

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**VAIRĀKSLĀŅU GRAFĒNA UN NITROCELULOZES
KOMPOZĪTA ELEKTRODA IEGŪŠANA UN IZPĒTE
SLĀPEKĻA SAVIENOJUMU NOTEIKŠANĀ**
BAKALaura DARBS

Autors: **Ingars Lukoševičs**

Studenta apliecības Nr.: il13001

Darba vadītāji: Dr. phys. Jānis Kleperis

Mg. sc. ing. Pēteris Lesničenoks

RĪGA 2018

ANOTĀCIJA

Slāpekļa savienojumi, jo īpaši NO_x , tiek uzskatīti par vieniem no cilvēka veselībai bīstamākajiem savienojumiem gaisa piesārņojumā. Palielinoties fosilā kurināmā dedzināšanas apjomam gan iekšdedzes dzinējos, gan kurtuvēs, paaugstinās arī tā degšanas blakusproduktu daudzums it īpaši pilsētās ar lieliem transporta sastrēgumiem, kas negatīvi ietekmē pilsētnieku veselību, nerunājot par dzīvniekiem un augiem. Lai spētu precīzāk ierobežot kaitīgo savienojumu daudzuma izvadīšanu atmosfērā, rodas nepieciešamība pēc jutīgiem šo savienojumu gāzu sensoriem. Potenciāls materiāls gāzu noteikšanā ir grafēns kā divdimensionāls materiāls, piemērotākais gāzu sensoru pielietojumos lielā virsmas laukuma dēļ.

Šajā darbā izpētīta pašu iegūta vairākslāņu grafēna – nitrocelulozes kompozīta pārklājuma spēja reaģēt uz slāpekļa savienojumiem: NO ; NO_2 ; NH_3 , kā atbildes reakciju reģistrējot kompozīta elektrisko pretestību, un secināts, ka materiāls spēj veiksmīgi noteikt NO gāzi jau pie 77 ppm lielas vielas daudzuma koncentrācijas gaisā. Konstatēts, ka izveidotais kompozīta pārklājums ir p-tipa pusvadītājs, kura vairākuma lādiņnesēji ir caurumi. Materiāla elektriskā pretestība paaugstinās NH_3 iedarbībā un samazinās NO , NO_2 iedarbībā kas saskan ar literatūrā minētajiem grafēna gāzu molekulu jutības mehānismiem grafēnam ar p-tipa vadītspēju. Secināts arī, ka mērījumu selektivitāti ietekmē šķīdinātāji, kas šķīdina polimēru: acetons, metanols, acetonitrils.

Atslēgvārdi: gaisa piesārņojums, grafēns, elektroķīmiskā grafīta atslāņošana, gāzu sensors, slāpekļa oksīds, slāpekļa dioksīds, amonjaks.

ABSTRACT

Nitrogen compounds, especially NO_x , are one of the most dangerous air pollutants. As the burning of fossil fuels in internal combustion engines and furnaces increases the amount of side products also increases in particularly in cities with high traffic congestions. This pollution negatively affects the health of inhabitants, not to mention animals and plants. Necessity for sensitive gas sensors increases to successfully limit these emissions more precisely. A potential material for gas detection is graphene as a two-dimensional material that has an enormous surface area.

In present work the ability of self-made few layer graphene – nitrocellulose composite to detect nitrogen compounds (NO , NO_2 , NH_3) is reported. As the response to target gases electric resistivity is measured. It has been concluded that the composite film is able to detect NO gas at concentration as low as 77 ppm by amount of substance in air. The composite film is a p-type semiconductor with electron holes as the main charge carrier. It has also been measured that the resistivity of composite film increases in presence of NH_3 and decreases in presence of NO and NO_2 . These observations are in agreement with literature describing p-type graphene. Notable that the selectivity in measurements of gases can be affected by vapours of solvents that can dissolve nitrocellulose (acetone, methanol, acetonitrile).

Keywords: air pollution, graphene, electrochemical exfoliation, gas sensor, nitric oxide, nitrogen dioxide, ammonia.

SATURA RĀDĪTĀJS

ANOTĀCIJA.....	1
SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI	1
IEVADS	2
1 LITERATŪRAS APSKATS	4
1.1. Grafēns	4
1.2. Grafēna ieguves metodes	4
1.2.1. Mehāniska grafīta atslāņošana.....	5
1.2.2. Ķīmiskā tvaiku uznešana.....	6
1.2.3. Grafīta oksīda reducēšana	6
1.2.4. Elektroķīmiska grafīta atslāņošanās	7
1.2.5. Dažādu metožu kombinēšana.....	8
1.3. Grafēnu saturoši materiāli un to īpašības	8
1.4. Gāzu sensori un gāzu detektēšana.....	9
1.4.1. Sensorika uz grafēnu bāzētiem materiāliem.....	10
1.5. Literatūras kopsavilkums	12
2. MATERIĀLI UN METODES	13
2.1. Izmantotās mēriekārtas un vielas	13
2.1.1. Nitroceluloze	13
2.1.2. Reaģenti.....	14
2.2. Vairākslāņu grafēna sintēze	14
2.3. Paraugu sintēze.....	14
2.4. Sensorikas mērījumi.....	15
3. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE.....	16
3.1. Holla efekts	16
3.2. Skenējošā elektronu mikroskopija, SEM	16
3.3. Elektroķīmiskās impedances spektroskopija, EIS.....	18
3.4. Līdzstrāvas pretestības mērījumi.....	20
4. SECINĀJUMI	27

SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

0D	nulle dimensiju
1D	viena dimensija
2D	divas dimensijas
3D	trīs dimensijas
<i>C</i>	kapacitāte
<i>c</i>	koncentrācija
C_3H_6O	acetons
e^-	elektrons
EIS	elektriskās impedances spektroskopija
<i>et al</i>	un pārējie
<i>f</i>	frekvence
H_2SO_4	sērskābe
<i>in situ</i>	uz vietas, lokāli
L	litrs
M	molārs
Na	nātrijs
NH_3	amonjaks
NO	slāpekļa (II) oksīds
NO_2	slāpekļa (IV) oksīds
nr. p. k.	numurs pēc kārtas
ppb	biljona daļas (<i>angļu, parts per billion</i>)
ppm	miljona daļas (<i>angļu, parts per million</i>)
<i>R</i>	elektriskā pretestība
SEM	skenējošais elektronu mikroskops
u.c.	un citi
<i>Z</i>	impedance

IEVADS

Viens no mūsdienu lielākajiem enerģijas ieguves avotiem ir caur fosilā kurināmā degšanas procesu, kura rezultātā tiek izdalīti lieli daudzumi dažādu vielu. Izmešu sastāvā galvenokārt ir ogļskābā gāze CO₂ un tvana gāze CO, bet nepilnīgas sadegšanas, pilnībā neattīrītas degvielas degšanas vai oksidēšanās procesā slāpekli saturošā atmosfērā iespējami arī citi produkti, par piemēru minot sēra dioksīdu SO₂, gaistošos organiskos savienojumus vai slāpekli saturošus savienojumus: slāpekļa monoksīdu NO; slāpekļa dioksīdu NO₂ [1]. Slāpekļa oksīdi NO_x atmosfērā izraisa acu, elpceļu kairinājumus, pie ilgstošām iedarbībām tie spēj radīt apdegumus elpceļos, var izraisīt šķidrums uzkrāšanos plaušās, kas var rezultēties ar cilvēka nāvi. Lai precīzāk reģistrētu un spētu ierobežot atmosfērā izvadīto slāpekļa savienojumu daudzumu, nepieciešams precīzāk reģistrēt šo papildus produktu daudzumu gaisā. Tiek meklēti gāzu sensori, kas būtu gan lēti, gan pietiekami jutīgi, jo veselības problēmas var rasties jau pie mazām gāzu koncentrācijām [2].

Potenciāls gāzu jutīgais materiāls ir oglekļa alotrops grafēns – vienu atomu biezs monoslānis, kas pievērsis lielu zinātnieku uzmanību ar savu divdimensionālu struktūru. Grafēns ir visvieglākais šobrīd pazīstamais materiāls, teorētiskais grafēna virsmas laukums uz gramu materiāla ir 2630 m²/g [3], bet praktiski iegūtais materiāla virsmas laukums ir daudz mazāks gan vairākslāņu fragmentu, gan atsevišķo nanostruktūru aglomerācijas dēļ. Grafēnam, kam gandrīz vai vispār neeksistē tilpuma efekti, piemēram, elektriskā vadītspēja norisinās tikai pa grafēna virsmu, ir liels potenciāls gāzu sensorikā, kur pamata parādība ir apkārt esošās vielas mijiedarbība ar materiāla virsmu. Pie tam grafēna atklājēji, Nobela prēmijas laureāti, ir piesaistījuši zinātnieku uzmanību, pierādot, ka ar materiālu iespējams detektēt atsevišķa atoma adsorbciju pie tā virsmas, kas teorētiski ir visaugstākā sensora jutības pakāpe. Katra materiāla gāzu jutība atkarīga no tā īpašībām un grafēnu iespējams apstrādāt veidojot atvasinātu materiālu, tādējādi piemeklējot sensora selektivitāti – īpašību, kad tas reaģē tikai uz konkrētiem ķīmiskiem savienojumiem. Viens no apstrādes veidiem ir izveidot grafēnu saturošu kompozīta materiālu, kā otru daļu kompozīta izmantojot polimēru. **Šī darba mērķis ir iegūt grafēnu un izveidot grafēnu saturošu polimēra kompozītu, kā arī izpētīt sintezētā materiāla slāpekļa savienojumu noteikšanas spēju, izmantojot elektriskās pretestības izmaiņu kā atbildes reakciju gāzu ietekmē.**

Lai sasniegtu darba mērķi, izvirzīti šādi darba uzdevumi:

1. Sintezēt vairāku slāņu grafēnu elektroķīmiskās grafīta atslāņošanas ceļā;

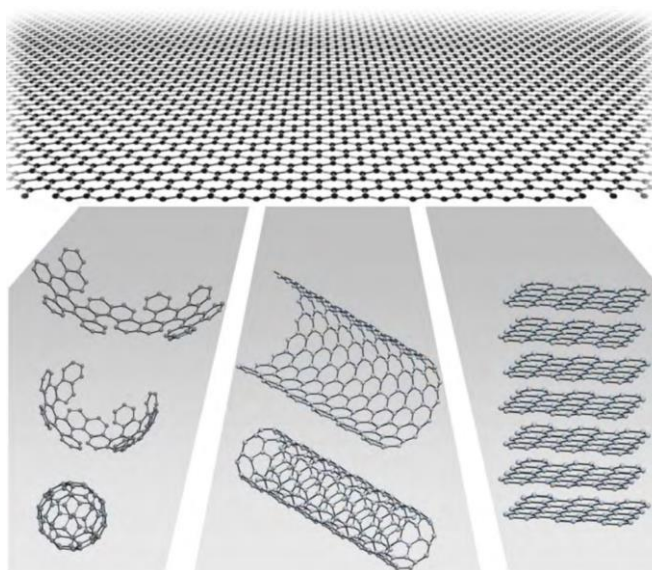
2. Iesaistīt vairāku slāņu grafēna daļiņas nitrocelulozes matricā. Tam nolūkam izveidot suspensiju, kas satur grafēna daļiņas un polimēru un ar iemērķšanas metodi izveidot kompozīta pārklājumu uz stikla pamatnes;
3. Izpētīt materiāla virsmas struktūru ar elektronu mikroskopiju;
4. Noskaidrot materiāla (pusvadītāja) vadāmības tipu ar Holla efekta mērījumiem;
5. Izveidot noslēgta tilpuma kameru gāzu noteikšanas mērījumiem. Kamerā ievietot stacionāru paraugu turētāju, kam būtu izvadi, kurus pievienot potenciostatam, lai sekotu līdzi pārklājuma elektrisko īpašību izmaiņām, mainoties apkārtējās atmosfēras sastāvam;
6. Ievadīt kamerā pētāmās gāzes vai vielas un nodrošināt pētāmo vielu pilnīgu iztvaikošanu noslēgtajā tilpumā, reģistrējot materiāla elektrisko pretestību no vielas ievadīšanai līdz vielas izvadīšanas no kameras;
7. Analizēt un skaidrot iegūtos rezultātus par pretestības izmaiņām, ņemot vērā pētāmās gāzes vai vielas tipu un to mijiedarbību ar kompozīta sastāvdaļām.

Darbu veido literatūras apskats, izmantotie materiāli un metodes, rezultāti un to analīze, secinājumi un izmantotās literatūras saraksts, pēc kā ir pievienota dokumentārā lapa. Darbs sastāv no četrām nenumurētām lapaspusēm sākumā, 32 numurētām lapaspusēm un dokumentārās lapas beigās.

1 LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Grafēns

Vēsturiski teorētiķi ir sprieduši, ka divdimensionāli kristāli pie jebkādas konkrētas temperatūras pastāvēt nevar termisko fluktuāciju dēļ. Šādu hipotēzi nenoliedza arī eksperimenti, kuros tika apskatīta plāno kārtiņu augšanas process [4], bet K. S. Novoselovs *et al.* 2004. gadā publicējuši rezultātus par šāda materiāla pirmo reizi vēsturē iegūvi, par ko K. S. Novoselovs un A. Geims 2010. gadā ieguva Nobela prēmiju. Materiāls nosaukts par grafēnu un pirmajā apskatā tas izrādījis pārsteidzošas elektriskās īpašības, par piemēru minot augstas elektronu un caurumu kustīguma vērtības ($\approx 10\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) pie istabas temperatūras un elektronu ballistisko vadāmību salīdzinoši lielos attālumos [5].



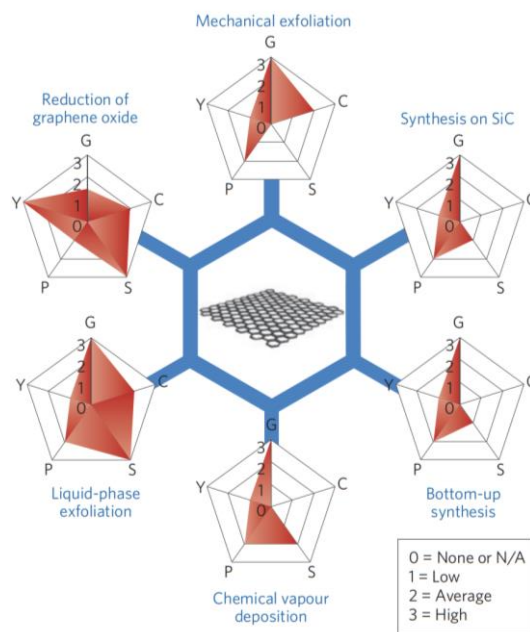
1.1. attēls. Grafēna struktūras modelis (augšā) un trīs oglekļa alotropu struktūras (apakšā, no kreisās): fullerēns; oglekļa nanocaurulītes; grafitis. Attēls no publikācijas [6].

Oglekļa alotropā – grafēnā – ar sp^2 hibridizētām saitēm saistītie oglekļa atomi savstarpēji izvietojušies divās dimensijās, sešstūru *šūnveida* struktūrā [4]. Tā kā līdzīga pamatstruktūra ir arī citiem alotropiem, ir izskanējis viedoklis, ka grafēns ir divdimensionāls (2D) pamatelements, no kā veidojas dažādas struktūras (1.1. attēls) ar katrai no tām atbilstošām materiālu raksturojošām dimensijām – fullerēns (0D); oglekļa nanocaurulītes (1D); grafitis (3D) [6]. Šī struktūra arī ir atbildīga par augsto tīra grafēna monoslāņa elektrovadāmību, ir pat bijuši apliecinājumi par to, ka elektroni grafēnā kustās ar relativistiskiem ātrumiem ($\approx 10^6\text{ m/s}$) [7].

1.2. Grafēna ieguves metodes

Pirmajos eksperimentos grafēna iegūvei tika pielietota mikromehāniskā grafitā šķelšana – ar līmlenti grafitā plāksnes tika atdalītas vienu no otras, līdz beigās tika iegūts monoslānis [8].

Šādi sintezēts grafēns ir ar augstu tīrību, bet, kaut metodika piemērota laboratorijas mēroga ieguvei, ir gandrīz vai neiespējami to mērogot līdz industriālam līmenim.



1.2. attēls. Grafēna sintēzes metožu apkopojums un raksturojums. G (angļu, graphene) – grafēna kvalitāte; C (angļu, cost) – izmaksas, zemāks skaitlis ataino lielas izmaksas; S (angļu, scalability) – mērogojamība; P (angļu, purity) – tīrība; Y (angļu, yield) – grafēna monoslāņu daudzums
Attēls no publikācijas [8].

Grafēna ieguves metodēs izveidoto produktu galvenokārt raksturo parametri: kvalitāte (cik daudz defekti ir sastopami materiālā) un grafēna monoslāņu daudzums (parasti tiek iegūts maisījums, kas sastāv no grafīta, vairāku un dažu slāņu grafēna un grafēna monoslāņa). Šie divi parametri arī nosaka materiāla fizikālās īpašības un tā pielietojumu. Savukārt metodes izmaksas un tās mērogojamības nosaka to, cik viegli ir industriāli ar konkrēto metodi sintezēt grafēnu. Par ideālu metodi materiāla ražošanai tiek uzskatīta tāda, kas spētu apmierināt visus šos metodes raksturojumus (1.2. attēls) un tiek turpināti pētījumi, lai šādu rezultātu arī sasniegtu.

1.2.1. Mehāniska grafīta atslāņošana

Līdzīga metode, kas iesaista mehānisku grafīta atslāņošanu, ir materiāla iegūšana bīdes spēku rezultātā, kur grafīts pulvera formā tiek ievietots kādā šķīdumā, kurā rotora lāpstiņas tiek grieztas ar ātrumu $10^3 \dots 10^4$ apgriezieni minūtē. Šai metodei nav nepieciešamas komplicētas iekārtas vai veselībai kaitīgas ķīmiskas vielas, kā arī to ir salīdzinoši vienkārši mērogot līdz industriālam līmenim [9]. Toties kā trūkums jāmin iegūtā grafēna kvalitāte – plākšņu izmēri būtiski savstarpēji atšķiras un iegūtais maisījums nesastāv no tikai monoslāņa biezuma daļiņām, tātad, lai izdalītu tās no pārējām, ir nepieciešams veikt papildus atdalīšanas procesus.

Viens veids grafēna monoslāņu izdalīšanai ir bioloģijā plaši izmantotā sedimentācijas vai centrifugēšanas metodes [10]. Sedimentācija norit smaguma spēka ietekmē, izmēra un masas

ziņā lielākas daļiņas nogulsņējas ātrāk nekā mazās, kas var aizņemt salīdzinoši ilgu laiku. Savukārt centrifugēšanas metodēs lielāku daļiņu izdalīšana notiek centrālās spēka dēļ, kas ir lielāks pēc izmēra un masas lielākām daļiņām. Tiek izmantots arī tas, ka mazākas daļiņas iespējams spēj veidot stabilu suspensiju (diferenciālā centrifugēšana). Ir zināms arī metodes paveids – centrifugēšana blīvuma gradientā. Šeit suspensijas šķidrā fāze tiek izveidota vai nu tā, lai pirms centrifugēšanas būtu blīvuma gradients, vai arī lai tas spētu izveidoties centrifugēšanas laikā [11].

1.2.2. Ķīmiskā tvaiku uznešana

Kā grafēna monoslāņa ieguves metodika ar diezgan lielu potenciālu ir ķīmiskā tvaiku uznešana, kas ir labi pazīstama metode plānu kārtiņu iegūšanai. Metodes būtība ir izvēlēta ogļūdeņraža (parasti metāna CH_4 vai etilēna C_2H_4) ķīmiska reakcija, kur oglekļa atomi izvietojas uz pamatnes (parasti lieto vara vai cita materiāla monokristālu, kura režģis ir līdzīgs grafēna struktūrai) kā grafēna monoslānis. Šīs sintēzes realizācijai ir nepieciešams augsts vakuums, kā arī temperatūras, kas var pārsniegt 1000°C , tādējādi padarot sintēzes procesu dārgu [12]. Lielākiem grafēna slāņiem ir nepieciešamība pēc liela izmēra monokristāliskas pamatnes arī nav tik vienkārši realizējams. Toties, neņemot vērā tehniskus sarežģījumus, šādi iegūts grafēns ir ar diezgan augstu kvalitāti un monoslāņa izmēru ierobežo vienīgi sintēzes ķīmisko tvaiku uznešanas reaktors un pamatnes izmēri. Būtiski pieminēt, ka lielāku reaktoru izveide un darbināšana ir dārgs process. Ir arī izstrādāta metode uzklātā monoslāņa atdalīšanai no pamatnes – ievietojot ar grafēnu apklāto vara pamatni kā katodu elektrolītā un pieliekot elektrodam spriegumu, ūdeņraža gāze, kas izdalās atdala abus slāņus [13]. Elektrolītā peldošo grafēnu tad iespējams novietot uz vēlamās pamatnes, tādējādi veidojot piemēram tranzistorus vai citas elektroniskas komponentes.

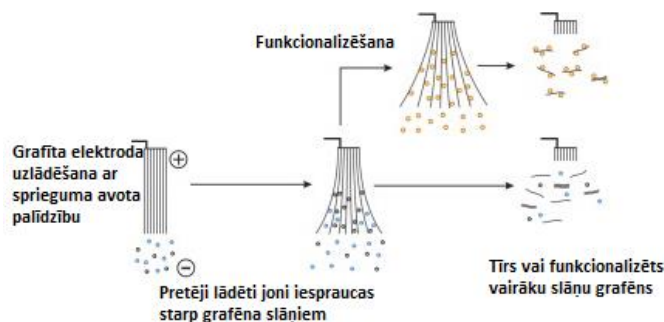
1.2.3. Grafīta oksīda reducēšana

Viena no izplatītākajām grafēna sintēzes metodēm ir tā iegūšana no grafīta oksīda. Tā kā sintēzes process norit šķidrums, metode pieder pie vienas no šķidrās fāzes atslāņošanas metodēm. Kā izejmateriāls tiek ņemts grafīta pulveris, kura grafēna slāņu virsmas tiek oksidētas, izmantojot stipras skābes un bāzes (parasti ar modificētu Hummera metodi (*angļu, modified Hummers' method*)) [14]. Šādi oksidēta grafīta starpslāņu attālums ir lielāks kā grafītam, līdz ar to ir mazāks mijiedarbības spēks starp blakus esošiem grafēna slāņiem. Lai atslāņotu šādus slāņus, oksīds tiek ievietots ultraskaņas vannā [15]. Rezultātā iegūst elektrību vāji vadošu suspensiju (vadāmība atkarīga no oksidācijas pakāpes), un literatūrā ir minēti daudzi varianti, kā to apstrādāt [16]. Lai iegūtu elektrovadošu materiālu grafēnu, grafēna oksīdu

nepieciešams reducēt, atbrīvojoties no lādiņnesējus (elektronus) saistošajām funkcionālajām grupām. Pilnīgu atbrīvošanos no šīm funkcionālajām grupām (O, OH, COOH, u.c.) ir grūti sasniegt, kas noved pie tā, ka reducēta grafēna oksīda daļiņās ir samērā daudz defektu (oglekļa atomu iztrūkums, citas oglekļa atomu hibridizācijas radītas saites), pie kuriem piesaistītas funkcionālās grupas, un to vadītspēja ir mazāka nekā tīram grafēnam. Tomēr reducētu grafēna oksīdu saturošas struktūras tiek pētītas tieši efektīvās grafīta atslāņošanas dēļ, kā arī tiek uzskatīts, ka grafēna oksīda sintēzes procesu ir vieglāk mērogot līdz industriālam līmenim.

1.2.4. Elektroķīmiska grafīta atslāņošanās

Otra no izplatītākajām šķidrās fāzes sintēzēm grafēna daļiņu ieguvei ir elektroķīmiskā grafīta atslāņošanās, kuras procesā starp grafēna slāņiem ievietoja mazāk skābekli saturošas funkcionālās grupas, kas attiecīgi noved pie daļiņu labākas elektrovadāmības [17]. Kaut arī daļiņas tiek funkcionalizētas ar elektrovadāmību samazinošiem skābekļa atvasinājumiem, tiek uzskatīts, ka grupu daudzums šādi iegūtam materiālam, salīdzinot ar grafīta oksidēšanu, ir mazāks. Turklāt papildus šādi iegūtās daļiņas reducējot, ir iespējams vadāmību paaugstināt vēl vairāk [18]. Elektroķīmiskā grafīta atslāņošanai kā izejmateriāls tiek izmantots grafīts, kuru kā elektrodu var ievietot dažādu tipu elektrolītos: skābi saturošos [17]; jonu šķīdumos [19]; u.c. Manipulācija gan ar elektrolītu, gan ar pielikto spriegumu (pozitīvu, negatīvu vai ar signāla modulāciju) dod iespēju iegūt gan funkcionalizētas (piemēram ar slāpekli dopētas [20]), gan salīdzinoši tīras grafēna daļiņas.



1.3. attēls. Shematisks grafīta elektroķīmiskās atslāņošanas un funkcionalizēšanas process. Attēls tulkots no publikācijas [21].

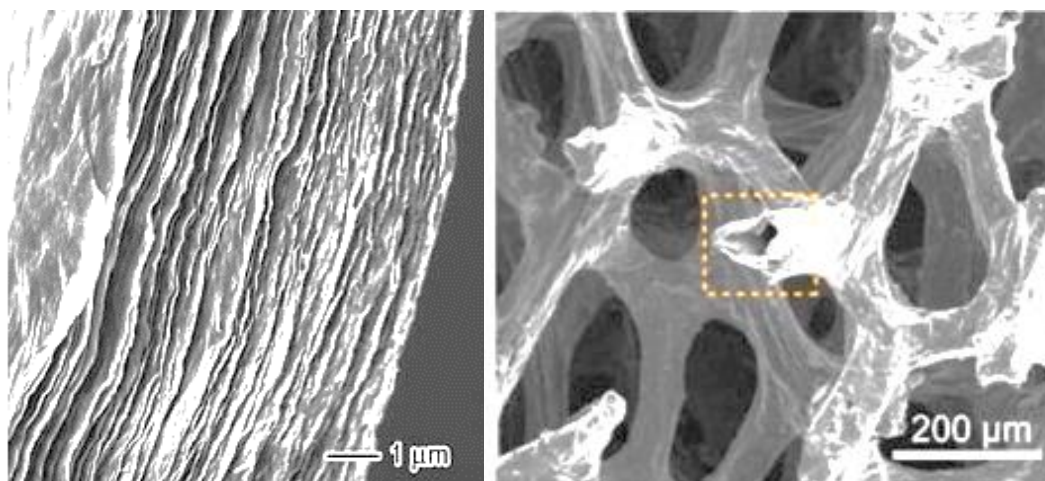
Kā arī elektrolīta kombinācija ar pieliktā sprieguma izvēli nosaka precīzu atslāņošanās mehānismu, bet galvenā ideja procesa nodrošināšanai ir veikt gāzes izdalīšanos no elektrolīta uz grafītā esošo grafēna slāņu robežvirsmām, kuras rezultātā izdalījušās gāze mehāniski atdala savstarpējos slāņus vai arī palielina starpslāņu attālumu, kas līdzīgi kā grafīta oksidēšanas gadījumā samazina pievilksnās mijiedarbību starp blakus esošiem slāņiem [22] (1.2.4. attēls).

1.2.5. Dažādu metožu kombinēšana

Kaut arī ar palielinātu starpslāņu attālumu, grafēna plāksnes grafitā tik un tā ir savstarpēji salīpušas. Lai tās atdalītu vēl vairāk, oksidēšanas vai elektroķīmiskās atslāņošanas metodes tiek kombinētas ar grafitā slāņu atdalīšanu ar ultraskaņas palīdzību [23], kur izejmateriāls tiek ievietots šķīdumā, kura virsmas enerģijas vērtība ir līdzīga grafēna virsmas enerģijai (tuva 80 mJ/m^2)[24], caur kuru izplatīties augstas frekvences skaņas viļņiem, spiediena perturbācijām, kas rada pietiekami lielu spēku starp blakus esošiem grafēna slāņiem, lai tos atdalītu. Atslāņošana ultraskaņas iedarbībā tiek skaidrota ar mazu burbuļu, kavitācijas dobumu veidošanos īsā laika intervālā, kas strauju spiedienu izmaiņu dēļ sabrūk veidojot augstu momentānu temperatūru un lielu spiedienu. Šī sabrukšana arī rada triecienviļņus, kas spēj atdalīt grafitā slāņus [25]. Kā šī šķidrā fāze parasti tiek izvēlēts dimetilformamīds, kā viela, kuras virsmas enerģija ir tuva grafēna monoslāņa virsmas enerģijai, lai nodrošinātu to, ka atslāņotās daļiņas atkal nesavietojas kopā, tādējādi veidojot aglomerātus, kurus iespējams pat būtu grūtāk sadalīt. Kā arī jāpiemin, ka ir ziņots par citu šķīdumu maisījumiem, kuru kopējā virsmas enerģija pie konkrētām sastāvdaļu attiecībām sasniedz pietiekamu vērtību, lai nodrošinātu grafēna daļiņu dispersiju. Šāda grafitā un vairāku slāņu grafēna pakļaušana ultraskaņas iedarbībai dod iespēju iegūt grafēna, vairāku slāņu grafēna un grafitā daļiņu sajaukumu ar lielāku grafēna procentuālo sastāvu, it īpaši pie lielākiem ultraskaņas iedarbības laikiem un lielākām jaudām [26].

1.3. Grafēnu saturoši materiāli un to īpašības

Tā kā liela izmēra grafēna monoslāņa sintēzes process vēl tiek plaši pētīts, uzmanība tiek pievērsta uz grafēnu bāzētu un grafēna nano/mikro-daļiņu saturošu materiālu pētīšanai. Ir iegūtas dažādas šādu materiālu struktūras, sākot ar plānām protonus vai gāzi caurlaidošām membrānām [27], beidzot ar trīsdimensionālām grafēnu veidojošām struktūrām enerģijas uzglabāšanai [28] (1.3. attēls). Viens no variantiem, kā no grafēna daļiņām veidot lielākas struktūras ir tām kā saistvielu pievienot polimēru. Literatūrā apskatīti vairāki varianti, kā to realizēt, par piemēriem minot *in situ* polimerizāciju vai vielu savstarpēja sajaukšanu šķīdumā [29]. Šādu kompozītmateriālu īpašības nosaka vairāki faktori. Kā vienu no būtiskākajiem varētu minēt kompozīta struktūru – polimēra sastāvu un tā mijiedarbību ar grafēna daļiņām – ir iespējams būtiski uzlabot polimēra mehāniskās īpašības, pievienojot tam pat salīdzinoši nelielu masas daļu grafēna [30], kā arī, veidojot sarežģītākas struktūras, iespējams paaugstināt kompozīta elektrovadītspēju [31].



1.3. attēls. SEM fotouznēmumi: pa kreisi – grafēna membrānas; pa labi – trīsdimensionāls grafēna karkass. Attēli publikācijām [32] un [33] attiecīgi.

Liela uzmanība daudzos pētījumos tikusi pievērsta arī grafēna dopēšanai, kur viena no visizplatītākajām ir dopēšana ar slāpekli. Šāds materiāls piesaistījis uzmanību kā potenciāli elektrokatalītiski aktīvs stabils elektrods dažādām elektroķīmiskām reakcijām [34]. Šādu elektrodu iespējams iegūt piemēram aizvietojojot skābekli saturošās funkcionālās grupas uz oksidēta grafēna virsmas ar slāpekļa atomiem, kas spēj veidot kovalentas saites ar vairākām grafēna plāksnēm, izveidojot hidrogēlus [35].

1.4. Gāzu sensori un gāzu detektēšana

Gāzu sensora pamatā ir elements, materiāls, kura kāda fizikālā īpašība mainās atkarībā no apkārt esošās gāzes sastāva. Viena no šīm fizikālām īpašībām ir vielas elektriskā vadāmība, bet būtiski pieminēt to, ka tikai elektriskā pretestība kā viens pats fizikāls lielums nespēj viennozīmīgi apstiprināt konkrētas gāzes esamību apkārt esošajā vidē. Tādēļ parasti, arī komerciālajiem gāzu sensoriem tiek apskatīta materiāla pretestības atkarība no temperatūras pie konkrēta gāzes procentuālā sastāva. Visplašāk zināmie un praksē izmantotie gāzu jutīgie materiāli ir metālu oksīdi (pusvadītāji), piemēram, alvas dioksīds, kura elektriskā pretestība var izmainīties pat desmit reizi pie 100 ppm lielas tvana gāzes CO koncentrācijas [36]. Lai raksturotu šo pretestības izmaiņu, sensorikā ir ieviests mērķa gāzes atbildes S jēdziens [37, 38, 39], kura definēta kā materiāla elektriskās pretestības izmaiņas $(R_g - R_o)$ attiecība pret tā pretestību bez mērķa gāzes klātbūtnes R_o materiāliem, kam pretestība vielas iedarbībā paaugstinās:

$$S = \left(\frac{R_g - R_o}{R_o} \right) \times 100 \quad (1.4.1)$$

un materiāliem, kam pretestība vielas iedarbībā samazinās:

$$S = \left(\frac{R_o - R_g}{R_g} \right) \times 100 \quad (1.4.2)$$

Sensora jutību, t.i. minimālo mērķa gāzes koncentrācijas sliekšni ietekmē ne tikai jutīgā materiāla ķīmiskais sastāvs un darba temperatūra, bet arī paša materiāla struktūra. Piemēram Qi-Hui Wu *et al* apskata sensora gāzu jutības atkarību no alvas dioksīda mikrostruktūras īpatnībām: nanodaļiņu izmēra; daļiņu veida (nanovadi, nanocaurules, u.c.); katalizatora metāla [40]. Šādas struktūras, katalizatora veids, kā arī darba temperatūra dod iespēju nodrošināt vēl vienu svarīgu gāzu sensorus raksturojošu parametru – selektivitāti –, kas paskaidro, cik lielā mērā sensora materiāls spēj reaģēt tikai uz mērķa gāzi, nereaģēdams uz pārējām apkārt esošajām gāzēm [41].

Pretestības izmaiņas, līdz ar to arī gāzu jušanas mehānismi parasti tiek skaidroti ar donoru vai akceptoru īpašībām molekulām vai joniem, tiem adsorbējoties pie materiāla virsmas tādējādi izmainot materiāla elektrisko pretestību. Toties jāpiemin arī tas, ka iespējama ķīmisko reakciju norise gāzes molekulām uz materiāla virsmas, sadaloties vai reaģējot ar virsmas skābekļa atomiem, kas arī tiek uzskatīts par vienu no jušanas mehānismiem [38]. Kopumā, atkarībā no šī mehānisma, detektējamās gāzes var iedalīt divās grupās: oksidējošās (piem. O₂, O₃, NO₂ vai CO₂) un reducējošās (piem. NH₃ un gaistošie organiskie savienojumi), kur abas grupas uz materiālu iedarbojas citādāk. Oksidējošās grupas, adsorbējoties pie materiāla virsmas, pievieno materiālā esošos elektronus, tādējādi samazinot p-tipa grafēnā esošo elektronu koncentrāciju un tādējādi palielinot vairākuma lādiņnesēju (caurumu) koncentrāciju, kas savukārt noved pie Fermī līmeņa pietuvināšanās valences zonai un elektriskās pretestības samazināšanās. Savukārt reducējoša gāze, adsorbējoties pie grafēna virsmas, atdod elektronus, kuri rekombinē ar caurumiem p-tipa grafēnā un samazina vairākuma lādiņnesēju skaitu, kas izpaužas kā materiāla kopējās elektriskās pretestības palielināšanās [37].

1.4.1. Sensorika uz grafēnu bāzētiem materiāliem

Grafēna atklājēji 2007. gadā ir pierādījuši, ka grafēna monoslāni var izmantot kā gāzu jutības augstākās pakāpes sensoru, detektējot mazākā gāzes elementa – atoma – adsorbciju uz grafēna virsmas [42]. Zinātnieki parādījuši, ka materiāls spēj detektēt gāzes: NH₃; CO; H₂O; NO₂. Tik tiešām, apskatot grafēna struktūru un materiāla sensorikas mehānismus, ir iespējams saredzēt potenciālu šādam materiāla pielietojumam. Molekula, adsorbējoties uz sensora materiāla virsmas, izmaina tā virsmas un līdz ar to arī pie-virsmas reģiona elektrovadītspēju un, lai nodrošinātu pēc iespējas vairāk gāzei pieejamās virsmas nepieciešams veidot daļiņas ar pēc iespējas plānāka sensora materiāla plāksnītēm. Grafēns pēc definīcijas jau ir pašā plānākajā

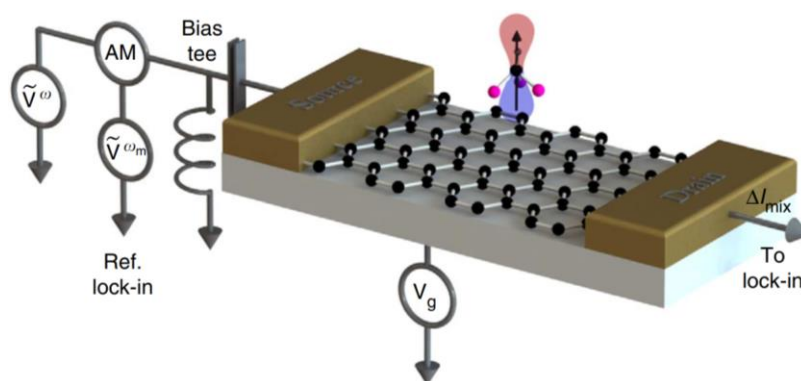
oglekļa atomu izkārtējuma formā, kas arī noved pie tā, ka tilpuma efektu jēdziens, domājot par grafēnu kā elektrovadošu materiālu, gandrīz vai pavisam nav ticis ieviests.

Kā arī alternatīva tikai pretestības mērīšanai kā grafēna atbildes reakciju uz tā virsmas adsorbētām gāzu molekulām, Aleksandrs Balandins un kolēģi aprakstījuši citu fizikālu parādību – elektronisko trokšņu rakstura izmaiņu, konkrētāk tā saukto $1/f$ troksni [43]. Svarīgi atzīmēt ka elektronikā sastopamie trokšņi parasti tiek uzskatīti kā traucējumi mērījumos, bet šajā gadījumā, izmantojot pretestības fluktuāciju spektru, iespējams izteikti paaugstināt sensora selektivitāti, pie tam, kas arī ir ļoti liels solis sensoru attīstībā, ar vienu fizikālu parādību iespējams detektēt vairākas vielas vienlaicīgi, kas ir analogi spektroskopiskiem vielas analizēšanas paņēmieniem, kad uzņemot vienu spektru, iespējams precīzi uzzināt gāzes parauga sastāvu un citus raksturojošus parametrus, piemēram, sastāvdaļu koncentrācijas vai izotopu sastāvu.

Gāzu sensora materiāla strāvas signāls ir vispārīgi aprakstāms kā

$$I = (G + \tilde{G}) * (U + \tilde{U}), \quad (1.4.1)$$

kur G ir vadāmība, kuru nosaka sensora lādiņu blīvums; \tilde{G} ir vadāmības fluktuācijas, kas rodas lādiņu izmaiņu dēļ; U ir pieliktā līdzsprieguma vērtība; \tilde{U} ir maiņsprieguma radītas fluktuācijas. Katrs no vienādojuma mainīgajiem ir izmantojams sensorikā un katrs atbild par savu detektēšanas mehānismu. Pirmais vienādojuma loceklis G tiek izmantots līdzstrāvas sensoros, otrs \tilde{G} – impedances un trešais U – uz trokšņiem balstītos sensoros. Savukārt ceturtais mainīgais apraksta tā saukto heterodīno materiāla vadāmības fluktuācijas maiņstrāvas signālu ietekmē [44]. Shematiska darbība attēlota 1.4.1. attēlā – polāra molekula mijiedarbojas ar caur grafēna tranzistoru plūstošās maiņstrāvas radīto elektrisko lauku un rezonē pie konkrētas frekvences atkarībā no molekulas polaritātes.



1.4.1. attēls. Shematisks attēls grafēna lauktranzistoram, polāru molekulu (attēlā par piemēru hloroforma molekula, kam ar bultu attēlota dipola momenta orientācija) vielu detektēšanas pielietojumā. Attēls no publikācijas [45].

Līdzšinējiem metālu pusvadītāju sensoriem šāda maiņstrāvas radīta apkārt esošu polāro molekulu signāla izmaiņa ir bijusi pārāk neliela, lai to izmērītu. Toties, ja kā sensora materiālu

pielieto grafēna lauktranzistoru, iespējams iegūt polāru vielu tvaiku detektoru, kam ir mazs atbildes reakcijas ātrums ($>0,1$ s) un augsta jutības robeža (>1 ppb) [45].

1.5. Literatūras kopsavilkums

Apskatot literatūru, secināts, ka nitrocelulozes izmantošana kā grafēna daļiņu saistviela ir maz aprakstīta. Galvenokārt šis polimērs ar grafēna daļiņām tiek pētīti ar pielietojumu tinšu izveidē elektronisko komponentu drukāšanā [57]. Grafēna – polimēra kompozīta pielietošanas potenciāls gāzu sensorikā būtu jo lielāks, jo lielāka būtu gāzu jutīgā daļa – grafēns – kompozītā, bet tomēr literatūrā nav atrastas ziņas par lielākām grafēna masas daļām kompozītā par 50 %. Kā arī uz grafēnu bāzētu gāzu sensoru pētījumos maz tiek apskatīta materiāla kompleksā pretestība (elektroķīmiskās impedances spektroskopija), kas dotu informāciju par gāzu jutības mehānismiem.

2. MATERIĀLI UN METODEDES

2.1. Izmantotās mēriekārtas un vielas

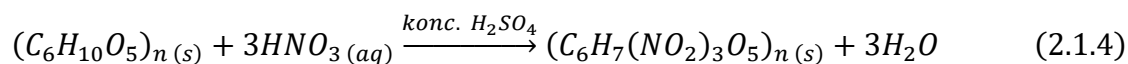
Holla efekta mērījumi tika veikti ar HMS-5000 *van der Pauw* Holla efekta mērījumu sistēmu. Mērījumi veikti, izmantojot četru punktu, *van der Pauw* metodi.

SEM attēli tika uzņemti ar *Phenom Pro* portatīvo darbvirsmas skenējošo elektronu mikroskopu, ar elektronu paātrināšanas spriegumu līdz 10 kV.

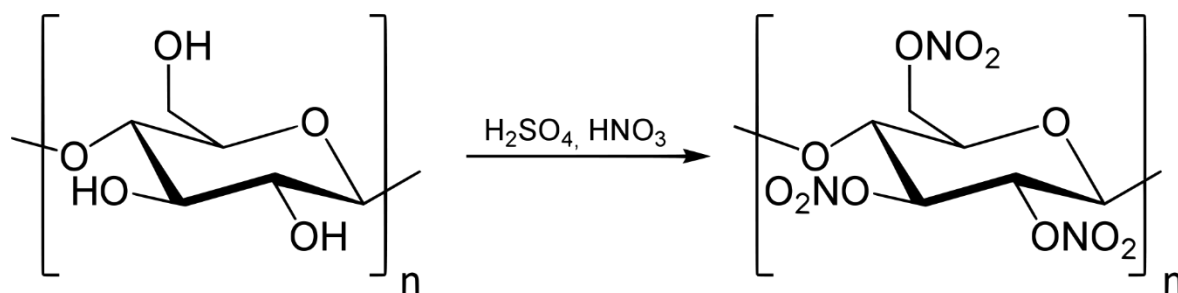
Reaktīvās un līdzstrāvas pretestības tika mērītas ar potenciostatu *VoltaLab PGZ 301*. Kompleksās pretestības analīze (elektriskās impedances spektroskopija – EIS) tiek veikta, pievadot paraugam maiņspriegumu – sinusoīdu ar amplitūdu 10 mV – un mainot tās frekvenci robežās no 100 Hz līdz 100 kHz. Tiek izmērīta impedances moduļa vērtības un fāzes starpība starp ienākošajiem un izejošajiem signāliem. No šiem diviem lielumiem tiek attēlota impedance uz reālās un imaginārās pretestības asīm un attēlota grafikā. Šādu grafiku sauc par Nikvista līkni. Līdzstrāvas pretestības analīze veikta pieliekot konstantu spriegumu pētāmajam paraugam un fiksējot cauri tam plūstošās strāvas daudzumu atkarībā no laika.

2.1.1. Nitroceluloze

Celulozes nitrāts, nitroceluloze ir polimērs, kura ķīmiskā formula ir $(C_6H_7(NO_2)_3O_5)_n$. Nitroceluloze tiek veidota, apstrādājot celulozi (5. attēls), dabā plaši sastopamu organisku savienojumu, ar koncentrētu sērskābi un slāpekļskābi:



Vēsturiski nitroceluloze bija pirmais polimērs, no kā tika veidotas dažādas šķiedras un plastmasas.



2.1.1. attēls. Celulozes struktūra (pa kreisi) un nitrocelulozes struktūra (pa labi). Pa vidu attēlotas skābes, ar kurām, apstrādājot celulozi, iegūst nitrocelulozi.

Mūsdienās polimērs sastopams šaujampulvera sastāvā (vieglās uzliesmošanas dēļ), dažās lakās un krāsās [46]. Kā arī nitroceluloze tiek pielietota bioloģijā, kā filtri porainās struktūras dēļ.

2.1.2. Reāģenti

Nitrocelulozes filtri, Biotrace NT	PALL Gelman Sciences,
Acetons C_3H_6O , $\geq 99.5\%$	Sigma-Aldrich
10% NH_3 ūdens šķīdums	Reāģents, Valsts firma
HNO_3 , 70%	SIA enola
HNO_3 , 25%	Sigma-Aldrich
H_2SO_4 , 96%	SIA enola
Grafīta tīģelis	lietots bronzas metalurģijā

2.2. Vairākslāņu grafēna sintēze

Vairāku slāņu grafēns tika iegūts elektroķīmiskās grafīta atslāņošanas ceļā. Kā grafīta elektrods tika izmantots grafīta tīģelis, kas kā atkritums bronzas metalurģijas procesā tika šajā sintēzē pārstrādāts. Sintēzē tika izmantots 1 M H_2SO_4 ūdens šķīdums kā elektrolīts un platīna pretelektrods. Spriegums elektrodiem tika pievadīts periodiski, grafīta elektrodam trīs sekundes pievadot +10 V un piecas sekundes pievadot -10 V lielu spriegumu [47]. Iegūtā suspensija tika filtrēta ar vakuumfiltrēšanas iekārtu, lai atbrīvotos no elektrolīta, skalojot ar dejonizētu ūdeni.

2.3. Paraugu sintēze

Lai izveidotu vairāku slāņu grafēna – nitrocelulozes tinti, 120 mg vairāku slāņu grafēna pulveris un 30 mg nitroceluloze tika sajaukti ar 15 ml acetona. Šāda izejvielu attiecība nodrošina 80% lielu vairāku slāņu grafēna masas daļu kompozītā. Lai nodrošinātu pilnīgu dispersiju un atdalītu grafēna plāksnes žāvēšanas procesā radušajos aglomerātos, suspensija tika ievietota ultraskaņas vannā uz 3 stundām. Pēcāk suspensija tika nekustīga atstāta laboratorijā uz 12 stundām, lai lielākās pulvera daļiņas un nesadalītie aglomerāti nosēstos suspensijas apakšā.

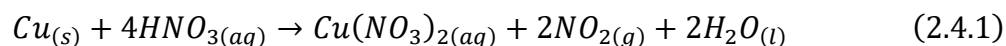
Kompozīta pārklājums tika izveidots uz laboratorijas paraugstikliņa, izmantojot iemērkšanas metodi – paraugstikliņš tika sagriezts 1 cm platās pamatnēs, kas pēc tam mazgātas ar acetonu, lai atņemtu virsmu. Pamatne iemērkta suspensijā un izvilktas no tās 25 reizes (izvilšanas ātrums $\approx 2,5 \text{ cm s}^{-1}$), atļaujot šķīdinātajam iztvaikot starp mērkšanas reizēm (apmēram 15 sekundes). Izveidotie paraugi tika žāvēti uz laboratorijas plītiņas pie 60°C 3 stundas. Pirms sensoro īpašību pētīšanas izveidotie paraugi tika ievietoti eksikatorā 7.3% (vielas daudzuma procenti) acetona tvaiku atmosfērā, kur tie tika turēti 12 stundas un stundas laikā acetona koncentrācija eksikatora atmosfērā tika samazināta līdz efektīvi 0%. Tas tika darīts, lai stabilizētu kompozīta kārtiņu un nodrošinātu homogenitāti polimēra izvietojumā pa paraugu. Sagatavotie paraugi tika uzglabāti Petri trauciņā uz laboratorijas plītiņas pie 60°C

(mazliet vairāk kā acetona vārīšanās temperatūra – 56°C) lielas temperatūras lai atbrīvotos no tajos esošā šķīdinātāja. Paraugs Holla efekta mērījumam tika izveidots ar vilkšanas metodi – uz paraugstikliņa tika uzpilināta suspensija un 10 μm augstumā no pamatnes virsmas asmens tika pārvilkts pāri pamatnei ar ātrumu $\approx 15 \text{ cm s}^{-1}$. Kompozīts tika notīrīts ar salveti, atstājot 1 cm² lielu kvadrātisku apgabalu, kam stūri tika aplāti ar sudraba pastu, lai nodrošinātu elektrisku kontaktu starp kompozītu un Holla efekta mēriekārtas elektrodiem.

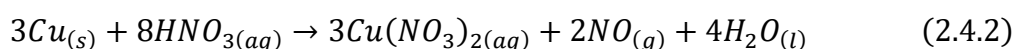
2.4. Sensorikas mērījumi

Lai izpētītu kompozīta sensorās īpašības, paraugi tika ievietoti paraugu turētājā ar fiksētu 2 mm attālumu starp elektrodiem. Turētājs ar paraugu tika ievietots noslēgtā traukā – eksikatorā (tīlpums 1,8 L) un elektriskie mērījumi tika veikti ar potenciostatū *VoltaLab PGZ 301*.

Pētāmā viela tika ievadīta noslēgtā eksikatorā, ūdens un amonjaka šķīduma pilnīgas iztvaikošanas nodrošināšanai eksikators tika turēts paaugstinātā 65°C temperatūrā. Savukārt NO un NO₂ iegūšanai tika izmantota eksikatorā nodrošinātas ķīmiskas reakcijas koncentrētai slāpekļskābei:



un atšķaidītai slāpekļskābei:



Paraugam tika mērīti divi lielumi – kompleksā pretestība un strāvas blīvums atkarībā no laika pie konstanta pieliktā sprieguma. Kompleksā pretestība tika mērīta tieši pirms pētāmās gāzveida vielas ievadīšanas, 15 minūtes pēc vielas ievadīšanas un 15 minūtes pēc vielas izvadīšanas sākuma. Strāvas blīvuma izmaiņa tika reģistrēta no brīža tieši pirms pētāmās vielas ievadīšanas sistēmā.

3. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

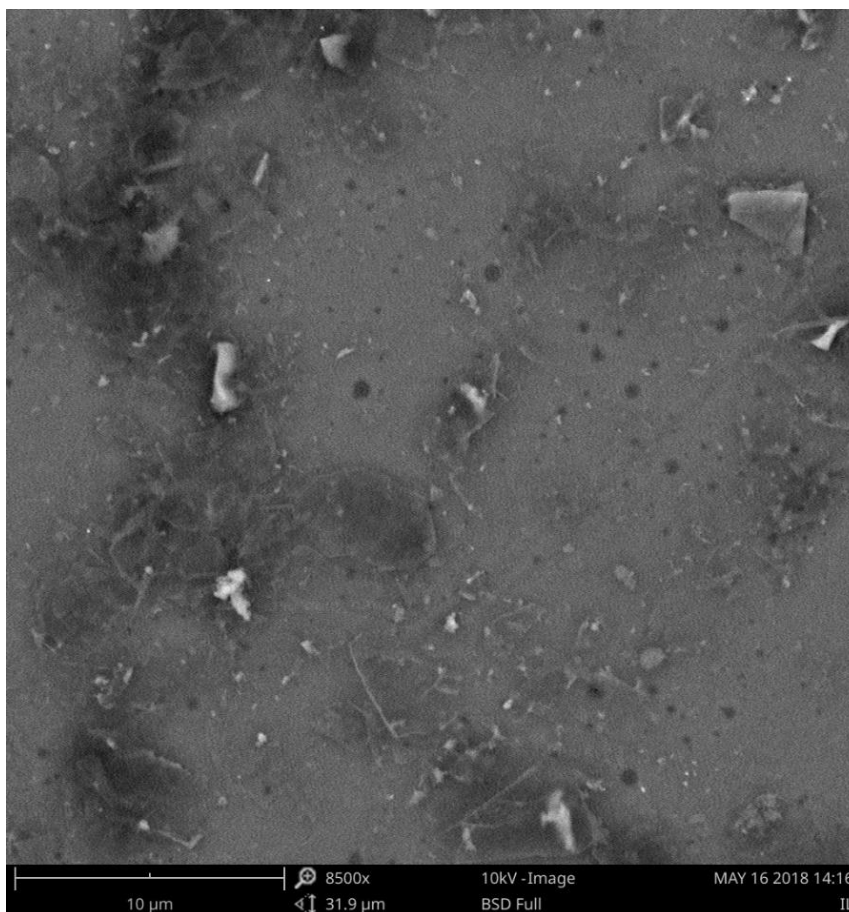
3.1. Holla efekts

Holla efekta mērījumi tika veikti, lai kvalitatīvi uzzinātu, kāda tipa vadāmība izpaužas kompozītam. Mērījumos tika iegūts:

lādiņnesēju koncentrācija	$n = (55,7 \pm 1,1) * 10^{17} m^{-3};$
lādiņnesēju kustīgums	$\mu = 9,79 \pm 0.20 cm^2 V^{-1} s^{-1};$
īpatnējā pretestība	$\rho_R = 0,115 \Omega cm;$
Holla koeficients	$R_H = 4,489 \pm 0,090 m^3/C;$

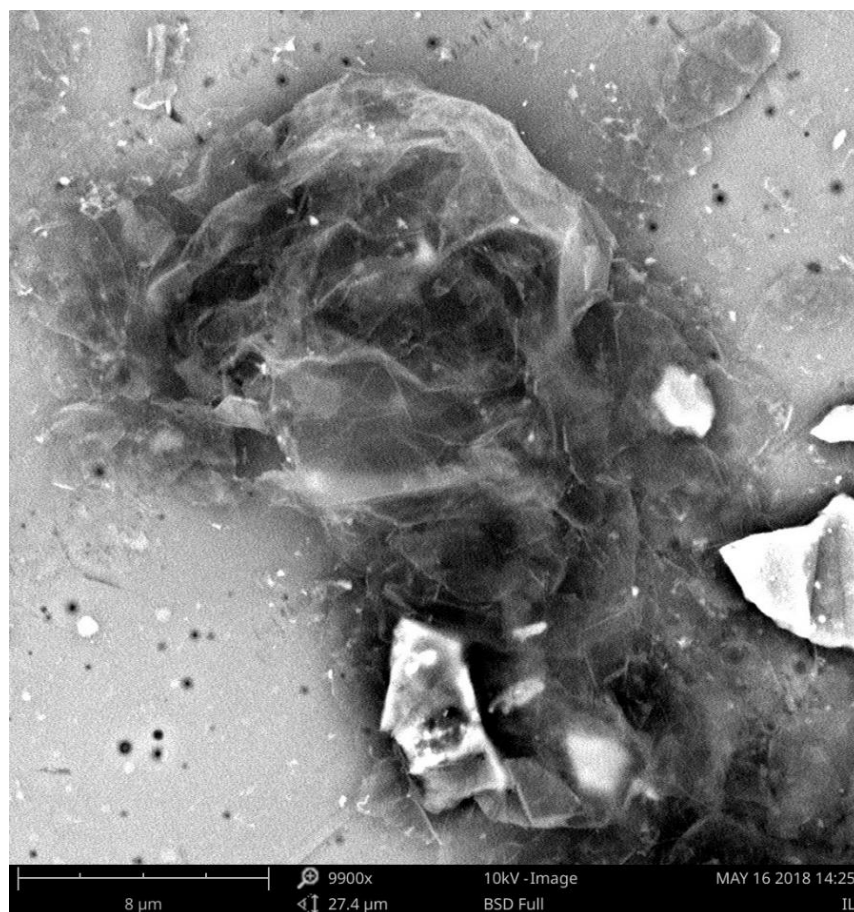
un konstatēts, ka kompozītmateriāls ir pusvadītājs ar p-tipa jeb elektronu caurumu vadāmību. Vadāmības tipu būtiski zināt, lai sensorikā spriestu par iespējamajiem gāzu jušanas mehānismiem. Caurumu tipa vadāmība varētu būt skābekli saturošo funkcionālo grupu dēļ (O, OH, COOH, u.c.), kuras radušās elektroķīmiskās grafitā atslāņošanas procesā [48].

3.2. Skenējošā elektronu mikroskopija, SEM



3.2.1. attēls. Kompozīta klājuma virsmas SEM fotouzņēmums

3.2.1. attēlā var redzēt, ka lielākās grafiņa daļiņas uz pamatnes ir izkārtājušās samērā paralēli viena otrai, toties šāda apskate ar konkrēto mikroskopu nespēj sniegt informāciju par daļiņām, kas ir mazākas, kuru izmēri ir tuvāki mikroskopa izšķiršanas spējai, līdz ar to nav

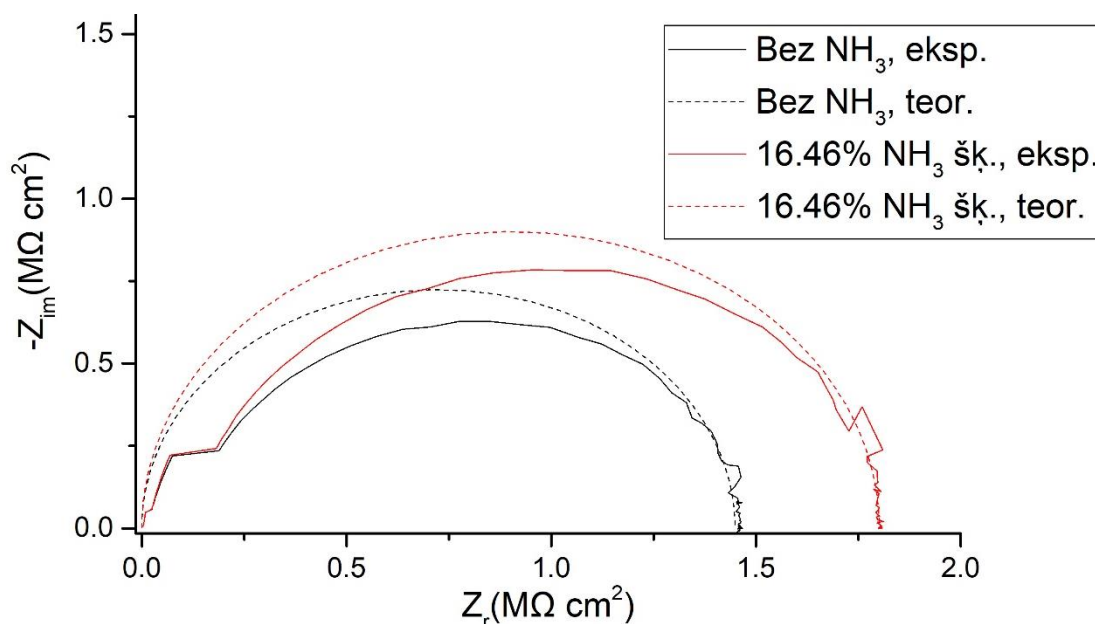


3.2.2. attēls. Kompozīta klājuma virsmas SEM fotouzņēmums.

izslēgts variants, ka mazāko daļiņu novietojums attiecībā pret pamatni varētu būt perpendikulārs, kas noved pie lielāka virsmas laukuma un lielākas elektriskās pretestības vairāku grafēna slāņu salikumam [49]. Ar mikroskopu iegūtajos fotouzņēmumos redzams arī, ka izveides procesā nav izdevies izvairīties no lielāku aglomerātu iesaistīšanas kompozīta kārtiņā (3.2.2. attēls), toties to daudzums kārtiņā lielākajiem aglomerātiem vizuāli nešķiet liels. Visticamākais iemesls aglomerātu esamībai ir žāvēšanas process, kura laikā daļiņas atdalās no šķidrās fāzes. Lai izjauktu aglomerātus, noteikti būtu nepieciešams ievietot suspensiju ultraskaņā uz ilgāku laiku, kā arī pirms ultraskaņas, suspensijas sastāvā esošo šķīdinātāja tilpumu būtu nepieciešams palielināt, tādējādi palielinot šķīdinātāja tilpumā veiksmīgi disperģēto daļiņu skaitu, jo, veidojot suspensiju, novērots, ka tieši pēc suspensijas izņemšanas no ultraskaņas vannas, pudelītes apakšā nogulsņējušās vairākslāņu grafēna daļiņas.

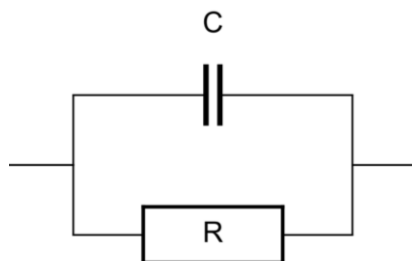
3.3. Elektroķīmiskās impedances spektroskopija, EIS

Tika iegūts materiāla impedances spektrs. Attēlā 3.3.1. apskatāma tipiska Nikvista līkne gan bez, gan ar pētāmo vielu (10% amonjaka ūdens šķīduma šajā gadījumā).



3.3.1. attēls. Nikvista līknes ar un bez pētāmās vielas klātbūtnes.

Tā kā līkņu forma līdzīga paralēli slēgtas pretestības un kondensatora (3.3.2 attēls) impedances spektram, teorētiskās līknes tika rēķinātas šādam slēgumam.



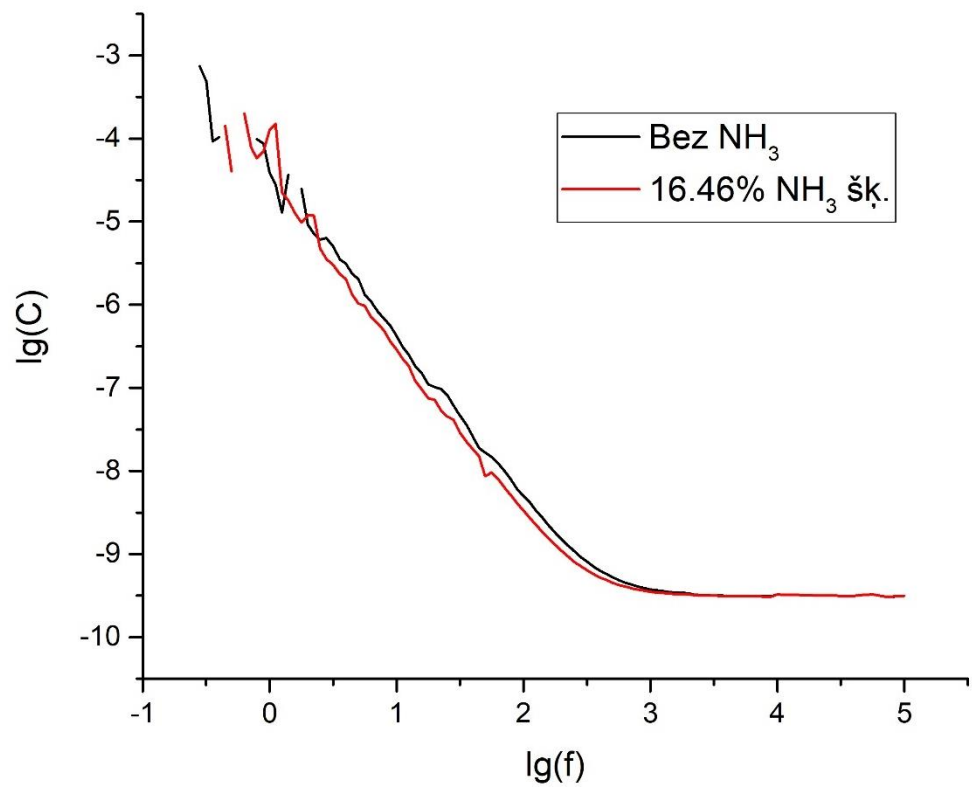
3.3.2. attēls. Paralēli slēgtas pretestības un kondensatora slēgums.

Impedances komponentu vērtības tika aprēķinātas pēc vienādojumiem:

$$\operatorname{Re} Z(\omega) = \frac{R}{C^2 R^2 \omega^2 + 1} \quad (3.3.1)$$

$$-\operatorname{Im} Z(\omega) = \frac{C R^2 \omega}{C^2 R^2 \omega^2 + 1} \quad (3.3.2)$$

Veicot impedances analīzi, konstatēts, ka pētāmo vielu iedarbībā izmainās kompozīta analogā elektroniskā slēguma rezistora pretestība, 3.3.1. attēla piemērā materiāla analogās shēmas rezistora pretestība bez mērķa gāzes $R_o \approx 1,4 \text{ M}\Omega$ un ar NH_3 $R_{\text{NH}_3} \approx 1,8 \text{ M}\Omega$. Analogās shēmas kondensatora kapacitāte apkopota 3.3.3. attēlā.



3.3.3. attēls. Materiāla analogās shēmas kondensatora kapacitāte atkarībā no frekvences.

3.4. Līdzstrāvas pretestības mērījumi

No iegūtajām strāvas blīvuma I atkarībā no laika līknēm tika iegūta materiāla pretestības R atkarība no laika pēc Oma likuma pie konstanta sprieguma U :

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.4.1)$$

Lai salīdzinātu materiāla pretestības izmaiņas pie dažādām pētāmām vielām un to koncentrācijām, katrs mērījuma punkts izdalīts ar vidējo sākuma pretestību R_0 eksperimenta sākumā. Grafikos 3.4.1., 3.4.2., 3.4.3., 3.4.4., 3.4.5, 3.4.6. ar I un II atzīmēti intervāli, kuros norisinājusies attiecīgi pētāmās vielas ievadīšana sistēmā un tās izvadīšana. Jāuzsver, ka pētāmās vielas ievadīšanas process ietver sevī vielas iztvaikošanas vai gāzes izdalīšanas laiku.

Tika aprēķināta pētāmās vielas daudzuma n koncentrācija C :

$$c = \frac{n}{n_0}, \quad (3.4.2)$$

kur n_0 – gaisa vielas daudzums, kas iegūstams no ideālas gāzes vienādojuma. Tā kā

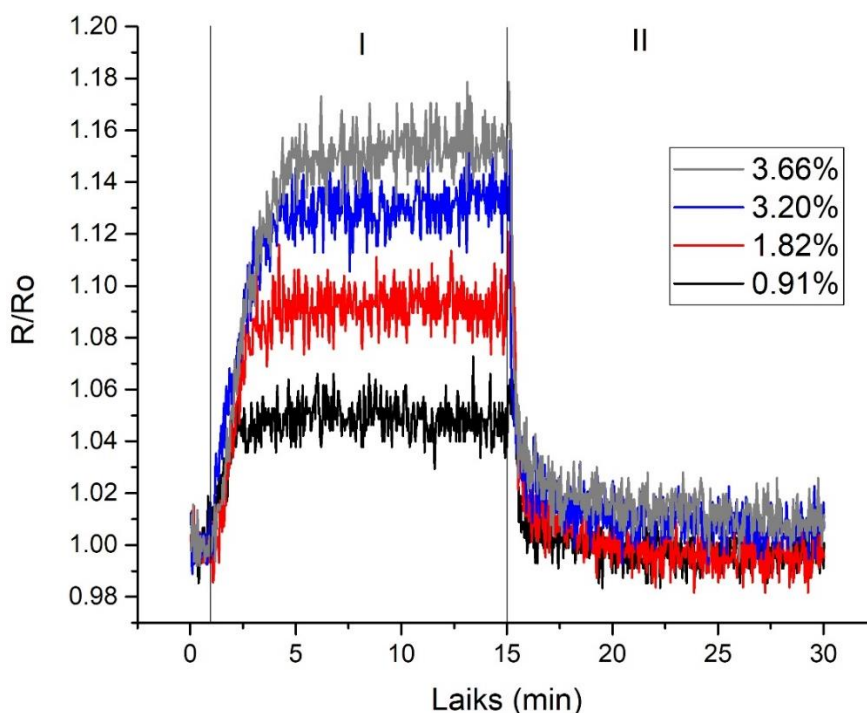
$$n = \frac{m}{M}, \quad (3.4.3)$$

kur m – vielas masa; M – vielas molmasa, un

$$m = \rho V, \quad (3.4.4)$$

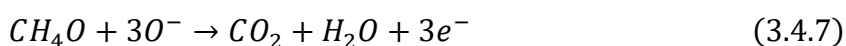
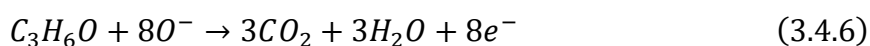
kur ρ – vielas blīvums; V – vielas tilpums, koncentrācijas aprēķināšanai tika izmantots vienādojums 3.4.5.:

$$c = \frac{\rho V R T}{M p V_0}. \quad (3.4.5)$$

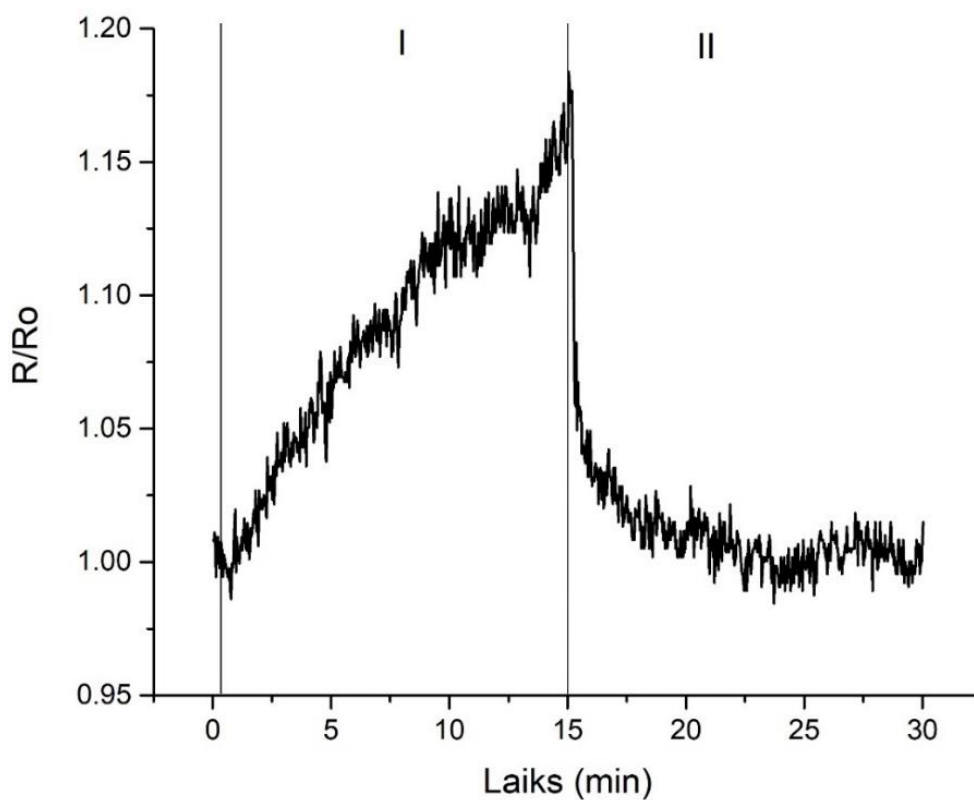


3.4.1. attēls. Pretestības izmaiņa acetona tvaiku iedarbībā atkarībā no laika.

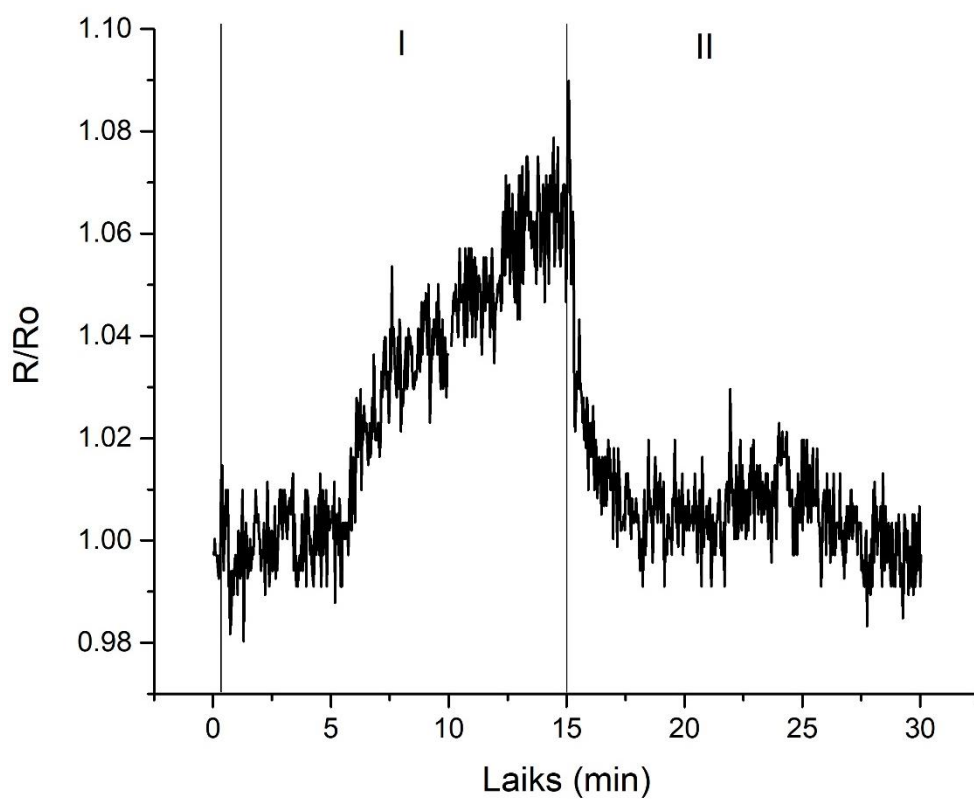
3.4.1. attēlā parādīta klājuma pretestības izmaiņu atkarībā no laika pie dažādu koncentrāciju acetona tvaikiem. Grafikā redzams, ka pretestības izmaiņa ir atgriezeniska, pēc tvaiku izvadīšanas no eksikatora, pretestība tiecas ieņemt sākuma vērtību, kas parāda to, ka šo vielu iedarbībā nenorisinās ķīmiskas reakcijas, kas neatgriezeniski izjauktu saistvielas ķīmisko sastāvu. Jāpievērš uzmanība tam, ka acetons ir tā pati viela, kas tika izmantota nitrocelulozes izšķīdināšanai, kas liek pamatu domām par vienu no sensora jušanas mehānismiem – pētāmās vielas mijiedarbību ar elektrību nevadošo kompozīta daļu, polimēru. Lai pārbaudītu šādu pieņēmumu, mērījumi tika veikti ar citām nitrocelulozi šķīdinošām vielām: metanolu (3.4.2. attēls); acetonitrilu (3.4.3. attēls). Savukārt jāpiemin tas, ka līdzvērtīgs ieguldījums varētu būt arī acetona vai metanola tvaiku reakcijai (attiecīgi (3.4.6) un (3.4.7) vienādojumi) ar grafēna plāksnēm adsorbējušajiem skābekļa atvasinājumiem O^- [52, 53] (adsorbēcija visticamāk radusies no gaisā esošā skābekļa), kas reaģē ar acetona un metanola tvaikiem:



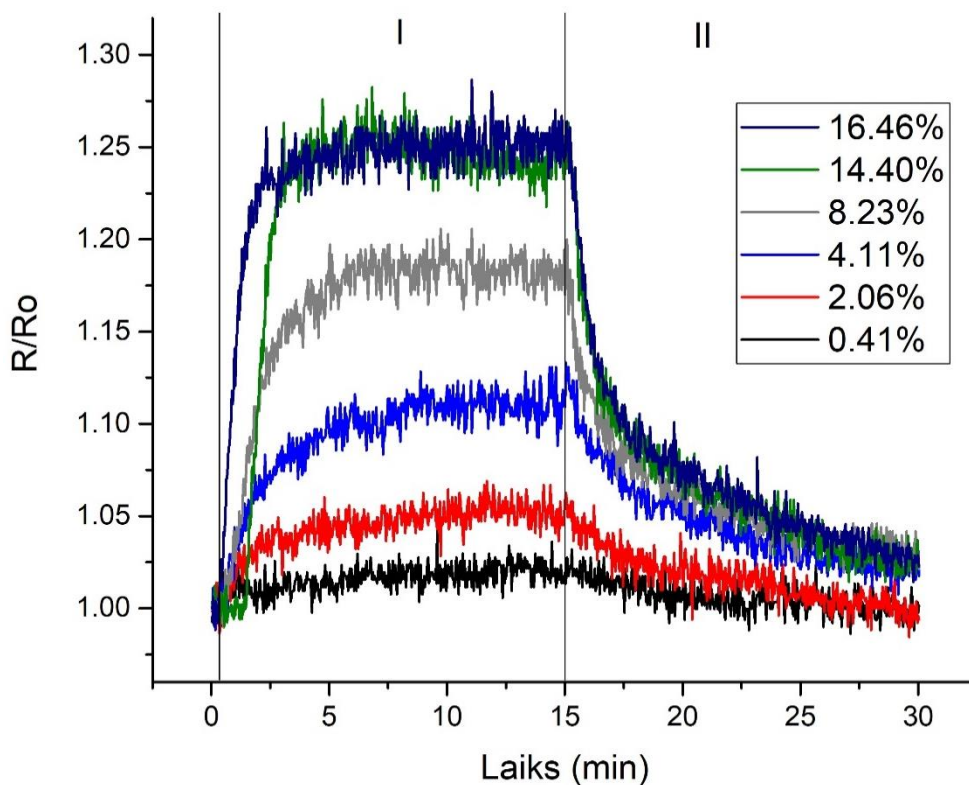
Domājams, ka skābekļa atvasinājumu O^- , kā arī citu gāzu molekulu adsorbēcija norisinās tieši grafēna struktūras defektu vietās, vakancēs un plāksnes malās [50]. Šie defekti tiek uzskatīti par aktīviem centriem, kur norisināties ķīmiskai reakcijai un vietām, kur adsorbēties šo reakciju galaproduktiem [51]. Acetona vai metanola tvaikiem nonākot O^- adsorbēcijas centra tuvumā, tie oksidējas, veidojot oglekļa dioksīdu CO_2 , ūdeni un brīvus elektronus [52, 53], kas spētu rekombinēties ar kompozīta vairākuma lādiņnesējiem caurumiem, tādējādi samazinot to koncentrāciju, kas novestu pie lielākas materiāla pretestības. Un, izvadot pētāmo vielu no eksikatora, skābekļa atvasinājumi O^- no gaisā esošā skābekļa uz grafēna virsmas sasniedz sākotnējo koncentrāciju. Savukārt acetonitrila gadījumā literatūrā netika atrasti jušanas mehānismi, kas būtu līdzīgi vienādojumiem (3.4.6) un (3.4.7), tātad ticami būtu teikt, ka mijiedarbība ir notikusi visticamāk starp acetonitrilu un nitrocelulozi, nevis acetonitrilu un grafēnu – polimēru šķīdinošai molekulai nonākot saskarsmē ar kompozītu, polimērs *uzsūc* šķīdinātāju un palielina potenciāla barjeras augstumu starp nitrocelulozes savienotām grafēna plāksnēm, līdz ar ko materiāla pretestība pieaug.



3.4.2. attēls. Materiāla pretestības izmaiņa atkarībā no laika pie 5% lielas metanola tvaiku vielas daudzuma koncentrācijas.



3.4.3. attēls. Materiāla pretestības izmaiņas atkarība no laika pie 3,9% lielas acetonitrila tvaiku vielas daudzuma koncentrācijas

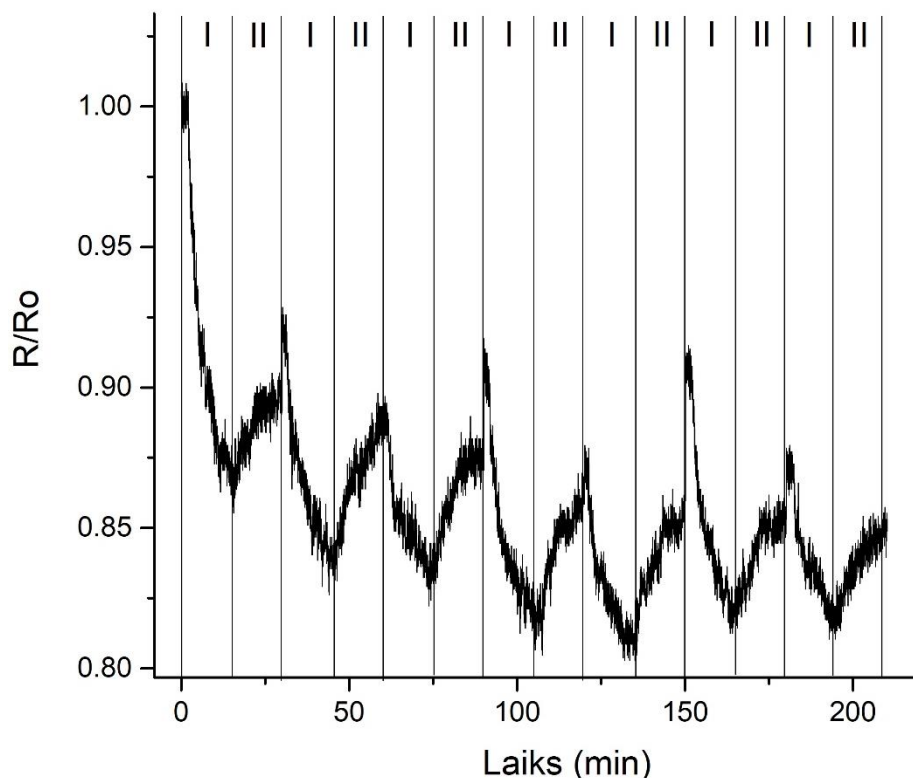


3.4.4. attēls. Pretestības izmaiņas atkarība no laika NH₃ un ūdens tvaiku iedarbībā. Koncentrācijas norādītas NH₃ daudzumam.

Tāpat kā acetona tvaiku gadījumā, NH₃ iedarbībā uz sensoru novērojams tas, ka pretestības izmaiņa ir atgriezeniska, izteikti pie mazākām koncentrācijām (3.4.4. attēls). Šajā gadījumā visticamākais sensorās atbildes mehānisms ir NH₃ adsorbcija pie grafēna virsmas, jo reakcija ar NH₃ šķīdumu un nitrocelulozi nav novērota. Kā arī pretestības izmaiņas raksturs – palielināšanās – adsorbcijas gadījumā nav pretrunā ar publikācijā [37] apspriestajiem sensora jušanas mehānismiem.

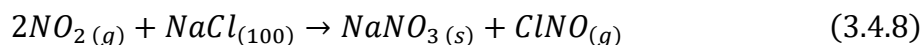
Mērījumos ar NO un NO₂ vielas daudzums, kas izdalījies reakcijās (2.4.1) un (2.4.2) tika aprēķināts līdzīgi vienādojumam (3.4.5), bet ņemot vērā reakciju vienādojumus un slāpekļskābes koncentrāciju. Skābes blīvums pie attiecīgās koncentrācijas (25 un 70 svara procenti) tika ņemts kā $\rho_{25\%} = 1,147 \text{ g/mol}$ un $\rho_{70\%} = 1.415 \text{ g/mol}$.

3.4.5. attēlā un 3.4.6. attēlā redzams, ka kārtiņas pretestība attiecīgi NO un NO₂ gāzu iedarbībā samazinās, kas nav pretrunā ar publikācijā [37] apspriestajiem sensora materiāla jušanas mehānismiem – ka NO un NO₂ kā elektronegatīvāku elementu veidota gāze adsorbējoties pie materiāla virsmas, piesaista p-tipa grafēnā esošos elektronus, tādējādi palielinot vairākuma lādiņnesēju caurumu skaitu materiālā, līdz ar ko arī vadāmība palielinās (pretestība samazinās).

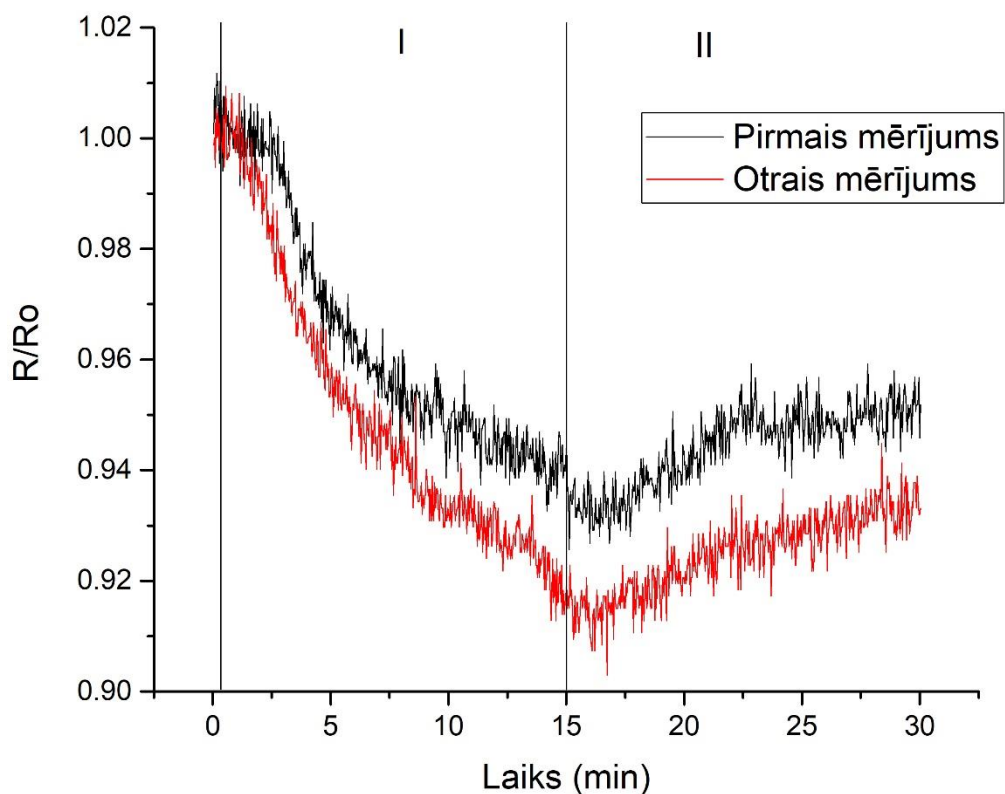


3.4.5. attēls. Pretestības izmaiņa atkarībā no laika pie 77 ppm lielas NO koncentrācijas.

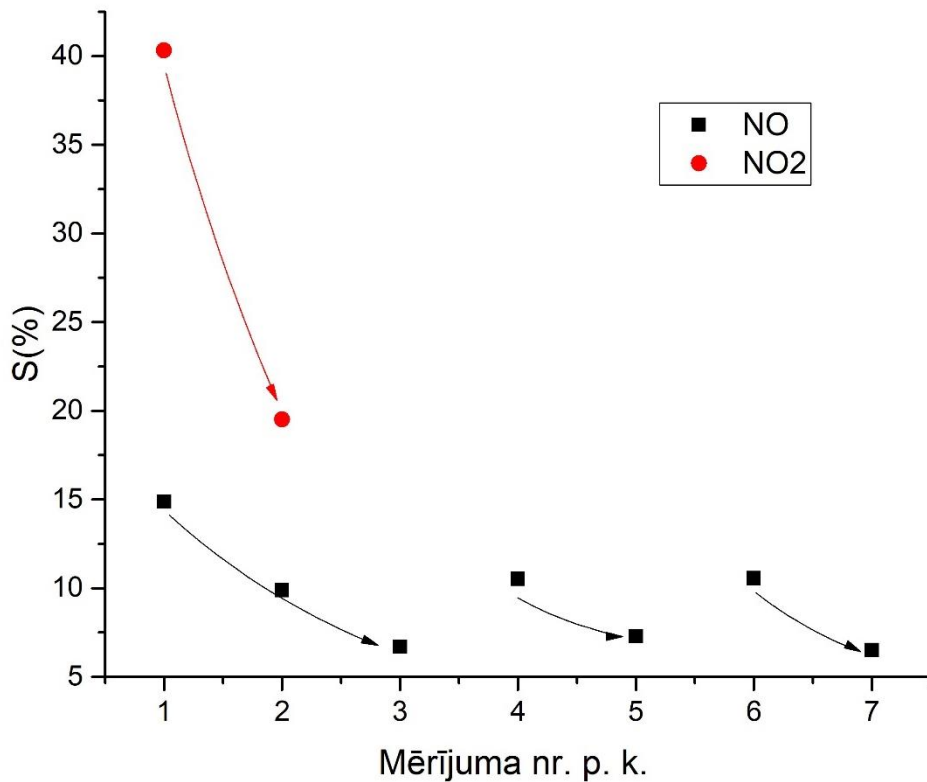
Tā kā NO un NO₂ tiek uzskatītas par samērā reaktīvām gāzēm, rodas jautājums par to ietekmi uz nitrocelulozes struktūru. Domājams, ka abas gāzes neizmaina struktūru tā iemesla dēļ, ka, piemēram, reakcija (3.4.8) parāda, ka NO₂ gāzes iespaidā Na savienojumā izveidojas nitrāta NO₃⁻ grupas [54]. Tā kā šādu un līdzīgu grupu veidošanās ir tipiska reakcijās ar NO un NO₂ un nitrocelulozē (2.1.1. attēls) NO₃⁻ grupas ir izvietojušās visās iespējamajās vietās pie celulozes, domājams, ka reakcija starp gāzēm un polimēru nenotiek.



Kā arī ir novērojams tas, ka materiāla pretestība nav atgriezeniska kā acetona, metanola, acetonitrila vai NH₃ iedarbības gadījumos. NO iedarbības gadījumā starp trešo un ceturto, piekto un sesto mērījumu pagāja ilgāks laiks, nekā starp pārējiem, kas arī ir redzams, apkopojot atbildes S vērtības atkarībā no mērījuma numura pēc vienādojuma (1.4.2) (3.4.6 attēls). Pretestības neatgriezeniskums visticamāk rodas no tā, ka pēc gāzu izvadīšanas no eksikatora NO un NO₂ molekulas ir tik un tā adsorbējušās pie grafēna virsmas. Visticamāk efektīvākais veids, kā desorbēt šīs molekulas, būtu paaugstināt materiāla temperatūru, lai termiskās kustības rezultātā molekulas atbrīvotos no kompozīta virsmas pēc mērījuma. Literatūrā aprakstīta arī ideja sensorikas mērījumus veikt pie augstākas darba temperatūras [55]. Jāpiemin, ka daži komerciāli sensori arī pielieto šo pašu principu – tajos ir iestrādāts elements, kas silda jutīgo materiālu [56].

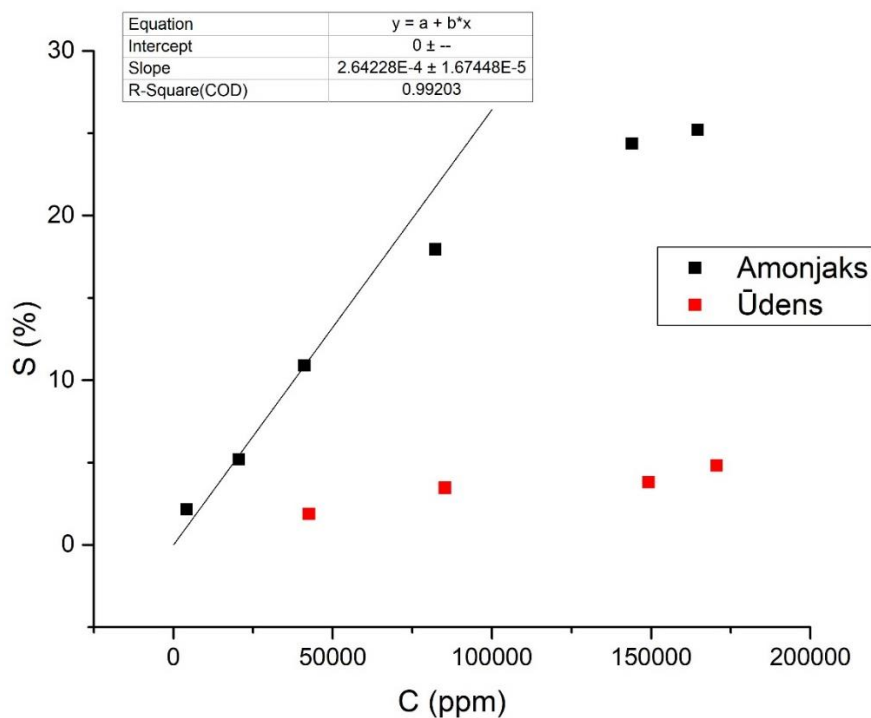


3.4.6. attēls. Pretestības izmaiņa atkarībā no laika pie 532 ppm lielas NO₂ koncentrācijas.



3.4.7. attēls. Atbildes S atkarība no mērijuma numura pēc kārtas pie NO (77ppm) un NO₂ (532 ppm) gāzu iedarbībām. Ar bultām attēloti nepārtraukti veiktie mērijumi.

Lai viennozīmīgi spētu salīdzināt iegūtos rezultātus ar citiem sensoriem, pētāmajām vielām un pētījumiem tika aprēķinātas sensora atbildes vērtība pēc vienādojuma (1.4.1) un apkopotas atkarībā no koncentrācijas 3.4.8. attēlā amonjaka šķīdumam un ūdens tvaikiem. Savukārt, tā kā NO un NO2 iedarbībā materiāla elektriskā pretestība samazinājās, atbildes vērtība tika aprēķināta pēc vienādojuma (1.4.2) un apkopotas 3.4.7. attēlā.



3.4.8. grafiks. Atbildes atkarība no ūdens tvaiku un 10% amonjaka ūdens šķīduma koncentrācijas eksikatorā. Līkne piedzīta pirmajiem trim mērījuma punktiem ar amonjaku, no kreisās puses.

4. SECINĀJUMI

Ar elektroķīmiskās grafīta atslāņošanas metodi sintezēts vairākslāņu grafēns, kas izmantots grafēna-polimēra (nitrocelulozes) kompozīta iegūšanai. Kompozīts izveidots pārklājuma formā, kurā grafēna plāksnes izvietojusi savstarpēji paralēli viena otrai un pamatne, toties nav sanācis izvairīties no salīdzinoši lielu aglomerātu iesaisti kompozītā.

Izveidotajam kompozītmateriālam raksturīga p-tipa (caurumu) vadāmība, kas visticamāk skaidrojama ar grafēna sintēzes procesā radušos dažādu funkcionālo grupu (piemēram, O, OH) klātbūtni uz grafēna plākšņu virsmas un malām.

Pierādīta vairākslāņu grafēna – nitrocelulozes kompozīta spēja detektēt slāpekļa savienojumus. Kā sensora atbildes reakcija materiāla elektriskā pretestība palielinās amonjaka NH_3 iedarbībā, bet samazinās slāpekļa oksīdu NO un NO_2 iedarbībā.

Darba rezultāti parāda, ka kompozīta pārklājums ir izmantojams kā NH_3 sensors gaisa atmosfērā, savukārt NO un NO_2 noteikšanai visticamāk nepieciešama mērīšana augstākā temperatūrā, lai nodrošinātu mērķa gāzes molekulu desorbciju no materiāla virsmas. Kā arī eksperimenti liecina, ka kompozīts spēj konstatēt NH_3 pie 0,41% lielas vielas daudzuma koncentrācijas un NO jau no 77 ppm lielas vielas daudzuma koncentrācijas.

Materiāla pretestības izmaiņu var radīt arī izmantotā polimēra šķīdinošas vielas: acetonu; metanolu; acetonitrilu. Materiāla pretestība ir atgriezeniska pie istabas temperatūras un gaisa atmosfēras, bet šis efekts novērojams tikai pie salīdzinoši lielām, zemākais ap 0,9%, koncentrācijām. Izmērīts arī, ka materiāls arī reagē uz ūdens tvaikiem, bet tā atbildes reakcija ir salīdzinoši maza (1,8%) pie koncentrācijām, kas mazākas par 4%.

Vēlos izteikt pateicību darba vadītājiem Jānim Kleperim un Pēterim Lesničenokam par diskusijām un apspriedēm, un par palīdzību ar LU CFI mēriekārtām, arī Mārtiņam Zubkinam par palīdzību ar Holla efekta mērierīci.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] Māris Kļaviņš, Atmosfēras ķīmija un gaisa piesārņojums. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 2000, 166 lpp.; ISBN10:998466113x; ISBN13:9789984661131
- [2] Kumar, P., Morawska, L., Martani, C., Biskos, G., Neophytou, M., Di Sabatino, S., ... & Britter, R. (2015). The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment international*, 75, 199-205.
- [3] Randviir, E. P., Brownson, D. A., & Banks, C. E. (2014). A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426-432.
- [4] Warner, J. H., Schaffel, F., Rummeli, M., & Bachmatiuk, A. (2012). *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. Newnes.
- [5] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [6] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), 183.
- [7] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., ... & Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065), 197.
- [8] Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature materials*, 14(3), 271.
- [9] Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., ... & Higgins, T. (2014). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*, 13(6), 624.
- [10] Khan, U., O'Neill, A., Porwal, H., May, P., Nawaz, K., & Coleman, J. N. (2012). Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon*, 50(2), 470-475.
- [11] http://priede.bf.lu.lv/grozis/MolekularasBiologijas/Instrumentalas_metodes/2014/Centrifug%C4%93%C5%A1ana%202014.ppt skatīts 04.05.2018.
- [12] Chen, X., Zhang, L., & Chen, S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, 210, 95-108.
- [13] Wang, Y., Zheng, Y., Xu, X., Dubuisson, E., Bao, Q., Lu, J., & Loh, K. P. (2011). Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: toward the recyclable use of copper catalyst. *ACS nano*, 5(12), 9927-9933.

- [14] Muzyka, R., Kwoka, M., Smędowski, Ł., Díez, N., & Gryglewicz, G. (2017). Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. *New Carbon Materials*, 32(1), 15-20.
- [15] Athanasekou, C., Pedrosa, M., Tsoufis, T., Pastrana-Martinez, L. M., Romanos, G., Favvas, E., ... & Silva, A. M. T. (2017). Comparison of self-standing and supported graphene oxide membranes prepared by simple filtration: Gas and vapor separation, pore structure and stability. *Journal of Membrane Science*, 522, 303-315.
- [16] Park, J., Cho, Y. S., Sung, S. J., Byeon, M., Yang, S. J., & Park, C. R. (2018). Characteristics Tuning of Graphene-Oxide-Based-Graphene to Various End-Uses. *Energy Storage Materials*.
- [17] Liu, J. (2017). Electrochemical Exfoliation Synthesis of Graphene. In *Graphene-based Composites for Electrochemical Energy Storage* (pp. 39-50). Springer, Singapore.
- [18] Lesnicenoksa, P., Berzinab, A., Lukoševičša, I., Grinbergaa, L., Jekabsonsa, L., Kleperisa, J., ... & Taurinsc, G. (2015). Complex multilayer carbon structures for green energetics. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 64(3), 1-9.
- [19] Najafabadi, A. T., & Gyenge, E. (2014). High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)–acetonitrile electrolyte with low IL content. *Carbon*, 71, 58-69.
- [20] Yang, Y., Shi, W., Zhang, R., Luan, C., Zeng, Q., Wang, C., ... & Ji, X. (2016). Electrochemical exfoliation of graphite into nitrogen-doped graphene in glycine solution and its energy storage properties. *Electrochimica Acta*, 204, 100-107.
- [21] Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5-6), 329-338.
- [22] Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5-6), 329-338.
- [23] Qi, X., Zhou, T., Deng, S., Zong, G., Yao, X., & Fu, Q. (2014). Size-specified graphene oxide sheets: ultrasonication assisted preparation and characterization. *Journal of materials science*, 49(4), 1785-1793.
- [24] Van Engers, C. D., Cousens, N. E., Babenko, V., Britton, J., Zappone, B., Grobert, N., & Perkin, S. (2017). Direct Measurement of the Surface Energy of Graphene. *Nano letters*, 17(6), 3815-3821.

- [25] Wei, Y., & Sun, Z. (2015). Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5-6), 311-321.
- [26] Durge, R., Kshirsagar, R. V., & Tambe, P. (2014). Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation of graphite. *Procedia Engineering*, 97, 1457-1465.
- [27] Liu, G., Jin, W., & Xu, N. (2015). Graphene-based membranes. *Chemical Society Reviews*, 44(15), 5016-5030.
- [28] Song, Y., Liu, T., Qian, F., Zhu, C., Yao, B., Duoss, E., ... & Li, Y. (2017). Three-dimensional carbon architectures for electrochemical capacitors. *Journal of colloid and interface science*.
- [29] Du, J., & Cheng, H. M. (2012). The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(10-11), 1060-1077.
- [30] Yang, X., Shang, S., & Li, L. (2011). Layer-structured poly (vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites with improved thermal and mechanical properties. *Journal of applied polymer science*, 120(3), 1355-1360.
- [31] Li, Y., Samad, Y. A., Polychronopoulou, K., Alhassan, S. M., & Liao, K. (2014). Highly electrically conductive nanocomposites based on polymerinfused graphene sponges. *Scientific reports*, 4, 4652.
- [32] Wallace, G. G., Higgins, M. J., Moulton, S. E., & Wang, C. (2012). Nanobionics: the impact of nanotechnology on implantable medical bionic devices. *Nanoscale*, 4(15), 4327-4347.
- [33] Du, X., Liu, H. Y., & Mai, Y. W. (2015). Ultrafast synthesis of multifunctional N-doped graphene foam in an ethanol flame. *ACS nano*, 10(1), 453-462.
- [34] Wu, J., Zhang, D., Wang, Y., & Hou, B. (2013). Electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene synthesized via a one-pot hydrothermal process towards oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 227, 185-190.
- [35] Liao, Y., Huang, Y., Shu, D., Zhong, Y., Hao, J., He, C., ... & Song, X. (2016). Three-dimensional nitrogen-doped graphene hydrogels prepared via hydrothermal synthesis as high-performance supercapacitor materials. *Electrochimica Acta*, 194, 136-142.
- [36] Andio, M. A., Browning, P. N., Morris, P. A., & Akbar, S. A. (2012). Comparison of gas sensor performance of SnO₂ nano-structures on microhotplate platforms. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 165(1), 13-18.

- [37] Wu, J., Feng, S., Li, Z., Tao, K., Chu, J., Miao, J., & Norford, L. K. (2018). Boosted sensitivity of graphene gas sensor via nanoporous thin film structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 1805-1813.
- [38] Soleimanpour, A. M., Jayatissa, A. H., & Sumanasekera, G. (2013). Surface and gas sensing properties of nanocrystalline nickel oxide thin films. *Applied Surface Science*, 276, 291-297.
- [39] Wu, Z., Chen, X., Zhu, S., Zhou, Z., Yao, Y., Quan, W., & Liu, B. (2013). Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 485-493.
- [40] Wu, Q. H., Li, J., & Sun, S. G. (2010). Nano SnO₂ gas sensors. *Current Nanoscience*, 6(5), 525-538.
- [41] Ponzoni, A., Baratto, C., Cattabiani, N., Falasconi, M., Galstyan, V., Nunez-Carmona, E., ... & Zappa, D. (2017). Metal oxide gas sensors, a survey of selectivity issues addressed at the SENSOR Lab, Brescia (Italy). *Sensors*, 17(4), 714.
- [42] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 6(9), 652.
- [43] Rumyantsev, S., Liu, G., Shur, M. S., Potyrailo, R. A., & Balandin, A. A. (2012). Selective gas sensing with a single pristine graphene transistor. *Nano letters*, 12(5), 2294-2298.
- [44] Kulkarni, G. S., Zang, W., & Zhong, Z. (2016). Nanoelectronic heterodyne sensor: A new electronic sensing paradigm. *Accounts of chemical research*, 49(11), 2578-2586.
- [45] Kulkarni, G. S., Reddy, K., Zhong, Z., & Fan, X. (2014). Graphene nanoelectronic heterodyne sensor for rapid and sensitive vapour detection. *Nature communications*, 5, 4376.
- [46] <https://www.britannica.com/science/nitrocellulose> skatīts 24.05.18
- [47] Lesnicenoks, P., Grinberga, L., Jekabsons, L., Berzina, A., Taurins, G., & Kleperis, J. (2016). Nanostructured carbon materials for hydrogen energetics. In *The Proceedings and Abstracts Book of European Advanced Materials Congress*(pp. 518-523).
- [48] Zhu, S., Sun, H., Liu, X., Zhuang, J., & Zhao, L. (2017). Room-temperature NH₃ sensing of graphene oxide film and its enhanced response on the laser-textured silicon. *Scientific reports*, 7(1), 14773.
- [49] Pierson, H. O. (2012). *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew. 61. lpp.
- [50] Bagsican, F. R., Winchester, A., Ghosh, S., Zhang, X., Ma, L., Wang, M., ... & Kono, J. (2017). Adsorption energy of oxygen molecules on graphene and two-dimensional tungsten disulfide. *Scientific reports*, 7(1), 1774.

- [51] Lee, S. M., Lee, Y. H., Hwang, Y. G., Hahn, J. R., & Kang, H. (1999). Defect-induced oxidation of graphite. *Physical review letters*, 82(1), 217.
- [52] Liu, F., Chu, X., Dong, Y., Zhang, W., Sun, W., & Shen, L. (2013). Acetone gas sensors based on graphene-ZnFe₂O₄ composite prepared by solvothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 469-474.
- [53] Fong, C. F., Dai, C. L., & Wu, C. C. (2015). Fabrication and characterization of a micro methanol sensor using the CMOS-MEMS technique. *Sensors*, 15(10), 27047-27059.
- [54] Peters, S. J., & Ewing, G. E. (1996). Reaction of NO₂ (g) with NaCl (100). *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33), 14093-14102.
- [55] Lin, C. Y., Chen, J. G., Feng, W. Y., Lin, C. W., Huang, J. W., Tunney, J. J., & Ho, K. C. (2011). Using a TiO₂/ZnO double-layer film for improving the sensing performance of ZnO based NO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(2), 361-367.
- [56] <https://www.pololu.com/file/0J309/MQ2.pdf> skatits 27.05.18.
- [57] Graphene Inks with Cellulosic Dispersants: Development and Applications for Printed Electronics

Bakalaura darbs “Vairākslāņu grafēna un nitrocelulozes kompozīta elektroda iegūšana un izpēte slāpekļa savienojumu noteikšanā” izstrādāts Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Ingars Lukoševičs

/paraksts/

Rekomendējam darbu aizstāvēšanai

Vadītāji: Dr. phys. Jānis Kleperis

/paraksts/

Mg. Sc. Ing. Pēteris Lesničenoks

/paraksts/

Recenzents: Dr. Phys. Imants Kaldre

/paraksts/

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā _____ . 2018.

Studiju metodiķe: Dzintra Holsta

/paraksts/

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē

_____ . 2018. prot. Nr. _____ .

Komisijas sekretār _____ :

/Vārds, Uzvārds/

/paraksts/