusíku, (b) závislost odezvy senzoru na změně koncentrace NH ₃ .	44
Obr. 31	Souhrn citlivostí aktivních vrstev na testované plyny a páry v dusíku.	45
Obr. 32	Charakterizace citlivých vrstev na plyny v atmosféře syntetického vzduchu: (a) reakce na NH ₃ , (b) reakce na opakovanou koncentraci NH ₃ , (c) reakce na NH ₃ při zvýšené teplotě 80 °C, (d) reakce na CO, (e) reakce na CO ₂ , (f) reakce na NO ₂ , (g) reakce na aceton, (h) reakce na toluen, (i) reakce na vlhkost, (j) závislost odezvy senzoru na změně koncentrace NH ₃ .	47
Obr. 33	Souhrn citlivostí aktivních vrstev na testované plyny a páry v syntetickém vzduchu.	48
Obr. 34	Senzorový element: (a) Pohled shora a zdola na sensorový element, (b) rozložený pohled na sensorový element, (c) rozměry sensorového elementu, (d) profil IDT elektrod (digitální mikroskop Keyence VHX-5000).	53
Obr. 35	Multisenzorová platforma: (a) úplná multisenzorová platforma, (b) rozložení teploty dvou sensorových elementů vytvořené IR teplotní kamerou, (c) teplotní závislost spotřeby jednoho sensorového elementu.	54
Obr. 36	Čtvercové provedení sensorové platformy: (a) pohled shora, (b) pohled zdola.	54
Obr. 37	Vývojový diagram přípravy nanokompozitních citlivých vrstev založených na polyanilinu a citlivé vrstvy čistého polyanilinu.	55
Obr. 38	Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu: (a) PANI, (b) PANI/CNT, (c) PANI/SnO ₂ , (d) PANI/TiO ₂ .	57
Obr. 39	Ramanova spektra deponovaných vrstev.	58
Obr. 40	Teplotní závislost (a) a voltampérové charakteristiky (b) citlivých vrstev.	59
Obr. 41	Charakterizace citlivých vrstev na plyny: (a) reakce na NH ₃ , (b) reakce na CO ₂ , (c) reakce na NO ₂ , (d) reakce na O ₂ .	60
Obr. 42	Charakterizace citlivých vrstev na plyny: (a) reakce na aceton, (b) reakce na toluen.	61
Obr. 43	Závislosti změny elektrického odporu citlivých vrstev na vlhkosti.	61
Obr. 44	Souhrn odezvy citlivých vrstev na testované plyny a páry.	62
Obr. 45	Odezvy citlivých vrstev na změny koncentrace čpavku.	62
Obr. 46	Senzorové matice s nanosenými citlivými vrstvami PANI a přísadami: (a) ZnO nanoprášek, WO ₃ nanoprášek, WO ₃ nanotrubky, In ₂ O ₃ nanoprášek, (b) C ₆₀ , NCD, nanoprášek BaTiO ₃ , nanoprášek ZnO (2,5 mg).	65
Obr. 47	Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu: (a) PANI/ZnO, (b) PANI/WO ₃ (nanoprášek), (c) PANI/WO ₃ (nanotrubky), (d) PANI/In ₂ O ₃ , (e) PANI/C ₆₀ , (f) PANI/NCD, (g) PANI/BaTiO ₃ , (h) PANI/ZnO (2,5 mg).	66
Obr. 48	Teplotní závislost citlivých vrstev.	67
Obr. 49	Voltampérové charakteristiky nanokompozitních citlivých vrstev.	68
Obr. 50	Charakterizace citlivých vrstev na plyny: (a, b) reakce na NH ₃ , (c, d) reakce na CO ₂ , (e, f) reakce na NO ₂ , (g, h) reakce na O ₂ .	70
Obr. 51	Charakterizace citlivých vrstev na organické těkavé látky: (a, b) reakce na aceton, (c, d) reakce na toluen.	70

Obr. 52	Závislost odporů citlivých vrstev na relativní vlhkosti.	71
Obr. 53	Souhrn odezev citlivých vrstev na testované plyny.	71
Obr. 54	Časové odezvy citlivých vrstev na koncentrace NH ₃ v rozsahu od 0 ppm do 100 ppm.	72
Obr. 55	Odezvy citlivých vrstev na koncentrace NH ₃ v rozsahu od 0 ppm do 100 ppm.	72
Obr. 56	Charakterizace citlivých vrstev na NH ₃ v atmosféře syntetického vzduchu: (a, b) při pokojové teplotě, (c, d) při zvýšené teplotě 80 °C.	73
Obr. 57	Charakterizace citlivých vrstev na plyny v atmosféře syntetického vzduchu: (a, b) reakce na CO, (c, d) reakce na CO ₂ , (e, f) reakce na NO ₂	74
Obr. 58	Charakterizace citlivých vrstev na plyny v atmosféře syntetického vzduchu: (a, b) reakce na aceton, (c, d) reakce na toluen.	75
Obr. 59	Charakterizace citlivých vrstev na změny koncentrace NH ₃ : (a, b) časové závislosti, (c) odezvy v závislosti na změnách koncentrace.	75
Obr. 60	Souhrn citlivostí aktivních vrstev na testované plyny a páry v syntetickém vzduchu.	76

Seznam tabulek

Tabulka 1	Přehled převodních metod a k nim užívaných senzorů plynů.....	7
Tabulka 2	Analytická řešení v závislosti na limitních případech [9], [23].	20
Tabulka 3	Přehled některých anorganických materiálů pro různé detekované plyny v senzorech [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42].	22
Tabulka 4	Přehled některých organických materiálů pro různé detekované plyny v senzorech [48], [34], [9], [33], [45], [39], [49], [50], [51], [46], [52].	24
Tabulka 5	Přehled některých kompozitních materiálů pro různé detekované plyny v senzorech.....	26
Tabulka 6	Vlastnosti sensorové platformy KBI2 Tesla Blatná, a. s., [88].	33
Tabulka 7	Použité látky pro syntézu PANI.	34
Tabulka 8	Hodnoty průměrných teplotních součinitelů citlivých polyanilinových vrstev v rozsahu teplot 23 °C až 80 °C.	37
Tabulka 9	Hodnoty elektrických odporů citlivých polyanilinových vrstev při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 50 %.	38
Tabulka 10	Přehled používaných kalibračních plynů (SV – syntetický vzduch).	41
Tabulka 11	Přehled vlastností látek pro generování par.	41
Tabulka 12	Koncentrace plynů v dusíku pro testování polyanilinových vrstev.	42
Tabulka 13	Koncentrace plynů v syntetickém vzduchu pro testování polyanilinových vrstev.	45
Tabulka 14	Srovnání realizovaných senzorů s jinými pracemi.	49
Tabulka 15	Vybrané vlastnosti substrátu DuPont Pyralux AP8535 [104].	50
Tabulka 16	Vybrané vlastnosti nepájivé masky DuPont Pyralux Coverlay FR 0110.	51
Tabulka 17	Vybrané parametry rezistoru RR0510 (Susumu Co., Ltd.) [105].	52
Tabulka 18	Vybrané parametry senzoru teploty Pt1000 (Heraeus Sensor Technology) [106].	52
Tabulka 19	Použité látky pro syntézu nanokompozitních polyanilinových vrstev.	56
Tabulka 20	Hodnoty elektrických odporů citlivých vrstev při teplotě 25 °C v čistém dusíku..	56
Tabulka 21	Hodnoty průměrných teplotních součinitelů citlivých nanokompozitních vrstev v rozsahu teplot 23 °C až 80 °C.	59
Tabulka 22	Koncentrace plynů v dusíku pro testování multisenzorové matice.	60
Tabulka 23	Použité přísady kompozitních vrstev.	64
Tabulka 24	Hodnoty průměrných teplotních součinitelů citlivých nanokompozitních vrstev v rozsahu teplot 23 °C až 80 °C.	67
Tabulka 25	Hodnoty elektrických odporů citlivých vrstev při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 50 %.	68
Tabulka 26	Koncentrace plynů v syntetickém vzduchu pro testování nanokompozitních vrstev.	72
Tabulka 27	Srovnání vlastností sensorové matice s jinými pracemi.	78

1 Úvod

Monitorování plynných látek, zvláště pak toxických, je velmi důležité v mnoha odvětvích jako automobilový průmysl, obrana, letectví, zemědělství, chemický průmysl, medicína, životní prostředí a potravinářský průmysl [1, 2]. Mezi takoveto plyny patří čpavek, oxidy dusíku, organické těkavé látky atd. V medicíně lze chemické senzory kupříkladu použít pro monitorování dýchání, kdy je sledován obsah vydechaného oxidu uhličitého nebo vlhkosti [3, 4].

Výzkum senzorů chemických látek je v současné době směřován do oblasti multisenzorových matic a na využívání identifikačních schopností chemických látek z vícenásobných senzorů uspořádaných do těchto matic. Detektory jsou propojené sítí a umožňují dosažení větší selektivity, citlivosti a spolehlivosti, ve výsledku jsou spolehlivější při vyhlašování poplachů.

Požadavky jsou směřovány na snižování rozměrů a příkonu. Výzkum je soustředěn i na použití polymerních aktivních senzorů, což umožňuje uspořádání těchto senzorů do matic k detekci různorodých látek a sloučenin [5]. Aktivní vrstvy s organickými materiály dosahují dobré citlivosti. Je vedena snaha v oblasti zvýšení odolnosti polymerních materiálů vůči teplotám a stabilitě vůči chemickým vlivům. Výhody stability anorganických a při pokojové teplotě pracujících organických materiálů jsou řešeny použitím kompozitních nanostrukturních materiálů.

Kromě depozičních technik jako je nanášení pomocí mikropipet, namáčení, napařování, napařování atd., je využívána technika materiálového tisku. Pro tento způsob musejí být materiály aktivních vrstev upraveny tak, aby je bylo možné tisknout.

Chemický senzor lze definovat jako součástku, jenž je schopná převádět chemické veličiny na elektrický signál. Tyto senzory zdokonalují a kompletují lidské snímací schopnosti [6].

1.1 Struktura disertační práce

V teoretické části jsou popsány základní vlastnosti senzorů obecně. Jsou rozpracovány jednotlivé principy detekce plynů a par. Z těchto principů jsou pak detailněji pro svoji relativně jednodušší přípravu rozebrány vodivostní senzory, jejich základní struktura a jednotlivé komponenty. V dalším je popsán senzorový mechanismus pro vodivostní senzory s anorganickými a organickými citlivými vrstvami. Dále jsou představeny materiály používané pro citlivé vrstvy senzorů plynů, konkrétně anorganické, organické a kompozitní na bázi organických a anorganických materiálů. Byly popsány jednotlivé metody nanášení těchto citlivých vrstev na senzorové platformy a diskutovány používané senzorové struktury pro vodivostní senzory.

Experimentální část se zabývá studiem senzorových vrstev na bázi organických vrstev a jejich kompozitů s anorganickými materiály, dále pak návrhem multisenzorové matice pro detekci plynů a par.

Vzhledem k tomu, že se disertační práce se zabývá přípravou senzorů pro detekci a monitorování plynů a par, zvláště pak nebezpečných, vznikajících v průmyslových odvětvích, byly citlivé vrstvy testovány na tyto plyny: čpavek, oxid dusičitý, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a organické těkavé látky jako aceton, benzen, ethanol a toluen. Aby bylo možné senzory charakterizovat z hlediska odezev na plyny, byla realizována aparatura pro testování plynů. Jelikož se předpokládá využití senzorových matic v aplikacích pracujících se stejnosměrným napájením a s ohledem na jednoduchost vyhodnocení, byla provedena stejnosměrná analýza. Vzhledem k citlivosti vrstev na teplotu a vlhkost byly také provedeny charakterizace na tyto veličiny.

Nejprve byly studovány senzorové vlastnosti polyanilinových vrstev, které byly připraveny v různých polymerizačních prostředích (vodném, kyseliny sírové a kyseliny octové). Z důvodu jednoduchosti přípravy polyanilinu byl tento polymer vybrán jako základní materiál pro kompozitní citlivou vrstvu, a proto byly studovány jeho senzorové vlastnosti pro různé přípravy polymerizace. Pro studium vlastností těchto vrstev byly použity komerční senzorové platformy s možností výhřevu a sledování teploty. Polyanilinové citlivé vrstvy byly syntetizovány metodou polymerizace, během níž došlo k vytvoření citlivé vrstvy na substrátu. U těchto vrstev byla zkoumána morfologie povrchu pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, provedena teplotní analýza a změřeny voltampérové charakteristiky. Po té byly tyto citlivé vrstvy podrobeny charakterizaci na působení plynů a par (NH_3 , CO , CO_2 , NO_2 , O_2 a těkavých organických látek acetonu, benzenu, ethanolu a toluenu). Jako nosné a čisticí plyny byly použity dusík a syntetický vzduch. Výhodou takto připravených citlivých vrstev je příprava senzoru v jednom kroku. Pro PANI vrstvy bylo provedeno dílčí shrnutí výsledků s porovnáním s literaturou.

Dále byly navrženy dvě verze multisenzorové platformy s různými možnostmi připojení. Jedná se o platformy na pružném substrátu se čtyřmi senzorovými elementy. K výrobě byly využity komerční technologie pro výrobu plošných spojů z důvodu nízké ceny. Každý senzorový element umožňuje samostatný výhřev senzorových vrstev s možností monitorování teploty. Pro citlivé vrstvy byly použity nanokompozitní materiály na bázi polyanilinu (PANI, PANI/CNT, PANI/ SnO_2 , PANI/ TiO_2 , PANI/ ZnO , PANI/ WO_3 , PANI/ In_2O_3 , PANI/ C_{60} , PANI/NCD, PANI/ BaTiO_3) a jejich disperze nanoseny pomocí mikropipety. Tyto vrstvy byly opět podrobeny charakterizaci pomocí skenovacího elektronového mikroskopu z hlediska morfologie vrstev, teplotní analýzy a změření voltampérových charakteristik. Rovněž byla pro některé vrstvy provedena Ramanova spektroskopie pro potvrzení nanosených vrstev. Po té byly opět tyto vrstvy podrobeny charakterizaci na působení plynů a par (NH_3 , CO , CO_2 , NO_2 , O_2 a těkavých organických látek acetonu a toluenu), kde pro nosné a čisticí plyny byly použity dusík a syntetický vzduch. Pro senzorovou matici s nanokompozitními materiály bylo provedeno dílčí shrnutí výsledků a tyto porovnány s literaturou.

Závěrečná kapitola se zabývá shrnutím výsledků a dále směřováním práce pro další vývoj senzorových matic.

1.2 Cíle práce

Cílem práce je navrhnout senzorovou matici pro detekci a monitorování plynů a par, zvláště pak nebezpečných, vznikajících v průmyslových odvětvích využívající nanokompozitní citlivé vrstvy. Z důvodu jednoduché a levné výroby a snadné implementace do senzorových matic budou využity vodivostní senzory. Nanokompozitní citlivé vrstvy jsou použity pro sloučení výhodných vlastností polymerů (možnost práce při pokojových teplotách) a anorganických materiálů (stabilita). Pro řešení byly stanoveny následující cíle:

1. Návrh struktury senzorové matice pro jednoduchou a levnou výrobu.
2. Výzkum a příprava citlivých nanokompozitních vrstev pro zkoumané nebezpečné plyny pracující při pokojové teplotě.
3. Charakterizace senzorové struktury a citlivých nanokompozitních vrstev.

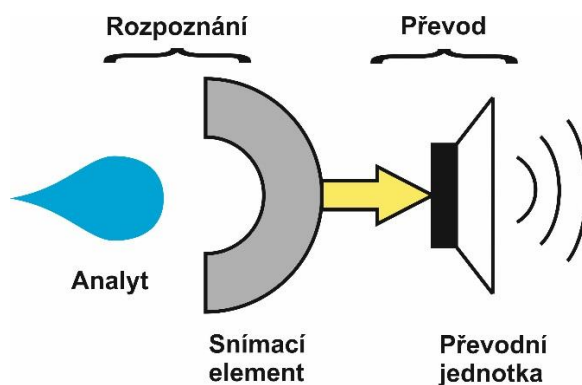
I. TEORETICKÁ ČÁST

2 Senzor chemických veličin

Senzor chemických veličin lze definovat jako samostatnou součástku schopnou získávat v reálném čase analytickou informaci o testovaném vzorku. Chemickou informaci rozumíme koncentraci jedné či více chemických látek ve vzorku. Cílené chemické látky jsou společně nazývány analyt popř. determinant [7].

Senzor chemických veličin představuje převodník chemické veličiny na nejčastěji elektrickou, přičemž poskytuje informaci jak kvalitativní, tak i kvantitativní. Během své činnosti vykonává dvě funkce (Obr. 1): rozpoznávací (rekogniční) a převodní (transdukční). Rozpoznávací část má za úkol rozpoznání daného zkoumaného plynu, zatímco převodní část převádí tuto hodnotu na nejčastěji elektrický signál.

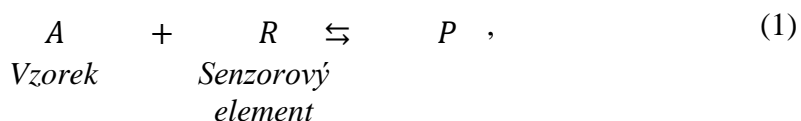
Snímací element může být složen z odlišných molekulárních částí nazývaných rozpoznávací receptory. V chemickém senzoru může být rozpoznávací a převodní funkce integrována do jedné součástky. Výsledkem interakce analytu se snímacím elementem jsou určité změny fyzikálních nebo chemických vlastností v závislosti na koncentraci analytu. Aby bylo možné tuto změnu vyhodnotit, musí chemický senzor převést tuto změnu na měřitelnou fyzikální veličinu. Tento proces je nazýván převodem (transdukcí) popřípadě signalizací. Prvek převádějící informaci z jednoho druhu systému na jiný nazýváme převodníkem (transducerem). Snímací element a převodník mohou být různé součásti zapouzdřené společně. [7]



Obr. 1 Alegorie chemického senzoru. Senzor je složen ze snímacího elementu a signalizace (převodní jednotka) [7].

2.1 Metoda rozpoznání

Obecný popis rozpoznávacích metod je velice obtížný. Souhrnně lze proces rozpoznání vyjádřit pomocí reakce (1)



kde A je analyt, R je rozpoznávací receptor a P je výsledek interakce analyt – receptor [7]. Dvojitá šipka v reakci naznačuje, že reakce je vratná. Tato vratnost rozpoznávacího procesu je dána faktem, že výsledek interakce analyt – receptor obsahuje nekovalentní chemické vazby, jako iontové vazby, vodíkové vazby a van der Waalsovy interakce.

Rozpoznávací proces lze charakterizovat pomocí rovnovážné konstanty K_A definovanou jako [7]

$$K_A = \frac{c_P}{c_A \cdot c_R} \quad , \quad (2)$$

kde c_P je koncentrace výsledku interakce analyt – receptor, c_A koncentrace vzorku a c_R je koncentrace citlivé senzorové látky. Rovnovážná konstanta reprezentuje afinitu rozpoznávacího receptoru pro daný analyt. Konstanta je tím větší, čím je větší afinita. Pokud odezva senzoru závisí na koncentraci výsledku interakce analyt – receptor, odezva může být určena jakožto koncentrace analytu ve vzorku.

Důležitou charakteristikou rozpoznávacího procesu je jeho selektivita. Ta vyjadřuje schopnost senzoru reagovat přednostně na analyt a nikoliv na další látky B obsazené ve vzorku a fungující jako rušivé látky (interferenty). Reakci mezi receptorem a rušivou látkou lze popsat vztahem



kde B je rušivá látka, R je rozpoznávací receptor a Q je výsledek interakce rušivé látky a receptoru. Afinitu rozpoznávacího receptoru k látce B pak můžeme vyjádřit pomocí rovnovážné konstanty K_B

$$K_B = \frac{c_Q}{c_B \cdot c_R} \quad , \quad (4)$$

kde c vyjadřují koncentrace látek vyjádřených indexy.

Selektivitu senzoru pro analyt lze pak obecně vyjádřit jako poměr rovnovážných konstant popsanych výše. Pro dobrou selektivitu senzoru k detekované látce A pak platí

$$\frac{K_A}{K_B} \gg 1 \quad . \quad (5)$$

Obecně jsou rozpoznávací metody pro plyny a páry založeny na sorpci buď na povrchu (adsorpce) nebo uvnitř (absorpce) citlivého materiálu. V závislosti na cílové sloučenině, kterou chceme detekovat, jsou využívány různé materiály pro rozpoznání plynů a par od některých kovů, polymerních materiálů nebo organických látek. Sorpce může být čistě fyzikální jev nebo může být doprovázena chemickými reakcemi, které mění chemický stav analytu nebo rozpoznávacího materiálu.

2.2 Převodní metody

Při popisu převodních metod je možné rozlišit dva způsoby převodu: chemický a fyzikální [7].

Chemický převod se provádí sledováním změny v chemickém složení sensorového elementu jakožto odezva rozpoznávacího procesu, tj. je měřena změna koncentrace výsledku interakce P .

Fyzikální převod se zaměřuje nikoliv na chemické složení, ale na specifickou fyzikální vlastnost snímacího prvku, která je ovlivněna jeho interakcí s analytem. Metody fyzikální transdukce bývají založeny na měření hmotnosti, indexu lomu, dielektrických vlastností nebo elektrického odporu.

Tabulka 1 ukazuje přehled převodních metod a k nim užívaných senzorů plynů.

Tabulka 1 Přehled převodních metod a k nim užívaných senzorů plynů.

Rozdělení z hlediska způsobu převodu měřené veličiny			
Způsob převodu	Senzor	Princip funkce	Vlastnosti
Elektrochemické	Impedanční - konduktometrické	Měření vodivosti mezi elektrodami (reálné části impedance), oxidace, redukce	Možnost vytvoření miniaturní maticové struktury pro detekci více plynů, možnost sloučení s elektronickými součástkami a integrovanými obvody, nízká cena
	Impedanční - impedimetrické	Vyhodnocení více jak jednoho parametru výstupní charakteristiky	
	Potenciometrické	Měření potenciálu fázového rozhraní	
	Ampérometrické	Měření proudu procházejícího mezi dvěma elektrodami ponořenými do roztoku elektrolytu	
	Polarografické	Měření polarografické křivky	
	Iontově selektivní	Měření potenciálu mezi dvěma elektrodami ponořenými do roztoku	
Gravimetrické	SAW	Měření změny kmitočtu	Dobrá detekční citlivost
	Křemenné mikrováhy		
Teplotní	Změna tepelné vodivosti	Využívá různé tepelné vodivosti plynů	Jedná se o universální nedestruktivní detektor, je citlivý k plynům s nízkou molekulovou hmotností
	Termochemické	Exotermické reakce sledovaného plynu ovlivňuje teplotu odporového článku	

Optické (vláknové)	Změna parametrů světla		Specifická rezistence vůči elektromagnetickému poli – možnost měření v blízkosti silových vedení nebo obecných zdrojů rušení
Fluorescenční		Měření záření vyzařovaného zkoumaným vzorkem	
Spektrometry	Iontové	Jedná se o separační elektroforetickou metodu v plynné fázi	Může docházet ke špatné selektivitě, náchylnost na poplachy
	Optické	Při průchodu záření vzorkem je část tohoto záření pohlcena	Hlavní nevýhodou spojenou s těmito detektory je cena, složitost a velikost přístroje (IR). Relativní vlhkost může vést k falešným alarmům a nežádoucím interferencím

V dalším textu budou popsány vodivostní senzory, které byly zkoumány z důvodu snadné vyrobitelnosti, jednoduché funkce a nízké výrobní ceně. Tyto senzory také bývají označovány jako „chemirezistory“.

2.3 Vodivostní senzory

Vodivostní senzory jsou založeny na principu změny elektrické vodivosti G jako odezvy na interakci s plynem či parou. Vodivost je opakem elektrického odporu. Pokud je měření prováděno střídavým signálem, pak vodivost G přechází v kmitočtově závislou admitanci $Y(\omega)$ a elektrický odpor přechází v impedanci $Z(\omega)$. [8] Pro admitanci pak můžeme psát

$$Y(\omega) = \frac{I(\omega)}{U(\omega)} \quad (6)$$

Hodnota elektrického odporu vrstvy je závislá na rezistivitě ρ a poměru její délky l a plochy příčného řezu S

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (7)$$

Měrnou elektrickou vodivost (konduktivitu) σ , jakožto reciprokou k rezistivitě, lze definovat jako materiálovou vlastnost závislejší na proudové hustotě J a elektrickém poli E podle vztahu

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (8)$$

2.3.1 Uspořádání senzoru

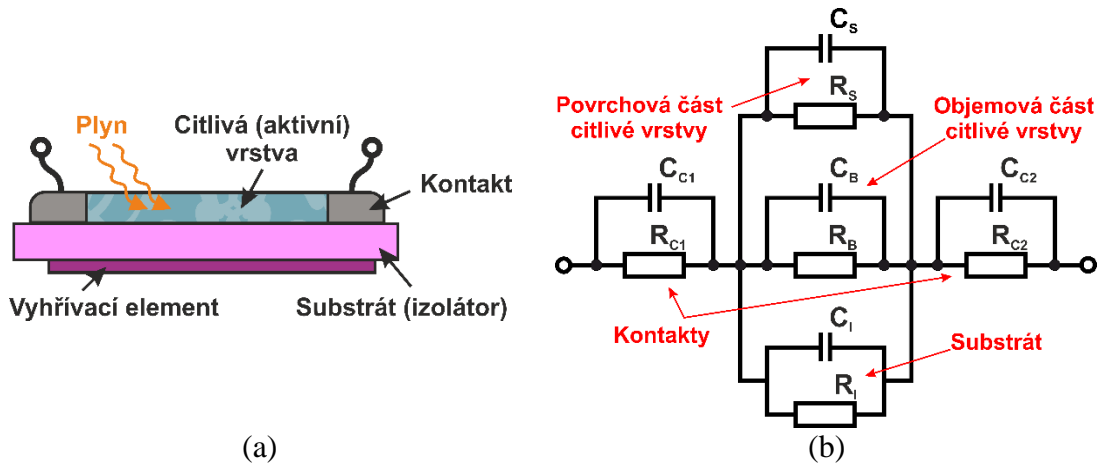
Na Obr. 2(a) je vyobrazena laterální konfigurace vodivostního senzoru a jeho ekvivalentního elektrického náhradního obvodu [8, 9]. Senzor se skládá ze substrátu, jakožto nosiče, který může být vyroben například z Al_2O_3 , SiO_2 nebo polymerních materiálů (polyimid, PET - polyethylentereftalát). Na substrátu jsou vytvořeny elektrody (nejčastěji Pt, Au), popřípadě elektrodový systém (interdigitální (IDT) nebo spirálový) pro zvýšení citlivosti senzoru. Samotná citlivá vrstva je tvořena různými materiály, nejčastěji různé oxidy kovů, organické materiály, popřípadě jejich kompozity. Vyhřívací element bývá užíván pro anorganické citlivé vrstvy (oxidy kovů) k dosažení pracovní teploty 200 °C až 500 °C. Tím je dosaženo větší citlivosti a také selektivity pro daný detekovaný plyn [10–12]. Vodivostní senzory lze rozdělit podle různých hledisek [6]:

Rozdělení podle uspořádání:

- Objemové (perličkové)
- Plošné
 - Silné vrstvy (průměr zrn materiálu okolo 0,5 μm)
 - Tenké vrstvy (tloušťka vrstvy okolo 0,3 μm)

Rozdělení podle použitého materiálu:

- Anorganické (oxidové)
- Organické
- Kompozitní (organické a anorganické)



Obr. 2 Uspořádání senzoru: (a) laterální konfigurace vodivostního senzoru, (b) ekvivalentní elektrický náhradní obvod. [8]

Pro komponenty citlivé vrstvy bývají použity:

- **Základní materiál** – vykazuje polovodivé chování, používají se materiály anorganické, organické nebo kompozity organických a anorganických.
- **Dotující látky** – mají vliv na citlivost a selektivitu pro danou plynnou složku, vliv na vodivost a typ.
- **Katalyzátory** - usnadňují průběh povrchových chemických reakcí, zapříčiňují prudký nárůst citlivosti (o 1 až 2 řády), umožňují snížení pracovní teploty (o 100 °C až 500 °C) [13, 14].
- **Selektivní membrány** – zvýšení selektivity, molekulová síta (kupř. zabránění vniku molekul alkoholu).

V konfiguraci podle Obr. 2(b) bývá senzor měřen ve stejnosměrném (DC) módu. Jednotlivé části vodivostního senzoru můžeme charakterizovat pomocí rezistorů a kondenzátorů. Primárně je interakcí mezi analytem a senzorem ovlivněna citlivá vrstva senzoru. Sensorová informace je získána selektivní modulací pouze této části náhradního obvodu. Proto musíme uvažovat kontaktní odpor (R_C) mezi elektrodami a citlivou vrstvou, odpor (R_B) objemové části citlivé vrstvy, odpor povrchu citlivé vrstvy (R_S) a dále odpor (R_I) na rozhraní citlivé vrstvy a izolačního substrátu. Mezi vývody celého senzoru je potom měřena kombinace všech těchto odporů a kapacit.

Podle Obr. 2(b) můžeme rozdělit celkovou impedanci mezi vývody na částečné impedance a admittance a jimi reprezentovat náhradní obvod. Pro celkovou impedanci tohoto obvodu pak může psát [8]

$$Z = \bar{Z}_C \cdot dn_C + (\bar{Y}_S \cdot dn_S + \bar{Y}_B \cdot dn_B + \bar{Y}_I \cdot dn_I)^{-1} \quad , \quad (9)$$

kde množství molů chemické látky interagujících s každým uzlem ovlivňuje jejich částečné admittance \bar{Y} nebo impedance \bar{Z} . Jejich indexy odpovídají jednotlivým částem náhradního obvodu. Pro částečné admittance a impedance pak můžeme psát

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_j} \right)_{n_{i \neq j}} \quad \text{a} \quad \bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{n_{i \neq j}} \quad . \quad (10)$$

Kontaktní odpor

Mnoho vodivostních senzorů využívá pro elektrody kovové materiály, které jsou dobrými vodiči. Tím umožňuje vzniknout těmto typům kontaktů:

- kov – kov
- kov – izolant – kov
- kov – polovodič
- kov – izolant – polovodič.

Kontakt kov – kov můžeme považovat obecně za ohmický a kontaktní odpor R_c potom není předmětem chemické modulace, pokud neuvažujeme vliv polarizace. K této polarizaci může dojít, pokud bychom pracovali s malými hustotami stejnosměrného proudu, popřípadě s nízkými excitačními amplitudami střídavého proudu, přičemž citlivá vrstva bude obsahovat vysokou koncentraci nosičů náboje. Vysoká koncentrace nosičů náboje má za následek vyšší vodivost citlivé vrstvy (nízký elektrický odpor R_B), což vede k malé změně relativního signálu $\Delta R/R_B$. Ovšem mnoho kontaktů kov – citlivá vrstva nejsou kontakty ohmickými a vznikají tak tenké izolační vrstvy, vedoucí k částečně blokovaným kontaktům. Další příčinou je přítomnost Shottkyho bariér. Nízká hladina dotujících příměsí vede k vytvoření depletiční (vyčerpané) vrstvy, což má za následek rozštěpení Fermiho hladiny.

Ve většině chemických vodivostních senzorů, které nepoužívají ušlechtilé kovové materiály, existují zřejmě bariérové přechody mající za následek částečně blokované kontakty. Závislost proudu na napětí takového kontaktu, ve kterém tenká vrstva izolačního oxidu pokrývá kov a citlivou vrstvu lze popsat Fowler-Nordheimovým vztahem popisujícím tunelový proud skrz přechody kov – izolant – kov [8]

$$I = B - (\phi_B + U) \cdot e^{-4 \cdot \pi \cdot d \sqrt{\frac{h \cdot (\phi_B + U)}{2 \cdot m \cdot e}}} \quad (11)$$

Ve vztahu U je pracovní napětí, ϕ_B je průměrná výška bariéry, d tloušťka izolantu, h je Planckova konstanta, m je hmotnost, e je náboj elektronu a B je konstanta závislejší na výšce a tloušťce bariéry. Jak tloušťka, tak i výška mohou být chemicky modulovány, což vede k chemirezistivnímu chování.

Dalším typem kontaktu, který může ovlivnit chování senzoru je Shottkyho kontakt. V případě, že aktivní vrstva je polovodič, může vzniknout Shottkyho bariéra u neizolovaného kontaktu, která může vést k chemicky modulovanému odporu. Chemicky citlivá Shottkyho bariéra může být rovněž vytvořena mezi organickým polovodičem a kovem. Pro závislost mezi proudovou hustotou J a napětím U ideálního přechodu kov-polovodič můžeme psát pro případ $U \gg kT$

$$J = A_R \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-(\phi_B - eU)}{k \cdot T}} \quad (12)$$

kde A_R je Richardsonova konstanta pro termionickou emisi elektronů, k je Boltzmannova konstanta, U je napětí přivedené na přechod, T je teplota a e je elementární náboj.

Pro Richardsonovu konstantu platí

$$A_R = \frac{4 \cdot \pi \cdot m \cdot k^2}{h^3} \quad (13)$$

Hodnota saturačního proudu je rovna ($U=0$)

$$J_0 = A_R \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-\phi_B}{k \cdot T}} \quad (14)$$

Objemový odpor

Objemová vodivost σ závisí na koncentraci nosičů náboje a na jejich pohyblivosti, přičemž tyto lze modulovat působením plynu. Aby k tomuto docházelo, je nutné, aby byly splněny tyto nezbytné předpoklady. Analyt musí proniknout dovnitř vrstvy a plyn musí být schopen vytvořit CT komplex (charge transfer complex – komplex elektron-akceptor-donor, slabá vazba mezi dvěma molekulami) s citlivou vrstvou. Tento proces pak zapříčiňuje sekundární dotování ovlivňující celkovou vodivost. Pro směsné polovodiče je celková vodivost dána celkovým příspěvkem děr (p) a elektronů (n). Pro vodivost pak můžeme psát

$$\sigma = e \cdot \mu_n \cdot n + e \cdot \mu_p \cdot p \quad , \quad (15)$$

kde n je koncentrace volných elektronů, p je koncentrace volných děr, μ_n je pohyblivost elektronů a μ_p je pohyblivost volných děr. V případě intrinzického polovodiče ($n=p=n_i$) můžeme pro vodivost psát

$$\sigma = e \cdot n_i \cdot (\mu_n + \mu_p) \quad , \quad (16)$$

kde n_i je intrinzická koncentrace. Tento vztah platí pro vodivost v homogenních prostředích, v nichž je translační pohyb nosičů náboje dán třením molekul a prostřednictvím Stokes-Ensteinova vztahu může být vyjádřen difuzním koeficientem D . Pro difuzní koeficient platí

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad , \quad (17)$$

kde η je viskozita a r vyjadřuje poloměr difundující molekuly.

Nicméně pokud se pohybuje náboj z jednoho redoxního (oxidačně redukčního) místa na jiné, lze pak popsat pohyb Dahms-Ruffovým vztahem, který zahrnuje rychlostní konstantu k_e jednotlivých přeskokových míst, mající průměrnou hodnotu přeskokové vzdálenosti δ [8],[15]

$$D_E = D + k_e \cdot \delta^2 \cdot C_p \cdot b \quad , \quad (18)$$

kde C_p je koncentrace přeskokových míst, b je konstanta závisící na dimenzionalitě difuze ($b=1/6$ pro 3-D, $b=1/4$ pro 2-D $b=1/2$ pro 1-D). Modulace difuze ve vodivých polymerech může být ovlivněna mírou nabobtnání způsobeným například organickými parami nebo nespecifikovanými morfologickými změnami vrstvy. V některých případech je tento proces reversibilní a je možné ho použít jako mechanismus pro selektivní snímání par organických rozpouštědel.

Povrchový odpor

Na tomto principu, při němž je chemicky modulován povrchový odpor, je založena většina komerčních senzorů. Tyto principy jsou popsány dále.

2.3.2 Senzorový mechanismus

Při popisu sensorového mechanismu odlišíme materiály anorganické od organických. V případě anorganických materiálů dochází k interakci analytu s citlivou vrstvou na povrchu selektivní vrstvy. Objemová vodivost pak nepřispívá k signálu. Ve vodivostních senzorech s organickými citlivými vrstvami pochází z větší části objemu, a tím je doba odezvy ovlivněna jejich tloušťkou.

a) Vodivostní senzory s anorganickými citlivými vrstvami

Princip těchto senzorů je založen na existenci konečné hustoty elektronových donorů a/nebo elektronových akceptorů, které jsou navázány na povrchu polovodivého oxidu se širokým zakázaným pásem (např. ZnO, SnO₂) [8]. Donory mohou být zapříčiněny např. adsorpcí vodíku, akceptory adsorpcí kyslíku. Vzniklé povrchové stavy si mohou vyměňovat elektrony s vnitřkem polovodiče, čímž dojde k vytvoření vrstvy prostorového náboje (depletiční vrstvy) v blízkosti povrchu (Obr. 3). Poloha povrchového stavu vzhledem k Fermiho hladině závisí na elektronové afinitě. Jeli afinita nízká, jsou elektrony do oblasti prostorového náboje dodávány (redukční činidlo). Naopak, pokud je plyn elektronovým akceptorem (oxidační činidlo), bude poloha povrchového stavu nad Fermiho hladinou a elektrony budou z povrchu vrstvy odebrány. Změnou koncentrace donorů a akceptorů je modulována vodivost oblasti prostorového náboje. Pro případ polovodivé vrstvy, kde jsou majoritními nosiči náboje elektrony (polovodič typu n), např. ZnO, SnO₂, můžeme pro změnu vodivosti povrchu $\Delta\sigma_s$ psát

$$\Delta\sigma_s = e \cdot \mu_s \cdot \Delta n_s \quad , \quad (19)$$

kde μ_s je pohyblivost elektronů při povrchu, n_s je koncentrace povrchového náboje. Nadbytečnou koncentraci nosičů Δn_s v oblasti tloušťky d získáme integrací rozdílu elektronové koncentrace v oblasti prostorového náboje a koncentrace v objemu polovodiče n_b přes tloušťku d

$$\Delta n_s = \int_0^d (n_z - n_b) dz \quad . \quad (20)$$

Pro změnu povrchové vodivosti pak platí

$$\Delta G_s = \Delta \sigma_s \cdot \frac{w}{l} \quad (21)$$

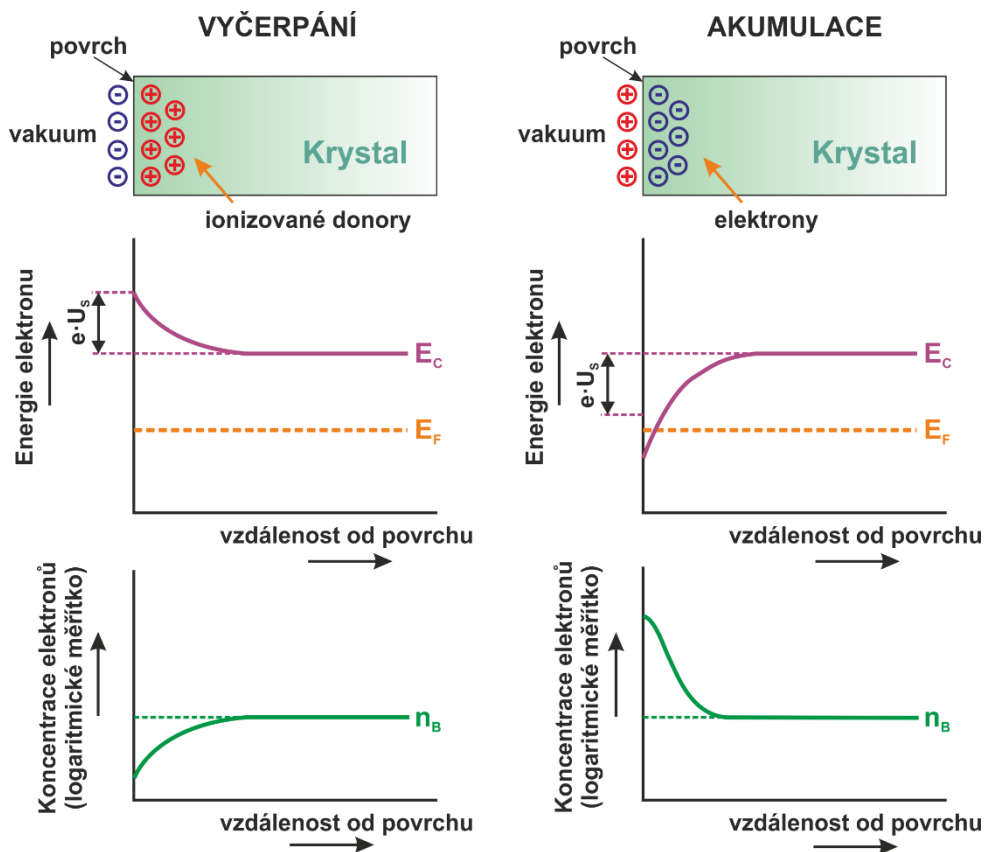
kde w je šířka a l je délka vrstvy. Pro polovodič typu n (např. ZnO) zvýšení povrchové koncentrace elektronových donorů (např. vodíku) zvýší vodivost. Naopak adsorpce vodíku u polovodiče typu p (např. CoO) způsobí snížení jeho vodivosti. Pro vodivost objemu polovodiče G_b lze psát

$$G_b = n_b \cdot e \cdot \mu_b \cdot \frac{w \cdot d}{l} \quad (22)$$

kde d reprezentuje celkovou délku oxidové vrstvy. Za předpokladu, že $\mu_b \sim \mu_s$ lze pro relativní změnu vodivosti celého senzoru psát

$$\frac{\Delta G_s}{G} = \frac{\Delta n_s}{n_b \cdot d} \quad (23)$$

Odtud je patrné, že je výhodné mít co nejtenčí citlivou vrstvu.



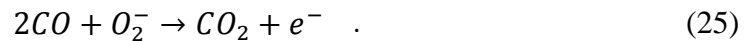
Obr. 3 Vznik povrchového náboje adsorpcí analytu na povrchu polovodivé citlivé vrstvy [8].

Princip činnosti lze vysvětlit na příkladu polovodivé citlivé vrstvy typu n při působení redukčního plynu CO. Funkce spočívá v modulaci potenciálové bariéry

heteropřechodu vzniklé mezi zrny polykrystalické vrstvy. Hustota povrchových stavů je ovlivněna hloubkou potenciálové bariéry a závisí na interakci s adsorbovanou látkou (Obr. 4). Jeli citlivá vrstva vystavena působení kyslíku, potom jsou molekuly kyslíku adsorbovány na povrchu a každá molekula kyslíku zachytí jeden elektron. Tím vzniká na povrchu adsorbovaný aniontový kyslík O_2^- , O^- , O^{2-} (Obr. 4 (a)). Zachycení kyslíku způsobuje vyčerpávání nosičů náboje z povrchu. Přenosu náboje mezi jednotlivými zrny pak brání potenciálová bariéra. Pro odpor vrstvy na čistém vzduchu pak můžeme psát

$$R_{vzduch} = R_0 \cdot e^{\frac{e \cdot U_{S-vzduch}}{k \cdot T}} \quad (24)$$

kde R_0 je odpor bez působení analytu na povrchu, $U_{S-vzduch}$ je potenciálová bariéra na čistém vzduchu. Působením redukčního plynu jako například CO (Obr. 4 (b)) dochází k jeho reakci s kyslíkem dle vztahu

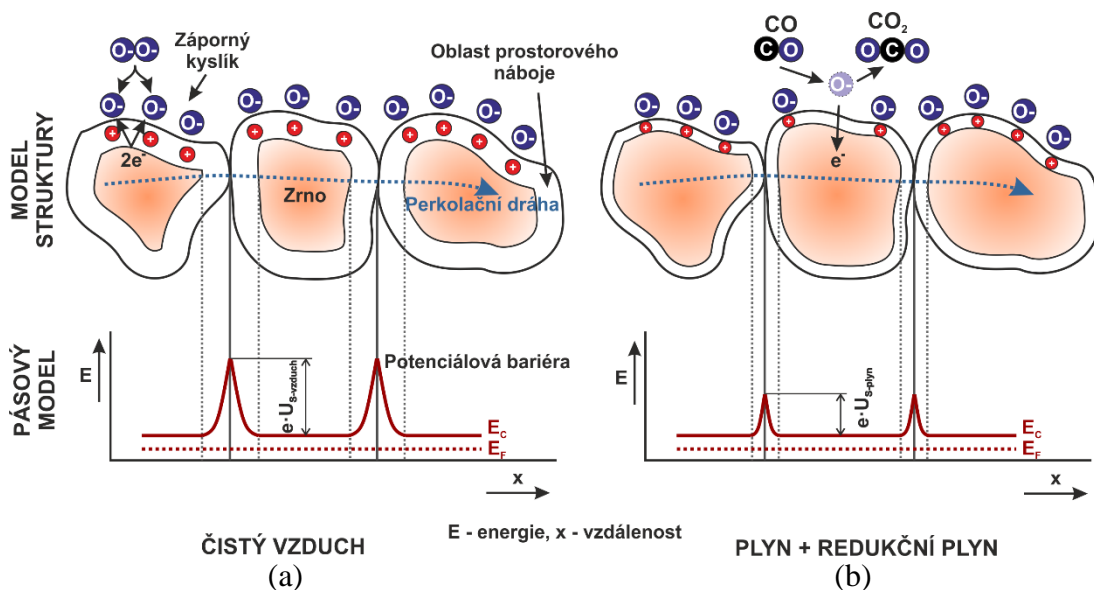


Tím dojde k uvolnění elektronu do vodivostního pásu, čímž je snížena potenciálová bariéra mezi zrny a dochází ke snížení odporu vrstvy

$$R_{plyn} = R_0 \cdot e^{\frac{e \cdot U_{S-plyn}}{k \cdot T}} \quad (26)$$

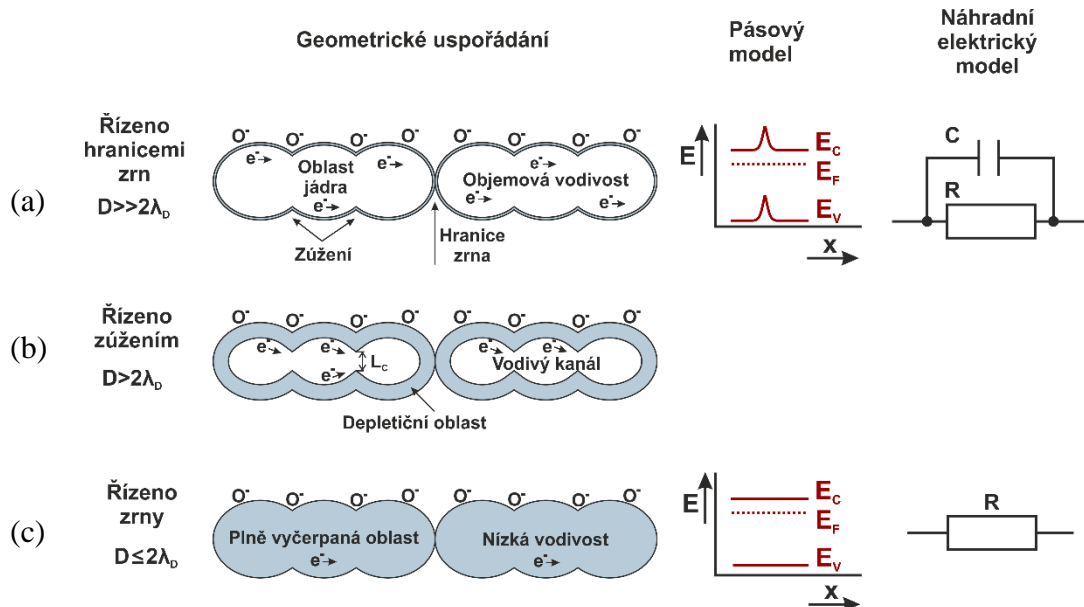
kde U_{S-plyn} je potenciálová bariéra při působení plynu. Citlivost pro redukční plyn pak můžeme vyjádřit

$$S_M = \frac{R_{plyn}}{R_{vzduch}} = e^{\frac{e \cdot (U_{S-plyn} - U_{S-vzduch})}{k \cdot T}} \quad (27)$$



Obr. 4 Princip senzového mechanismu anorganické polykrystalické vrstvy: (a) vznik nabitě vrstvy chemisorpci kyslíku, (b) působení redukčního plynu. [7], [8]

Velikost zrna hraje důležitou roli pro citlivost dané aktivní vrstvy [7, 8], [16]. Celkový odpor vrstvy je řízen velikostí zrn, velikostí zúžení a kontaktní plochou mezi zrna. Obecně ke zvýšení citlivosti dochází při snížení velikosti zrn D na nanometrové oblasti. Kritickým parametrem je v tomto ohledu Debyeova délka λ_D , která určuje hloubku elektrického pole ve vodivé látce. Pokud je velikost zrn podstatně větší než Debyeova délka (Obr. 5 (a)), pak depletiční vrstva bude zabírat jen malou část oblasti a bude ovlivňovat jen v malé míře proud podél zrna a skrz zúžení. Pokud je velikost zrna D mírně větší než Debyeova délka λ_D , pak je tloušťka nevyčerpané oblasti L_C velmi malá a odpor vrstvy je řízen zúženími (Obr. 5 (b)). To má za následek zvýšení elektrického odporu. Pro $D \leq 2\lambda_D$ tloušťka depletiční vrstvy zasahuje přes celou oblast zrna a oxidová vrstva má největší elektrický odpor (Obr. 5 (c)). Velmi malé změny v hustotě elektronů, jakožto reakce na přítomnost plynu, způsobují znatelnou změnu elektrického odporu a tím i velkou citlivost. Obecně lze konstatovat, že k velké citlivosti dochází při velikosti zrn pod 100 nm.



Obr. 5 Vliv velikosti zrn na vodivost vrstvy oxidu kovu v přítomnosti kyslíku. (a) Pro $D \gg 2\lambda_D$ depletiční vrstva zasahuje pouze malou část v oblasti zúžení. Odpor určuje hranice zrn (objemová vodivost).

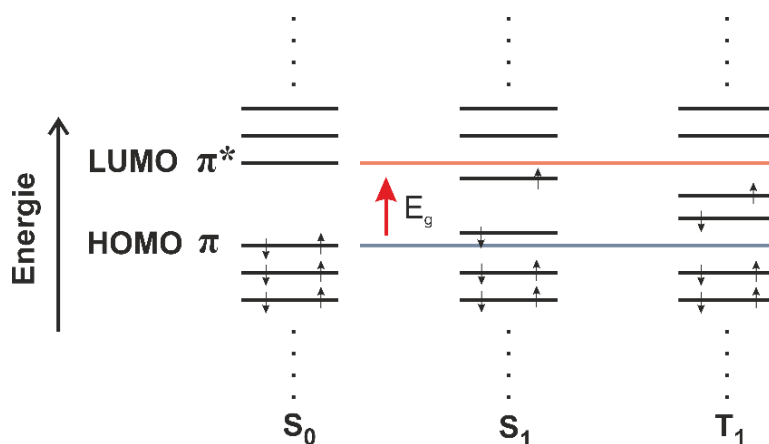
(b) Pro D mírně větší než λ_D je tloušťka nevyčerpané oblasti L_C velmi malá a odpor vrstvy je řízen zúženími. (c) Pro $D \leq 2\lambda_D$ tloušťka depletiční vrstvy zasahuje přes celou oblast zrna a oxidová vrstva má nejmenší vodivost. [7], [16]

Aktivní citlivé vrstvy bývají vytvářeny jako tenké či tlusté. Při tloušťkách vrstvy srovnatelné s Debyeho délkou je působením plynu ovlivněna celá tloušťka vrstvy. Citlivost na konkrétní plyn je výsledkem souhrnu velkého počtu geometrických faktorů (velikost zrna, pórovitost, plocha kontaktu mezi zrna a orientace nanokrystalů) a fyzikálně-chemických parametrů (chemické a fázové složení, objemová a povrchová hustota vakancí kyslíku a vlastnosti aditiv). Takové parametry mohou být naladěny správným výběrem metody syntézy a postsyntetickým zpracováním oxidového materiálu [7].

b) Vodivostní senzory s organickými citlivými vrstvami

Pro vodivostní senzory využívající jako citlivé vrstvy organické materiály je důležitá jejich vodivost. Vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb. V jejich struktuře se pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby [7], [17, 18]. Organické sloučeniny, které obsahují konjugované dvojitě vazby, mají specifické vlastnosti jako například projev polovodivosti [19]. Dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti je existence nositelů náboje, které zprostředkovávají jejich transport po řetězci. Tyto nosiče vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dotováním. Zatímco u anorganických polovodičů postačí stopová koncentrace dotující látky k výraznému ovlivnění elektrické vlastnosti, u polymerů je potřeba koncentrací řádově vyšších. Elektrická vodivost těchto polymerů se pohybuje v rozmezí $0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} - 30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. [17]

Organické polovodiče jsou tvořeny uhlovodíkovými molekulami se základním řetězcem uhlíkových atomů. Pevné vazby, které tvoří molekulární řetězec, vznikají z sp^2 hybridizovaných atomových orbitalů sousedních uhlíkových atomů, které se překrývají vazebnými a antivazebnými σ a σ^* orbitály. Zbývající atomové orbitály p_z se překrývají v menší míře, což má za následek, že molekulární π a π^* orbitály jsou méně vazebné či antivazebné a tvoří tak hraniční orbitály molekuly. [20–22] V molekulách s konjugovanými vazbami dochází k delokalizaci π elektronů a tyto se vyskytují na molekulových orbitalech, které se rozprostírají přes celou molekulu. V základním stavu molekuly jsou všechny vazebné orbitály obsazeny dvěma elektrony s opačnými spiny až k nejvyššímu obsazenému molekulárnímu orbitalu HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), zatímco antivazební orbitály od nejnižšího neobsazeného molekulárního orbitalu LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Neutrální excitované stavy mohou být tvořeny např. absorpcí světla v molekule, kdy je elektron přenesen z HOMO na LUMO. Vzhledem k nízké relativní permitivitě v organických polovodičích ($\epsilon_r \approx 3$) je coulombovská přitažlivost mezi elektronem a dírou silná, což vede k excitonové vazebné energii v rozmezí od 0,5 eV do více než 1 eV. Na Obr. 6 jsou ukázány molekulární orbitalové diagramy odpovídající základnímu nebo neutrálnímu excitovanému stavu.



Obr. 6 Molekulární orbitalový diagram ukazující elektrickou konfiguraci pro základní stav (S_0), první spinový singlet (S_1) excitovaného stavu a pro první spinový triplet excitovaného stavu (T_1). Šipky naznačují tok elektronů. [20]

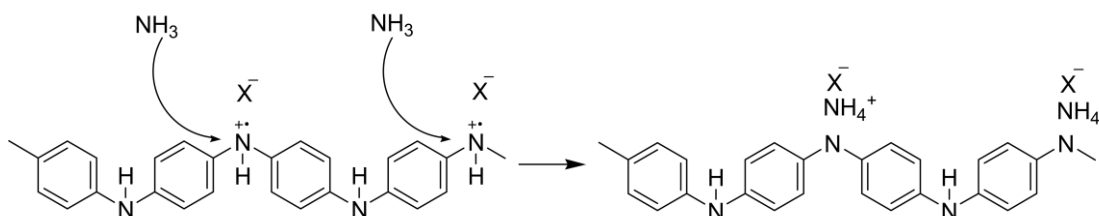
Interakce mezi analytem a citlivým materiálem je mnohotvárná podle různých analytů a různých aktivních látek. Dále jsou diskutovány různé druhy interakcí mezi analyty a polymerními citlivými látkami. [9]

Chemická reakce mezi analytem a vodivým polymerem

Fyzikální vlastnosti vodivých polymerů silně závisí na stupni jejich dotování, který může být snadno změněn chemickou reakcí s mnoha analyty při pokojové teplotě, což poskytuje jednoduchou metodu detekce látek.

Mnoho vodivých polymerů je dotováno či oddotováno redoxními reakcemi. Jejich úroveň dotace pak může být měněna přesunem elektronů z nebo do analytu. Přesun elektronů pak může způsobit změnu rezistivity nebo výstupní práce citlivého materiálu. To je způsobeno například, jsou-li polypyrolové, ftalocyaninové a v některých případech polyanilinové filmy vystaveny působení NH_3 , NO_2 , I_2 , H_2S a jiným dalším redoxně-aktivním plynům [9]. Elektronové akceptory, jako například NO_2 a I_2 , mohou odstranit elektrony z aromatických kruhů vodivých polymerů. Pokud k tomu dojde při p-typu vodivém polymeru, zvyšuje se dotační hladina stejně jako elektrická vodivost vodivého polymeru. K opačnému procesu dochází při detekci plynu, který dodává elektrony.

Na Obr. 7 je ukázán příklad reakce polyanilinu se čpavkem. Jeho dotační stav lze řídit reakcí s kyselinami nebo zásadami. Toho je využíváno k detekci kyselých a zásaditých plynů. Při expozici polyanilinu se čpavkem dochází k jeho oddotování deprotonací [9].



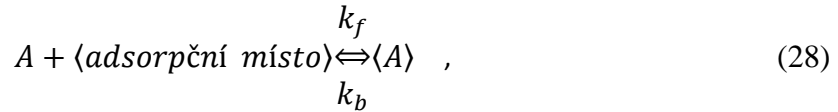
Obr. 7 Reakce polyanilinu se čpavkem [9].

Slabá interakce mezi analytem a vodivým polymerem

Mnoho důležitých organických analytů, jako benzen, toluen a další těkavé organické sloučeniny, není reaktivní při pokojové ani mírně zvýšené teplotě. Proto je obtížné detekovat jejich chemické reakce s vodivými polymery. Avšak může docházet ke slabé fyzikální interakci s citlivým polymerem, která zahrnuje absorpci nebo bobtnání polymerních matic. Tyto interakce nemění oxidační stupeň vodivostních polymerů, ale mohou mít vliv na vlastnosti citlivých materiálů a tím umožnit tyto plyny detekovat.

V [9] byl prezentován Bartlettův model [23] pro polymerní senzory plynu, které obsahují tenký uniformní polymerní film tloušťky L , nanesený na vrchní část páru koplánárních elektrod na izolačním substrátu. Předpoklad geometrického uspořádání rovinného filmu umožňuje použít jednorozměrný model, ve kterém jsou profily koncentrace sorbatu a , a θ , jakožto poměr mezi počtem obsazených k celkovému počtu adsorpčních center, pouze funkcí vzdálenosti x a času t . Model předpokládá rovnoměrné

rozložení N nepohyblivých adsorpčních míst a dále, že adsorpční proces je popsán Langmuirovou adsorpční izotermou

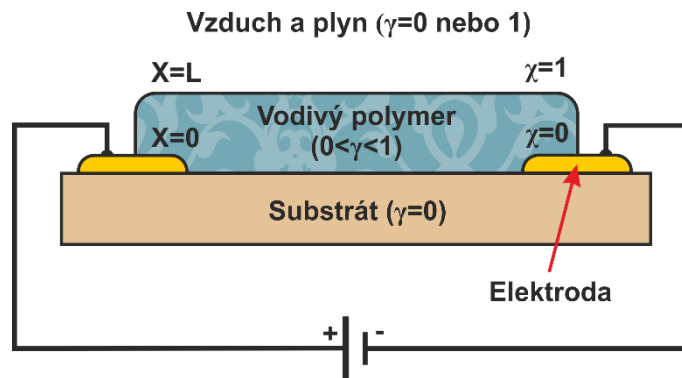


kde k_f a k_b jsou dopředné a zpětné reakční rychlosti reakcí (v pořadí), A je analyt.

Na Obr. 8 je ukázána konfigurace chemického odporového senzoru (chemirezistoru) přepokládaného v Bartlettově modelu. Pro popis difuze lze použít modifikovanou rovnici v bezrozměrné formě

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \chi^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{\eta}{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} , \quad (29)$$

kde χ je bezrozměrný parametr vzdálenosti (x/L), τ je bezrozměrný časový parametr (Dt/L^2), γ je normalizovaná koncentrace plynu (a/a_∞), a_∞ je vnější koncentrace plynu. η a λ jsou bezrozměrné parametry dané KN a Ka_∞ (v pořadí) a závisí na vlastnostech materiálu, jako je rovnovážná konstanta K (k_f/k_b) a hustota plochy N .



Obr. 8 Konfigurace chemirezistoru Bartlettova modelu [9], [23].

Na druhou stranu plyn, který je vázán (nebo uvolňován při desorpci) při difuzním procesu sítí adsorpčních míst, lze popsat sorpční kinetickou rovnicí

$$\eta \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \kappa \cdot \lambda \cdot \gamma \cdot (1 - \theta) - \kappa \cdot \theta , \quad (30)$$

kde κ bezrozměrný parametr daný poměrem dopředné reakční rychlosti k rychlosti difuze ($k_f N \cdot L^2 / D$).

Rovnice (29) a (30) mohou být řešeny za vhodných okrajových podmínek pro získání adsorpční a desorpční koncentrace $\gamma(\chi, \tau)$ a profilu obsazenosti sítě $\theta(\chi, \tau)$.

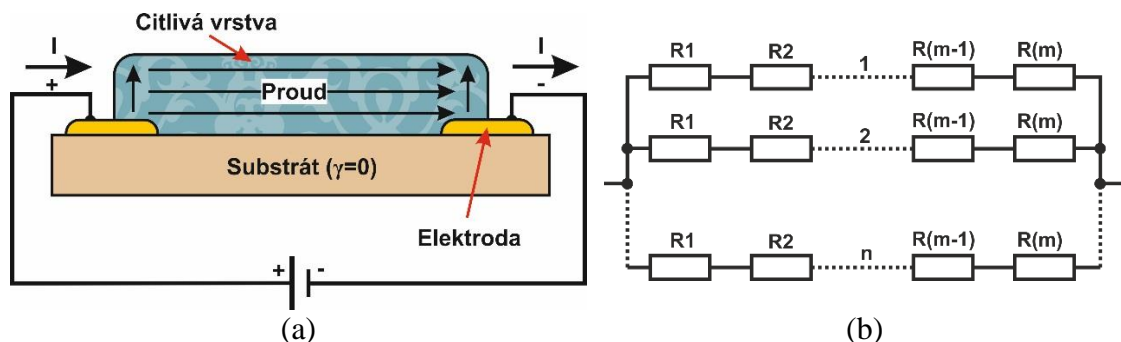
Řešením bylo rozlišeno šest analytických řešení v závislosti na limitních případech (Tabulka 2).

Tabulka 2 Analytická řešení v závislosti na limitních případech [9], [23].

Případ	Řešení	Podmínky
I	Čistá difuze	$(\lambda < 1, \eta < 1, \kappa > \eta)$
II	Pomalá difuze	$(\lambda < 1, \eta > 1, \kappa > 1)$
III	Kinetika reakce je nesaturovaná (lineární), tj. $(\theta \ll 1)$	$(\lambda < 1, \kappa < 1, \kappa < \eta)$
IV	Kinetika reakce je saturovaná $(\theta \approx 1)$	$(\lambda > 1, \kappa < 1, \kappa < \eta)$
V	Kinetika reakce je saturovaná (nelineární)	$(\lambda > 1, \lambda^2 > \eta, \kappa > 1, \kappa > \eta)$
VI	Situace mezi případy II a V, v nichž nepřevažuje ani reakční ani difuzní proces	$(\lambda > 1, \lambda^2 < \eta, \eta > 1, \kappa > 1)$

Bartlettův model je více či méně složitý, je těžké ho přímo použít pro pochopení děje snímání [9].

Další jednodušší model založený na Langmuirově izotermě byl vyvinut autory Hwangem a Linem a kol. [9], [24]. Studium modelu se týká pouze rovnovážného stavu nežli dynamických případů. Model je znázorněn na Obr. 9. Celkový elektrický odpor citlivé vrstvy je možné sestavit z n paralelních vrstev o odporu $R(n)$, přičemž každá vrstva se skládá z m rezistorů $R(m)$ zapojených sérii.



Obr. 9 Model senzoru: (a) uspořádání modelu senzoru (chemirezistoru), (b) ekvivalentní elektrický náhradní obvod [9], [24].

Pro hodnotu odporu lze pak psát

$$R = m \cdot \theta \cdot r_1 + m \cdot (1 - \theta) \cdot r_0 \quad , \quad (31)$$

kde r_0 je odpor neobsazeného místa a r_1 je odpor obsazeného místa. Pro Langmuirovu adsorpční izotermu vyjádřenou pomocí koncentrace lze psát

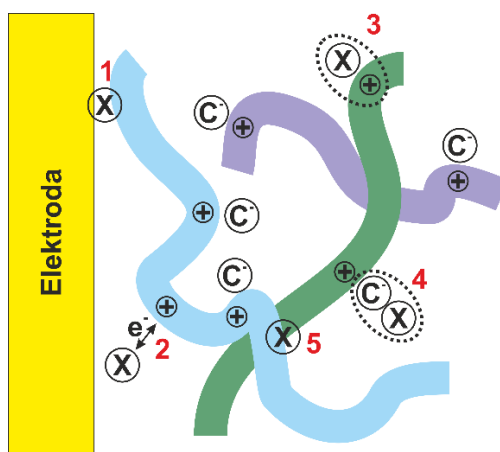
$$\theta = \frac{K_m \cdot C_0}{1 + K_m \cdot C_0} \quad , \quad (32)$$

kde K_m je rovnovážná adsorpční konstanta a C_0 je koncentrace analytu. Kombinací rovnic (31) a (32) lze pak pro odezvu senzoru psát

$$\Delta R_t = (r_1 - r_0) \cdot \frac{m}{n} \cdot \frac{K_m \cdot C_0}{1 + K_m \cdot C_0} \quad (33)$$

Vodivé polymery mohou reagovat s celou řadou polárních či nepolárních plynů a par v závislosti na různých interakčních mechanismech. Podle Obr. 10 jsou možné interakce mezi molekulami plynu a vodivým polymerem [7]:

1. Molekula analytu X může ovlivnit přenos náboje mezi polymerem a kovovou elektrodou.
2. Analyt způsobuje oxidaci nebo redukci polymerního řetězce, čímž se mění hustota nosičů náboje. K tomuto mechanismu dochází např. u plynů, jako je čpavek či sirovodík.
3. Analyt může interagovat s nosiči náboje na řetězci polymeru, čímž se mění pohyblivost nosiče podél řetězce.
4. Analyt může interagovat s opačně nabitým ionem C^- uvnitř polymerního filmu a tím moduluje pohyblivost nosičů náboje podél řetězce.
5. Analyt může ovlivnit pravděpodobnost přenosu náboje mezi řetězci a může tak ovlivnit měrný odpor citlivé vrstvy.



Obr. 10 Možné interakce molekuly plynu a vodivého polymeru (X je analyt, C^- reprezentuje dotovaný opačně nabitý iont). [7]

Reakce bývá obecně rychlá a reverzibilní při pokojové teplotě, na rozdíl od senzorů, kde je citlivou vrstvou oxid kovu a je nutné je provozovat při zvýšené teplotě. Odezva je funkcí Langmuirova typu. V souladu s tím se odpor zvyšuje nelineárně s koncentrací analytu v koncentracích pod úrovní nasycení. Odezvu senzoru pak můžeme vyjádřit následovně

$$\frac{1}{\Delta R_g} = \frac{K + c}{K \cdot (R_{sat} - R_0)} \quad (34)$$

kde ΔR_g je změna odporu v přítomnosti analytu ($\Delta R_g = R_g - R_0$), c je koncentrace analytu, K je vazební konstanta, R_0 je odpor bez přítomnosti analytu a R_{sat} je odpor při saturaci.

Langmuirův model předpokládá: rovnocenná adsorpční centra (pravděpodobnost obsazení centra molekulou analytu je u všech center stejná), na každé centrum se může adsorbovat pouze jedna molekula, molekuly se vzájemně neovlivňují a adsorpce probíhá vratně. Za rovnováhu je považován stav, kdy rychlost absorpce je stejná jako rychlost desorpce. [25] Pro Langmuirovu adsorpční izotermu vyjádřenou pomocí tlaku p lze psát

$$\theta = \frac{K_m \cdot p}{1 + K_m \cdot p} \quad (35)$$

2.3.3 Materiály citlivých vrstev

Materiály užívané v chemických senzorech můžeme rozdělit na materiály anorganické, organické a kompozitní, které vzniknou spojením anorganických a organických materiálů. Oxidy kovů, organické vrstvy a vodivé polymery byly intenzivně studovány v posledních dekáдах [10, 11], [26–31].

Anorganické materiály

Anorganické citlivé vrstvy bývají tvořeny oxidy kovových materiálů. Mnoho používaných komerčních senzorů s anorganickými materiály vyžaduje vysokou pracovní teplotu (200 °C až 500 °C) k dosažení potřebné citlivosti [10–12]. To vede k vysoké spotřebě energie a k více komplikovanému návrhu. Dalším problémem senzorů s oxidy kovů je jejich špatná opakovatelnost a selektivita. Tabulka 3 uvádí přehled některých anorganických materiálů pro různé detekované plyny v senzorech.

Tabulka 3 Přehled některých anorganických materiálů pro různé detekované plyny v senzorech [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42].

Citlivá vrstva	Detekovaný plyn	Pracovní teplota (°C)
SnO ₂ , (nanodrát, průměr 60 nm)	O ₂ , CO	127 - 227
ZnO (dotace Al)	H ₂	200
ZnO	CCl ₂ F ₂ , CHClF ₂	450
ZnO	CO	280 - 470
ZnO (dotace Al, In nebo Ga)	NH ₃	350
WO ₃ (dotace Pt)	N ₂ H ₄ , NH ₃ , C ₄ H ₁₀	250 - 400
WO ₃	CO, CH ₄ , SO ₂	500
TiO ₂ (dotace Ru)	(CH ₃) ₃ N	560
SnO ₂ -In, (nanodrát, průměr 50 nm – 90 nm)	ethanol (C ₂ H ₅ OH)	400
SnO ₂ -Sb, (nanodrát, průměr 40 nm)	ethanol	300
SnO ₂ -Ru, (nanodrát, průměr 100 nm – 900 nm)	NO ₂ , LPG	250

ZnO-Pd, Pt, Au, Ni, Ag, Ti, (nanodrát, průměr 30 nm – 150 nm)	H ₂	Pokožová teplota
ZnO:Ga, (nanodrát, průměr 50 nm – 125 nm)	CO	320
WO ₃ , (nanodrát, průměr 100 nm)	NO ₂ , H ₂ S	250
TeO ₂ , (nanodrát, průměr 30 nm - 200 nm)	NO ₂ , NH ₃ , H ₂ S	Pokožová teplota
V ₂ O ₅	He	
V ₂ O ₅ , (nanodrát, průměr 10 nm)	1-butylamin toluen 1-propanol	Pokožová teplota
ZnSnO ₃ , (nanodrát, průměr 20 nm - 90 nm)	ethanol, O ₂	300 pro ethanol
LiMo ₃ Se ₃ , (nanodrát, průměr 4 nm - 6 nm)	methanol, THF (Tetrahydrofuran), acetodusitan, DMSO (Dimethylsulfoxid)	Pokožová teplota
Ag, (nanodrát, průměr 150 nm - 950 nm)	NH ₃	Pokožová teplota
In ₂ O ₃ , (dotace Mn nebo Zn)	(CH ₃) ₃ N	420
Ga ₂ O ₃ , (nanodrát, průměr 50 nm - 90 nm)	ethanol	100
Pd, (nanodrát, průměr 75 nm - 250 nm)	H ₂	Pokožová teplota
TiO ₂ , (nanovláknko z nanodrátu průměr 200 nm – 500 nm)	NO ₂	150 - 400
TiO ₂ , (nanovláknko z nanodrátu průměr 200 nm – 500 nm)	CO, NO ₂	300 - 400
WO ₃ , (nanovláknko z nanodrátu průměr 20 nm – 140 nm)	NH ₃	350
SnO ₂ , (nanovláknko z nanodrátu průměr 100 nm)	ethanol	350
NiO	formaldehyd	300
NiO/Al ₂ O ₃	formaldehyd	300

Organické materiály

Organické materiály jsou atraktivní pro svoje jedinečné elektrické vlastnosti, jednoduchou syntézu a schopnost činnosti při pokojové teplotě. Tyto polymery jako jsou polypyrol (PPy), polyanilin (PANI), polythiofen (PTh) a jejich deriváty reprezentují skupinu možných materiálů pro citlivé vrstvy chemických senzorů pracujících při pokojové teplotě.

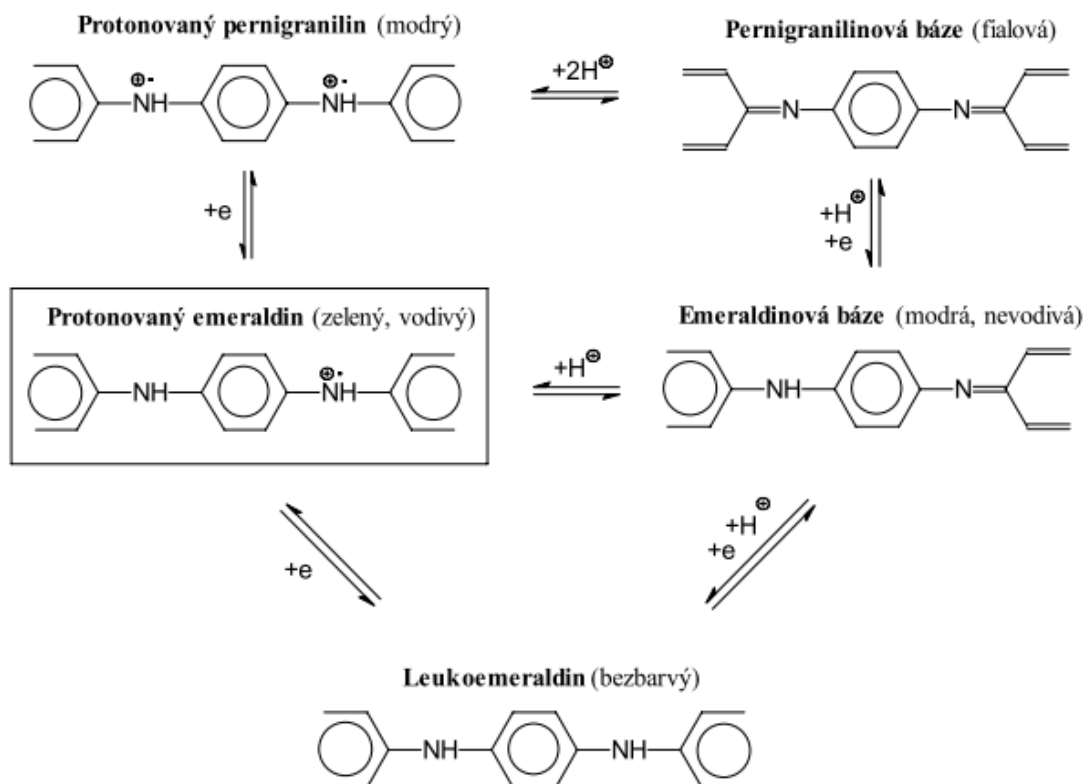
Chemické senzory založené na polymerech jsou vhodné pro jejich flexibilitu, nízkou cenu, malou hmotnost a jednoduchost výroby [43]. Tabulka 4 uvádí přehled některých organických materiálů pro různé detekované plyny v senzorech.

Mnoho polymerních materiálů je charakteristických relativně nízkou stabilitou a špatnou selektivitou, zatímco polyanilin (PANI) se jeví jako materiál stabilní v širokém rozsahu vodivosti a rovněž ho lze snadno dotovat [44]. Tyto vlastnosti činí polyanilin slibný pro průmyslové aplikace a pro senzory s vysokou selektivitou, rychlou odezvou, dobou zotavení a možností přizpůsobení pro dané aplikace [45]. Polyanilin se může vyskytovat v různých oxidačních stavech (Obr. 11); plně redukovaný leucoemeraldin,

protoemeraldin, emeraldin, nigranilin a plně oxidovaný pernigranilin [17], [46]. Plně oxidované a redukované stavy polyanilinu nejsou vodivé. Pouze tehdy jsou-li oxidační stavy mírně dotovány (zvláště emeraldinová forma), lze získat vodivou emeraldinovou sůl [47].

Tabulka 4 Přehled některých organických materiálů pro různé detekované plyny v senzorech [48], [34], [9], [33], [45], [39], [49], [50], [51], [46], [52].

Citlivá vrstva	Detekovaný plyn
P3TH - poly(3-hexylthiophen)	NH ₃ , NO ₂ , ethanol, methanol, aceton
Polyanilin (PANI)	NH ₃ , H ₂ O, Cl ₂ , HCl, methanol, aceton
P3HT/PS - poly(3-hexylthiophen)/polystyren	NH ₃
PQT-12 - Poly[bis(3-dodecyl-2-thienyl)-2,2'-dithiophene - 5,5'-diyl]	NH ₃
PTA-F - poly(triarylamin) substituovaný fluorem	NO ₂
PMMA/PANI - Polymethylmethakrylát/polyanilin	(C ₂ H ₅) ₃ N
Polypyrroly (PPy)	NH ₃ , CO, toluen, ethanol
Polystyren	NO ₂
N-methyl pyrrol	methanol
Ftalocyaninosilikon	vlhkost
Polysiloxany	NH ₃ , SO ₂ , NO _x
Cyklodextriny, trifenylsilanol	organická rozpouštědla-alkoholy
Ftalocyaninové komplexy (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, tetrakis-t-butyl, Pd, Pt):	detekce par nepolárních a polárních rozpouštědel
NdPc ₂	NH ₃
MnPc	(CH ₃) ₃ N
Polythiophen	těkavé organické látky (VOC)



Obr. 11 Formy polyanilinu [17].

Kompozitní materiály

Kompozitními materiály jsou zde míněny kombinace organických a anorganických materiálů nebo jejich oxidů. Kompozitní materiály nabízejí spojení výhodných vlastností organických a anorganických materiálů, tj. možnost práce při pokojové teplotě u organických materiálů a stabilita u materiálů anorganických [31].

Mnoho hybridních materiálů využívá jako organické složky polyanilin z důvodů uvedených výše. Pro detekci čpavku v [53] se ukázal jako vhodný hybridní materiál založený na nanostrukturním PANI/TiO₂, kde byl zkoumán i s dalšími plyny jako NO₂, H₂S, atd. Kombinace PANI/MWCNT/TiO₂ vykazuje velkou citlivost pro NO a PANI/In₂O₃ pro NO₂ [12], [32]. Použitím polyanilinu a jednotěnných uhlíkových nanotrubic PANI/SWCNT byla ukázána citlivost na NH₃, NO₂ a H₂S [54]. Polyanilin s karboxylovanými vícenásobnými uhlíkovými nanotrubicami (C-MWCNTs) vykazuje velmi dobré vlastnosti snímání plynů při expozici NH₃ pro stopové koncentrace (2 ppm až 10 ppm) [55]. Kombinace PANI/SnO₂ byla využita pro snímání ethanolu a acetonu [56]. Sensor s dvojrůstvou SnO₂/PANI má velkou selektivitu a citlivost na NO₂ [57]. PANI nanokompozit sestávající se nanočástic krystalického oxidu cíničitého (SnO₂) a PANI získaného in-situ polymerací lze využít jako senzor vlhkosti [58].

Na základě výše uvedeného lze konstatovat, že přidávání dalších oxidů nebo dotování kovy hraje důležitou roli při podpoře specifické reakce na detekci plynu a výsledného zvýšení citlivosti a selektivity na daný plyn.

Tabulka 5 uvádí přehled některých kompozitních materiálů používaných pro detekci plynů.

Tabulka 5 Přehled některých kompozitních materiálů pro různé detekované plyny v senzorech.

Citlivá vrstva	Detekovaný plyn	Reference
PANI/TiO ₂	NH ₃ , toluen	[53], [45], [59]
PANI/MWCNT/TiO ₂	NO	[12]
PANI/In ₂ O ₃	CO, NO ₂	[32], [60]
PANI/SWCNT	NH ₃ , NO ₂ , H ₂ S	[54], [61], [9], [45]
PANI/MNCWT	NH ₃	[62]
PANI/ C-MWCNT	NH ₃	[55]
PANI/SnO ₂	NH ₃ , ethanol, aceton	[56], [63], [45]
PANI/SnO ₂ (dvojvrstva)	NO ₂	[57]
nanokrystalický SnO ₂ /PANI	vlhkost	[58]
PAni-ClAlPc (Polyanilin-Chloroaluminium Phthalocyanin)	NO ₂	[64]
MWCNT/nylon	těkavé organické látky (VOC)	[34]
polythiophen/WO ₃	NO ₂	[65]
PANI/Cu	chloroform	[66]
PANI/Co ₃ O ₄	CO	[67]
PANI/Graphen	NH ₃	[68]
PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))/SWCNT	těkavé organické látky (VOC)	[50]
PEDOT/MWCNT	NH ₃	[50]
PPy/PET	NO ₂	[9]
Phthalocyanin/CuPc	NO ₂	[9]
PANI/FeAl	CO, HCl	[9], [45]
PANI/Pd	methanol	[9], [45]
PANI/Au/Al ₂ O ₃	aceton	[45]
PANI/AuNPs	H ₂ S	[45]
PANI/polymide	CO-N ₂	[45], [69]
PANI/ZnPcCl ₁₆	Cl ₂	[70]
PANI/CdS	H ₂ S	[71]
PANi/PI (polyimid)	CO	[45]
PANI-PVA	NH ₃	[72]
PANI/PSSM	NH ₃	[73]
PPy/SnO ₂	H ₂ S	[74]
PANI/Au	H ₂ S	[75]

PPy/MoO ₃	formaldehyd	[76]
PANI/In ₂ O ₃	NO ₂	[9]

2.3.4 Metody depozice PANI

Vzhledem k tomu, že polyanilin bude využit jako hlavní citlivý materiál, jsou probrány metody jeho depozice na substrát senzoru. Polyanilin je možné deponovat různými způsoby [46]:

- Metoda rotačního lití (*Spin coating*)
- Metoda vytahování z roztoku (*Dip coating*)
- Metoda kapkového nanášení (*Drop coating*)
- Elektrochemická depozice (*Electrochemical deposition*)
- Tepelné napařování (*Thermal evaporation*)
- Langmuir–Blodgett metoda (*Langmuir–Blodgett technique*)
- Metoda samovolného uspořádání (*Self-assembly technique*)

Metoda rotačního lití (Spin coating)

Při této metodě je polymer rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle. Roztok se následně rozloží na rotujícím substrátu. Poté se odpaří rozpouštědlo a na substrátu zůstane pouze tenká vrstva polymeru. Tloušťka vrstvy je řízena viskozitou roztoku, rychlostí otáčení substrátu a dobou trvání procesu. V případě polyanilinu, který je ve většině rozpouštědel nerozpustný, se používá polyemeraldinová báze rozpustná v N-Methyl-2-pyrrolidonu (NMP), částečně rozpustná v meta-kresolu a koncentrované kyselině sírové. Po té je roztok nanášen metodou rotačního lití. Následně může být vrstva dotována pomocí kyseliny chlorovodíkové.

Metoda vytahování z roztoku (Dip coating)

Jedná se o chemickou depozici, kdy je substrát ponořen do polymerizačního roztoku. Během polymerizace se část polymeru spontánně usazuje na substrátu, zbytek se vysráží v roztoku a na stěnách nádoby.

Metoda kapkového nanášení (Drop coating)

Kapky monomeru a roztoku oxidantu jsou nanášeny na povrch substrátu. Výhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že polymerace probíhá výlučně na povrchu. Nevýhodou může být jistá nerovnoměrnost filmu.

Elektrochemická depozice (Electrochemical deposition)

Tato metoda nanášení je založena na ukládání v organických či vodných roztocích. Její nevýhodou je, že při elektropolymerizaci musí být použit vodivý substrát, na izolační substrát nelze nanášet. K depozici PANI lze použít tři druhy této metody, a sice galvanostatická metoda aplikací konstantního proudu, potenciostatická

s konstantním potenciálem a potenciodynamická metoda, při níž se proud a potenciál v čase mění.

U všech metod je použita tříelektrodová sestava reakční nádoby: pracovní elektroda, na níž je polymer uložen, protielektroda také nazývaná jako pomocná elektroda (platinová mřížka) a referenční elektroda (ve většině případů nasycená kalomelová elektroda (SCE)). Ve srovnání s chemickou syntézou má tato metoda několik výhod: čistota, protože není nutná žádná extrakce ze směsi monomeru, rozpouštědla a oxidačního činidla; možnost regulace dotování a tloušťky elektrodovým potenciálem a současná syntéza a nanášení polyanilinové tenké vrstvy.

Tepelné napařování (Thermal evaporation)

Polyanilin je zahříván při teplotě 400 °C ve vakuu o tlaku přibližně 10^{-3} mbar, přičemž se pak usazuje na cílovém substrátu. Tloušťka vrstvy závisí na době odpařování.

Langmuir–Blodgett metoda (Langmuir–Blodgett technique)

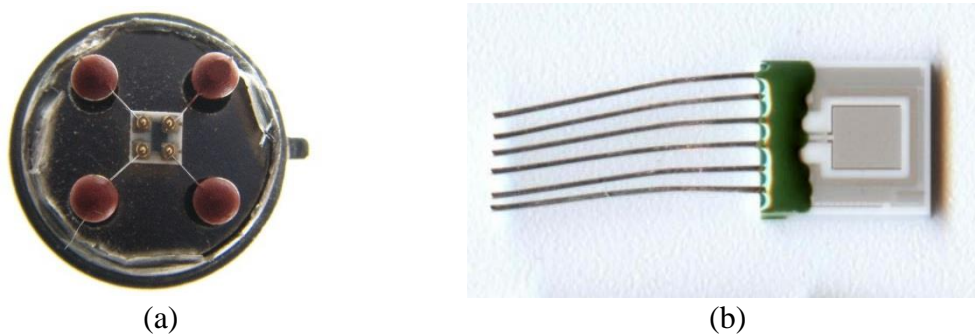
Roztok vytvořený z polyemeraldinové báze a kyseliny octové rozpuštěné v N-Methyl-2-pyrrolidonu (NMP) je rovnoměrně rozložen na vodní podfázi s pohyblivou bariérou. Molekuly polyanilinu se pak nanesou na substrát a pomalu se ponoří do roztoku. Každý cyklus odpovídá jedné monovrstvě. Výhodou této techniky je tedy možnost kontroly počtu uložených vrstev.

Metoda samovolného uspořádání (Self-assembly technique)

Tato technika spočívá v alternativním ponoření substrátu do roztoku polymerní kyseliny používané jako dotující látka a pak do roztoku polyemeraldinové báze. Opakováním procesu se získá vícevrstvý film. Jako přísady se používají kyselina polystyrenulfonová a kyselina isopolymolybdenová.

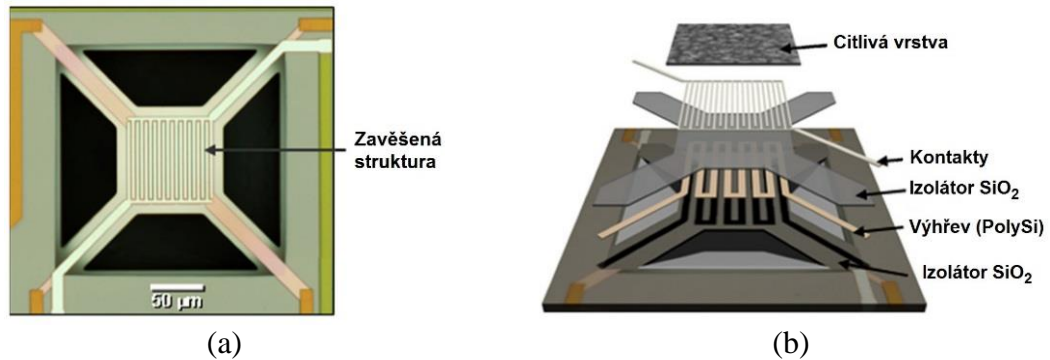
2.3.5 Senzorové struktury pro vodivostní senzory

Na Obr. 2 (a) byla ukázána základní konfigurace vodivostního senzoru. Substrát může být vyroben jako objemová destička, kde vyhřívací element je na vrchní straně senzoru (na straně citlivé vrstvy) nebo je umístěn ve spodu senzoru. Nevýhodou objemových substrátů bývá v případě nutnosti výhřevu velký odvod tepla z citlivé části senzoru a tím i vyšší spotřeba senzoru. Spotřeba se pohybuje od stovek miliwattů až po jednotky wattů. Na Obr. 12 jsou uvedeny příklady takovýchto senzorů.



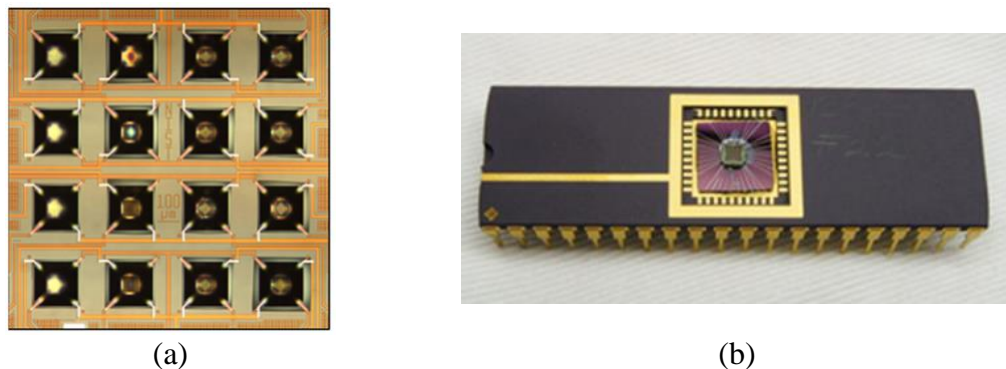
Obr. 12 Příklad vodivostních senzorů s objemovými substráty: (a) TGS2611 Figaro USA, INC., (b) senzorová platforma KBI2 Tesla Blatná.

Pro snížení spotřeby jsou používány substráty s můstkovou strukturou, kde je substrát v místě citlivé části senzoru ztenčen, popřípadě je vytvořena zavěšená můstková struktura, u níž je vlastní senzor izolován od okolního substrátu. Tím lze dosáhnout spotřeby v desítkách miliwattů při výhřevu ve stovkách stupňů Celsia [77–79]. Při výrobě takovýchto struktur jsou využívány mikrosystémové technologie, které jsou tvořeny především mikroelektronickými technologiemi a mikroobráběním [6], [7], [80]. Na Obr. 13 je ukázán příklad takovýchto struktur.



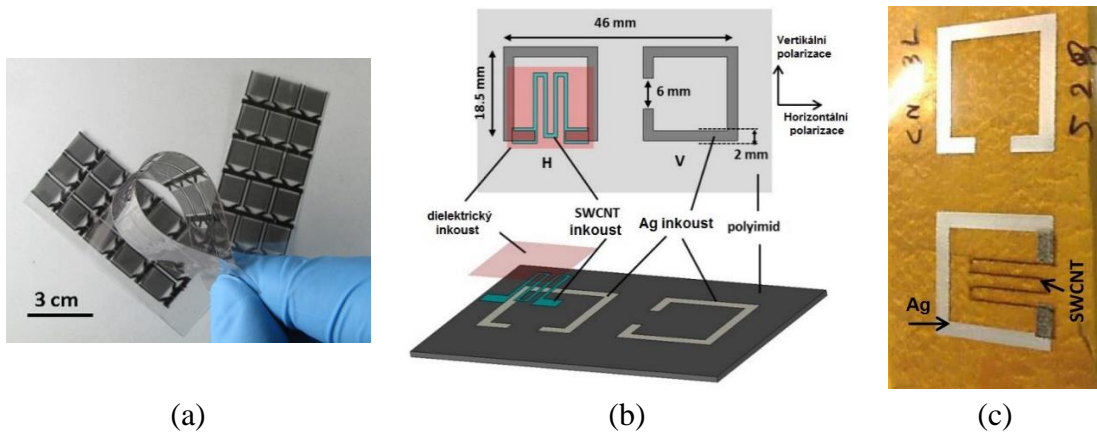
Obr. 13 Příklad vodivostních senzorů se zavěšenou můstkovou strukturou: (a) fotografie můstku, (b) schéma můstkové struktury. [81]

Vzhledem k relativně jednoduché výrobě jsou vodivostní senzory vhodné pro aplikace v senzorových maticích [7]. Implementace senzorových matic zahrnujících řadu různých snímačů buď stejného základního typu, nebo kombinace různých principů senzorů se často používá k významnému zlepšení selektivity [82]. Na Obr. 14 je ukázán příklad senzorové matice se 16 adresovatelnými senzory a její zapouzdření do elektronické součástky.



Obr. 14 Příklad senzorové matice se 16 adresovatelnými senzory: (a) fotografie matice, (b) zapouzdření do elektronické součástky. [81]

V uplynulém desetiletí se zvýšil zájem o vývoj cenově výhodných, tištěných elektrochemických platform pro klinickou diagnostiku a monitorování životního prostředí [83–85]. Použití flexibilní a tištěné elektroniky nabízí řadu výhod, jako je zpracovatelnost, výroba technologií převíjením substrátu „roll-to-roll“ (R2R), nízká teplota vytvrzování (60 °C až 120 °C), tenké a rovnoměrné fólie, nízké náklady na výrobu, nízkou hmotnost a široký rozsah aplikací. Technologie roll-to-roll může být použita pro rychlou a levnou výrobu senzorových matic [86]. Obr. 15 uvádí příklady tištěných senzorových struktur.



Obr. 15 Příklad tištěných senzorových struktur: (a) IDT elektrody na PET [85], (b) RFID senzor CO₂ se dvěma anténami na polyimidu, (c) jeho realizace [84].

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

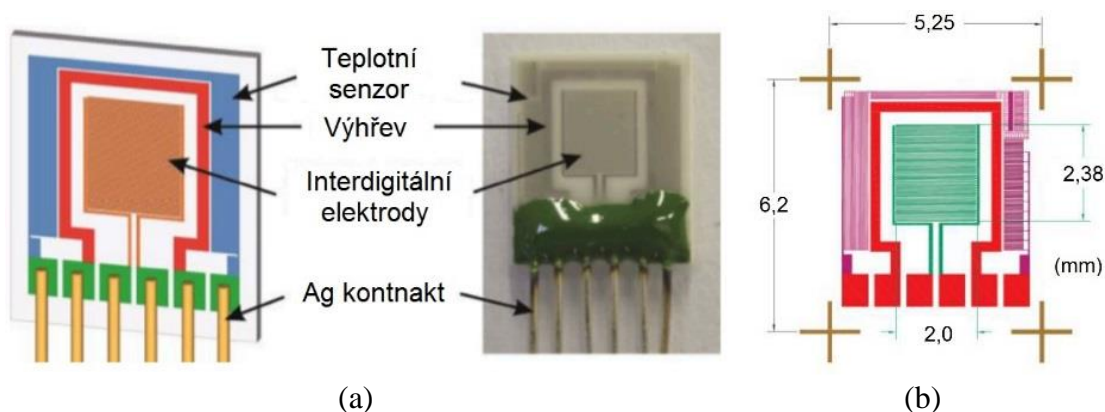
3 Senzory s polyanilinovými vrstvami z různou morfologií povrchu

Polyanilin jako jeden z nejstarších člověkem připravených polymerů byl použit jako citlivá vrstva vodivostních senzorů. Při výrobě senzorů s polyanilinovými vrstvami byly použity vodivé emeraldinové báze. Konkrétně byly připraveny různé formy polyanilinu, které byly připraveny oxidací anilinu v různých polymerizačních prostředích. Vzniklé vrstvy na sensorové platformě KBI2 Tesla Blatná, a. s. byly následně skenovány elektronovým mikroskopem, změřeny voltampérové charakteristiky, teplotní závislosti a provedena charakterizace na plyny NH_3 , CO , CO_2 , NO_2 , O_2 , aceton, benzen, ethanol, toluen a vlhkost.

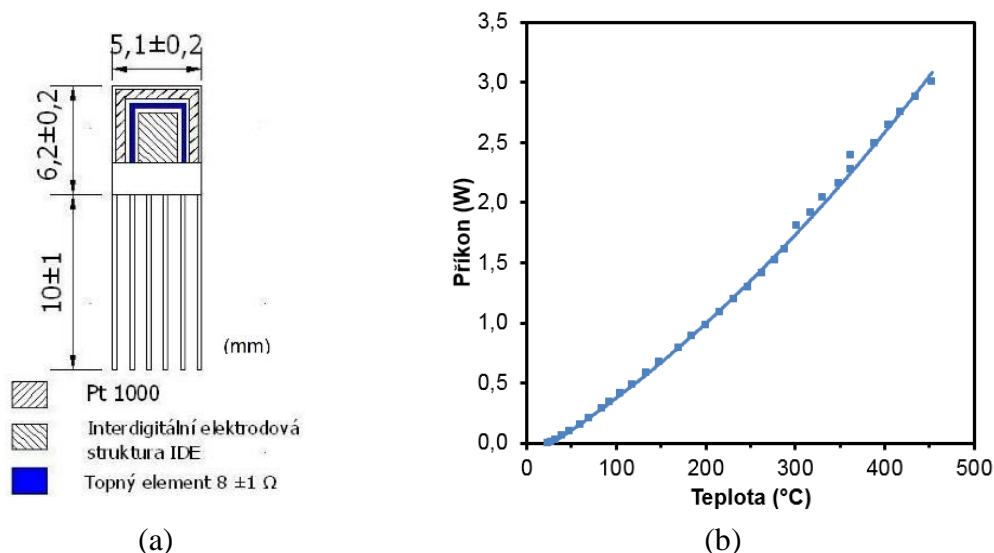
3.1 Příprava senzorů s polyanilinovými vrstvami

3.1.1 Sensorová platforma KBI2 Tesla Blatná

Ke studiu polyanilinových vrstev byla použita sensorová platforma KBI2 firmy Tesla Blatná, a. s. (Obr. 16, Obr. 17). Jedná se sensorovou platformu pro aplikace vyhřívaných senzorů. Na keramickém substrátu (Al_2O_3) jsou deponovány integrované teplotní senzor (Pt1000), topný element a struktura interdigitálních elektrod vytvořené v tenké vrstvě platiny naprášené na keramický substrát. Teplotní senzor a topný element jsou pasivovány izolační skleněnou vrstvou. Na odkrytou nepasivovanou interdigitální elektrodovou strukturu lze nanášet citlivé vrstvy tiskem, nakápnutím, sítotiskem nebo ponořením. Užitím topného elementu lze udržovat konstantní teplotu nebo lze aplikovat teplotní cyklování. Na Obr. 17 (b) je zobrazena teplotní závislost příkonu sensorové platformy. Základní vlastnosti sensorové platformy uvádí Tabulka 6.



Obr. 16 Sensorová platforma KBI2 Tesla Blatná: (a) popis jednotlivých částí, (b) rozměry sensorové části. [87, 88]



Obr. 17 Senzorová platforma KBI2 Tesla Blatná: (a) rozměry celé součástky [88], (b) teplotní závislost příkonu.

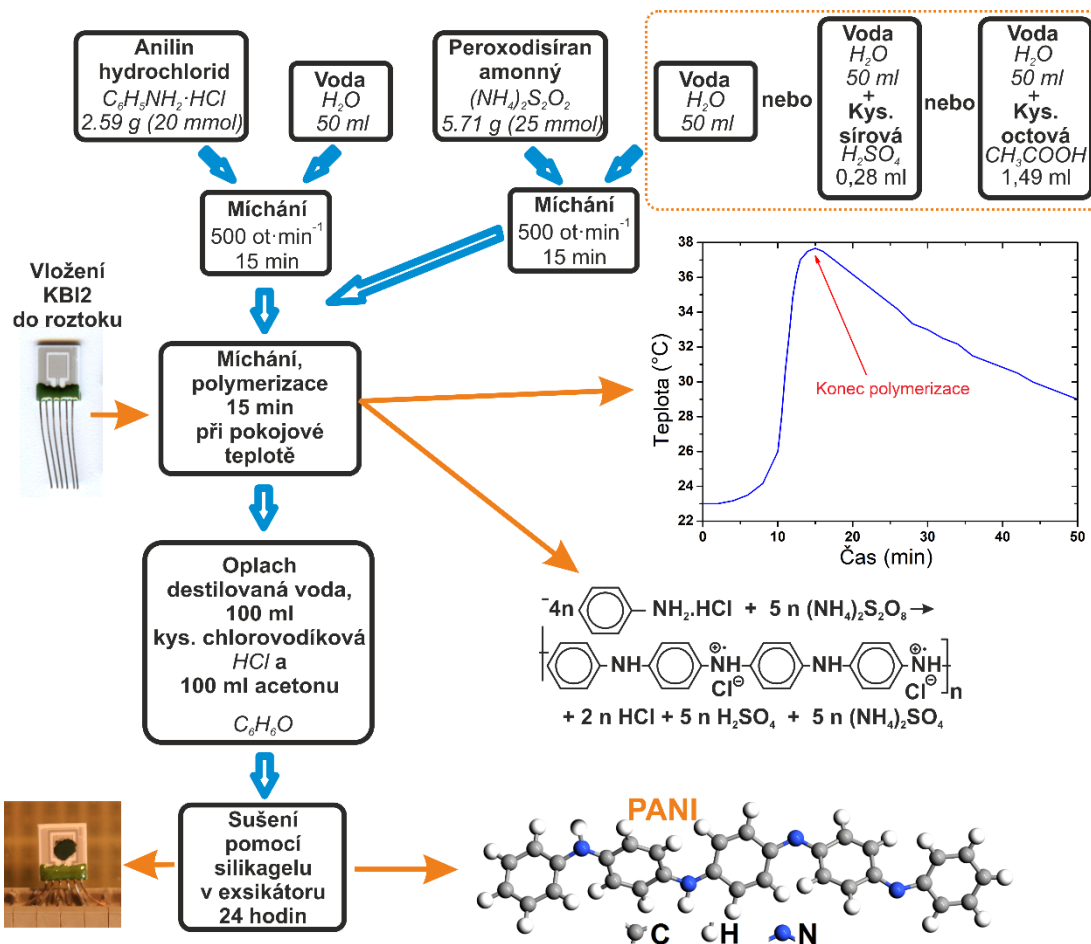
Tabulka 6 Vlastnosti senzorové platformy KBI2 Tesla Blatná, a. s. [88].

Parametr	Hodnota
Nominální hodnota R_0	Teplotní senzor: 1000 Ω při 0 °C Topný element: 8 \pm 1 Ω při 0 °C
IDT elektrody	Šířka/mezera: 15 μm /15 μm
Teplotní rozsah	-50 °C až +450 °C
Přívody	Ag drát průměr 0,25 mm
Délka přívodů	15 mm \pm 1 mm
Počet mezer	79
Délka prstu	2 mm
Šířka mezery	15 μm
Příkon vyhřívacího elementu	3 W při 450 °C

3.1.2 Syntéza polyanilinových senzorových vrstev

Syntézou popsanou v [44] byla připravena protonovaná emeraldinová sůl. Ta byla připravena oxidací 0,2 M anilinu hydrochloridu 0,25 M peroxodisíranem amonným při pokojové teplotě (Obr. 18). V závislosti na prostředí, v jakém probíhala oxidace, byly připraveny formy polyanilinu lišící se morfologií povrchu. Tyto formy byly připraveny oxidací ve vodném roztoku, v 0,1 M kyselině sírové a v 0,5 M kyselině octové. Během polymerizace, byla do roztoku vložena senzorová platforma KBI2, čímž došlo k jejímu pokrytí polyanilinem. Před vložením byla platforma čištěna v ultrazvukové čističce v acetonu a isopropyl alkoholu, v každém roztoku po dobu 15 minut. Následně byla uložena v krycí masce (polyetylenová fólie) s obnaženou interdigitální strukturou. Velikost obnažené části činila 3 mm \times 3 mm. Polymerizace byla ukončena dosažením maxima polymerizační teploty, poněvadž při polymerizaci se uvolňuje teplo (reakce je

exotermní). V grafu (Obr. 19) jsou znázorněny časové závislosti teplot roztoku během polymerizace. Po skončení reakce byl senzor vyjmut z roztoku a následně opláchnut v destilované vodě, v 0,2 M kyseliny chlorovodíkové a v acetonu. Po té byly vzorky sušeny v exsikátoru pomocí silikagelu po dobu 24 hod.

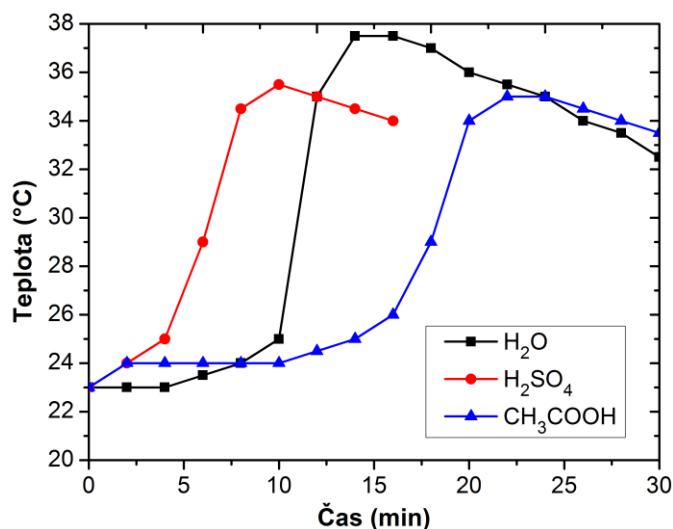


Obr. 18 Vývojový diagram výroby senzorů s PANI vrstvami.

Tabulka 7 shrnuje použité látky pro syntézu PANI vrstev.

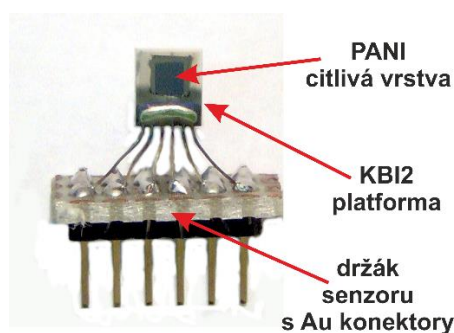
Tabulka 7 Použité látky pro syntézu PANI.

Látka	Vzorec	Čistota	Obsah	Výrobce
Isopropyl alkohol	(CH ₃) ₂ CHOH	p.a.	min. 99,8 %	Penta
Aceton	CH ₃ COCH ₃	p.a.	min. 99,5 %	Penta
Kyselina sírová	H ₂ SO ₄	p.a.	96 %	Penta
Kyselina octová	CH ₃ COOH	p.a.	min. 99 %	Penta
Kyselina chlorovodíková	HCl	p.a.	35 % - 38 %	Penta
Peroxodisíran amonný	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	p.a.	min. 98 %	Lach-Ner
Anilin hydrochlorid	C ₆ H ₅ NH ₂ ·HCl	p.a.	min. 98 %	Lach-Ner



Obr. 19 Časové závislosti teplot roztoku při polymerizaci v závislosti na polymerizačním prostředí (vodné, kyselina sírová, kyselina octová).

Na Obr. 20 je zobrazen realizovaný senzor s polyanilinovou vrstvou. Tyto vrstvy se liší morfologií povrchu v závislosti na reakčním prostředí (H₂O, H₂SO₄, CH₃COOH).

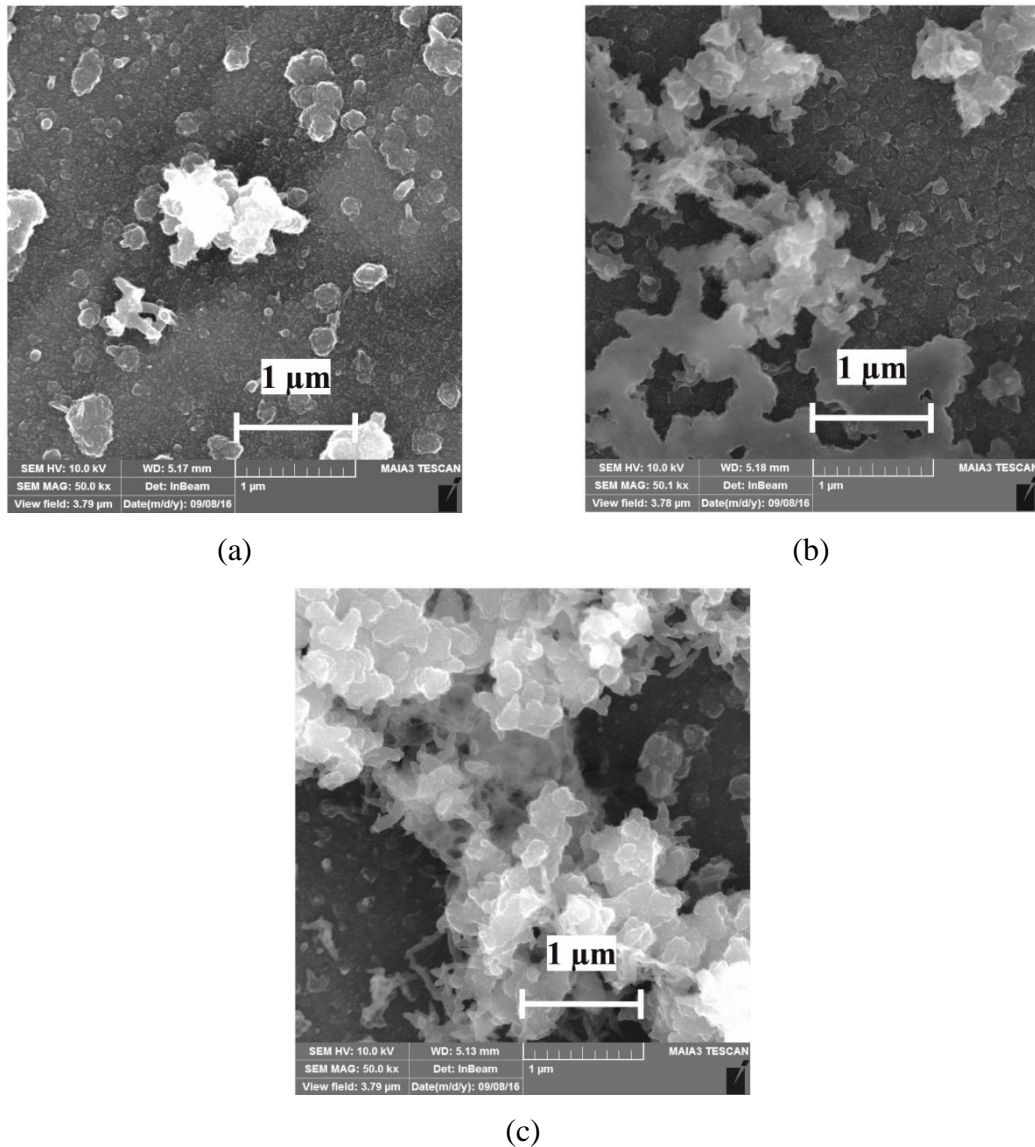


Obr. 20 Realizovaný senzor s polyanilinovou vrstvou.

3.2 Výsledky a diskuze k senzorům s polyanilinovými vrstvami

3.2.1 Charakterizace na skenovacím elektronovém mikroskopu

Charakterizace morfologie povrchu vzniklých vrstev byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) *Tescan MAIA3*. Jednotlivé mikrosnímky citlivých vrstev jsou uvedeny na Obr. 21. Z nich je patrná nanostrukturální morfologie povrchu, zvláště pak vrstev vytvořených v kyselých roztocích kyseliny sírové a octové.



Obr. 21 Morfologie povrchu PANI citlivých vrstev vytvořených: (a) ve vodném roztoku, (b) v roztoku kyseliny sírové, (c) v roztoku kyseliny octové.

3.2.2 Teplotní analýza a voltampérové charakteristiky polyanilinových vrstev

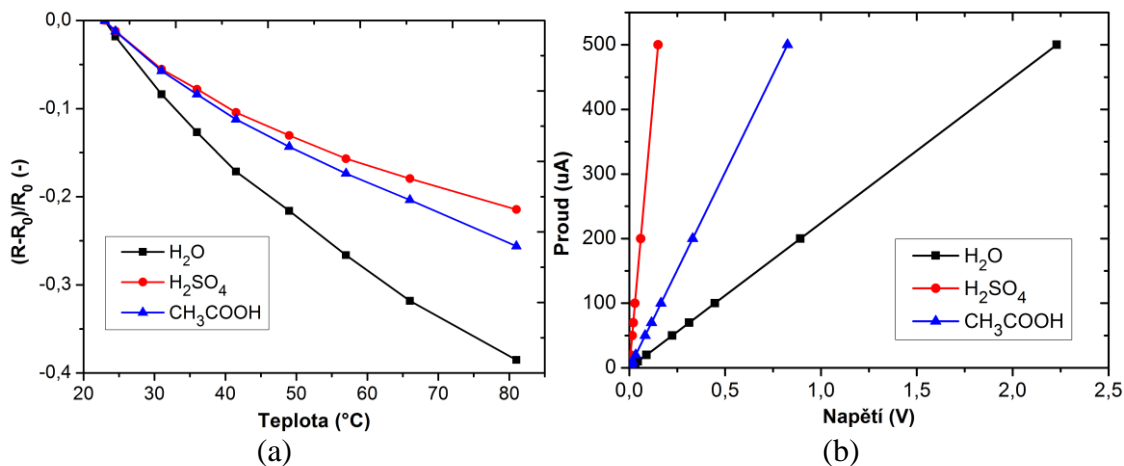
Teplotní závislosti připravených vrstev jsou zobrazeny na Obr. 22 (a). Průměrné hodnoty teplotních součinitelů odporu (TCR) lze určit dle vztahu

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad , \quad (36)$$

kde α je teplotní součinitel, ΔR je rozdíl elektrických odporů v daném rozsahu teplot, R_0 je počáteční teplota a ΔT je rozsah teplot. Pro rozsah teplot 23 °C až 80 °C pak můžeme psát

$$\alpha = \frac{(R_{80^\circ\text{C}} - R_{23^\circ\text{C}})}{R_{23^\circ\text{C}} \cdot (80^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C})} \quad (37)$$

Tabulka 8 uvádí průměrné hodnoty teplotních součinitelů jednotlivých citlivých PANI vrstev v rozsahu teplot 23 °C až 80 °C.



Obr. 22 Teplotní závislosti citlivých vrstev (a) a jejich voltampérové charakteristiky (b).

Tabulka 8 Hodnoty průměrných teplotních součinitelů citlivých polyanilinových vrstev v rozsahu teplot 23 °C až 80 °C.

Citlivá vrstva	α (K ⁻¹)
PANI polymerizovaný v H ₂ O	-0,0066
PANI polymerizovaný v H ₂ SO ₄	-0,0038
PANI polymerizovaný v CH ₃ COOH	-0,0044

Teplotní závislosti polyanilinových vrstev vykazují záporný teplotní koeficient, přičemž polyaniliny vytvořené v kyselém prostředí mají nižší teplotní závislost nežli forma PANI vytvořená ve vodném prostředí. Teplotní závislosti vykazují exponenciální průběh, což odpovídá teplotní závislosti polyanilinu popsané v [17], [89]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right] \quad (38)$$

kde σ je měrná vodivost, d je dimenze vzorku, σ_0 a T_0 jsou parametry. Je-li vzorek třírozměrný, dostáváme tzv. Mottův vztah teplotní závislosti, kde exponent je roven

$$\frac{1}{d+1} = \frac{1}{4} \quad (39)$$

Voltampérové charakteristiky zobrazené na Obr. 22 (b) vykazují lineární závislosti. Hodnoty elektrických odporů polyanilinových vrstev při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 50 % uvádí Tabulka 9. Z ní je patrné, že polyanilin vytvořený v kyselém prostředí má nižší elektrický odpor nežli ve vodném roztoku.

Tabulka 9 Hodnoty elektrických odporů citlivých polyanilinových vrstev při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 50 %.

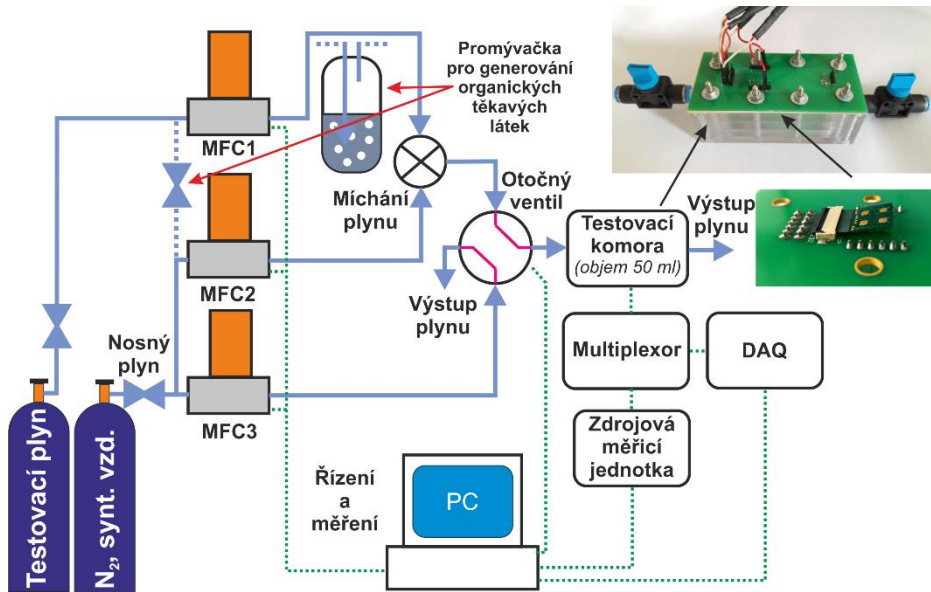
Citlivá vrstva	R (Ω)
PANI polymerizovaný v H ₂ O	4470
PANI polymerizovaný v H ₂ SO ₄	306
PANI polymerizovaný v CH ₃ COOH	1660

3.2.3 Charakterizace citlivosti polyanilinových vrstev na plyny

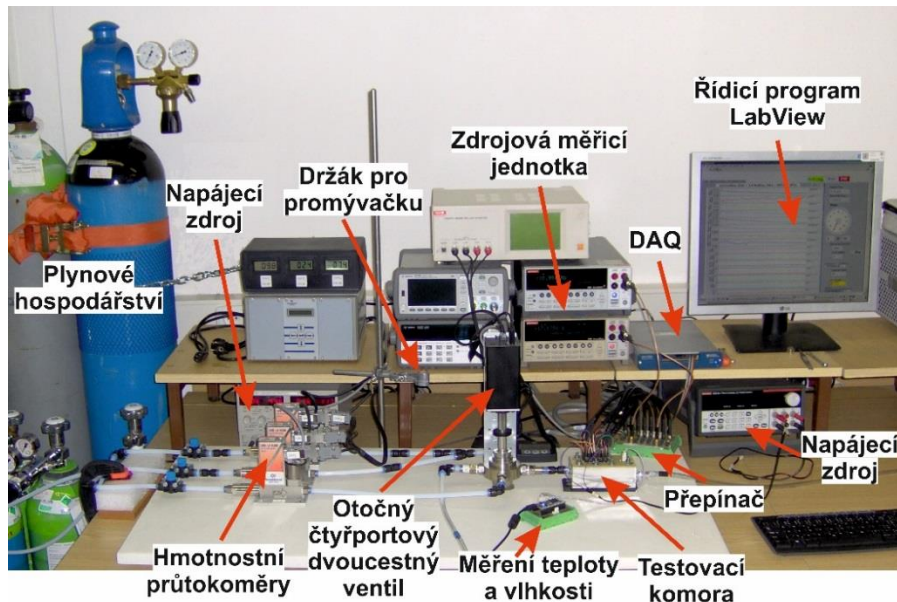
Z důvodu předpokládaného využití senzorů v aplikacích pracujících se stejnosměrným napájením a možnosti jednoduchého vyhodnocení byla provedena stejnosměrná analýza, kdy byl měřen elektrický odpor v závislosti na časových změnách koncentrací plynu.

Pro testování senzorů plynů byla navržena a realizovaná měřicí aparatura (Obr. 23, Obr. 24), která je založena na průtočném systému. Aparatura umožňuje přesné nastavení koncentrací plynů pomocí hmotnostních regulátorů průtoku MFC1 až MFC3 Bronkhorst (F-201DV-AAD-22-K v rozsahu 10 ml – 500 ml, F-201EV-AAD-22-K v rozsahu 40 ml – 2000 ml). Jako nosný plyn je použit dusík (N₂), popřípadě syntetický vzduch (SV: 21 % O₂ a zbytek N₂), který současně slouží jako čistící plyn. Přesnou koncentraci testovacího plynu je možné získávat jeho mísením s nosným plynem, nebo pomocí promývání kapalné složky v promývačce nosným plynem a jejím následným mícháním s nosným plynem pro dosažení požadované koncentrace. Tato druhá metoda slouží především pro vytváření různých koncentrací vlhkosti a těkavých látek (ethanol, methanol, aceton, toluen, cyklohexan...). Vzniklá směs je následně vháněna do testovací komory, v níž se nachází testovaný senzor. Objem testovací komory činí 50 ml.

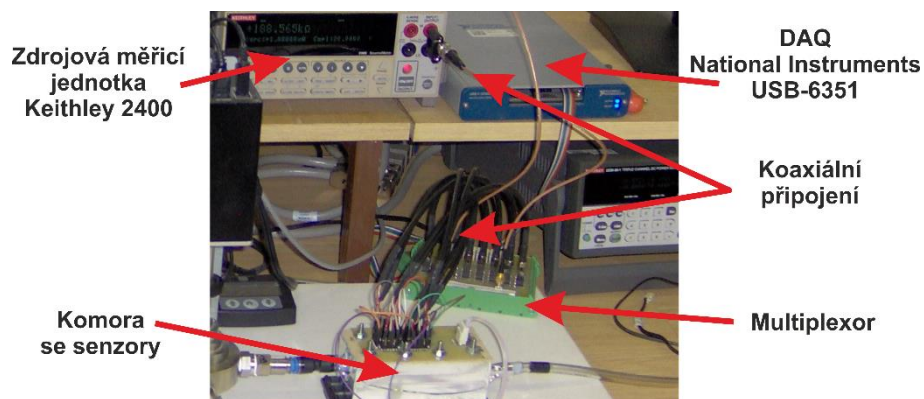
Měřená veličina charakterizující koncentraci plynu je snímána měřicím přístrojem (zdrojová měřicí jednotka (sourcemeter), RLC metr, frekvenční čítač...). Pro měření odporu byl použit sourcemeter Keithley 2400. K přepínání jednotlivých senzorů slouží navržený reléový multiplexor, který je řízen pomocí zařízení pro sběr dat DAQ (Data Acquisition) National Instruments USB-6351 (16 analogových vstupů, 24 digitálních vstupů/výstupů, 2 analogové výstupy, maximální vzorkovací rychlost 125 MS/s). Hodnoty odporů jednotlivých senzorů jsou měřeny každých 250 ms. Připojení senzorů k multiplexoru a zdrojové měřicí jednotce bylo provedeno pomocí koaxiálního vedení z důvodu snížení rušení cizími elektromagnetickými poli. Obr. 25 ukazuje připojení senzoru přes multiplexor ke zdrojové měřicí jednotce.



Obr. 23 Blokové schéma testovací aparatury.

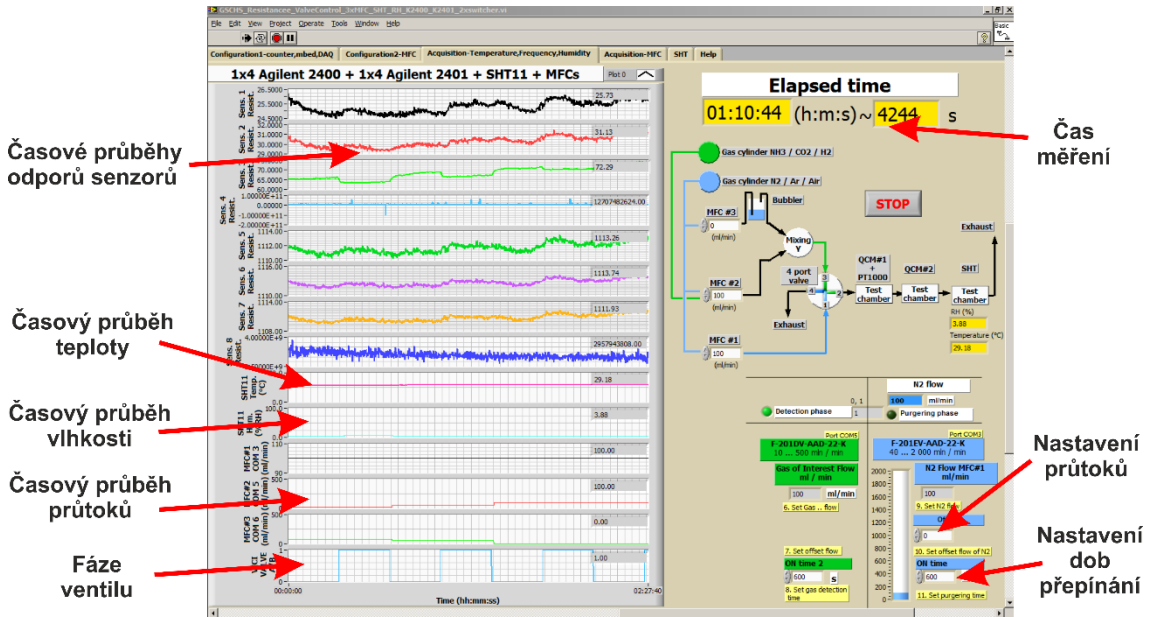


Obr. 24 Realizace testovací aparatury.



Obr. 25 Připojení senzorů přes multiplexor ke zdrojové měřicí jednotce.

Čtyřportový dvoucestný ventil VICI EUTA-4VL4MWE2 slouží k přepínání toku plynů (testovací plyn – čistící plyn). Jeho použitím je zaručen rychlý náběh přesně přednastavené koncentrace testovacího plynu a dále zamezení vlivu překmitů během přepínání. Jednotlivé komponenty jsou propojeny pomocí PTFE hadic o vnitřním průměru 5 mm. PTFE materiál je použit z důvodu chemické odolnosti. Celá aparatura a měřicí proces je řízen pomocí vytvořené aplikace v programu LabView (Obr. 26). Při měření je kontrolována teplota a vlhkost uvnitř testovací komory.



Obr. 26 Pracovní prostředí aplikace pro řízení testovací aparatury v programu LabView.

Koncentrace pomocí promývačky je nastavována dle vztahu [90], [91]

$$c = \frac{10^6 \cdot Q_s}{Q_c + Q_s} \quad (40)$$

kde c je koncentrace (ppm), Q_s je průtok vypařované látky ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$), Q_c je průtok nosného plynu ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Průtok vypařované látky určíme ze vztahu

$$Q_s = \left(\frac{p_s}{p_0 - p_s} \right) \cdot Q_c \quad (41)$$

kde p_s je parciální tlak syté páry vypařované látky, p_0 je atmosférický tlak při otevřeném systému, tj. 101325 Pa. Tlak syté páry při teplotě T vyjadřuje Antoineův vztah [92]

$$p_s = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (42)$$

kde T je termodynamická teplota, A , B , C jsou koeficienty Antoineovy rovnice pro danou látku.

Tabulka 10 a Tabulka 11 uvádějí vlastnosti kalibračních plynů plynového hospodářství používané k testování chemických senzorů a dále pak vlastnosti látek

ke generování par. Použité koncentrace vycházejí z přípustných expozičních limitů (PEL) a nejvyšších přípustných koncentrací (NPK-P) chemických látek dané nařízením vlády 93/2012 Sb. [93].

Tabulka 10 Přehled používaných kalibračních plynů (SV – syntetický vzduch).

Plyn, látka	Koncentrace	Nosný plyn	Čistota	Výrobce
Dusík (N ₂)			99,999 %	Air Liquide
Čpavek (NH ₃)	100 ppm	N ₂	99,999 %	Air Liquide
Oxid uhličitý (CO ₂)	5000 ppm	N ₂	99,999 %	Air Liquide
Oxid dusičitý (NO ₂)	50 ppm	N ₂	99,999 %	Air Liquide
Syntetický vzduch (SV)	21 % O ₂ , 79 % N ₂		99,999 %	Air Liquide
Čpavek (NH ₃)	50 ppm	SV	99,999 %	Air Liquide
Oxid uhličitý (CO ₂)	1000 ppm	SV	99,999 %	Air Liquide
Oxid uhelnatý (CO)	50 ppm	SV	99,999 %	Air Liquide
Oxid dusičitý (NO ₂)	50 ppm	SV	99,999 %	Air Liquide

Tabulka 11 Přehled vlastností látek pro generování par.

Látka	Vzorec	Čistota	Obsah	Výrobce
Isopropyl alkohol	(CH ₃) ₂ CHOH	p.a.	min. 99,8 %	Penta
Aceton	CH ₃ COCH ₃	p.a.	min. 99,5 %	Penta
Benzen	C ₆ H ₆	p.a.	min. 99,8 %	Lach-Ner
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	p.a.	96 %	Lach-Ner
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	p.a.	min. 99 %	Penta

Na začátku testování je vždy provedeno zaběhnutí a temperování celé aparatury včetně měřicích přístrojů po dobu 30 minut. Před měřením byly senzory nejprve umístěny do testovací komory s konstantní teplotou. Poté bylo provedeno čištění suchým dusíkem, popřípadě suchým syntetickým vzduchem pro stabilizaci výstupních charakteristik. Následně byl do testovací komory přiveden vstupním portem zkoumaný plyn. Změna elektrického odporu senzoru ($\Delta R/R_0$) byla zaznamenávána jako funkce v závislosti na čase. Odezva senzoru je dána relativní změnou elektrického odporu, pro níž lze psát

$$\Delta R/R_0 = \frac{R_g - R_0}{R_0} , \quad (43)$$

kde R_g je elektrický odpor při expozici plynem a R_0 je referenční elektrický odpor při referenčním plynu, tj. dusík nebo syntetický vzduch.

Senzory s PANI vrstvami byly testovány na směsi plynů a par v dusíku jak uvádí Tabulka 12 včetně relativní vlhkosti při pokojové teplotě. Získané časové závislosti odporů vrstev jsou zobrazeny na Obr. 27 a Obr. 29.

Tabulka 12 Koncentrace plynů v dusíku pro testování polyanilinových vrstev.

Plyn	Koncentrace
Čpavek (NH ₃)	25 ppm, 50 ppm, 100 ppm
Oxid uhličitý (CO ₂)	1250 ppm, 2500 ppm, 5000 ppm
Oxid dusičitý (NO ₂)	12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm
Kyslík (O ₂)	5 %, 10 %, 20,9 %
Aceton (CH ₃ COCH ₃)	0,6 %, 1,2 %, 1,8 %
Benzen (C ₆ H ₆)	0,2 %, 0,4 %, 0,6 %
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	0,12 %, 0,24 %, 0,36 %
Toluen (C ₆ H ₅ CH ₃)	0,05 %, 0,11 %, 0,17 %

Na Obr. 27 (a – d) jsou znázorněny odezvy PANI vrstev na NH₃, CO₂, NO₂ a O₂ v dusíku. Při testování byly provedeny tři cykly s danými koncentracemi (10 minut expozice testovaného plynu, 10 minut čištění pomocí N₂, průtok 100 ml·s⁻¹). Měřicí proud byl nastaven s ohledem na možnost zahřívání vrstev na 10 μA.

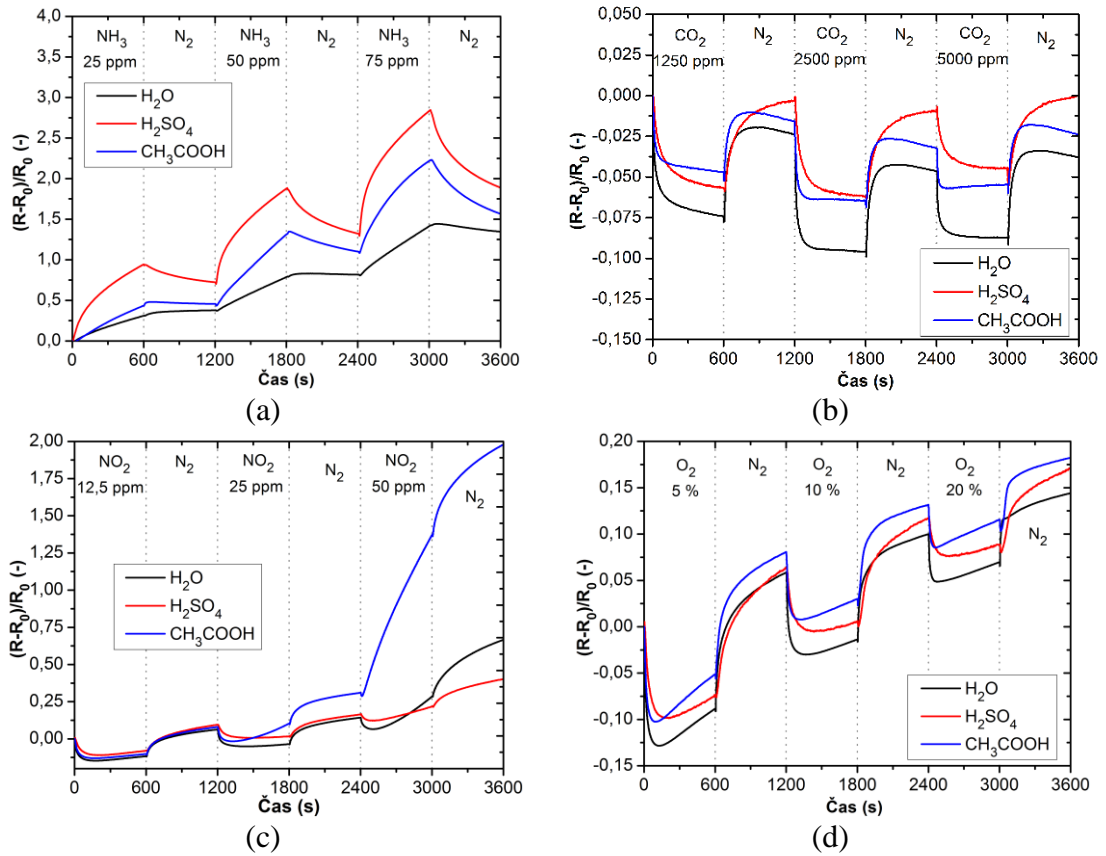
Aktivní vrstvy vykazují největší citlivost na čpavek (Obr. 27 (a)). Senzory s citlivými vrstvami vytvořené v kyselém prostředí jsou citlivější nežli polyanilin vytvořený ve vodním prostředí. Významnou reakci na oxid dusičitý lze pozorovat u PANI polymerizovaném v kyselině octové (Obr. 27 (c)). Odezvy senzorů na oxid uhličitý a kyslík mají nízkou citlivost, přičemž při působení oxidu uhličitého lze pozorovat relativní reverzibilitu senzorů (Obr. 27 (b), Obr. 27 (d)). Pro čpavek PANI vrstvy reagují pozitivní reakcí, tj. při působení plynu dochází k nárůstu elektrického odporu, zatímco pro ostatní plyny vykazují negativní reakci.

Čpavek je plyn obecně detekovaný vrstvami PANI, protože dusíkové atomy obou sloučenin hrají obdobnou roli při vytváření koordinačních vazeb s protony. Pro vysvětlení citlivosti a reverzibility PANI vrstvy dotované minerálními kyselinami ke čpavku je užíván mechanismus deprotonace/reprotonace (Obr. 28). Volný dusíkový dublet molekuly čpavku může vytvořit koordinační vazbu s volným atomovým orbitalem dotujícího protonu. Tato reakce vede k deprotonaci polyanilinových atomů dusíku, zahrnující odstranění nosičů náboje (polaronů) a zvýšení elektrického odporu. Navíc se může podílet na reakci na plyn nabobtnání polymeru [46].

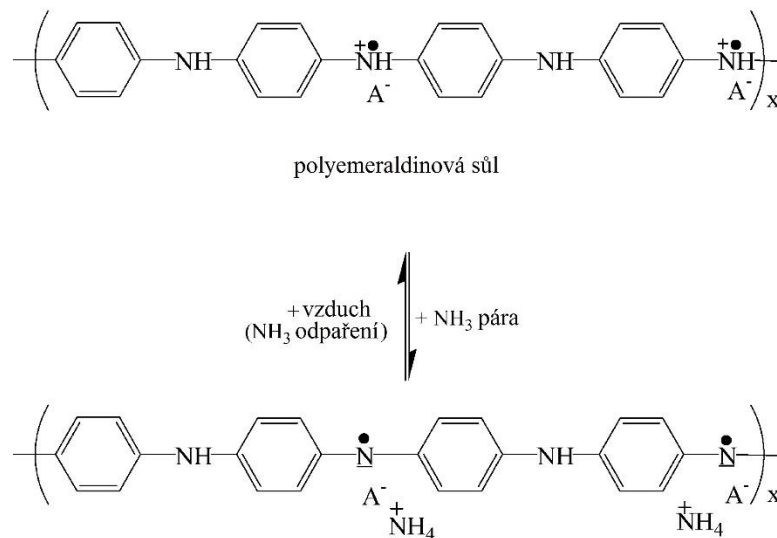
Závislost elektrického R odporu citlivé vrstvy na koncentraci čpavku lze popsat [46]

$$R = R_0 \cdot e^{\sqrt{\alpha \cdot N}} \quad , \quad (44)$$

kde R_0 je počáteční elektrický odpor, N je koncentrace čpavku a α je dimensionální koeficient ($5,65 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$, pokud je N v ppm).



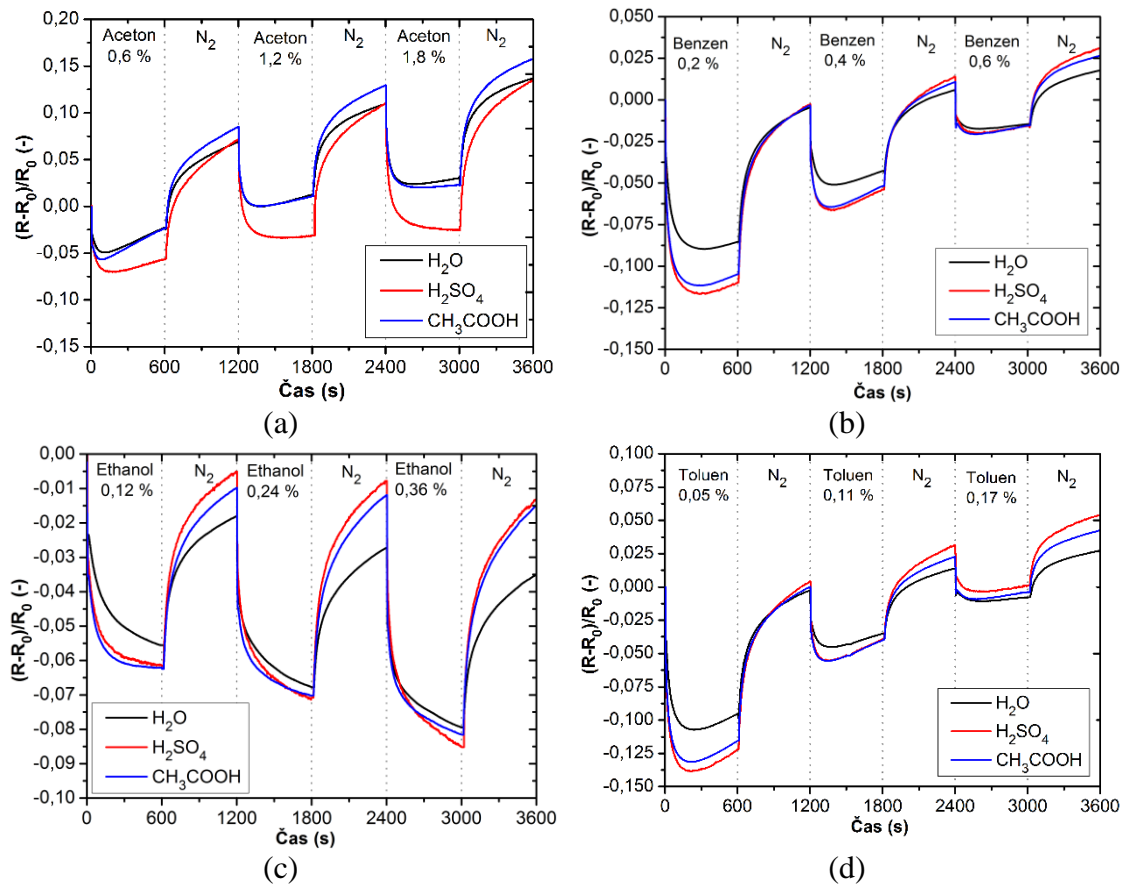
Obr. 27 Charakterizace citlivých vrstev na plyny v dusíkové atmosféře: (a) reakce na NH₃, (b) reakce na CO₂, (c) reakce na NO₂, (d) reakce na O₂.



Obr. 28 Interpretace citlivosti a reverzibility dotovaného PANI minerálními kyselinami HA (A=Cl, HSO₄, ClO₄, ...) na čpavek [46].

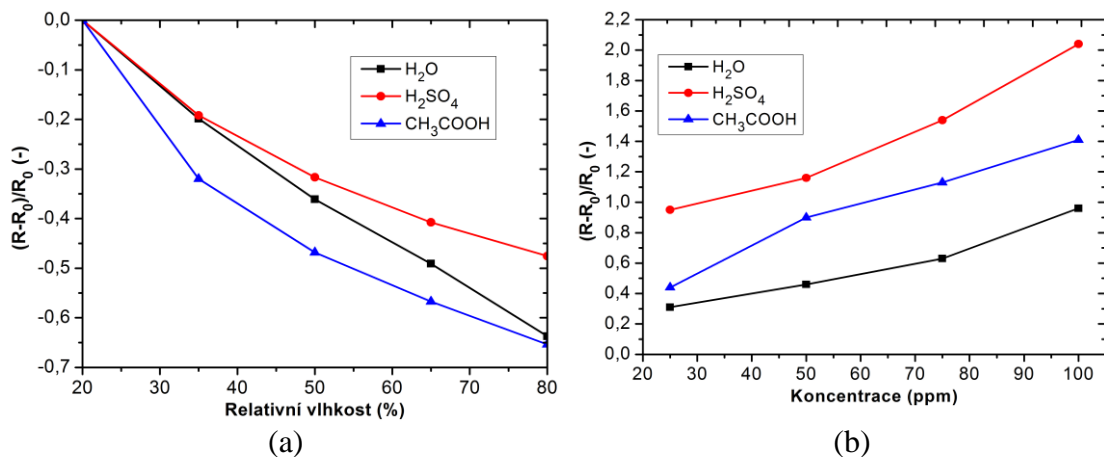
Dále byly testovány organické těkavé látky (Obr. 29). Z grafů časových závislostí je patrná relativně nízká citlivost, přičemž větší reakce je dosaženo u polyanilinů

polymerizovaných v kyselém prostředí. Na testované organické látky vykazují vrstvy negativní reakci.



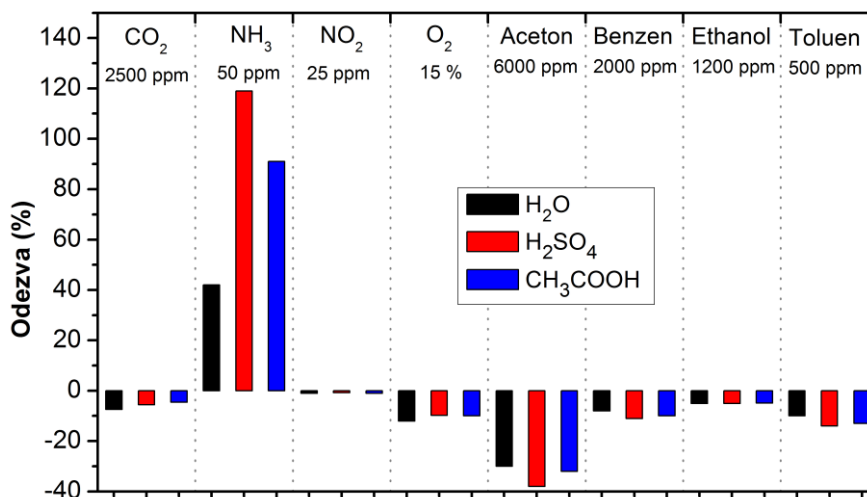
Obr. 29 Charakterizace citlivých vrstev na plyny v dusíkové atmosféře: (a) reakce na aceton, (b) reakce na benzen, (c) reakce na ethanol, (d) reakce na toluen.

Charakterizace na vlhkost v dusíku v rozsahu relativních vlhkostí (RH) od 23 % do 80 % ukazuje Obr. 30 (a). Se vzrůstající relativní vlhkostí dochází k významnému poklesu elektrického odporu, přičemž nejnižší závislost vykazuje PANI polymerizovaný v H₂SO₄. Vzhledem k tomu, že nejvyšší citlivost mají vrstvy PANI na čpavek, byly vrstvy vystaveny různým koncentracím tohoto plynu (Obr. 30 (b)).



Obr. 30 Charakterizace citlivých vrstev na plyny: (a) reakce na vlhkost v dusíku, (b) závislost odezvy senzoru na změně koncentrace NH₃.

Obr. 31 zobrazuje souhrn citlivostí aktivních vrstev na testované plyny a páry. Z grafu je patrná vysoká citlivost na čpavek, zvláště pak u PANI polymerizovaném v kyselém prostředí. Dále lze pozorovat, že čpavek působí jako redukční plyn, zatímco ostatní testované plyny mají oxidační charakter. Rovněž lze pozorovat zvýšenou citlivost na vyšší koncentraci acetonu.



Obr. 31 Souhrn citlivostí aktivních vrstev na testované plyny a páry v dusíku.

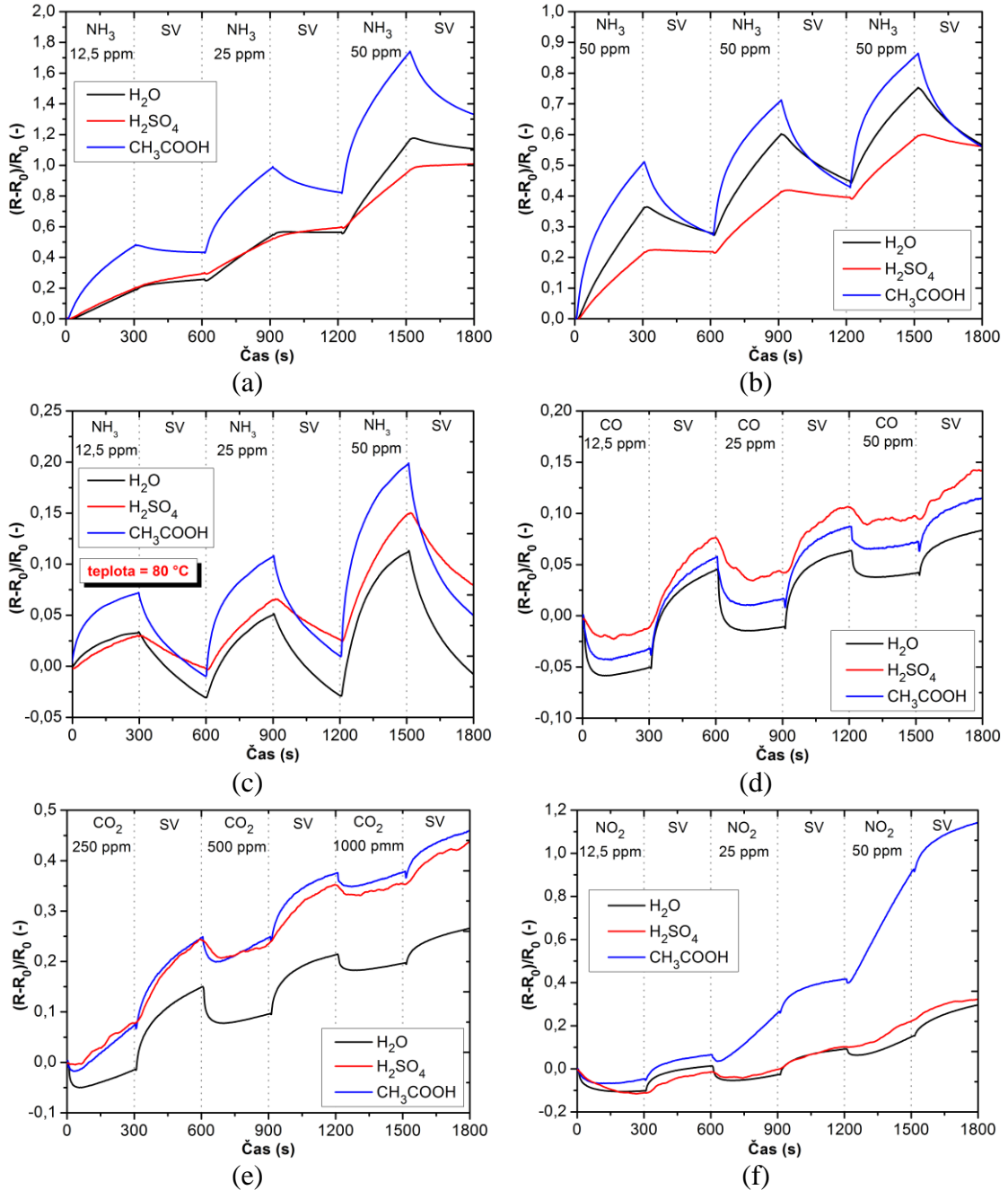
Vyrobené senzory rovněž byly testovány v syntetickém vzduchu, kdy byly použity plyny ve směsi se syntetickým vzduchem a tento byl použit též jako čisticí plyn. Při testování byly opět provedeny tři cykly s danými koncentracemi. Doby expozice měřeného plynu a čisticí fáze byly nastaveny na 5 minut, průtok $100 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$. Měřicí proud byl opět nastaven na $10 \mu\text{A}$. Tabulka 13 zobrazuje použité koncentrace testovaných plynů.

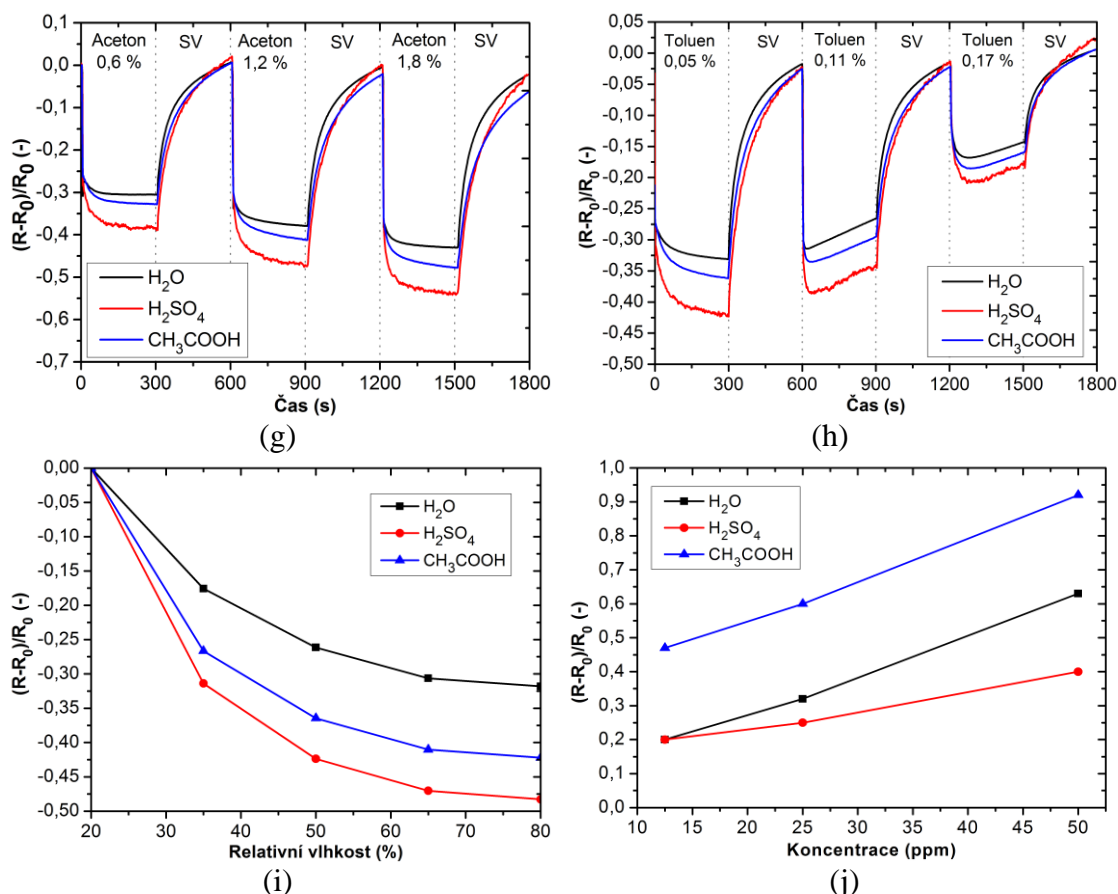
Tabulka 13 Koncentrace plynů v syntetickém vzduchu pro testování polyanilinových vrstev.

Plyn	Koncentrace
Čpavek (NH_3)	12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm
Oxid uhličitý (CO_2)	250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm
Oxid dusičitý (NO_2)	12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm
Oxid uhelnatý (CO)	12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm
Aceton (CH_3COCH_3)	0,6 %, 1,2 %, 1,8 %
Toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	0,05 %, 0,11 %, 0,17 %

V grafech na Obr. 32 jsou zobrazeny odezvy polyanilinových vrstev na jednotlivé plyny v syntetickém vzduchu. Z průběhů je opět patrná dominantní závislost na čpavek Obr. 32 (a). Z tohoto důvodu byly senzory změřeny na opakující se stejnou koncentrací čpavku s koncentrací 50 ppm (Obr. 32 (b)). Z těchto průběhů je pozorovatelná opakovatelnost senzoru z hlediska velikosti odezvy. Pokud jsou vrstvy při testování na čpavek vystavené zvýšené teplotě na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Obr. 32 (c)), je patrná relativně dobrá návratnost elektrického odporu senzoru na počáteční hodnotu. To lze vysvětlit lepší

desorpce plynu z citlivé vrstvy vlivem dodání tepelné energie. Obr. 32 (j) ukazuje závislost odezev senzorů na změny koncentrace čpavku. Reakce na oxid uhličitý, oxid uhelnatý a oxid dusičitý vykazují nízkou hodnotu (Obr. 32 (d – f)). Významnou citlivost lze pozorovat na vlhkost, aceton a toluen (Obr. 32 (g – i)). Velikosti hodnot odezev na testované plyny jsou obdobné jako při dusíkové atmosféře.

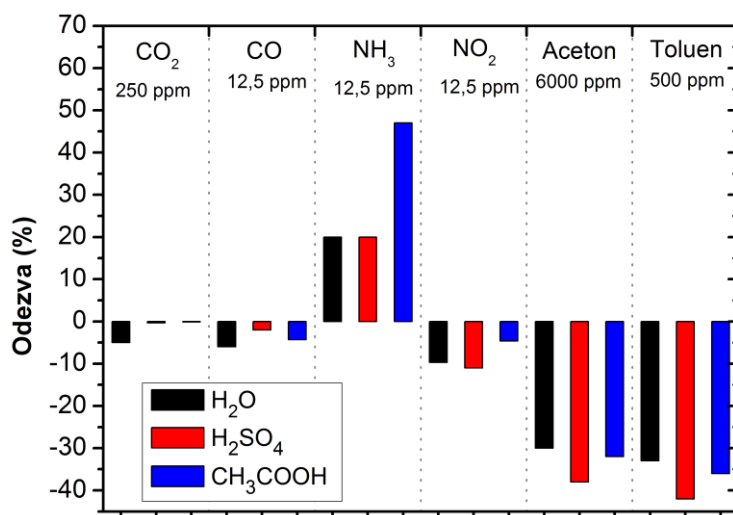




Obr. 32 Charakterizace citlivých vrstev na plyny v atmosféře syntetického vzduchu: (a) reakce na NH_3 , (b) reakce na opakovanou koncentraci NH_3 , (c) reakce na NH_3 při zvýšené teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$, (d) reakce na CO , (e) reakce na CO_2 , (f) reakce na NO_2 , (g) reakce na aceton, (h) reakce na toluen, (i) reakce na vlhkost, (j) závislost odezvy senzoru na změně koncentrace NH_3 .

Na Obr. 33 je ukázán souhrn odezev PANI vrstev na testované plyny v syntetickém vzduchu. Stejně jako v případě testování v dusíku vykazuje pouze čpavek oxidační chování citlivých vrstev. Ostatní vrstvy mají redukční charakter.

Nevýhodou polyanilinových vrstev je jejich omezená životnost. Jednou z možností je přirozené stárnutí organické vrstvy, aniž by byla vystavena působení plynu. Toto stárnutí je přisuzováno reakcím uvnitř materiálu, při nichž dochází k oddotování polyanilinu. Další možností je nevratnost vlivem akumulace zbytků čpavku v citlivé vrstvě. Ta může být regenerována zahřátím vrstvy na teplotu $104\text{ }^\circ\text{C}$ – $107\text{ }^\circ\text{C}$. Pokud je však polyanilin vystaven čpavku příliš dlouhou dobu, více jak 1 hodinu, pak ani intenzivní tepelná regenerace již nedokáže vrátit vrstvu do původního stavu. Jeli však stejný senzor vystaven čpavku po dobu kratší než 10 minut, odezva je zcela reverzibilní [46].



Obr. 33 Souhrn citlivostí aktivních vrstev na testované plyny a páry v syntetickém vzduchu.

3.3 Zhodnocení senzorů s polyanilinovými vrstvami z různou morfologií povrchu

V souladu s cíli práce 2 a 3 byly dosaženy nové poznatky o citlivých vrstvách tvořených polyaniliny s různou strukturou povrchu vzniklou při změnách polymerizačního prostředí. Vědecký přínos je ve srovnání reakcí polyanilinových vrstev vytvořených v různých polymerizačních prostředích na soubor nebezpečných a toxických plynů a par, dále charakterizace jejich voltampérových a teplotních charakteristik. Další přínos spočívá pak ve srovnání reakcí v kyslíkové atmosféře a atmosféře dusíku, přičemž v obou atmosférách bylo dosaženo obdobných výsledků. Tyto cíle byly podpořeny vlastními publikacemi [94–97]. Dosažené výsledky byly porovnány s informacemi uvedenými v literatuře [98–102]. Porovnání svých dosažených výsledků s výsledky z literatury uvádí Tabulka 14. Doby odezvy a zotavení je obtížné srovnávat z důvodu nejednotnosti testování uvedených v literatuře. Někde dokonce nejsou uvedeny. Vzhledem k nejvyšší citlivosti na čpavek je provedeno srovnání citlivostí na tento plyn.

Pro polyanilin dotovaný kyselinou sírovou bylo dosaženo odezvy $\Delta R/R_0=1,2$. Výhodou metody tažením vzorku z polymerizačního roztoku je příprava senzoru v jednom kroku.

V [98] byla představena metoda syntézy PANI dotovaného kyselinou akrylovou. Vrstva byla vystavena různým koncentracím čpavku od 1 ppm do 600 ppm. Pro koncentraci 58 ppm byla změřena odezva $\Delta R/R_0=0,99$. Měření probíhalo při pokojové teplotě. V [99] byl připraven senzor na flexibilním substrátu s PANI citlivou vrstvou. K depozici PANI na substrát autoři využili inkjet technologii (modifikovaná tiskárna Epson C46/C48). Bylo dosaženo odezvy na čpavek o koncentraci 50 ppm při teplotě 70 °C $\Delta R/R_0=0,99$. Při využití PANI dotovaného kyselinou dodecylbenzensulfonovou bylo dosaženo odezvy $\Delta R/R_0=0,3$ [100] a $\Delta R/R_0=0,8$ [101]. V [102] byly vytvořeny nanovlákná dotované kyselinou chlorovodíkovou, přičemž odezva senzoru dosahovala při teplotě 50 °C $\Delta R/R_0=2,9$.

Navržená a realizovaná aparatura byla publikována jako funkční vzorek [103].

Tabulka 14 Srovnání realizovaných senzorů s jinými pracemi.

Technologie přípravy PANI	Metoda depozice PANI	Substrát	Materiál elektrod	Koncentrace NH ₃ (ppm)	Pracovní teplota (°C)	Relativní vlhkost (%)	Odezva $\Delta R/R_0$ (-)	Doba odezvy t_r (s)	Doba zotavení t_r (s)	Zdroj
PANI dotovaný kyselinou akrylovou		-	-	58	25	-	0,99	60	240	[98]
Ink-jet tisk	Ink-jet tisk	PET	Ag	50	70	-	0,15	100	200	[99]
PANI dotovaný dodecylbenzénsulfonovou kyselinou	Metoda rotačního lití	Polyester (Tartan 950)	MWCNT inkoust	20	28	45	0,15	300	900	[100]
PANI dotovaný dodecylbenzénsulfonovou kyselinou	-	Al ₂ O ₃	Au	50	25	suchý vzduch	0,8	90	180	[101]
Nanovlákná PANI dotované HCl	Metoda rotačního lití	Al ₂ O ₃	Au	200	50	suchý N ₂	2,9	600	300	[102]
PANI připravený polymerizací v roztoku na substrátu	Povlakování během polymerizace	Al ₂ O ₃	Pt	50	25	suchý N ₂	1,2	450	700	Kroutil J.

4 Senzorová matice s nanokompozitními polyanilinovými citlivými vrstvami na flexibilním substrátu

V této kapitole je představen návrh senzorové matice s nanokompozitními citlivými vrstvami na flexibilním (pružném) substrátu obsahující 4 různé prvky: i) PANI, ii) PANI/uhlíkové nanotrubičky, iii) PANI/SnO₂ a iv) PANI/TiO₂ kompozity jako snímací vrstvy. Tyto čtyři senzorové prvky jsou vyrobeny na jediném substrátu, což výrazně přispívá k širšímu a výhodnějšímu využití. Senzorové vlastnosti navržené matice byly testovány při pokojové teplotě v různých prostředích plynu (tj. kyslík, čpavek, oxid uhličitý, oxid dusičitý, aceton, toluen a relativní vlhkost). Dále byly testovány různé koncentrace čpavku. Senzorová matice pracuje při pokojové teplotě. Topné těleso se používá pro zvýšení provozní teploty mírně nad pokojovou teplotu, aby se eliminovalo kolísání okolní teploty. Dále kombinací s tepelně izolovanými ostrůvky je zajištěna nízká spotřeba energie.

4.1 Návrh senzorové matice s nanokompozitními polyanilinovými citlivými vrstvami

4.1.1 Návrh multisenzorové platformy

Senzorová matice obsahuje čtyři rozdílné citlivé vrstvy naložené na i) PANI, ii) PANI/uhlíkové nanotrubičky, iii) PANI/SnO₂ a iv) PANI/TiO₂ kompozitech nanosených na flexibilním DPS (PCB) substrátu z Kaptonu. Jedná se o oboustranný laminovaný materiál DuPont Pyralux AP8535, kdy na polyimidový film je nalepena měděná fólie. Tento tenký kaptonový substrát o tloušťce 75 μm byl vybrán z důvodu dobrých elektrických, mechanických a chemických vlastností, které zůstávají stále až do teploty 200 °C. Tabulka 15 zobrazuje vybrané vlastnosti laminovaného materiálu DuPont Pyralux AP8535.

Tabulka 15 Vybrané vlastnosti substrátu DuPont Pyralux AP8535 [104].

Parametr	Hodnota	Jednotka
Adheze k Cu	1,6	N·mm ⁻¹
Tolerance tloušťky dielektrika	±10	%
Relativní permitivita při kmitočtu 1 MHz	3,4	-
Disipační faktor při kmitočtu 1 MHz	0,003	-

Dielektrická pevnost	160 - 280	kV·mm ⁻¹
Objemový měrný odpor	10 ¹⁷	Ω·cm
Odpor povrchu	10 ¹⁶	Ω
Izolační odpor při RH=95 % po 168 hodinách působení	10 ¹¹	Ω

Senzorový element, jeho rozložený pohled, rozměry a profil interdigitálních elektrod jsou zobrazeny na Obr. 34. Na Obr. 34 (a) se nachází pohled shora na senzorovou platformu s Au/Cu interdigitální strukturou. Nejprve byla vytvořena Cu interdigitální struktura o tloušťce 18 μm. K tomu byla využita UV litografie a mokré leptání (zařízení pro alkalické leptání SCHMID PremiumLine). Následně byly elektrody pokryté zlatem o tloušťce 12 μm chemickým procesem (OMGTM Fidelity Electroless Nickel/Immersion Gold) z důvodu zvýšení odolnosti vůči korozi. Šířka Au/Cu elektrod a mezer mezi nimi činí 100 μm (Obr. 34 (c), (d)). Elektrické spoje jsou chráněny pomocí kaptonové nepájivé masky DuPont Pyralux Coverlay FR 0110. Tloušťka lepidla a kaptonu činí pro každou vrstvu 25 μm. Tabulka 16 uvádí základní vlastnosti použité nepájivé masky.

Tabulka 16 Vybrané vlastnosti nepájivé masky DuPont Pyralux Coverlay FR 0110 [104].

Parametr	Hodnota	Jednotka
Rozměrová stálost	-0,03	%
Tolerance tloušťky	±10	%
Relativní permitivita při kmitočtu 1 MHz	3,5	-
Disipační faktor při kmitočtu 1 MHz	0,02	-
Dielektrická pevnost	137	kV·mm ⁻¹
Objemový měrný odpor (okolní podmínky)	10 ¹⁵	Ω·cm
Odpor povrchu (okolní podmínky)	10 ¹³	Ω
Izolační odpor (okolní podmínky)	10 ¹²	Ω

Na spodní straně senzorového elementu jsou umístěny vyhřívací elementy a teplotní senzor (Obr. 34 (a), (b)). V případě vyhřívacího elementu se jedná o precizní tenkovrstvý rezistor pro povrchovou montáž SMD0402 (Susumu Co., Ltd.) o hodnotě odporu 50 Ω. Tabulka 17 ukazuje vybrané parametry rezistoru. Teplotní senzor je tvořen platinovým čidlem Pt1000 (Heraeus Sensor Technology) v provedení pro povrchovou montáž SMD0603, jehož vybrané parametry ukazuje Tabulka 18. Vyhřívací element a teplotní senzor byly připevněny pomocí pájení pájkou Sn_{0,63}Pb_{0,37}. Teplota každého senzorového elementu může být nastavena individuálně pro desorpci měřeného plynu nebo pro zvýšení teploty nad teplotu okolí pro redukci vlivu fluktuace teploty okolí. Teplotní izolace senzorových elementů byla provedena laserovým řezáním pomocí UV Laser Flex DPSSQ304 11W (vlnová délka 355 nm).

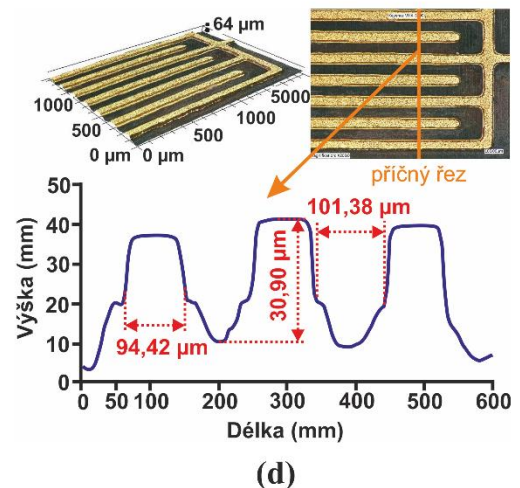
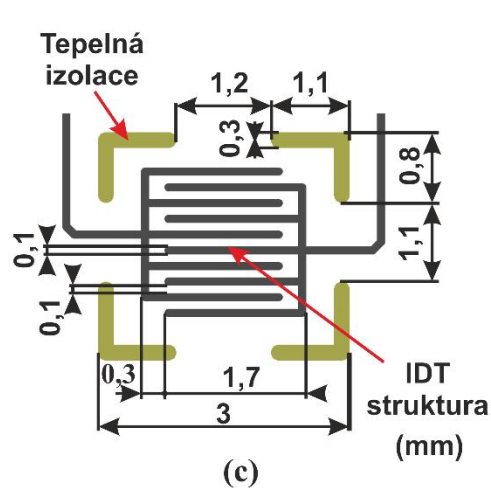
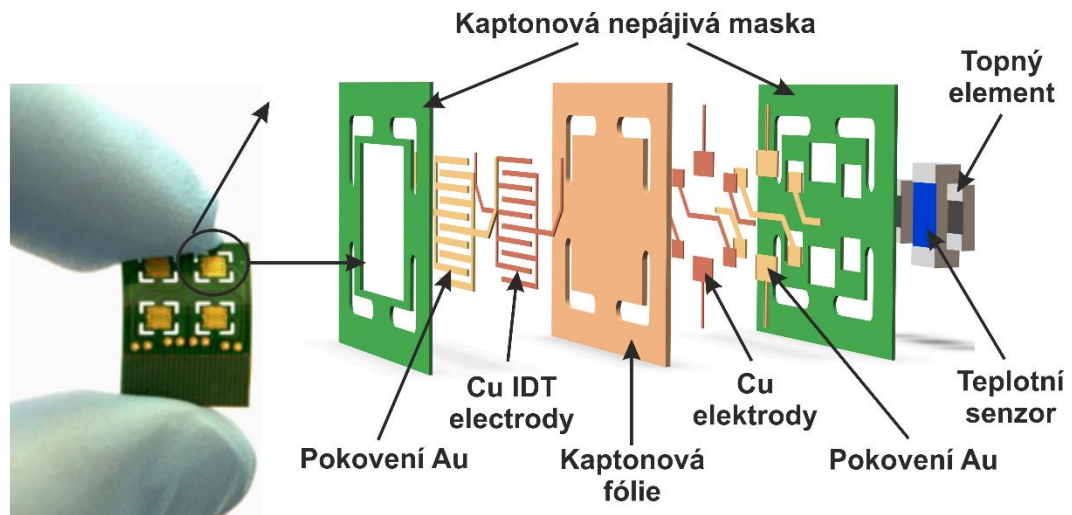
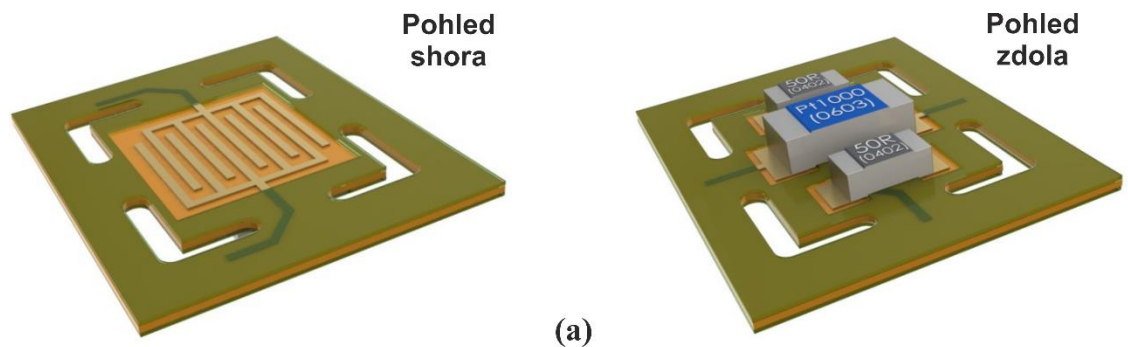
Tabulka 17 Vybrané parametry rezistoru RR0510 (Susumu Co., Ltd.) [105].

Parametr	Hodnota	Jednotka
Jmenovitý výkon	62,5	mW
Tolerance hodnoty odporu	0,5	%
Teplotní koeficient	100	ppm·K ⁻¹
Minimální provozní teplota	-55	°C
Maximální provozní teplota	125	°C
Maximální napětí	25	V
Pouzdro	SMD 0402	

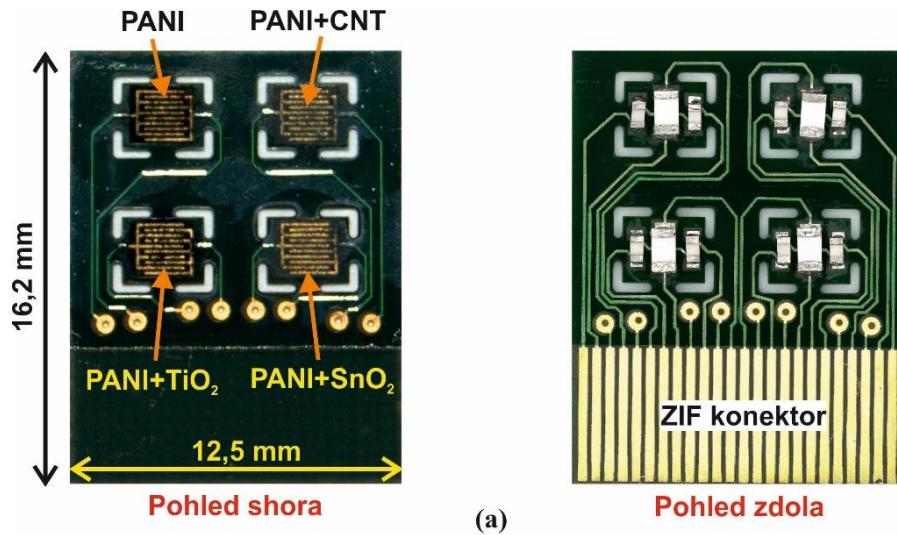
Tabulka 18 Vybrané parametry senzoru teploty Pt1000 (Heraeus Sensor Technology) [106].

Parametr	Hodnota	Jednotka
Tolerance platinového senzoru	Třída B (R ₀ : ±0,12 %)	
Teplotní rozsah	-50 až 150	°C
Teplotní koeficient	3850	ppm·K ⁻¹
Dlouhodobá stabilita odporu R ₀	0,06 % pro 250 hod. při 130 °C	
Izolační odpor	> 100 MΩ při 20 °C > 2 MΩ při 150 °C (skleněný povlak)	
Měřicí proud	0,1 až 0,3 při 1000 Ω (nutné zohlednění vlastního ohřevu)	mA
Vlastní ohřev	0,8 při teplotě 0 °C	K·mW ⁻¹
Rekční doba	Při průtoku vody (v=0,4 m·s ⁻¹): t _{0,5} <0,1 s t _{0,5} <0,1 s Při průtoku vzduchu (v=2 m·s ⁻¹): t _{0,5} <2,5 s t _{0,5} <8 s	
Pouzdro	SMD 0603	

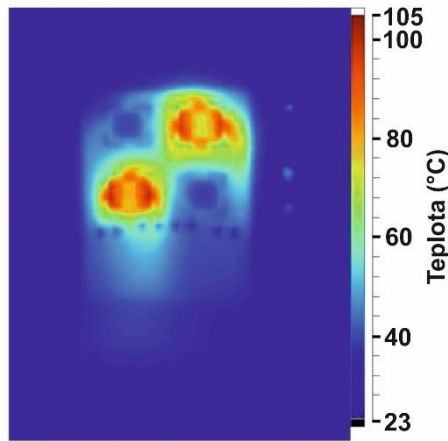
Na Obr. 35 (a) je ukázán pohled shora a zdola na navrženou senzorovou platformu. Rozměry celého substrátu činí 16,2 mm (šířka) × 12,5 mm (délka) a citlivé části 2 mm × 2 mm. Na Obr. 35 (c) je zobrazena závislost spotřeby jednoho senzorového elementu na teplotě, přičemž jeden senzorový element má spotřebu 63 mW při teplotě 100 °C. Celou senzorovou matici je možné připojit pomocí ZIF konektoru s malou silou vkládání (Zero Insertion Force). Rovněž byla připravena verze senzorové platformy ve čtvercovém provedení (Obr. 36) o rozměrech 16,2 mm × 16,2 mm. Tu je možné vložit do zařízení pomocí kolíkových konektorů umístěných po stranách platformy. Rozteč jednotlivých pinů činí 2 mm.



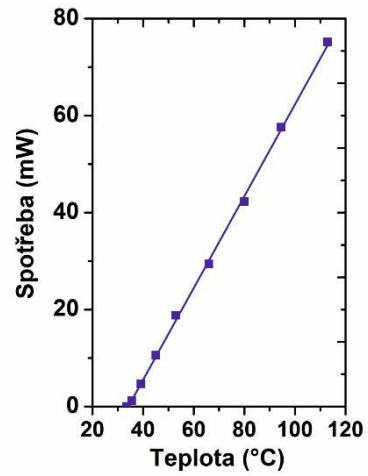
Obr. 34 Senzorový element: (a) Pohled shora a zdola na senzorový element, (b) rozložený pohled na senzorový element, (c) rozměry senzorového elementu, (d) profil IDT elektrod (digitální mikroskop Keyence VHX-5000).



(a)

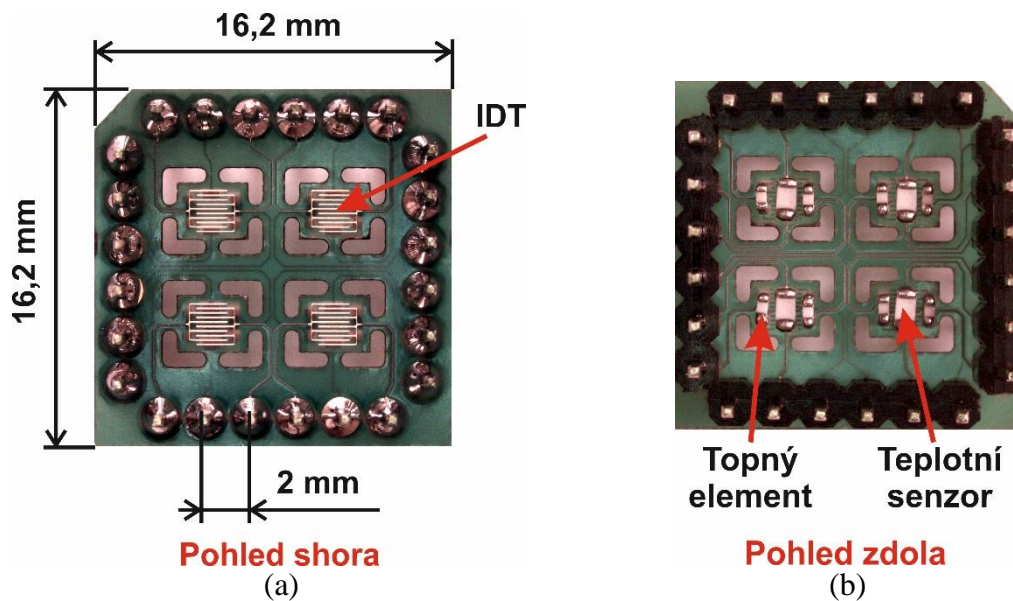


(b)



(c)

Obr. 35 Multisenzorová platforma: (a) úplná multisenzorová platforma, (b) rozložení teploty dvou senzorových elementů vytvořené IR teplotní kamerou, (c) teplotní závislost spotřeby jednoho senzorového elementu.



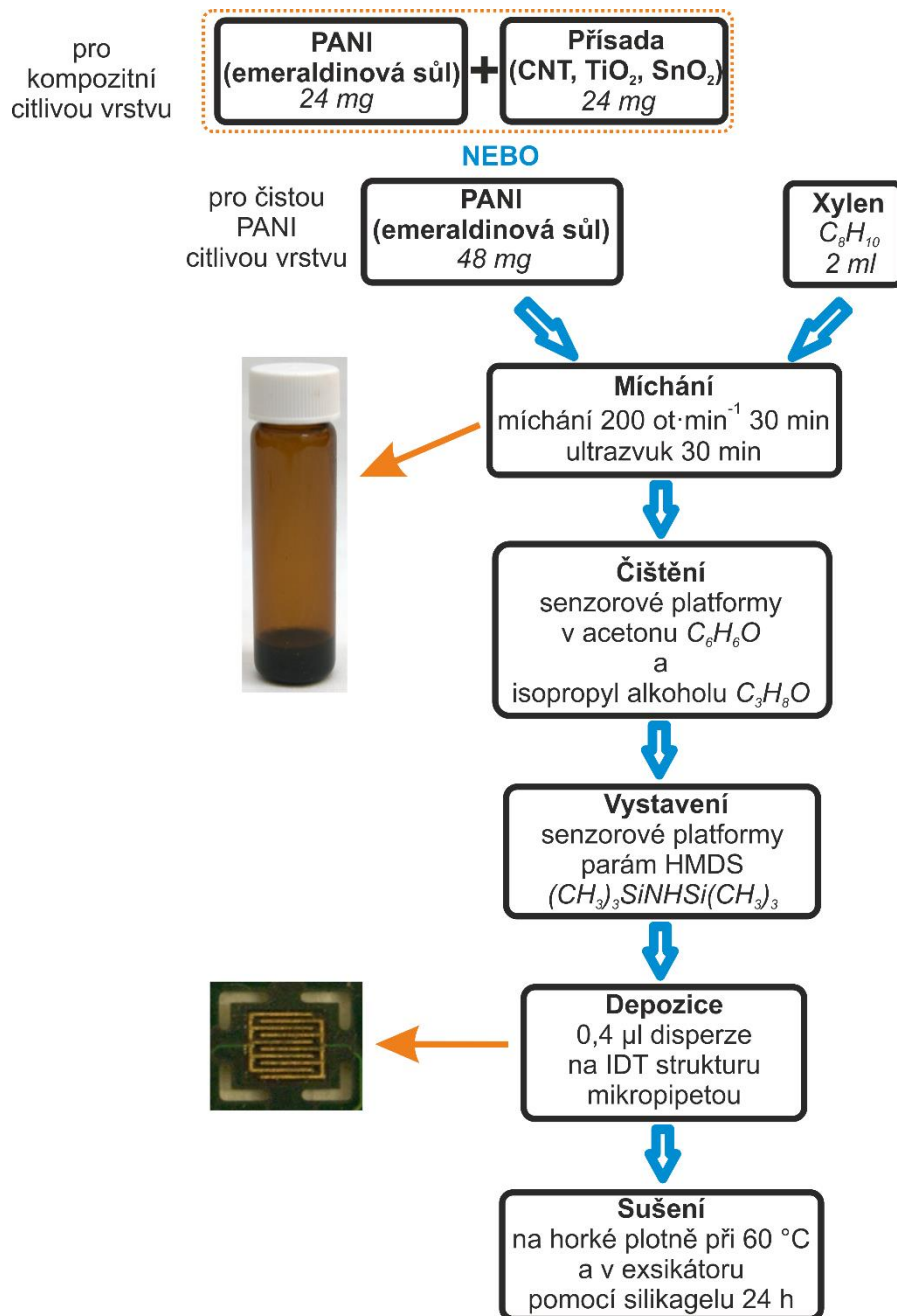
(a)

(b)

Obr. 36 Čtvercové provedení senzorové platformy: (a) pohled shora, (b) pohled zdola.

4.1.2 Příprava polyanilinových nanokompozitních vrstev

K přípravě vrstev byla použita protonovaná emeraldinová sůl, jejíž syntéza byla popsána v kapitole 3.1.2. Vzhledem k dobrým sensorovým vlastnostem byl použit PANI polymerizovaný ve vodném prostředí pro dosažení nízké ceny přípravy. Syntéza polyanilinu byla provedena ve vodném roztoku. Citlivé nanokompozitní vrstvy založené na polyanilinu a citlivá vrstva čistého polyanilinu byly připraveny podle postupu na Obr. 37. Tabulka 19 uvádí přehled a základní parametry použitých materiálů k přípravě nanokompozitních vrstev a úpravy substrátu sensorové platformy.



Obr. 37 Vývojový diagram přípravy nanokompozitních citlivých vrstev založených na polyanilinu a citlivé vrstvy čistého polyanilinu.

Tabulka 19 Použité látky pro syntézu nanokompozitních polyanilinových vrstev.

Látka	Vzorec/ vlastnosti	Čistota	Obsah	Výrobce
Isopropyl alkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	p.a.	min. 99,8 %	Penta
Aceton	CH_3COCH_3	p.a.	min. 99,5 %	Penta
Xylen	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	p.a.	min. 99 %	Penta
Hexamethyldisilazan	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$		99,9 %	SigmaAldrich
Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky	průměr 7 nm až 15 nm, délka 0,6 μm až 10 μm		min. 99 %	SigmaAldrich
Oxid cíničitý	SnO_2 , nanoprášek < 100 nm		99,9 %	SigmaAldrich
Oxid titaničitý	TiO_2 , nanoprášek < 100 nm	p.a.	99,9 %	SigmaAldrich

Nejprve byla připravena disperze tvořená 14 mg polyanilinu a 24 mg přísad (uhlíkové vícevrstvé nanotrubičky o průměru 7 nm až 15 nm a délce 0,6 μm až 10 μm , oxid cíničitý (nanoprášek < 100 nm) a oxid titaničitý (nanoprášek < 100 nm)) ve 2 ml xyleny (Obr. 37). Disperze čistého polyanilinu byla připravena smícháním 48 mg PANI ve 2 ml xyleny. Dále byly připravené disperze míchány pomocí třepačky po dobu 30 minut a následně promíchány pomocí ultrazvuku také po dobu 30 minut.

Před depozicí citlivých vrstev byla senzorová platforma čištěna pomocí acetonu a isopropyl alkoholu po dobu 15 minut v ultrazvukové čističce. Následně byla platforma vystavena parám hexamethyldisilanu (HMDS) po dobu 2 hodin pro zlepšení adheze citlivých vrstev.

Nakonec byly připravené disperzní roztoky deponovány na interdigitální struktury pomocí mikropipety. Objem naneseného roztoku činil 0,4 μl . Poté se celá senzorová struktura s citlivými vrstvami sušila na horké plotýnce při teplotě 60 °C po dobu 2 hodin a následně byla dosušena v exsíkátoru použitím silikagelu po dobu 24 hodin. Tabulka 20 uvádí hodnoty odporů citlivých vrstev při pokojové teplotě v čistém dusíku.

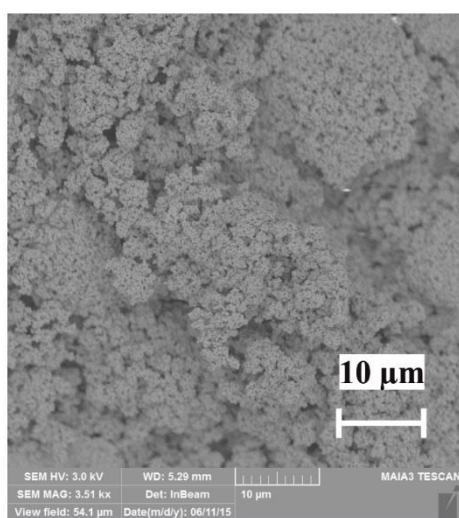
Tabulka 20 Hodnoty elektrických odporů citlivých vrstev při teplotě 25 °C v čistém dusíku.

Citlivá vrstva	R (Ω)
PANI	220
PANI/CNT	60
PANI/ SnO_2	5900
PANI/ TiO_2	38000

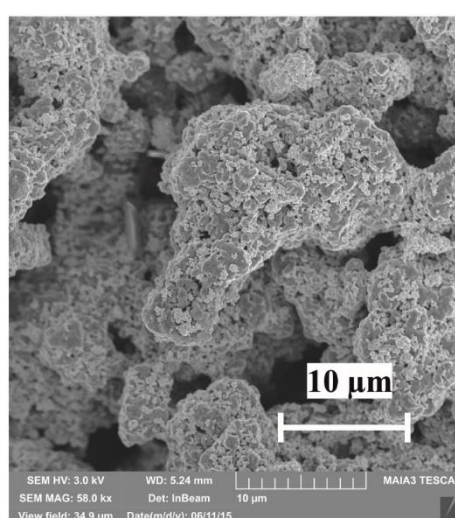
4.2 Výsledky a diskuze k senzorovému poli s nanokompozitními polyanilinovými citlivými vrstvami na flexibilním substrátu

4.2.1 Charakterizace pomocí elektronového mikroskopu a Ramanovy spektroskopie

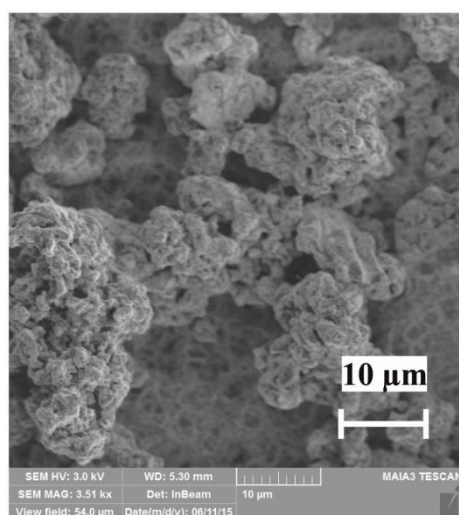
Morfologie povrchu deponovaných vrstev byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM, Tescan MAIA3), jak ukazují Obr. 38 (a-d). Všechny aktivní vrstvy, tj. čistý polyanilin a PANI/CNT, PANI/SnO₂, PANI/TiO₂ nanokompozity mají podobné morfologické vlastnosti a „houbovitou“ strukturu.



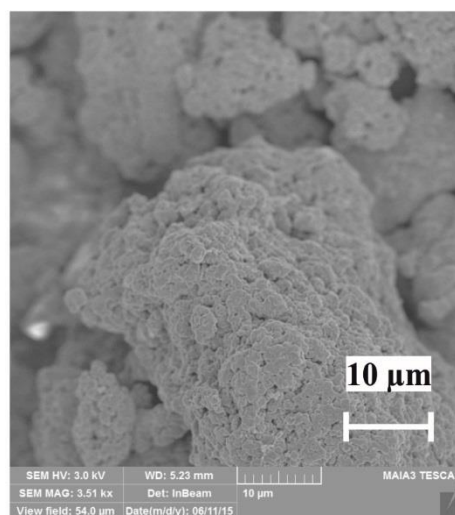
(a)



(b)



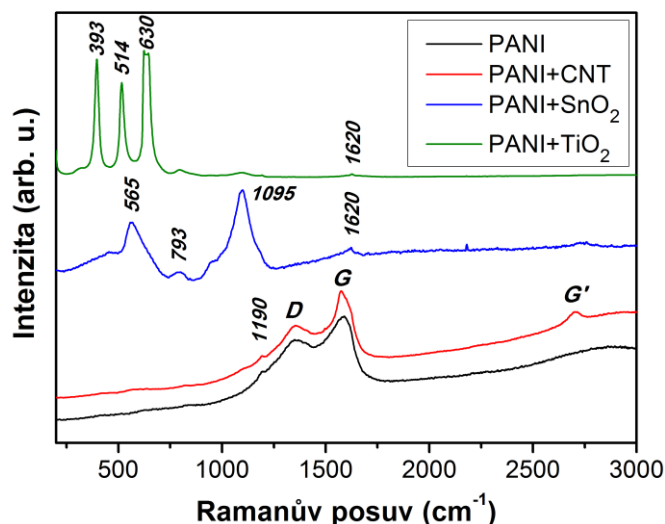
(c)



(d)

Obr. 38 Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu: (a) PANI, (b) PANI/CNT, (c) PANI/SnO₂, (d) PANI/TiO₂.

Citlivé vrstvy byly rovněž prozkoumány pomocí Ramanovy spektroskopie pro potvrzení deponovaných citlivých vrstev a jejich čistoty. Ramanova spektroskopie byla provedena při pokojové teplotě pomocí Renishaw, In Via Reflex Ramanova spektrometru při vlnové délce 488 nm. Získaná spektra jsou zobrazena na Obr. 39. Spektrum čistého polyanilinu je typické pro emeraldinovou sůl, jak ukazují následující hlavní pásma: (1) 1190 cm^{-1} (C-H ohýbaní benzenového kruhu); (2) 1350 cm^{-1} (C-N⁺, charakteristické pásmo polaronového radikálního kationu); a (3) 1590 cm^{-1} (C=C benzenové kruhy) [107], [108]. Ramanovo spektrum PANI/CNT nanokompozitu je charakteristické pásmy D (1350 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}) a G' (2700 cm^{-1}). Pásmo 1350 cm^{-1} koresponduje s neuspořádanou grafitovou strukturou [109]. G-pásmo koresponduje s rovinným C-C módem protažení se symetrií E_{2g}. Podle předchozího článku lze oba módy D a G' vysvětlit pomocí mechanismu dvojitého rezonančního intervalu zahrnující dva nestejně K-body v první Brillouinově zóně grafenu [110], [111]. Vrchol při 1190 cm^{-1} reprezentuje v charakteristikách protonovaný vodivý polyanilin. Ramanovo spektrum PANI/TiO₂ nanokompozitu obsahuje následující módy s relativně vysokými intenzitami: $\sim 393\text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}), 514 cm^{-1} (A_{1g}) a 630 cm^{-1} (E_g) [59]. PANI/SnO₂ vykazuje pásmo okolo 565 cm^{-1} , které je připisováno módu protažení Sn-O. Vrchol při $\sim 793\text{ cm}^{-1}$ a 1095 cm^{-1} lze připsat módu SnO₂, který se vztahuje k módům roztažení a smrštění Sn-O vazby v rutilové struktuře SnO₂ [112]. Modrý posuv těchto vrcholů vzhledem ke standardním hodnotám může souviset s nanometrovou velikostí částic SnO₂ [113]. Pouze boční pás při 1620 cm^{-1} je pozorován v Ramanově spektru PANI/SnO₂, PANI/TiO₂ nanokompozitů, který je přiřazen k C-C prodloužení vibracemi benzenoidních kruhů. Další charakteristické vrcholy pro PANI nejsou jasně viditelné v těchto spektrech. To může být způsobeno relativně vysokou koncentrací nanočástic, což může vést k vyšší odolnosti těchto kompozitů.



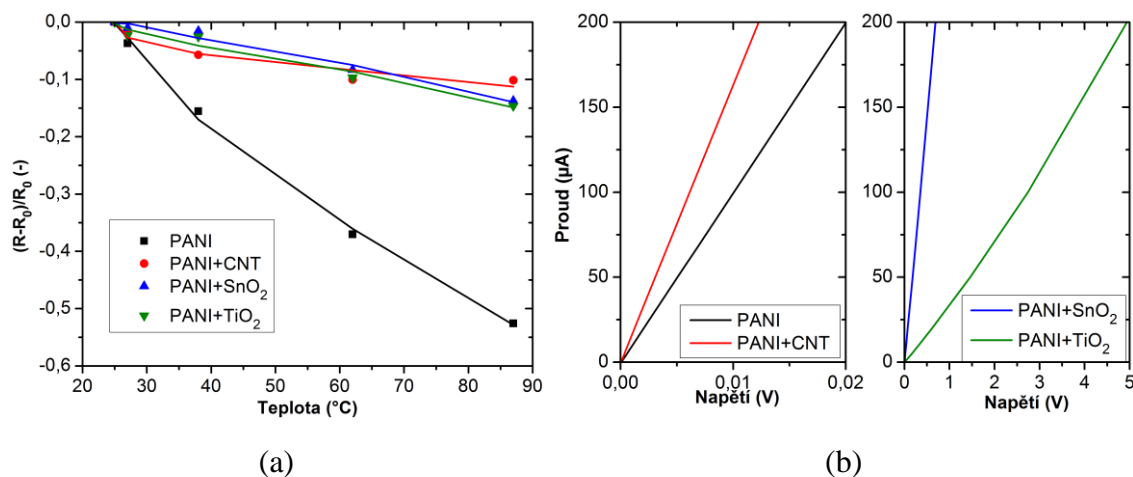
Obr. 39 Ramanova spektra deponovaných vrstev.

4.2.2 Teplotní analýza a měření voltampérových charakteristik

Na Obr. 40 (a) jsou zobrazeny teplotní závislosti citlivých vrstev. Tabulka 21 uvádí průměrné hodnoty teplotních součinitelů jednotlivých citlivých nanokompozitních vrstev v rozsahu teplot $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aktivní vrstvy mají záporný teplotní součinitel.

Citlivé vrstvy založené na kompozitech (PANI/CNT, PANI/SnO₂ a PANI/TiO₂) vykazují nižší teplotní závislost v porovnání s čistou polyanilinovou vrstvou (Obr. 40 (a)). Silná teplotní závislost PANI senzoru může být spojena s jiným mechanismem vodivosti čistého PANI a kompozitních filmů. Zvláště pro kompozitní senzory s nanočásticemi z oxidů kovů (SnO₂ a TiO₂) je rezistivita závislá na šířce p-n depleční vrstvy na rozhraní mezi nanočásticemi typu n a okolních PANI molekul typu p. Tento mechanismus bude méně závislý na teplotě.

Voltampérové charakteristiky citlivých vrstev zobrazené na Obr. 40 (b) vykazují téměř lineární charakter.



Obr. 40 Teplotní závislost (a) a voltampérové charakteristiky (b) citlivých vrstev.

Tabulka 21 Hodnoty průměrných teplotních součinitelů citlivých nanokompozitních vrstev v rozsahu teplot 23 °C až 80 °C.

Citlivá vrstva	α (K ⁻¹)
PANI	-0,018
PANI/CNT	-0,0016
PANI/SnO ₂	-0,0022
PANI/TiO ₂	-0,0027

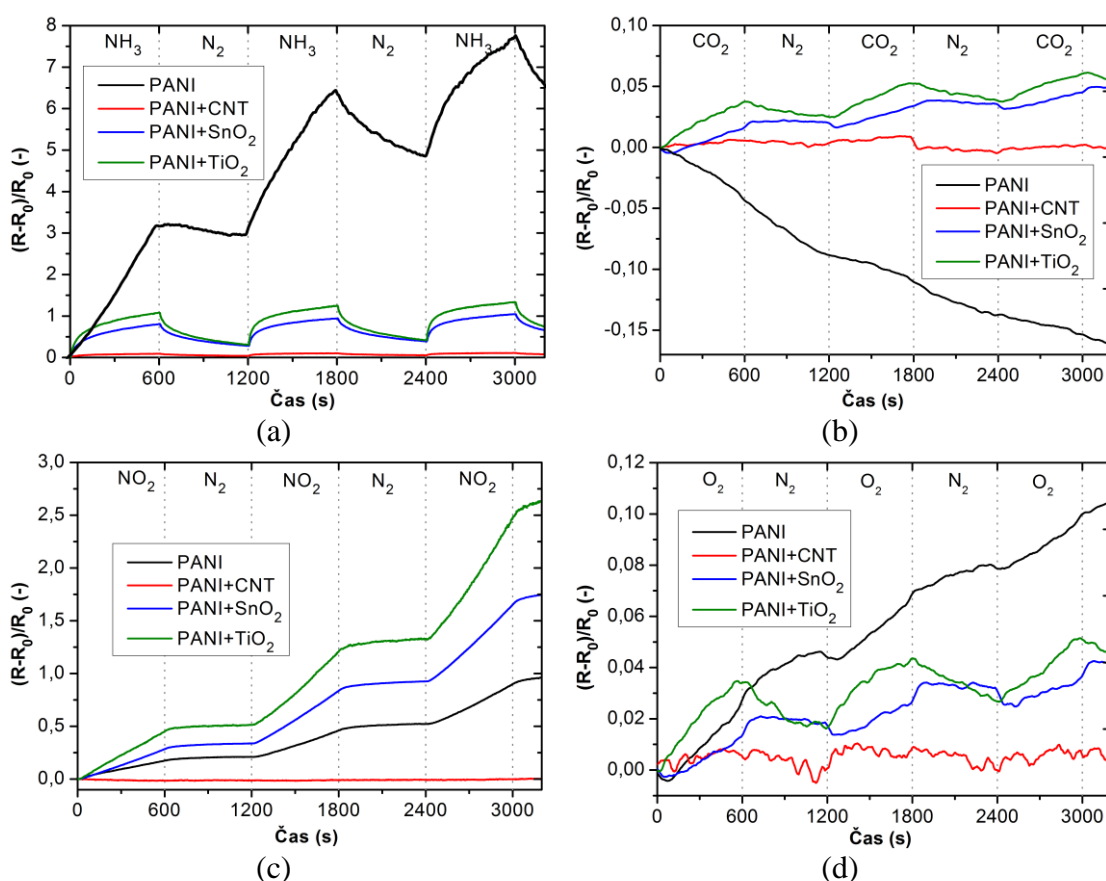
4.2.3 Charakterizace citlivosti kompozitních vrstev na plyny

Testování kompozitních vrstev bylo provedeno pomocí testovací aparatury popsané v kapitole 3.2.3. Tabulka 22 uvádí směsi plynů a par v dusíku, na které byly citlivé vrstvy testovány včetně relativní vlhkosti při pokojové teplotě. Při testování byly provedeny tři cykly s danými koncentracemi (10 minut expozice testovaného plynu, 10 minut čištění pomocí N₂, průtok 100 ml·s⁻¹). Měřicí proud byl nastaven s ohledem na možnost zahřívání vrstev na 10 µA.

Tabulka 22 Koncentrace plynů v dusíku pro testování multisenzorové matice.

Plyn	Koncentrace
Čpavek (NH ₃)	50 ppm
Oxid uhličitý (CO ₂)	2500 ppm
Oxid dusičitý (NO ₂)	25 ppm
Kyslík (O ₂)	20 %
Aceton (CH ₃ COCH ₃)	8 %
Toluen (C ₆ H ₅ CH ₃)	8000 ppm

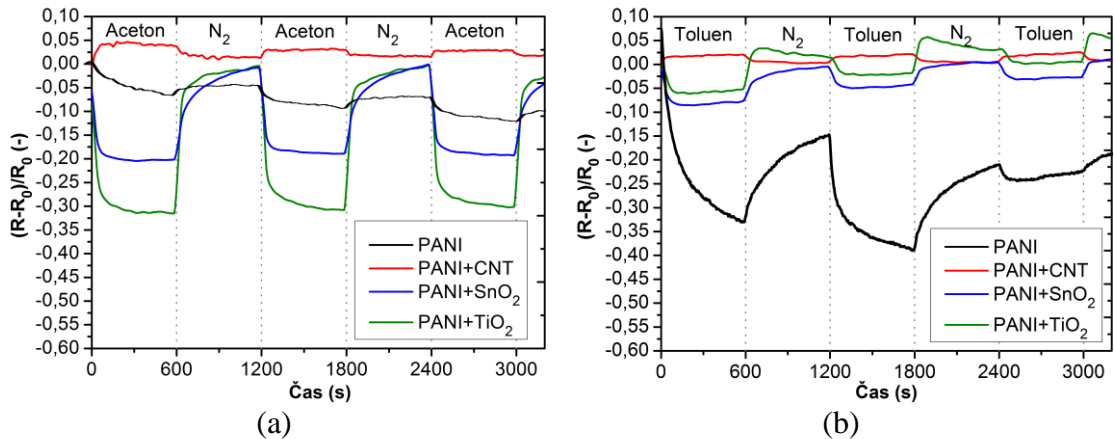
Časové odezvy připravených citlivých vrstev na čpavek, oxid uhličitý, oxid dusičitý a kyslík jsou zobrazeny na Obr. 41.



Obr. 41 Charakterizace citlivých vrstev na plyny: (a) reakce na NH₃, (b) reakce na CO₂, (c) reakce na NO₂, (d) reakce na O₂.

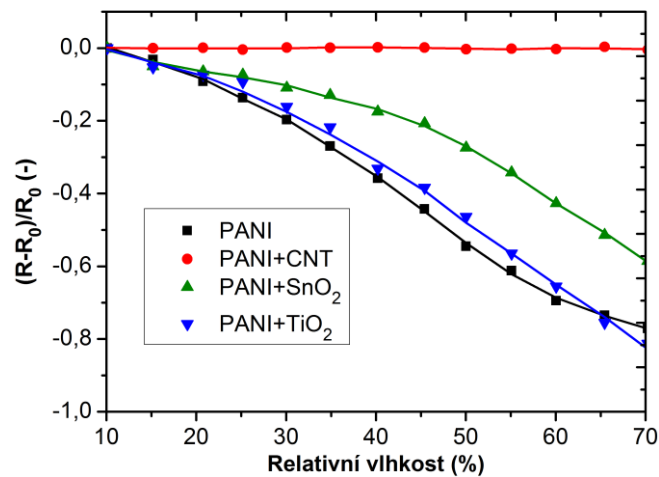
Všechny aktivní vrstvy vykazují největší citlivost na čpavek Obr. 41 (a). Z grafu je patrné, že čistá polyanilinová vrstva sensorového filmu má nejvyšší citlivost na NH₃ a neúplnou reverzibilitu. Na druhou stranu PANI/SnO₂ a PANI/TiO₂ mají nižší citlivost na čpavek, ale vykazují úplnou reverzibilitu. PANI/CNT má nejnižší citlivost na čpavek. Pokud jsou aktivní vrstvy vystavené působení oxidu dusičitého, u citlivosti PANI, PANI/SnO₂ a PANI/TiO₂ lze pozorovat neúplnou reverzibilitu Obr. 41 (c). Odezvy senzorů na oxid uhličitý a kyslík indikují nízkou citlivost, jak ukazují Obr. 41 (b, d).

Citlivé vrstvy byly testovány na dva typy organických těkavých látek (VOCs), konkrétně na aceton a toluen. Pokud jsou PANI/SnO₂ a PANI/TiO₂ vystaveny organickým těkavým látkám, lze pozorovat nasycení se snížením elektrického odporu. Pro PANI/TiO₂ je odezva šestkrát vyšší pro aceton nežli pro toluen (Obr. 42 (a), (b)). V případě PANI/SnO₂ byla indikována pro aceton v porovnání s toluenem téměř trojnásobná odezva. Opět nejnižší odezvu vykazovala citlivá vrstva PANI/CNT.



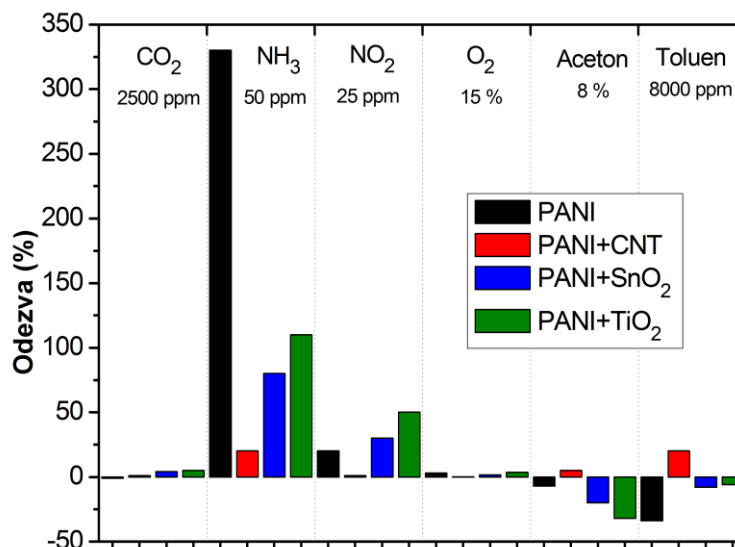
Obr. 42 Charakterizace citlivých vrstev na plyny: (a) reakce na aceton, (b) reakce na toluen.

Dále bylo provedeno testování senzorové matice na relativní vlhkost v rozsahu od 10 % do 70 %. Získané závislosti jsou zobrazeny na Obr. 43. Z grafu je patrné, že odpory citlivých vrstev klesají se vzrůstající relativní vlhkostí pro PANI, PANI/SnO₂ a PANI/TiO₂.



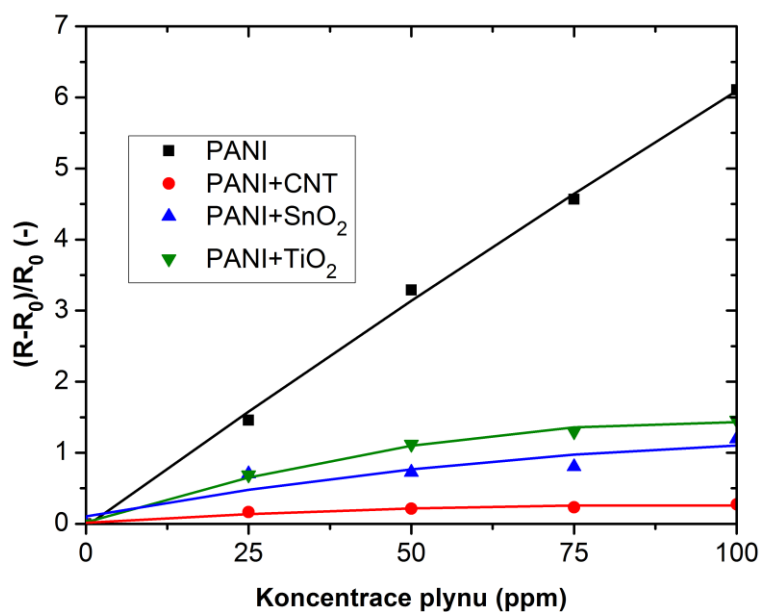
Obr. 43 Závislosti změny elektrického odporu citlivých vrstev na vlhkosti.

Na základě předchozích měření byl vytvořen souhrn odezev pro všechny citlivé vrstvy na testované plyny (Obr. 44). Kombinace polyanilinu s nanočásticemi (SnO₂ a TiO₂) ukazuje sníženou odezvu na čpavek a zvýšenou odezvu na oxid dusičitý. Dále je z grafu patrná selektivita na čpavek, oxid dusičitý a relativní vlhkost u vrstev čistého PANI, PANI/SnO₂ a PANI/TiO₂.



Obr. 44 Souhrn odezvy citlivých vrstev na testované plyny a páry.

Vzhledem k tomu, že citlivé vrstvy nejvíce reagují na čpavek, byla na tento plyn provedena charakterizace pro různé koncentrace v rozsahu od 0 ppm do 100 ppm. Získané závislosti odezvy citlivých vrstev na koncentraci čpavku ukazuje Obr. 45. Ze závislostí lze konstatovat, že odezvy polyanilinových kompozitních vrstev při vyšších koncentracích saturují. To může být způsobeno sníženým povrchem s možnými reakčními místy na povrchu citlivého filmu.



Obr. 45 Odezvy citlivých vrstev na změny koncentrace čpavku.

Interakce mezi molekulami plynu a citlivým materiálem je mnohotvárná. Mechanismus citlivosti může být rozdělen na chemickou reakci a/nebo slabou interakci mezi molekulami plynu a vodivými polymery. To vede ke změně ve vodivosti dotačních úrovní polymeru a výsledkem je změna hodnot odporu citlivého materiálu [9], [31].

Velká změna relativního odporu čistého polyanilinu v porovnání s nanokompozitními senzory je spojena s nízkou hodnotou absolutního odporu polyanilinového filmu, jak je patrné z voltampérových charakteristik na Obr. 40 (b). Nanočástice SnO₂ a TiO₂ jsou zrnka krystalů typu n, které vytváří depleční vrstvu na rozhraní n-p s okolím polyanilinových molekul typu p. To má za následek vyšší hodnotu elektrického odporu a tím malou absolutní hodnotu změn relativního odporu. Přítomnost nanočástic může zapříčiňovat snížení adsorpční a desorpční aktivační energie, která umožňuje kompletní reverzibilitu kompozitních vrstev i za pokojové teploty [47]. Senzorový mechanismus je spojen s modulací šířky p-n depleční vrstvy za přítomnosti redukčního nebo oxidačního plynu [113].

Slabá interakce mezi molekulami plynu a vodivým polymerem byla pozorována u acetonu a toluenu (Obr. 44). Tyto organické těkavé látky mají slabou fyzikální interakci s citlivými polymery [9].

4.3 Studium dalších kompozitních materiálů na bázi polyanilinu

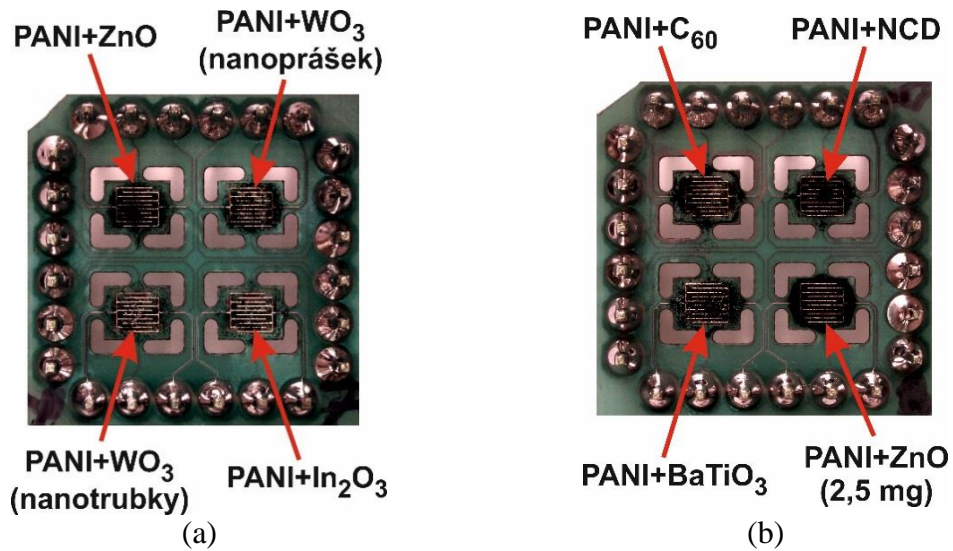
4.3.1 Příprava a depozice citlivých vrstev

Citlivé vrstvy byly připraveny stejným postupem jako u přechodí senzorové matice uvedeném na Obr. 37. Tyto vrstvy byly následně deponovány pomocí mikropipety na čtvercovou verzi senzorové platformy (Obr. 36). Objem nanosené disperze činil 0,4 μ l. Disperze byla připravena obdobným způsobem popsáným v kapitole 4.1.2. K přípravě vrstev byla použita opět protonovaná emeraldinová sůl připravená ve vodném roztoku (syntéza popsána v kapitole 3.1.2). Disperze byly připraveny smícháním 20 mg polyanilinu a 5 mg přísad (nanoprášek oxidu zinečnatého, oxid wolframový v nanopráškové a nanotrubkové formě, nanoprášek oxidu inditého, fulleren, nanokrystalický diamant, titaničitan barnatý) ve 2 ml xylenu. Poměr polyanilinu a přísad činí 4:1. Přehled použitých přísad uvádí Tabulka 23. V případě oxidu zinečnatého byla namíchána také disperze s jeho menším obsahem, konkrétně 2,5 mg oxidu zinečnatého (poměr PANI k oxidu 8:1).

Tabulka 23 Použité přísady kompozitních vrstev.

Látka	Vzorec/ vlastnosti	Obsah	Výrobce
Oxid zinečnatý	ZnO, nanoprášek < 50 nm	min. 97 %	SigmaAldrich
Oxid wolframový	WO ₃ , nanoprášek < 100 nm		SigmaAldrich
Oxid wolframový	WO ₃ , nanotrubičky průměr 50 nm, délka 10 μ m		SigmaAldrich
Oxid inditý	In ₂ O ₃ , nanoprášek < 100 nm	99,9 %	SigmaAldrich
Fulleren	C ₆₀	99,9 %	SigmaAldrich
Nanokrystalický diamant (NCD)	nanoprášek < 5 nm		FZÚ AV ČR
Titaničitan barnatý	BaTiO ₃ , nanoprášek < 5 nm (krystalická krychlová fáze)	min. 99 %	SigmaAldrich

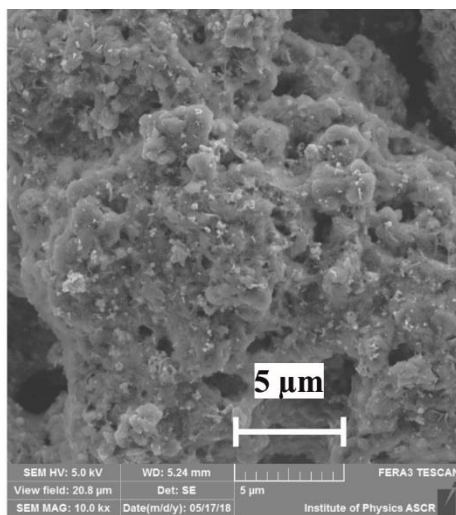
Na Obr. 46 jsou ukázány senzorové matice ve čtvercovém provedení s nanosenými citlivými vrstvami.



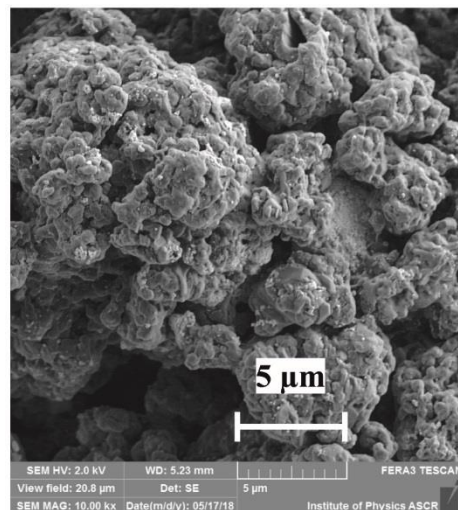
Obr. 46 Senzorové matice s nanosenými citlivými vrstvami PANI a přísadami: (a) ZnO nanoprášek, WO₃ nanoprášek, WO₃ nanotrubky, In₂O₃ nanoprášek, (b) C₆₀, NCD, nanoprášek BaTiO₃, nanoprášek ZnO (2,5 mg).

4.3.2 Charakterizace pomocí elektronového mikroskopu

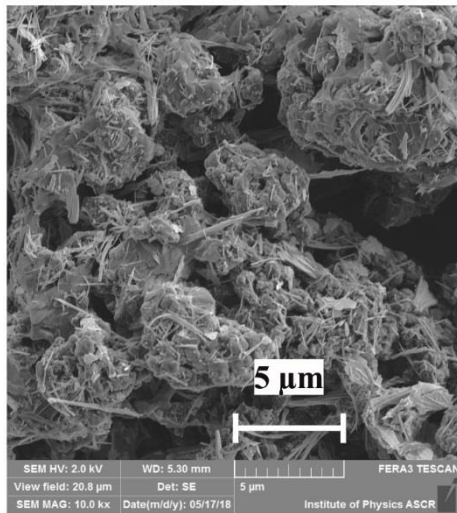
Morfologie povrchů deponovaných vrstev jsou zobrazeny na Obr. 47 (a-h). Byly zkoumány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM, Tescan MAIA3). Ze snímků je patrné, že nanokompozity mají podobné morfologické vlastnosti a „houbovitou“ strukturu.



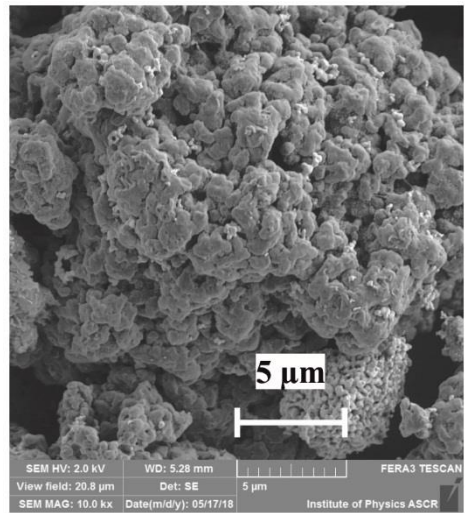
(a)



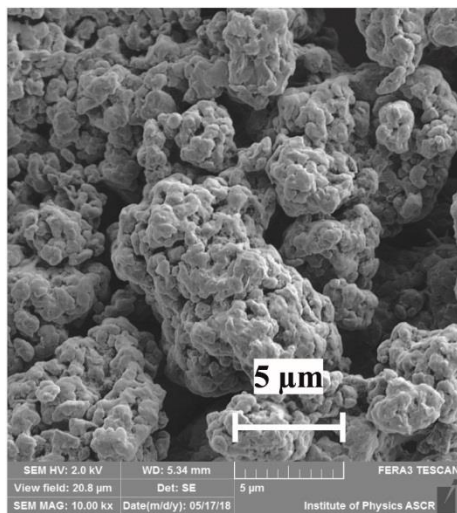
(b)



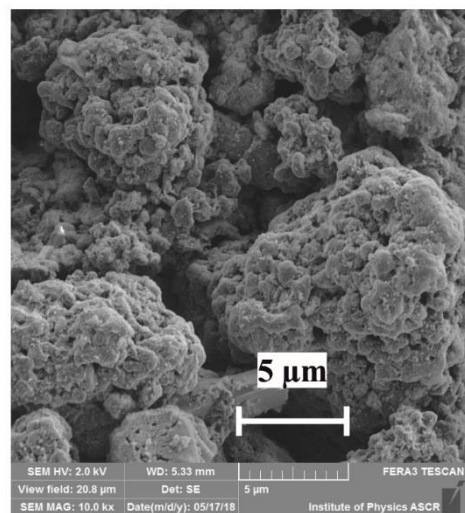
(c)



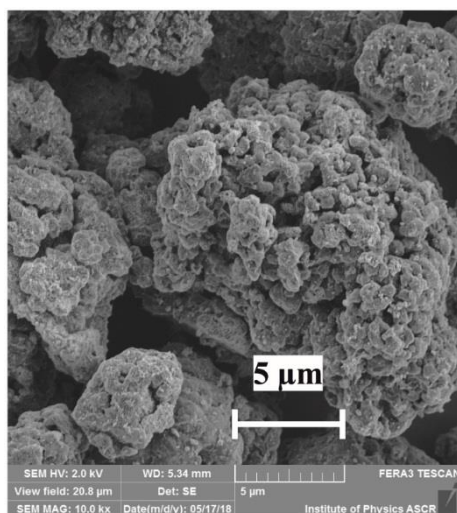
(d)



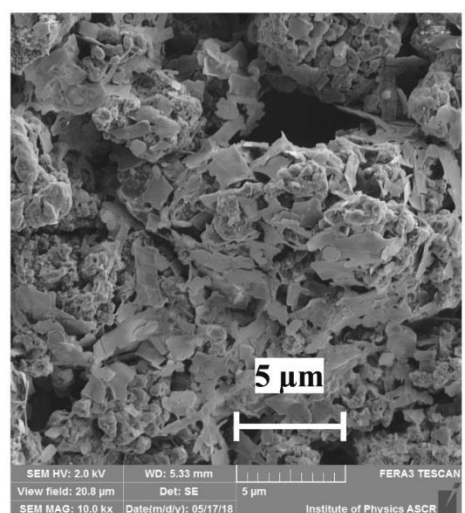
(e)



(f)



(g)

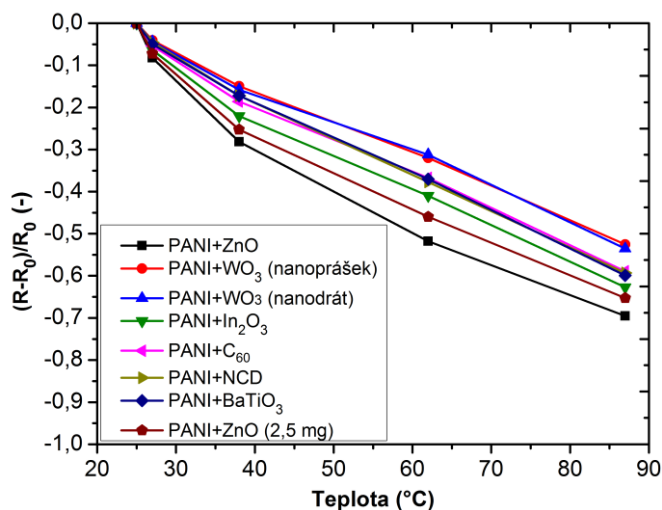


(h)

Obr. 47 Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu: (a) PANI/ZnO, (b) PANI/WO₃ (nanoprášek), (c) PANI/WO₃ (nanotrubky), (d) PANI/In₂O₃, (e) PANI/C₆₀, (f) PANI/NCD, (g) PANI/BaTiO₃, (h) PANI/ZnO (2,5 mg).

4.3.3 Teplotní analýza a měření voltampérových charakteristik

Teplotní závislosti citlivých vrstev jsou zobrazeny na Obr. 48. Ze získaných charakteristik jsou patrné téměř stejné teplotní závislosti všech kompozitních citlivých vrstev. Hodnoty průměrných teplotních součinitelů citlivých vrstev v rozsahu teplot 25 °C až 85 °C uvádí Tabulka 24. Všechny vrstvy vykazují záporný teplotní součinitel. Vyšší teplotní závislost proti nanokompozitním vrstvám uvedených v předchozí kapitole (PANI/CNT, PANI/SnO₂ a PANI/TiO₂) lze vysvětlit nižším množstvím přísad k polyanilinu. Tím se polyanilin podílí více na teplotním chování vrstev.

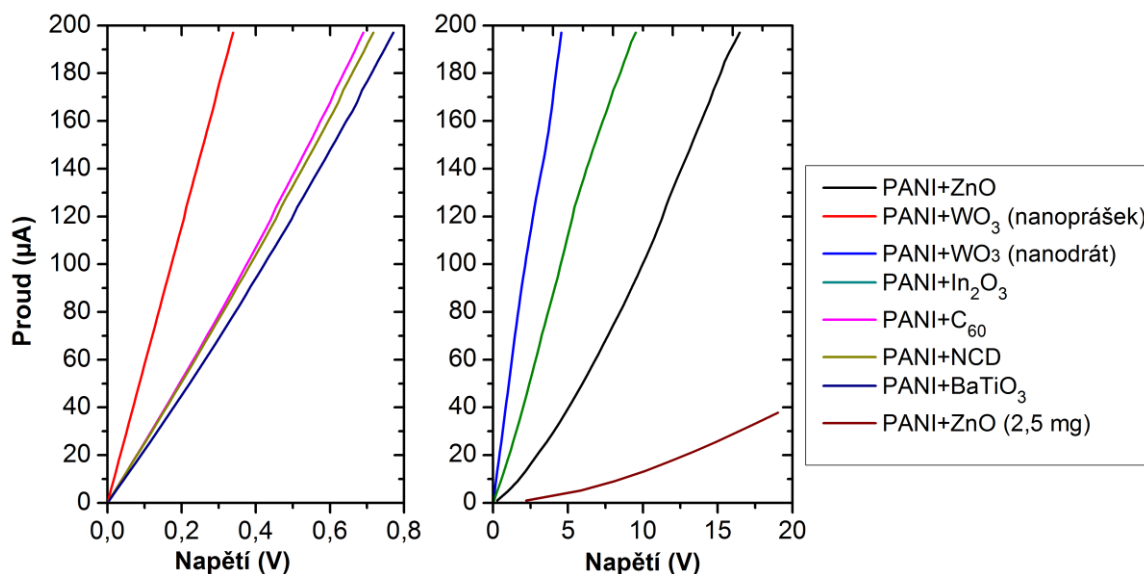


Obr. 48 Teplotní závislost citlivých vrstev.

Tabulka 24 Hodnoty průměrných teplotních součinitelů citlivých nanokompozitních vrstev v rozsahu teplot 23 °C až 80 °C.

Citlivá vrstva	α (K ⁻¹)
PANI/ZnO	-0,012
PANI/WO ₃ (nanoprášek)	-0,009
PANI/WO ₃ (nanotrubky)	-0,009
PANI/In ₂ O ₃	-0,011
PANI/C ₆₀	-0,01
PANI/NCD	-0,01
PANI/BaTiO ₃	-0,01
PANI/ZnO (2,5 mg)	-0,011

Voltampérové charakteristiky nanokompozitních citlivých vrstev jsou zobrazené na Obr. 49. Vrstvy vykazují téměř lineární charakter, u kompozitů PANI/ZnO je charakter spíše exponenciální. Tabulka 25 uvádí hodnoty elektrických odporů nanokompozitních vrstev při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 50 %.



Obr. 49 Voltampérové charakteristiky nanokompozitních citlivých vrstev.

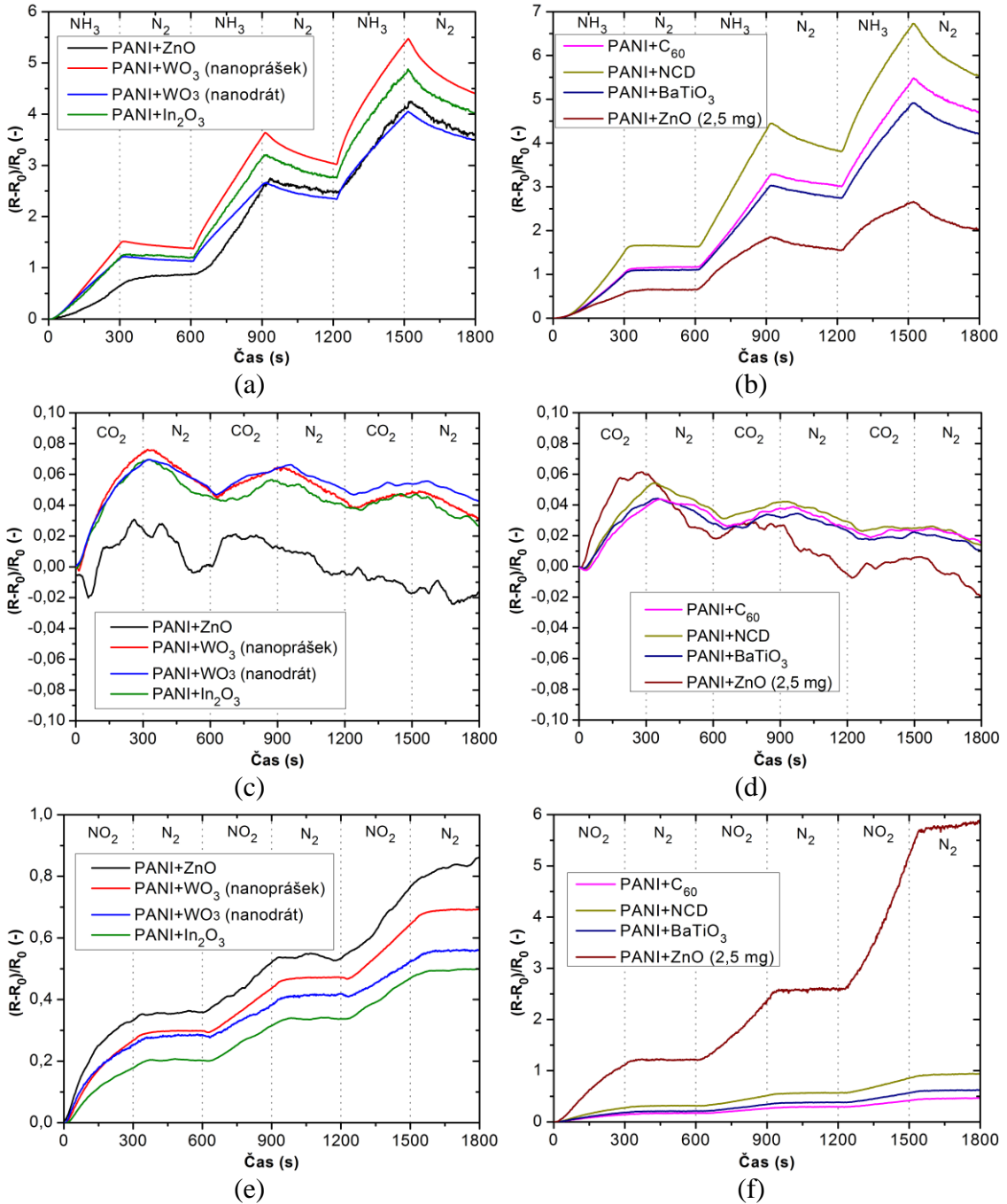
Tabulka 25 Hodnoty elektrických odporů citlivých vrstev při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 50 %.

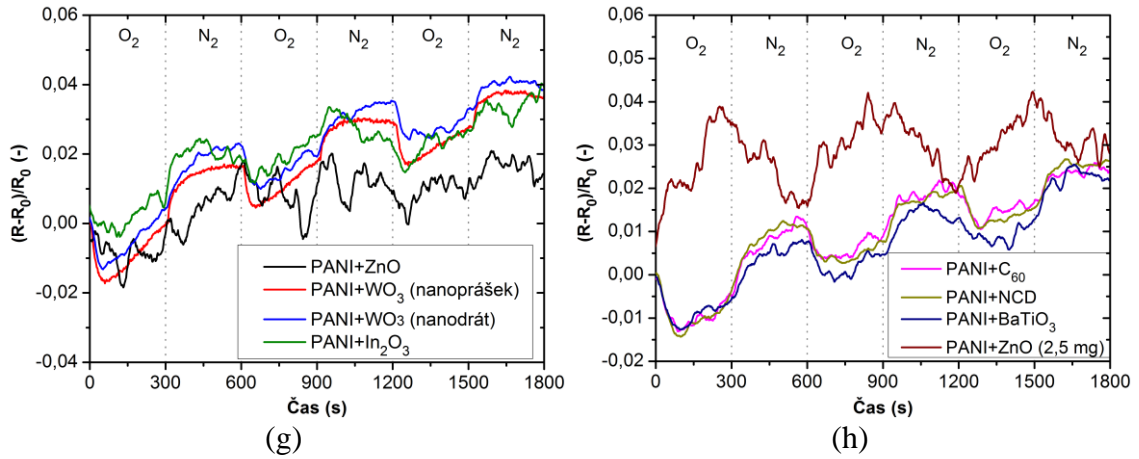
Citlivá vrstva	R (Ω)
PANI/ZnO	39123
PANI/WO ₃ (nanoprášek)	164
PANI/WO ₃ (nanotrubky)	906
PANI/In ₂ O ₃	1750
PANI/C ₆₀	305
PANI/NCD	149
PANI/BaTiO ₃	338
PANI/ZnO (2,5 mg)	32500

4.3.4 Charakterizace citlivosti kompozitních vrstev na plyny

Testování kompozitních vrstev bylo provedeno obdobně jako v kapitole 4.2.3 pro stejné plyny v dusíku (Tabulka 22). Při testování byly provedeny opět tři cykly s danými koncentracemi (5 minut expozice testovaného plynu, 5 minut čištění pomocí N₂, průtok 100 ml·s⁻¹). Měřicí proud byl nastaven s ohledem na možnost zahřívání vrstev na 10 µA. Časové odezvy připravených citlivých vrstev na čpavek, oxid uhličitý, oxid dusičitý a kyslík jsou zobrazeny na Obr. 50. Obr. 51 ukazuje časové odezvy na aceton a toluen. Z důvodu přehlednosti jsou citlivosti pro daný plyn rozděleny na dvě části po čtyřech vrstvách.

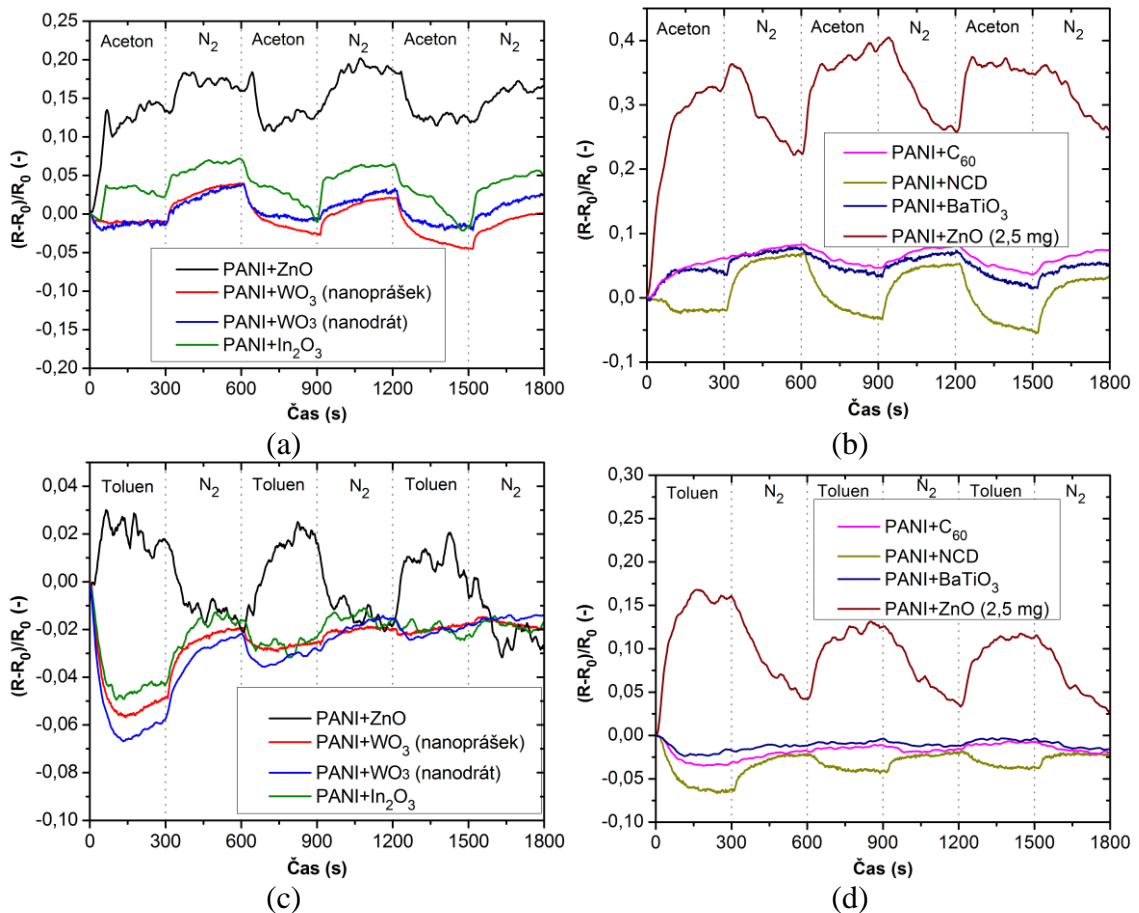
Všechny aktivní nanokompozitní vrstvy vykazují největší citlivost na čpavek Obr. 50 (a, b). Sníženou reverzibilitu lze přičíst nižšímu podílu příměsí. V případě oxidu dusičitého je patrné, že u vrstvy s nižším podílem oxidu zinečnatého v polyanilinu je velice nízká reverzibilita. Na druhou stranu ovšem vzrostla reakce na oxid dusičitý. Na oxid uhličitý a kyslík vrstvy vykazují nízkou citlivost (Obr. 50 (c, d, g, h)).





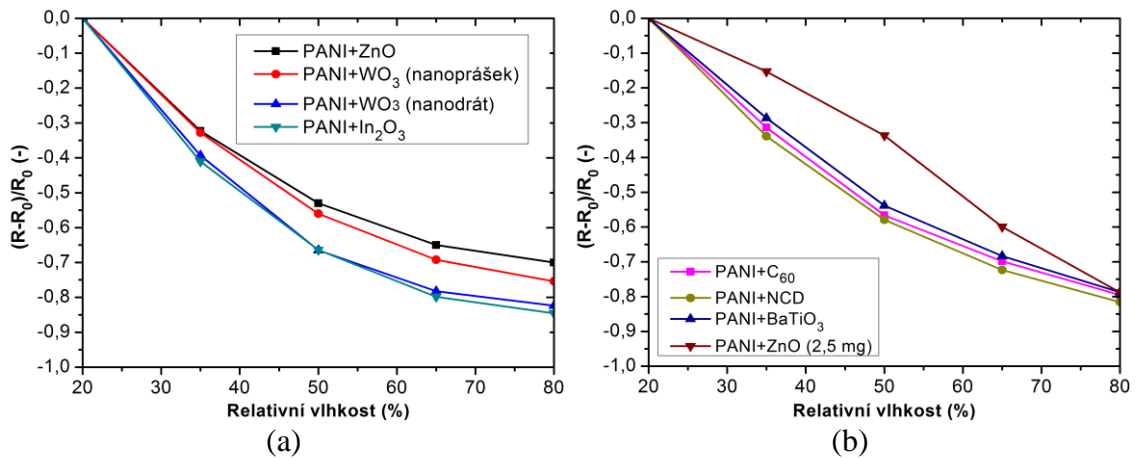
Obr. 50 Charakterizace citlivých vrstev na plyny: (a, b) reakce na NH₃, (c, d) reakce na CO₂, (e, f) reakce na NO₂, (g, h) reakce na O₂.

Dále byly citlivé vrstvy testovány na aceton a toluen. Z časových závislostí jsou patrné nízké citlivosti na tyto plyny.



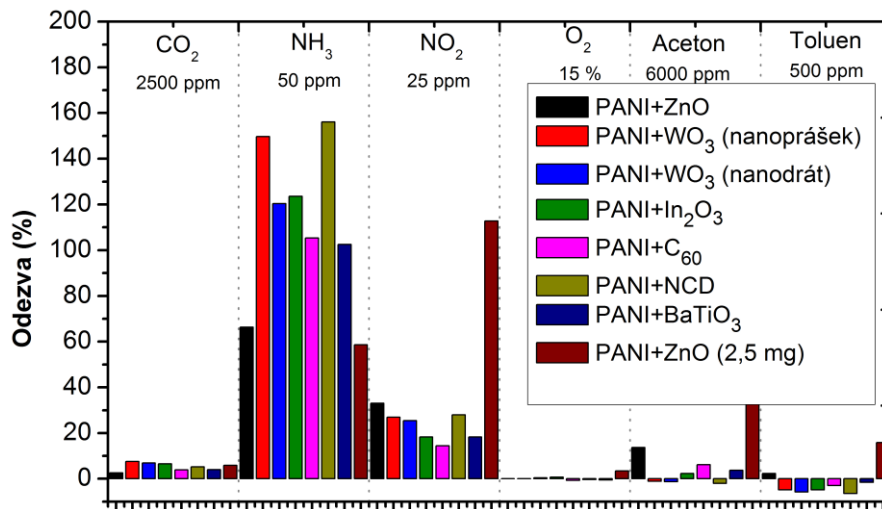
Obr. 51 Charakterizace citlivých vrstev na organické těkavé látky: (a, b) reakce na aceton, (c, d) reakce na toluen.

Na Obr. 52 jsou zobrazeny závislosti odporů vrstev na relativní vlhkosti v rozsahu 20 % až 80 % při pokojové teplotě. Z grafů je patrná významná klesající závislost pro všechny kompozitní vrstvy.



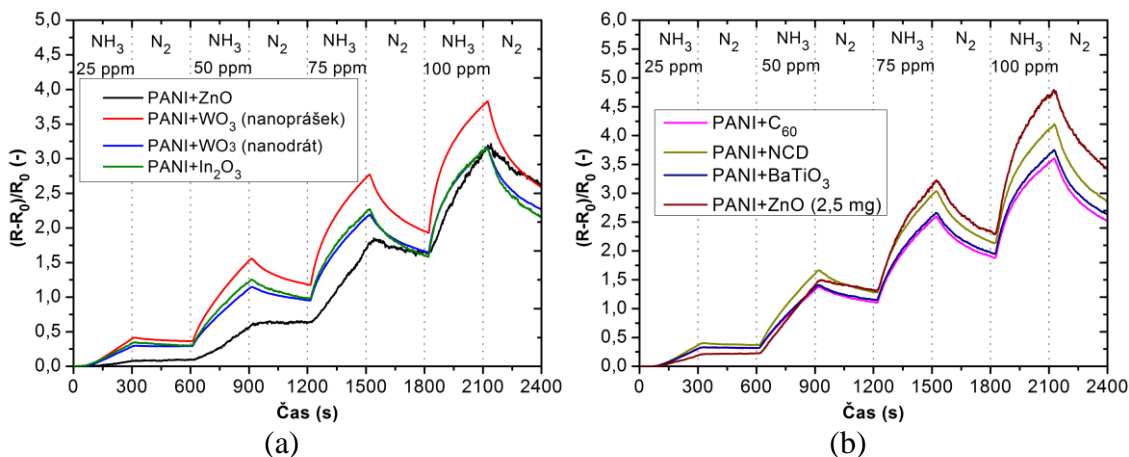
Obr. 52 Závislost odporů citlivých vrstev na relativní vlhkosti.

Citlivosti na jednotlivé plyny jsou shrnuty v souhrnném grafu (Obr. 53). Oxid uhličitý, čpavek a oxid dusičitý působí na vrstvy jako oxidační činidlo. U organických látek a kyslíku vykazují citlivé vrstvy jak oxidační tak i redukční chování. V případě PANI/ZnO lze pozorovat zvýšenou selektivitu pro čpavek pro vyšší koncentraci ZnO v kompozitní vrstvě. Nejvyšší citlivost na čpavek a dobrou selektivitu vykazuje PANI/NCD. Pro vysvětlení chování vrstev lze využít popis chování kompozitních vrstev popsaný v kapitole 4.2.3.

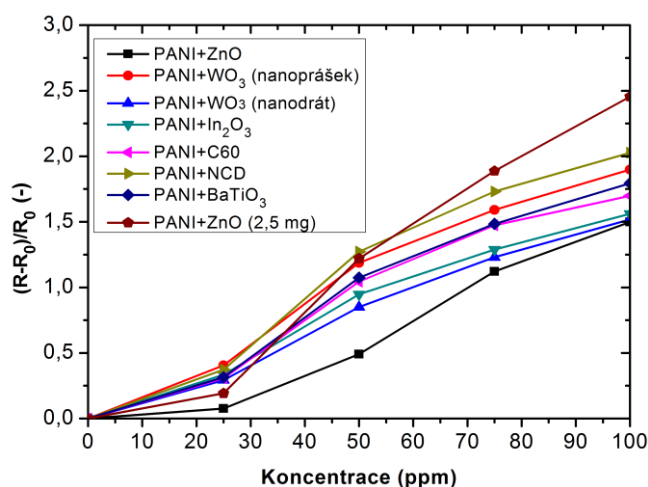


Obr. 53 Souhrn odezev citlivých vrstev na testované plyny.

Z důvodu nejvyšší citlivosti na čpavek, byla pro tento plyn provedena charakterizace pro různé koncentrace v rozsahu od 0 ppm do 100 ppm (Obr. 54, Obr. 55). Pro vzrůstající koncentrace lze pozorovat postupně saturační charakter kompozitních vrstev.



Obr. 54 Časové odezvy citlivých vrstev na koncentrace NH₃ v rozsahu od 0 ppm do 100 ppm.



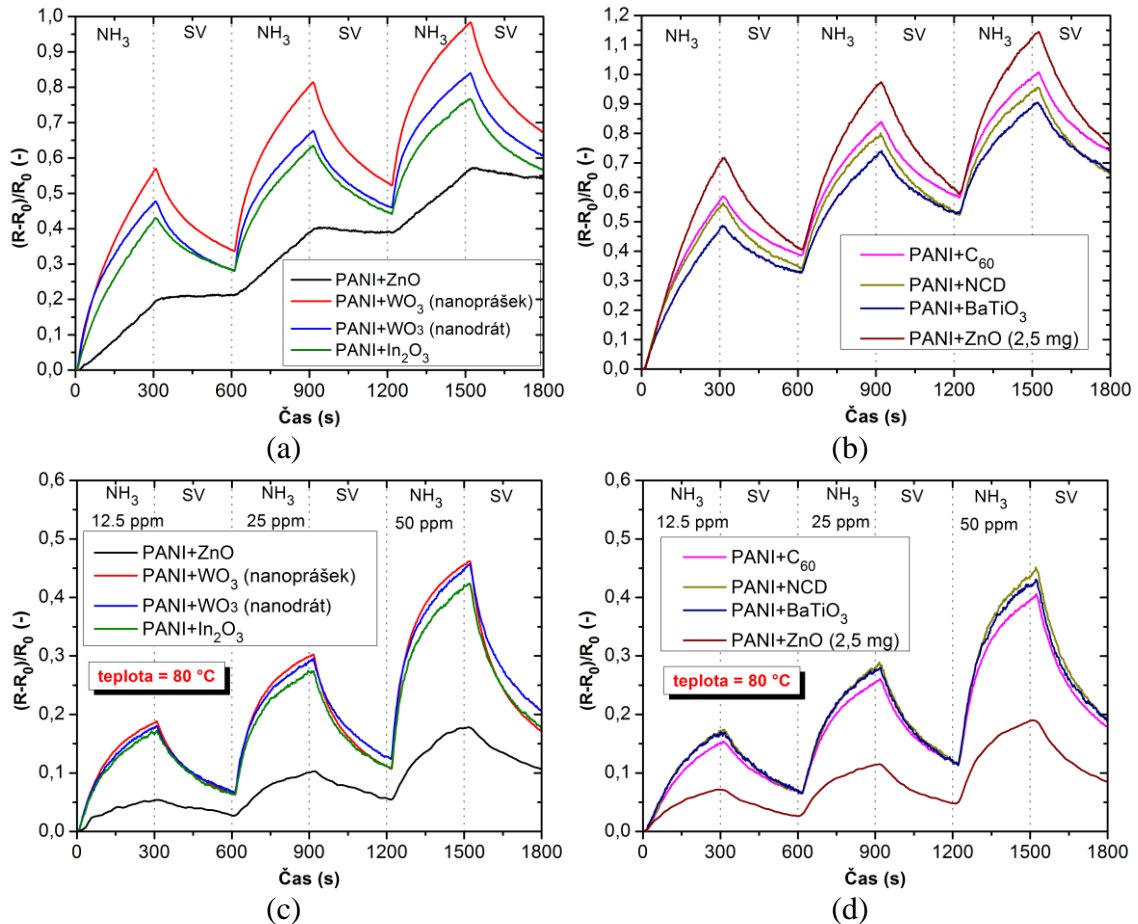
Obr. 55 Odezvy citlivých vrstev na koncentrace NH₃ v rozsahu od 0 ppm do 100 ppm.

Citlivé vrstvy byly testovány také v syntetickém vzduchu pro potvrzení funkce jejich činnosti v běžných provozních podmínkách (tj. v „kyslíkové“ atmosféře). Opět byly použity plyny ve směsi se syntetickým vzduchem a tento byl použit též jako čisticí plyn. Při testování byly opět provedeny tři cykly s danými koncentracemi. Doby expozice měřeného plynu a čisticí fáze byly nastaveny na 5 minut, průtok 100 ml·s⁻¹. Měřicí proud byl opět nastaven na 10 μA. Tabulka 26 zobrazuje použité koncentrace testovaných plynů.

Tabulka 26 Koncentrace plynů v syntetickém vzduchu pro testování nanokompozitních vrstev.

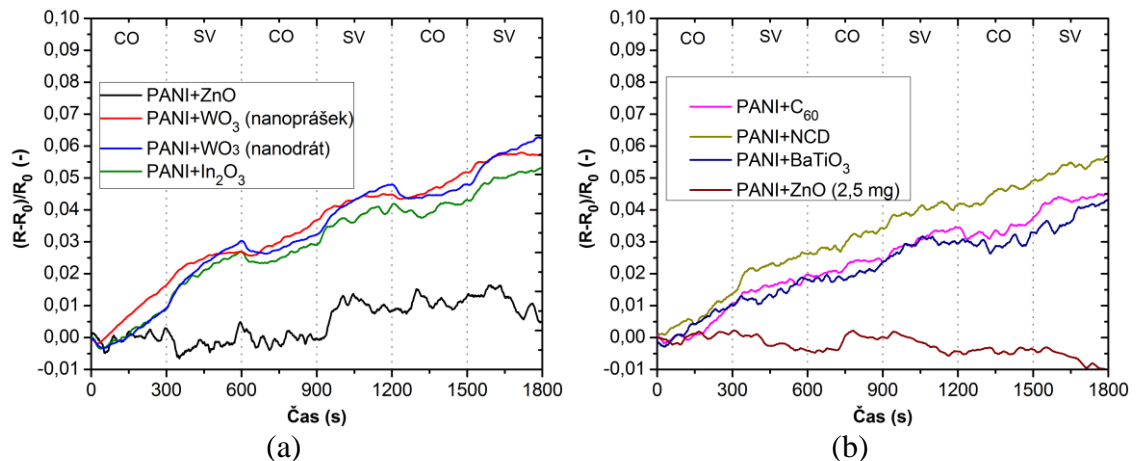
Plyn	Koncentrace
Čpavek (NH ₃)	25 ppm
Oxid uhličitý (CO ₂)	750 ppm
Oxid dusičitý (NO ₂)	25 ppm
Oxid uhelnatý (CO)	25 ppm
Aceton (CH ₃ COCH ₃)	8 %
Toluen (C ₆ H ₅ CH ₃)	8000 ppm

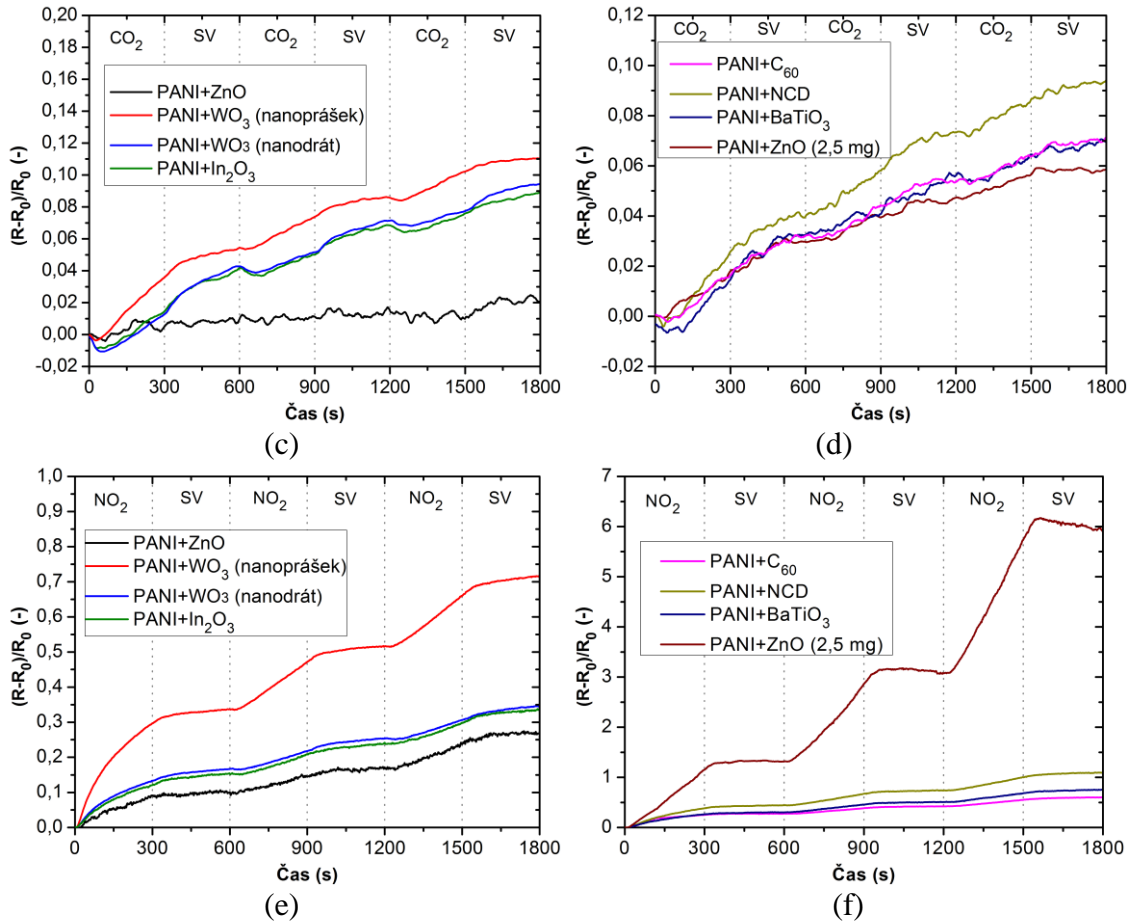
Na Obr. 56 jsou zobrazeny časové závislosti elektrických odporů citlivých vrstev na působení čpavku o koncentraci 50 ppm při pokojové a zvýšené teplotě 80 °C. Zvýšením provozní teploty sensorových vrstev dochází ke zlepšení reverzibility odporů, což lze přičíst zvýšení aktivační energie pro desorpci plynu. Z hlediska opakovatelnosti lze pozorovat stejně velké odezvy pro opakující se působení plynu při jeho konstantní koncentraci.



Obr. 56 Charakterizace citlivých vrstev na NH₃ v atmosféře syntetického vzduchu: (a, b) při pokojové teplotě, (c, d) při zvýšené teplotě 80 °C.

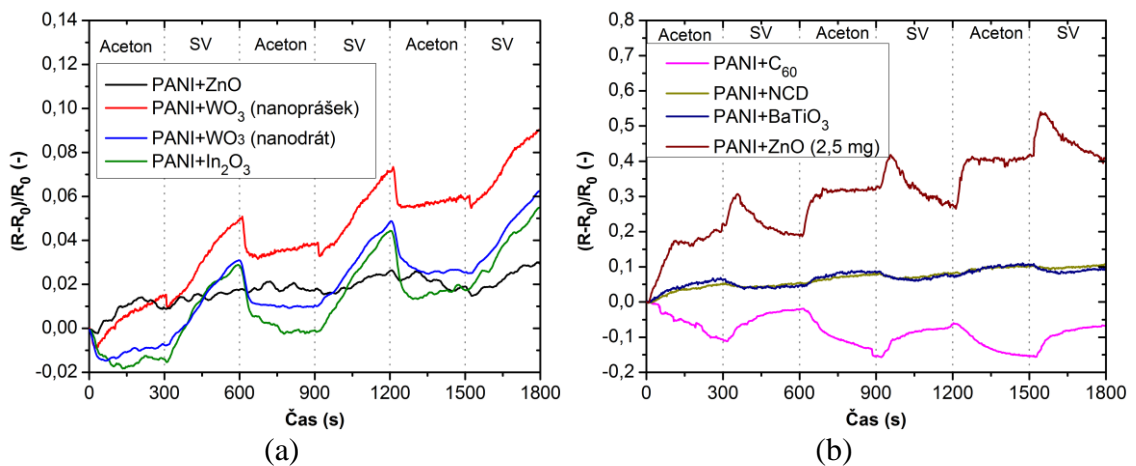
Pro oxid uhelnatý (Obr. 57 (a, b)) a oxid uhlíčitý (Obr. 57 (c, d)) citlivé vrstvy vykazují nízké odezvy. Vyšší odezvy lze pozorovat pro oxid dusičitý (Obr. 57 (e, f)), ovšem reverzibilita pro tento plyn je velmi nízká.

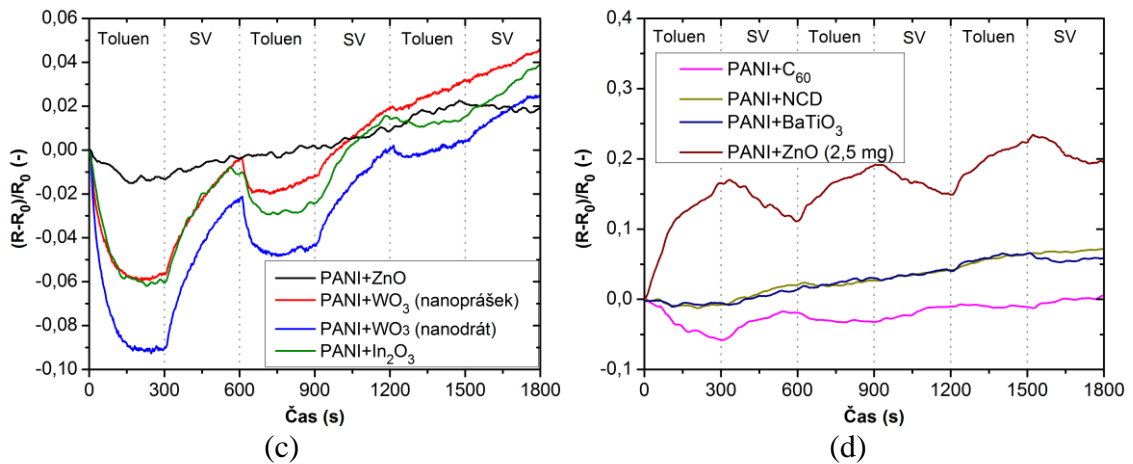




Obr. 57 Charakterizace citlivých vrstev na plyny v atmosféře syntetického vzduchu: (a, b) reakce na CO, (c, d) reakce na CO₂, (e, f) reakce na NO₂.

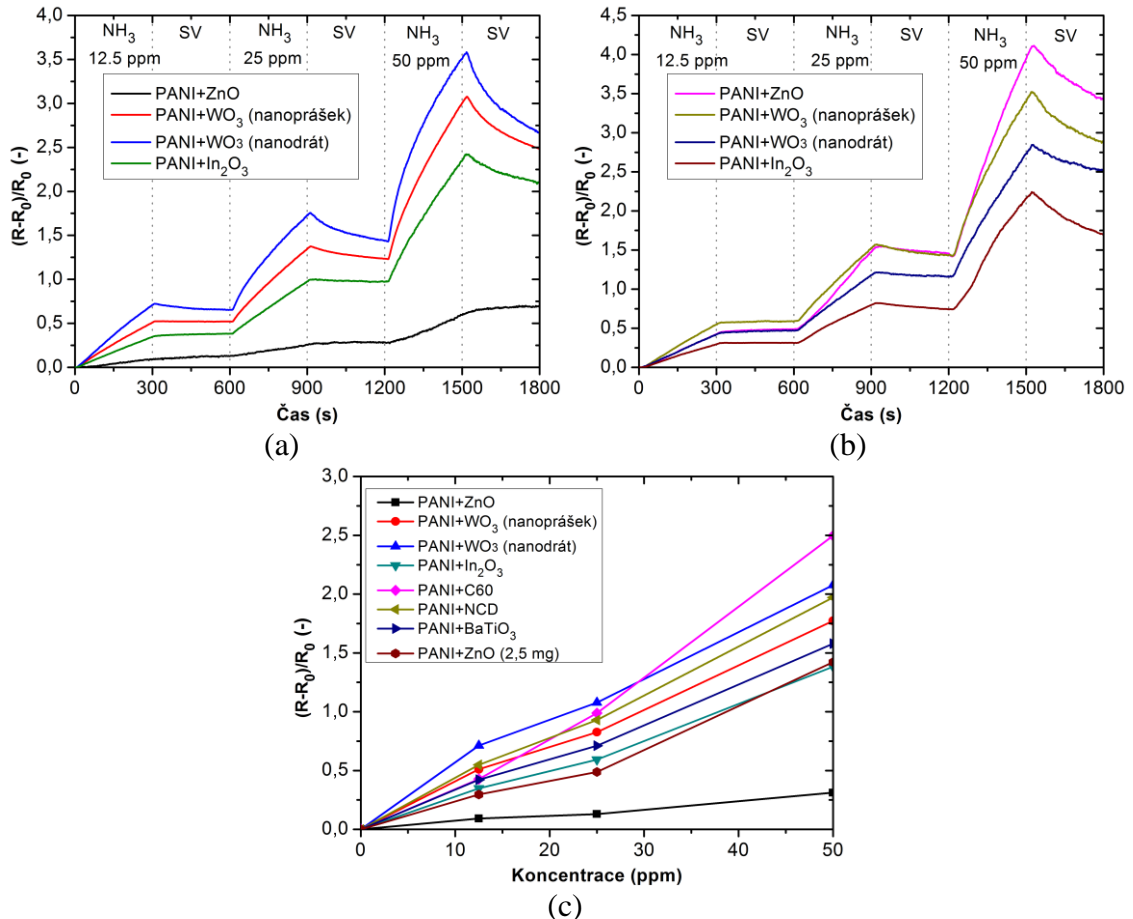
Pro testované organické těkavé látky aceton a toluen (Obr. 58) jsou odezvy senzorových vrstev nízké i při relativně vysokých koncentracích těchto látek. Významnější odezvu lze pozorovat zvláště pro PANI/ZnO se sníženou koncentrací příměsi. To lze přičíst především větší odezvě polyanilinu.





Obr. 58 Charakterizace citlivých vrstev na plyny v atmosféře syntetického vzduchu: (a, b) reakce na aceton, (c, d) reakce na toluen.

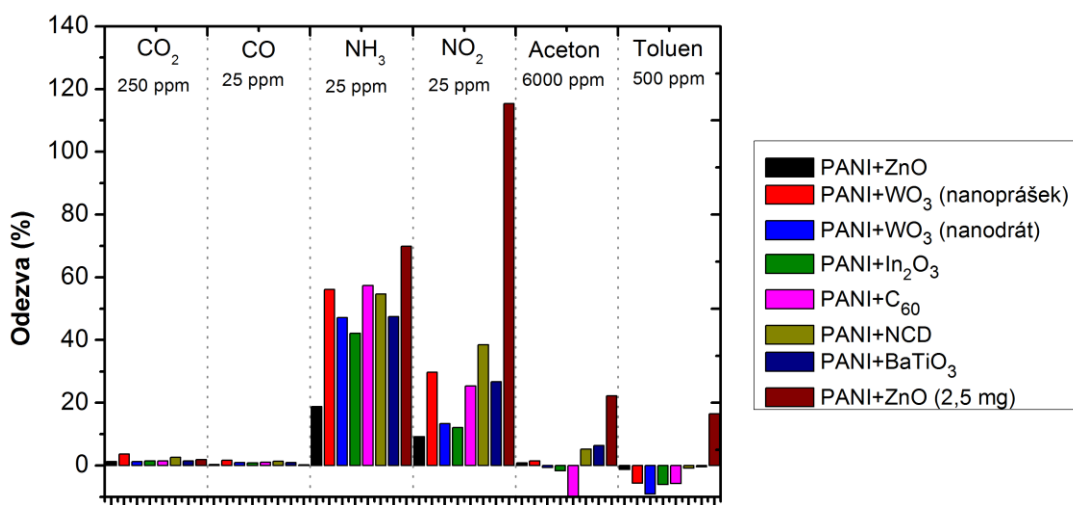
Na Obr. 59 jsou znázorněny časové odezvy na různé koncentrace čpavku (12,5 ppm, 25 ppm a 50 ppm). Obr. 59 (c) pak tyto závislosti shrnuje. Ze závislostí je patrný vzrůstající charakter odporů vrstev v rozsahu 0 ppm až 50 ppm.



Obr. 59 Charakterizace citlivých vrstev na změny koncentrace NH₃: (a, b) časové závislosti, (c) odezvy v závislosti na změnách koncentrace.

Na Obr. 60 je ukázán souhrn odezvy nanokompozitních vrstev na plyny a páry testovaných v syntetickém vzduchu. Odezvy jsou obdobné jako v případě testování v dusíku. Opět lze pozorovat oxidační charakter pro oxid uhličitý, oxid uhelnatý, čpavek a oxid dusičitý. Nejvyšší odezva je způsobena pro oxid dusičitý u vrstvy PANI/ZnO

s nižším podílem příměsi (2,5 mg). Pro větší koncentraci ZnO již vrstva má dominantní citlivost na čpavek. Pro organické těkavé látky opět vrstvy mají oxidační nebo redukční charakter chování.



Obr. 60 Souhrn citlivostí aktivních vrstev na testované plyny a páry v syntetickém vzduchu.

4.4 Zhodnocení senzorové matice s nanokompozitními polyanilinovými citlivými vrstvami na flexibilním substrátu

V souladu s cílem práce 1 byla vytvořena struktura multisenzorové matice a dosaženy nové poznatky o citlivých kompozitních vrstvách na bázi polyanilinu. Vědecký přínos spočívá v návrhu levného řešení na flexibilním substrátu, který bude možné následně využít pro vytvoření takovéto struktury pomocí materiálového tisku.

Příprava a charakterizace citlivých kompozitních vrstev na bázi polyanilinu koresponduje s cíli 2 a 3. Vědecký přínos spočívá ve srovnání reakcí řady kompozitních vrstev v jedné senzorové matici na soubor nebezpečných a toxických plynů a par, dále pak v charakterizacích jejich voltampérových a teplotních charakteristik. Byly prokázány obdobné reakce jak v atmosféře dusíku, tak i v kyslíkové atmosféře.

Tyto cíle byly podpořeny vlastními publikacemi [114–116]. Dosažené výsledky byly porovnány s informacemi uvedenými v literatuře [117–123]. Porovnání mých dosažených výsledků s výsledky z literatury uvádí Tabulka 27.

V [117–120] byly popsány multisenzorové matice založené na využití pružných plošných spojů. Senzorová matice v [117] využívá uhlíkových nanotrubek s polymerními příměsí jako citlivých vrstev nanosených pomocí kapkového nanášení. Dosahuje dobré citlivosti na oxid dusičitý v rozsahu od -0,8 až po -0,55. Reakce na čpavek je nízká. Nevýhodou je relativně velká spotřeba vyhřívacího elementu, který je využíván pro nastavení operační teploty senzoru na 40 °C. Pro materiál elektrod byla použita měď, čímž může být narušena funkce senzoru oxidací elektrod.

V [118] byly využity rovněž uhlíkové nanotrubky funkcionalizované příměsmi zlata a palladia. Citlivosti dosahují v absolutní hodnotě relativně nízkých hodnot na testované plyny čpavek a oxid dusičitý. K depozici citlivých vrstev využily autoři metodu nanášení pomocí nástřiku.

Multisenzorová matice v [119] využívá pro citlivé vrstvy uhlíkové saze s příměsmi. Nejvyšší citlivosti bylo dosaženo u vrstvy uhlíkové saze/ethylcelulóza, kde odezvy pro ethanol činí 3,3 a pro toluen 3,1. V [120] byly zkoumány citlivosti vrstev MWCNT s polymerními příměsmi na ethanol. Nevýhodou použité senzorové platformy je její relativně velká spotřeba dosahující jednotek wattů. Senzorová platforma v [121] na keramickém substrátu (Al_2O_3) využívá pro citlivé vrstvy oxidy kovů. Autoři dosáhli významné citlivosti především na oxid dusičitý. Senzorová platforma popsaná v [122] byla vytvořena na SiO_2 substrátu neumožňující výhřev citlivých vrstev. Jako citlivé vrstvy byly užity uhlíkové nanotrubky s příměsmi kovů zlata, palladia a chromu.

V [123] byla popsána miniaturní multisenzorová matice na SiO_2 substrátu se čtyřmi senzory. Senzorová matice dosahuje velmi nízkých hodnot spotřeby pro výhřev. Velké citlivosti je dosaženo vyhříváním citlivých vrstev z oxidů kovů na relativně vysoké teploty (od $150\text{ }^\circ\text{C}$ do $405\text{ }^\circ\text{C}$). Pro vytvoření senzorové platformy byly použity MEMS technologie pro výrobu integrovaných obvodů s relativně drahými technologiemi reaktivního iontového obrábění a plazmochemických depozicí.

Tabulka 27 Srovnání vlastností senzorové matice s jinými pracemi.

Technologie senzorové platformy	Substrát	Typ elektrod	Materiál elektrod	Počet prstů IDT	Tloušťka elektrody (μm)	Šířka prstů/mezera (μm)	Druh výhřevu	Spotřeba (mW)/ teplota ($^{\circ}\text{C}$)	Plocha senzoru. elementu (mm^2)	Plocha matice (mm^2)	Počet senzor. elementů	Počet senzorů teploty	Technol. nanosení cilt. vrstvy	Pracov. teplota ($^{\circ}\text{C}$)	Citlivá vrstva	Citlivost na plyn ($\Delta R/R_0$)/doba expozice (s)/doba odezvy (s)	Lit.
Komerční pružný DPS	-	IDT	Cu	10	35	250/250	Celoplošný meандр pro všechny senzorové elementy (20 mm \times 20 mm)	210/40 pro celou senzoro-vou matici	3,6 \times 3,6	53 \times 77	8	1	Kapkové nanašení	40	PVP/ MWCNT PEO/ MWCNT EC/ MWCNT PMS/ MWCNT	0,04 při 1000 ppm NH_3 /500/300 -0,6 při 1000 ppm NO_2 /500/250 0,1 při 1000 ppm NH_3 /500/50 -0,8 při 1000 ppm NO_2 /500/250 0,04 při 1000 ppm NH_3 /500/300 -0,7 při 1000 ppm NO_2 /500/250 0,075 při 1000 ppm NH_3 /500/50 -0,55 při 1000 ppm NO_2 /500/250/	[117]
Pružný DPS, technologie ink-jet	Polymid (kapton)	IDT	Ag	7	-	40/80	Celoplošný meандр pro všechny senzorové elementy (3,5 mm \times 3,5 mm)	150/125 pro celou senzoro-vou matici	1 \times 0,5	28 \times 12	4	0	Nástřik	22	CNT CNT-Au CNT-Pd	-0,26 při 500 ppm NH_3 /1800/950 0,12 při 1000 ppm NO_2 /1800/1100 -0,2 při 500 ppm NH_3 /1800/450 0,06 při 1000 ppm NO_2 /1800/1100 -0,22 při 500 ppm NH_3 /1800/900 0,2 při 1000 ppm NO_2 /1800/1000	[118]
Pružný DPS s využitím naprašování a elektrochemické depozice, výhřevu a IDT elektrod	Polymid (tloušťka 127 μm)	IDT	Cu/Ni/Au	3	5/0,1 (Ni/Au)	100/200	Celoplošné propojené meandry pod každým senzorem	700/80 pro celou senzoro-vou matici	200, (průměr 1,6 mm)	36 \times 20	16	0	Kapkové nanašení	25	uhlíkové saze/ etylceluloza	3,3 při 5000 ppm ethanol/120/- 3,1 při 1000 ppm toluen/120/- 0,75 při 1000 ppm benzen/120/-	[119]
Pružný DPS	Polymid (tloušťka 50 μm)	Dvojitá spirálová elektroda	Cu	-	35	200/200	Celoplošný meандр pro všechny senzorové elementy (20 mm \times 20 mm ²)	4300/40	3 \times 3	45 \times 45	9	0	Kapkové nanašení	25	EC/ MWCNT PEO/ MWCNT	1,05 při 15000 ppm ethanol/300/- 1 při 15000 ppm ethanol/300/-	[120]
Al_2O_3 substrát, technologie napaření vrstev proudem elektronů	Al_2O_3	IDT	Pt	-	-	Al_2O_3 substrát, technologie napaření vrstev proudem elektronů	Celoplošný	-	2,5 \times 4,5	150	3	0	Napaření vrstev proudem elektronů	600	$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ SnO ₂ Ga ₂ O ₃	3,6 při 200 ppm NO_2 /600/150 0,4 při 200 ppm CO/600/70 0,1 při 200 ppm NO/600/50 3,4 při 200 ppm NO_2 /600/60 0,5 při 200 ppm CO/600/400 0,25 při 200 ppm NO/600/50 2,5 při 200 ppm NO_2 /600/100 0,6 při 200 ppm CO/600/250 0,6 při 200 ppm NO/600/50	[121]

Tabulka 27 Srovnání vlastností senzorové matice s jinými pracemi. (pokračování)

Technologie senzorové platformy	Substrát	Typ elektrod	Materiál elektrod	Počet prstů IDT	Tloušťka elektrody (μm)	Šířka prst/mezera (μm)	Druh výhřevu	Spotřeba (mW)/ teplota (°C)	Plocha senzor. elementu (mm ²)	Plocha senzor. matice (mm ²)	Počet senzor. elementů	Počet senzorů teploty	Technol. nanosení cilt. vrstvy	Pracov. teplota (°C)	Citlivá vrstva	Citlivost na plyn (ΔR/R ₀)/doba expozice (s)/doba odezvy (s)	Lit.
Křemíkový substrát s Au elektrodami	SiO ₂	IDT	Cr/Au	-	0,005/0,04 (Cr/Au)	100/100	Bez výhřevu	-	3 × 3	10 × 10	4	0	Nástrik	25	CNT	0,1 při 100 ppm NH ₃ /100/- 0,1 při 100 ppm Ethanolu /100/- 0,09 při 100 ppm CO/100/- 0,06 při 100 ppm CO ₂ /100/-	[122]
															CNT/Au	0,28 při 100 ppm NH ₃ /100/- 0,24 při 100 ppm Ethanolu /100/- 0,2 při 100 ppm CO /100/- 0,09 při 100 ppm CO ₂ /100/-	
															CNT/Pd	0,2 při 100 ppm NH ₃ /100/- 0,15 při 100 ppm Ethanolu /100/- 0,1 při 100 ppm CO /100/- 0,06 při 100 ppm CO ₂ /100/-	
															CNT/Cr	0,2 při 100 ppm NH ₃ /100/- 0,15 při 100 ppm Ethanolu /100/- 0,12 při 100 ppm CO /100/- 0,05 při 100 ppm CO ₂ /100/-	
MEMS technologie pro výrobu IO (PECVD, RIE, DRIE)	SiO ₂	IDT	Ti/Pt	-	0,01/0,08 (Ti/Pt)	1/1	Meандр pro každý senzorový element (0,1 mm × 0,1 mm)	16/300 pro jeden vyhřívací element	0,125 × 0,125	0,5 × 0,5	4	-	Naprášování	330	ZnO	0,55 při 3 ppm CO/180/75	[123]
															BaTiO ₃ /CuO/Ag	0,24 při 400 ppm CO ₂ /180/60	
															WO ₃	0,55 při 0,1 ppm NO ₂ /500/400	
															V ₂ O ₅	0,05 při 0,1 ppm SO ₂ /700/300	
Komerční pružný DPS (DuPont Pyralux AP8535)	Polyimid, tloušťka 75 μm (DuPont Pyralux AP8535)	IDT	Cu/Au	10	18/12 (Cu/Au)	100/100	Dva rezistory SMD0402 pro každý senzorový element	63/100 pro jeden vyhřívací element	2 × 2	16,2 × 12,5	4	4 senzory Pt1000 SMD0603	Kapkové nanášení	25	PANI	3,4 při 50 ppm NH ₃ /600/500 0,4 při 25 ppm NO ₂ /600/500	Kroutil J.
															PANI/TiO ₂	3,4 při 50 ppm NH ₃ /600/400 0,5 při 25 ppm NO ₂ /600/550	
															PANI/NCD	1,6 při 50 ppm NH ₃ /300/240 0,3 při 25 ppm NO ₂ /300/260	
															PANI/WO ₃	1,5 při 50 ppm NH ₃ /300/260 0,3 při 25 ppm NO ₂ /300/250	
															PANI/ZnO	0,55 při 50 ppm NH ₃ /300/280 1,1 při 25 ppm NO ₂ /300/240	
															Vybrány vrstvy a plyny s významnou odezvou		

III. ZÁVĚR

5 Závěr

Tato disertační práce se zabývala přípravou senzorů pro detekci a monitorování plynů a par, zvláště pak nebezpečných, vznikajících v průmyslových odvětvích. Přínos práce spočívá v návrhu a realizaci levné senzorové matice na pružném substrátu s nízkou spotřebou elektrické energie. Dále pak v demonstraci kompletní součástky včetně experimentálních výsledků, kde byly srovnány elektrické a teplotní vlastnosti kompozitních materiálů na bázi PANI a dále charakterizovány na působení plynů a par. Senzorové matice s různými nanokompozitními materiály na bázi PANI pro detekci více nebezpečných plynů zatím nebyly v literatuře nalezeny [114] ([P1]).

Protože se disertační práce zabývala přípravou senzorů pro detekci a monitorování plynů a par, zvláště pak nebezpečných, vznikajících v průmyslových odvětvích, byly citlivé vrstvy testovány na tyto plyny: čpavek, oxid dusičitý, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a organické těkavé látky jako aceton, benzen, ethanol a toluen. Pro charakterizaci senzorů byla vytvořena testovací aparatura umožňující vytváření přesných koncentrací plynů a časování dob mezi expoziční a čistící fází. Celý proces je řízen pomocí aplikace vytvořené v LabView, přičemž je během procesu kontrolována teplota a vlhkost. Rovněž aparatura umožňuje generování par z kapalně fáze pomocí promývačky. Jelikož se předpokládá využití senzorových matic v aplikacích pracujících se stejnosměrným napájením, byly vrstvy charakterizovány stejnosměrně (odporově). Využití stejnosměrného měření umožňuje i jednodušší vyhodnocení. Aparatura byla publikována jako funkční vzorek [103] ([P8]).

Senzory plynů využívají vodivostní princip z důvodu jednoduché a levné výroby a snadné implementace do senzorových matic. Kompozitní materiály byly vybrány z důvodu sloučení výhodných vlastností polymerů (možnost práce při pokojových teplotách) a anorganických materiálů (stabilita). Z důvodu jednoduchosti přípravy tvoří polyanilin základní materiál pro kompozitní citlivé vrstvy, a proto byly studovány jeho senzorové vlastnosti pro různé přípravy polymerizace.

Pro tento účel jsem připravil tři druhy polyanilinových filmů s různou morfologií povrchu v závislosti na polymerizačním prostředí. Tyto vrstvy jsem následně charakterizoval z hlediska elektrických a teplotních vlastností a na citlivosti pro plyny.

Čistý polyanilin jsem syntetizoval oxidací anilin hydrochloridu pomocí peroxodisíranu amonného. Změnou polymerizačního prostředí byly připraveny tři polyanilinové vrstvy (polymerizací ve vodném roztoku, v roztoku kyseliny sírové a kyseliny octové). Doby polymerizace se výrazně lišily podle polymerizačního prostředí. Pro senzory s polyanilinovými vrstvami byly využity komerční platformy Tesla Blatná, které byly vloženy do polymerizačního roztoku během polymerizace, čímž byly pokryty citlivou vrstvou PANI. Výhodou takto připravených citlivých vrstev je příprava senzoru v jednom kroku. Morfologie povrchu těchto vrstev byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, přičemž lze konstatovat jemnější strukturu pro vrstvy polymerizované v kyselém prostředí a tyto vrstvy vykazují nižší teplotní citlivost. Teplotní závislost koresponduje s Mottovým vztahem pro vodivé polymerní materiály.

Měřením voltampérových charakteristik lze pozorovat lineární závislost protékajícího proudu vrstvou na přiloženém napětí.

Pomocí navržené aparatury byly provedeny charakterizace na NH_3 , CO , CO_2 , NO_2 , O_2 a těkavé organické látky aceton, benzen, ethanol a toluen. Tyto charakterizace byly provedeny jak v dusíku, tak i v syntetickém vzduchu. Srovnání získaných výsledků potvrdilo možnost činnosti senzorů i v atmosféře bez kyslíku. Nejvyšší citlivosti bylo dosaženo pro čpavek. Z tohoto důvodu jsem provedl srovnání s jinými pracemi na tento plyn. Pokud byla zvýšena operační teplota, dosáhlo se výrazně lepší reverzibility.

V další části práce jsem navrhl a realizoval multisenzorovou matici na pružném substrátu se čtyřmi senzorovými elementy. To umožní zvýšení selektivity na daný plyn. K její výrobě byla využita komerční technologie pro výrobu plošných spojů. To poskytuje levné řešení umožňující masovou produkci. Pro vyhřev a monitorování teploty byly užity standardní SMD součástky. Depozici vrstev jsem provedl pomocí mikropipety. Jako citlivé vrstvy byly použity čistý PANI, PANI/CNT, PANI/ SnO_2 a PANI/ TiO_2 . Tyto vrstvy jsem charakterizoval opět na plyny NH_3 , CO , CO_2 , NO_2 , O_2 a těkavé organické látky aceton a toluen. Odezvy vrstev PANI/CNT, PANI/ SnO_2 a PANI/ TiO_2 byly reverzibilní a opakovatelné. Rovněž jsem testoval teplotní závislosti elektrických odporů aktivních vrstev a byla zjištěna dobrá teplotní stabilita pro PANI kompozity. Navržená senzorová matice pracuje při pokojové teplotě. Vyhřívací element je možné využít pro zvýšení operační teploty mírně nad pokojovou z důvodu eliminace fluktuace okolní teploty a také pro urychlení desorpce. Získané výsledky pak bude možné využít pro realizaci levné tištěné senzorové matice popř. možnost využití technik R2R. Tím bude možné získat cenově výhodné řešení s ohledem na energetickou spotřebu.

Dále byly studovány stejným způsobem další nanokompozitní vrstvy na bázi PANI (PANI/ ZnO , PANI/ WO_3 , PANI/ In_2O_3 , PANI/ C_{60} , PANI/NCd, PANI/ BaTiO_3). Byla zjištěna významná citlivost na čpavek a oxid dusičitý. Všechny vrstvy použité pro senzorovou matici jsem opět charakterizoval v dusíku a v syntetickém vzduchu. Byly získány obdobné výsledky, čím byla opět potvrzena funkce senzoru v atmosféře bez kyslíku.

Dosažené vědecké cíle, které posunují úroveň poznání

V souladu s cíli práce 2 a 3 byly dosaženy nové poznatky o citlivých vrstvách tvořených polyaniliny s různou strukturou povrchu vzniklou při změnách polymerizačního prostředí. Vědecký přínos je ve srovnání reakcí polyanilinových vrstev vytvořených v různých polymerizačních prostředích na soubor nebezpečných a toxických plynů a par, dále charakterizace jejich voltampérových a teplotních charakteristik. Další přínos spočívá pak ve srovnání reakcí v kyslíkové atmosféře a v atmosféře dusíku, přičemž v obou atmosférách bylo dosaženo obdobných výsledků. Tyto cíle byly podpořeny vlastními publikacemi [94] ([P2]), [95] ([P4]), [96] ([P5]) a [97] ([P7]). Dosažené výsledky byly porovnány s výsledky uvedenými v literatuře. Porovnání formou tabulek je na str. 49, v kap. 3.3.

V souladu s cílem práce 1 byla vytvořena struktura multisenzorové matice a dosaženy nové poznatky o citlivých kompozitních vrstvách na bázi polyanilinu.

Vědecký přínos spočívá v návrhu levného řešení na flexibilním substrátu, který bude možné následně využít pro vytvoření takovéto struktury pomocí materiálového tisku.

Příprava a charakterizace citlivých kompozitních vrstev na bázi polyanilinu koresponduje s cíli 2 a 3. Vědecký přínos spočívá ve srovnání reakcí řady kompozitních vrstev v jedné senzorové matici na soubor nebezpečných a toxických plynů a par, dále pak v charakterizacích jejich voltampérových a teplotních charakteristik. Byly prokázány obdobné reakce jak v atmosféře dusíku, tak i v kyslíkové atmosféře. Tyto cíle byly podpořeny vlastními publikacemi [114] ([P1]), [124] ([P3]), a [116] ([P6]). Dosažené výsledky byly porovnány s výsledky uvedenými v literatuře. Porovnání formou tabulek je na str. 78, v kap. 4.4.

V práci, kde byly použity MEMS technologie pro výrobu multisenzorové matice, bylo dosaženo lepších výsledků ohledně spotřeby i citlivosti díky vysokým teplotám výhřevu. Nevýhodou proti mému řešení je použití relativně drahých technologií reaktivního iontového obrábění a plazmochemických depozicí.

Další práce budou směřovány k převedení realizace flexibilní senzorové matice na metodu použití pouze materiálového tisku a to jak pro elektrodový systém, vyhřívací element, senzory teploty, tak i pro tisk citlivých vrstev. K tomuto bude potřeba provést optimalizaci inkoustů pro tisk. Rovněž lze další práce směřovat ke zlepšení citlivostí, selektivit, reverzibilit a životnosti senzorových vrstev.

Literatura

- [1] HOSSEINI, Seyed Hossein, R. A. KHALKHALI a P. NOOR. Study of polyaniline conducting/electroactive polymer as sensor for some agricultural phosphorus pesticides. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. 2010, **141**(10), 1049–1053. ISSN 0026-9247. Dostupné z: doi:10.1007/s00706-010-0374-5
- [2] AKBAR, Sheikh, Prabir DUTTA a Chonghoon LEE. *High-temperature ceramic gas sensors: A review* [online]. 2006. ISBN 1744-7402. Dostupné z: doi:10.1111/j.1744-7402.2006.02084.x
- [3] TATARA, Tsuneo a Koichi TSUZAKI. An apnea monitor using a rapid-response hygrometer. *Journal of Clinical Monitoring* [online]. 1997, **13**(1), 5–9. ISSN 07481977. Dostupné z: doi:10.1023/A:1007380021895
- [4] MA, Yuhua, Shuangyu MA, Tieliu WANG a Weiling FANG. Air-flow sensor and humidity sensor application to neonatal infant respiration monitoring. „*Sensors and Actuators, A: Physical*“ [online]. 1995, **49**(1–2), 47–50. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/0924-4247(95)01014-R
- [5] SUN, Y.; ONG, K. Y. *Detection technologies for Chemical Warfare Agents and Toxic Vapors*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. ISBN 9780203485705 020348570X.
- [6] HUSÁK, Miroslav. *Mikrosenzory a mikroaktuátory*. Praha: Academia, 2008. ISBN 978-80-200-1478-8.
- [7] BANICA, Florinel Gabriel. *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications* [online]. 2012. ISBN 9780470710661. Dostupné z: doi:10.1002/9781118354162
- [8] JANATA, Jiří. *Principles of Chemical Sensors* [online]. 2nd ed. B.m.: Springer US, 2009. ISBN 9780387699301. Dostupné z: doi:10.1007/b136378
- [9] BAI, H a G SHI. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors* [online]. 2007, **7**, 267–307. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s7030267
- [10] PANDEY, Sadanand, Gopal K GOSWAMI a Karuna K NANDA. Nanocomposite based flexible ultrasensitive resistive gas sensor for chemical reactions studies. *Scientific reports* [online]. 2013, **3**, 2082. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep02082
- [11] SONG, Edward a Jin-Woo CHOI. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomaterials* [online]. 2013, **3**(3), 498–523. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano3030498
- [12] YUN, Jumi, Sonyeo JEON a Hyung-il KIM. Improvement of NO Gas Sensing Properties of Polyaniline / MWCNT Composite by Photocatalytic Effect of TiO₂. *Journal of Nanomaterials*. 2013, **2013**.
- [13] VRŇATA, M. *Chemorezistory pro detekci plynů: materiály a struktury citlivých vrstev, detekční mechanismy*. B.m., 2017. Profesorská přednáška, ČVUT v Praze.

- [14] VRŇATA, M., V. MYSLÍK, F. VYSLOUŽIL, M. JELÍNEK, J. LANČOK a J. ZEMEK. Response of tin acetylacetonate and tin dioxide-based gas sensors to hydrogen and alcohol vapours. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2000, **71**(1–2), 24–30. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(00)00589-X
- [15] INZELT, G. *Conducting polymers: a new era in electrochemistry* [online]. 2008. ISBN 9783540759294. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-75930-0
- [16] BARSAN, Nicolae a Udo WEIMAR. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics* [online]. 2001, **7**(3), 143–167. ISSN 13853449. Dostupné z: doi:10.1023/A:1014405811371
- [17] PROKEŠ, J., J. STEJSKAL a M. OMASTOVÁ. Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymer. *Chemické listy*. 2001, **95**, 484 – 492.
- [18] MOLAPO, Kerileng M., Peter M. NDANGILI, Rachel F. AJAYI, Gcineka MBAMBISA, Stephen M. MAILU, Njagi NJOMO, Milua MASIKINI, Priscilla BAKER a Emmanuel I. IWUOHA. *Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline* [online]. 2012. ISBN 9788246423227. Dostupné z: doi:10.1016/j.solidstatesciences.2013.01.005
- [19] KALAŠOVÁ, Alžběta a Anežka TOUŠKOVÁ. *Chémia a fyzikálna chémia pre elektrotechnikov*. 1. vydanie. Bratislava: Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatury, 1988.
- [20] BÄSSLER, Heinz a Anna KÖHLER. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Topics in current chemistry* [online]. 2011, **312**, 1–66. ISSN 1726670X. Dostupné z: doi:10.1007/128
- [21] NEŠPŮREK, Stanislav a Miloš MATYÁŠ. Elektroaktivní organické materiály. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* [online]. 2006, **51**(1), 31–50. Dostupné z: <http://dml.cz/dmlcz/141298>
- [22] STALLINGA, Peter. *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices* [online]. B.m.: Wiley; 1 edition (November 16, 2009), 2009. ISBN 9780470750162. Dostupné z: doi:10.1002/9780470750162
- [23] GARDNER, J. W., P. N. BARTLETT a K. F. E. PRATT. Modelling of gas-sensitive conducting polymer devices. *Circuits, Devices and Systems, IEE Proceedings -* [online]. 1995, **142**(5), 321–333. ISSN 13502409. Dostupné z: doi:10.1049/ip-cds:19952170
- [24] LIN, C. W., B. J. HWANG a C. R. LEE. Characteristics and sensing behavior of electrochemically codeposited polypyrrole-poly(vinyl alcohol) thin film exposed to ethanol vapors. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1999, **73**(11), 2079–2087. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990912)73:11<2079::AID-APP3>3.0.CO;2-1
- [25] BULÁNEK, Roman. *Povrchové jevy na pevných látkách*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-908-1.
- [26] TALWAR, Vivek, Onkar SINGH a Ravi Chand SINGH. ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2014, **191**, 276–282. ISSN 09254005. Dostupné

- z: doi:10.1016/j.snb.2013.09.106
- [27] ANDRE, Rafaela S., Flavio M. SHIMIZU, Celina M. MIYAZAKI, Antonio RIUL, Danilo MANZANI, Sidney J L RIBEIRO, Osvaldo N. OLIVEIRA, Luiz H C MATTOSO a Daniel S. CORREA. Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide and zinc oxide to detect ammonia. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2017, **238**, 795–801. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2016.07.099
- [28] KRUEFU, Viruntachar, Anurat WISITSORAAT, Adisorn TUANTRANONT a Sukon PHANICHPHANT. Gas sensing properties of conducting polymer / Au-loaded ZnO nanoparticle composite materials at room temperature. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2014, **9(1):467**, 1–12. Dostupné z: doi:10.1186/1556-276X-9-467
- [29] CAVALLO, Pablo, Diego F. ACEVEDO, M. Cecilia FUERTES, Galo J. A. A. SOLER-ILLIA a Cesar A. BARBERO. Understanding the sensing mechanism of polyaniline resistive sensors. Effect of humidity on sensing of organic volatiles. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2015, **210**, 574–580. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2015.01.029
- [30] YOON, Hyeonseok. Current Trends in Sensors Based on Conducting Polymer Nanomaterials. *Nanomaterials* [online]. 2013, **3(3)**, 524–549. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano3030524
- [31] NEMADE, Kailash R a Sandeep a WAGHULEY. Gas Sensing Mechanism of Metal Oxide Doped PANi Composites. *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2013, **3(5)**, 310–313.
- [32] DAN, Yaping, Stephane EVOY a a. T. Charlie JOHNSON. Chemical Gas Sensors Based On Nanowires. In: *Nanowire Research Progress* [online]. 2008, s. 33. ISBN 978-1-60456-406-8. Dostupné z: <http://arxiv.org/abs/0804.4828>
- [33] *Polovodičové materiály pro vodivostní senzory, přednášky VŠCHT* [online]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/10_materialy_pro_senzory.pdf
- [34] DING, Bin, Moran WANG, Jianyong YU a Gang SUN. Gas sensors based on electrospun nanofibers. *Sensors* [online]. 2009, **9(3)**, 1609–1624. ISSN 14248220. Dostupné z: doi:10.3390/s90301609
- [35] AFRIDI, M., A. HEFNER, D. BERNING, C. ELLENWOOD, A. VARMA, B. JACOB a S. SEMANCIK. MEMS-based embedded sensor virtual components for system-on-a-chip (SoC). In: *Solid-State Electronics* [online]. 2004, s. 1777–1781. ISBN 0-7803-8139-4. Dostupné z: doi:10.1016/j.sse.2004.05.012
- [36] DIMEO FRANK, Jr., Ing-Shin CHEN, Philip CHEN, Jeffrey NEUNER, Andreas ROERHL a James WELCH. MEMS-based hydrogen gas sensors. *Sens Actuators B* [online]. 2006, **117**, 10–16. Dostupné z: doi:DOI 10.1016/j.snb.2005.05.007
- [37] WISITSORAAT, A., A. TUANTRANONT a T. LOMAS. Design and simulation of electro-fabricated MEMS microhotplate for gas sensor applications. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2006, **34(1)**, 643–649. ISSN 17426596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/34/1/106

- [38] BARSAN, Nicolae, Udo WEIMAR a Theoretical CHEMISTRY. Fundamentals of Metal Oxide Gas Sensors. *MCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors* [online]. 2012, 618–621. Dostupné z: doi:10.5162/IMCS2012/7.3.3
- [39] JIMÉNEZ-CADENA, Giselle, Jordi RIU a F. Xavier RIUS. Gas sensors based on nanostructured materials. *The Analyst* [online]. 2007, **132**(11), 1083. ISSN 0003-2654. Dostupné z: doi:10.1039/b704562j
- [40] TIMMER, Björn, Wouter OLTHUIS a Albert VAN DEN BERG. *Ammonia sensors and their applications - A review* [online]. 2005. ISBN 0925-4005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2004.11.054
- [41] KANAN, Sofian, Oussama EL-KADRI, Imad ABU-YOUSEF a Marsha KANAN. Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection. *Sensors* [online]. 2009, **9**(10), 8158–8196. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s91008158
- [42] WANG, Yu Hsiang, Chia Yen LEE, Che Hsin LIN a Lung Ming FU. Enhanced sensing characteristics in MEMS-based formaldehyde gas sensors. In: *Microsystem Technologies* [online]. 2008, s. 995–1000. ISBN 0946-7076. Dostupné z: doi:10.1007/s00542-007-0460-8
- [43] NAGARAJU, S. C., Aashis .S ROY, J B Prasanna KUMAR, Koppalkar R ANILKUMAR a G RAMAGOPAL. Humidity Sensing Properties of Surface Modified Polyaniline Metal Oxide Composites. *Journal of Engineering*. 2014, **2014**, 1–8.
- [44] STEJSKAL, J. a R. G. GILBERT. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* [online]. 2002, **74**(5), 857867. ISSN 0033-4545. Dostupné z: doi:10.1351/pac200274050857
- [45] FRATODDI, Ilaria, Iole VENDITTI, Cesare CAMETTI a Maria Vittoria RUSSO. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2015, **220**, 534–548. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2015.05.107
- [46] NICOLAS-DEBARNOT, Dominique a Fabienne PONCIN-EPAILLARD. *Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors* [online]. 2003. ISBN 0003-2670. Dostupné z: doi:10.1016/S0003-2670(02)01229-1
- [47] FEAST, W. J., J. TSIBOUKLIS, K. L. POWWER, L. GROENENDAAL a E. W. MEIJER. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer* [online]. 1996, **37**(22), 5017–5047. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(96)00439-9
- [48] LV, Aifeng, Yong PAN a Lifeng CHI. Gas Sensors Based on Polymer Field-Effect Transistors. *Sensors* [online]. 2017, **17**(1), 213. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s17010213
- [49] COMINI, Elesabetta, Guido FAGLIA a Giorgio SBERVEGLIERI. *Solid State Gas Sensing* [online]. Boston, MA: Springer US, 2009. ISBN 978-0-387-09664-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-09665-0
- [50] PARK, Seon, Chul PARK a Hyeonseok YOON. Chemo-Electrical Gas Sensors

- Based on Conducting Polymer Hybrids. *Polymers* [online]. 2017, **9**(12), 155. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym9050155
- [51] TUDORACHE, F., N. REZLESCU, N. TUDORACHE, A. M. CATARGIU a M. GRIGORAS. Polyaniline and polythiophene-based gas sensors. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*. 2009, **3**(4), 379–382. ISSN 18426573.
- [52] XU, Jianhua, Yadong JIANG, Junsheng YU, Yajie YANG a Zhihua YING. High performance NH₃ gas sensor based on ordered conducting polymer ultrathin film. In: [online]. 2008, s. 69843R. Dostupné z: doi:10.1117/12.792245
- [53] PAWAR, S.G., M.A. CHOUGULE, S.L. PATIL, B.T. RAUT, P.R. GODSE, S. SEN a V.B. PATIL. Room temperature ammonia gas sensor based on polyaniline-TiO₂ nanocomposite. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2011, **11**(12), 3417–3423. ISSN 1530437X. Dostupné z: doi:10.1109/JSEN.2011.2160392
- [54] LIM, Jae-Hong, Nopparat PHIBOOLSIRICHIT, Syed MUBEEN, Marc a DESHUSSES, Ashok MULCHANDANI a Nosang V MYUNG. Electrical and gas sensing properties of polyaniline functionalized single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* [online]. 2010, **21**(7), 75502. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/21/7/075502
- [55] ABDULLA, Sukhanazerin, Thalakkotur Lazar MATHEW a Biji PULLITHADATHIL. Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2015, **221**, 1523–1534. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2015.08.002
- [56] GENG, Lina, Yingqiang ZHAO, Xueliang HUANG, Shurong WANG, Shoumin ZHANG a Shihua WU. Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2007, **120**(2), 568–572. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2006.03.009
- [57] LIM, Jae-Hong, Nopparat PHIBOOLSIRICHIT, Syed MUBEEN, A. DESHUSSES, MARC, Ashok MULCHANDANI a V. MYUNG, NOSANG. Electrical and gas sensing properties of polyaniline functionalized single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* [online]. 2010, **21**(7), 75502. ISSN 1361-6528. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/21/7/075502
- [58] SHUKLA, Saroj K., Sudheesh K. SHUKLA, Penny P. GOVENDER a Eric S. AGORKU. A resistive type humidity sensor based on crystalline tin oxide nanoparticles encapsulated in polyaniline matrix. *Microchimica Acta* [online]. 2016, **183**(2), 573–580. ISSN 14365073. Dostupné z: doi:10.1007/s00604-015-1678-2
- [59] DUONG, Ngoc Huyen, Trong Tung NGUYEN, Duc Thien NGUYEN a Hai Thanh LE. Effect of TiO₂ on the gas sensing features of TiO₂/PANI nanocomposites. *Sensors (Basel, Switzerland)* [online]. 2011, **11**(2), 1924–1931. ISSN 14248220. Dostupné z: doi:10.3390/s110201924
- [60] SADEK, A. Z., W. WLODARSKI, K. SHIN, R. B. KANER a K. KALANTAR-

- ZADEH. A Layered SAW Gas Sensor Based on a Polyaniline/In₂O₃ Nanofiber Composite. *Nanotechnology*. 2006, **17**, 4488–4492.
- [61] HUYEN, Duong Ngoc a Nguyen Duc CHIEN. Gas Sensing Characteristics of Polyaniline Single-Wall Carbon Nanotube Composites. *Journal of the Korean Physical Society* [online]. 2008, **52**(5), 1364–1367. ISSN 0374-4884. Dostupné z: doi:10.3938/jkps.52.1364
- [62] TAI-JIN KIM, SI-DONG KIM, NAM-KI MIN, James Jungho PAK, CHEOL-JIN LEE a SOO-WON KIM. NH₃ sensitive chemiresistor sensors using plasma functionalized multiwall carbon nanotubes/conducting polymer composites. In: *2008 IEEE Sensors* [online]. B.m.: IEEE, 2008, s. 208–211. ISBN 978-1-4244-2580-8. Dostupné z: doi:10.1109/ICSENS.2008.4716419
- [63] DESHPANDE, N. G., Y. G. GUDAGE, Ramphal SHARMA, J. C. VYAS, J. B. KIM a Y. P. LEE. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2009, **138**(1), 76–84. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2009.02.012
- [64] AZIM-ARAGHI, Mohammad E., Mohammad J. JAFARI, Samira BARHEMAT a Ebrahim KARIMI-KERDABADI. Gas Mixture Sensor Based on Polyaniline-Chloroaluminium Phthalocyanine Nanocomposite Thin Films. *Sensor Letters* [online]. 2011, **9**(4), 1349–1355. ISSN 1546-198X. Dostupné z: doi:10.1166/sl.2011.1682
- [65] GUO, Xian-zhi, Yan-fei KANG, Tai-li YANG a Shu-rong WANG. Low-temperature NO₂ sensors based on polythiophene/WO₃ organic-inorganic hybrids. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2012, **22**(2), 380–385. ISSN 10036326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(11)61187-4
- [66] SHARMA, Satish, Chetan NIRKHE, Sushama PETHKAR a Anjali A. ATHAWALE. Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2002, **85**(1–2), 131–136. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(02)00064-3
- [67] SEN, T., N. G. SHIMPI a S. MISHRA. Room temperature CO sensing by polyaniline/Co₃O₄ nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2016, **133**(42). ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.44115
- [68] WU, Zuquan, Xiangdong CHEN, Shibu ZHU, Zuowan ZHOU, Yao YAO, Wei QUAN a Bin LIU. Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2013, **178**, 485–493. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2013.01.014
- [69] WATCHARAPHALAKORN, S., L. RUANGCHUAY, D. CHOTPATTANANONT, A. SIRIVAT a J SCHWANK. Polyaniline/polyimide blends as gas sensors and electrical conductivity response to CO-N₂ mixtures. *Polymer International* [online]. 2005, **54**(8), 1126–1133. ISSN 0959-8103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.1815
- [70] TINGPING, Lei, Shi YUNBO, Lü WENLONG, Liu YANG, Tao WEI, Yuan

- PENGLIANG, Lin LIWEI, Sun DAOHENG a Wang LIQUAN. Chlorine gas sensors using hybrid organic semiconductors of PANI/ZnPcCl₁₆. *Journal of Semiconductors* [online]. 2010, **31**(8), 84010. ISSN 1674-4926. Dostupné z: doi:10.1088/1674-4926/31/8/084010
- [71] RAUT, B. T., P. R. GODSE, S. G. PAWAR, M. A. CHOUGULE, D. K. BANDGAR a V. B. PATIL. Novel method for fabrication of polyaniline-CdS sensor for H₂S gas detection. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation* [online]. 2012, **45**(1), 94–100. ISSN 02632241. Dostupné z: doi:10.1016/j.measurement.2011.09.015
- [72] DUPARE, D. B., P. GHOSCH, K. SATTA, A. S. ASWAR a M. D. SHIRSAT. Synthesis and Characterization of a Novel Ammonia Gas Sensor Based on PANI-PVA Blend Thin Films. *Sensors & Transducers Journal*. 2008, **93**(6), 103–113.
- [73] PRASAD, G. K., T. P. RADHAKRISHNAN, D. Sravan KUMAR a M. Ghanashyam KRISHNA. Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2005, **106**(2), 626–631. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2004.09.011
- [74] WAGHULEY, S. A. Tin Dioxide/Polypyrrole Multilayer Chemiresistor As A Hydrogen Sulfide Gas Sensor Sulfide SENSOR. *Journal of Electron Devices*. 2011, **10**, 433–437.
- [75] SHIRSAT, Mahendra D., Mangesh A. BANGAR, Marc A. DESHUSSES, Nosang V. MYUNG a Ashok MULCHANDANI. Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor. *Applied Physics Letters* [online]. 2009, **94**(8). ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3070237
- [76] FLUECKIGER, Jonas, Frank K. KO a Karen C. CHEUNG. *Microfabricated Formaldehyde gas sensors* [online]. 2009. ISBN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s91109196
- [77] JAFRI, Ijaz H, Frank Dimeo JR, Jeffrey NEUNER, Sue DIMASCIO, James MARCHETTI, Intellisense CORPORATION, Jonspin ROAD, Advanced Technology MATERIALS a Commerce DRIVE. Experimental investigation, modeling, and simulations for MEMS-based gas sensor used for monitoring process chambers in semiconductor manufacturing. *Proceedings of SPIE* [online]. 2001, **1**(978), 35–44. ISSN 0277786X. Dostupné z: doi:10.1117/12.425321
- [78] SEMANCIK, S., R. E. CAVICCHI, M. C. WHEELER, J. E. TIFFANY, G. E. POIRIER, R. M. WALTON, J. S. SUEHLE, B. PANCHAPAKESAN a D. L. DEVOE. Microhotplate platforms for chemical sensor research. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2001, **77**(1–2), 579–591. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(01)00695-5
- [79] IVANOV, P., E. LLOBET, A. VERGARA, M. STANKOVA, X. VILANOVA, J. HUBALEK, I. GRACIA, C. CANÉ a X. CORREIG. Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2005, s. 63–70. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2005.06.064

- [80] HUBÁLEK, Jaromír, Jana DRBOHLAVOVÁ, Jan PRÁŠEK, Petra BUŠINOVÁ a Mária BENDOVIÁ. *Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy*. Brno: VUT Brno, 2012.
- [81] RAMAN, Baranidharan, Douglas C. MEIER, Jon K. EVJU a Steve SEMANCIK. Designing and optimizing microsensor arrays for recognizing chemical hazards in complex environments. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2009, **137**(2), 617–629. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2008.11.053
- [82] REIMANN, Peter a Andreas SCHÜTZE. Sensor Arrays, Virtual Multisensors, Data Fusion, and Gas Sensor Data Evaluation. In: *Gas Sensing Fundamentals. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors (Methods and Applications)* [online]. B.m.: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-54518-4. Dostupné z: doi:10.1007/5346_2013_52
- [83] CROWLEY, Karl, Malcolm SMYTH, Anthony KILLARD a Aoife MORRIN. Printing polyaniline for sensor applications. *Chemical Papers* [online]. 2013, **67**(8), 771–780. ISSN 1336-9075. Dostupné z: doi:10.2478/s11696-012-0301-9
- [84] VENA, Arnaud, Lauri SYDÄNHEIMO, Manos M. TENTZERIS a Leena UKKONEN. A fully inkjet-printed wireless and chipless sensor for CO₂ and temperature detection. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2015, **15**(1), 89–99. ISSN 1530437X. Dostupné z: doi:10.1109/JSEN.2014.2336838
- [85] MOLINA-LOPEZ, F., D. BRIAND a N. F. DE ROOIJ. Decreasing the size of printed comb electrodes by the introduction of a dielectric interlayer for capacitive gas sensors on polymeric foil: Modeling and fabrication. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2013, **189**, 89–96. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2013.01.008
- [86] KANG, Hwiwon, Hyejin PARK, Yongsu PARK, Minhoon JUNG, Byung Chul KIM, Gordon WALLACE a Gyujin CHO. Fully roll-to-roll gravure printable wireless (13.56 MHz) sensor-signage tags for smart packaging. *Scientific reports* [online]. 2014, **4**, 5387. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep05387
- [87] NAHLIK, Josef, Jan VOVES, Alexandr LAPOSA a Jiri KROUTIL. The Study of Graphene Gas Sensor. *Key Engineering Materials* [online]. 2014, **605**, 495–498. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.605.495
- [88] TESLA BLATNÁ, a. s. *Kombinovaná senzorová platforma KBI2, katalogový list* [online]. 2018. Dostupné z: http://www.tesla-blatna.cz/_soubory/katalogovy_list_kbi2.pdf
- [89] INZELT, György. *Conducting polymers: a new era in electrochemistry* [online]. 2008. ISBN 9783540759294. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-75930-0
- [90] KIM, Yong Shin, Seung Chul HA, Haesik YANG a Youn Tae KIM. Gas sensor measurement system capable of sampling volatile organic compounds (VOCs) in wide concentration range. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2007, **122**(1), 211–218. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2006.05.023
- [91] SALTZMAN, B. E. Preparation of known concentrations of air contaminants. In: *The Industrial Environment - its Evaluation and Control*. B.m.: National Institute for Occupation Safety and Health, 1973, s. 123–137.

- [92] THOMSON, George Wm. The antoine equation for vapor-pressure data. *Chemical Reviews* [online]. 1946, **38**(1), 1–39. ISSN 15206890. Dostupné z: doi:10.1021/cr60119a001
- [93] Nařízení vlády č. 93/2012 o podmínkách ochrany zdraví při práci [online]. 2012. Dostupné z: aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=z&id=24089
- [94] KROUTIL, J., LAPOSA A., NAHLIK J., BOURA A. a HUSAK M.. Characterization of gas sensor with polyaniline film. In: *Conference Proceedings - 10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM 2014* [online]. 2014, s. 193–196. ISBN 9781479954742. Dostupné z: doi:10.1109/ASDAM.2014.6998678
- [95] KROUTIL, Jiri, Alexandr LAPOSA a Miroslav HUSÁK. Room temperature gas sensor with polymer film. In: *Proceedings of the International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies*. Nový Smokovec: University of Žilina, 2013, s. 250–253.
- [96] KROUTIL, Jiri a Alexandr LAPOSA. Gas sensor with polymer film. In: *POSTER 2013 - 17th International Student Conference on Electrical Engineering*. Prague: Czech Technical University, 2013, s. 1–4.
- [97] KROUTIL, Jiří, Alexandr LAPOSA a Miroslav HUSÁK. *Vodivostní senzor čpavku*. Funkční vzorek, 2012
- [98] CHABUKSWAR, V. V., Sushama PETHKAR a Anjali A. ATHAWALE. Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2001, **77**(3), 657–663. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(01)00780-8
- [99] CROWLEY, Karl, Aoife MORRIN, Aaron HERNANDEZ, Eimer O'MALLEY, Philip G. WHITTEN, Gordon G. WALLACE, Malcolm R. SMYTH a Anthony J. KILLARD. Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles. *Talanta* [online]. 2008, **77**(2), 710–717. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2008.07.022
- [100] RIZZO, G., A. ARENA, N. DONATO, M. LATINO, G. SAITTA, A. BONAVITA a G. NERI. Flexible, all-organic ammonia sensor based on dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline films. *Thin Solid Films* [online]. 2010, **518**(23), 7133–7137. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2010.07.016
- [101] WU, Shuizhu, Fang ZENG, Fengxian LI a Yinlan ZHU. Ammonia sensitivity of polyaniline films via emulsion polymerization. *European Polymer Journal* [online]. 2000, **36**(4), 679–683. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(99)00116-0
- [102] MATSUGUCHI, Masanobu a Takuya ASAH. Properties and stability of polyaniline nanofiber ammonia sensors fabricated by novel on-substrate method. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2011, **160**(1), 999–1004. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2011.09.017
- [103] KROUTIL, J., LAPOSA A., HUSÁK M. a NOVÁK J. *Měřicí aparatura pro testování senzorů plynu*. Funkční vzorek, 2011

- [104] *Katalogové listy firmy DuPont* [online]. 2018. Dostupné z: <http://www.dupont.com/>
- [105] *Katalogové listy firmy Susumu Co., Ltd.* [online]. 2018. Dostupné z: <https://www.susumu.co.jp>
- [106] *Katalogové listy firmy Heraeus Sensor Technology* [online]. 2018. Dostupné z: <https://www.heraeus.com/>
- [107] SALVATIERRA, Rodrigo V., Luciano G. MOURA, Marcela M. OLIVEIRA, Marcos A. PIMENTA a Aldo J G ZARBIN. Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2012, **43**(8), 1094–1100. ISSN 03770486. Dostupné z: doi:10.1002/jrs.3144
- [108] COLOMBAN, Ph., S. FOLCH a A. GRUGER. Vibrational study of short-range order and structure of polyaniline bases and salts. *Macromolecules* [online]. 1999, **32**(9), 3080–3092. ISSN 00249297. Dostupné z: doi:10.1021/ma981018l
- [109] FERRARI, A. C a J. ROBERTSON. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* [online]. 2000, **61**(20), 14095–14107. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.61.14095
- [110] TAN, PingHeng, Long AN, LuQi LIU, ZhiXin GUO, Richard CZERW, David L CARROLL, Pulickel M AJAYAN, Nai ZHANG a HongLi GUO. Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double-resonance process of Stokes and anti-Stokes Raman scatterings in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B* [online]. 2002, **66**, 245410. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.66.245410
- [111] CANCADO, L. G., M. A. PIMENTA, R. SAITO, A. JORIO, L. O. LADEIRA, A. GRUENEIS, A. G. SOUZA-FILHO, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS a M. S. DRESSELHAUS. Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* [online]. 2002, **66**(3), 354151–354155. ISSN 01631829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.66.035415
- [112] ZHENG, Lirong, Chongqi CHEN, Yuanhui ZHENG, Yingying ZHAN, Yanning CAO, Xingyi LIN, Qi ZHENG, Kemei WEI a Jiefang ZHU. Photocatalytic activity of ZnO/Sn_{1-x}Zn_xO_{2-x} nanocatalysts: A synergistic effect of doping and heterojunction. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2014, **148–149**, 44–50. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2013.10.042
- [113] A. SHARMA, M. TOMAR, V. GUPTA, A. BADOLA, N. Goswami. Polyaniline/SnO₂ Nanocomposite Sensor for NO₂ Gas Sensing at Low Operating Temperature. *Int. J. of Nanoscience*. 2015, **14**(4), 1550011.
- [114] KROUTIL, Jiri, Alexandr LAPOSA, Jan VOVES, Marina DAVYDOVA, Josef NAHLIK, Pavel KULHA a Miroslav HUSAK. Performance Evaluation of Low-Cost Flexible Gas Sensor Array with Nanocomposite Polyaniline Films. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2018, **18**(9), 3759–3766. ISSN 1530437X. Dostupné z: doi:10.1109/JSEN.2018.2811461
- [115] KROUTIL, Jiri, Pavel KULHA, Alexandr LAPOSA a Miroslav HUSÁK. Gas

- Sensor Array with Polymer Films. In: *Proceedings of the International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies*. Štrbské Pleso: University of Žilina, 2015, s. 281–284.
- [116] KULHA, Pavel a Jiří KROUTIL. *Miniaturní vícesenzorová matice s výhřevem pro detektor plynů*. Funkční vzorek, 2014
- [117] CHIOU, Jin-Chern a Chin-Cheng WU. A Wearable and Wireless Gas-Sensing System Using Flexible Polymer/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Films. *Polymers* [online]. 2017, **9**(12), 457. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym9090457
- [118] CLARAMUNT, S., O. MONEREO, M. BOIX, R. LEGHRIB, J.D. PRADES, A. CORNET, P. MERINO, C. MERINO a A. CIRERA. Flexible gas sensor array with an embedded heater based on metal decorated carbon nanofibres. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2013, **187**, 401–406. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2012.12.093
- [119] KIM, Yong Shin. Microheater-integrated single gas sensor array chip fabricated on flexible polyimide substrate. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2006, **114**(1), 410–417. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2005.06.016
- [120] WU, Chin-Cheng, Jin-Chern CHIOU, Yu-Ping WANG a Li-Chun WANG. Flexible polymer/multi-walled carbon nanotube composite sensor array equipped with microheater for gas sensing. In: *2016 International Conference on Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales (MARSS)* [online]. B.m.: IEEE, 2016, s. 1–4. ISBN 978-1-5090-1510-8. Dostupné z: doi:10.1109/MARSS.2016.7561709
- [121] JANG, Hani, Minki KIM a Yongjun KIM. Batch-processed semiconductor gas sensor array for the selective detection of NO_x in automotive exhaust gas. *Micro and Nano Systems Letters* [online]. 2016, **4**(1), 6. ISSN 2213-9621. Dostupné z: doi:10.1186/s40486-016-0031-9
- [122] ABDELHALIM, Ahmed, Maximilian WINKLER, Florin LOGHIN, Christopher ZEISER, Paolo LUGLI a Alaa ABDELLAH. Highly sensitive and selective carbon nanotube-based gas sensor arrays functionalized with different metallic nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **220**, 1288–1296. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2015.06.138
- [123] PRAJAPATI, Chandra Shekhar, Rohith SOMAN, S B RUDRASWAMY, Manjunatha NAYAK a Navakanta BHAT. Single Chip Gas Sensor Array for Air Quality Monitoring. *Journal of Microelectromechanical Systems* [online]. 2017, **26**(2), 433–439. ISSN 1057-7157. Dostupné z: doi:10.1109/JMEMS.2017.2657788
- [124] KROUTIL, J., KULHA P., LAPOSA A. a HUSÁK M. Gas Sensor Array with Composite Polymer Films. In: *Proceedings of the International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies*. 2015, s. 281–284. ISBN 978-80-554-1033-3.

Seznam vlastních publikací

Publikace vztahující se k tématu disertační práce

Publikace v impaktovaných časopisech:

- [P1] Kroutil, J.; Laposa, A.; Voves, J.; Davydova, M.; Náhlík, J.; Kulha, P.; Husák, M., Performance Evaluation of Low-Cost Flexible Gas Sensor Array with Nanocomposite Polyaniline Films, IEEE Sensors Journal. 2018, 18(9), 3759-3766. ISSN 1530-437X. (podíl 1. autora 55 %)

Další publikace excerpované WoS:

- [P2] Kroutil, J.; Laposa, A.; Náhlík, J.; Bouřa, A.; Husák, M., Characterization of Gas Sensor with Polyaniline Film, In: 10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM 2014 Conference Proceedings. Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 2014. pp. 193-196. ISBN 978-1-4799-5474-2.

Publikace ostatní:

- [P3] Kroutil, J.; Kulha, P.; Laposa, A.; Husák, M., Gas Sensor Array with Composite Polymer Films, In: Proceedings of the International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Žilina: University of Žilina, 2015. pp. 281-284. ISBN 978-80-554-1033-3.
- [P4] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Room temperature gas sensor with polymer film, In: Proceedings of the International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Žilina: University of Žilina, 2013. pp. 250-253. ISBN 978-80-554-0689-3.
- [P5] Kroutil, J.; Laposa, A., Gas sensor with polymer film, In: POSTER 2013 - 17th International Student Conference on Electrical Engineering. Prague: Czech Technical University, 2013. pp. 1-4. ISBN 978-80-01-05242-6.
- [P6] Kulha, P.; Kroutil, J., Miniaturní vícesenzorová matice s výhřevem pro detektor plynů, Funkční vzorek. 2014.
- [P7] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Vodivostní senzor čpavku, Funkční vzorek. 2012.
- [P8] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M.; Novák, J., Měřicí aparatura pro testování senzorů plynu, Funkční vzorek. 2011.

Publikace nevztahující se k tématu disertační práce

Publikace v impaktovaných časopisech:

- [P9] Davydova, M.; Laposa, A.; Šmarhák, J.; Kromka, A.; Neykova, N.; Náhlík, J.; Kroutil, J.; Drahekoupil, J. et al., Gas-sensing behaviour of ZnO/diamond nanostructures, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2018, 9 22-29. ISSN 2190-4286.
- [P10] Kulha, P.; Kroutil, J.; Laposa, A.; Procházka, V.; Husák, M., Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor with Ink-Jet Printed Nanodiamond Sensitive Layer, *Journal of Electrical Engineering*. 2016, 67(1), 61-64. ISSN 1335-3632.
- [P11] Varga, M.; Laposa, A.; Kulha, P.; Kroutil, J.; Husák, M.; Kromka, A., Quartz crystal microbalance gas sensor with nanocrystalline diamond sensitive layer, *Physica status solidi (b)*. 2015, 252(11), 2591-2597. ISSN 0370-1972.

Další publikace excerptované WoS:

- [P12] Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J., Gas Analyzer for Quick Indicative Measurements, In: *ASDAM 2016 Conference Proceedings - The 11th International Conference on Advanced Semiconductor and Microsystems*. Bratislava: Slovenská akademie věd, 2016. pp. 113-116. Proceedings. ISSN 2475-2916. ISBN 978-1-5090-3083-5.
- [P13] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M.; Sio, R., Acoustic Method for Respiratory Monitoring, In: *ASDAM 2016 Conference Proceedings - The 11th International Conference on Advanced Semiconductor and Microsystems*. Bratislava: Slovenská akademie věd, 2016. pp. 117-120. Proceedings. ISSN 2475-2916. ISBN 978-1-5090-3083-5.
- [P14] Bouřa, A.; Kroutil, J., Precise beat frequency evaluation circuit for multi-oscillators QCM gas detectors, In: *10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM 2014 Conference Proceedings*. Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 2014. pp. 217-220. ISBN 978-1-4799-5474-2.
- [P15] Náhlík, J.; Voves, J.; Laposa, A.; Kroutil, J., The Study of Graphene Gas Sensor, In: *IC-MAST - 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers*. Zürich: Transtech Publications, 2014. pp. 495-498. Key Engineering Materials. ISSN 1013-9826. ISBN 9783038350514.
- [P16] Varga, M.; Laposa, A.; Kulha, P.; Davydova, M.; Kroutil, J.; Husák, M.; Kromka, A., Fabrication of diamond based quartz crystal microbalance gas sensor, In: *IC-MAST - 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers*. Zürich: Transtech Publications, 2014. pp. 589-592. Key Engineering Materials. ISSN 1013-9826. ISBN 9783038350514.
- [P17] Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Vrba, R., Modeling and simulation of surface acoustic wave chemical sensors, In: *Technical Proceedings of the 2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2012*. Washington: National Institute of Standards and Technology, 2012. pp. 609-612. ISBN 978-1-4665-6275-2.

- [P18] Laposa, A.; Husák, M.; Kroutil, J.; Vrba, R., Gas sensor with SAW structures, In: Technical Proceedings of the 2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2012. Washington: National Institute of Standards and Technology, 2012. pp. 574-577. ISBN 978-1-4665-6275-2.
- [P19] Kroutil, J.; Husák, M., Detection of Breathing, In: ASDAM 2008 Conference Proceedings. Bratislava: Slovak University of Technology, 2008. pp. 167-170. ISBN 978-1-4244-2325-5.

Publikace ostatní:

- [P20] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Spectrometer for Toxic Gases Detection with Pyroelectric Multispectral Detector, In: IMAPS Flash Conference. Brno: NOV PRESS, 2015. pp. 1-4. ISBN 978-80-214-5270-1.
- [P21] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Spectrometer for Toxic Gases Detection with MEMS Detector, In: 2nd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Žilina: University of Žilina, 2014. pp. 263-266. ISBN 978-80-554-0881-1.
- [P22] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Monitoring of breathing by bioacoustic method, In: The Fifth Biomedical Engineering Conference of Young Biomedical Engineers and Researchers YBERC 2012. Praha: FEL ČVUT, 2012. pp. 1-4.
- [P23] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Monitoring of breathing by bioacoustic method, *Lékař a technika*. 2012, 42(2), 19-22. ISSN 0301-5491.
- [P24] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Biomedical sensors for monitoring of breathing, In: Proceedings of Electronic Devices and Systems EDS 2012. Brno: VUT v Brně, FEKT, 2012. pp. 233-238. ISBN 978-80-214-4539-0.
- [P25] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Monitoring of Respiration by Bioacoustic Method, *International Journal on Recent Trends in Engineering & Technology [IJRTET]*. 2011, 6(1), 128-130. ISSN 2158-5563.
- [P26] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Respiration Monitoring during Sleeping, In: In ACM Digital Library: Proceedings of 4th International Symposium on Applied Sciences in Biomedical and Communication Technologies. New York: ACM, 2011. pp. 1-6. ISBN 978-1-4503-0913-4.
- [P27] Kroutil, J.; Husák, M.; Laposa, A., Monitorování dýchání, *Slaboproudý obzor*. 2011, 67(1), 19-25. ISSN 0037-668X.
- [P28] Kroutil, J., Monitoring of Respiration, In: Poster 2008. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, 2008.
- [P29] Suchánek, P.; Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J., MEMS Based Humidity Sensors, In: Technical Proceedings of the Nanotech 2007. Boston: Nano Science and Technology Institute, 2007. pp. 126-130. ISBN 1-4200-6349-9.
- [P30] Kroutil, J.; Husák, M., Smart Sensors for Biomedical Application, In: Electronic Devices and Systems - IMAPS CS International Conference 2007. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007. pp. 168-172. ISBN 978-80-214-3470-7.
- [P31] Kroutil, J., Electronic Protection of a House Based on GSM, In: Poster 2007. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, 2007.

- [P32] Frýd, K.; Husák, M.; Kroutil, J., Monitorování Kardio-Respiračních Funkcí, In: Výzkum, vývoj a optimalizace měřicích systémů a vyhodnocování nejistot měření při jejich použití v praxi. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2007. pp. 4.
- [P33] Kroutil, J.; Husák, M., A Bioacoustic Method for Monitoring of Breathing, In: Moderní metody řešení, návrhu a aplikace elektronických obvodů. Brno: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. pp. 66-70. ISBN 978-80-214-3535-3.
- [P34] Kroutil, J.; Husák, M., Intelligent Security System with GSM Using, In: Electronic Devices and Systems - IMAPS CS International Conference 2006. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. pp. 25-29. ISBN 80-214-3246-2.
- [P35] Laposa, A.; Husák, M.; Kroutil, J.; Suchánek, P., Concept of Surface Acoustic Wave Chemical Sensors, In: Moderní metody řešení, návrhu a aplikace elektronických obvodů. Brno: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. pp. 52-59. ISBN 80-214-3328-0.
- [P36] Kroutil, J.; Husák, M.; Laposa, A.; Suchánek, P., Polymeric Piezoelectric Materials in Sensors, In: Moderní metody řešení, návrhu a aplikace elektronických obvodů. Brno: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. pp. 60-65. ISBN 80-214-3328-0.
- [P37] Kroutil, J.; Husák, M.; Suchánek, P.; Laposa, A., Piezoelektrické polymerní materiály pro inteligentní senzory, In: 19th International uorkshop 2006 sborník. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. pp. 66-69. ISBN 80-214-3343-4.
- [P38] Suchánek, P.; Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J., MEMS based humidity sensors, In: Moderní metody řešení, návrhu a aplikace elektronických obvodů. Brno: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. pp. 46-52. ISBN 80-214-3328-0.
- [P39] Suchánek, P.; Husák, M.; Třebický, T.; Kroutil, J.; Vítek, T., Polymerní součástky, In: Modern Methods of Solutions, Designs and Applications of Electronic Devices. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. pp. 128-137. ISBN 80-214-3089-3.
- [P40] Suchánek, P.; Husák, M.; Třebický, T.; Laposa, A.; Kroutil, J., Materiály používané v polymerní elektronice, In: Modern Methods of Solutions, Designs and Applications of Electronic Devices. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. pp. 121-128. ISBN 80-214-3089-3.
- [P41] Suchánek, P.; Husák, M.; Vítek, T.; Kroutil, J., Aplikace v polymerní elektronice, In: Modern Methods of Solutions, Designs and Applications of Electronic Devices. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. pp. 113-121. ISBN 80-214-3089-3.
- [P42] Kroutil, J.; Husák, M.; Suchánek, P.; Laposa, A., Piezorezistivní senzory tlaku ve strukturách MEMS, In: Modern Methods of Solutions, Designs and Applications of Electronic Devices. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. pp. 85-90. ISBN 80-214-3089-3.
- [P43] Bouřa, A.; Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Suchánek, P.; Teplý, T.; Vítek, T., Optimalizace účinnosti výkonového stupně RF zesilovače ve třídě A, In: Modern Methods of Solutions, Designs and Applications of Electronic Devices. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. pp.

- [P44] Kroutil, J.; Kulha, P.; Laposa, A.; Husák, M., Přepínač pro testování senzorových polí, Funkční vzorek. 2015.
- [P45] Husák, M.; Bouřa, A.; Jakovenko, J.; Janíček, V.; Kroutil, J.; Kulha, P.; Novák, J.; Teplý, T. et al., Miniaturní inteligentní analyzační systém pro měření koncentrace plynů a škodlivých látek, Funkční vzorek. 2015.
- [P46] Teplý, T.; Kroutil, J.; Vítek, T.; Husák, M., Inteligentní řídicí elektronika analyzátoru plynů, Funkční vzorek. 2014.
- [P47] Kroutil, J.; Teplý, T.; Laposa, A.; Husák, M., Jednotka pro detekci plynných látek s termoelektrickým detektorem, Funkční vzorek. 2014.
- [P48] Laposa, A.; Kroutil, J.; Náhlík, J.; Husák, M., Analyzátor koncentrace oxidu uhličitého, vlhkosti a teploty, Funkční vzorek. 2014.
- [P49] Kroutil, J.; Laposa, A.; Náhlík, J.; Husák, M., Jednotka pro monitorování kvality vzduchu a vlhkosti, Funkční vzorek. 2014.
- [P50] Kroutil, J.; Laposa, A.; Teplý, T.; Husák, M., Spektrometrický modul s pyroelektrickým detektorem, Funkční vzorek. 2014.
- [P51] Náhlík, J.; Voves, J.; Laposa, A.; Kroutil, J., Rezonanční krystalový senzor vlhkosti s grafénovou vrstvou, Funkční vzorek. 2013.
- [P52] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Spektrometrický detektor plynů, Funkční vzorek. 2013.
- [P53] Kroutil, J.; Laposa, A.; Novák, J.; Husák, M., Řadič směru průtoku agresivních plynů, Funkční vzorek. 2013.
- [P54] Teplý, T.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Jednotka pro zobrazení a monitorování senzorových dat, Funkční vzorek. 2012.
- [P55] Kulha, P.; Laposa, A.; Bouřa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Rezonanční krystalový senzor plynu s uhlíkovými vrstvami, Funkční vzorek. 2012.
- [P56] Kroutil, J.; Laposa, A.; Novák, J.; Husák, M., Regulátor výhřevu s vyhodnocovacím SW pro vodivostní senzorovou platformu, Funkční vzorek. 2012.
- [P57] Bouřa, A.; Kulha, P.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Vyhodnocovací jednotka pro sadu QCM senzorů plynů, Funkční vzorek. 2012.
- [P58] Bouřa, A.; Kulha, P.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Vyhodnocovací jednotka QCM senzoru plynu pro nerezovou komoru, Funkční vzorek. 2012.
- [P59] Laposa, A.; Kroutil, J.; Kulha, P.; Bouřa, A.; Husák, M., Komora s oscilátorem pro testování rezonančních senzorů plynů, Funkční vzorek. 2012.
- [P60] Laposa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Měřicí modul pro charakterizaci SAW senzorů, Funkční vzorek. 2011.
- [P61] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Monitor dýchání, Funkční vzorek. 2011.
- [P62] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Senzorový modul pro analýzu plynů, Funkční vzorek. 2011.
- [P63] Husák, M.; Jakovenko, J.; Bouřa, A.; Kulha, P.; Kroutil, J.; Teplý, T.; Vítek, T.; Novák, J. et al., Závěrečná zpráva projektu MAK (Miniaturní inteligentní analyzační systém koncentrací plynů a škodlivých látek, zejména toxických), 2015. Výzkumná zpráva 2015.

- [P64] Kroutil, J.; Bouřa, A.; Husák, M.; Kulha, P., Vědecko-výzkumná zpráva o řešení multisenzorové selektivní matice 02/2014, Praha: Czech Technical University in Prague, 2014. 02/2014.
- [P65] Kroutil, J.; Bouřa, A.; Husák, M.; Kulha, P., Vědecko-výzkumná zpráva o řešení multisenzorové selektivní matice 01/2014, Praha: Czech Technical University in Prague, 2014. 01/2014.
- [P66] Kroutil, J., Vědecko-výzkumná zpráva o řešení multisenzorové selektivní matice 02/2013, 2013.
- [P67] Kroutil, J., Vědecko-výzkumná zpráva o řešení multisenzorové selektivní matice 01/2013, 2013. 01/2013.
- [P68] Laposa, A.; Laposa, I.; Kroutil, J.; Husák, M., I/P Converter - Additional Details, Richardson: Texas Institute of Science, Výzkumná zpráva, 2008. 067-016-002.
- [P69] Laposa, A.; Laposa, I.; Kroutil, J.; Husák, M., I/P Converter, Richardson: Texas Institute of Science, Výzkumná zpráva, 2008. 067-016-002.