

PŘÍPRAVA CHEMIREZISTIVNÍCH PLYNOVÝCH SENZORŮ S DETEKČNÍ VRSTVOU NA BÁZI NANOSTRUKTUROVANÝCH OXIDŮ KOVŮ

PREPARATION CHEMIREZISTIVE ROOM TEMPERATURE GAS SENSORS BASED ON NANOSTRUCTURED METAL OXIDES

Vladimír Obšel^{a,b}, Pavel Otřísal^b, Klára Kalinová^c, Martin Vršata^d^a DEZA - Detekce a záchyt škodlivin, Hochmanova 1, 62800 Brno, Česká republika^b Fakulta tělesné kultury, Univerzita Palackého v Olomouci, třída Míru 117 771 11 Olomouc, ČR^c Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Technická univerzita v Liberci, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec, Česká republika^d Vysoká škola chemicko-technologická Fakulta chemické technologie Technická 5 166 28 Praha 6

*Korespondující autor. e-mail: vobsel@seznam.cz tel.: +420 603 209 001

Abstrakt

Byly připraveny chemirezistivní plynové senzory s vodivostní detekcí a různou velikostí a uspořádáním IDE planární hřebíkové platformy s hybridní nebo různě strukturovanou detekční vrstvou na bázi oxidů kovů. Byl ověřován vliv velikosti použité IDE platformy a strukturování detekční vrstvy na citlivost a reverzibilitu senzoru. Byla zjišťována odezva připravených senzorů pro různé koncentrace vybraných toxických plynů a par v závislosti na podmínkách měření. Pro sledování změny vodivosti senzorů bylo použito zařízení KONDUKTOTEST vlastní konstrukce. Cílem tohoto výzkumu bylo zlepšit vlastnosti stávajícího plynového senzoru pro detekci H₂S s použitím hybridní (nanostrukturované) vrstvy na bázi oxidů kovů a následně tyto poznatky využít i k detekci jiných toxických plynů a par. K tomuto účelu byly připraveny další typy IDE platforem, na které byla detekční vrstva aplikována.

Klíčová slova: plynový senzor, oxidy kovů, detekční vrstva, hřebíková platforma, nanostruktura

Abstract

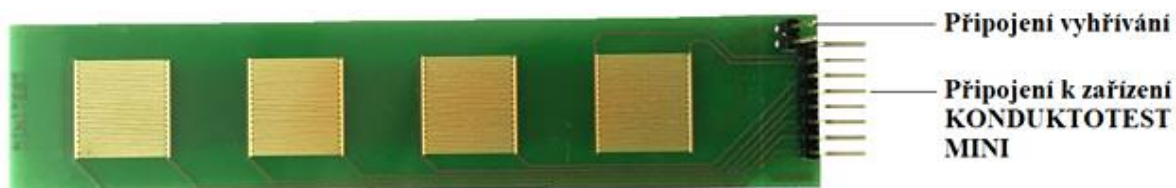
Chemiresistive gas sensors with conductivity detection and different sizes and arrangements of IDE planar comb platforms with hybrid or differently structured metal oxide-based detection layers were prepared. The effect of the size of the IDE platform used and the structuring of the detection layer on the sensitivity and reversibility of the sensor was verified. The response of the prepared sensors was investigated for different concentrations of selected toxic gases and vapours depending on the measurement conditions. The KONDUKTOTEST device of our own design was used to monitor the change in conductivity of the sensors. The aim of this research was to improve the properties of an existing gas sensor for H₂S detection using a hybrid (nanostructured) metal oxide-based layer and subsequently apply these findings to the detection of other toxic gases and vapours. For this purpose, other types of IDE platforms were prepared on which the detection layer was applied.

Key words: gas sensor, metal oxides, detection layer, comb platform, nanostructure

1. PŘEHLED DOSAVADNÍCH POZNATKŮ

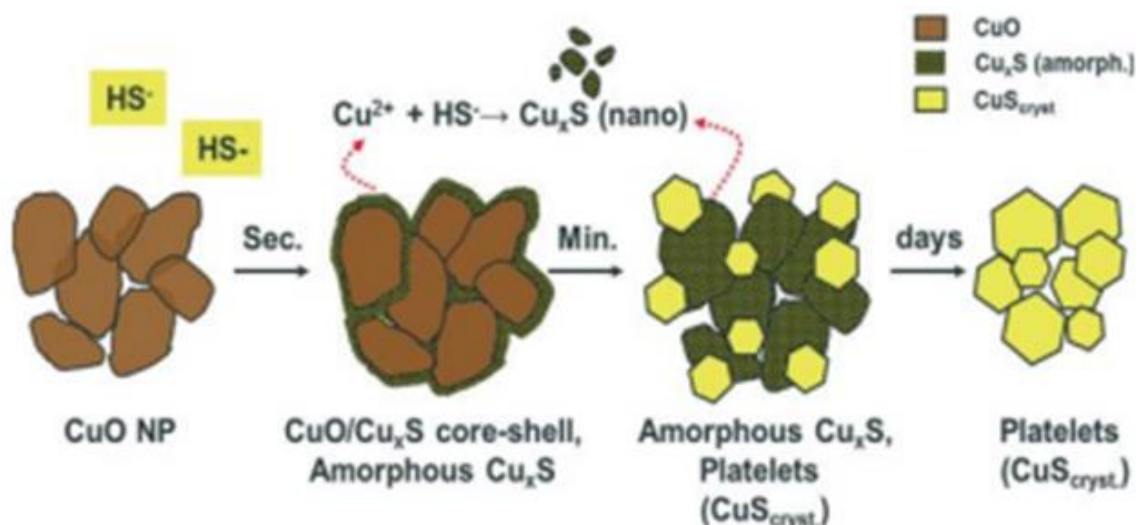
V článku, který byl uveřejněn ve Sborníku konference CBRN PROTECT 2019, jsme se zabývali využitím vodivostního IDT senzoru s detekční vrstvou na bázi CuO [1] určeného k detekci nízkých koncentrací sulfanu při jeho permeaci adsorpční vrstvou kostolomických filtrů (obrázek 1).

Obrázek 1: Základní platforma se čtyřmi IDT elektrodami (Cu/Ni/Au) bez detekční vrstvy zhotovená technikou plošných spojů pro sledování koncentrace H_2S v zařízení KONDUKTOTEST-MINI



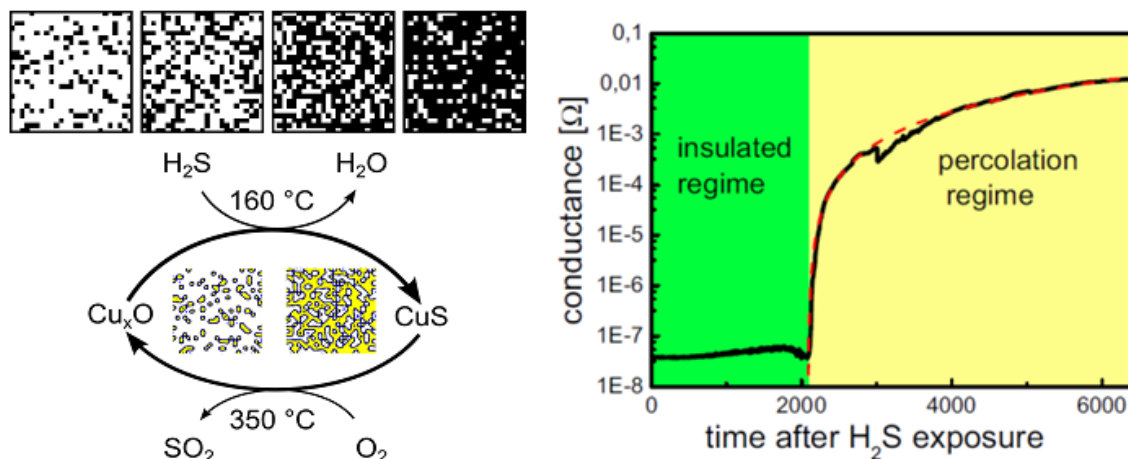
Princip detekce sulfanu je založen na kvantitativní přeměně nevodivého CuO působením plynného sulfanu na vysoce vodivý CuS (obrázek 2).

Obrázek 2: Předpokládaný mechanismus sulfidace CuO



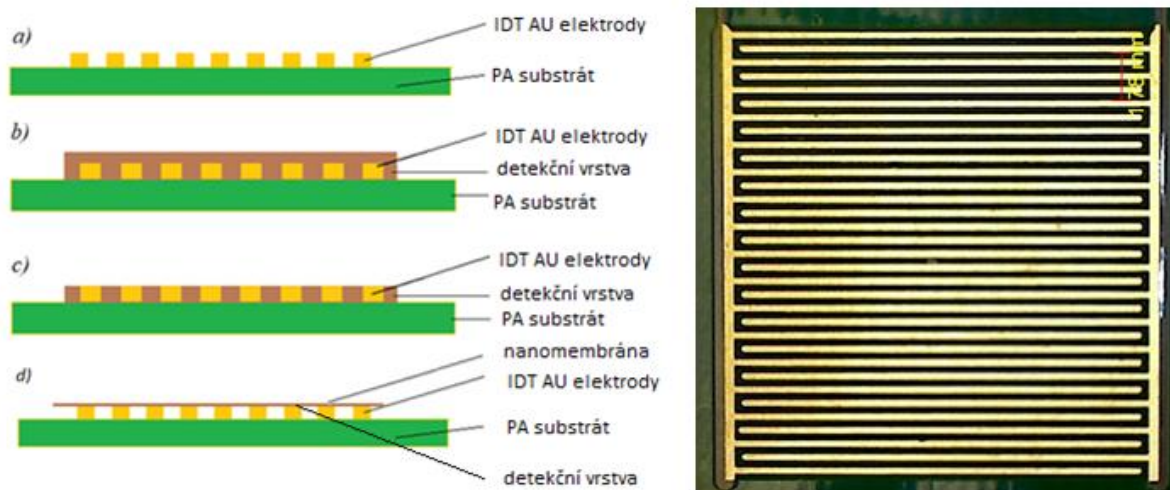
Pro potlačení perkolačního efektu (obrázek 3) byla detekční vrstva aplikována pouze do mezer mezi hřebínky použité platformy s interdigitálními elektrodami (obrázek 4). Pro lepší fixaci detekční vrstvy byl do nanášecí směsi s CuO přidáván polyethylenglykol (PEG) nebo polyvinylalkohol (PVA).

Obrázek 3: Schéma perkolačního mechanismu reakce CuO filmu s H₂S vedoucí ke vzniku vodivého sulfidu mědi (žlutá barva) a typický průběh změny vodivosti CuO senzoru při expozici plynným H₂S



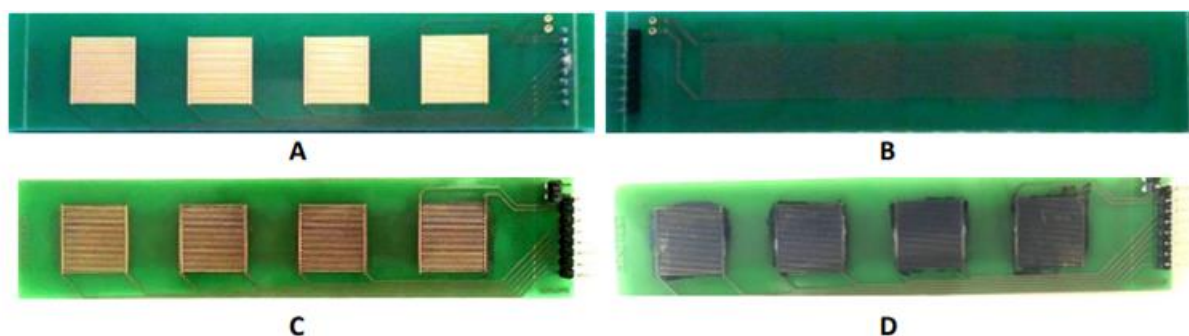
Obrázek 4: Způsoby aplikace detekční vrstvy na interdigitální elektrody senzoru

(a) reliéf pozlacených IDT elektrod na PA substrátu, (b) obvyklý způsob aplikace detekční vrstvy na bázi CuO nebo CuCl₂, (c) nový způsob aplikace detekční vrstvy, (d) způsob detekce H₂S s využitím upravené nanomembrány povrstvené fungující jako detekční vrstva CuCl₂



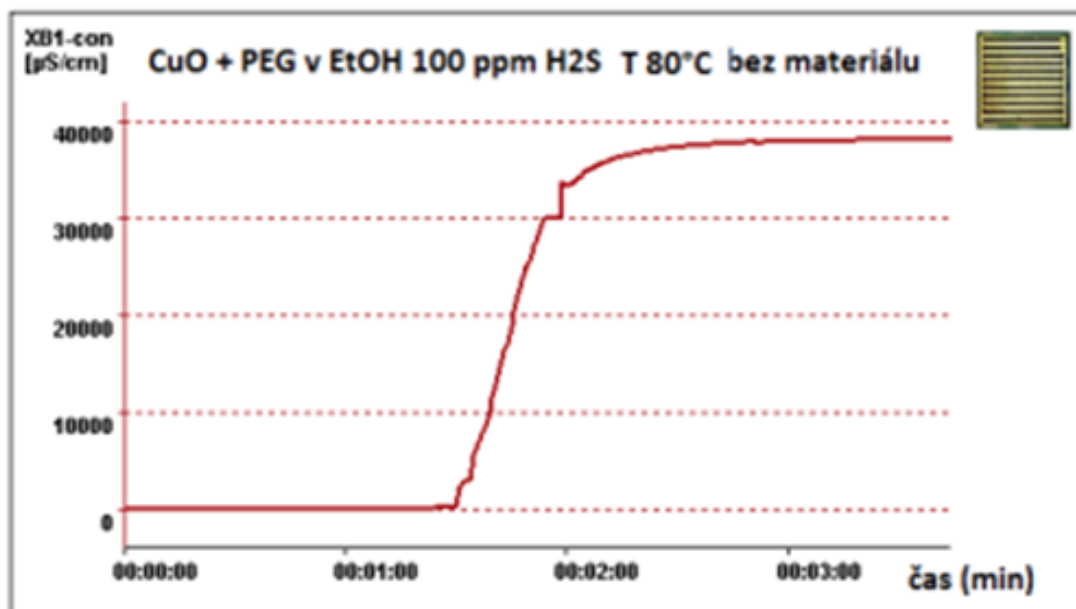
Použitý senzor byl vlastní konstrukce s integrovaným ohřevem detekční vrstvy na 80–100 °C (obrázek 5).

Obrázek 5: Líc a rub senzoru bez detekční vrstvy (A, B) a vzhled detekční vrstvy před (C) a po expozici H_2S (D)



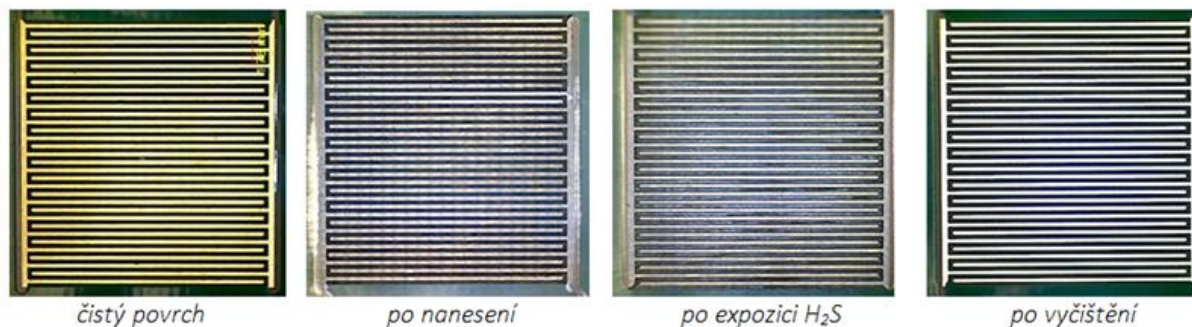
Při použití detekční vrstvy s jinými aktivními složkami lze tento typ senzoru s výhodou využít i pro detekci a stanovení jiných toxických plynů a par. Při ověřování funkce senzoru bylo zjištěno, že vzhledem k vysoké změně vodivosti lze jeho pomocí detekovat přítomnost sulfanu v ovzduší nejen spolehlivě, ale vzhledem k výraznému potlačení perkoláčního efektu i poměrně rychle (obrázek 6).

Obrázek 6: Odezva IDE vodivostního senzoru s CuO/PEG detekční vrstvou při expozici 100 ppm H_2S při teplotě 80 °C (perkolace cca 1 min)



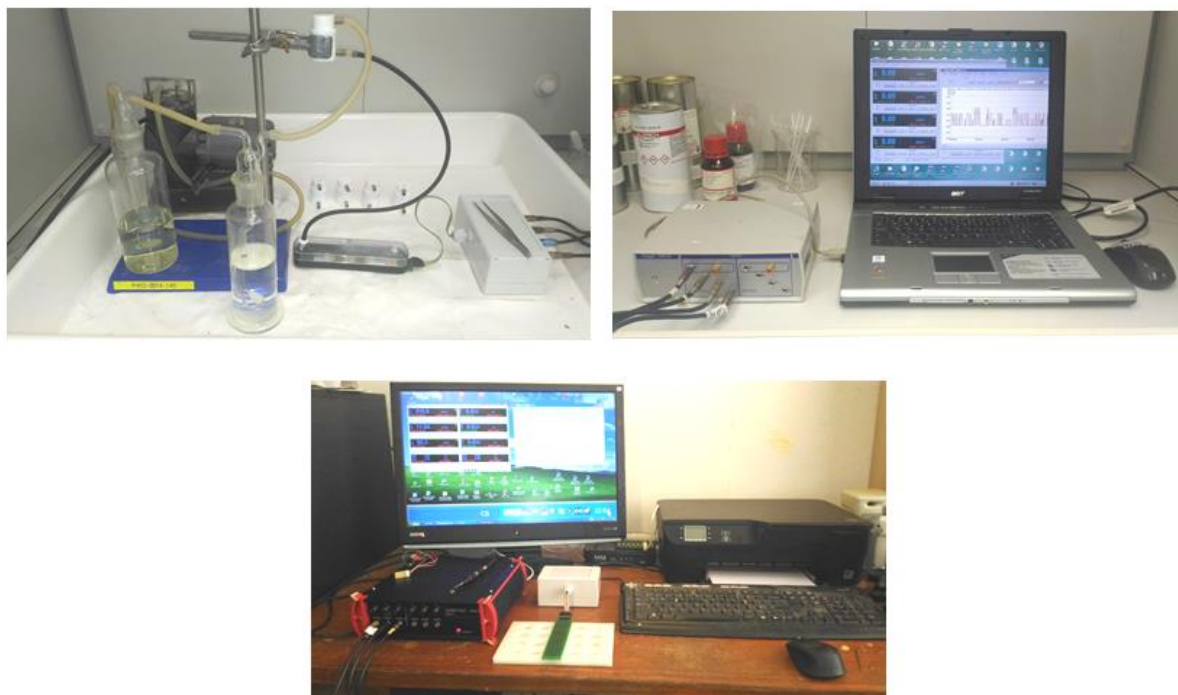
Jistou nevýhodou tohoto řešení však byl a skutečnost, že senzor nedosahoval původně požadované citlivosti detekce 5 ppm a že se detekční vrstva senzoru nechovala reverzibilně, takže ji bylo zapotřebí po každém měření mechanicky regenerovat (obrázek 7).

Obrázek 7: Charakteristické změny na povrchu pozlacených IDT elektrod s nanesenou detekční vrstvou CuO+PEG v různých fázích detekce



Řešení tohoto problému je předmětem dalšího výzkumu zaměřeného nejen na úpravu stávajícího senzoru, ale i na možnost využití i jiných konstrukčních typů vodivostních senzorů, které se nám podařilo zajistit a po nanesení nově vyvíjených detekčních vrstev využít k detekci a monitorování i jiných toxických plynů a par. Pro měření změn vodivosti připravených vzorků IDT senzorů bylo opět využito zařízení KONDUKTOTEST a KONDUKTOTEST-MINI, které jsme vyvinuli již dříve ve spolupráci se společností GRYF HB (obrázek 8). Výsledkem tohoto studia by měl být vícefunkční plynový senzor, který bude umožňovat změnu detekční vrstvy a rychlou a citlivou detekci řady toxických plynů a par včetně digitálního záznamu generovaných dat při sledování jejich permeace bariérovými materiály.

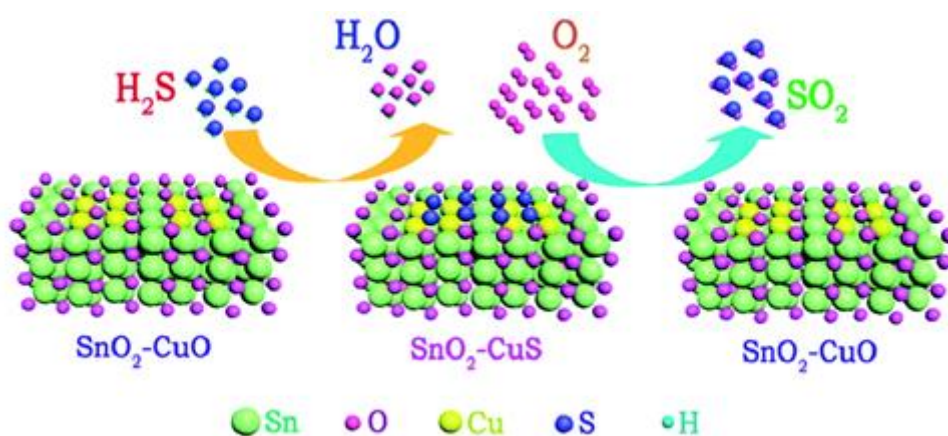
Obrázek 8: Zařízení KONDUKTOTEST-MINI pro měření odezvy vodivostních senzorů při statické a dynamické permeaci H₂S i jiných toxických plynů a par porézními bariérovými materiály



2. TEORETICKÁ ČÁST

Na základě dostupných poznatků z literatury je evidentní, že rychlost a citlivost detekce planárního vodivostního senzoru je možné ovlivňovat buď miniaturizací použité platformy, nanostrukturováním detekční vrstvy nebo změnou její tloušťky. Reverzibilita s přijatelnou dobou zotavení senzoru, bez nutnosti jeho zahřátí na vysokou teplotu (cca 400 °C), je možné dosáhnout i přidáním některých polovodivých oxidů kovů, například SnO₂, ZnO, Fe₂O₃, WO₃, CdO, AgO, CeO₂, In₂O₃, nebo použitím hybridní detekční vrstvy na bázi vodivých polymerů dopovaných oxidy nebo solemi kovů, obvykle v kombinaci s kyselými nebo zásaditými dopanty. Příklad průběhu reverzibilní reakce CuO za přítomnosti SnO₂ je znázorněn na obrázku 9. Obdobným způsobem se chovají i jiné polovodivé oxidy kovů.

Obrázek 9: Reakce CuO s H₂S a zpětná regenerace vzdušným kyslíkem za přítomnosti SnO₂

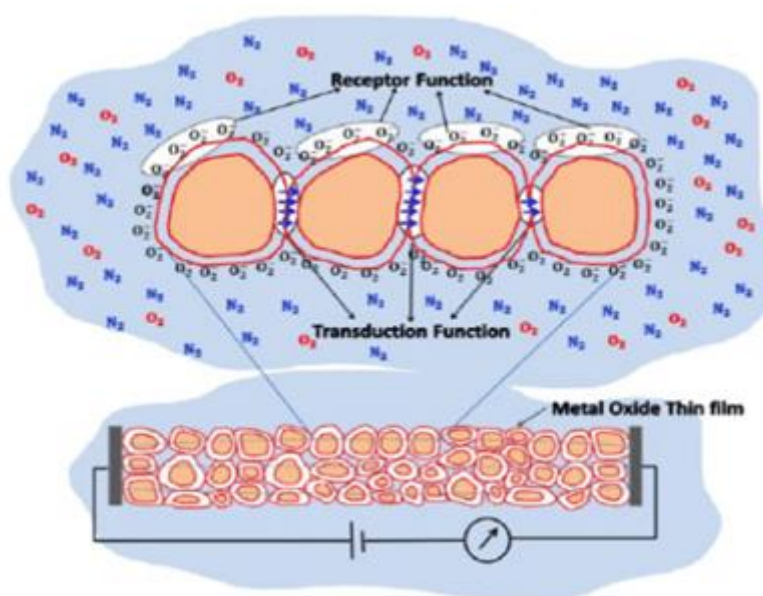


Vedle dlouholetého výzkumu a vývoje rezonantních (QCM) senzorů s polymerní detekční vrstvou a řady zařízení využívaných ke studiu permeace toxických plynů a par při průniku toxických plynů a par bariérovými materiály, jsme se rovněž zabývali i výzkumem chemirezistivních hřebínkových senzorů s detekční vrstvou z oxidů kovů nebo vodivých polymerů, aplikovanou na platformy s integrovanými elektrodami využívaných k obdobným účelům. U prvního typu senzorů jsme pro záznam frekvenčních dat používali vlastní, pro tento účel vyvinuté zařízení SORPTEST a BARIERTEST s originálním programovým vybavením. U druhého typu vodivostních senzorů používáme k záznamu generovaných dat zařízení KONDUKTOTEST, též vlastní konstrukce s obdobným programovým vybavením. K dispozici je též zařízení KOMBITEST, které umožňuje vyhodnocování průběhu permeace s oběma typy senzorů současně. Protože v průběhu permeace většinou dochází k výrazné změně koncentrace plynné fáze toxické látky, musí být odezva použitého plynového senzoru nejen dostatečně citlivá, rychlá a kontinuální, ale musí umožňovat i měření ve větším rozsahu koncentrací. Vyžaduje se také dobrá přesnost, správnost a reprodukovatelnost naměřených hodnot za běžných laboratorních podmínek. Výhodou je také reverzibilita, dostupnost, nízká energetická náročnost senzoru a zejména možnost digitálního záznamu a zpracování generovaných dat s využitím PC. Na základě výsledků, dosažených při vývoji senzoru s CuO detekční vrstvou pro sledování nízkých koncentrací sulfanu [1] a znalostí získaných při vývoji senzorů s detekční vrstvou na bázi vodivých polymerů [2], jsme se snažili rozšířit možnosti jejich využití na další škodliviny.

Cílem dalšího výzkumu je využít tyto poznatky pro detekci a monitorování řady dalších toxických látek, nebo zlepšení reverzibility a citlivosti, buď změnou velikosti použité platformy, hybridizací detekční vrstvy nebo jejím nanostrukturováním.

Plynový senzor s oxidy kovů funguje jako chemiresistor a při vystavení cílovému plynu mění elektrickou vodivost nebo odpor. Jinými slovy, molekuly plynu reagující s oxidy kovů fungují buď jako donor nebo akceptor nosičů náboje a mění rezistivitu oxidu kovu. Princip činnosti je znázorněn na obrázku 10. Zvýšení nebo snížení odporu závisí na typu použitého nosiče náboje a na povaze molekul cílového plynu (ať už oxidujícího nebo redukujícího). U materiálů typu **n** zvyšují oxidační plyny (akceptor) odpor tenkých vrstev, zatímco redukující plyny (donory), představující materiály typu **p**, odpor snižují.

Obrázek 10: Schematické znázornění funkce chemiresistoru s tenkým filmem kovových oxidů

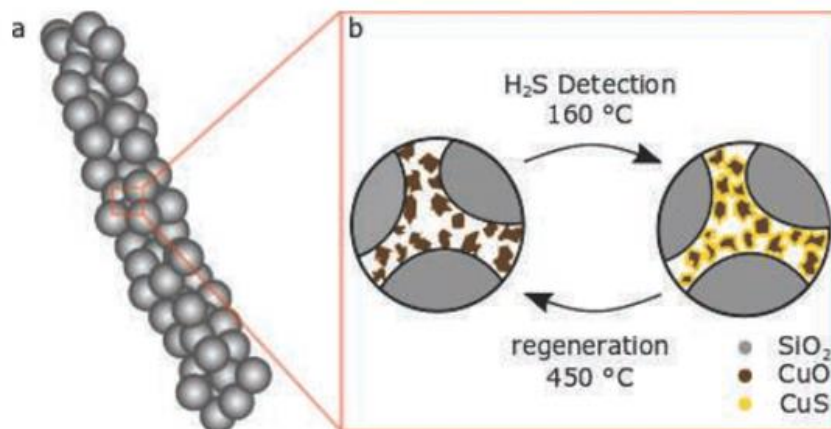


Oxidy kovů jsou důležitým materiálem pro přípravu průmyslových plynových senzorů a jejich studiu je proto dnes věnována velká pozornost. Studují se jejich vlastnosti i možnosti zvyšování citlivosti a selektivity vůči toxickým plynům za různých podmínek. Pozornost je věnována zejména oxidům kovů se specifickými vlastnostmi, jako jsou Cr₂O₃, Mn₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, SrO, In₂O₃, WO₃, TiO₂, V₂O₃, Fe₂O₃, GeO₂, Nb₂O₅, MoO₃, Ta₂O₅, La₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃, ZnO, Ga₂O₃ a SnO₂, které jsou vhodné pro detekci jak redukčních, tak oxidačních plynů díky své molekulární (elektronové) struktuře. Tyto polovodivé oxidy kovů, které je možné klasifikovat na základě většinových nosičů náboje buď jako n-typ (ZnO, SnO₂, In₂O₃ a WO₃) nebo p-typ (NiO a CuO) jsou nejslibnějšími materiály při vývoji nových plynových senzorů. Účinnost těchto oxidů kovů je nejčastěji studována pro vybrané toxické plyny a páry, jako jsou NO₂, SO₂, CO₂, H₂S, NH₃, SO₂, CO, CCl₄, toluen, aceton, C₂H₅OH apod.

Jak bylo již uvedeno výše, pro zlepšení účinnosti detekce je možné vytvořit jednosložkovou nebo hybridní detekční vrstvu z oxidů kovů buď přímo v nanostrukturované podobě in-situ, nebo ji připravit pomocí porézní nanomembrány, na kterou se aktivní složky dodatečně nanášejí. Další možností je připravit detekční vrstvu s integrovanými nanočásticemi nebo nanovláknou

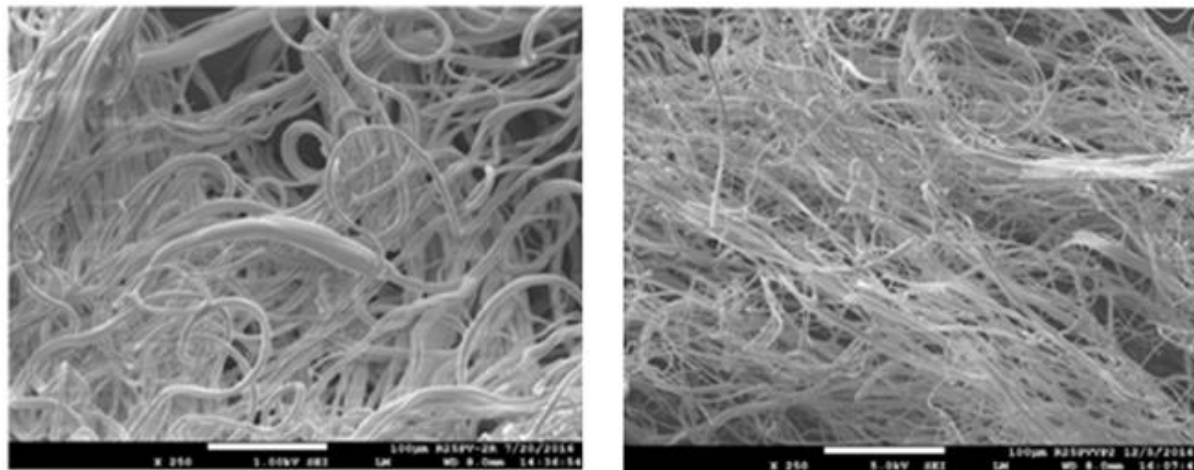
oxidů kovů. V případě aplikace porézních nanovláken, například z oxidu křemičitého, se může citlivost a rychlost detekce ještě zvýšit v důsledku velkého povrchu vnitřních pórů, ve kterých reakce probíhá a co je důležité, dojde i ke zlepšení reverzibilního chování senzoru (obrázek 11).

Obrázek 11: Schéma reverzibilního chování kompozitních nanovláken SiO_2/CuO při reakci H_2S



Z obrázku 12 je patrná změna povrchu nanovláken SiO_2 před vypálením a po vypálení.

Obrázek 12: SEM snímek porézních nanovláken SiO_2 před vypálením (vlevo) a po vypálení (vpravo)



Mezoporézní nanovlákná SiO_2 mohou být připravena tepelným zpracováním polymerních nanovláken infiltrovaných rozpustnými sloučeninami Cu za vzniku kompozitního nanovlákná CuO/SiO_2 využitelného k detekci H_2S opakovaně. Při koncentraci 5 ppm, která je považována za hladinu, nad kterou je H_2S již vyvolává zdravotní potíže, je údajně možné dosáhnout až 130 detekčních cyklů, což výrazně převyšuje výkon čistých materiálů CuO . Vliv kompozitních nanovláken z oxidů kovů na potřebnou teplotu při detekci H_2S uváděný v literatuře je zřejmý z tabulky 1.

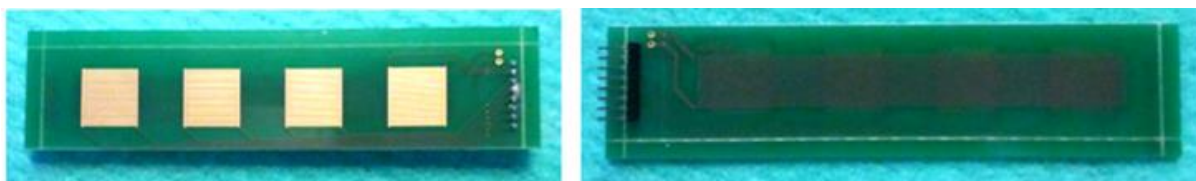
Tabulka 1: Vliv kompozitních nanovláken z oxidů kovů na potřebnou teplotu při detekci H_2S uváděný v literatuře

Použitý materiál	Použitý plyn	C [ppm]	T [°C]
CuO-SnO ₂	H ₂ S	10	300
SnO ₂ -CeO ₂	H ₂ S	20	210
ZnO-CuO	H ₂ S	10	150
CuO-In ₂ O ₃	H ₂ S	5	25

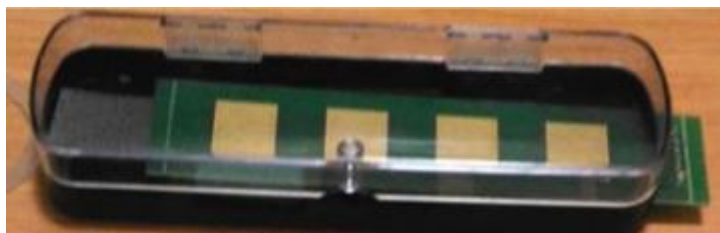
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Při snaze o zlepšování konstrukce plynového H_2S senzoru jsme použili několik postupů. Jednak jsme získali nové platformy, umožňující miniaturizaci detekční vrstvy senzorů, na které je možné nanášet stávající detekční vrstvu. Dále jsme řešili způsob, jak připravit hybridní detekční vrstvy z SnO₂ nebo ZnO. Jako další možnost jsme zvolili pokrytí interdigitálních elektrod sensorové platformy porézní nanomembránou smočenou původním nebo modifikovaným detekčním roztokem. A konečně jsme se také pokusili připravit detekční vrstvu z mezoporézních kompozitních nanovláken CuO/SiO₂. Při základním studiu chování detekčních vrstev jsme pro měření koncentrace toxických plynů a par pomocí zařízení KONDUKTOTEST-MINI použili platformu vodivostního senzoru se čtyřmi interdigitálními elektrodami (Cu/Ni/Au) a přidavným topením zhotovenou technikou plošných spojů (obrázek 13), která se při dynamickém měření vkládala do plastové permeační cely znázorněné na obrázku 14. Uspořádání sestavy destiček pro detekci a sledování permeace H_2S bariérovými materiály ve statických podmínkách je zřejmé z obrázku 15.

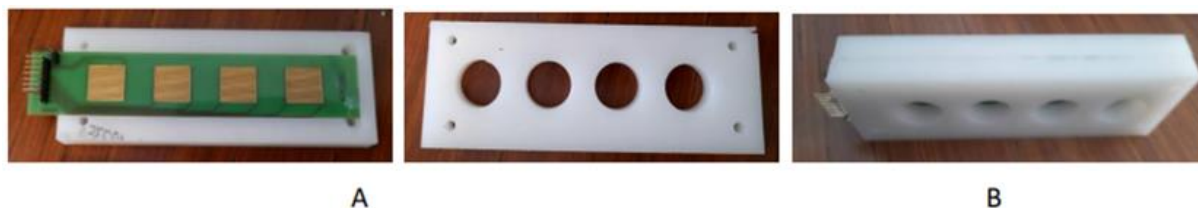
Obrázek 13: Platforma plynového IDT senzoru se čtyřmi elektrodami (Cu/Ni/Au) a přidavným topením zhotovená technikou plošných spojů pro měření koncentrace toxických plynů a par pomocí zařízení KONDUKTOTEST-MINI



Obrázek 14: Konstrukční uspořádání IDT senzoru pro detekci sulfanu pomocí zařízení KONDUKTOTEST v dynamických podmínkách

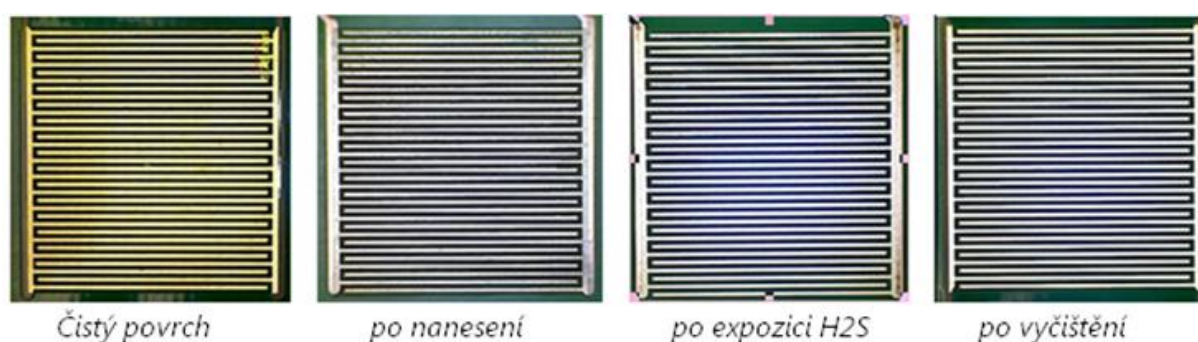


Obrázek 15: Konstrukční uspořádání PVDF detekční cely pro sledování koncentrace toxických plynů a par pomocí zařízení KONDUKTOTEST ve statických podmínkách



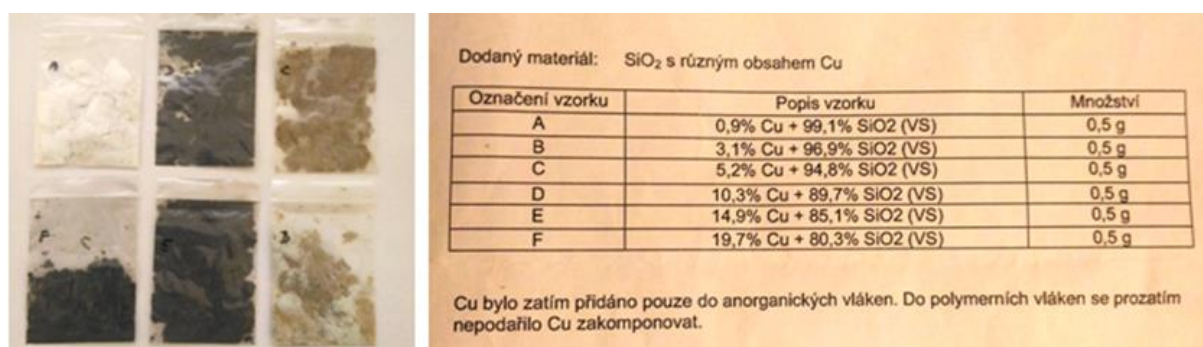
Vzhled detekční vrstvy směsi CuO a SnO₂ před expozicí a po expozici H₂S je uveden na obrázku 16.

Obrázek 16: Charakteristické změny na povrchu pozlacených IDT elektrod s detekční vrstvou CuO/SnO₂



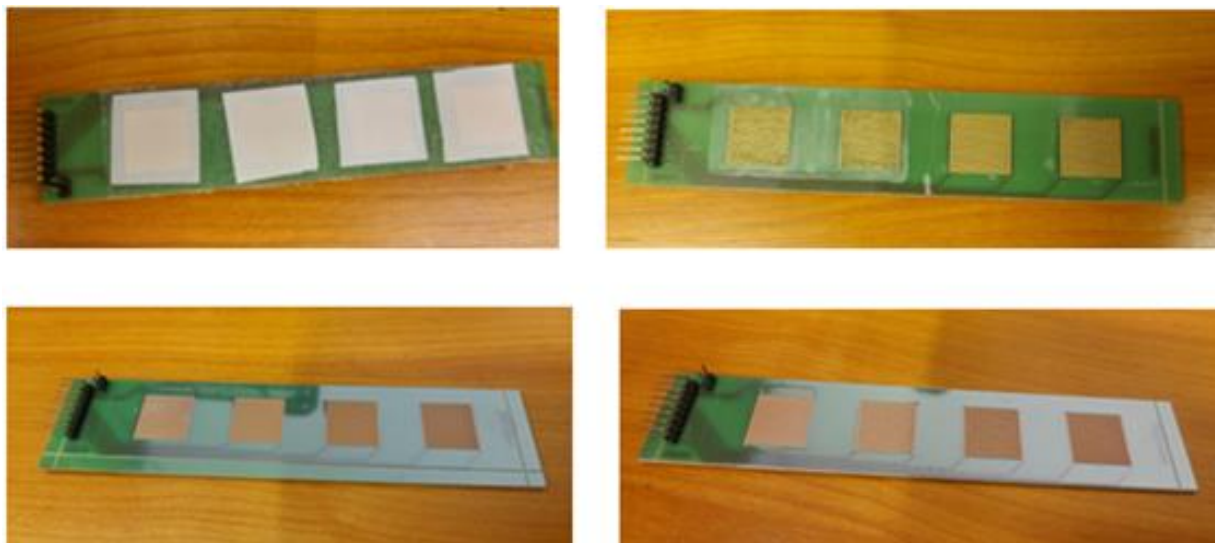
Na obrázku 17 jsou popsány vzorky nanovlákněných oxidů kovů připravených na zakázku společností PARDAM, které budou při v průběhu dalšího výzkumu aplikovány do detekčních vrstev vyvíjených plynových senzorů.

Obrázek 17: Vzorky nanovláken z oxidů kovů s katalytickými vlastnostmi



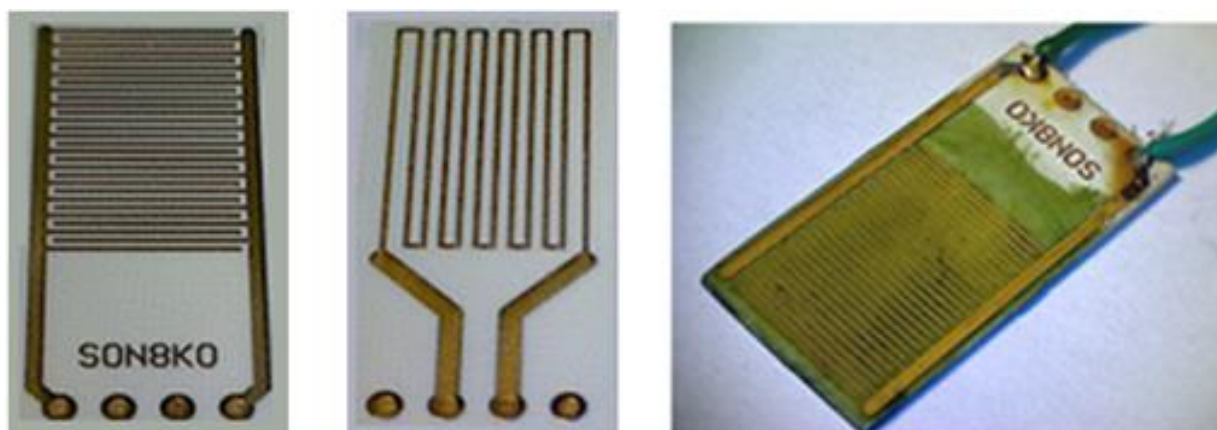
Z obrázku 18 je zřejmý způsob aplikace porézní nanovlákněné membrány na interdigitální elektrody hřebínkové platformy připravené pracovníky TUL v Liberci a CEITEC v Brně. Jejich hodnocení bude rovněž předmětem dalšího výzkumu.

Obrázek 18: Způsob aplikace porézní nanovláknenné membrány na interdigitální elektrody hřebíkové platformy použité k detekci H_2S



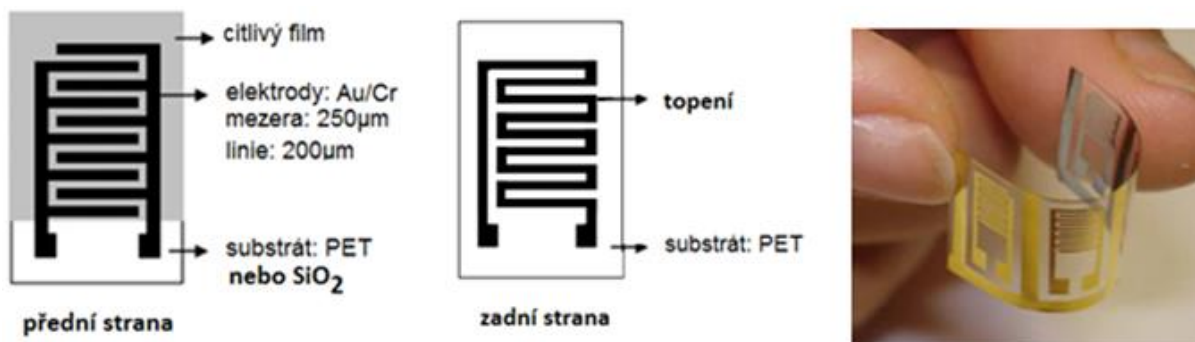
Jako další byly ve spolupráci se společností GRYF HB zhotoveny platformy se zmenšenými zlatými interdigitálními elektrodami na keramickém substrátu, u kterých byla detekční vrstva připravována natíráním indikačního roztoku s CuO. Vzhled takto připravených senzorů je znázorněn na obrázku 19.

Obrázek 19: Další typy platform IDT senzoru s detekční vrstvou na bázi oxidů kovů na keramickém substrátu



Obdobné platformy se zmenšenými interdigitálními elektrodami lze připravit i na plastovém substrátu jak je patrné z obrázku 20.

Obrázek 20: Princip konstrukční princip vyhřívaného IDT senzoru s detekční vrstvou a jeho provedení na pružném plastovém substrátu



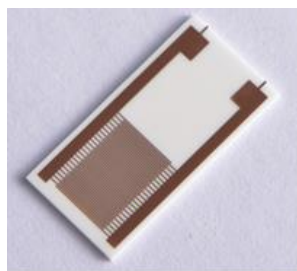
Protože se tyto platformy vlastním výzkumem nepodařilo připravit, snažili jsme se je bezvýsledně zakoupit od potenciálního evropského výrobce. Nakonec se je podařilo získat v miniaturizované podobě od čínského výrobce (obrázek 21). Podrobné specifikace těchto platform jsou uvedeny v odpovídajících internetových odkazech.

Obrázek 21: Různá konstrukční provedení čínských miniaturních platform s interdigitálními zlatými elektrodami pro plynové senzory

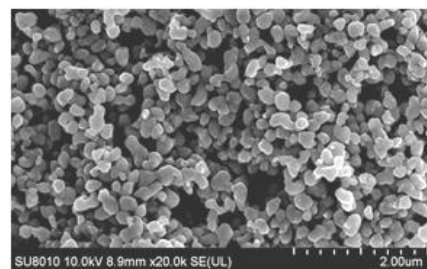


Jak uvádí výrobce, mohou být hřebínky interdigitálních elektrod zhotoveny buď z hladkého nebo porézního zlata. Nanostrukturovaný povrch hřebínků z porézního zlata je vidět na obrázku 22. Podle našeho názoru je tento jednoduchý způsob nanostrukturování detekční vrstvy velice perspektivní a chtěli bychom jej po zakoupení potřebného množství vzorků uplatnit při dalším výzkumu nově vyvíjených plynových senzorů.

Obrázek 22: Nanostrukturovaný povrch hřebínků interdigitální elektrody z porézního zlata

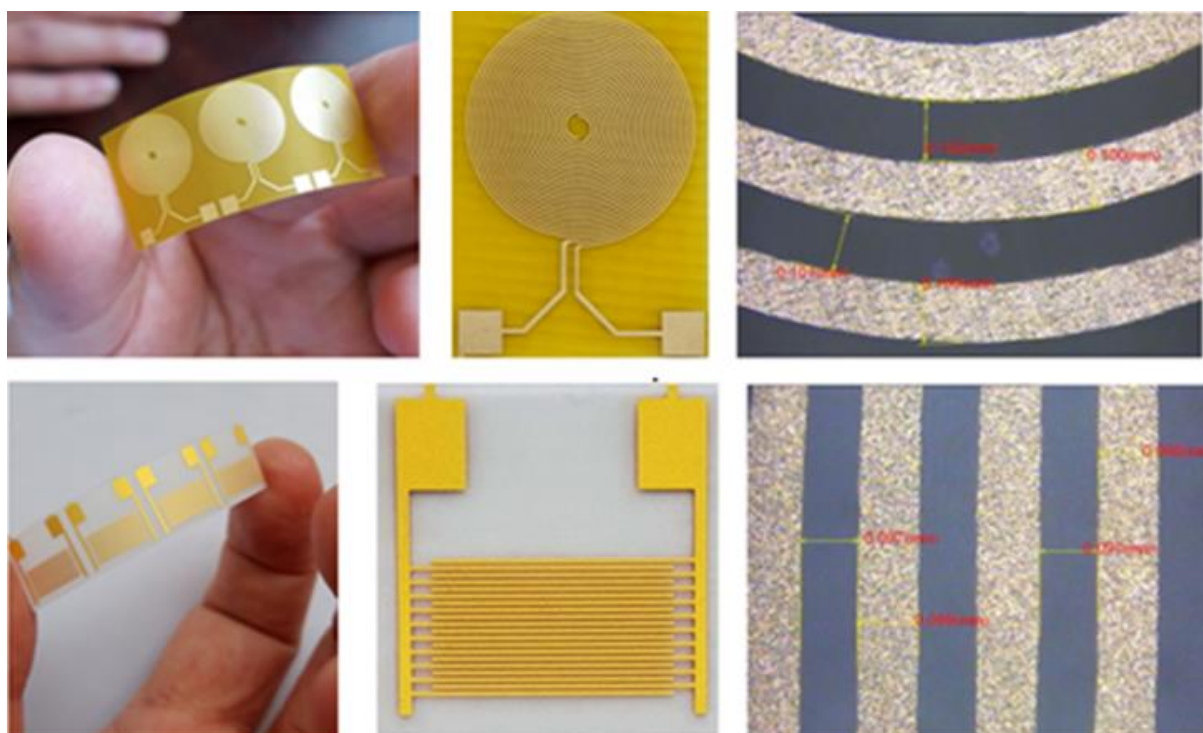


Material: Alumina ceramic
 Size: 20x10mm²
 Line Width: 100um
 Line distance: 100um
 Surface: Gold 1um
 Core layer conduction: copper 3um nickel 1um
 Interdigital number: 23 pair
 High temperature resistance: 150 degree
 Reusable method: Ultrasonic cleaning



Na obrázku 23 jsou vedle lineárního a kruhového konstrukčního provedení těchto miniaturních platforem v detailním snímku uvedeny i rozměry zlatých hřebínků na plastovém substrátu. Jak tyto senzory vypadají ve skutečnosti ukazuje obrázek 24, na kterém je vyfotografován jeden ze získaných vzorků těchto miniaturních platforem vložený v transportním obalu, který jej chrání před poškozením.

Obrázek 23: Lineární a kruhové konstrukčního provedení miniaturních platforem a detailní snímek velikosti mezer a zlatých hřebínků připravených sítotiskem



Obrázek 24: Snímek dvou vzorků miniaturních platforem na plastovém substrátu od čínského výrobce v ochranném transportním obalu



Jako poslední byly zakoupeny miniaturní sensorové platformy KB12 a B12 na keramickém substrátu od českého výrobce TESLA Blatná, jejichž vzhled je uveden na obrázku 25 a technický popis v tabulce 2.

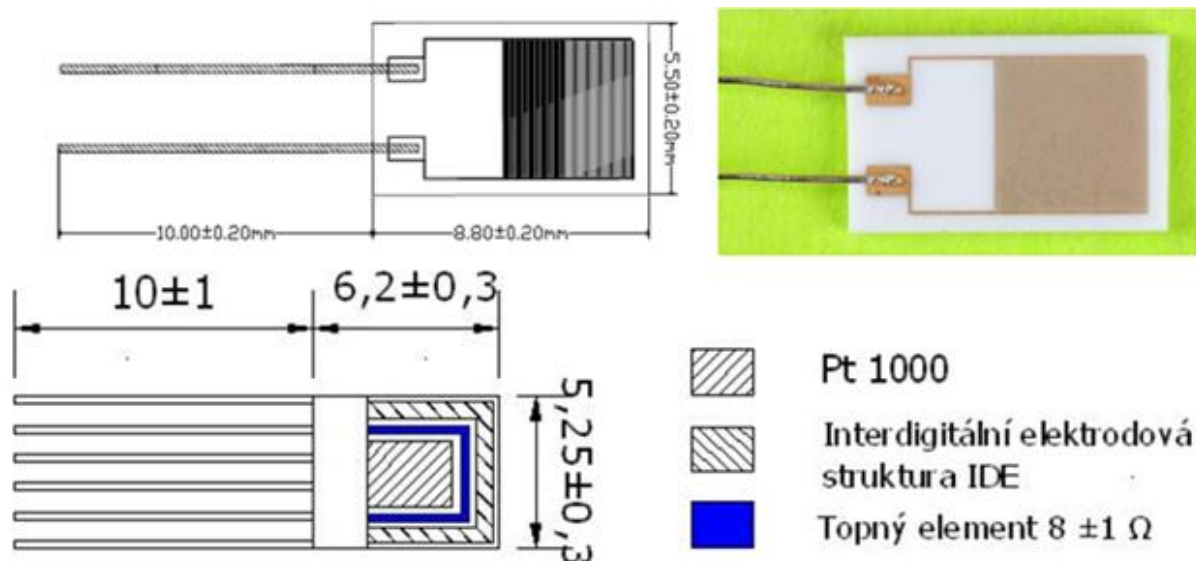
Obrázek 25: Reálný vzhled sensorové platformy KB12 z TESLY BLATNÁ ze strany IDE a ze strany topení;



Senzorová platforma KB 12

Senzorová platforma je navržena pro aplikace vyhřívaných senzorů. Pomocí topného elementu je možno udržovat konstantní teplotu nebo mohou být aplikovány teplotní cykly. Tento typ senzoru integruje teplotní senzor (Pt 1000), topný element a strukturu interdigitálních elektrod (IDE) vytvořené v tenké vrstvě platiny naprášené na keramický substrát. Topný element a teplotní senzor jsou kryty izolační skelnou vrstvou. Na nepasivovanou elektrodovou strukturu mohou být nanášeny citlivé vrstvy metodou sítotisku nebo ponořením.

Obrázek 26: Konstrukční řešení sensorové platformy KB12



Tabulka 2: Technický popis sensorových platform KB12 a B12 ze společnosti Tesla Blatná

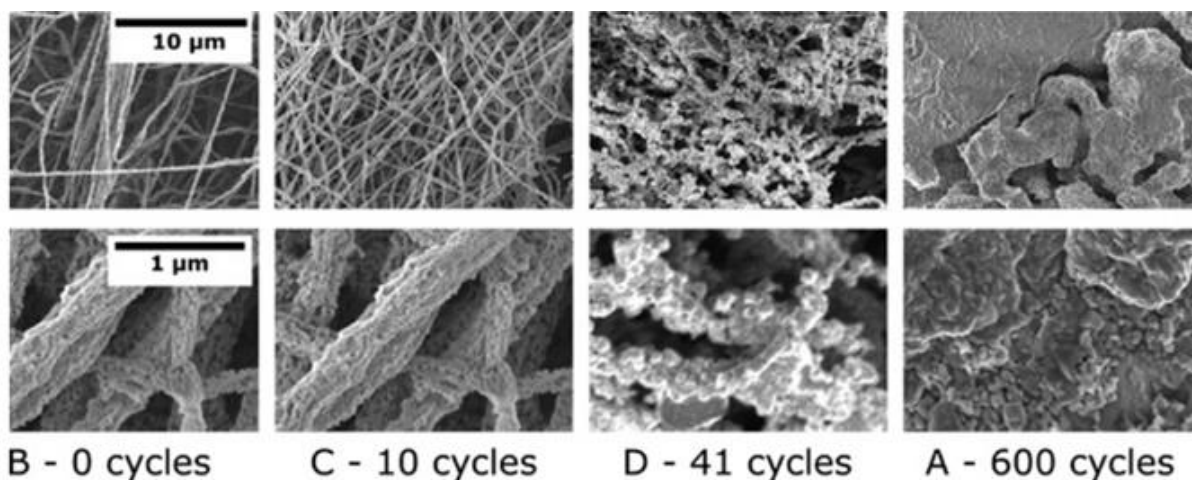
Sensorová platforma KB12	
Aplikace	Typické oblasti aplikace pro tento typ jsou různé typy senzorů plynů a měření relativní vlhkosti a kvality vzduchu
Přívody	Ag drát \varnothing 0,25 mm
Délka přívodů	10 ± 1 mm (zákaznická specifikace)
IDE elektrody	šířka / mezera: 15 μ m/15 μ m
Teplotní rozsah	-30 °C až +350 °C
Charakteristiky teplotního senzoru:	
Hodnota R_0	1000 Ω při 0 °C
Tolerance	třída F 0,6 podle ČSN EN 60 751 ± (0,6 + 0,01 t) °C
Max. měřicí proud	0,3 mA
Topný element	8 Ω ± 1,5 Ω při 0 °C, příkon 3 W při 200 °C
Dlouhodobá stabilita	Test 1000 h při 200 °C
Provedené testy	rychlá změna teploty, účinek tepelných cyklů, konstantní vlhké teplo, vibrace, pevnost vývodů tahem, malé rozměry, dlouhodobá stabilita
Výhody	krátká doba odezvy
Sensorová platforma B12	
Popis	Na keramickém substrátu jsou nanášeny zlaté elektrody, na které mohou být aplikovány senzitivní vrstvy tlustovrstvou nebo tenkovrstvou technologií. Systém elektrod umožňuje použití

	nejrůznějších citlivých vrstev. Dle zákaznické specifikace lze vyrobit různé topologie interdigitálních elektrod
IDE elektrody	šířka / mezera: 25 μm / 25 μm
Struktura vrstvy	NiCr/Ni/Au
Teplotní rozsah použití	-30 °C až +200 °C
Izolační odpor IDE elektrod	min. 1G Ω při 34% RH a 20V DC

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

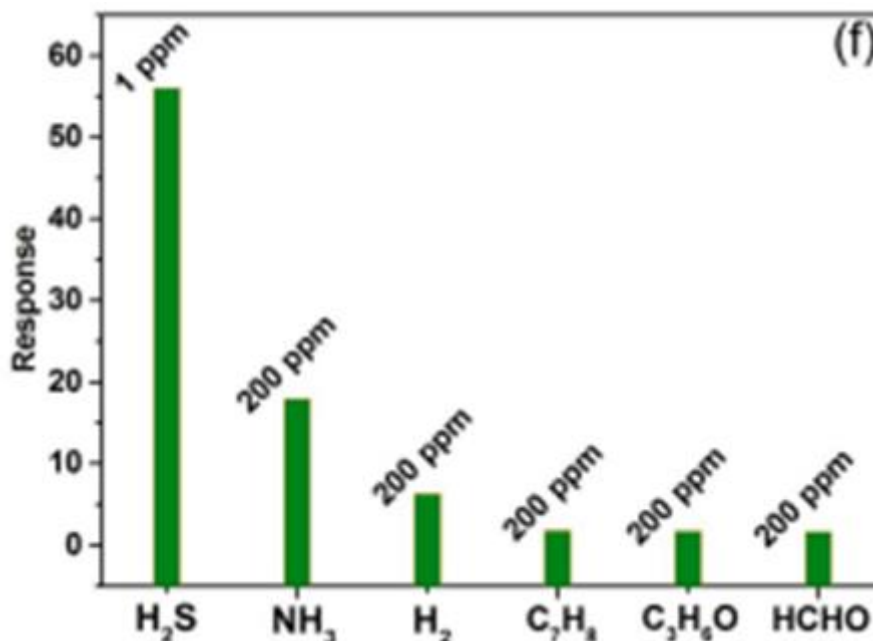
Po získání výše uvedených platforem jsme následně řešili nejvhodnější způsoby nanášení jednosložkové i kompozitní detekční vrstvy na hřebínky různě velkých interdigitálních elektrod a možnosti jejího nanostrukturování. Protože podle Christopa Seitze [8] je možné použitím detekční vrstvy obsahující nanoporézní CuO připravit senzor, který se při expozici nízkými koncentracemi H₂S choval zcela reverzibilně. Z obrázku 27 vyplývá, že se těmto autorům podařilo s jedním senzorem dosáhnout až 600 detekčních cyklů.

Obrázek 27: SEM snímek změny morfologie nanostrukturované detekční vrstvy po různém počtu cyklů při expozici H₂S



Podle Guangliang Cu [9] je možné zase použitím hybridní detekční vrstvy na bázi CuO a Ce₃O₃ zvýšit i při laboratorní teplotě citlivost detekce H₂S až na 1 ppm. Jak vyplývá z obrázku 28 tak je možné očekávat, že případné rušivé plyny a páry budou detekovány s mnohem menší citlivostí.

Na základě rozsáhlé rešerše jsme předpokládali využití nově připravované detekční vrstvy nejen k inovaci stávajícího senzoru, ale i nově vyvíjených senzorů pro aplikaci na výše diskutované platformy. Vzhledem k neplánovanému vystěhování naší laboratoře kvůli rekonstrukci prostoru, ve kterém byla umístěna, nemohlo být proměření připravených senzorů a vyhodnocení dosažených výsledků dokončeno a bude v nejbližší době zpracováno v dalším samostatném článku.

Obrázek 28: Zvýšení citlivosti detekce H_2S při použití hybridní detekční vrstvy se směsí CuO/Ce_2O_3 

5. ZÁVĚR

I když se nepodařilo splnit všechny plánované úkoly, lze na základě již dosažených výsledků očekávat, že s použitím nových a při uplatnění výše navrhovaných postupů bude možné připravit velmi kvalitní plynové senzory nejen pro detekci H_2S se zvýšenou citlivostí a reverzibilitou, ale i pro detekci jiných zájmových plynných toxických látek.

Poděkování

Tato práce vznikla s finanční podporou projektu Bezpečnostního výzkumu Ministerstva vnitra České republiky - identifikátor projektu VI2019-2022155.

Použitá literatura

- [1] OBŠEL V.; OTŘÍŠAL P.; OSIČKOVÁ J. Nová metoda stanovení nízkých koncentrací plynného sirovodíku a její využití pro studium permeace sulfanu adsorpční vrstvou kostolomických filtrů. In *Sborník příspěvků mezinárodní vědecké konference „CBRN PROTECT 2019“*. Editoři P. Otříšal, P. Žuja. [CD-ROM]. Brno : Univerzita obrany v Brně, 16.-17.10.2019, s. 188-205. ISBN 978-80-7582-116-4.
- [2] WERNER S.; SEITZ Ch.; SMARSLY Bernd M. CuO: Loaded Porous SiO_2 Fibers for H_2S Detection. International Meeting on Chemical Sensors – IMCS 2018. DOI 10.5162/IMCS2018/P2NG.23 17th
- [3]. KATOCH A.; KIM J. H.; KIM, S. S., Significance of the Nanograin Size on the H_2S Sensing Ability of $CuO-SnO_2$ Composite Nanofibers, *J. Sens.*, 2015, 1-7, 2015.

- [4] QIN W.; XU L.; SONG J.; XING R.; SONG H. Highly Enhanced Gas Sensing Properties of Porous SnO₂-CeO₂ Composite Nanofibers Prepared by Electrospinning, *Sens. Actuators, B*, 185 231-37, 2013.
- [5] KATOCH A S. W. et al. Importance of the Nanograin Size on the H₂S Sensing Properties of ZnO-CuO Composite Nanofibers, *Sens. Actuators, B*, 214 111-16, 2015.
- [6] LIANG X. et al. Ultrasensitive and Ultraspecific Detection of H₂S Using Electrospun CuO-Loaded In₂O₃ Nanofiber Sensors Assisted by Pulse Heating, *Sens. Actuators, B*, 209, 934-42, 2015.
- [7] SHANKAR P. et al. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases, *A review, Sci. Lett. J.*, 2015, 4: 126
- [8] SEITZ Ch.; WERNER S.; MARSCHALL R.; SMARSLY B. Electrospun of Nanofibre Assemblies for H₂S Sensing, *Z. Phys. Chem.*, 2019, 233(1), 105–116.
- [9] CUI G. Et al. Highly sensitive H₂S sensors based on Cu₂O/Co₃O₄ nano/microstructure heteroarrays at and below room temperature, *Scientific Reports*, 7:43887, DOI: 10.1038/srep43887.
- [10] NERKAR D. M.; JAWARE, S. E.; PADHYE, G. G. Fabrication of a Novel Flexible Room Temperature Hydrogen Sulfide (H₂S) Gas Sensor based on Polypyrrole Films, *International Journal of Science and Research (IJSR)*, Volume 5, Issue 3, March 2016.
- [11] DUC C. et al. Conductive Polymer Composites for Hydrogen Sulphide Sensors Working at Sub-PPM Level and Room Temperature, *Sensors* 2021, 21, 6529. <https://doi.org/10.3390/s21196529>
- [12] VUONG, N. et al CuO Decorated ZnO Hierarchical Nanostructures as Efficient and Established Sensing Materials for H₂S Gas Sensors, *Scientific Reports*, 6:26736, DOI: 10.1038/srep26736
- [13] BARI R. et al. Spray-pyrolyzed nanostructured CuO thin films for H₂S gas sensor, *International Nano Letters*, 2013, 3:12 Page 2 of 5, <http://www.inljournal.com/content/3/1/12>
- [14] CHIOU J Ch et al. Effect of Depositing Tin Oxide Thin Film in Liquid Phase and Dip-Coating Cu and Au Catalysts on H₂S Gas-Sensing Performance, *Sensors and Materials*, Vol. 20, No. 8 (2008) 425–433.
- [15] SARFI M H et al. H₂S Gas Sensor Based on SnO₂ and CuO Nanoparticles, *journal.stemfellowship.org* 2015
- [16] MIKAMI K.; KIDO Y.; AKAISHI Y.; QUITAIN A.; KIDA T. Synthesis of Cu₂O/CuO Nanocrystals and Their Application to H₂S Sensing, *Sensors*, 2019, 19, 211; doi:10.3390/s19010211 www.mdpi.com/journal/sensors
- [17] DAI B. et al. Hydrogen Sulfide Gas Detection via Multivariate Optical Computing, *Sensors*, 2018, 18, 2006; doi:10.3390/s18072006, www.mdpi.com/journal/sensors