

УДК 681.586

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.144>

Олена АКСИМЕНТЬЄВА¹, Богдан ЦІЖ², Роман ГОЛЯКА³

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ У КОНСТРУЮВАННІ ЧУТЛИВИХ ШАРІВ ДЛЯ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН

¹*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: aksimen@ukr.net*

²*Львівський національний університет ветеринарної медицини і
біотехнологій імені С. З. Гжицького
вул. Пекарська, 50, Львів, 79010, Україна
e-mail: tsizhb@ukr.net*

³*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна
e-mail: roman.l.holiaka@lpnu.ua*

Проаналізовано основні тенденції у створенні чутливих елементів газових сенсорів для детектування токсичних речовин на забруднених територіях, у виробничих приміщеннях та атмосфері. Викладено принципи роботи та нові тенденції в галузі технологій сенсорів газу на основі тонких плівок полімерів, їх наноструктур і композитів з напівпровідниковими матеріалами різного типу. Подано принципи побудови багатофункціональних сенсорів газу. Запропоновано конструкцію газового сенсора, інформаційний сигнал якого зумовлюється елективним поглинанням оптичного середовища, що взаємодіє з газом. Для отримання спектральних характеристик використовують оптопарі, які складаються з керованих джерел оптичного випромінювання та фоточутливих елементів.

Ключові слова: детектор, токсичні гази, оптичний сенсор, полімери, наноструктури.

В умовах воєнних дій і після їх завершення значна частина територій України залишиться забрудненою шкідливими речовинами – залишками отруйних речовин, токсичними включеннями, що утворюються в процесах розкладу хімічних та органічних (біологічних) матеріалів, тому особливо гостро стоїть проблема їх виявлення та знешкодження. Хімічні та біологічні забруднювальні речовини здатні до газовиділення, тому детектування таких газів вкрай необхідне для швидкого виявлення прихованих шкідливих речовин або їхніх компонентів, а також для моніторингу стану навколишнього середовища. Важливим аспектом застосування газових сенсорів є моніторинг якості харчової продукції [1, 2], особливо тварин-

ного походження, бо вживання зіпсованих продуктів може бути великою небезпекою для здоров'я населення й особового складу ЗСУ.

Проблемою створення газових сенсорів в Україні та світі займається багато наукових шкіл і дослідно-конструкторських груп, зосереджених у провідних наукових центрах. У типових детекторах токсичних речовин задіяний технічно складний процес, який охоплює забір і накопичення атмосферного повітря в області об'єкта, його хроматографічний аналіз, ідентифікацію ключових компонентів і оповіщення оператора про наявність шкідливих газів. Прогресивними є датчики типу «електронний ніс» з масивів MultiSensor і сенсорів, які працюють на зміні частоти кварцового резонатора [3, 4]. Однак ці пристрої дуже складні та вартісні.

Для швидкого визначення наявності випарів токсичних і отруйних речовин у «польових умовах» треба налагодити виробництво недорогих, портативних датчиків – індикаторів з підвищеною чутливістю до адсорбції летких компонентів, які виділяються в місцях розташування небезпечних для життя речовин і матеріалів, і здатні швидко (в межах кількох секунд) виявити випари небезпечних сполук.

За принципом роботи чутливих елементів можна виділити такі класи газових сенсорів [2]:

- резистивні сенсори, які працюють на ефектах зміни провідності;
- сенсори на основі МДН-структур (конденсаторів, діодів, транзисторів), що працюють на ефектах зміни порогової напруги або ємності структури залежно від концентрації аналіту;
- сенсори на основі переходу метал-напівпровідник (діоди Шоттки), що працюють на ефектах зміни висоти бар'єра Шоттки від концентрації аналіту;
- сенсори на основі гетеропереходу напівпровідник-напівпровідник, які працюють на ефектах зміни висоти потенціального бар'єра;
- оптичні газові сенсори, побудовані на зміні оптичних властивостей – спектрів оптичного поглинання, випромінювання, показника заломлення або кольору чутливого шару.

Щодо створення портативних швидкодіючих сенсорів, то особливо привабливими є оптичні сенсори, які працюють на принципах поглинання світла, або відбивання первинного світлового потоку, вони не потребують зовнішнього електричного сигналу, а їхній оптичний відгук можна передавати за допомогою волоконно-оптичних систем на великі відстані [2, 4].

Сучасні світові тенденції у розвитку портативних сенсорів шкідливих речовин за останні роки просунулись у напрямі застосування полімерних матеріалів та їхніх композитів з наночастинками металів, напівпровідників, карбонових нанокластерів [5–8]. Як полімерні матеріали перспективними є електропровідні полімери, враховуючи поліанілін, поліпірол, полі-3,4-етилендіокситіофен (PEDOT) завдяки їхній високій чутливості, недорогому синтезу та широкому діапазону виявлення летких речовин [6–11]. Трендом є створення інтелектуальних сенсорних середовищ на основі гібридних наносистем, а саме – впровадження у полімерну матрицю наночастинок (Ag, Pd, SiO₂, ZnO, TiO₂, SnO₂) та карбонових нанотрубок (КНТ), графену, кремнезему та ін. [12–20]. Поєднання органічного й неорганічного компонента може поліпшити роботу сенсорів через синергетичні або інші додаткові ефекти. Такі структури досить чутливі до газів, зокрема випарів органічних сполук, а також до хімічних компонентів отруйних, вибухових речовин і газів, що виділяються під час їхнього зберігання (NO₂, H₂S, SO₂ та ін.). З'ясовано,

що графен-полімерні композити високоселективні до токсичних парів нітробензолу, а також до шкідливих газів CO, NO_x, нітроароматичних вуглеводнів, а також виявляють високу чутливість до оксиду нітрогену NO₂ [14–16]. Проте сьогодні систематичних досліджень можливості використання цих матеріалів для портативних датчиків токсичних речовин проведено недостатньо, немає практичних розробок портативних детекторів шкідливих газів і токсичних органічних сполук.

Сучасні тенденції у створенні детекторів шкідливих речовин передбачають використання нових сенсорних середовищ на основі наноструктурованих компонентів різної природи та формування тонкоплівкових структур, застосовуючи нові, прогресивні нанотехнологічні підходи. Найпоширеніші технології формування сенсорних плівок – термічне вакуумне або магнетронне напилення, лазерна абляція та інше потребують застосування вакууму та високих температур, тому є енерговитратними [2]. До недоліків відомих сенсорів варто зачислити їхню високу вартість і токсичність (наявність важких металів Hg, Pb, Cd, Te тощо), позаяк сенсорна чутливість виявляється тільки після розігріву до високих робочих температур (200–400°C).

Перспективними є сучасні газові детектори, в яких використовують сенсорні матеріали на основі композитів поліаніліну з нетоксичними оксидними напівпровідниками (SiO₂, ZnO, SnO₂, TiO₂), наночастинками золота, а також КНТ, графенами, які виявляють сенсорну чутливість за звичайних температур [1, 8, 20]. Недоліками відомих сенсорних матеріалів та способів їх отримання є складність і недосконалість технології, обмеженість вибору органічних індикаторних речовин головно поліаніліном. Немає практичних розробок технологічних способів отримання пошарових тонкоплівкових структур.

Суттєвим проривом у технології виготовлення сенсорних структур є використання нових композицій індикаторних речовин (кополімерів і пошарових структур на основі ПЕДОТ, поліанізидину, пентацену, карбонових і силіцієвих нанокластерів) та нових технологічних прийомів їх формування (полімеризація *in situ*, пошарове складання, електрополімеризація тощо), які не потребують застосування складного, вартісного обладнання.

Інформативний сигнал такого сенсора зумовлюється елективним поглинанням оптичного середовища, що взаємодіє з газом [21, 22]. Для отримання спектральних характеристик доцільно використовувати оптопари, які складаються з керованих джерел оптичного випромінювання та фоточутливих елементів [23, 24].

Суттєва зміна оптичних та електрофізичних властивостей сенсорного елемента (рис.1) під дією газів дає змогу проводити надійний моніторинг стану довкілля в умовах воєнних дій і впливу техногенних факторів, детально вивчити вплив природи та концентрації газів на структуру і властивості досліджуваних наноматеріалів і оптимізувати на цій основі фізико-хімічні та хіміко-технологічні принципи створення високочутливих 2D структур.

Для отримання спектрів оптичного поглинання такого сенсора застосовують оптичний спектрометр у спектральному діапазоні 200...1100 нм. Для вимірювання спектрів в атмосфері різних газів використовують герметичну кварцову камеру об'ємом 50 см³, з подачею необхідної кількості газу. Спектри оптичного поглинання без дії та під дією газу отримують в одному циклі, що полегшує порівняння та забезпечує достовірність отриманих результатів. Аналіз спектрів оптичного поглинання синтезованих газочутливих структур за дії різних газів з проведенням відповідних операцій виділення, порівняння та підсумовування інтенсивностей на

різних довжинах хвиль з врахуванням ізобестичних точок дає змогу суттєво підвищити чутливість оптичних газових сенсорів, а також забезпечити їх селективність [21–24]. Для реалізації таких операцій треба розробити відповідний сигнальний перетворювач із адаптованим програмним забезпеченням. Принципова схема оптичного газового сенсора з сигнальним перетворювачем зображена на рис. 2.

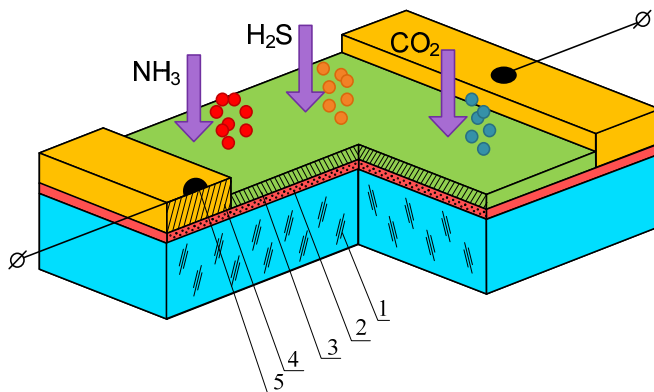


Рис. 1. Чутливий елемент оптичного газового датчика: 1 – скляна підкладка; 2 – шар SnO₂; 3 – газочутлива полімерна плівка; 4 – металеві електроди; 5 – контактні майданчики.

Fig. 1. Sensitive element of an optical gas sensor: 1 – glass substrate; 2 – SnO₂ layer; 3 – gas-sensitive polymer film; 4 – metal electrodes; 5 – contact pads.

Зазначені вище перетворення інтенсивностей оптичного поглинання реалізуються за допомогою сигнального перетворювача та оптоелектронного пристрою багатофункціонального газового сенсора, який базується на оптопарах з інтегрованими в єдиному оптичному корпусі трьома світлодіодами з довжинами хвиль випромінювання, які становлять 500, 700, і 900 нм та спільному фоточутливому елементі – фотодіоді PHD VLMRGB343 (Vishay Semiconductors). Інформаційний сигнал такого сенсора зумовлений селективним поглинанням оптичного випромінювання активного середовища, що взаємодіє з газом. Спектральна характеристика вимірюється оптопарами, які складаються з керованих джерел оптичного випромінювання та фоточутливих елементів. Джерелом опромінювання слугує група світлодіодів зі зміщеними спектральними характеристиками, а фоточутливим елементом – фотодіод (рис. 2).

Для керування сигнальним перетворювачем планується розробити програмне забезпечення, яке складатиметься з двох рівнів. На нижньому рівні процесом керуватиме мікроконвертер ADuC831, а на верхньому – програма користувача Opto-Sensor на персональному комп'ютері. Заплановано реалізувати процеси адаптації розробленого мікропроцесорного сигнального перетворювача для інтегрованих сенсорних пристроїв, який базується на концепціях вбудованих систем Embedded System і системи на кристалі/чипі System-on-Chip, у тім числі для розробленого нами газового сенсора [23, 24].

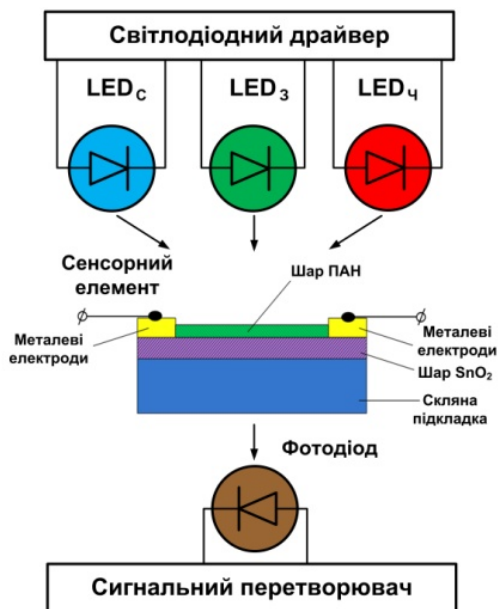


Рис. 2. Конструкційна схема оптичного газового сенсора з трьома світлодіодами та одним фотодіодом.

Fig. 2. Design scheme of the optical gas sensor with three light emitted diodes and one photodiode.

Галузь газової сенсорики інтенсивно розвивається в багатьох напрямках, технічні та інтелектуальні удосконалення не мають меж. Останнім часом велика увага приділяється створенню мініатюрних роботів – «нюхачів», які виявляють шкідливі речовини і можуть проводити діагностику за подихом людини [25, 26], задіяння штучного інтелекту для аналізу сенсорних сигналів при суттєвій мінітюаризації сенсорних систем зумовили формування найсучаснішого напрямку в цій галузі – наносенсорика [27, 28]. Позаяк ключовим питанням для успішної реалізації всіх цих удосконалень на сучасному етапі залишається пошук речовин і структур, які мають високу чутливість до дії токсичних газів, у тому числі компонентів вибухових і отруйних речовин [29–31], і можуть вибірково реагувати на їх наявність зміною оптичних та/або електричних властивостей. Вирішення таких питань є актуальною задачею для науковців-хіміків різних галузей досліджень.

Подяка

Робота проведена за грантового фінансування Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу «Наука для зміцнення обороноздатності України» в рамках проєкту 2023.04/0133 (Державний реєстраційний номер: 0124U003799)

«Розробка детекторів для експрес-контролю токсичних речовин на забруднених територіях» (2024-2025).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pandey S.* Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. *J. Sci.: Advanced Materials and Devices.* 2016. Vol. 1. P. 431–453. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.10.005>.
2. *Tsizh B., Aksimientyeva O., Holyaka R., Chokhan M.* Gas sensors for analysis of food products: a monograph. Lviv. SPOLOM, 2021. – 236 p. (in Ukrainian).
3. *Gardner J.W.* Review of Conventional Electronic Noses and Their Possible Application to the Detection of Explosives. *J.W. Gardner and J.Yinon (eds.). Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 2004. Vol. 159. Springer, Dordrecht.* https://doi.org/10.1007/1-4020-2319-7_1.
4. *Snopok B. A., Kruglenko I. V.* Multisensor systems for chemical analysis: state-of-the art in Electronic Nose technology and new trends in machine olfaction. *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 418(1). P. 21–41. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00581-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00581-3).
5. *Burlachenko Yu. V., Snopok B. A.* Multisensor arrays for gas analysis based on photo-sensitive organic materials: An increase in the discriminating capacity under selective illumination conditions. *J. Anal. Chem.* 2008. Vol. 63(6). P. 557–565. <https://doi.org/10.1134/S1061934808060087>.
6. *Meng D., Fan J., Ma J., Du S., Geng J.* The preparation and functional applications of carbon nanomaterial/conjugated polymer composites. *Compos. Commun.* 2019. Vol. 12. P. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.12.009>.
7. *Aksimientyeva O.I., Tsizh B.R., Horbenko Yu.Yu., Stepura A.L.* Detection of organic solvent vapors by the optical gas sensors based on polyaminoarenes. *Scientific Messenger LNUVMB. Series: Food Technologies.* 2021. Vol. 23(95). P. 20–24. <https://doi.org/10.32718/nvlvet-f9504>.
8. *Yuan C. L., Chang C. P., Hong Y. S., Sung Y.* Fabrication of MWNTs–PANI composite – a chemiresistive sensor material for the detection of explosive gases. *Mater. Sci.-Pol.* 2016. Vol. 27(2). P. 509–520. <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0160-2>.
9. *To C. K., Ben-Jaber S., Parkin I.P.* Developments in the Field of Explosive Trace Detection. *ACS Nano.* 2020. Vol. 14(9). P. 10804–10833. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01579>.
10. *Ricci P. P., Gregory O. J.* Free standing thin-film sensors for the trace detection of explosives. *Scientific Reports.* 2021. Vol. 11. P. 6623. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86077-6>.
11. *Nynaru V., Jayamani E., Srinivasulu M. et al.* Short review on conductive polymer composites as functional materials. *Key Eng. Mater.* 2019. Vol. 796. P. 17–21. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.796.17>.
12. *Zhou T., Xie X., Cai J. et al.* Preparation of poly(o-toluidine)/TiO₂ nanocomposite films and application for humidity sensing. *Polym. Bull.* 2016. Vol. 73. P. 621–633. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1509-y>.
13. *Khan A.A., Shaheen S.* Electrical conductivity, isothermal stability and amine sensing studies of a synthetic poly-o-toluidine/multiwalled carbon nanotube/Sn(IV) tungstate composite ion exchanger doped with *p*-toluene sulfonic acid. *Anal. Methods.* 2015. Vol. 7. P. 2077–2086. <https://doi.org/10.1039/C4AY02911A>.

14. *Dunst K., Karczewski J., Jasiński P.* Nitrogen dioxide sensing properties of PEDOT polymer films. *Sens. Actuators B.* 2017. Vol. 247. P. 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.003>.
15. *Xu H., Ju D., Li W. et al.* Low-working-temperature, fast-response-speed NO₂ sensor with nanoporous-SnO₂/polyaniline double-layered film. *Sens. Actuators B.* 2016. Vol. 224. P. 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.076>.
16. *Aksimentyeva O.I., Horbenko Y.Y.* The method of obtaining a sensitive element of an optical sensor of nitrogen dioxide. Patent of Ukraine N 152270. Publ. 11.01.2023 (in Ukrainian).
17. *Horbenko Yu., Aksimentyeva, O., Ivaniuk H.* Structure, optical and sensory properties of poly-3,4-ethylenedioxythiophene films doped with graphene oxide. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2021. Vol. 718(1). P. 36–41. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861519>.
18. *Olenych I. B., Aksimentyeva O. I., Horbenko Y. Y., Tszih B. R.* Electrical and sensory properties of silicon–graphene nanosystems. *Appl. Nanosci.* 2022. Vol. 12(3). P. 579–584. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01698-7>.
19. *Olenych I. B., Aksimentyeva O. I., Tszih B. R. et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon-based nanocomposite for gas sensing. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2020. Vol. 701(1). P. 98–105. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732567>.
20. *Horbenko Yu, Tszih B., Dzeryn M. et al.* Sensitive Elements of Gas sensors Based on Poly-o-toluidine/Silica Nanoparticles Composite. *Acta Physica Polonica A.* 2022. Vol. 141(4). P. 386–389. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.386>.
21. *Tszih B., Aksimentyeva O., Horbenko Y., Holyaka R.* Combined Polymer Nanostructures for Selective Gas Sensors. *Molec. Cryst. & Liq. Cryst.* 2023. Vol. 767(1). P. 159–166. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2224982>.
22. *Tszih B., Aksimentyeva O.* Ways to improve the parameters of optical gas sensors of ammonia based on polyaniline. *Sens. Actuator A Phys.* 2020. Vol. 315. P. 112273. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112273>.
23. *Tszih B.R., Aksimentyeva O.I.* A method of ensuring selectivity control of an optical ammonia gas sensor in modeling an optocoupler with a different spectral range. Patent of Ukraine № 146947. Publ. 31.03.2021 (in Ukrainian).
24. *Tszih B.R., Aksimentyeva O.I., Chokhan M.I.* A method of increasing the sensitivity of an optical ammonia gas sensor. Patent of Ukraine № 131536. Publ.25.01.2019 (in Ukrainian).
25. *Di Zazzo L., Magna G., Lucentini M., Stefanelli M., Paolesse R., Di Natale C.* Gas Sensors Embedded in Face Masks: a Proof of Concept Study. *Chemosensors.* 2021. Vol. 9. P. 356. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9120356>.
26. *Chen Z. S., Chen Z., Song, Z. L., Ye W. H., Fan Z. Y.* Smart gas sensor arrays powered by artificial intelligence. *J. Semicond.* 2019. Vol. 40(11). P. 111601. <http://doi.org/10.1088/1674-4926/40/11/111601>.
27. *Zhu Y., Wu Y., Wang G., Wang Z., Tan Q. et al.* A flexible capacitive pressure sensor based on an electrospun polyimide nanofiber membrane. *Organic Electronics.* 2020. Vol. 84, P. 105759. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105759>.
28. *Kumar H., Shanmugam H.* Nanosensors in food safety. *Agri-India TODAY.* 2024. Vol. 04(02). P. 88–98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99546-7.00015-X>.
29. *Vistak M., Sushynskiy O., Mykytyuk Z., Aksimentyeva O., Semenova Y.* Sensing of carbon monoxide with porous Al₂O₃ intercalated with Fe₃O₄ nanoparticles-doped liquid crystal. *Sens. Actuators A: Phys.* 2015. Vol.235(1). P. 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.10.001>.
30. *Toal S., Trogler W.C.* Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. P. 2871–2883. <https://doi.org/10.1039/B517953J>.

31. *Ghoorchian A., Alizadeh N.* Chemiresistor gas sensor based on sulfonated dye-doped modified conducting polypyrrole film for highly sensitive detection of 2,4,6-trinitrotoluene in air. *Sens. Actuators B: Chem.* 2018. Vol. 255(1). P. 826–835. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.093>.

SUMMARY

Olena AKSIMENTYEVA¹, Bohdan TSIZH², Roman HOLYAKA³

CURRENT TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF GAS DETECTORS OF TOXIC SUBSTANCES

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: aksimen@ukr.net*

²*Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnology named after S.Z. Hzytskyi
Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: tsizhb@ukr.net*

³*Lviv Polytechnic National University
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: roman.l.holiaka@lpnu.ua*

The main trends in the creation of sensitive elements of gas sensors for the detection of toxic substances in polluted areas, in industrial premises and the atmosphere are analyzed. An important aspect of the application of gas sensors is the monitoring of the quality of food products, especially of animal origin, since the consumption of spoiled products can be a great danger to human health.

The principles of operation and new directions in the field of gas sensor technologies based on thin films of polymers and their nanostructures and composites with semiconductor materials of various types are outlined. Modern trends in the creation of detectors of harmful substances involve the use of new sensor media based on nanostructured components of various nature and the formation of thin film structures, using new, advanced nanotechnological approaches. It is promising to use new compositions of indicator substances (copolymers and layered structures based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene, polyanisidine, pentacene, carbon and silicon nanoclusters), and new technological methods of their formation ("in situ" polymerization, layered assembly, electropolymerization and etc.), which do not require the use of complex, expensive equipment.

The principles of construction of multifunctional gas sensors are presented. The construction of a gas sensor is proposed, the information signal of which is determined by the selective absorption of the optical medium interacting with the gas. To obtain spectral characteristics, optocouples are used, which consist of controlled sources of optical radiation and photosensitive elements.

The key issue for the successful implementation of all improvements in gas sensors and nanosensors at the current stage will remain the search for substances and structures that are highly sensitive to the action of toxic gases, including components of explosive and poisonous substances, and can selectively react to their presence by changing optical and/or electrical properties.

Keywords: detector, toxic gases, optical sensor, polymers, nanostructures.

Стаття надійшла: 13.08.2024.
Після доопрацювання: 12.09.2024.
Прийнята до друку: 04.10.2024.