

Разработка оптических датчиков-детекторов для определения летучих органических соединений (ЛОС) на основе оксида кремния (SiO_2) с использованием золь-гель технологий

Ключевая проблема



В настоящее время **нефтегазовая, строительная, химическая, обрабатывающая промышленности** стремительно развиваются, вместе с тем ужесточаются требования экологического и технологического контроля производства.

Это приводит к **увеличению** спроса на электронные датчики-детекторы различного назначения. Также актуальным является вопрос повышения эффективности и селективности устройств детектирования.

Оптические датчики, основанные на естественной адсорбции, являются наиболее **перспективными** системами, поскольку они могут работать при комнатной температуре и естественным образом регенерируются.

Однако для количественного анализа при использовании таких устройств **необходима** спектроскопическая оценка оптических изменений.

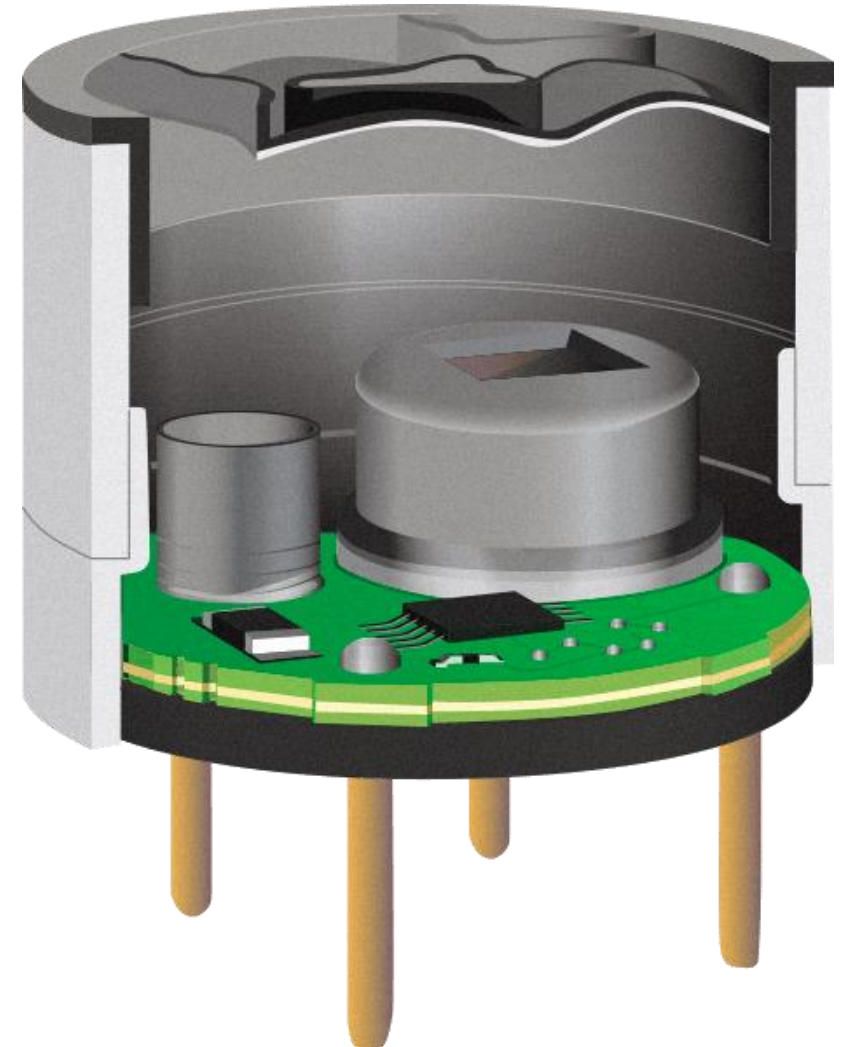
Системы, использующие только изменение оптической плотности, являются одними из самых простых, поскольку преобразование не обязательно выполнять спектроскопически. **Минусом** данного типа датчиков является низкая селективность в условиях повышенной влажности (дыхание, пот, атмосферный воздух).



Актуальная задача

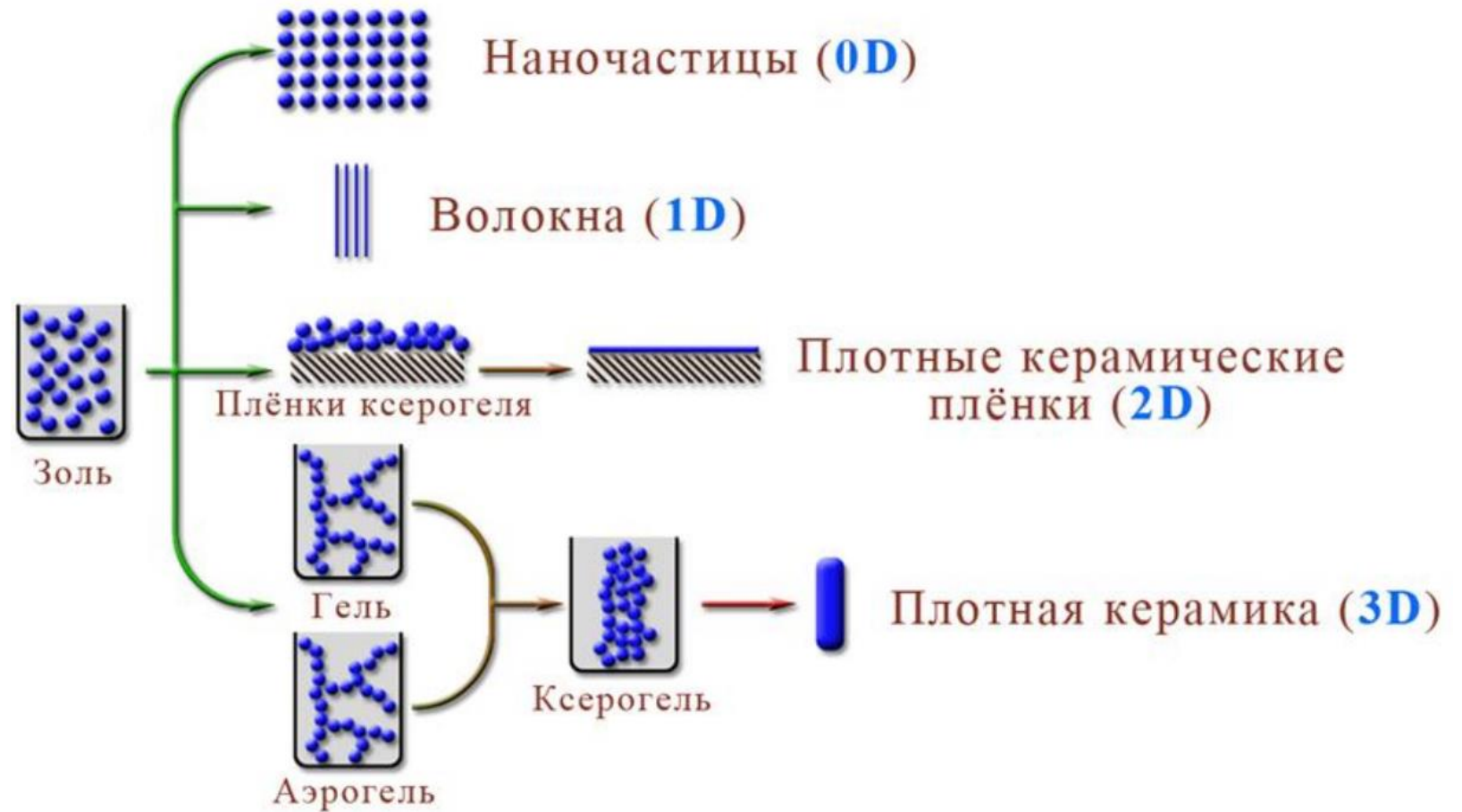
Современные исследования и разработки в этой области, в основном базируются на производстве приборов для контроля состояния воздуха рабочей зоны. Предельно допустимая концентрация рабочей зоны (ПДК_{рз}), как правило, составляет от нескольких единиц до десятков мг/м³ (величины ПДК также приводят в единицах ppm(млн-1)). Однако ПДК газов, определяемая в санитарно-защитных зонах предприятий (ПДК_{мп}), составляет около 1 ppm и ниже. Поэтому необходимо разрабатывать средства измерения токсичных газов в воздухе с чувствительностью в диапазоне 0,5-10 ppm

Таким образом, для решения озвученных проблем необходимы чувствительные элементы датчиков-детекторов, обеспечивающие стабильную работоспособность при изменении внешних условий (относительной влажности окружающей среды (RH), температуры (T), конвекции воздуха, концентрации различных загрязняющих веществ. Кроме того, датчики должны быть способны измерять концентрацию в диапазоне 0,5-10 ppm

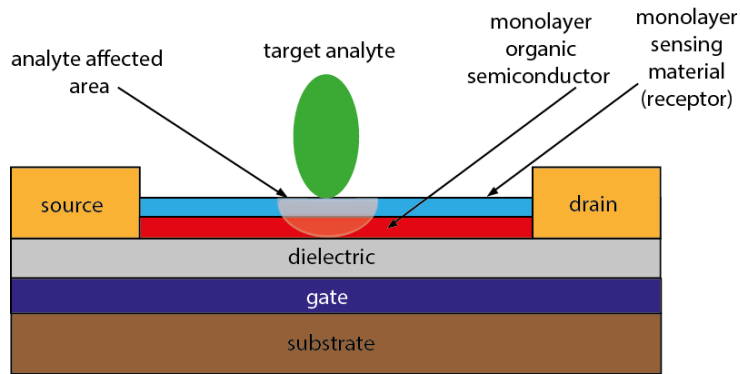


Предлагаемое решение

В данной работе предлагается разработать **золь-гель-фотонные** чувствительные элементы сенсоров газов нового поколения для определения летучих органических соединений на основе водоотталкивающих тонких пленок мезопористого кремния. В основе разработки лежит идея об изменении **оптической плотности** при поглощении молекул летучих органических соединений золь-гель плёнкой. Регулируя состав золь-геля можно влиять на чувствительность получаемой пленки к молекулам ЛОС. Создав дополнительный **референсный элемент**, чувствительный к молекулам воды, мы можем учесть внешние условия, такие как повышенную влажность, что в результате дает абсолютные значения концентрации определяемых ЛОС.

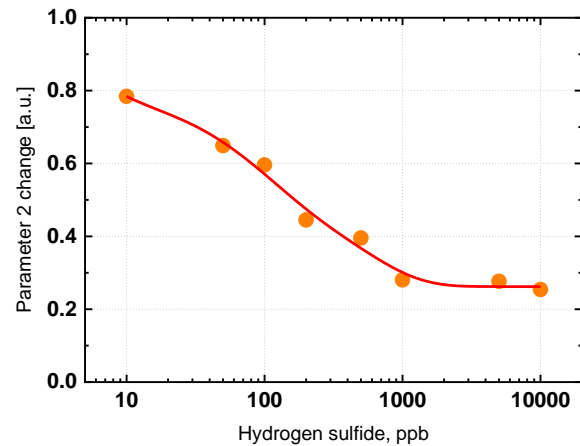
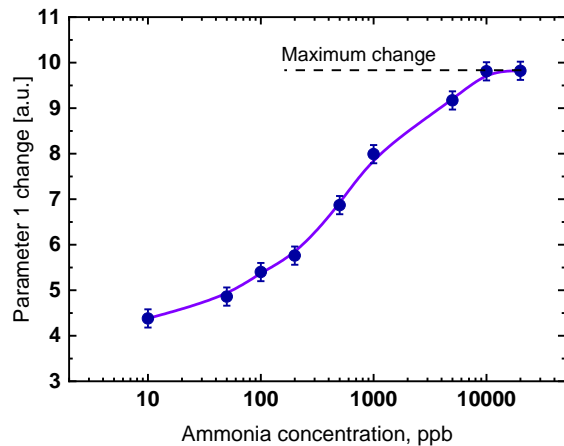


Технология сенсора

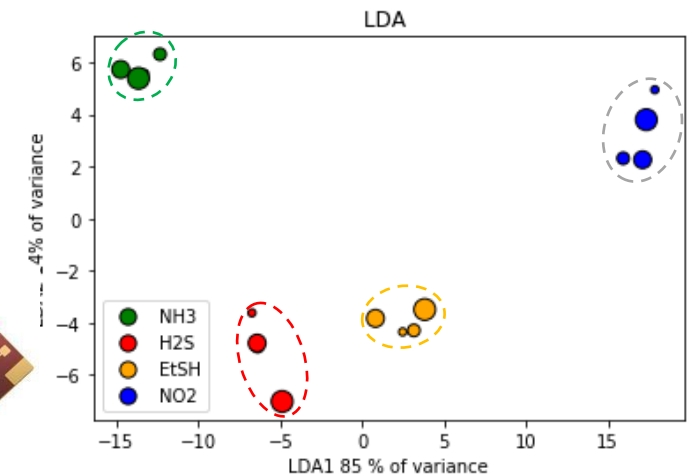
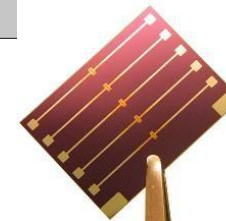
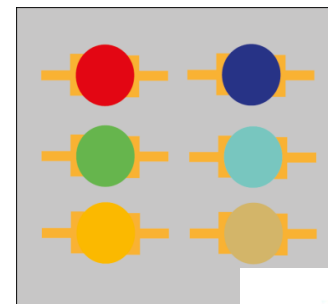


Разрабатываемый сенсор — сенсорное устройство на основе SAMFET*, которое сочетает в себе высокую чувствительность, обеспечиваемую ТОНКИМ активным слоем, с избирательностью, обеспечивающий считывание изменений нескольких параметров одного устройства («Многопараметрическое обнаружение»), либо одновременным откликом нескольких устройств с различным рецепторными слоями («Электронный нос»).

*SAMFET – самодельный полевой транзистор



Селективное обнаружение 3 различных аналитов с одним устройством



Селективное обнаружение 4 различных аналитов с массивом из 5 датчиков

Преимущества выбранного технологического решения

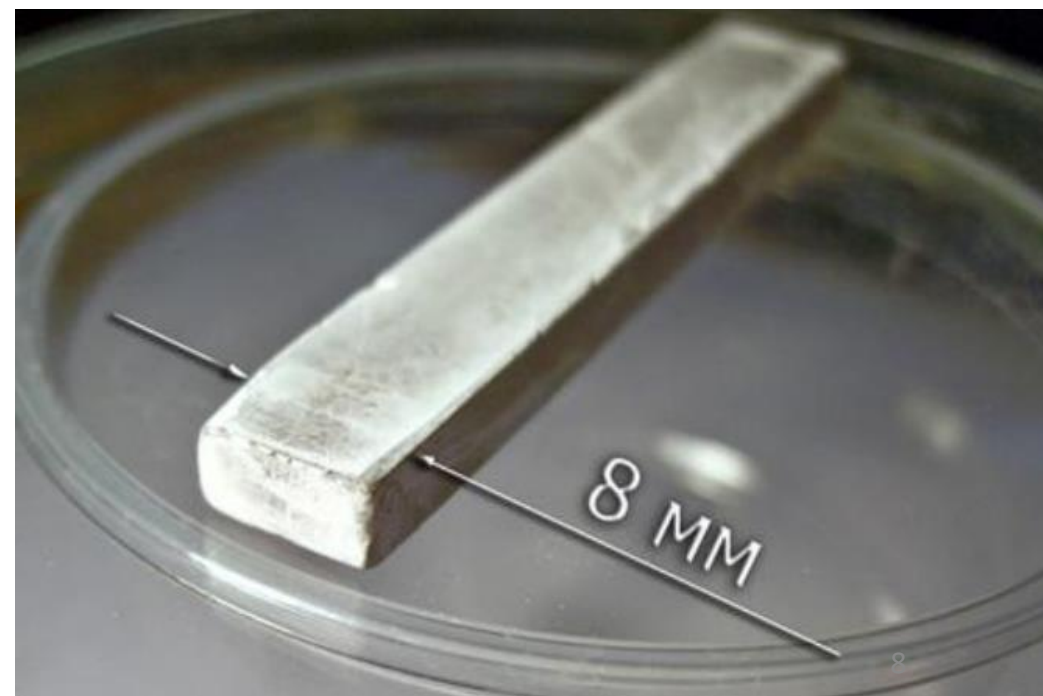
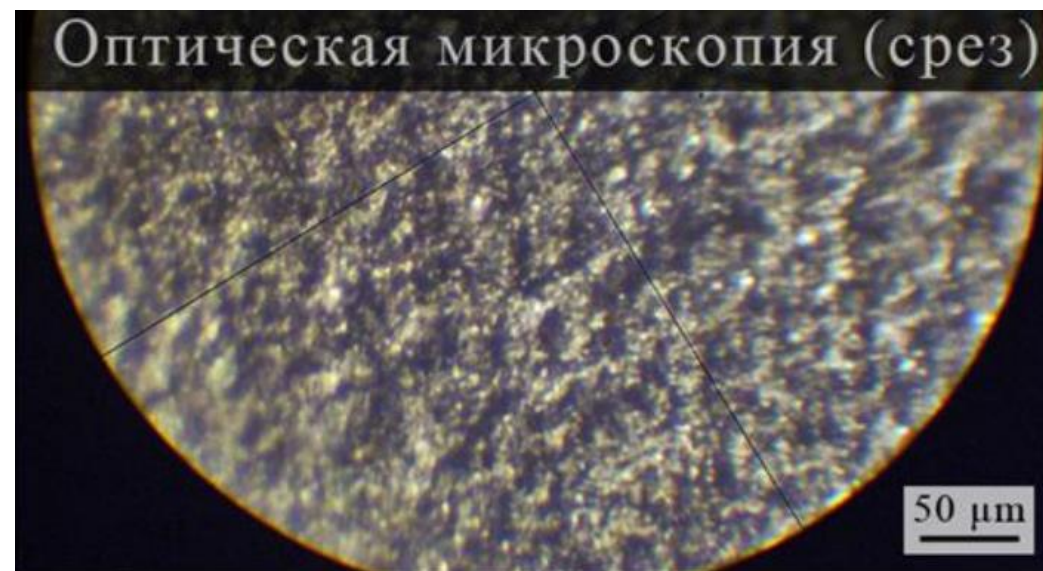
- **Снижение** уровня погрешности в определении содержания летучих органических соединений (ЛОС) за счёт учёта процессов совместной адсорбции и десорбции органических соединений и воды. Использование золь-гель технологий при создании электронных датчиков-детекторов позволяет с достаточной точностью определять относительно низкие концентрации веществ и оценивать процесс совместной и взаимной адсорбции ЛОС и воды, что, в свою очередь, значительно увеличивает точность производимых измерений
- Возможность быстрой регенерации датчиков за счёт использования **золь-гель технологий** (менее 1 минуты).
- **Малые** габаритные размеры (30x30x30 мм) датчика-детектора. Формирование проводящей системы с помощью золь-гель технологий позволяет значительно уменьшить габаритные размеры датчика-детектора за счёт отсутствия необходимости в установке дополнительных проводников и модуляторов сигнала
- **Упрощение** системы программирования электронных датчиков-детекторов. Помимо обеспечения высокого уровня селективности, электронные датчики-детекторы, полученные с использованием золь-гель технологий, позволяют снимать сигналы напрямую, без использования дополнительных программируемых блоков оборудования, что представляет возможность исключения данных блоков из системы
- **Повышенная** селективность к ЛОС за счёт нанесения плёнок на основе оксида кремния. Оксид кремния позволяет получить максимально высокую избирательность в процессе поглощения молекул ЛОС на поверхности плёнки для наиболее эффективного отделения этанола из смеси компонентов при наличии такой необходимости

В зависимости от состава прекурсоров полученное покрытие способно определять **концентрацию ЛОС**.

В настоящее время разработанные образцы сенсоров тестировались на этанол, толуол, гексан, ацетон, изопропанол, хлороформ, IPrOH и Eau+EtOH.

Второе покрытие на основе диоксида кремния наиболее чувствительно к воде из-за наличия гидроксильных групп, способствующих образованию водородных связей.

Заявленный способ является **инновационным** из-за комбинации химического способа нанесения селективных мезопористых пленок и оптического способа получения данных. Причем от традиционных оптических датчиков разработку отличает **высокая точность** получаемых значений и быстрое время отклика и регенерации рабочей поверхности (менее одной минуты).



Сегменты и объем рынка

Основные сегменты рынка:

1. нефтеперерабатывающие заводы;
2. промышленность органической химии;
3. пищевая промышленность;
4. производители строительных материалов;
5. медицинские учреждения

Мировой объем рынка газоанализаторов на 2021 г. - 2,6 млрд.\$ - На российском рынке газоанализаторов сформировалась импортоориентированная модель, более 91% рынка составляет продукция зарубежных производителей. - В структуре рынка газоанализаторов в 2020 г. объем импортных поставок превышал внутреннее производство в 1,6 раз, а сальдо торгового баланса было отрицательное и составляло 259,9 тыс.шт. - Лидером по импортным поставкам в 2020 г. является Китай (более 40%). - Большую часть продукции российских экспортеров покупает Украина (более 33%)

Оборот всего мирового рынка приборов для детектирования летучих соединений оценивался в \$1.6 млрд. в 2017 году, а уже к 2021 году объем рынка достиг 2,6 млрд. Эксперты прогнозируют рост до 3,4 млрд.\$ к 2026 году (Данные из индустриального отчета "GIA Gas Detection Equipment, 2021). Основная проблемная область рынка – это мониторинг ЛОС в режиме реального времени..

Существует потребность в мониторинге ЛОС в следующих направлениях

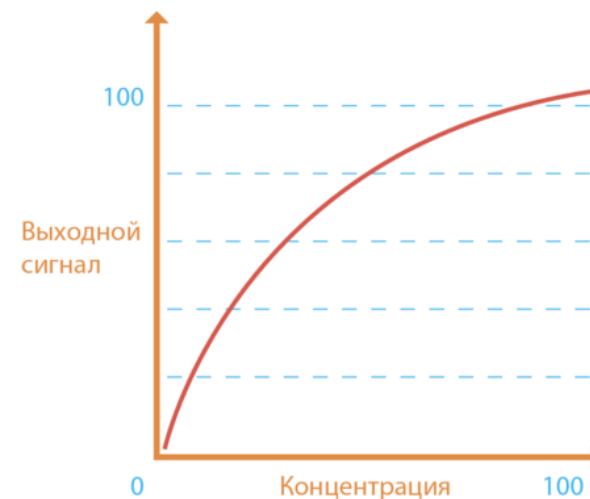
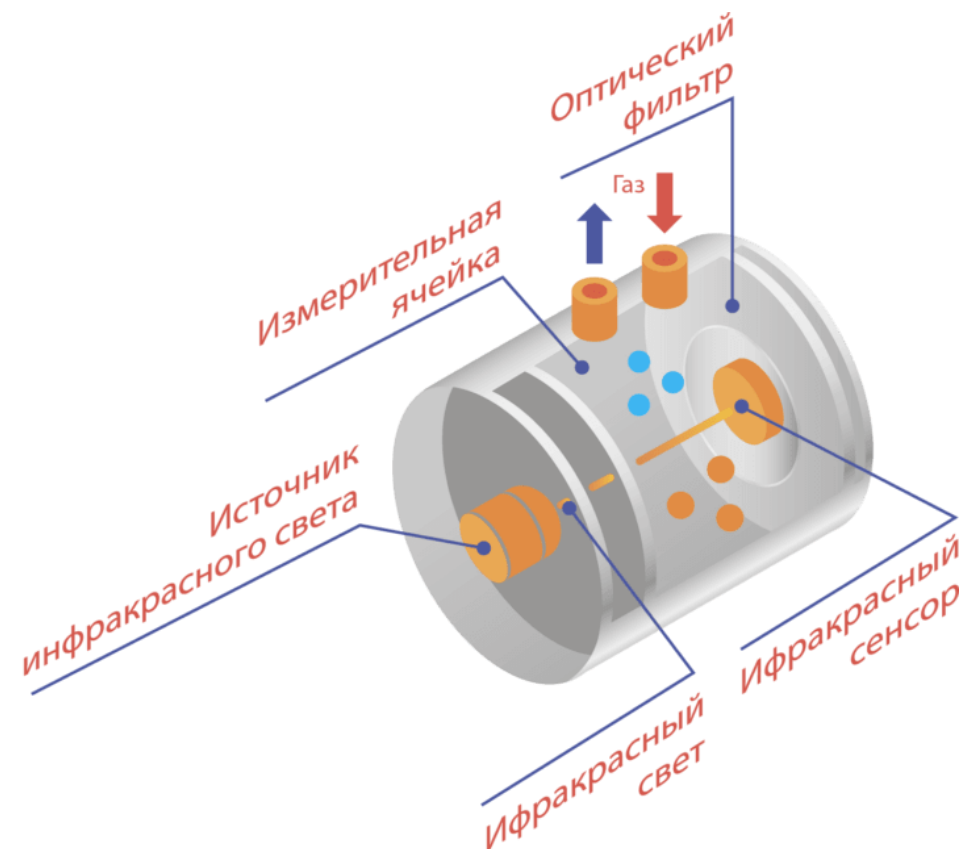
- Контроль воздуха рабочей зоны коксохимических производств
- Контроль воздуха рабочей зоны химических предприятий
- Контроль транспортных контейнеров и емкостей для хранения топлива
- Контроль утечек
- Экологический контроль ОС
- Управление вентиляцией в офисных и жилых помещениях.
- строительных материалов
- пластмасс в первичных формах 30,6%
- кровельных и гидроизоляционных материалов 25%

Конкурентные преимущества и сравнение с аналогами

Предлагаемый датчик имеет характеристики, соответствующие требованиям к газоанализаторам с высоким порогом чувствительности в диапазоне **от 2 до 1000 ppm** и обеспечивает ответы с погрешностью менее **10 ppm**. Датчик может использоваться многократно из-за его способности к регенерации, на которую требуется менее 1 минуты. В рамках лабораторных экспериментов были получены воспроизводимые данные по отклику менее **10мс**.

Необходимо отметить, представленные в настоящее время на рынке датчики имеют ряд недостатков, а именно:

- **высокий** уровень погрешности при определении содержания этанола и других ЛОС;
- **низкий** уровень селективности к конкретному веществу;
- **значительные** габаритные размеры конструкции;
- **сложные** системы программирования датчиков-детекторов:
- **высокая** суммарная стоимость производства для одного датчика.



Потенциальные потребители

Газовая хроматография + масс-спектрометрия

- Оптические методы
 - Поглощение
 - Хемилюминесценция
 - Чрезвычайно высокая чувствительность и избирательность
 - LOD в частях на миллиардный диапазон
- Дорогое и сложное оборудование**



Gamma 100



Agilent 255 NCD



Alpha MOS HERACLES

Электрохимические ячейки

- Полупроводниковые датчики
- Полимер
- Оксид металла
 - Бюджетные
 - Умеренная чувствительность
 - Диапазон LOD в частях на миллион (ppm)



		Стоимость	Портативность	Точность измерений	Погрешность измерений	Возможность регенерации компонентов	Селективность к молекулам летучих органических соединений (ЛОС)
№ п/п	Наименование конкурентного продукта	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	Монитор качества воздуха TM8 JSM-131 SC	Низкая	Да	70-80 %	20-30 %	Нет	Нет
2	HOLDPEAK CA-HP-5800E HCHO тестер качества воздуха	Средняя	Да	75-80 %	20-25 %	Нет	Нет
3	Детектор качества воздуха, HT-2000	Средняя	Используется только в закрытых помещениях	85–90 %	10-15 %	Нет	Нет
4	Анализатор воздуха Xiaomi PM 2.5 Air Detector.	Низкая	Да	70-80 %	20-30 %	Нет	Да
5	Монитор качества воздуха IQAir AirVisual Pro	Выше среднего	Да	До 95 %	До 5 %	Нет	Нет
6	Спектрометр Эмиссионный MCAII V5	Очень высокая	Нет	95-100 %	До 5 %	Возможна замена компонентов	Да
7	Мобильный Спектрометр Эмиссионный «МИНИЛАБ СЛ»	Очень высокая	Да	95-100 %	До 5 %	Возможна замена компонентов	Да
8	Переносной Газоанализатор ГАНК-4	Высокая	Да	95-99 %	Менее 1 %	Нет	Да
9	Альтаир 4X – Газоанализатор	Высокая	Да	95-99 %	Менее 1 %	Нет	Да
10	Предлагаемый датчик Датчик-12	Низкая	Да	95-99 %	1 %	Да	Да

Команда проекта

Команда проекта, предлагаемого к реализации, имеет в своём составе **высококвалифицированные научно-технологические и инженерные кадры**, имеющие более чем достаточный опыт для реализации поставленных целей и задач.

В рамках профессиональной деятельности, членами команды разработано и внедрено порядка **10-и** различных производственных технологий для промышленных предприятий от химической до пищевой отраслей.

Члены команды проекта также имеют значимый опыт в проведении научно-исследовательских работ по разнообразным тематикам, суммарно команда проекта принимала непосредственное участие в более чем **20** различных научных исследованиях, финансируемых государственными фондами.

Спасибо за внимание

Петров Роман Андреевич

Телефон +7 917 191 72 33

E-mail: tottenham@bk.ru