

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ
проф. Валерій Антонович Скришевський
Протокол №__ засідання кафедри
від “_____” _____ 2023 р.

**Сенсорна чутливість наноструктурованих
вуглецевих волокон**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності 105
Прикладна фізика та наноматеріали
ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології»
Михалуся Івана Юрійовича

Науковий керівник
доцент кафедри нанофізики
конденсованих середовищ
к.ф.-м.н. **Гаврильченко Ірина Валеріївна**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота бакалавра: 31 стор., 12 рис., 21 джерел.

Михалусь І.Ю. Сенсорна чутливість наноструктурованих вуглецевих волокон.– Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології».

В роботі проведено огляд літератури на тему сенсорна чутливість наноструктурованих вуглецевих волокон. Досліджено вплив парів спирту та води на кінетику імпедансу вуглецевого волокна FУМ_300 та розглянуто дані результати. Визначено час відгуку та час релаксації вуглецевого волокна FУМ_300 на пари спирту та води.

Ключові слова : Вуглецеві волокна, сенсорна чутливість, сенсори газу, FУМ_300, пари спирту, вологість, кінетика імпедансу.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Розділ 1. Огляд літератури.....	8
1.1 Поняття сенсорної чутливості.....	8
1.2 Вплив зовнішніх факторів на імпеданс вуглецевого волокна.....	9
1.3 Газові сенсори на основі поглинання.....	11
1.4 Фізичні властивості наноструктурованих вуглецевих волокон.....	14
1.5 Дослідження кінетики імпедансу.....	17
Розділ 2. Результати роботи.....	19
2.1 Вимірювання кінетики імпедансу FYM_300 під дією парів спирту..	19
2.2 Вимірювання кінетики імпедансу FYM_300 під дією парів води.....	21
2.3 Аналіз результатів.....	23
Висновки.....	28
Список використаних джерел.....	29

Вступ

Продовж останніх десятиліть відбуваються інтенсивні дослідження наноструктурованих вуглецевих волокон, а також розробка нових технологій на основі цих волокон. Деякі з технологій вже впроваджені у виробництво. Новітні технологічні підходи одержання нановуглецевих матеріалів з наперед заданою структурою та властивостями дають ще ширші можливості в галузі створення високоефективних матеріалів для потреб сучасної промисловості. Саме тому, нанорозмірні та наноструктуровані матеріали з великим успіхом використовують в різноманітних новітніх напрямках сучасної техніки і технології. [1]

Причиною високого рівня інтересу до них є їх фізичні властивості. Вуглецевим волокнам властиві ряд переваг, зокрема: висока жорсткість і співвідношення жорсткості до ваги, висока міцність на розрив і співвідношення міцності до ваги, стійкість до високих температур, низьке теплове розширення, висока хімічна стійкість, підвищені (в порівнянні з іншими волокнами) тепло- і електропровідність і ряд інших цінних властивостей. [2]

Зокрема, їх застосовують в паливних комірках як електрокаталізатори біполярні пластини і газодифузійні шари, носії каталітично активних металів, мембрани тощо, а також як газодифузійні електроди, нелінійно-оптичні й термочутливі матеріали, мембрани, нанорозмірні плівки і покриття, носії каталізаторів, люмінофори, гетерогенні каталізатори, нетоксичні інгібітори корозії, біологічно активні речовини, електрохімічні суперконденсатори, для зберігання водню, метану та CO₂ тощо.

Попри наявний значний розвиток, нові технології з використанням вуглецевих волокон стрімко розробляються і зараз.

Окрім, написаних вище властивостей вуглецевих волокон, дуже важливою є здатність до адсорбції. Адсорбція — захоплення газу, пари або розчинених речовин поверхневим шаром твердого тіла. Існує низка причин здатності вуглецевого волокна до адсорбції, які роблять його добрим

адсорбентом.

Після того як волокно адсорбувало у себе інші речовини, відбудеться зміна у його будові і відповідно зміняться фізичні властивості. Одним із можливих методів, щоб визначити зміни складу речовини, є виміри його імпедансу.

Таким чином, ми можемо визначати наявність різних речовин у складі вуглецевого волокна. В багатьох випадках є корисним визначення наявності парів спирту, які шкідливі для організму людини, а також є вогнебезпечними.

Для прикладу, етанол може впливати на якість повітря, якщо він викидається у великих кількостях в атмосферу. Найбільш поширеним джерелом викидів етанолу є автомобільний транспорт та промислові процеси, пов'язані з його виробництвом.

Етанол може спричиняти забруднення повітря шляхом утворення озону на рівні землі, що є шкідливим для здоров'я людей та тварин. Викиди етанолу також можуть спричиняти вуглеводневі викиди, які є головними складовими смогу, що також може бути шкідливим для здоров'я.

Підвищення рівня етанолу в атмосфері також може впливати на клімат, зокрема, на глобальне потепління, якщо він викидається у великих кількостях.

Отже, важливо контролювати викиди етанолу в атмосферу.

Одним з можливих методів використання вуглецевого волокна як сенсора етанолу є використання його як матеріалу для електроду. Електрод з вуглецевого волокна може реагувати на присутність етанолу в повітрі.

Коли етанол взаємодіє з парами спирту, відбувається зміна його електричних властивостей, що може бути виміряно за допомогою відповідного електронного пристрою. Цей ефект може бути використаний для виявлення наявності етанолу в повітрі.

Такий тип сенсора може мати декілька переваг, зокрема високу чутливість до етанолу, широкий діапазон робочих температур та високу

стійкість до зношування. Крім того, вуглецеве волокно має високу механічну міцність та низьку масу, що робить його привабливим для використання в мініатюрних сенсорах.

Такі сенсори можуть бути використані в різних сферах, наприклад, для виявлення спиртного запаху у воді, для вимірювання концентрації алкоголю у повітрі у замкнених приміщеннях або у приміщеннях з підвищеним ризиком виникнення пожежі, а також для виявлення наявності алкоголю в дихальному повітрі під час тестування на наявність алкоголю у водіїв.

Таким же чином, можливе використання вуглецевого волокна як сенсора вологості повітря. Коли волокно використовують як матеріалу для електроду, який може реагувати на наявність та зміни вологості у повітрі.

Ряд фізичних характеристик роблять його привабливим для застосування як сенсора вологості. До даних характеристик можна віднести висока жорсткість і міцність на розрив, висока чутливість сенсорів.

Дані сенсори, можуть знайти своє застосування в:

1. Автомобільній промисловість, для вимірювання вологості в кабіні або у системах кондиціонування повітря. Це дозволяє підтримувати комфортні умови для пасажирів і забезпечувати безпечну експлуатацію автомобіля.
2. Сільське господарство: Вимірювання вологості є важливим фактором у сільському господарстві. Сенсори вологості з вуглецевого волокна можуть бути використані для контролю вологості ґрунту в сільськогосподарських культурах, допомагаючи оптимізувати полив та підтримувати оптимальні умови росту рослин.
3. Електроніка: Вологість може негативно впливати на роботу електронних пристроїв. Сенсори вологості з вуглецевого волокна можуть бути використані для вимірювання вологості в електронних пристроях, допомагаючи виявляти потенційні проблеми та запобігати їх виникненню.
4. Фізичні дослідження: Вимірювання вологості може бути важливим

фактором у фізичних дослідженнях, оскільки вона здатна впливати на деякі виміри.

Крім даних, існує ще багато можливих застосування сенсорів вологості.

Комплекс корисних характеристик вуглецевих волокон різного асортименту визначається і природою початкового матеріалу, і різноманітністю структурних особливостей. Тому, як сенсор етанолу ми використовуватимемо фтороване за температури 300°C наноструктуроване вуглецеве волокно FYM_300. На відмінно від звичайного вуглецевого волокна, дане волокно має більшу поверхневу активність та гідрофобність, а також ряд інших цінних характеристик.[3]

В даній роботі, ми проведемо вимірювання кінетики імпедансу при проходженні парів етилового спирту крізь комірку з вуглецевим волокном. А також, вимірювання кінетики імпедансу при проходженні парів повітря вологістю 90% крізь комірку з вуглецевим волокном. Адже, кінетика імпедансу є важливим фактором в сенсорах. За допомогою неї можна визначити властивості системи, такі як час відгуку, час релаксації та час реакції або чутливість сенсора до змін.

1. Огляд літератури

1.1 Поняття сенсорної чутливості.

Поняття сенсорна чутливість відноситься до здатності сенсора реагувати на зміни в зовнішніх параметрах, таких як температура, тиск, вологість, освітленість, зміщення та інші. Сенсори можуть бути виготовлені для вимірювання різних параметрів і мати різну сенсорну чутливість залежно від їх конструкції та використуваних матеріалів.

Чутливість датчика або вимірювального пристрою визначається відношенням зміни сигналу датчика до зміни фактичного значення, яке цікавить. Чим більша зміна вимірюваного сигналу для даної зміни фактичного значення, тим більшою є чутливість. Можна визначити чутливість як нахил характеристики датчика в даній точці:

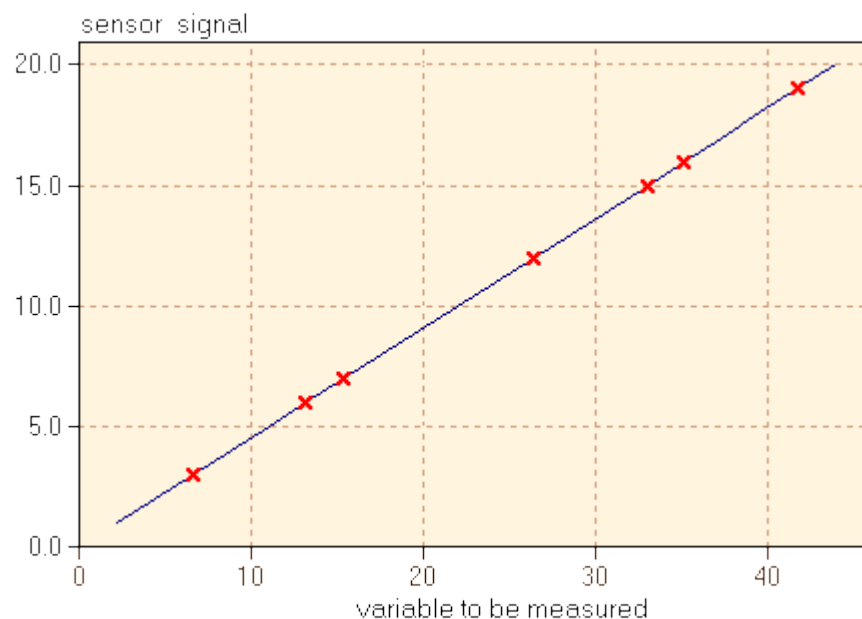


Рис. 1.1

Якщо ми подивимося на характеристики різних датчиків, то відразу побачимо, що лише дуже небагато вимірювальних пристроїв демонструють лінійну характеристику. У більшості випадків характеристика викривлена і може бути апроксимована лише більш-менш складною функцією (наприклад, поліномом вищого порядку). Якщо нахил непостійний (тобто характеристика викривлена), чутливість датчика змінюється в залежності від вхідного сигналу. [4]

Сенсорна чутливість сенсора може вимірюватися за допомогою калібрувальних процедур, під час яких встановлюють сенсор в стандартному середовищі з відомими параметрами і вимірюють його відповідь. Ці дані можуть використовуватися для корекції вимірювань в реальному часі та для забезпечення точності вимірювань.

Сенсорна чутливість також може бути визначена за допомогою спектральних вимірювань, які дозволяють визначити, які частоти сигналу впливають на відповідь сенсора та яку амплітуду він має відповідно до вхідного сигналу. Ці дані можуть бути корисними для покращення чутливості та роботи сенсора.

Раніше виміряні, за допомогою даних методів, залежності зміни імпедансу при проходженні парів спирту та води демонструють високу чутливість вуглецевого волокна.

Важливим аспектом сенсорної чутливості є також стійкість сенсора до зовнішніх впливів. Зміни в температурі, вологості або інші змінні фактори можуть впливати на сенсор та знижувати його точність вимірювань. Тому важливо враховувати ці фактори при проектуванні та використанні сенсорів.
[5]

1.2 Вплив зовнішніх факторів на імпеданс вуглецевого волокна.

Вуглецеві волокна широко використовуються як сенсори, де їхні електричні властивості використовуються за допомогою методу зміни електричного опору. У літературних прикладах відстежується лише один ефект зміни опору внаслідок деформації, але в реальній ситуації кількість чинників зміни електричного опору більша одного. Зміна опору, викликана цими чинниками, має негативний ефект, коли вуглецеве волокно використовується як сенсор.

З поширенням методу зміни електричного опору було досліджено, що ще впливає на опір, окрім подовження та руйнування. Було встановлено, що середовище (тиск, температура, вологість) також впливає на електричний опір вуглецевих волокон. Вплив температури на опір вуглецевих матеріалів

було відомо давно, але це вважалося недоліком матеріалу. Шульте і Барон [6] згадали у своїй статті, що тепло, яке утворюється втомою матеріалу, викликає зміну питомого опору, що може призвести до неправильної інтерпретації результатів. Тепло також може генеруватися завдяки ефекту Джоуля: коли струм протікає в резисторі, атомні зіткнення створюють теплову енергію в матеріалі. Цей ефект можна зменшити шляхом покращення провідності матеріалу, але його слід враховувати [7]. У недавньому дослідницькому проекті дослідники Такаші та Хан [7] дослідили електричний опір полімеру, армованого вуглецевим волокном, у різних напрямках. Вони виміряли від'ємний термічний коефіцієнт питомого опору (що означає зменшення електричного опору зі збільшенням температури) у поздовжньому, поперечному та товщинному напрямках.

Залежність опору від температури має такий вигляд:

$$R_t = R_0(1 + \alpha T), \quad (1.1)$$

де α - коефіцієнт залежності опору від температури, T - температура.

Інші впливи навколишнього середовища, один з яких відносна вологість, також буде впливати на опір вуглецевого волокна. Wang та ін. [9] було експериментально доведено вплив вологості на електричний опір волокон. Вони пояснили цей ефект поглинанням води епоксидною матрицею, що спричиняє набухання матриці, таким чином збільшуючи відстань між шарами вуглецевого волокна.

Залежність опору від вологості має такий вигляд:

$$R_{RH} = R_0(1 + \beta * RH), \quad (1.2)$$

де β - коефіцієнт залежності опору від вологості, RH – відносна вологість.

Як уже зазначалось метод зміни електричного опору, широко використовується для моніторингу деформації та руйнування композитів. Одним дослідником, було [10] виготовлено багатофункціональні армовані вуглецевими волокнами зразки, де волокна використовуються для вимірювання деформацій. Він виміряв електричний опір зразків під час випробування на розтяг і побачив поведінку, подібну до поведінки звичайних

тензодатчиків. Вимірювальний коефіцієнт в його експерименті становив 2,6, що означає, що 1% подовження призведе до зміни опору на 2,6%.

Залежність опору від розтягу має складний характер. на початковому лінійному періоді (приблизно до 1% подовження) її можна апроксимувати наступною формулою:

$$R_{\varepsilon} = R_0(1 + \varepsilon * GF), \quad (1.3)$$

де GF – коефіцієнт залежності опору від розтягу, ε - розтяг.

При більших видовження, дана залежність буде більш крутішою.

Нещодавно, дослідниками з Будапештського університету технології та економіки, було проведено дослідження з визначення лінійних коефіцієнтів залежності опору від температури, вологості та розтягу, [11]

де вони отримали наступні результати:

$$\alpha = -0,02398 \text{ \%}/^{\circ}\text{C}$$

$$\beta = 0,00560$$

$$GF = 0,7117$$

Дані коефіцієнти є досить великими, через це матимуть негативний вплив коли вуглецеве волокно використовується, як сенсор. Тому ці ефекти повинні бути відокремлені або компенсовані під час вимірювання електричного опору.

1.3 Газові сенсори на основі поглинання.

Розробка технології газових сенсорів продовжує залишатися захоплюючою сферою діяльності. Штучний інтелект змінює наше суспільство, і він працює на дані. Газові сенсори можуть перетворювати багатовимірну біохімічну інформацію навколо нас у джерела даних. Сенсори газу дозволяють нам відстежувати та бачити невидиму та миттєву молекулярну інформацію навколо нас, щоб ми могли передбачити, підготуватися та протистояти неочікуваним майбутнім подіям. Таким чином, газові сенсори широко застосовуються для передових інженерних застосувань, включаючи медичні (діагностика), навколишнє середовище (відстеження забруднення), промислові (моніторинг безпеки),

автомобільні (моніторинг вибухових речовин) і сільське господарство (моніторинг продукції).

Твердотільні сенсори газу, засновані на зміні провідності матеріалів, є найбільш перспективними, оскільки вони можуть працювати з низьким енергоспоживанням (нижче рівня мВ) та інтегрованою схемою (ІС).

Зокрема, однією з тенденцій, є переважання робіт, які зосереджуються на хемірезисторах, які визначають зміну електричного опору матеріалів за допомогою адсорбції газу. Де серед матеріалів для даних сенсорів, вуглецеві волокна були одними з найбільш широко використовуваними для реальних застосувань завдяки їх високій стабільності, низькій вартості та високій чутливості. [12]

Для кращого розуміння характеристик роботи нашого сенсора розглянемо більш детально роботу сорбційних сенсорів.

Сорбційні сенсори - це пристрої, що використовуються для виявлення та кількісного аналізу різних речовин у газовій або рідкій фазі.

В основі роботи газових сенсорів сорбційного типу лежить явище адсорбції газів поверхнею матеріалу, що зумовлюється наявністю нескомпенсованого силового поля, яке знаходиться на межі поділу «газ–тверде тіло». Адсорбція завжди супроводжується зменшенням вільної енергії, тобто є екзотермічним процесом. У міру встановлення рівноваги між поверхнею і газовою фазою адсорбція зменшується.

У загальному вигляді процесу взаємодії газу з поверхнею матеріалу можна виділити такі стадії. [13]:

1. Фізична адсорбція, яка залежить від сил електростатичного походження. При цьому енергія зв'язку адсорбованої молекули газу з поверхнею напівпровідникового матеріалу становить 0,01–0,1 еВ.

2. Хімічна адсорбція, що зумовлюється ковалентними силами, які приводять до хімічного з'єднання молекули газу з твердим тілом. Енергія зв'язку при цьому досягає декількох електронвольт.

3. Зміна поверхневих (і об'ємних) електрофізичних властивостей самого сенсора (роботи виходу, потенціального бар'єра, контактної різниці потенціалів, електропровідності тощо).

У більшості газових сенсорах за вихідний параметр вимірювального перетворювача служить його електропровідність. Тому що її дуже просто виміряти, і вона високочутлива до змін властивостей матеріалу [14].

Як відомо, вуглецеві волокна мають високу поверхневу площу та розвинуту пористу структуру, що дозволяє їм ефективно застосовуватися як сорбенти для різноманітних речовин, які можуть бути зв'язані як за допомогою фізичної, так і за допомогою хімічної адсорбції.

Проте, у вуглецевому волокні переважно спостерігається фізична адсорбція, а не хімічна. Тому що, вуглецеві волокна мають високу поверхневу площу, що дозволяє їм добре зберігати гази на своїй поверхні. За рахунок цього ефекту, вуглецеві волокна здатні відтворювати характеристики фізичної сорбції, такі як залежність між концентрацією газу та його тиском, а також термодинамічні параметри сорбції.

Хоч і вуглецеве волокно має поверхню з карбону, що може взаємодіяти з окремими газами за допомогою хімічних реакцій, такі реакції зазвичай не є головною формою взаємодії з газами у вуглецевому волокні.

Таким чином, можна зробити висновок, що фізична адсорбція переважатиме у вуглецевому волокні. Завдяки цьому, сенсор з вуглецевого волокна є багаторазовим.

Оскільки, фізична адсорбція являє собою процес, що відбувається завдяки наявності вандерваальсівських взаємодій. Дані сили викликають притягання молекул до поверхні адсорбенту. І цей фізичний процес має оборотну природу. Це означає, що частина сорбованого газу за певних умов (підвищення температури, зміна складу повітря та ін.) може повернутися назад у повітря.

А у випадку хімічної адсорбції, для неї не характерна наявність зворотних реакцій. Це означає, що якщо газ закріпився на поверхні, то він не

повернеться у повітря. [15]

Схематично фізичну та хімічну адсорбцію можна зобразити так, як показано на рис. 1.2

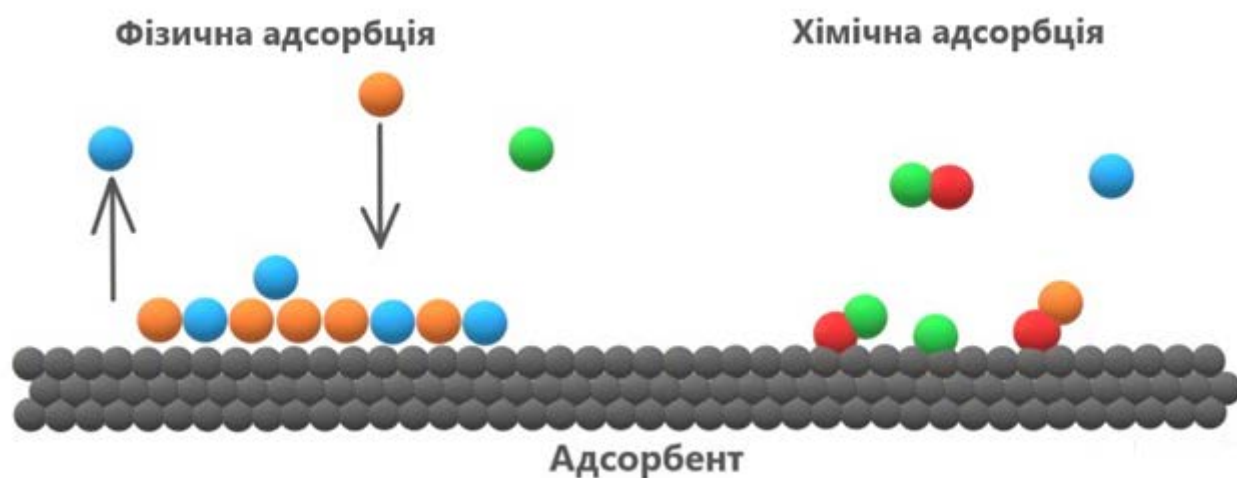


Рис. 1.2

1.4 Фізичні властивості наноструктурованих вуглецевих волокон.

У літературі присутня вагома роль вуглецевих наноматеріалів, як сорбентів.

Згідно загальної класифікації нанопористих вуглецевих матеріалів їх можна розділити за будовою на дві великі групи: нанорозмірні та наноструктуровані. [16]

Відомо, що сорбенти на основі наноструктурованого вуглецю, з високим співвідношенням поверхні до об'єму та контрольованою хімією поверхні, здатні долати обмеження притаманні традиційним сорбентам, та за ефективність значно перевищують традиційне активоване вугілля [17]

Цей тип наноматеріалів демонструє такі властивості та характеристики, як хімічна і фізична активності, або надмірний рівень поверхневої енергії, або велику питому поверхню і ненасичені зв'язки, які можуть сильно відрізнятися від звичайних мікророзмірних матеріалів. Ці унікальні властивості і характеристики включають також такі переваги: краще міжшарове з'єднання або зв'язування, висока чутливість сенсорних пристроїв і хороша провідність. Також наноструктуровані вуглецеві волокна мають дуже високу міцність, що дозволяє їм витримувати великі навантаження без

пошкодження. Вони також мають високу термічну та корозійну стійкість, що дозволяє їм використовуватись в умовах з високою температурою та вологості.

Наявність даних властивостей, які роблять наноструктуроване вуглецеве волокно лідером серед сенсорів сорбційного типу, забезпечується структурою наноструктурованого вуглецевого волокна та структурою вуглецевих нановолокон з яких воно складається.

Вуглецеві нановолокна мають діаметр менше 100 нанометрів. Вони складаються з графенових площин, розташованих у стопках пластинок, паралельно або під кутом, що призводить до конічної структури риб'ячої кістки (ялинка). Ці графенові площини забезпечують високу міцність та стійкість наноструктурованих вуглецевих волокон.

Існують три різні структури: трубчаста (90°), пластинчаста (0°) і «ялинка» (45°), де кут у дужках вказує напрямок осі нановолокна відносно векторної нормалі до графенових листів. Відстань між шарами графіту в кожному випадку така ж, як і у звичайного графітового вуглецю, тобто приблизно 3,4 Å. З фізичної точки зору вони мають довжину від 5 до 100 мкм і діаметр від 5 до 100 нм. Однією відмінною особливістю даних волокон є велика кількість відкритих країв, що і сприяє сорбції. [18]

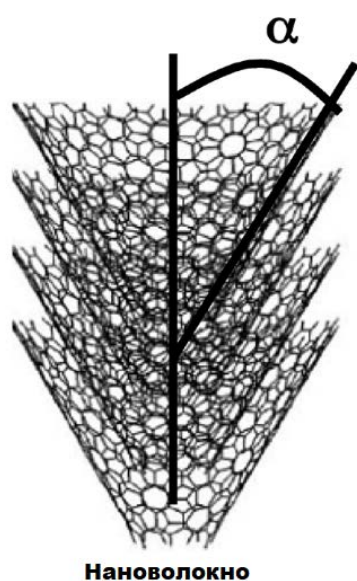


Рис. 1.3 Структура вуглецевого нановолокна

Наноструктуровані вуглецеві волокна, з іншого боку, мають складну структуру, що складається з багатьох тисяч вуглецевих нановолокон, які зв'язані між собою за допомогою вандерваальсових сил, також до їх складу можуть входити інші наномаштабні компоненти, які можуть бути виготовлені з різних матеріалів.

Наноструктуровані вуглецеві волокна можуть мати ряд структур, залежно від того, як вони були виготовлені та які матеріали були використані.

Загалом, в структурі наноструктурованого вуглецевого волокна можна виділити наступні компоненти:

1. Ядро - центральна частина волокна, яка може бути зроблена з полімерного матеріалу або вуглецю. Ядро може мати різний діаметр і товщину в залежності від застосування волокна.
2. Оболонка - зовнішній шар волокна, який складається з нановолокон вуглецю або іншого матеріалу, які накладаються один на одного. Оболонка може бути відносно тонкою або досить густою, в залежності від потреб застосування волокна.
3. Міжшаровий матеріал - матеріал, який знаходиться між нановолокнами в оболонці волокна. Цей матеріал може бути різним, наприклад, полімерним, керамічним або металевим.
4. Пори - волокно може мати пори або порожнини в оболонці або в міжшаровому матеріалі.
5. Нановолокна - основний компонент оболонки волокна.
6. Дефекти - в процесі виготовлення волокна можуть виникати різноманітні дефекти, наприклад, порожнистість, тріщини або нерівності поверхні. Такі дефекти можуть впливати на механічні та електричні властивості волокна.
7. Модифікатори - до складу наноструктурованих вуглецевих волокон можуть додаватися різні модифікатори, які поліпшують їхні фізичні та хімічні.

Наноструктуровані вуглецеві волокна можуть бути виготовлені різними методами, кожен з цих методів матиме вплив на їх структуру та властивості. Завдяки цьому, можна створювати волокна із контрольованою величиною пор. Що дозволяє збільшити селективність сорбційного сенсора з наноструктурованого вуглецевого волокна. Для одержання вуглецевих зразків з контрольованою пористою структурою як на рівні мікропор, так і на рівні нанопор існують різні способи синтезу. [16]

1.5 Дослідження кінетики імпедансу.

Дослідження кінетики імпедансу є важливим інструментом для аналізу функціонування газових сенсорів. Газові сенсори працюють на основі зміни електричних властивостей матеріалів, які використовуються в сенсорах при взаємодії з газами. Зміни імпедансу, тобто електричного опору матеріалу, можуть відображати зміни в концентрації газів, що дозволяє використовувати сенсори для виявлення різних газів.

Кінетика імпедансу описує швидкість зміни імпедансу з часом, тобто як швидко імпеданс матеріалу змінюється при взаємодії з газами. Це важливо для визначення часу реакції сенсора, тобто часу, необхідного для того, щоб сенсор відобразив зміну концентрації газу на виході. Також, дослідження кінетики імпедансу у газових сенсорах включає в себе вивчення часу відгуку та часу релаксації.

Час відгуку (*response time*) в газових сенсорах - це час, необхідний для того, щоб сенсор відреагував на зміну концентрації газу. Зазвичай цей час оцінюється як час, необхідний для того, щоб вихідний сигнал сенсора досягнув свого максимального значення після зміни концентрації газу.

Час релаксації (*recovery time*) в газових сенсорах - це час, необхідний для того, щоб сенсор повернувся до свого вихідного стану після того, як концентрація газу була змінена. Це означає, що час релаксації є часом, необхідним для того, щоб сенсор повернувся до свого базового рівня сигналу.

Час відгуку та час релаксації, можуть бути різними для різних типів газів

та різних сенсорів, залежно від їхньої конструкції та характеристик. Дані величини можуть залежати від часу реакції сенсора, залежно від того, наскільки швидко реагує матеріал сенсора на зміну концентрації газу. Також вони можуть залежати від температури та вологості повітря, у якому знаходиться сенсор. [19]

Для вивчення кінетики імпедансу у газових сенсорах можуть використовуватися різноманітні методи. Ці методи дозволяють вимірювати залежність імпедансу сенсора від часу та концентрації газу, що дозволяє оцінити час відгуку та час релаксації сенсора.

Для того, щоб сенсор на основі наноструктурованих вуглецевих волокон, був комерційно привабливим та конкурентоспроможним, необхідно, щоб активне середовище характеризувалося малим часом адсорбції (поглинання) та десорбції (відновлення), та можливістю багаторазового використання без заміни активного середовища. [20]

Саме тому в роботі проводились дослідження кінетики імпедансу наноструктурованого вуглецевого волокна. Дані дослідження можуть бути корисним для вдосконалення конструкції газових сенсорів, а також для оптимізації умов роботи сенсора.

Розділ 2. Результати роботи

2.1 Вимірювання кінетики імпедансу FYM_300 під дією парів спирту.

Для дослідження поведінки вуглецевих волокон у спиртовому середовищі було обрано наноструктуроване вуглецеве волокно FYM_300. Волокно FYM_300 є фторованим при температурі 300°C. Фторування вуглецевого волокна надає ряд переваг нашому сенсору парів спирту. До даних переваг в порівнянні з не фторованим вуглецевим волокном можна віднести:

1. Хімічна стійкість: фторовані покриття надають вуглецевому волокну високу хімічну стійкість до різних хімічних речовин і розчинників.
2. Термічна стійкість: фтороване вуглецеве волокно може мати підвищену термічну стійкість порівняно з традиційним вуглецевим волокном. Воно може витримувати високі температури, зберігаючи свої механічні властивості і структуру.
3. Гідрофобність: фторовані покриття надають вуглецевому волокну гідрофобні властивості, тобто воно відштовхує вологу і не вбирає воду. Це корисно для застосувань, де потрібне запобігання поглинанню вологи.
4. Електрична провідність: фтороване вуглецеве волокно може мати кращу електричну провідність.

Волокно FYM_300 мало вигляд як зображено на рис. 2.1.

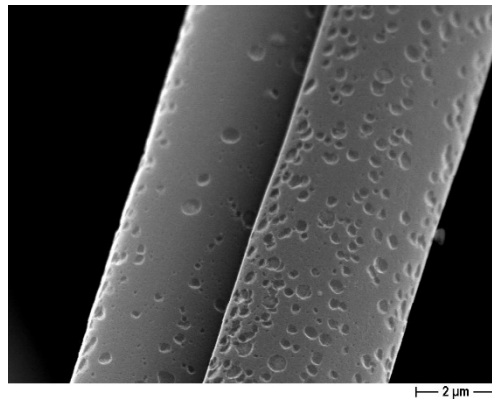


Рис. 2.1

Дослідимо залежність імпедансу та його фази від часу проходження парів спирту крізь дане наноструктуроване вуглецеве волокно FҮМ_300 за сталої частоти.

Для цього, наноструктуроване вуглецеве волокно FҮМ_300 закріпим до електродів, які знаходяться в комірці, в яку через дві трубки періодично спочатку будемо подавати повітря з високим вмістом парів спирту, а потім чисте повітря. Все повітря виходитиме через трубку розміщену в протилежній стороні комірки.

Подача парів спирту на зразок буде відбуватись періодично з повітрям. З періодами дещо більшими за час відгуку та час релаксації волокна. Напругу, що будемо прикладати до вуглецевого волокна становить $U = 2\text{В}$ з частотою 1кГц.

До вимірювальної установки був під'єднаний комп'ютер. Що збільшує швидкість вимірювання та точність наших вимірів. Отримані результати вимірів кінетики імпедансу та фази імпедансу при проходженні парів спирту крізь комірку з наноструктурованим вуглецевим волокном FҮМ_300 можемо бачити на рис. 2.2 та рис. 2.3

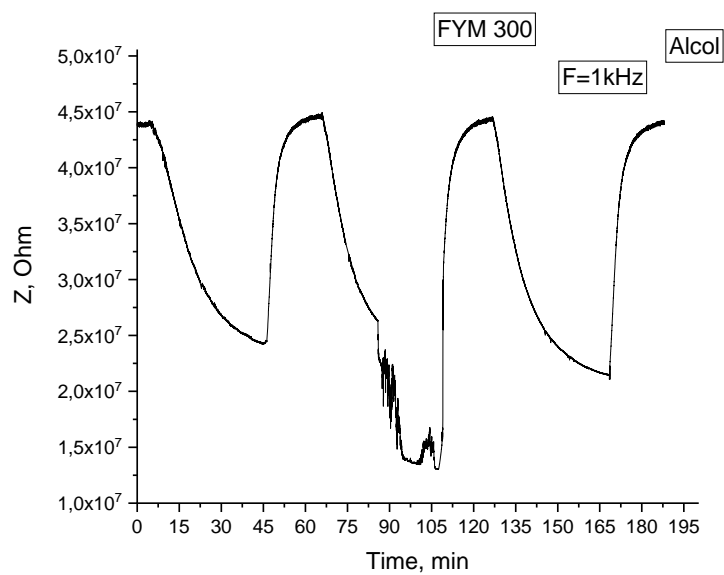


Рис. 2.2

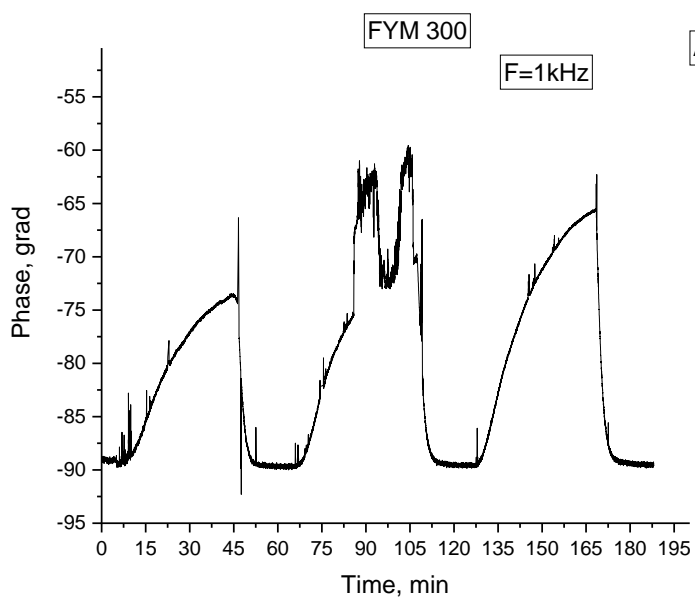


Рис. 2.3

2.2 Вимірювання кінетики імпедансу FYM_300 під дією парів води.

Для дослідження поведінки вуглецевих волокон у вологому середовищі було обрано таке ж наноструктуроване вуглецеве волокно FYM_300. Фторування вуглецевого волокна надає нашому сенсору вологості ряд таких переваг, як і у випадку сенсора парів спирту. Варто, зазначити, що у випадку звичайних вуглецевих волокон пари у повітрі легко захоплюються гідрофільними водневими зв'язками та пористою поверхнею. Сильне поглинання спричиняє повільне виділення вологи, також може викликати інші небажані явища. Таким чином, хімічна модифікація потрібна для покращення поверхневих властивостей волокна. Оскільки вона буде зменшувати вологоємність вуглецевого волокна. [21]

Дослідимо залежність імпедансу та його фази від часу проходження вологого повітря крізь дане наноструктуроване вуглецеве волокно FYM_300 за сталої частоти.

Для цього, як і у випадку дослідження сенсора парів спирту, наноструктуроване вуглецеве волокно FYM_300 закріпим до електродів, які знаходяться в комірці, в яку через дві трубки періодично спочатку будемо подавати повітря зі сталою вологістю 90%, а потім чисте повітря. Все повітря виходитиме через трубку розміщену в протилежній стороні комірки.

Подача парів спирту на зразок буде відбуватись періодично з повітрям. З періодами дещо більшими за час відгуку та час релаксації волокна. Напругу, що будемо прикладати до вуглецевого волокна становить $U = 2V$ з частотою 1кГц.

Усі виміри в режимі реального часу передавались на під'єднаний комп'ютер. Отримані результати вимірів кінетики імпедансу та фази імпедансу при проходженні повітря з вологістю 90% крізь комірку з наноструктурованим вуглецевим волокном FYM_300 можемо бачити на рис. 2.4 та рис. 2.5

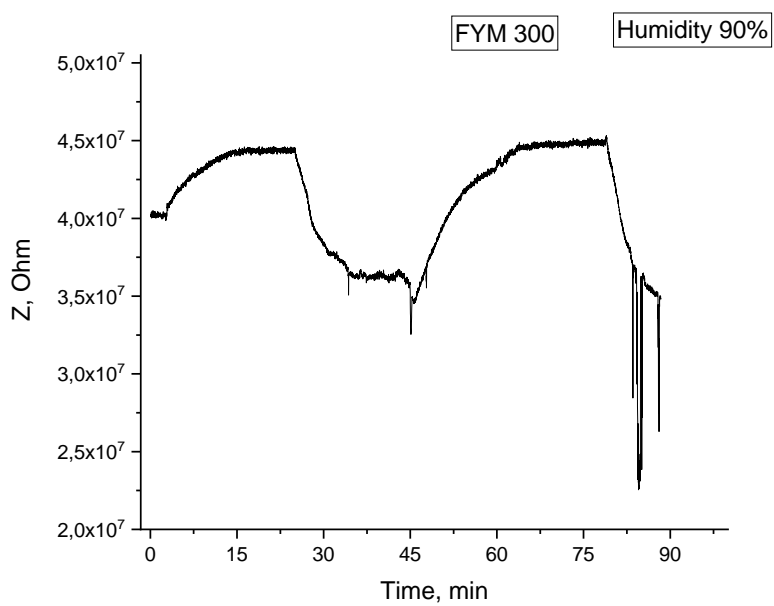


Рис. 2.4

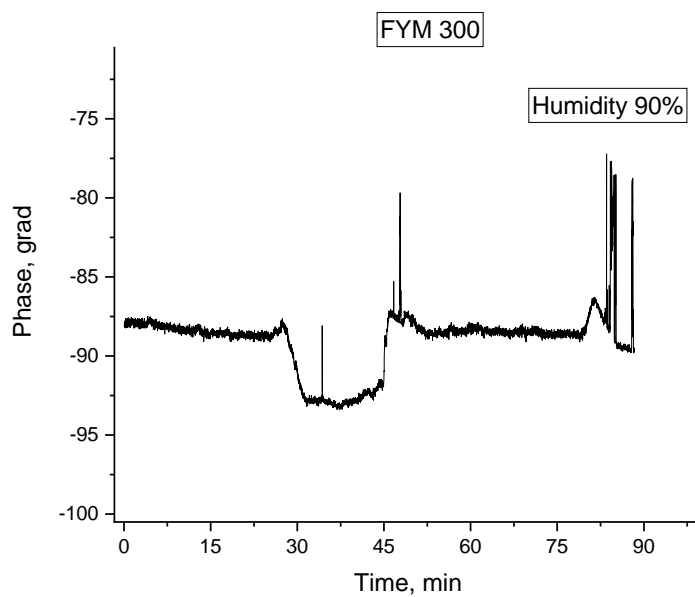
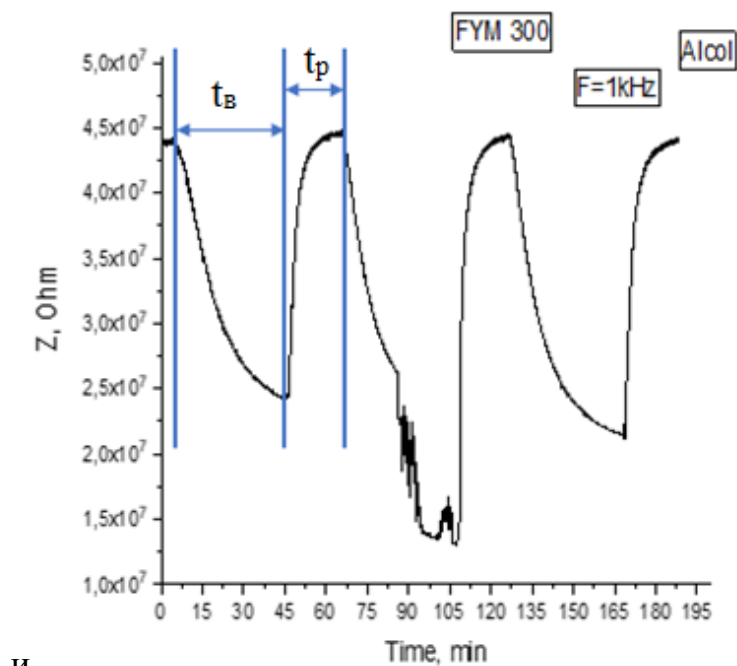


Рис. 2.5

2.2 Аналіз результатів.

Спочатку зробим аналіз наявних графіків вимірювання кінетики імпедансу наноструктурованого вуглецевого волокна FYM_300 при дії на

нього парами спирту. Для цього визначим із даних графіків час відгуку та час релаксації вуглецевого волокна FYM_300.



и

Рис. 2.6

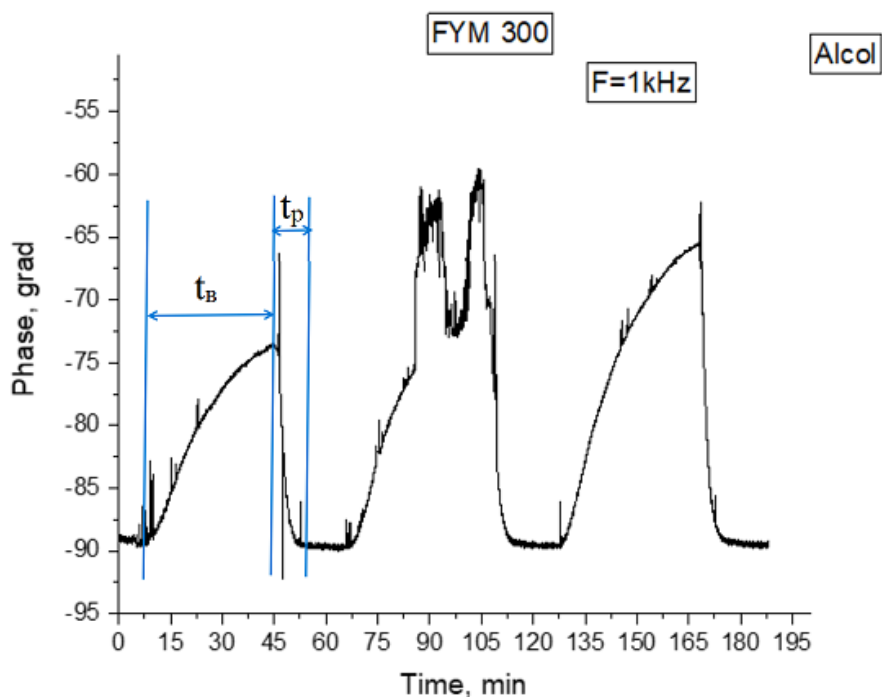


Рис. 2.7

Як бачим з графіків на рис. 2.6 та рис. 2.7 протягом певного часу не відбувається істотних змін, оскільки не відбувається подача парів спирту. Цей час буде становити $t=5$ хв. Після цього часу, в наслідок подачі парів

спирту, починають відбуватись зміни імпедансу та його фази. Час відгуку імпедансу та його фази буде дорівнювати $t_v=40$ хв. Дальше подачу спирту перекривають і протягом часу $t_p=20$ хв відбувається релаксація імпедансу вуглецевого волокна. Час релаксації фази буде близько 6 хвилин. Імпеданс та його фаза повертаються до початкового свого значення. Дані дії з подачею та перекривання парів спирту було повторене три рази, що і видно на графіках. Причиною відмінності, другої подачі парів спирту від інших найімовірніше є деякі неконтрольовані зміни в системі.

Даний час відгуку та релаксації є великим в порівнянні з іншими сенсорами парів спирту, що обмежує його до використання вимірювання швидких змін концентрації парів спирту. Проте, його можна буде використовувати у вимірюванні статичних концентрацій парів спирту. Якщо сенсор використовується для статичного вимірювання концентрації спирту в повітрі без необхідності негайного реагування на швидкі зміни, тоді час відгуку та час релаксації не є критичним фактором. Наприклад, вимірювання спирту в контрольованому середовищі або в лабораторних умовах можуть не потребувати швидкого відгуку та релаксації сенсора. Також, сенсори з великим часом відгуку та часом релаксації можна використовувати для моніторингу довготривалих процесів.

Перейдем до аналізу наявних графіків вимірювання кінетики імпедансу наноструктурованого вуглецевого волокна FYM_300 при дії на нього повітрям з вологістю 90%. Для цього визначим із даних графіків час відгуку та час релаксації вуглецевого волокна FYM_300.

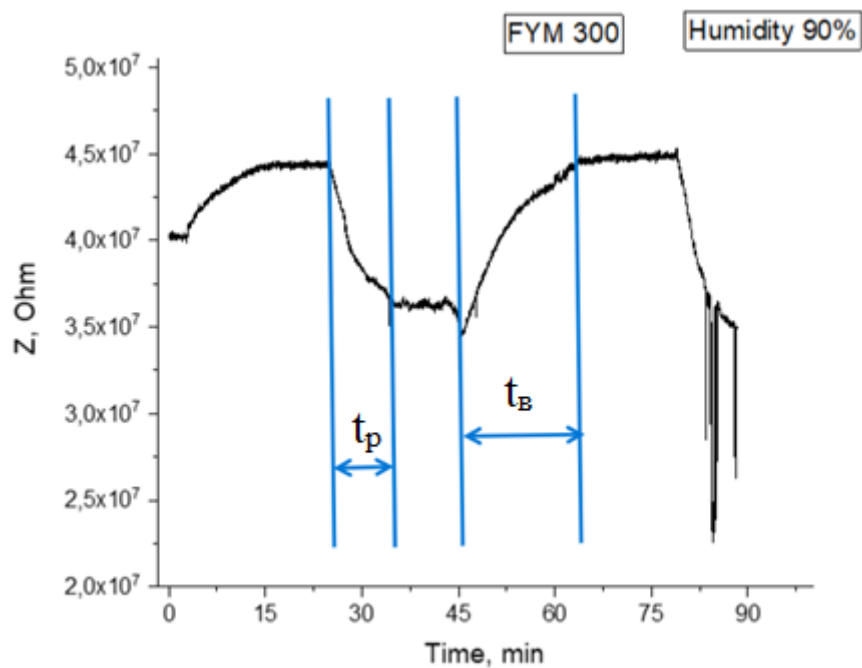


Рис. 2.8

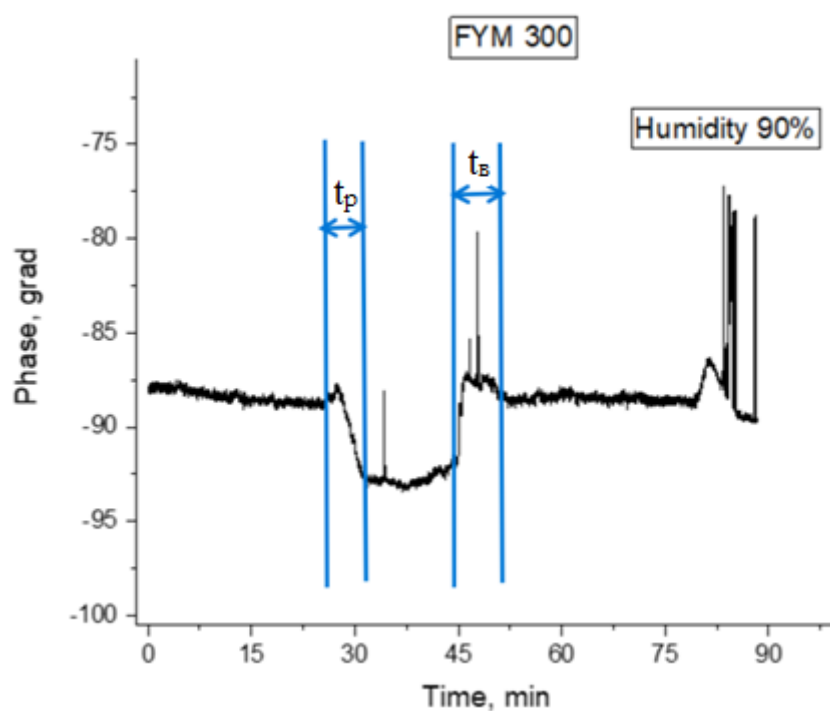


Рис. 2.9

Як бачим з графіків на рис. 2.8 і рис. 2.9, час відгуку та час релаксації імпедансу та фази імпедансу волокна будуть мати різні значення. Час відгуку імпедансу буде дорівнювати $t_B=18$ хв, а його фази $t_B=5$ хв. Після перекриття

подачі вологого повітря протягом часу $t_p=7$ хв відбувається релаксація імпедансу вуглецевого волокна. Час релаксації фази буде близько 4 хвилин.

Даний час відгуку та релаксації нашого сенсора вологості є великим в порівнянні з іншими сенсорами, що обмежує його до використання вимірювання швидких змін концентрації вологості. Проте його можна буде використовувати у різних інших вимірюваннях де не відбуваються швидкі зміни концентрації вологості. Для прикладу, такий сенсор добрий буде для таких застосувань:

1. Аграрна промисловість: Сенсори вологості з великим часом відгуку можуть бути використані для вимірювання та контролювання вологості ґрунту в сільському господарстві.
2. Сенсори вологості з великим часом відгуку можуть бути використані для постійного моніторингу вологості в будівлях.
3. Контроль якості виробництва: У деяких виробничих процесах важливо підтримувати оптимальні рівні вологості для досягнення якісного продукту. Сенсори вологості з великим часом відгуку можуть використовуватись для контролю та регулювання вологості у промислових установках, таких як фармацевтична, харчова або хімічна промисловість.
4. Контроль умов зберігання: У сфері зберігання продуктів, наприклад, в складах або холодильних камерах, вологість є критичним фактором. Сенсори вологості з великим часом відгуку можуть бути використані для постійного моніторингу та підтримки оптимальних умов зберігання.

Це всього лише кілька прикладів використання сенсорів вологості з великим часом відгуку та релаксації. Залежно від вашої конкретної потреби, ви можете знайти багато інших застосувань у різних галузях, де контроль вологості є важливим.

Висновки

В даній роботі виміряно та проаналізовано кінетику імпедансу наноструктурованого вуглецевого волокна FҮМ_300 при дії на нього парів спирту та повітря з вологістю 90%. Результати вимірів демонструють, великий час відгуку і час релаксації в обох вимірюваннях. Це обмежує використання сенсорів з FҮМ_300 для вимірювання швидких змін концентрації вологості. Проте, завдяки ряду інших корисних властивостей, таких як: висока чутливість, міцність, хімічна стійкість, гідрофобність, широкий діапазон робочих температур та висока стійкість до зношування, він буде добрим для використовування у різних інших вимірюваннях, де не відбуваються швидкі зміни концентрації парів.

Також, в роботі проведено огляд літератури на тему сенсорна чутливість наноструктурованих вуглецевих волокон. Де було розглянуто, що таке сенсорна чутливість, як і які зовнішні фактори впливають на сенсорну чутливість вуглецевого волокна. Переваги використання наноструктурованого вуглецевого волокна для газового сенсора на основі поглинання в порівнянні зі звичайним вуглецевим волокном . А також було розглянуто чим дослідження кінетики імпедансу в газових сенсорах є важливим.

Список використаних джерел

1. Мельничук О. В. ВИСОКОПОРИСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНІ ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ ЯК ЕЛЕМЕНТИ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ. Київ, 2019. 168 с.
URL: http://www.bpci.kiev.ua/rada/diss/Melnychuk/Melnychuk_dis.pdf.
2. Carbon fibre fluorination: Surface and structural properties. <https://hal.inria.fr/hal-03805255/>.
URL: <https://inria.hal.science/hal-03805255/>.
3. WHAT IS CARBON FIBER?. *Dragon Plate*.
URL: <https://dragonplate.com/what-is-carbon-fiber>.
4. Sensitivity. *Fundamentals of Statistics*.
URL: http://www.statistics4u.info/fundstat_eng/ee_sensitivity.html.
5. JACOB FRADEN. HANDBOOK OF MODERN SENSORS P H Y S I C S, D E S I G N S, a n d A P P L I C A T I O N S. San Diego : Third Edition, 2003. 608 p.
URL: <http://paginas.fisica.uson.mx/horacio.munguia/Personal/Documentos/Libros/Handbook%20of%20Modern%20Sensors%20Physics%20Designs%20and%20Applications.pdf>.
6. K. Schulte Ch Baron. Load and failure analyses of CFRP laminates by means of electrical resistivity measurements. *Composites Science and Technology*. 1989. Vol. 36, no. 1. P. 63–76.
URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/026635388990016X>.
7. Vipin Kumar. Effect of through-thickness electrical conductivity of CFRPs on lightning strike damages. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. Vol. 114. P. 429–438.
URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X18303567>.
8. Kosuke Takahashi. Investigation of temperature dependency of electrical

- resistance changes for structural management of graphite/polymer composite.
- URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998311416683>.
9. Wang S., Kowalik D. P., Chung D. D. L. Effects of the temperature, humidity, and stress on the interlaminar interface of carbon fiber polymer-matrix composites, studied by contact electrical resistivity measurement. *The Journal of Adhesion*. 2002. Vol. 78, no. 2. P. 189–200.
URL: <https://doi.org/10.1080/00218460210384>.
 10. Todoroki A. Electric Resistance Change Method for Cure/Strain/Damage Monitoring of CFRP Laminates. *Key Engineering Materials*. 2004. Vol. 270-273. P. 1812–1820.
URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.270-273.1812>.
 11. Forintos N., Czigany T. Reinforcing carbon fibers as sensors: The effect of temperature and humidity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020. Vol. 131. P. 105819.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105819>.
 12. Jung H.-T. The Present and Future of Gas Sensors. *ACS Sensors*. 2022. Vol. 7, no. 4. P. 912–913. URL: <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00688>.
 13. І.А Бєлих М.Ф Клєщєв. Біологічні та хімічні сенсорні системи. Харків, 2011. 144 с. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/79662766.pdf>.
 14. Коваль Вікторія Михайлівна. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СЕНСОРИКИ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ. Київ, 2021. 130 с.
URL: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/42035/1/Koval-V_Osnovy-sensoryku_posibnyk_konspekt.pdf.
 15. Сорбційні технології. *Ecosoft*.
URL: <https://ecosoft.ua/ua/blog/sorbtsionnye-tehnologii/>.
 16. Мельничук Олександр Володимирович. ВИСОКОПОРИСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНІ ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ ЯК ЕЛЕМЕНТИ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ. Київ, 2019. 168 с.
URL: http://www.bpci.kiev.ua/rada/diss/Melnychuk/Melnychuk_dis.pdf.

17. Difference between sensor response time and sensor time constant τ (tau) 63.2%. *BARANI*. URL: <https://www.baranidesign.com/faq-articles/2019/5/6/difference-between-sensor-response-time-and-sensor-time-constant-tau>.
18. 12 - Carbon-Based Polymer Nanocomposite Membranes for Desalination. *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*. 2018. P. 281–304.
URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128135747000125>.
19. Difference between sensor response time and sensor time constant τ (tau) 63.2%. *BARANI*. URL: <https://www.baranidesign.com/faq-articles/2019/5/6/difference-between-sensor-response-time-and-sensor-time-constant-tau>.
20. Петришак Василь Степанович. РОЗРОБЛЕННЯ ВИСОКОЧУТЛИВИХ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ШКІДЛИВИХ ГАЗІВ (SO₂ NO₂ ТА CO₂) НА ОСНОВІ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ РЕЧОВИН, ДОВОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ. Львів, 2016. 129 с.
URL: <https://lpnu.ua/sites/default/files/2020/dissertation/1637/diser.pdf>.
21. Fluorinated Polyimide-Film Based Temperature and Humidity Sensor Utilizing Fiber Bragg Grating / X. Xu et al. *Sensors*. 2020. Vol. 20, no. 19. P. 54-69. URL: <https://doi.org/10.3390/s20195469>.