

Оптични сензори базирани на цветна детекция — развитие и бъдеще

Доц.д-р Катерина Лазарова



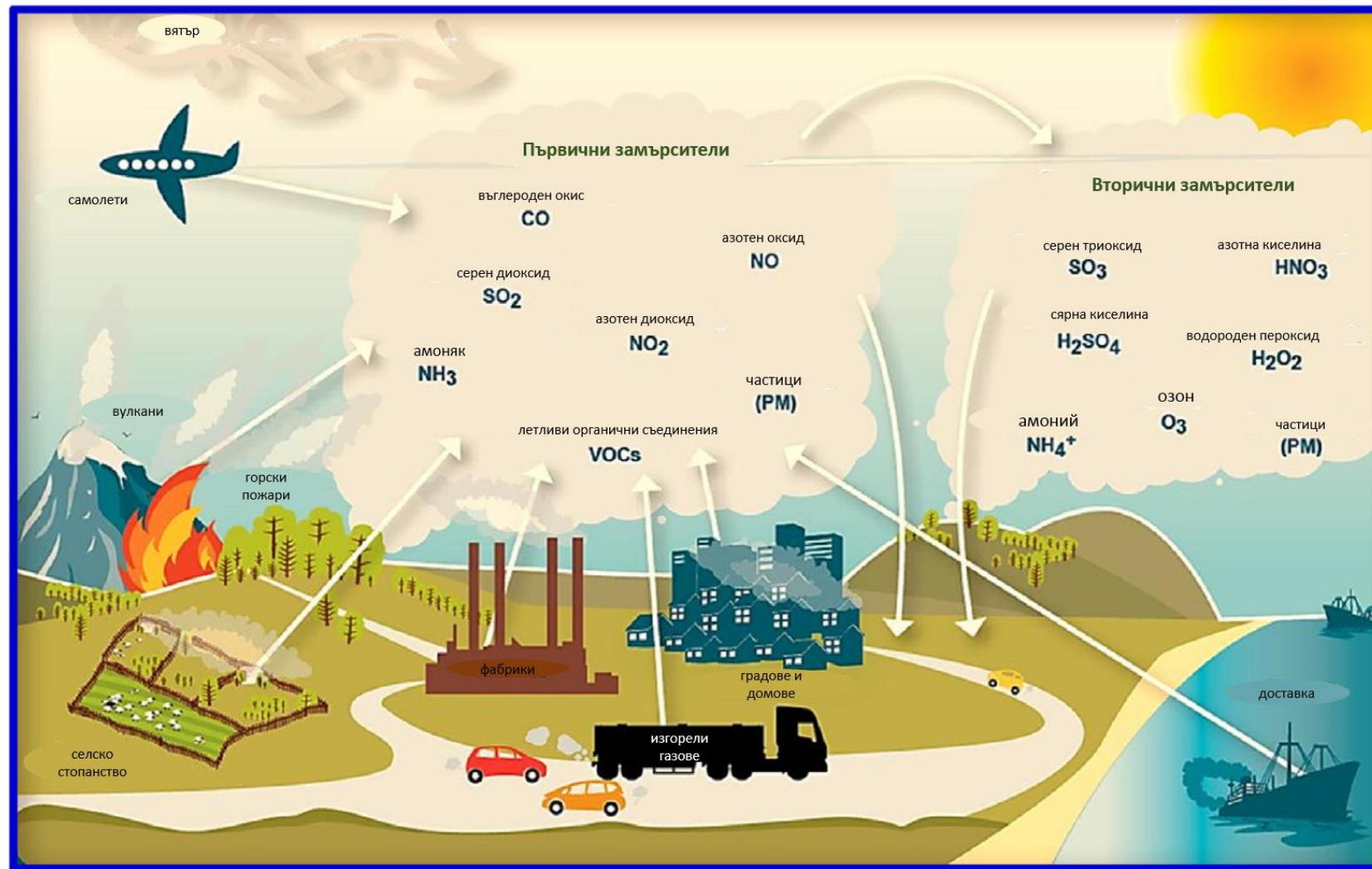
„Десетилетие на сензорите“

➤ Още през 1273 г., използването на въглищата е забранено в Лондон, защото се смятат за „вредни на здравето“.

➤ През 1863 г. е приет първият закон с името „Акт за регулиране на въглищата“, който има за цел да ограничи разрушителното въздействие на алкалните емисии от индустриите.

➤ В Обединеното кралство е определен през 1876 г., първия акт на ограничаване, който постановява, че емисиите на хлороводород не трябва да надвишават $0,446 \text{ gm}^{-3}$.

➤ Пряко следствие от Големия Лондонски смог от 1952 г. е приемането на Закона за чистия въздух от 1956 г., който забранява изгарянето на нискокачествени въглища и постановява, че жителите на градските райони и операторите на фабрики трябва да използват само бездимни горива или да преминат към други алтернативи, като електричество и газ.



Първото десетилетие на 21 век е обявено от някои автори за „Десетилетие на сензорите“

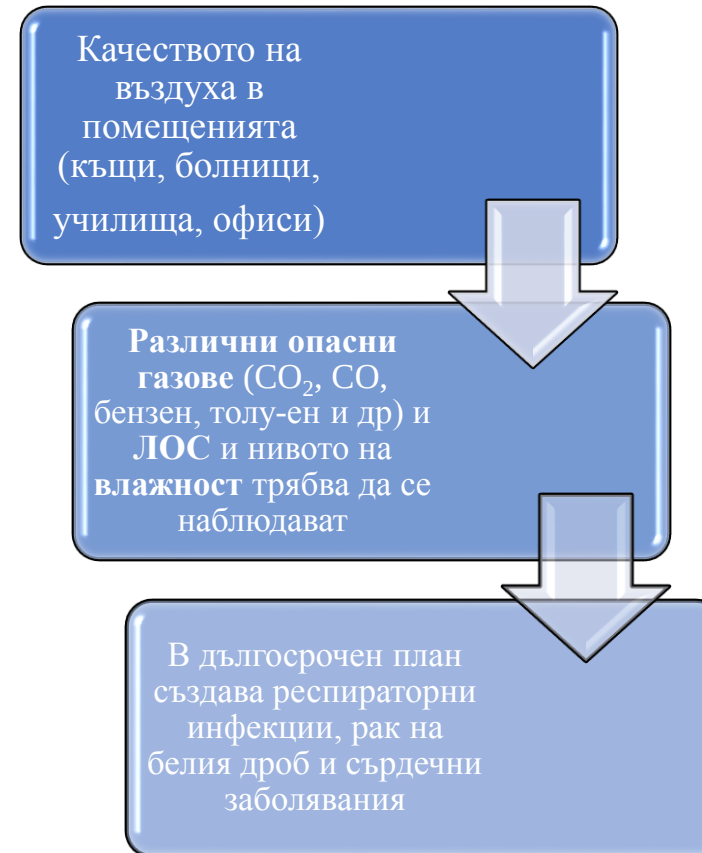
Оттогава са разработени сензори от едно голямо технологично разнообразно семейство, които служат за откриване и ограничаване на замърсителите на околната среда и за проверка на съответствието със законодателството.

„Десетилетие на сензорите“

Замърсяване на въздуха и влиянието му върху здравето

През 2019 г. замърсяването на въздуха се счита за най-големия екологично риск за здравето

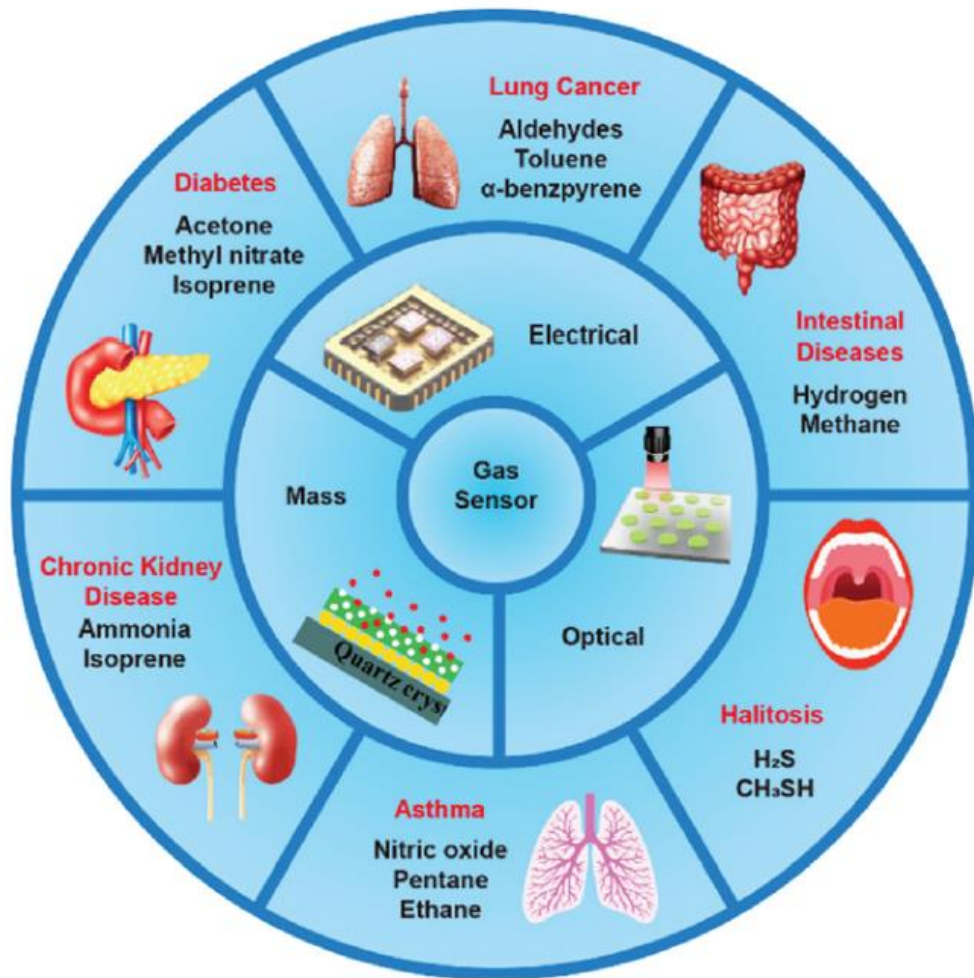
- ✓ Токсичните газове за околната среда са отговорни за повече от една смърт на всеки четирима и също засягат здравето на децата
- ✓ През 2016 г. са отчетени около 7 милиона смъртни случая, вследствие на битовото и външно замърсяване, което е 4-та най-голяма причина за смъртност в световен мащаб



Необходимост от ефективни и точни сензори за токсични газове в модерните сгради, индустрии, служебни офиси и т.н.

Сензорите за детекция на заболявания

За разлика от традиционните подходи (напр. кръвни анализи и компютърна томография), целите на сензорите анализиращи дъха са **летливите органични съединения** (ЛОС).



Сензорите анализиращи дъха

- ❖ нова технология на диагностика в медицината
- ❖ неинвазивен и евтин метод !!!

Газова хроматография-маспектроскопия

Масова спектрометрия с газова хроматография - анализ на летливи или полуетливи съединения

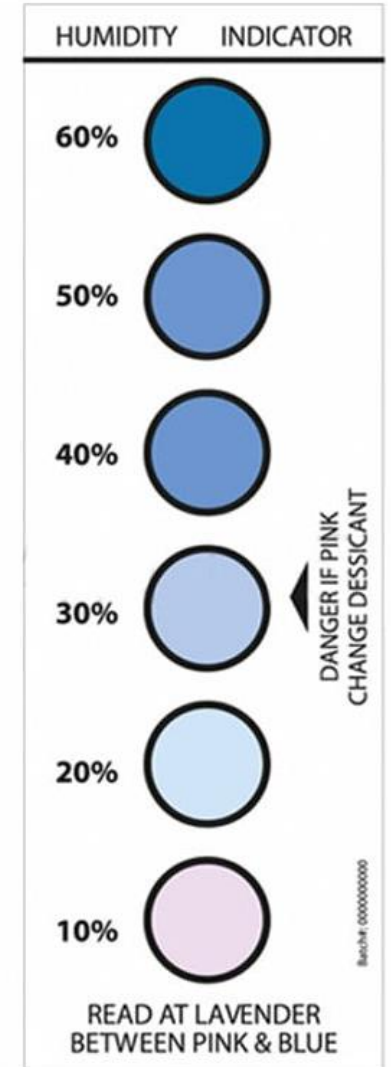
- скъпо и обемисто оборудване
- висококвалифициран персонал
- предварителна концентрация на пробите

~~инструмент за скрининг~~

Сензорите за влага

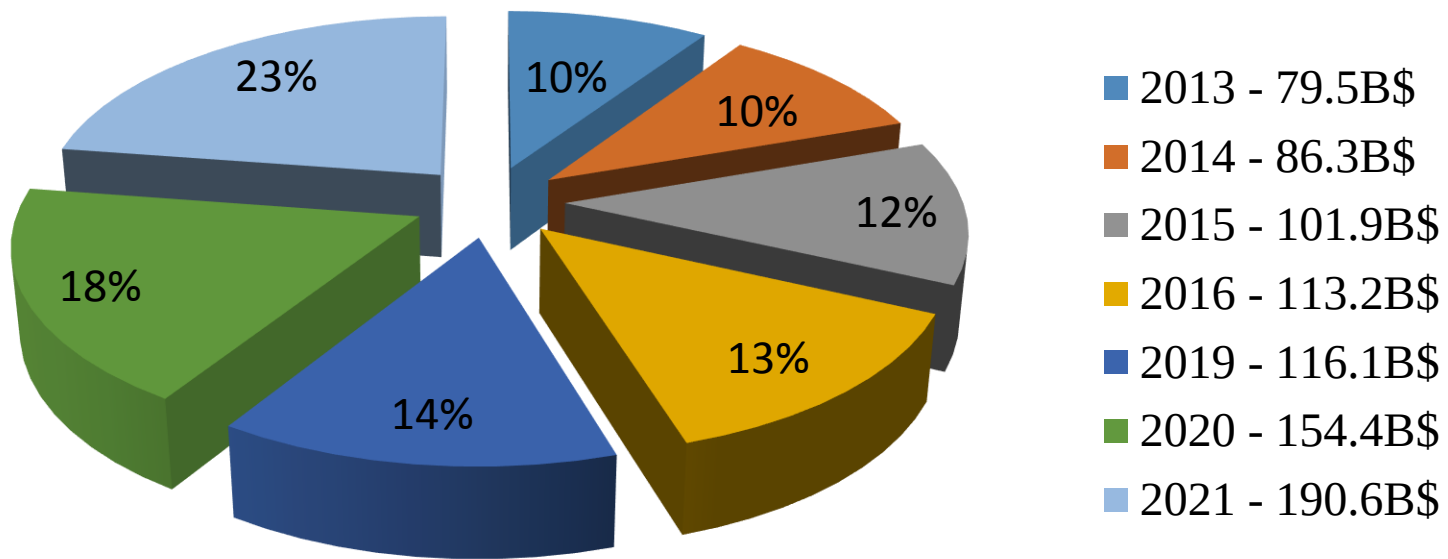
- ✓ Търсене на лесно достъпен индикатор за влажност, устойчив на вибрации -> достигна своя връх по време на **Втората световна война** -> лошо състояние на оръжията и боеприпасите
- ✓ Високите нива на влажност, съчетани с лоши методи на опаковане -> корозия и увреждане
- ✓ Концепцията за първия индикатор за влажност с промяна на цвета включва прост метод за измерване на влажност - *Индикаторна карта за влажност*
- ✓ В края на 1940 г. RH в диапазона от 30% RH – 35% RH се счита за важна, тъй като това е ниво при което започва процеса на корозията. През следващите няколко десетилетия промишлени и военни приложения за **колориметрични индикатори за влажност** доминират на пазара.
- ✓ В средата на 80-те години на миналия век производителите на полупроводници са загрижени за разслояването на повърхностния слой на полупроводници, когато те са изложени на високо ниво на влага поради недобро опаковане
- ✓ Създаден стандарт за цялата индустрия за опаковане на полупроводници, с включен индикатор за влажност, който да информира производителя, че устройството е било изложено на прекомерна влага

Индикаторна карта за влажност (HIC) е карта, върху която е импрегниран химикал, чувствителен към влага, така че да промени цвета си, когато посочената относителна влажност бъде превишена. Това обикновено е била попивателна хартия, импрегнирана с основа на кобалтов (II) хлорид. По-малко токсичните алтернативи включват други химикали като хлоридна основа без кобалт и специални пластмасови филми.



Световен пазар на сензори (2013-2021)

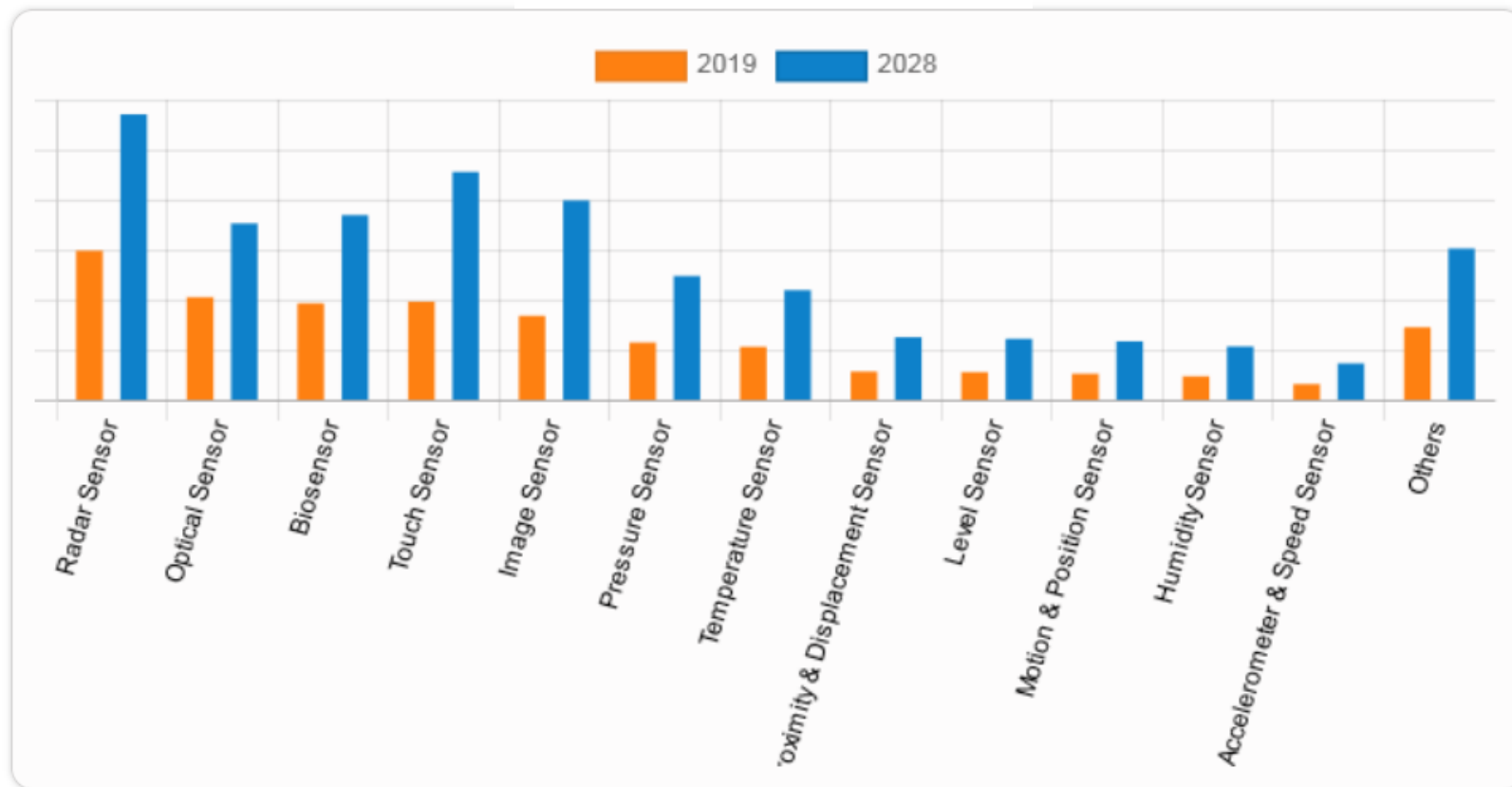
През последните години има голям бум на пазара на сензори. Изчислената световна стойност на пазара на сензори е 190 милиарда долара до 2021 г (фиг. 1) и се очаква да достигне до 1 трилион до 2025 г.



Очаква се да достигне до 1 трилион US\$
до 2025 г !!!

Пазар на сензори

Според вида сензор



Има нарастване на търсенето на оптични сензори на пазара, като прогнозата е почти двойно увеличение на дела на тези сензори до 2028 г.

Очаква се сегментът на радарните сензори да доминира на пазара през целия прогнозен период.

Комерсиализирани газови сензори на пазара

Газове	Принцип на работа	Материал	Работна температура	Диапазон на измерването	Производител
H ₂ S	Solid-state mixed metal oxide semiconductor.	...	−40 °C to +75 °C analog 4–20 mA	0–20 ppm	DETCO, Inc.
CO, CO ₂ , H ₂ , NH ₃ and H ₂ S	IR sensor with Photoionization detector	–	–	0–2000 ppm to 0–10 ppm	M SA S.E. Asia Pte Ltd Singapore
CO and H ₂	Non-dispersive infrared (NDIR)	–	0–50 °C with power 4.75–5.25V	300–5000 ppm (CO ₂) 1–30 ppm	FIGARO Engineering inc, Japan
CO and H ₂	Semiconductor	SnO ₂	20°C–50° with power 5V	20–2000 ppm (CO)	Robot Shop inc. Canada
NO, H ₂ and SO ₂	Electrochemical gas	–	20 °C to +50 °C	0–20,000 ppm (H ₂) 0–250 ppm (NO) 0–20 ppm (SO ₂)	Euro-Gas Management Services Ltd, UK
CO, NH ₃ , H ₂ S, H ₂ and NO ₂	Electrochemical gas	–	−40 °C to +50 °C	0–20 ppm (H ₂ S) 0–20 ppm (NO ₂) 0–100 ppm (CO) 0–500 ppm (H ₂) 0–500 ppm (NH ₃)	Det-Tronics UK Ltd, UK
CO ₂ and H ₂ S	H ₂ S: Electrochemical CO ₂ : Nondispersive Infrared	–	−30 °C to +65 °C with power 4 Watt	0–25 ppm (H ₂ S) 0–0.5% (CO ₂)	Pem Tech, Inc. -USA
CO ₂ and CO	Infrared gas sensors	–	0–40 °C with power consumption 24 V-DC	0–3000 ppm	Edinburgh Instruments Ltd,UK
CO and CO ₂	Semiconductor	SnO ₂	−10 to 50 °C and consumes less than 150 mA at 5 V.	10 to 10,000 ppm	MQ series

Разработване на нови сензори

Разработването на технологии свързани с газовите сензори предизвиква голям интерес



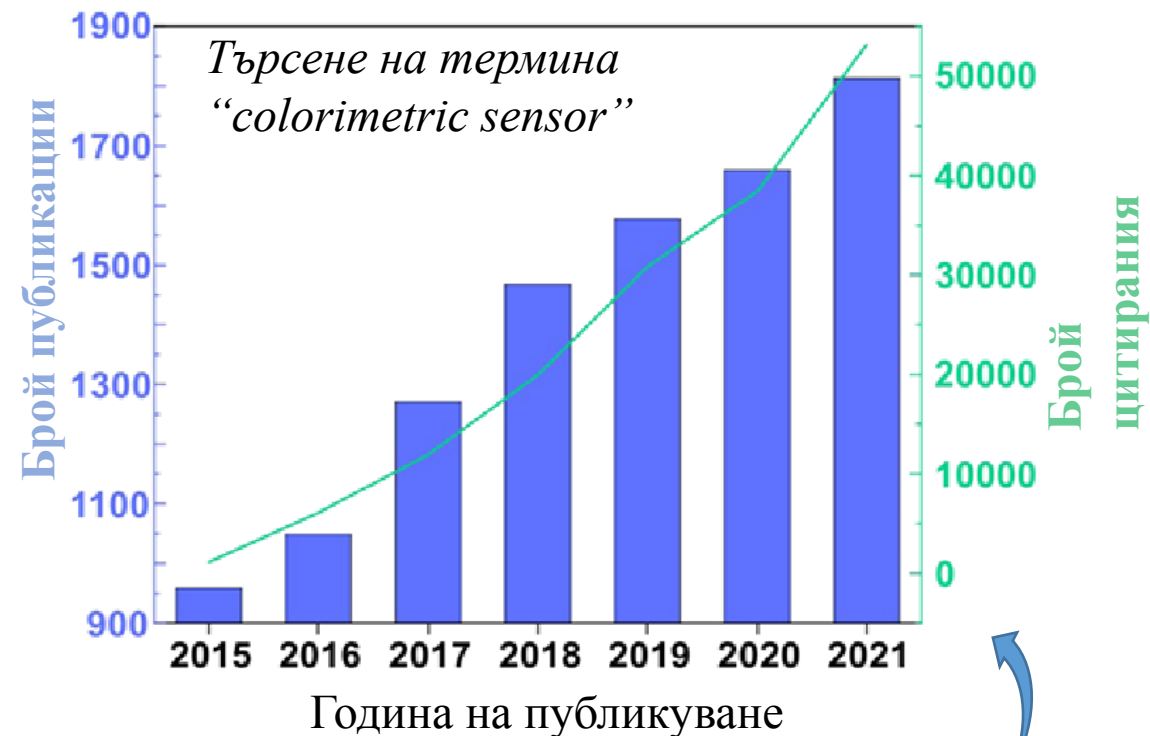
45 770 публикации
при търсене на „газов сензор“ от 2013-2021 г. в
базата данни Web of Science™



разработването на нови приложения води до нови технологични предизвикателства и икономически изисквания



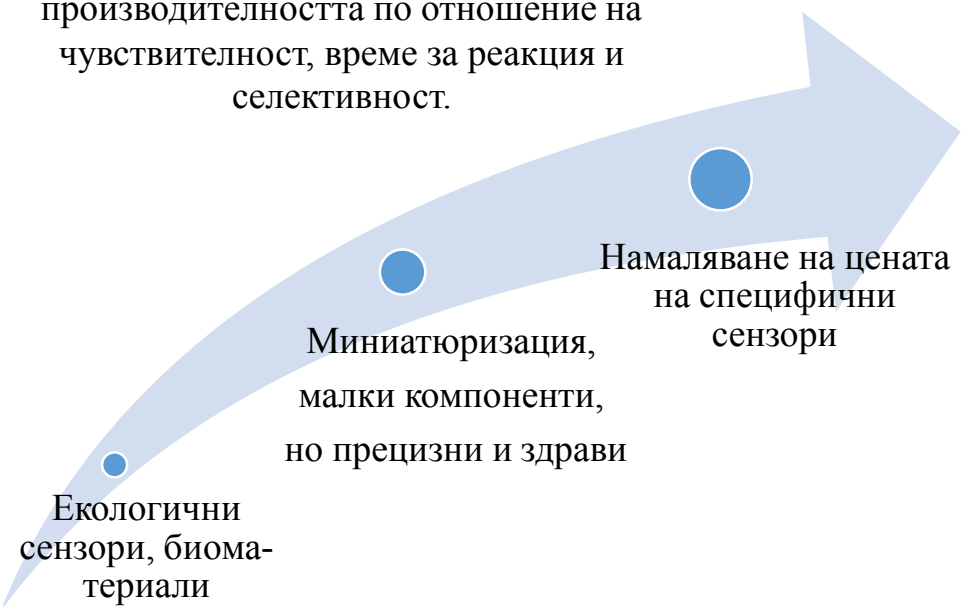
стабилност, цикличност, селективност и чувствителност, бързина на реакцията, миниатюризация, ниска консумация на енергия, ниска цена и възможност за безжична връзка при комуникация



Повечето сензори обаче разчитат на сложно отчитане, като те зависят от допълнителна електроника и оттук търсенето на сензори, които могат да бъдат прочетени оптично с камера или с просто око нараства значително.

Разработване на нови сензори

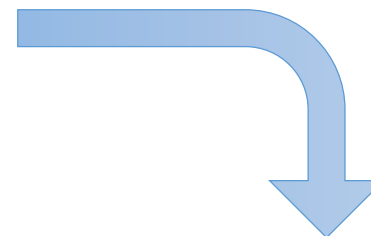
При сензорите, разработвани последните години, често се набляга на разработването на нови функционални материали и подобряването на производителността по отношение на чувствителност, време за реакция и селективност.



Има голямо разнообразие от материали, които са изследвани за различни сензорни механизми.

Преодоляване на недостатъците:

- масово производство на необходимите компоненти за понижаване цената
- прост дизайн с дълготрайни материали
- нуждата от редовна поддръжка да е минимална



Сензори за влага

- Полимери
- Промяна на цвета

Сензори за ацетон

- Полимери
- Зеолити
- Промяна на цвета

Принцип на работа на типичен сензор за влага



Сензорът за влажност се дефинира като устройство, което осигурява измерване на относителната влажност RH и предоставя информацията директно на потребителя или служи като изпълнителен механизъм за задвижване на следващия етап в по-голяма система.

Оптичните сензори за влажност са различни видове в зависимост от принципа на групиране

- ✓ колориметрични индикатори
- ✓ оптични/фотонни/оптоелектронни
- ✓ капацитивни
- ✓ резистивни
- ✓ точкови сензори
- ✓ разпределени сензори

Нашето решение

Сензор от тънък полимерен филм!

Нови материали

Конјас glucomannan (KGM) е естествен полизахарид, извлечен от грудките на растението *Amorphophallus konjac* (Yuan et al., 2018).



биоразградими или годни за консумация филми поради своята нетоксичност, отлична филмообразуваща способност и биоразградимост.



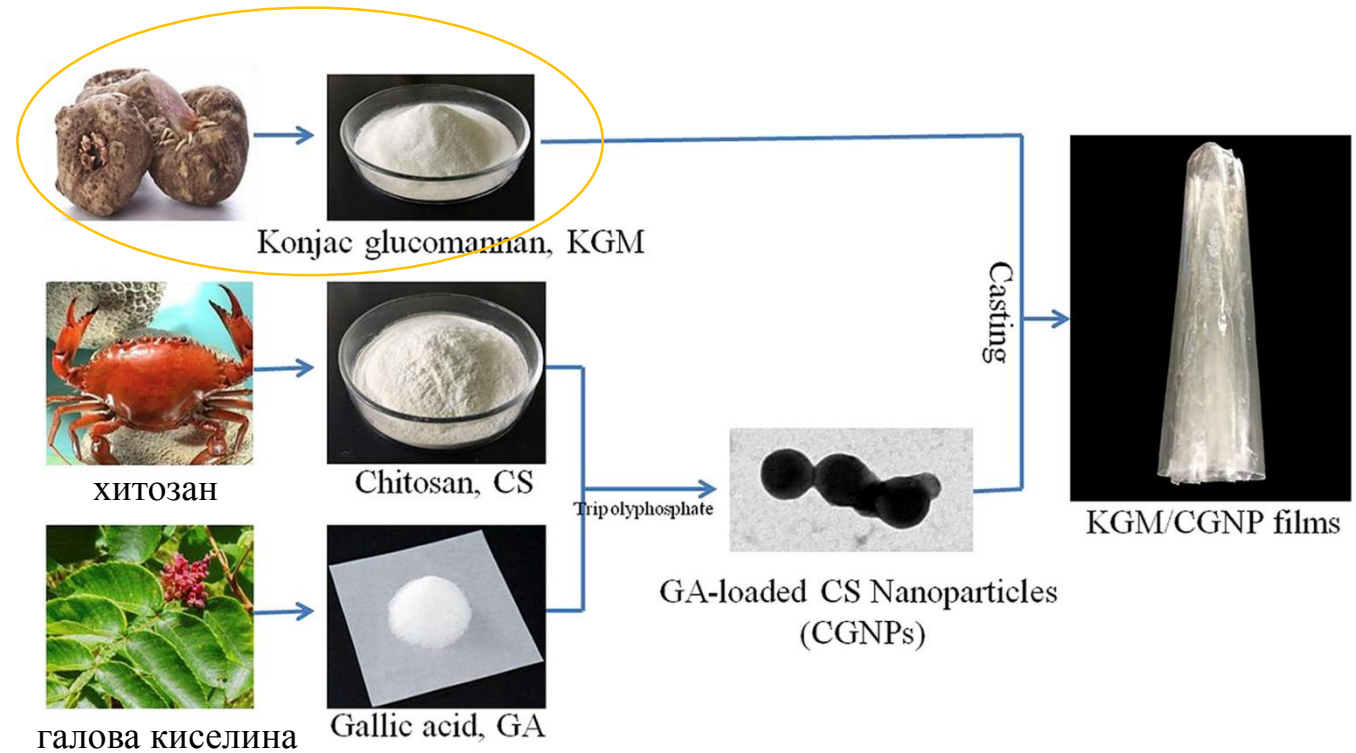
ограничено широко приложение на чисти филми от KGM



относително слаба водоустойчивост и ниски механични и антибактериални свойства

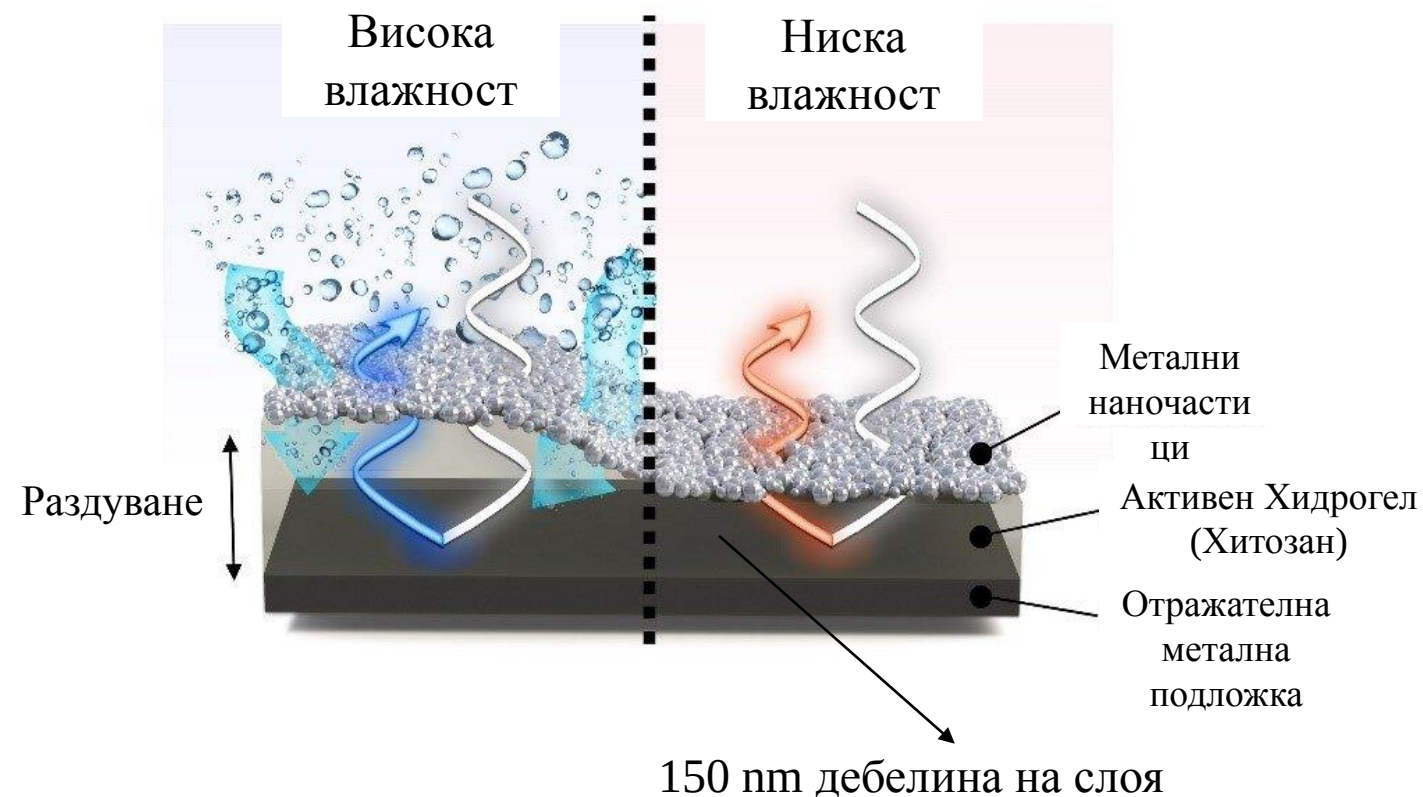


бионанокompозити - нов клас материали биополимерни матрици, подсилени с нанопълнители



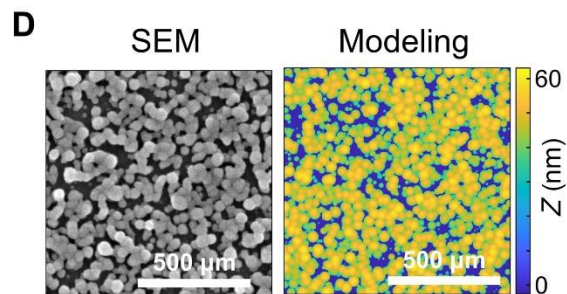
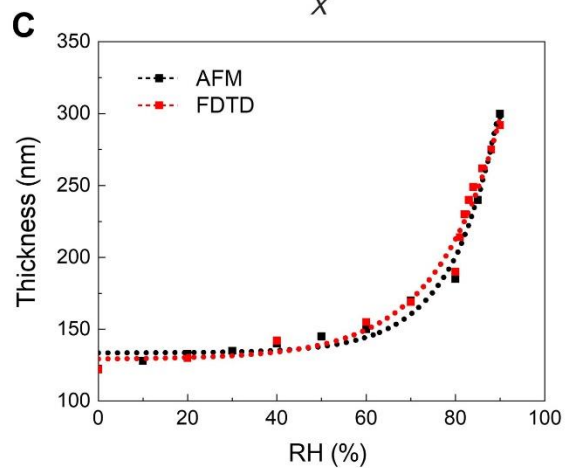
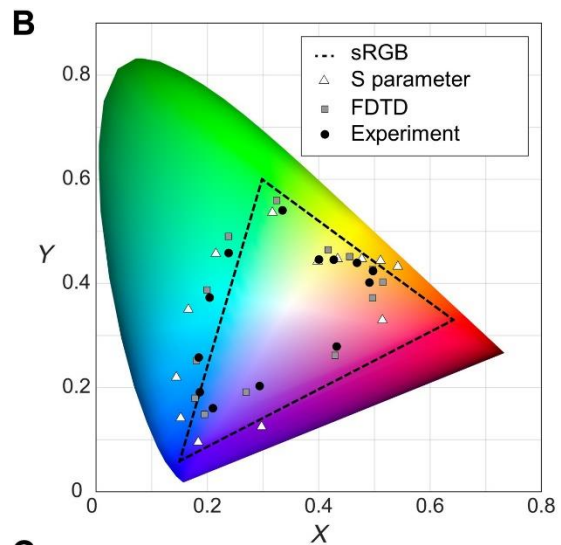
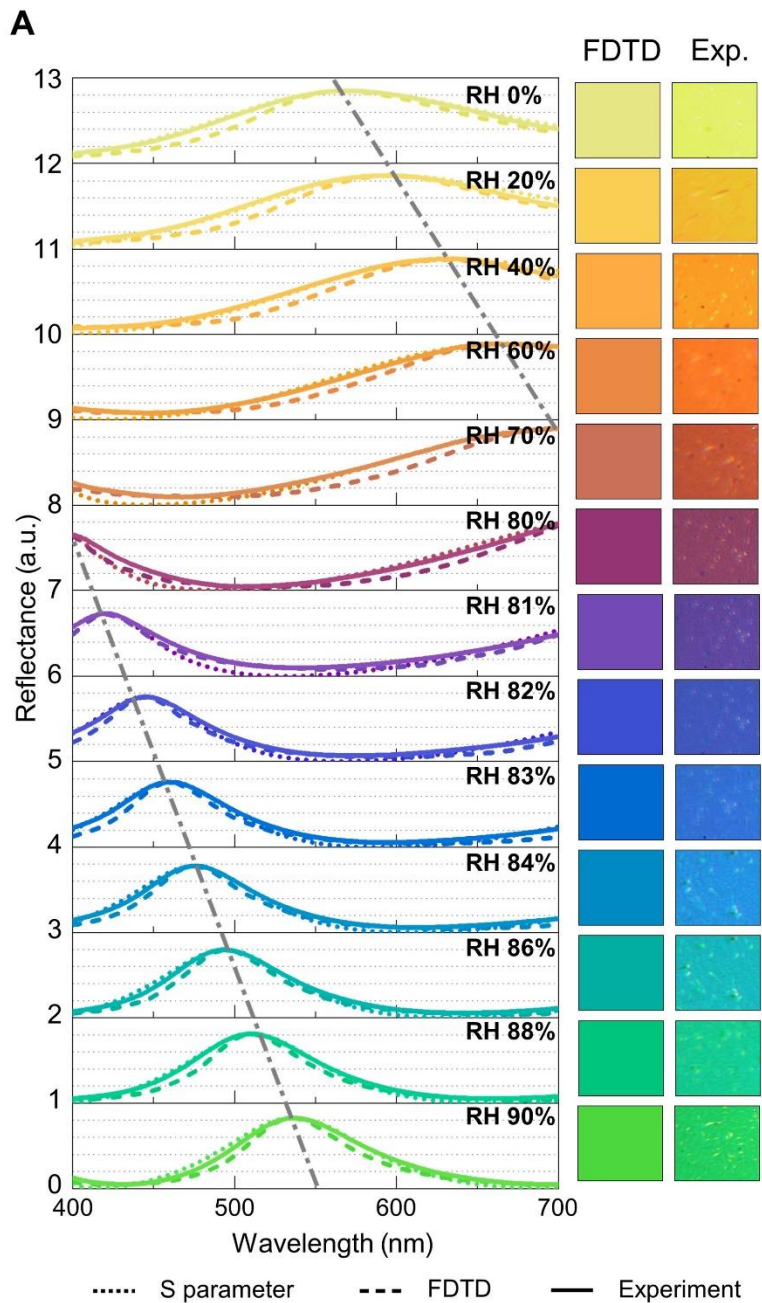
Оптични сензори за влага от тънки полимерни филми

“Disordered-nanoparticle–based etalon for ultrafast humidity-responsive colorimetric sensors and anti-counterfeiting displays.”



❖ При висока влажност полимерните вериги набъбват поради проникването на влага във вътрешността на филма и в резултат на това променят дебелината си.

❖ Едновременно с това намалява показателя на пречупване n поради намалената плътност на филма. Може да се предположи, че степента на набъбване зависи от първоначалната дебелина на филма.

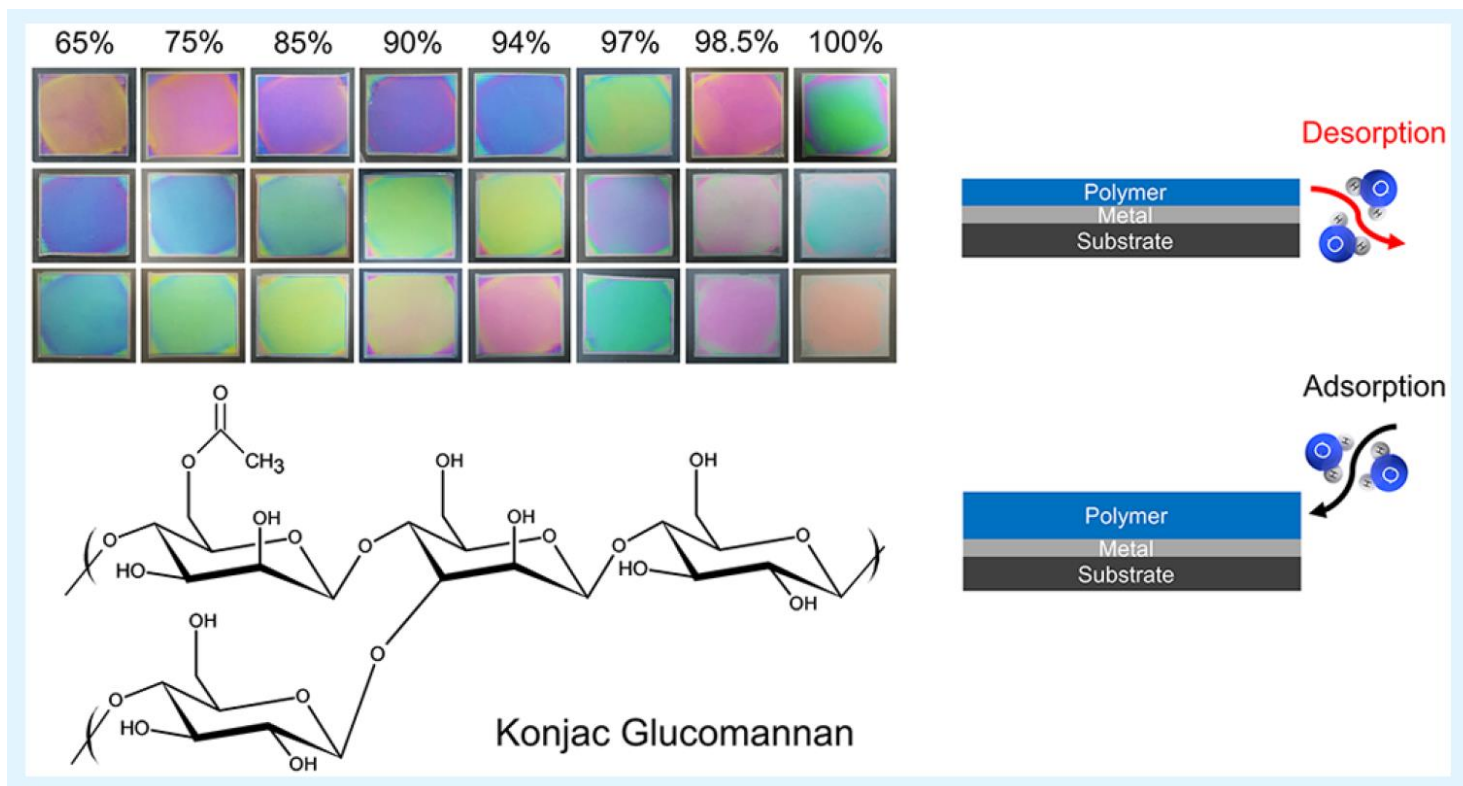


*Промяна на цвета с
промяна на влажността*

Много по-голяма промяна
на дебелината в диапазона
на високите влажности

Оптични сензори за влага от тънки полимерни филми

“High-Performance Colorimetric Humidity Sensors Based on Konjac Glucomannan”



- ✓ KGM е изобилен в природата и се използва в храната и традиционната китайска медицина от над две хиляди години.
- ✓ Глюкомананът е полимер с предимно права верига, с малко количество разклонения.
- ✓ KGM има добра биоразградимост и биосъвместимост, ниска цена, отлична филмообразуваща способност, многостранна химия и изключителен капацитет за абсорбция на вода (~105,4 g вода на 1 g KGM).
- ✓ тънки филми от Конджак(коняк) глюкоманан за детекция на влага чрез контрол на дебелината на филма
- ✓ разделителна способност до 1.5% RH във видимия диапазон само при високите влажности от 85 до 100% RH.

Оптични сензори за влага от тънки полимерни филми

Полимер от копринени буби

“Sub-micron silk fibroin film with high humidity sensibility through color changing.”

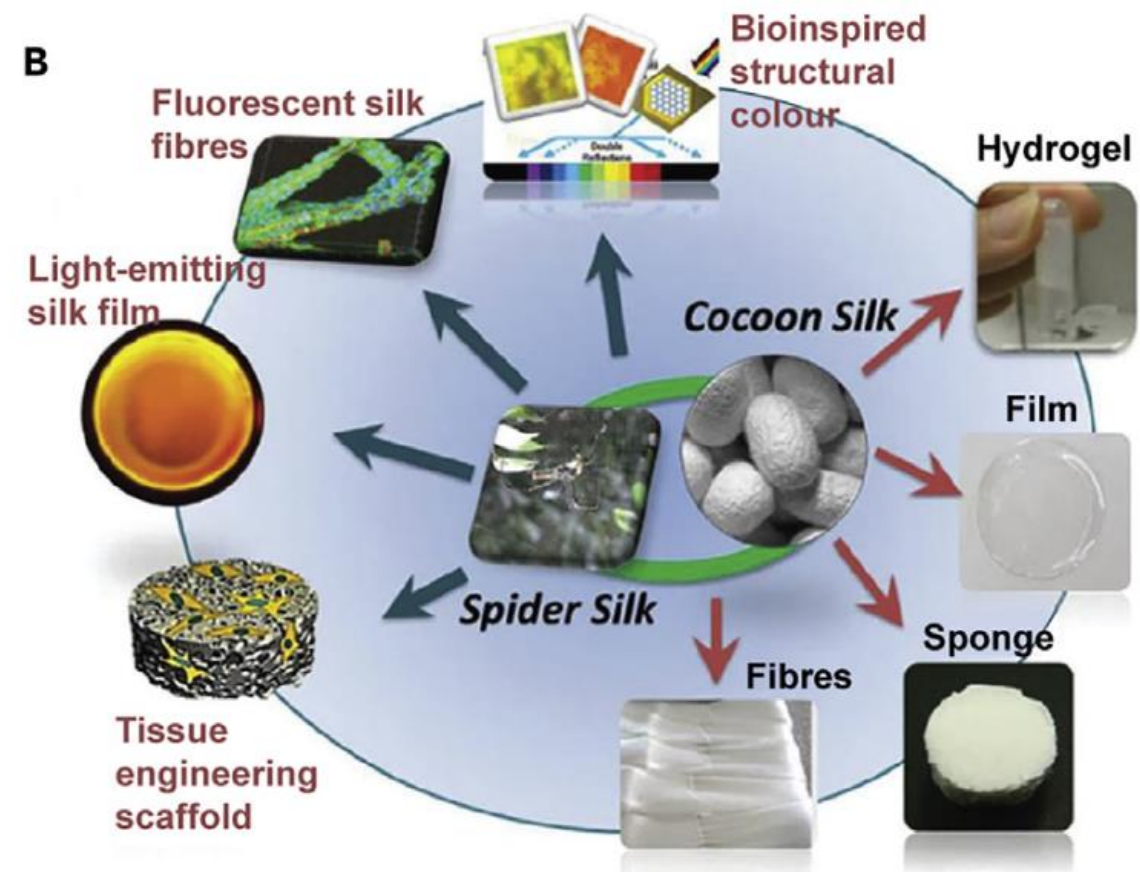
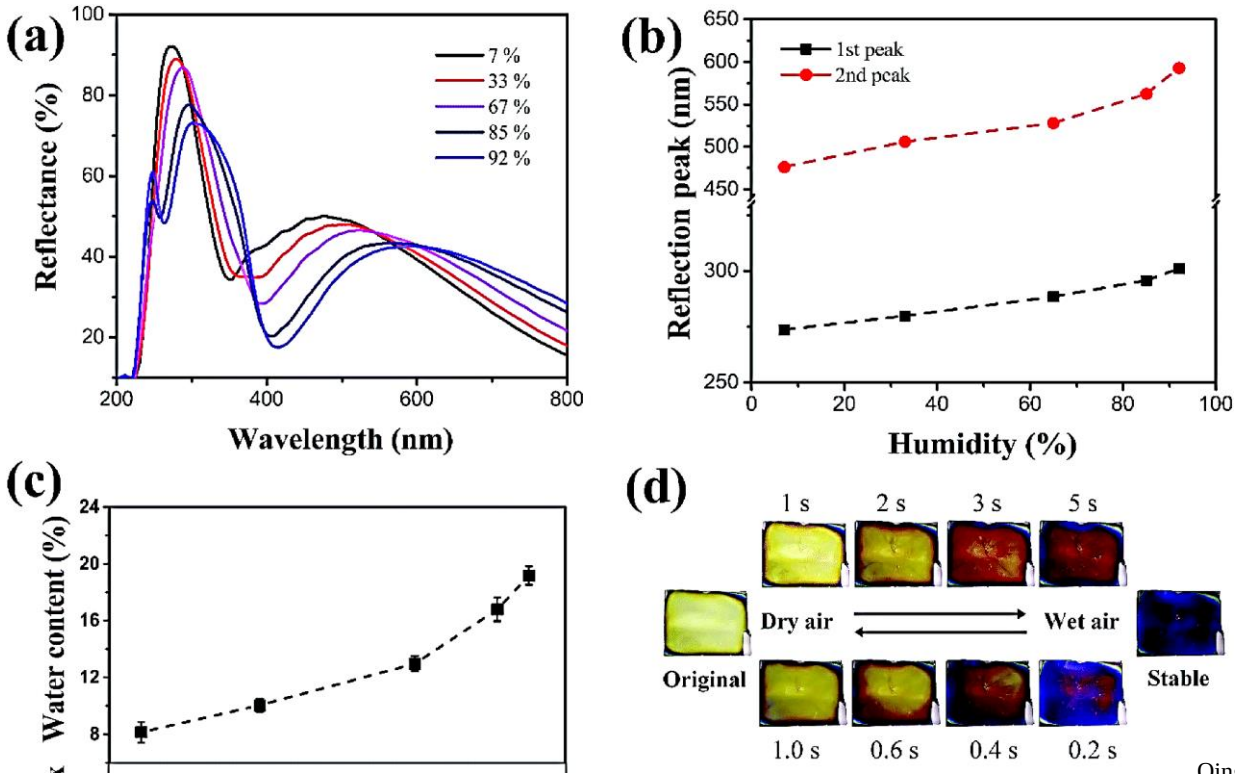


Figure 1. Silk Materials and Regenerated Silk Derivatives
(A) Structure of silk materials based on scale.

Qingsong Li, Ning Qi, Yu Peng, Yafeng Zhang, Lei Shi, Xiaohua Zhang, Yuekun Lai, Kai Wei, Ick Soo Kim and Ke-Qin Zhang. Sub-micron silk fibroin film with high humidity sensibility through color changing, RSC Adv., 2017, 7, 17889–17897.

Оптични сензори за влага от тънки полимерни филми

1

Серия от поли(винилалкохол-ко-винилацетал)и с контролиран съполимерен състав бяха синтезирани чрез промяна на моларното съотношение PVA към ацеталдехид (различен съполимерен състав, т.е. съдържанието на ацетални групи)

Код	Ацетално съдържание(%)	T _{ср} (°C)	Повишаване на хидрофобността
PVA1	28	27	↑
PVA2	24	30	
PVA3	19	40	
PVA4	18	48	

С увеличаването на хидрофобността разделянето на фазите става при по-ниски температури – T_{ср} ↓

За ацетално модифицирани филми намаляване на степента на хистерезис и увеличаване на динамичния диапазон



При сравняване на степента на хистерезис



Оптималната стойност на съдържанието на ацетал в PVA - 24%.

PVAAc24 с дебелина от 80 нм закален при 60°C

Оптимизиране на сензорните свойства чрез два подхода:

- i. Детекция чрез измерване в режим на пропускане
 $S_T \approx S_{Si}$: 0,03 в диапазона 5%–70% RH и 0,14 за RH > 70%.
поради по-високата точност на измерванията в режим на пропускане
(errT е 0,1% в сравнение с errR = 0,3%), **точността на отчитане на ΔRH е 3 пъти по-висока!!!**
- ii. Дотиране със SiO₂ наночастици – 20% и 50% прекурсор тетраетил ортосиликат (TEOS)

Най-малък хистерезис се наблюдава за полимерен филм Ac24 с 20% съдържание на SiO₂ частици

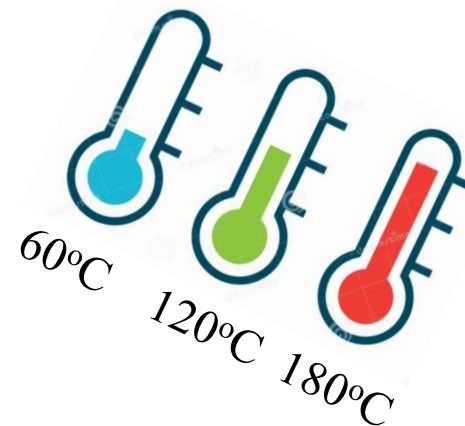
Поли(N,N-диметил акриламид)-поли(етилен оксид) (PDMAA/PEO) съполимери с различен състав и структура - PDMAA/PEO ди- и триблокови съполимери

- ✓ PDMAA хомополимер
- ✓ PEO-*b*-PDMAA
- ✓ PDMAA-*b*-PEO-*b*-PDMAA

PEO-*b*-PDMAA n - 8,4% и d - 79% при 60°C

PDMAA-*b*-PEO-*b*-PDMAA n - 8,8 % и d - 55,1 % при 180°C

Най-силен отговор при излагане на различна влажност - PDMAA тънки филми при 120°C - n и d се променят с 15 % и 166 %



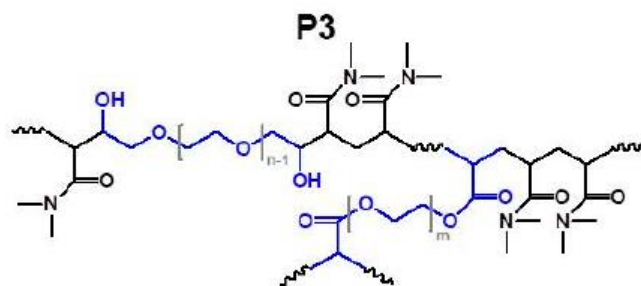
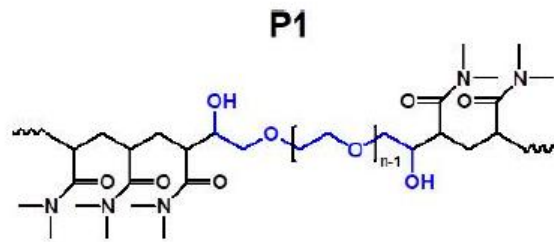
блок съполимерите → подобряване на свойствата на филма

➤ оптимизиране на макромолекулните характеристики

➤ оптимизиране на архитектурата на блок съполимера (линейна, разклонена, присадена и т.н.)

3

Синтезирани и характеризирани серия от хидрофилни съполимери на базата на PDMA (poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)) с различен химичен състав и архитектура

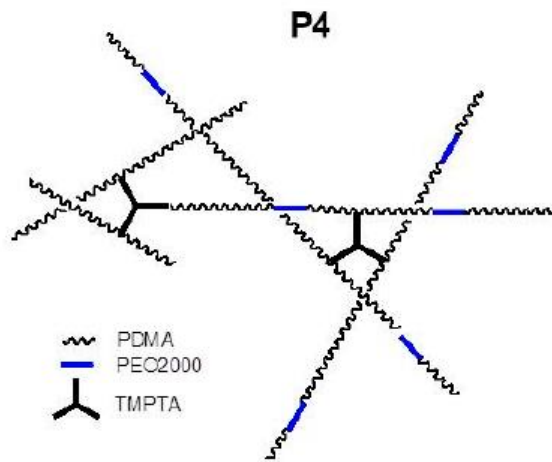
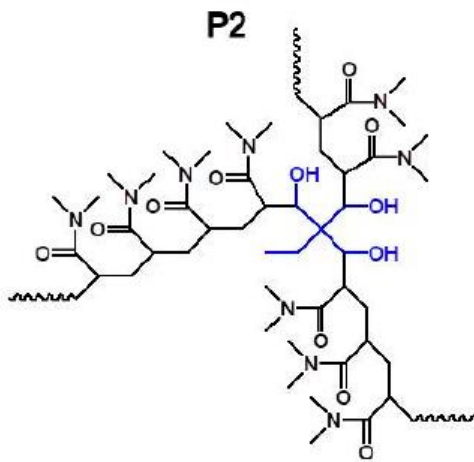


Линеен триблоков съполимер
PDMA-b-PEO-b-PDMA(P1)

Звездовиден TMP-[PDMA]₃ (P2)

Разклонени с различна макромолекулна
архитектура

[PDMA-b-PEO-b-PDMA]-cross-PEGDA (P3)
[PDMA-b-PEO-b-PDMA]-cross-TMPTA (P4)



Оптични сензори за влага от тънки полимерни филми

Код	n при 600nm	Чувствителност S(%/%RH)	Разделителна способност(%RH)
P1	1.48	0.07 (20–70%RH)	5
		0.27 (70–95%RH)	1.1
P2	1.48	0.05 (40–75%RH)	7
		0.46 (80–95%RH)	0.8
P3	1.46	0.04 (10–65%RH)	8.8
		0.18 (65–80%RH)	2
		0.25 (80–95%RH)	1.4
P4	1.41	0.01 (5–60%RH)	35
		0.05 (60–80%RH)	7
		0.17 (80–95%RH)	2.1

Беше демонстрирано, че химическата структура и състав, както и макромолекулната архитектура на съполимерите, играят решаваща роля за техните оптични и сензорни свойства

Макромолекулната структура влияе както на чувствителността, така и върху степента на хистерезис

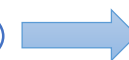


Най-малък хистерезис Н при омержен полимер P4, но чувствителността е наполовина на тази на P3 - 0.08%

Най-подходящият полимер за оптично отчитане на влажност



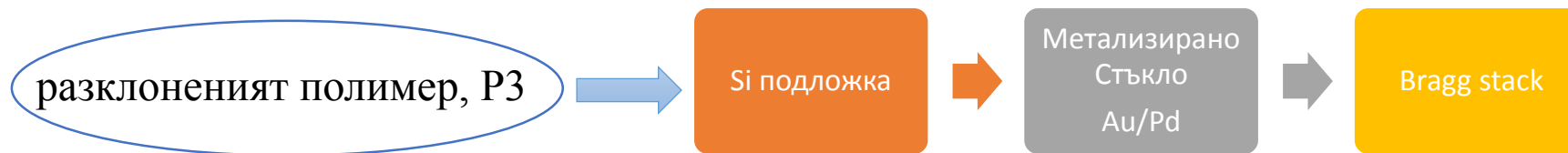
разклоненият полимер, P3



оптимален баланс между S и Н

Оптични сензори за влага от тънки полимерни филми

P3([PDMA-b-PEO-b-PDMA]-cross-PEGDA) върху силициева подложка, браг стек и върху метализирано злато/паладий стъкло



Избор на дебелина - степента на набъбване зависи силно от първоначалната дебелина на филмите

Δd нараства с дебелината: 26%, 73% и 97% за полимерни филми с начална дебелина съответно 100, 200 и 300 nm.

При $d = 400$ nm - Δd (84%) ↓ в сравнение с тези с първоначална дебелина 300 nm.
Причина за зависимостта на набъбването от дебелината е адхезията към основата.

Оптималната сензорна конфигурация



*дебелина на полимера 300 nm
нанесен върху тънък филм Au-Pd с дебелина 30 nm
върху стъкло*

$S = 0.14\%$ за RH 25–70%, която нараства до 0.39% в диапазона на влажност 70–90%
с разделителна способност съответно 0.7% и 0.3%

Разработване на сензор за валага върху гъвкава PET подложка

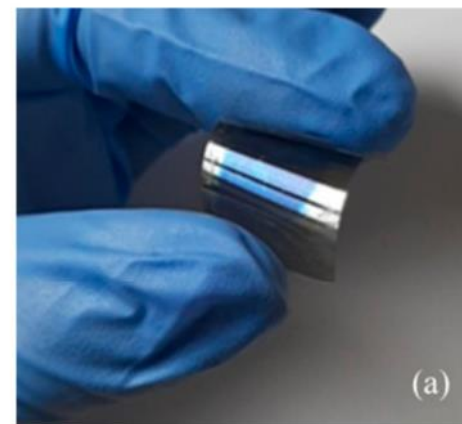
composite
polysiloxane
Compo-SiL®

PET

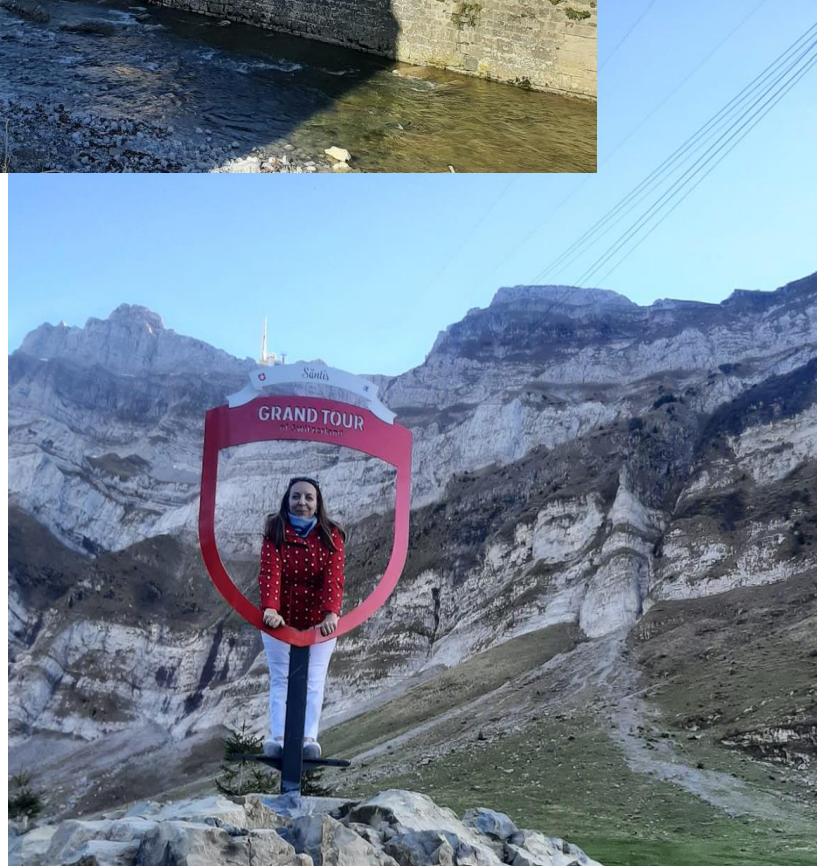
PLA

- ✓ Сензори с полимерни оптични влакна - чувствителност 0,07 % RH, ако чист PVA се използва като чувствителна среда
- ✓ Повишаване на чувствителността до 0,1 nm/% RH за PVA при легиран с графенови квантови точки полимер
- ✓ Нашият сензор - разделителната способност е 0,3 % RH и 0,2 % RH за различните диапазони с точност от 0,4% RH и 0,6% RH - сензорът е сравним с най-високата точност, достигната до момента с PVA-базирани чувствителни материали

Брой огъвания		Преди огъване	25	100	200	1000
H (%)		8.9	9.1	9.4	10.5	9.5
ΔT for 95% RH		5.4	7.3	7.1	7.3	7.4
ΔRH	Range 5-75% RH	3.3	5	2.5	2.5	2.5
	Range 75-95% RH	0.6	0.6	0.4	0.5	0.4
S	Range 5-75% RH	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04
	Range 75-95% RH	0.17	0.18	0.23	0.22	0.24



повишаване на чувствителността с повече от 40% след огъване при висока относителна влажност (>75%)
и подобряване на разделителната способност от 0,6% RH до 0,4% RH





Благодаря за вниманието!

