

З.М. Микитюк¹, М.В. Вісьтак², І.Т. Когут³, В.С. Петришак¹

Високочутливе активне середовище сенсора NO₂ на основі холестерико-нематичної суміші з домішкою вуглецевих нанотрубок

¹Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна, zynovii.m.mykytiuk@lpnu.ua

²Національний медичний університет ім. Данила Галицького, м. Львів, Україна, vistak_maria@ukr.net

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, Україна, igorkohut2202@gmail.com

В роботі наведено результати дослідження параметрів високочутливого активного середовища сенсора NO₂ на основі холестерико-нематичної суміші (ХНС) з домішкою вуглецевих нанотрубок. Отримано залежності зміни довжини хвилі мінімуму пропускання від концентрації NO₂ для холестерико-нематичних сумішей з одно-, дво- та багатостінковими нанотрубками за різних концентрацій нанотрубок для різних концентрацій нематичного рідкого кристала (НРК) 5СВ. Встановлено, що зміна співвідношення між концентраціями нанотрубок та нематичних рідких кристалів, дає змогу отримати суміші з максимальним коефіцієнтом спектральної чутливості для досліджуваного газу.

Ключові слова: сенсор NO₂, активне середовище, холестерико-нематична суміш, вуглецеві нанотрубки.

Подано до редакції 28.05.2021; прийнято до друку 30.06.2021.

Вступ та постановка задачі

Одним із найбільш шкідливих газів у атмосферному середовищі є оксид азоту (NO_x). Двоокис азоту (NO₂), який утворюється в атмосфері внаслідок окислення монооксиду азоту, є одним із основних компонент забруднення атмосферного повітря. [1]. Встановлено також, що NO₂, концентрація якого швидко збільшується під час горіння, може стати чутливим індикатором у високоефективних сигналізаторах пожежі [2].

Зазначимо також, що останнім часом, внаслідок підвищення терористичної загрози, зростає попит на надійні та швидкі системи виявлення вибухових речовин. Їхні молекули є переважно органічними сполуками, які можна класифікувати за тиском і концентрацією пари. Основними елементами в хімічній структурі вибухових речовин є вуглець (С), водень (Н), кисень (О) і азот (N). Водночас більшість вибухових речовин містить також нітрогрупи (-NO₂)

[3, 4].

Для виявлення NO₂ використовуються сенсори резистивного типу та оптичні сенсори. У якості газочутливого елемента сенсорів резистивного типу використовуються тонкі напівпровідникові плівки органічних та неорганічних матеріалів [5-7]. Недоліком найпоширеніших резистивних методів є порівняно низька чутливість і селективність, високе споживання енергії та необхідність підігрівання активного середовища. Оптичні методи мають ряд переваг, зокрема високу чутливість, малий час відгуку, стійкість до навколишнього середовища [8-10].

Формування інформаційного сигналу в оптичних сенсорах NO₂ зумовлюється селективним відбиванням оптичного випромінювання від активного середовища.

Велика кількість нанокompatитів, утворюється на основі рідких кристалів допованих нанодомішками для зміни оптичних властивостей РК [11-14].

Оскільки вуглецеві нанотрубки володіють високою чутливістю до NO₂ та мають властивість змінювати свої властивості від сорбованого газу [15] це й послужило дослідженню впливу двоокису азоту на спектральні характеристики нанокомпозиту на основі холестерико-нематичної суміші (ХНС), допованої одно-, дво- та багатостінковими вуглецевими нанотрубками. Вуглецеві нанотрубки ефективно сорбують NO₂ і за рахунок цього змінюються оптичні характеристики ХНС.

I. Методика експерименту

У роботі використовувались РК суміші, до складу яких входили холестеричний рідкий кристал BLO-61 та нематичний рідкий кристал 5CB (25% та 35%). Концентрація НРК в суміші вибирається так, щоб спектр пропускання перебував у видимій області. НРК характеризується мінімумом пропускання на довжині хвилі 350 нм, а ХРК має мінімум пропускання на довжині хвилі 427 нм [16]. Положення мінімуму пропускання НРК в суміші зміщується в короткохвильову область і становить 322 нм, а мінімум пропускання ХРК в суміші зміщується в довгохвильову область.

Зазначимо також, що в роботах [17-19] отримано спектральні характеристики газу NO₂, які показують, що він має власний мінімум пропускання на довжині хвилі 400 нм.

Отримані суміші добувалися одно-, дво- та багатостінковими вуглецевими нанотрубками з концентраціями 0,15%, 0,3% та 0,5%. Максимальна концентрація введених нанотрубок визначається з умови збереження оптичної прозорості виготовлених зразків. Для досягнення однорідного розподілу нанотрубок суміші оброблялися в ультразвуковій ванні потужністю 50 Вт впродовж 10 хвилин.

Діоксид азоту було отримано за реакцією:



Дослідження спектральних характеристик зразків та їхньої зміни під впливом діоксиду азоту проводились на установці, описаній у роботі [20]. Концентраційну залежність положення мінімуму пропускання було одержано шляхом покрокового збільшення концентрації діоксиду азоту від 0 до 100 мг/м³ з кроком 20 мг/м³. Після надходження газу в камеру відбувається його сорбція рідкокристалічною речовиною, унаслідок чого концентрація газу в камері дещо змінюється. Процес сорбції триває 5-10 секунд, після чого взаємодія газу з РК припиняється, свідченням чого є область насичення на залежності мінімуму пропускання від часу. Спектральні характеристики отримано на спектрофотометрі USB-2000 в діапазоні 200-1100 нм. Для оброблення експериментальних результатів було використано програмне забезпечення OriginPro 8. Апроксимація отриманих спектральних залежностей за допомогою функцій Гауса уможливила визначення довжини хвилі мінімуму пропускання світла. Досліджуваним параметром була довжина хвилі

мінімуму пропускання рідкокристалічних сумішей за кімнатної температури, яка змінювалась залежно від концентрації діоксиду азоту в повітряній атмосфері камери. Критерієм оцінювання сорбційних властивостей матеріалів є коефіцієнт спектральної чутливості S, який описується формулою:

$$S = \Delta\lambda/\Delta C,$$

де $\Delta\lambda$ – діапазон зміни довжини хвилі мінімуму пропускання рідкокристалічного матеріалу під впливом досліджуваного газу, нм; ΔC – інтервал зміни концентрації газу, %.

На рис.1 показано спектральну характеристику суміші ХРК BLO-61 та НРК 5CB для двох концентрацій 5CB – 25 та 35 %.

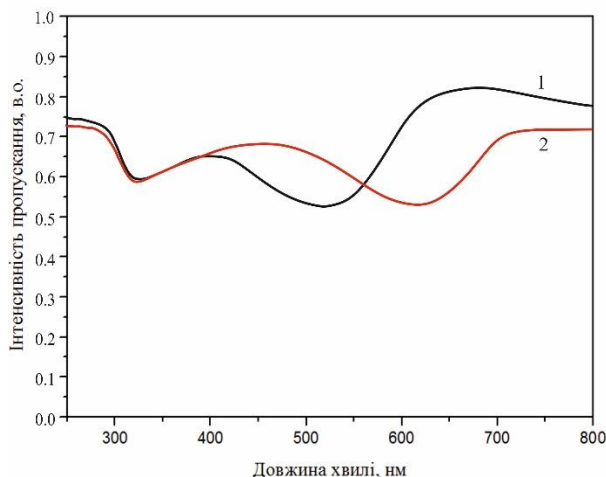


Рис. 1. Спектр пропускання ХНС (з домішкою вуглецевих нанотрубок: 1 – концентрація 5CB – 25 %; 2 – концентрація 5CB 35 %).

Механізм сорбції діоксиду азоту на поверхні вуглецевих нанотрубок розглянуто в роботах [21-23]. Для знаходження найстабільнішої конфігурації розглядалося поглинання молекул NO₂ нанотрубками [9] в різних позиціях молекули щодо осі нанотрубки. Утримання молекул NO₂ на поверхні нанотрубок визначається Ван-дер-Ваальсовими силами (фізична сорбція).

II. Результати та обговорення

Проведені дослідження показують, що для всіх зразків збільшення концентрації NO₂ приводить до зміщення короткохвильового мінімуму пропускання в довгохвильову область, причому максимальне зміщення спостерігається для багатостінкових нанотрубок з концентрацією 0,5 % (концентрація 5CB становить 35 %) (рис. 2).

Зі збільшенням концентрації NO₂ другий мінімум пропускання зсувається в короткохвильову область, причому максимальний зсув спостерігається для зразка з домішкою багатостінкових нанотрубок з концентрацією 0,5% та концентрацією 5CB 35%.

Аналіз спектрів пропускання показує, що взаємодія з газом приводить до зміщення обох мінімумів пропускання в зустрічному напрямку, причому за великих концентрацій вони збігаються, утворюючи один спільний мінімум пропускання.

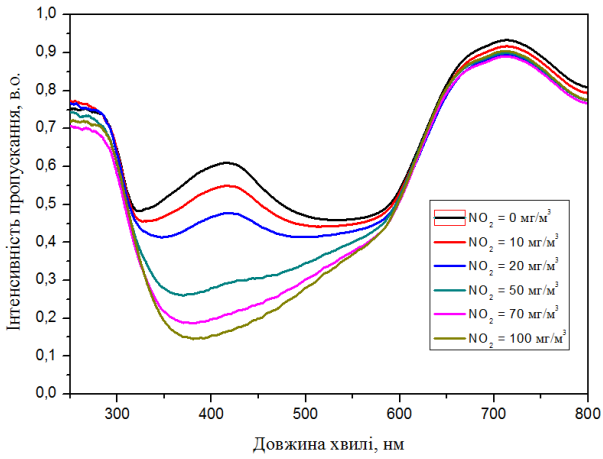


Рис. 2. Зміна спектра пропускання холестерико-нематичної суміші (25 % 5CB з домішкою багатостінкових вуглецевих нанотрубок) під впливом NO_2 .

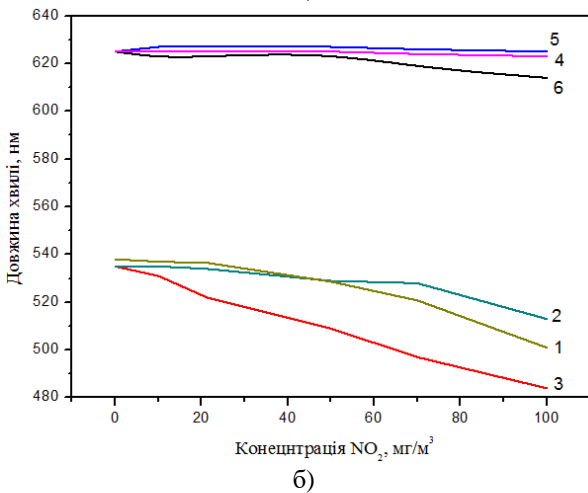
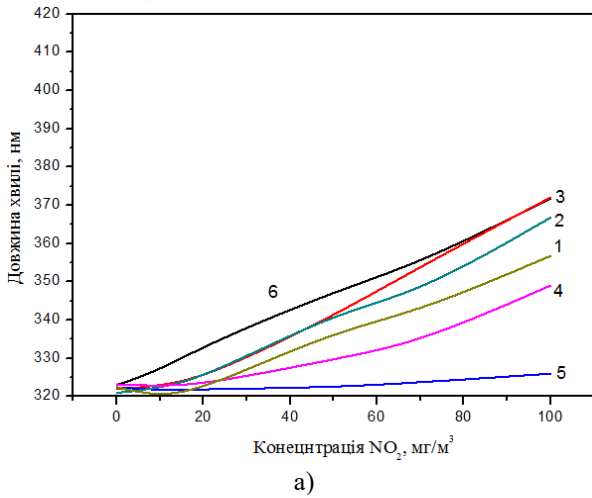


Рис. 3. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму пропускання (а) та довгохвильового мінімуму пропускання (б) світла від концентрації NO_2 для ХНС з одностінковими нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15 % та концентрація 5CB 25 %; 2 – 0,3 % та 25 %, 3 – 0,5 % та 25 %; 4 – 0,15 % та 35 %; 5 – 0,3 % та 35 %; 6 – 0,5 % та 35 %.

На рис. 3-5 наведено графічні залежності зміни довжини хвилі мінімумів пропускання від концентрації NO_2 для холестерико-нематичних

сумішей з домішками одно-, дво- та багатостінковими нанотрубками при різних концентраціях нанотрубок та двох концентраціях НРК 5CB.

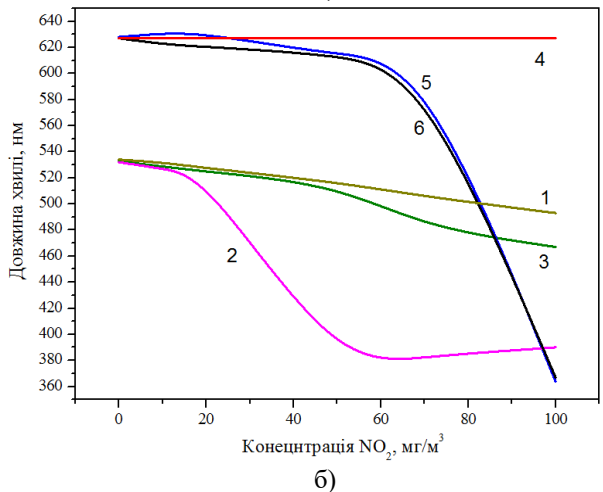
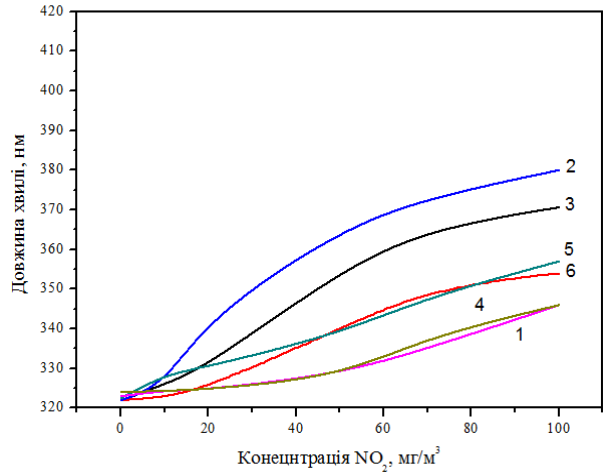


Рис. 4. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму (а) та довгохвильового мінімуму (б) пропускання світла від концентрації NO_2 для ХНС з двостінковими нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15 % та концентрація 5CB 25 %; 2 – 0,3 % та 25 %, 3 – 0,5 % та 25 %; 4 – 0,15 % та 35 %; 5 – 0,3 % та 35 %; 6 – 0,5 % та 35 %.

Особливістю отриманих результатів є те, що коефіцієнт спектральної чутливості сумішей з домішкою багатостінкових вуглецевих нанотрубок є значно більшим ніж аналогічний коефіцієнт для зразків з домішками одно- та двостінкових нанотрубок. Питома поверхня одностінкових вуглецевих нанотрубок більша ніж у багатостінкових, тому можна припустити, що більшою повинна бути також кількість молекул газу, сорбованих одностінковими нанотрубками. Однак проведений експеримент показує протилежні результати. Отже, значення коефіцієнта спектральної чутливості залежить не тільки від питомої поверхні нанотрубок, але й від кривизни цієї поверхні. У багатостінкових нанотрубках кривизна поверхні циліндра значно менша ніж в одностінкових, тому сорбція молекул на них відбувається простіше, що й приводить до збільшення коефіцієнта спектральної

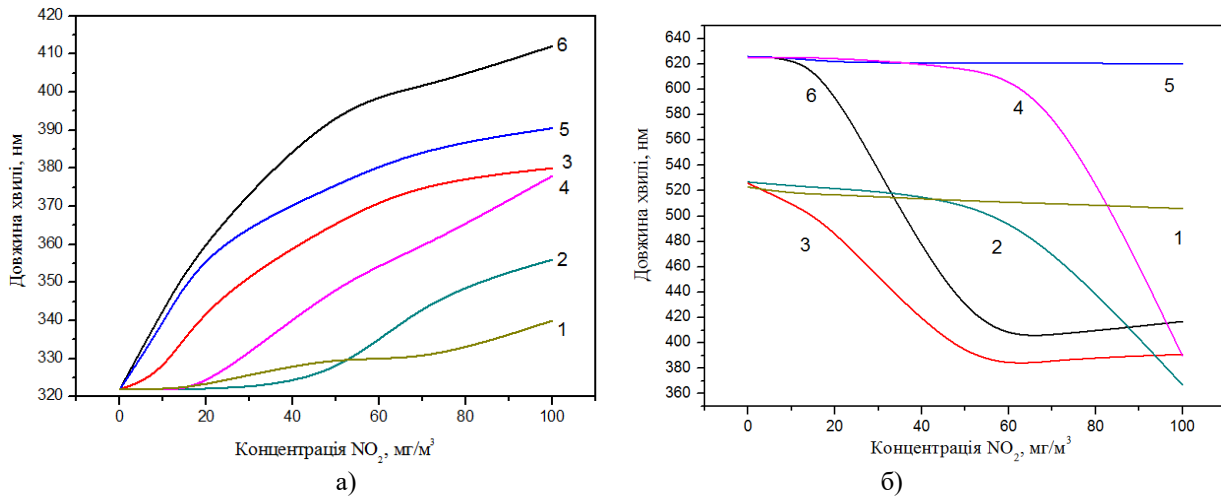


Рис. 5. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму (а) та довгохвильового мінімуму (б) пропускання світла від концентрації NO₂ для ХНС з багатостінковими нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15 % і концентрація 5СВ 25 %; 2 – 0,3 % та 25 %, 3 – 0,5 % та 25 %; 4 – 0,15 % та 35%; 5 – 0,3 % та 35 %; 6 – 0,5 % та 35 %.

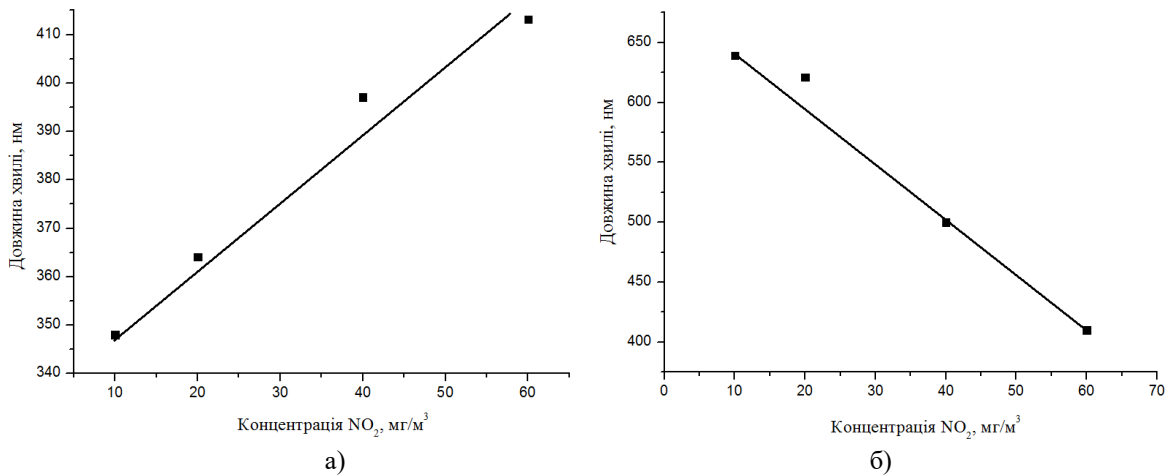


Рис. 6. Графік градування газочутливого елемента оптичного сенсора NO₂: а – для короткохвильового мінімуму; б – для довгохвильового мінімуму.

чутливості.

Спектральна характеристика та її зміни під дією на нанокомпозит на основі ХПК, допованого вуглецевими нанотрубками, фіксується за допомогою сигнального перетворювача оптичного сенсора. Основні проблеми створення сигнального перетворювача оптичних сенсорів розглянуто у роботах [24-29].

Висновки

Проведені дослідження показують, що для всіх досліджуваних зразків зі збільшенням концентрації NO₂ короткохвильовий мінімум пропускання зміщується в довгохвильову область, а довгохвильовий, навпаки, – у короткохвильову область, тобто, відбувається зсув двох мінімумів пропускання в зустрічному напрямку.

Максимальний зсув мінімуму пропускання

спостерігається в ХНС із концентрацією 5СВ 35% та домішкою БВНТ 0,5%. Для цих сумішей у діапазоні концентрацій 10–60 мг/м³ коефіцієнт спектральної чутливості становить 4,7 нм/мг/м³.

Встановлено, що зміна співвідношення між концентраціями нанотрубок та нематичних рідких кристалів дає змогу отримати суміші з максимальним коефіцієнтом спектральної чутливості в заданому діапазоні концентрацій досліджуваного газу.

Микитюк З.М. - професор, д.ф.-м.н., завідувач кафедри електронних приладів;
Вісьтак М.В. - професор, д.т.н., професор кафедри біофізики;
Козут І.Т. - професор, д.т.н., завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.
Петришаак В.С. - аспірант кафедри електронних приладів.

- [1] T. Nezel, U.E. Spichiger-Keller, C. Ludin, A. Hensel, *Chimia* 55(9), 725 (2001).
- [2] J.F. Fernández-Sánchez, T. Nezel, R. Steiger, U.E. Spichiger-Keller, *Sensors and Actuators B: Chemical* 113(2), 630 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.07.012>.
- [3] B. Zakrzewska, *Metrology and Measurement Systems* 22(1), 101 (2015); <https://doi.org/10.1515/mms-2015-0005>.
- [4] Z. Bielecki, J. Janucki, A. Kawalec, J. Mikołajczyk, N. Palka, M. Pasternak, T. Pustelny, T. Stacewicz, J. Wojtas, *Metrology and Measurement Systems* 19(1), 3 (2012); <https://doi.org/10.2478/v10178-012-0001-3>.
- [5] T.A. Bednaya, S.P. Kovalenko, T.V. Semenistaya, V.V. Petrov, A.N. Korolev, *News of Higher Educational Institutions. Electronics* 4(96), 66 (2012).
- [6] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. Presicce, A.M. Taurino, R. Rella, D.S. Presicce, A.M. Taurino, D.A. Forleo, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5(5), 1335 (2003); <https://doi.org/10.1002/chin.200429283>.
- [7] A. Druzhynin, V. Holota, I. Kohut, S. Sapon, Yu. Khoverko, *ECS Transactions* 14(1), 569 (2008); <https://doi.org/10.1149/1.2956075>.
- [8] M. Vistak, Z. Mykytyuk, F. Vezyr, V. Polishchuk, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 672(1), 67 (2018); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542108>.
- [9] M. Vistak, V. Dmytrah, R. Fafula, I. Diskovskiy, Z. Mykytyuk, O. Sushynskiy, G. Barylo, Y. Horbenko, 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) (IEEE, Odessa, 2017). P. 04NB13; <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190326>.
- [10] M.V. Vistak, V.E. Dmytrakh, Z.M. Mykytyuk, V.S. Petryshak, Y.Y. Horbenko, *Functional Materials* 24(4), 687 (2017); <https://doi.org/10.15407/fm24.04.687>.
- [11] T.V. Prystay, Z.M. Mykytyuk, O.Y. Sushynskiy, A.V. Fechan, M.V. Vistak, *Journal of the Society for Information Display* 23(9), 438 (2015); <https://doi.org/10.1002/jsid.380>.
- [12] H.K. Bisoyi, S. Kumar, *Chemical Society Reviews* 40(1), 306 (2011); <https://doi.org/10.1039/B901793N>.
- [13] J.P. Lagerwall, G. Scalia, *Current Applied Physics* 12(6), 1387 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.03.019>.
- [14] G.U. Sumanasekera, C.K.W. Adu, S. Fang, P.C. Eklund, *Physical Review Letters* 85(5), 1096 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1096>.
- [15] V. Petryshak, Z. Mikityuk, M. Vistak, Z. Gotra, A. Akhmetova, W. Wójcik, A. Assembay, *Przegląd Elektrotechniczny* 93(3), 117 (2017); <https://doi.org/10.15199/48.2017.03.27>.
- [16] Z. Mykytyuk, A. Fechan, V. Petryshak, G. Barylo, O. Boyko, 13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET) (IEEE, Lviv, 2016). P. 402; <https://doi.org/10.1109/TCSET.2016.7452070>.
- [17] K. Bogumil, J. Orphal, T. Homann, S. Voigt, P. Spietz, O. C. Fleischmann, A. Vogel, M. Hartmann, H. Kromminga, H. Bovensmann, J. Frerick, J. P. Burrows, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157(2-3), 167 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00062-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00062-5).
- [18] J. Saarela, T. Sorvajärvi, T. Laurila, J. Toivonen, *Optics express* 19(S4), A725 (2011); <https://doi.org/10.1364/OE.19.00A725>.
- [19] M. Degner, N. Damaschke, H. Ewald, E. Lewis, *Instrumentation & Measurement Technology Conference Proceedings (IEEE, Austin, USA, 2010)*. P. 1382; <https://doi.org/10.1109/IMTC.2010.5488239>.
- [20] O. Sushynskiy, M. Vistak, Z. Gotra, A. Fechan, Z. Mikityuk, *Proc. SPIE* 9127, Photonic Crystal Materials and Devices XI, 91271F (2014); <https://doi.org/10.1117/12.2051742>.
- [21] S. Santucci, S. Picozzi, F. Di Gregorio, L. Lozzi, C. Cantalini, L. Valentini, J.M. Kenny, B. Delley, *Journal of Chemical Physics* 119(20), 10904 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1619948>.
- [22] Wai-Leung Yim, X. G. Gong, Zhi-Feng Liu, *The Journal of Physical Chemistry B* 107(35), 9363 (2003); <https://doi.org/10.1021/jp027647l>.
- [23] O. Sushynskiy, M. Vistak, V. Dmytrah, 13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET) (IEEE, Lviv, Ukraine, 2016). P. 418; <https://doi.org/10.1109/TCSET.2016.7452075>.
- [24] Z. Mykytyuk, G. Barylo, V. Virt, M. Vistak, I. Diskovskiy, Y. Rudyak, 2018 International Scientific-Practical Conference on Problems of Infocommunications, Science and Technology, PIC S and T 2018-Proc., art.no.8632115, (Kiyv, 2018). P.177; <https://doi.org/10.1109/INFOCOMMST.2018.8632115>.
- [25] W. Wójcik, Z. Mykytyuk, M. Vistak, G. Barylo, R. Politanskyi, I. Diskovskiy, I. Kremer, M. Ivakh, W. Kotsun, *Przegląd Elektrotechniczny* 96(4), 178 (2020); <https://doi.org/10.15199/48.2020.04.37>.
- [26] M. Debliquy, D. Lahem, A. Bueno-Martinez, C. Caucheteur, M. Bouvet, I. Recloux, J.-P. Raskin, M.-G. Olivier, *Sensors* 18(3), 740 (2018); <https://doi.org/10.3390/s18030740>.
- [27] R. Politanskyi, M. Vistak, G. Barylo, A. Andrushak, *Optical Materials* 102, 109782 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109782>.
- [28] A. Veryga, R. Politanskyi, V. Lesinskyi and T. Ruda, 15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET), (IEEE, Lviv-Slavske, Ukraine, 2020). P. 162; <https://doi.org/10.1109/TCSET49122.2020.235414>.
- [29] I.T. Kogut, V.I. Holota, A.A. Druzhinin, V.V. Dovichij, *Journal of Nano Research* 39, 228 (2016); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.39.228>.

Z.M. Mykytyuk¹, M.V. Vistak², I.T. Kogut³, V.S. Petryshak¹

Highly Sensitive Active Medium of sensor NO₂, Based on Cholesteric Nematic Mixture with Impurities of Carbon Nanotubes

¹ Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, zynovii.m.mykytyuk@lnpu,

² Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Ukraine, Lviv, vistak_maria@ukr.net

³ Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, igorkohut2202@gmail.com

The paper presents the results of the study of the parameters of the highly sensitive active medium of the NO₂ sensor based on a cholesterol-nematic mixture with an admixture of carbon nanotubes. The dependences of the change in the wavelength of the two transmission minima on the NO₂ concentration for cholesterol-nematic mixture with single-walled, double-walled and multi-walled nanotubes at different concentrations of nanotubes and two concentrations of nematic liquid crystal 5CB were obtained. It is established that by changing the ratio between the concentrations of nanotubes and nematic liquid crystals, it is possible to obtain mixtures that have the maximum spectral sensitivity coefficient in a given range of gas concentration.

Keywords: NO₂ sensor, active medium, cholesterol-nematic mixture, carbon nanotubes.