

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

Zavod za namještaj i drvo u graditeljstvu

DIPLOMSKI STUDIJ
OBLIKOVANJE PROIZVODA OD DRVA

Vid Palalić

**ANALIZA KARAKTERISTIKA
KARBONSKIH BIO-SENZORA TLAKA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

Zavod za namještaj i drvo u graditeljstvu

**ANALIZA KARAKTERISTIKA
KARBONSKIH BIO-SENZORA TLAKA**


DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij:	Oblikovanje proizvoda od drva
Predmet:	Namještaj i zdravlje
Ispitno povjerenstvo:	1. izv. prof. dr. sc. Zoran Vlaović 2. izv. prof. dr. sc. Danijela Domljan 3. doc. dr. sc. Nikola Španić
Student:	Vid Palalić
JMBAG:	0068224011
Datum odobrenja teme:	25. 4. 2022.
Datum predaje rada:	19. 9. 2022.
Datum obrane rada:	28. 9. 2022.

Zagreb, rujan 2022.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Analiza karakteristika karbonskih bio-senzora tlaka
Title	Analysis of the characteristics of carbon pressure bio-sensors
Autor	Vid Palalić
Adresa autora	Josipa bana Jelačića 3, Ogulin
Mjesto izrade	Zagreb
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	izv. prof. dr. sc. Zoran Vlaović
Izradu rada pomogao	
Godina objave	2022.
Obujam	72 stranice; 70 slika; 1 tablica; 14 navoda literature; 3 web izvora
Ključne riječi	karbonizirani senzor, tlak, biougljen, biomaterijal
Key words	carbonized sensor, pressure, biochar, biomaterial
Sažetak	<p>U današnje vrijeme eksponencijalnog razvoja tehnologije i učestalog rada na računalu, prekomjerno sjedenje predstavlja veliki problem za zdravlje čovjeka. Stolice sa senzorima bit će u sve većoj upotrebi, što se u kombinaciji s Internetom stvari može dobro iskoristiti u praćenju navika i zdravlja korisnika. Senzori implementirani u namještaj za sjedenje jedan su od načina praćenja navika sjedenja i ublažavanja negativnih posljedica lošeg sjedenja. U ovom radu analiziran je dio svjetskih istraživanja koji obuhvaćaju izradu i primjenu senzora tlaka od karboniziranih biomaterijala. Iako je težište stavljeno na senzore koji imaju potencijal ugradnje u namještaj za sjedenje, rezultati nisu dali tražene odgovore, ali su dali pregled senzora bio-porijekla koji se uz dodatna istraživanja vjerojatno mogu prilagoditi traženoj namjeni.</p>
Summary	<p>In today's time of exponential development of technology and frequent work on the computer, excessive sitting is a big problem for human health. Chairs with sensors will be increasingly used, which in combination with the Internet of Things can be put to good use in monitoring the habits and health of users. Sensors implemented in seating furniture are one way of monitoring sitting habits and mitigating the negative consequences of poor sitting. In this paper, part of the world's research is analyzed, which includes the production and application of pressure sensors from carbonized biomaterials. Although the focus was placed on sensors that have the potential to be installed in seating furniture, the results did not provide the desired answers, but they did provide an overview of sensors of bio-origin that, with additional research, can probably be adapted to the required purpose.</p>

	Izjava o akademskoj čestitosti	OB FŠDT 05 07
		Revizija: 2
		Datum: 24.4.2021.

„Izjavljujem da je moj diplomski rad izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

U Zagrebu, 19. 9. 2022. godine

vlastoručni potpis

Vid Palalić

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. SENZORI	2
1.2. PROCES KARBONIZACIJE	3
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	4
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	5
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA.....	6
4.1. SENZOR OD BIOUGLJENA DRVNOG PORIJEKLA I POLIVINILNOG ALKOHOLA .	6
4.1.1. Materijali i način izrade	6
4.1.2. Rezultati i zaključci istraživanja	8
4.2. SENZOR OD BIOUGLJENA ČAJA I POLIPROPILENA.....	11
4.2.1. Materijali i način izrade	11
4.2.2. Rezultati i zaključci istraživanja	12
4.3. SENZOR OD BIOUGLJENA CELULOZNIH VLAKANACA	14
4.3.1. Materijali i način izrade	14
4.3.2. Rezultati i zaključci istraživanja	16
4.4. SENZOR OD KARBONIZIRANOG DRVA S POLIDIMETILSILOKSANSKOM ISPUNOM	22
4.4.1. Materijali i način izrade	23
4.4.2. Rezultati i zaključci istraživanja	25
4.5. SENZOR OD KARBONIZIRANOG LIGNINA IZ KUKURUZA I POLIDIMETILSIOKSANA	27
4.5.1. Materijali i način izrade	27
4.5.2. Rezultati i zaključci istraživanja	29
4.6. SENZOR OD BIOUGLJENA RIŽINE LJUSKE I PDMS-a.....	32
4.6.1. Materijali i način izrade	32
4.6.2. Rezultati i zaključci istraživanja	33
4.7. SENZOR OD CELULOZNIH NANOVLAKANA I LIGNINA	35
4.7.1. Materijali i način izrade	35
4.7.2. Rezultati i zaključci istraživanja	37
4.8. SENZOR OD KARBONIZIRANE PAMUČNE TKANINE I TERMOPLASTIČNOG POLIURETANA	42
4.8.1. Materijali i način izrade	42
4.8.2. Rezultati i zaključci istraživanja	44
4.9. SENZOR OD KARBONIZIRANOG KREP PAPIRA S VALOVITOM STRUKTUROM50	
4.9.1. Materijali i način izrade	50
4.9.2. Rezultati i zaključci istraživanja	52
5. RASPRAVA I ZAKLJUČAK	57
LITERATURA	62
POPIS SLIKA I TABLICA.....	64

1. UVOD

Vrijeme je eksponencijalnog razvoja tehnologije i čestog rada na računalu, gdje prekomjerno sjedenje predstavlja veliki problem za zdravlje čovjeka. Stolica sa sensorima bit će u sve većoj upotrebi, što se u kombinaciji s Internetom stvari može dobro iskoristiti u praćenju navika i zdravlja korisnika, a time i prevenciji potencijalnih oboljenja. U ovome radu pažnja je usmjerena na senzore koji imaju potencijal ugradnje u namještaj za sjedenje (ili druge vrste namještaja) sa svrhom praćenja načina sjedenja na principu detektiranja tlakova.

Piezootpornički (piezorezistivni) senzori tlaka i uređaji za pohranu energije privukli su veliki interes znanstvenika u današnje vrijeme eksponencijalnog tehnološkog razvoja. Njihova potencijalna primjena prisutna je u razvoju najnovijih tehnologija kao što je nosiva elektronika ili inteligentni sustavi poput robotskih senzora, elektroničke kože, sustava za praćenje kretanja ili praćenje fizioloških informacija ljudskog organizma.

Lagani i elastični karbonski materijali zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima predstavljaju jednog od najvažnijih kandidata za razvoj visokoučinkovitih fleksibilnih senzora. Posljednjih nekoliko godina, niz karbonskih materijala niske gustoće i visoke poroznosti sintetizirano je iz nanougljika, kao što su npr. grafen, grafen-oksidi, ugljične nanocijevi (CNT, carbon nanotubes) ili njihovi kompoziti. Tako dobiveni ugljični materijali pokazuju dobra mehanička svojstva što podrazumijeva elastičnost, a uz to su izuzetnih električnih svojstava te su kao takvi pogodni za izradu senzora u sve zastupljenijoj tzv. nosivoj tehnologiji. Unatoč tome, oni su neobnovljivi, a proces njihove proizvodnje je skup i kompleksan (Chen i dr., 2020).

Iz tog razloga, znanstvenici širom svijeta posvetili su se pronalasku odgovarajućeg materijala koji bi dostojno zamijenio prethodno spomenute, skupe i neobnovljive materijale. S obzirom da je u potrazi za idealnim materijalom naglasak na prirodno obnovljivim, ekološkim i jeftinim materijalima, u središtu istraživanja pronašla se ugljikom bogata karbonizirana biomasa.

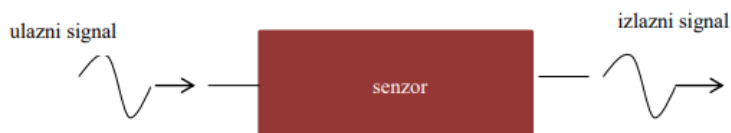


Slika 1. Prikaz robota s robotičkom kožom

Izvor: Wang i dr., 2017.

1.1. SENZORI

Riječ senzor izvedena je iz latinske riječi “sensus” što znači osjet ili osjećanje. Senzor je pretvornik ili mjerno osjetilo koje predstavlja dio mjernog sustava koji je u izravnom dodiru s mjerenom veličinom i daje izlazni signal ovisan o njezinu iznosu (slika 2). Funkcija senzora je pretvaranje mjerenih fizikalnih veličina (npr. tlak, temperatura, vlažnost zraka...) u signal pogodan za daljnju obradu. Većina senzora pretvara mjerenu veličinu u električki mjerljiv signal (Jokić, 2019).

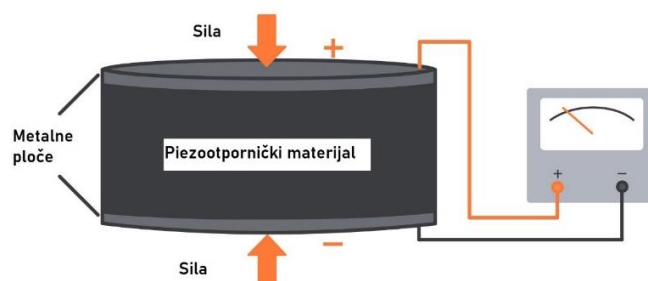


Slika 2. Shematski prikaz funkcioniranja senzora

Izvor: Jokić, 2019

Uporaba senzora široko je rasprostranjena i možemo ih susresti u gotovo svim područjima ljudskog života. S obzirom na brzi razvoj tehnologije i sve veću zastupljenost senzora, teži se pronalasku jeftinih materijala i postupaka za njihovu izradu.

U ovom radu analizirani su senzori tlaka koji funkcioniraju na principu piezootporničkog učinka. Senzori tlaka mogu služiti za mjerenje tlakova u plinovima i tekućinama. Također služe i za mjerenje tlačnog opterećenja u krutim materijalima te je takva vrsta tlačnih senzora prikazana u ovom radu. Kada je riječ o mjerenju tlaka postoji nekoliko mjernih načela, međutim, u praksi prevladavaju dva: piezoelektrično i piezootporničko. Piezoelektrično mjerenje zasniva se na kristalu koji proizvodi električni naboj proporcionalan tlaku koji djeluje na njega. S druge strane, piezootporničko mjerenje podrazumijeva Wheatstoneov most, koji se pod tlakom isteže pri čemu se mijenja električni otpor odnosno vodljivost struje. Senzori proučavani u ovom radu zasnivaju se na principu piezootporničkog učinka. Piezootpornički učinak podrazumijeva promjenu električnog otpora materijala (npr. poluvodiča ili metala) pod utjecajem mehaničkog opterećenja (slika 3).



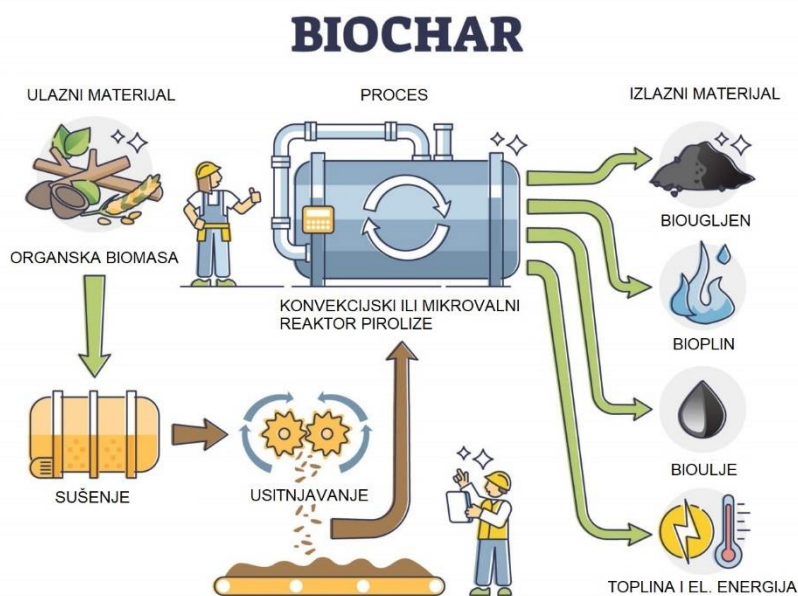
Slika 3. Shematski prikaz piezootporničkog materijala

Izvor: Web 1.

Promjena otpora javlja se zbog promjene u geometriji i električnoj vodljivosti materijala. Za razliku od piezoelektričnog učinka, piezootpornički učinak uzrokuje promjenu samo električnog otpora, ali ne i električnog potencijala (Bolf, 2019).

1.2. PROCES KARBONIZACIJE

Karbonizacija podrazumijeva proces pougljenjivanja odnosno pirolitičku reakciju kojom organska tvar prelazi u ugljen. Proces može biti brz ili polagan. Polagana karbonizacija karakteristična je za procese koji se odvijaju u prirodi gdje organska tvar bez prisustva kisika polaganim procesom prelazi u ugljik (web 1). S druge strane, postoji i brzi proces karbonizacije kod kojega ljudskim utjecajem određeni organski materijal zagrijavanjem na visokoj temperaturi u atmosferi s malo ili bez kisika pretvaramo u materijal sa znatno većom količinom ugljika. Osim visokog udjela ugljika koji utječe na električnu vodljivost, materijal dobiven karbonizacijom karakterizira i poroznost, lako raspršivanje, niska reaktivnost, mogućnost recikliranja te jednostavan i jeftin postupak izrade (Bartolli i dr., 2019).



Slika 4. Proces karbonizacije organske biomase

Izvor: Web 2.

Slika 4 prikazuje tipični proces karbonizacije kojem prethodi priprema organske biomase koja se sastoji od sušenja i mljevenja. Produkti procesa karbonizacije biomase mogu biti biougljen, bioplina, bioulje te toplina i električna struja. Osjetljivi dijelovi senzora tlaka analiziranih u ovom radu izrađeni su od karboniziranog materijala organskog porijekla, odnosno biougljena.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Kompozitni senzori tlaka na bazi ugljika pokazali su se kao odlično sredstvo za mjerenje tlaka koje funkcionira na principu piezootporničkog učinka. Provedena su istraživanja materijala na bazi karboniziranih komponenti biološkog porijekla te su razvijeni kompozitni senzori od različitih materijala. Svaki od njih pokazao je različita negativna i pozitivna svojstva. Unatoč velikom potencijalu, takvi senzori još uvijek nisu dovoljno istraženi te postoji puno prostora za njihovo unaprjeđenje.

Da bi se proizveo visoko kvalitetni senzor ovog tipa, potrebno je osmisliti kompozitni materijal koji će biti izrazito osjetljiv, dugotrajan te stabilan u različitim uvjetima. Na funkcioniranje ovakvog tipa senzora mogu utjecati brojni čimbenici materijala kao što su električna vodljivost, mehanička svojstva, postojanost u različitim uvjetima te raspon osjetljivosti na tlak.

Cilj ovog rada je proučiti različite tipove postojećih senzora tlaka izrađenih od karboniziranih komponenti dobivenih iz biomase, s naglaskom na senzore koji imaju potencijal ugradnje u namještaj za sjedenje (ili druge vrste namještaja) sa svrhom praćenja načina sjedenja na principu detektiranja tlakova.

Nakon analize njihovih svojstava, potrebno ih je usporediti te im ustanoviti prednosti i nedostatke. Dobiveni podaci moći će poslužiti kao temelj za daljnji razvoj i unaprjeđenje senzora tlaka izrađenih od karboniziranih komponenti.

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

S obzirom da senzori tlaka izrađeni od karboniziranih segmenata još uvijek nisu dovoljno proučeni, provedena je analiza dosadašnjih istraživanja predmetnih senzora te su međusobno uspoređena njihova svojstva.

Podaci za pisanje ovog rada prikupljeni su iz radova vezanih uz ovu tematiku, pronađenih u bazama podataka znanstvenih članaka otvorenog pristupa.

Senzori tlaka, naročito oni izrađeni od prirodnih materijala, obuhvaćaju više područja znanosti. Zbog toga je bilo potrebno analizirati baze znanstvenih članaka iz područja tehničkih i biotehničkih znanosti, biomedicine i zdravstva te prirodnih znanosti.

Analizirane baze izdavača znanstvenih časopisa:

- a) IEEE Explore
- b) MDPI
- c) Wiley
- d) ACS Publications
- e) Springer
- f) SAGE Journals
- g) Royal Society of Chemistry
- h) Bentham Open
- i) ScienceDirect
- j) Google Scholar i
- k) ResearchGate.

Ključne riječi koje su korištene prilikom pretraživanja baza podataka su:

- 1) biochar pressure sensor (senzor tlaka od biougljena) i
- 2) carbonized pressure sensor (karbonizirani senzor tlaka).

Prilikom analize baza podataka, birani su radovi koji su se odnosili na senzore izrađene od karboniziranih organskih materijala. S obzirom da se dosta takvih radova odnosilo isključivo na vlačna naprezanja, glavni kriterij za eliminaciju bio je odabrati članke koji se odnose na senzore tlaka.

Pronađeno je 16 cjelovitih znanstvenih članaka, od kojih je detaljnijim odabirom isključeno njih sedam zbog ponavljanja materijala korištenih za izradu senzora, da bi za potrebe pisanja ovog rada iskorišteno devet (9) članaka.

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju analizirani su znanstveni članci koji se odnose na senzore tlaka izrađene od karboniziranih organskih komponenti. Svako potpoglavlje predstavlja članak u kojemu su opisani materijali i način izrade pojedinog senzora, kao i njegova svojstva.

4.1. SENZOR OD BIOUGLJENA DRVNOG PORIJEKLA I POLIVINILNOG ALKOHOLA

Naslov: Development of poly(vinyl alcohol)/wood-derived biochar composites for use in pressure sensor applications

Autori: Nan Nan, David B. DeVallance (2017)

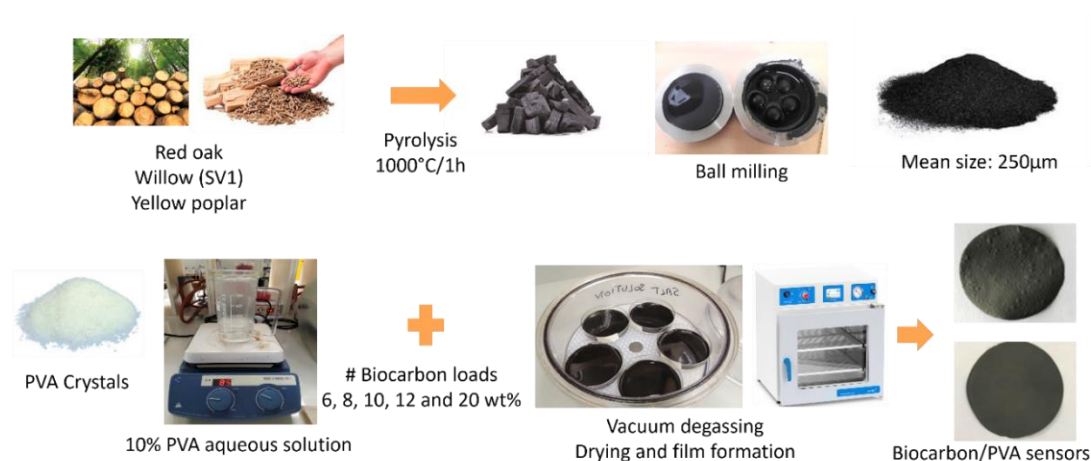
Cilj ovog rada bio je analizirati kompozitni senzor tlaka izrađen od poli (vinil alkohola) (PVA, polyvinyl alcohol) i biougljena drvnog porijekla. Autori navode kako biougljen zbog svoje jednostavnosti izrade, malog troška i pozitivnog odnosa prema okolišu može biti odlično rješenje za vodljivu komponentu senzora. Nedovoljna istraženost električne vodljivosti biougljena u kompozitnim materijalima može biti potencijal za inovacije u tom području. Osim toga, smatraju da polivinilni alkohol ima brojne prednosti kao što su laka obradivost, velika izdržljivost, niska cijena, netoksičnost te povoljna izolacijska svojstva. Osnovna funkcija ovog senzora bila bi mjerenje tlaka na principu piezootporničkog efekta.

4.1.1. Materijali i način izrade

Biougljen za izradu senzora dobiven je pirolizom drvene mase. Vrste drva korištene u procesu pirolize su crveni hrast (*Quercus rubra* L.), tulipanovac (*Liriodendron tulipifera* L.) te vrba (*Salix dasycladus* Wimm.). Piroliza sirovine provedena je na temperaturama od 1000 °C, 900 °C, 800 °C i 700 °C. Vodljivost el. struje kod biougljena dobivenog na temperaturi od 1000 °C bila je najveća, dok je biougljen dobiven na temperaturama 900 °C, 800 °C i 700 °C imao manju vodljivost. S gledišta vrsta, najveću vodljivost pokazao je crveni hrast, a tulipanovac i vrba nešto manju.

Na slici 5 prikazan je postupak izrade kompozitnog filma od biougljena i PVA otopine. Biougljen dobiven pirolizom usitnjen je pomoću mlina te su dobivene čestice prosječnog promjera od 22,9 μm. Otopina s 10 %-tnim masenim udjelom polivinilalkohola napravljena je otapanjem i miješanjem 40 g kristala polivinilnog alkohola u destiliranoj vodi zagrijanoj na približno 85 °C. Smjesa je zagrijavana do temperature od 85 °C u razdoblju od dva do četiri sata sve dok nije dobivena prozirna tekućina. Ohlađena smjesa skladištena je u laboratorijskom hladnjaku na temperaturi od 4 °C sve do trenutka izrade kompozita. Izrađeni su kompoziti od 8 %, 10 % i 12 % masenog udjela biougljena u 10 % PVA otopini. Sastojci su miješani dok nije dobivena

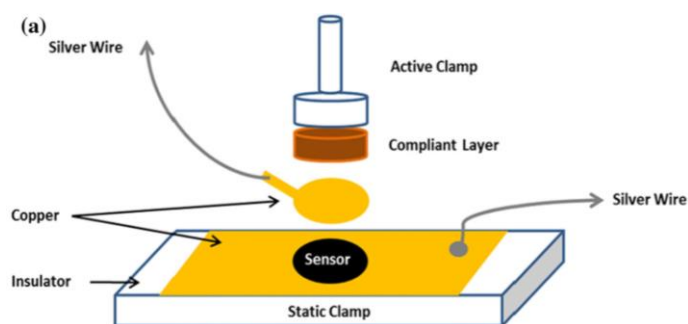
ravnomjerno crna, homogena smjesa. Otopina je raspršena ultrasoničnim postupkom u razdoblju od dvije minute na 50 % snage. Smjesa je otplinjena u eksikatoru s vakuumom i ostavljena na sobnoj temperaturi (otprilike temperatura zraka 20 °C i relativna vlažnost zraka 30 %) dok se ne formiraju filmovi. Filmovi su osušeni u laboratorijskoj pećnici na temperaturi od 55 °C u trajanju od četiri sata (slika 5). Nakon sušenja, filmovi su stavljeni u zatvorene vrećice do početka ispitivanja.



Slika 5. Postupak izrade kompozitnog filma od PVA otopine i biougljena

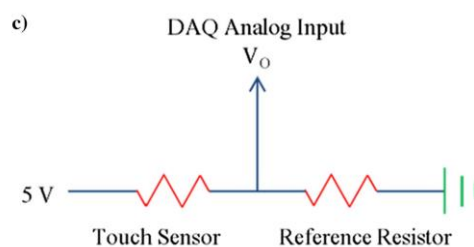
Izvor: DeVallance, 2022

Na svojstva ove vrste senzora utječu primijenjeni pritisak, količina biougljena/PVA u filmu, debljina filma i temperatura zraka. Uzorci za ispitivanje oblikovani su izrezivanjem filma napravljenog od biougljena i PVA otopine u kružne uzorke promjera 8 mm. Ispitivanja su provedena postavljanjem senzora između dvije stezaljke instrumenta za dinamičko mehaničku analizu. Primijenjena je sila između stezaljki u rasponu od 0 do 358 kPa s brzinom od 1 kPa/s. Izlazni električni napon senzora zabilježen je uređajem za mjerenje i digitalno prikazivanje izlaznih vrijednosti napona koji je priključen na izvor napajanja istosmjerne struje od 5 V (slika 6).



Slika 6. Shematski prikaz funkcioniranja senzora

Izvor: Nan i DeVallance, 2016



Slika 7. Shematski prikaz piezootporničkog efekta u radu senzora

Izvor: Nan i DeVallance, 2017

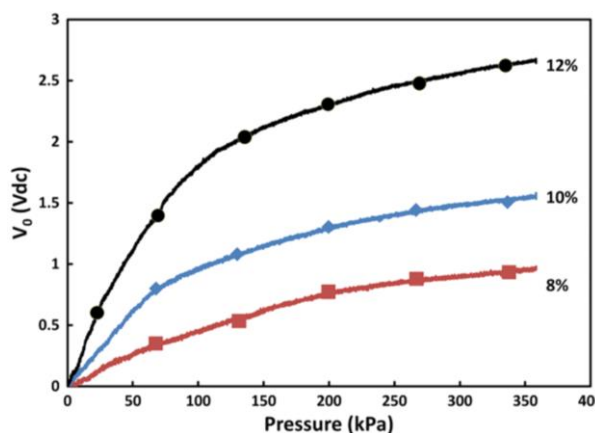
4.1.2. Rezultati i zaključci istraživanja

S obzirom da senzor funkcionira na principu piezootporničkog efekta, važno je zabilježiti promjenu vezanu uz otpor senzora prema provođenju el. struje. Taj električni krug, odnosno princip funkcioniranja prikazan je na slici 7.

$$\text{Otpor uzorka (R) izračunat je formulom: } R = \frac{5V \times R_{ref}}{V_0} \cdot R_{ref}$$

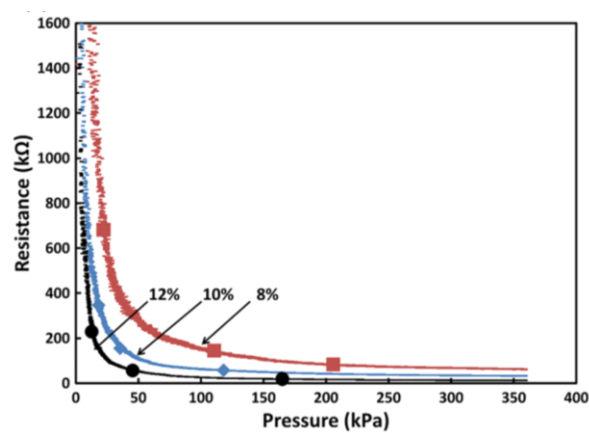
R_{ref} – otpor referentnog otpornika (15 k Ω); V_0 – izlazni napon uzorka; 5 V – ulazni napon strujnog kruga

Za ispitivanje rada ovog senzora korištena su tri različita uzorka izrađena s 8 %, 10 % i 12 % masenog udjela biogljenja u filmu. Za prvo ispitivanje napravljeni su uzorci promjera 8 mm te debljine 0.50 ± 0.01 mm. Kako bi se procijenila ponovljivost filmova, svaki uzorak ispitivan je deset puta uz kontinuiranu primjenu tlaka od 1 kPa/s do točke otpuštanja od 358 kPa. Kako bi se ispitaio utjecaj debljine filma na električno ponašanje napravljeni su uzorci debljine 0,40, 0,50, 0,60 mm. Oba ispitivanja provedena su na sobnoj temperaturi. Utjecaj temperature na ponašanje filmova ispitan je na temperaturama od -20 °C, -5 °C, 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C i 70 °C. Temperature su određene prema svojstvima filma izrađenog od PVA i biogljenja čija je točka staklastog prijelaza blizu 38 °C. Ispitivana su tri replicirana filma za svaku razinu sadržaja biogljenja, sa svakim uzorkom promjera 8 mm i približno $0,50 \pm 0,01$ mm debljine.



Slika 8. Utjecaj tlačnog opterećenja na izlazni napon

Izvor: Nan i DeVallance, 2017



Slika 9. Utjecaj tlačnog opterećenja na električni otpor PVA/biogljen senzora

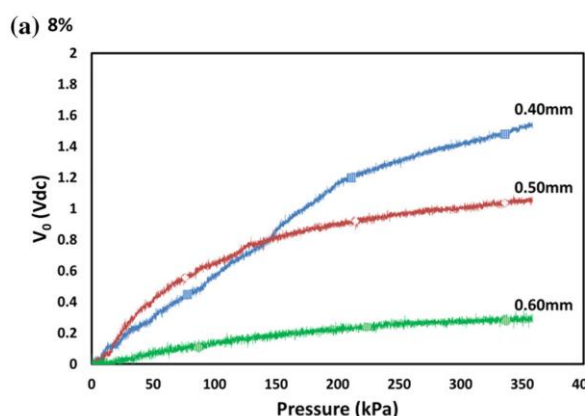
Izvor: Nan i DeVallance, 2017

Provedena je analiza varijance (ANOVA) podataka dobivenih piezootporničkim ispitivanjima te Tukey-Kramerovi testovi višestruke usporedbe kako bi se utvrdile statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti ($\alpha = 0,05$). Na slici 8 prikazana je promjena izlaznog napona s obzirom na porast tlaka. Porastom tlaka postupno je rastao i izlazni napon (V_0). Kod tlaka od 358 kPa, izlazni napon porastao je za 1848 % (8 % maseni udio biogljenja), 3365 % (10 % maseni udio biogljenja) i 4785 % (12 % biogljenja) u usporedbi sa situacijom bez tlačnog opterećenja. Povećanjem tlačnog

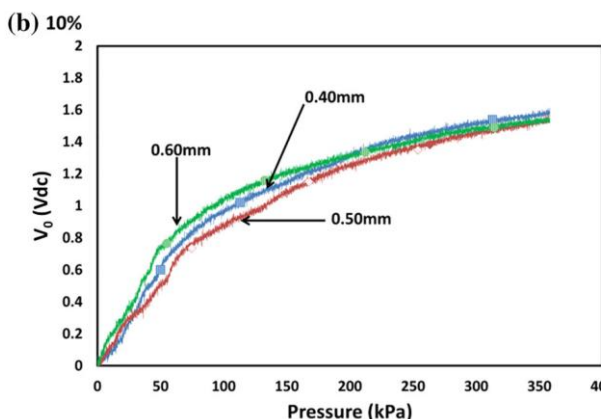
opterećenja film senzora se deformirao te se stvaralo više provodnih puteva struje i povećavala se vodljivost senzora.

Sukladno tome, električni otpor filma PVA/biougljena je drastično opadao u rasponu od 0 do 50 kPa. Kod tlaka od 358 kPa, otpor se snižavao za 92 % (8 % maseni udio biougljena), 98 % (10 % maseni udio biougljena) i 99 % (12 % maseni udio biougljena) (slika 9).

Filmovi koji sadrže 8 % biougljena u ukupnoj masi filma, pokazali su najveći električni otpor, oni s 10 % nešto manji, a filmovi s 12 % biougljena pokazali su najmanji električni otpor. Dobiveni rezultati ukazuju na to da je količina biougljena uvelike utjecala na električni otpor, odnosno vodljivost senzora.

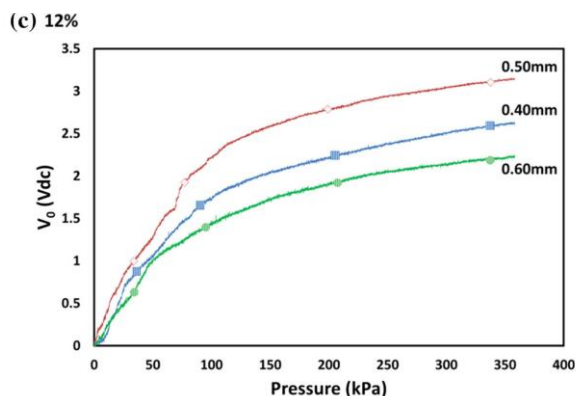


Slika 10. Utjecaj debljine filma na vodljivost PVA/biougljenih senzora (mas. udio 8%)
Izvor: Nan i DeVallance, 2017

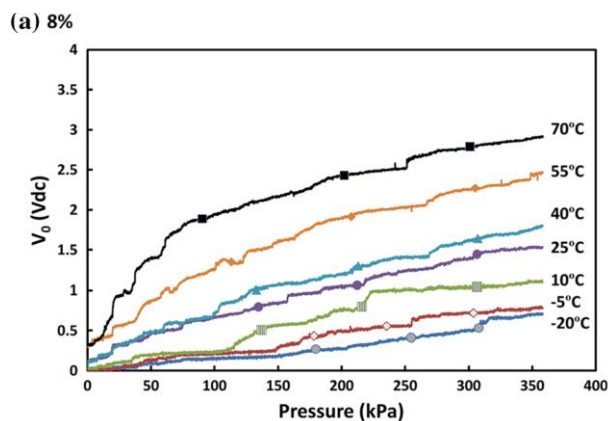


Slika 11. Utjecaj debljine filma na vodljivost PVA/biougljenih senzora (mas. udio 10%)
Izvor: Nan i DeVallance, 2017

Autori su pokušali napraviti uzorke i s većim masenim udjelom biougljena, ali takvi uzorci su bili teški za oblikovanje te neprikladni za ispitivanje. Kako bi se ispitala osjetljivost senzora, provedeno je kontinuirano povećanje i otpuštanje tlaka deset puta. Svi su senzori pokazali povoljnu sposobnost oporavka, zahvaljujući visokom stupnju elastičnosti PVA komponente senzora. Ispitivanjem senzora različitih debljina ustanovljeno je da na senzore s 10 % masenog udjela biougljena najmanje utječe razlika u debljini filma. Usporednom analizom ustanovljeno je da je pod tlakom od 350 kPa prosječni izlazni napon kod filmova debljine 0,40 mm i 0,50 mm bio znatno veći nego kod filmova debljine 0,60 mm. Također, analizom pod tlakom od 350 kPa je ustanovljeno i da kod senzora s 12 % masenog udjela biougljena nije bilo značajnije razlike u vodljivosti električnog napona bez obzira na debljinu filma. Rezultati ovih istraživanja pokazali su da je debljina filma važan faktor za senzore izrađene od PVA i biougljena. Međutim, utjecaj debljine filma ovisi količini biougljena u njemu. Utjecaj masenog udjela biougljena i debljine senzora na vodljivost struje prikazani su na slikama 10, 11 i 12.

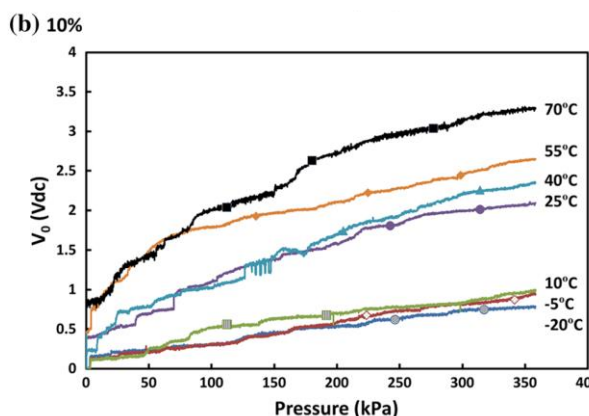


Slika 12. Utjecaj debljine filma na vodljivost PVA/biogljenih senzora (mas. udio 12%)
Izvor: Nan i DeVallance, 2017

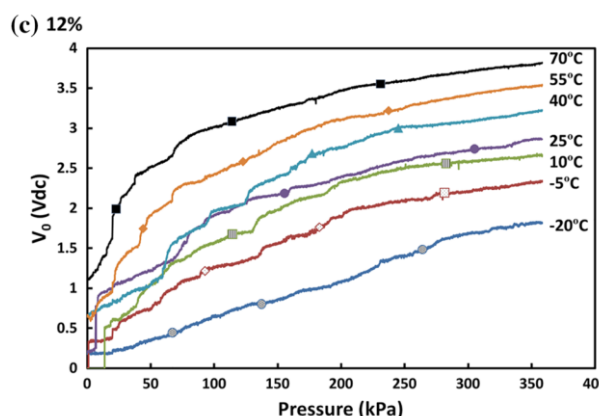


Slika 13. Utjecaj temperature na vodljivost PVA/biogljenih senzora (mas. udio 8%)
Izvor: Nan i DeVallance, 2017

Ispitivanje utjecaja različitih temperatura (-20 °C do 70 °C) na PVA/biogljeni senzor pokazalo je male promjene što se tiče izlaznog napona. Rezultati pokazuju kako je viša temperatura (40 °C do 70 °C) uzrokovala bolju vodljivost el. struje, dok je kod niže temperature (-5 °C do -20 °C) vodljivost el. struje bila znatno manja. Na slikama 13, 14 i 15 prikazan je utjecaj temperature na vodljivost el. struje kod PVA/biogljenih senzora. Pod opterećenjem od 358 kPa, za sva tri masena udjela biogljena (8 %, 10 %, 12 %) filma u rasponu temperature od 10 °C do 70 °C, nije uočena značajnija promjena u izlaznom naponu. Ova relativna stabilnost PVA/biogljenih filmova na temperaturi od 25 °C do 70 °C ukazuje na veliki potencijal i prostor za razvoj stabilnijih senzorskih uređaja.



Slika 14. Utjecaj temperature na vodljivost PVA/biogljenih senzora (mas. udio 10%)
Izvor: Nan i DeVallance, 2017



Slika 15. Utjecaj temperature na vodljivost PVA/biogljenih senzora (mas. udio 12%)
Izvor: Nan i DeVallance, 2017

4.2. SENZOR OD BIOUGLJENA ČAJA I POLIPROPILENA

Naslov: Development of Pressure-Responsive PolyPropylene and Biochar-Based Materials

Autori: Amir Noori, Mattia Bartoli, Alberto Frache, Erik Piatti, Mauro Giorcelli, Alberto Tagliaferro (2020)

Cilj ovog rada bio je analizirati kompozitni materijal izrađen od polipropilena (PP, polypropylene) i biougljena dobivenog od osušenog lista čaja. Autori navode kako je proizvodnja čaja jedna od najvećih proizvodnji namirnica za piće na svijetu. Pripremanjem čaja u procesu ekstrakcije se uklanja samo mala količina spojeva te ostaje velika količina iskoristivog ostatka. Takav ostatak se u današnje vrijeme sve više iskorištava u različite svrhe. Jedan od načina iskorištavanja je u svrhu izrade biougljena. Ideja autora ovog rada bila je analizirati korištenje biougljena od ekstrahiranog čaja u kompozitnim materijalima s polipropilenom.

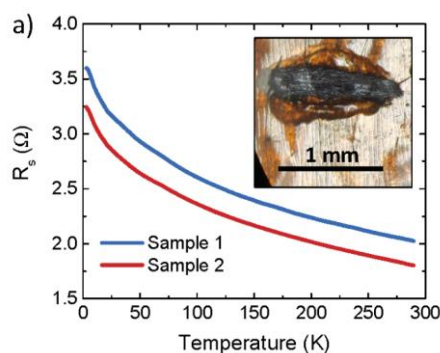
4.2.1. Materijali i način izrade

Korišten je PP s indeksom tečljivosti od 12 g/10 min, 2,16 kg, 230 °C i gustoćom od 0,90 g/cm³ komercijalnog naziva Moplen HP500N. Listovi čaja korišteni su nakon pripreme pića. Prije procesa pirolize, osušeni su na temperaturi od 105 °C u trajanju od 72 sata. Osušeni listovi (100 g) pirolizirani su u vertikalnoj peći s kvarcnim reaktorom, pri brzini od 15 °C/min te zadržani na temperaturi od 1000 °C 30 minuta u atmosferi argona. Za usporedbu s biougljenom od listova čaja, korištena je komercijalna čađa (VULCAN® 9 N115). Svi uzorci morfološki su analizirani elektronskim mikroskopom. Uzorci od PP i punila na bazi ugljika pomiješani su pomoću ekstrudera s korotirajućim dvostrukim vijkom. Brzina okretanja vijka postavljena je na 50 okretaja u minuti za punila, a 100 okretaja u minuti za talinu. Proces se odvijao pri temperaturi od 190 °C. Provedena je analiza toplinskih svojstava materijala, sljedećim metodama: DMTA (dinamička toplinsko mehanička), TGA (termogravimetrijska), DSC (diferencijalna kalorimetrijska). Osim toga, provedena su i ispitivanja električnih svojstava materijala. Uzorci za dinamičku toplinsku te mehaničku analizu napravljeni su u toplinskoj preši na temperaturi od 190 °C s tlakom od 80 bara u trajanju od 3 minute. Dimenzije tih uzoraka bile su (60 × 60 × 1) mm³. Konačni uzorci za ispitivanje izrezani su nožićem na dimenzije (6 × 30 × 1) mm³. Mjerenja električne vodljivosti biougljena dobivenog ekstrakcijom lišća čaja provedena su u četverožičnoj konfiguraciji gdje je biougljen preko tankih zlatnih žica i provodne srebrne paste povezan s električnim naponom. Konstantna struja $I = 100 \mu\text{A}$ prolazila je konfiguracijom te se nanovoltmetrom mjerila promjena u izlaznom naponu.

4.2.2. Rezultati i zaključci istraživanja

Iskorišteni listovi čaja prije pirolize imali su nizak sadržaj ugljika i visok sadržaj kisika. Proces pirolize uzrokovao je značajno povećanje ugljika (do 73,7 % masenog udjela) te značajno smanjenje kisika (do 16,4 % masenog udjela).

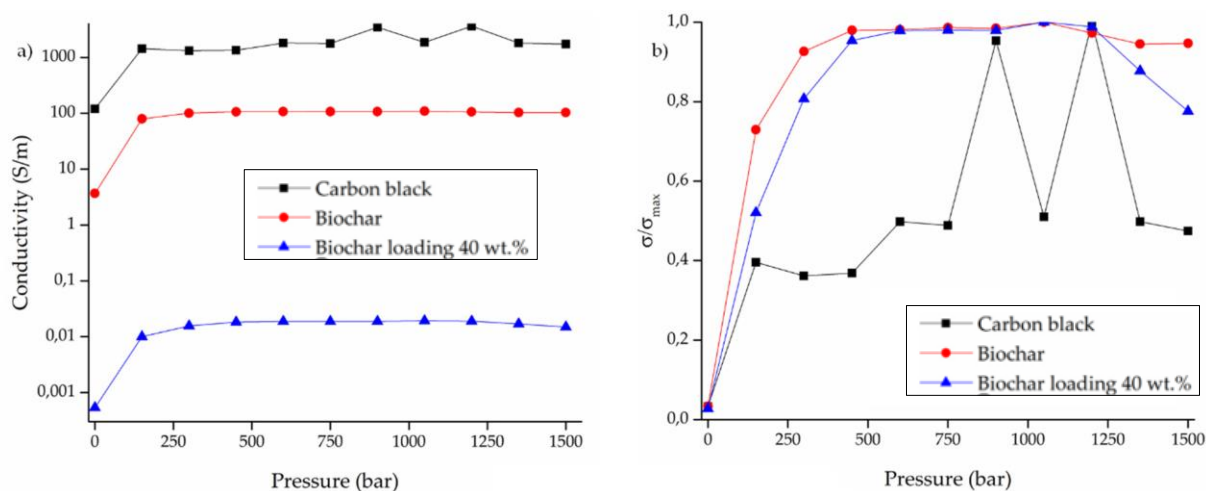
Što se tiče električnih ispitivanja, najprije su dva uzorka s masenim udjelom biougljena od 30% (uzorak 2) i 40% (uzorak 1) analizirana kako bi se odredio utjecaj temperature na njihov električni otpor (R_s). (slika 16).



Slika 16. Ovisnost električnog otpora o temperaturi kod dva različita uzorka od biougljena
Uzorak 1 - 40 % biougljena, uzorak 2 - 30 % biougljena

Izvor: Noori i dr., 2020

Utvrđeno je da R_s slabo raste nakon pada temperature i pokazuje početak zasićenja ispod 10 K, što je tipično ponašanje za neuređene metalne sustave. Kako bi se što kvalitetnije usporedila svojstva punila, osim svojstava biougljena, ispitana su i svojstva čađe. Obje vrste punila i kompozit s 40% udjela biougljena testirani su u širokom rasponu tlaka kako bi se procijenila njihova električna vodljivost (slika 17).



Slika 17. Prikaz ovisnosti električne vodljivosti o primjenjenom tlaku

Izvor: Noori i dr., 2020

Procijenjena je vodljivost punila gdje je čađa pokazala veću vodljivost nego biougljen. Prah čađe postigao je vodljivost od 1700 S/m, dok je u istim uvjetima

biougljen postigao vodljivost od 105 S/m. Ovakvo ponašanje punila nije prisutno i u kompozitnom materijalu. Kompoziti s 40 % čađe i 30 % biougljena nisu pokazali vodljivost el. struje, tj. oni s biougljenom su pokazali nisku vodljivost od 5×10^{-4} S/m. Ubrzano povećanje vodljivosti el. struje između 1 bara i 500 bara prikazano je na slici 18 b). Vodljivost struje kod biougljena i njegovih kompozita brže je rasla nego kod čađe. Čađa je pokazala zanimljivo ponašanje pri visokom tlaku koje je opravdano zbog pohrane nanometrijskih čestica ugljika. Aksijalna deformacija dosegla je 44 % početne debljine uzorka s 40 % biougljena pri tlačnom opterećenju od 1500 bara. Neaksijalne deformacije nisu primjećene. Nakon uklanjanja pritiska deformacija nije nestala, a debljina uzorka ostala je debljine kao pod utjecajem visokog tlaka. Jedino je kompozit s 40 % biougljena pokazao povećanje vodljivosti do 0.02 S/m s povećanjem tlaka. Pretpostavlja se da je do toga došlo zbog disperzije PP u polimernu matricu. Ekstruzija je dovela do stvaranja izoliranih aglomerata čađe od približno 10 μm veličine, dok je najveća detektirana čestica biougljena bila manja od 5 μm . Dobra disperzibilnost biougljena bila je ključna za postizanje visoke vodljivosti. Kompozit na bazi biougljena pokazao je dobru vodljivost zajedno s nepovratnom plastičnom deformacijom te se kao takav može koristiti u razne primjene.

Ovakvo ponašanje je vrlo korisno za korištenje kao senzora za one primjene gdje je potrebno da materijal bude osjetljiv i neiskoristiv nakon iznenadnog loma. Ovo istraživanje rezultiralo je proizvodnjom praha biougljena s izvanrednom vodljivošću od 105 S/m. Takav prah uspješno je dispergirao u PP matricu s 40 % masenim udjelom biougljena. Materijal je pokazao opće poboljšanje mehaničkih i toplinskih svojstava. To je bilo zbog količine umjesto vrste punila jer slične koncentracije čađe i biougljena izazivaju slične učinke. S obzirom na vodljivost, lakša disperzibilnost biougljena očita je prednost u odnosu na čađu, što senzoru omogućuje postizanje vodljivosti do 0,02 S/m. Ova pojava se javlja zajedno s plastičnom deformacijom koja mijenja strukturu kompozita, učinkovito djelujući kao ireverzibilni senzor tlaka. Takva bi tehnologija trebala lako pronaći primjenu, u mnogim sektorima, kao senzor za otkrivanje lokalnog kvara uslijed udarca.

4.3. SENZOR OD BIOUGLJENA CELULOZNIH VLAKANACA

Naslov: Cellulose Fiber-Derived Carbon Fiber Networks for Durable Piezoresistive Pressure Sensing

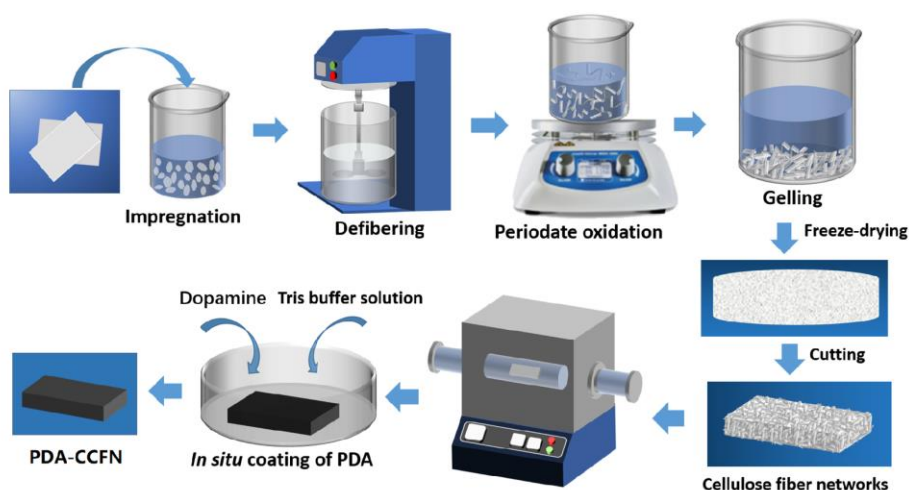
Autori: Chenglong Li, Gang Li, Guodong Li, Dehai Yu, Zhaoping Song, Xiaona Liu, Huili Wang, Wenxia Liu (2021)

Cilj ovog rada bio je prikazati način proizvodnje mreže komprimiranih karboniziranih celulozних vlakana (CCFN, carbonized cellulose fiber network) pojačanih *in situ* sintentiziranim polidopaminom (PDA, polydopamine) za primjenu u radu fleksibilnih senzora tlaka. Autori smatraju da se prilikom izrade fleksibilnih senzora tlaka često koriste materijali kao što su PU spužve i MF spužve koje nisu ekološki prihvatljive s obzirom na način njihove proizvodnje. Također, često korišteni segmenti ovakvih senzora su i ugljične nanocijevi (CNT), ugljična nanovlakna te grafen/grafen oksid koji nisu obnovljivi, a proces njihove sinteze je skup. Iz tog razloga, autori su pokušali razviti biokompatibilan i cjenovno prihvatljiv pristup za izradu fleksibilnih senzora tlaka.

Celuloza je najzastupljeniji i najodrživiji polimer na svijetu i upravo su u njoj autori vidjeli priliku za ostvarivanje postavljenih ciljeva. Navode kako ovaj senzor pokazuje visoku osjetljivost, nisku granicu detekcije, brzo vrijeme odaziva te izvrsnu ponovljivost. Ova izvrsna svojstva omogućuju točno prepoznavanje ljudskih aktivnosti, praćenje suptilnih ljudskih biomedicinskih signala te funkcioniranje kao promjenjivi otpornik. Osim toga, mreža senzora se može koristiti za mapiranje distribucije tlaka u prostoru.

4.3.1. Materijali i način izrade

Proizvodnja mreže karboniziranih celulozних vlakana sastoji se od nekoliko koraka koji su prikazani na slici 18.

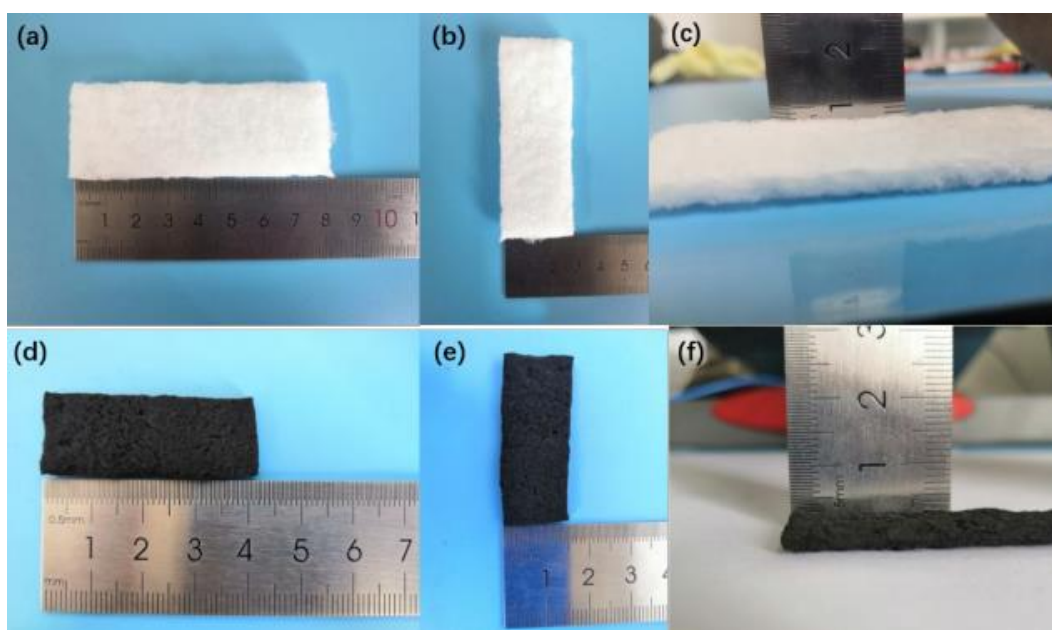


Slika 18. Proces proizvodnje mreže celulozних karboniziranih vlakana

Izvor: Chenglong i dr., 2021

Celulozna vlakna kemijski su izolirana iz mekog drva. Prvi korak nakon izoliranja celuloznih vlakana bio je uvesti aldehidne skupine na njihovu površinu oksidacijom perjodata kako bi se potaknulo geliranje celuloznih vlakana. U tipičnom procesu, 2 g celuloznih vlakana dodano je u 500 ml 5 % vodene otopine natrijeva perjodata u tamnom okruženju uz lagano miješanje te zagrijavanje do 30 °C. Nakon što su celulozna vlakna oksidirana u razdoblju od tri sata, dodano je 1 % etilen glikola koji je reagirao kroz dva sata u svrhu uklanjanja ostataka natrijevog perjodata. Zatim su celulozna vlakna oksidirana perjodatom filtrirana i isprana s deioniziranom vodom dok filtrat nije postao neutralan.

Filtarski kolač celuloznih vlakana ponovno je dispergirani u vodi kako bi se formirala vlaknasta suspenzija s koncentracijom od 1 % i izlivena u petrijevu zdjelicu promjera 6 cm. Nakon postupnog geliranja celuloznih vlakana, mokra mreža celuloznih vlakana dobivena je dekantiranjem supernatanta. Drugi korak bio je priprema mreže od celuloznih vlakana (CFN, cellulose fiber network) procesom liofilizacije. Prije samog procesa liofilizacije, mreže mokrih vlakana su prvo pohranjene u zamrzivaču na -20 °C tijekom 24 sata. Treći korak bio je karbonizacija CFN u električnoj cjevastoj peći. Prije procesa karbonizacije, CFN je izrezan u pravokutne oblike (slika 19).



Slika 19. Mreža celuloznih vlakana oksidiranih perjodatom prije (a, b, c) i nakon (d, e, f) karbonizacije
Izvor: Chenglong i dr., 2021

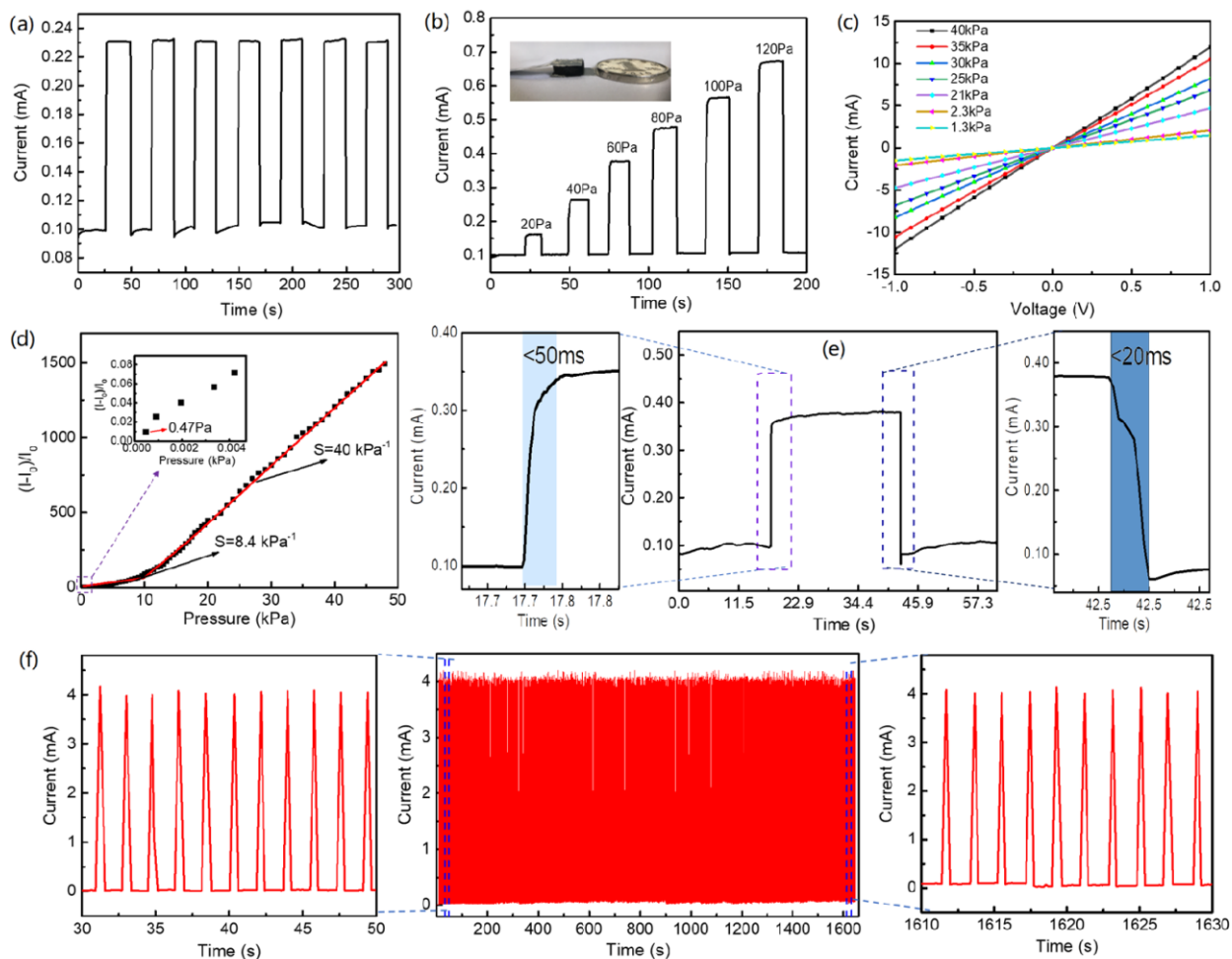
Proces karbonizacije uključivao je zagrijavanje CFN na 300 °C pri brzini zagrijavanja od 3 °C/min i držanje na 300 °C tijekom dva sata. Nakon čega slijedi daljnje zagrijavanje na 800 °C istom brzinom zagrijavanja od 3 °C/min i držanjem na 800 °C tri sata u atmosferi dušika pri brzini protoka dušika od 10 ml/min kako bi se dobila mreža karboniziranih celuloznih vlakana (CCFN). Nakon što su mreže karboniziranih celuloznih vlakana prirodno ohlađene do sobne temperature, proveden je četvrti korak kako bi se povećala interakcija između karboniziranih vlakana s *in situ*

polimeriziranim polidaminom (PDA). Kako bi se CCFN napunio PDA, dopamin hidroklorid je otopljen u 0,01 mol/L otopini tris pufera. CCFN je dodan u smjesu zagrijanu na 30 °C i ostavljenu 24 sata. CCFN je nakon toga ponovno bilo potrebno isprati deioniziranom vodom te vakumski osušiti na 60 °C tijekom 24 sata kako bi se dobila CCFN ojačana PDA (PDA-CCFN).

Nakon proizvodnje PDA-CCFN, potrebno je bilo sastaviti senzor tlaka. Senzor tlaka proizveden je spajanjem pravokutnog uzorka PDA-CCFN između dva kositrenobakrena remena iste širine i dužine kao uzorak PDA-CCFN. Pojasevi od bakra i kositra bili su pričvršćeni vodljivom srebrnom pastom. Takva cjelina tretirana je na 60 °C tijekom 30 minuta kako bi se srebrna pasta skrtnula. Da bi se ispitalo funkcioniranje senzora tlaka, korišten je kombinirani sustav sastavljen od digitalnog dinamometra, digitalnog voltmetra i računalom upravljanoj koračnoj elektromotora za primjenu tlačnog opterećenja. U procesu mjerenja, sve promjene izlaznog napona pod utjecajem određenog tlaka imale su konstantan izvor napona od 1 V. Za određivanje granice detekcije tlaka, dinamometar je bio izravno povezan s voltmetrom. Kako bi se ustanovilo najmanje opterećenje pri kojemu senzor reagira, izvagani su komadići papira te postupno postavljani na senzor tlaka dok nije došlo do promjene u izlaznom naponu. Pri tlaku od 50 Pa ustanovljena je reakcija senzora na primijenjeni tlak uzrokovan postavljanjem komadića papira.

4.3.2. Rezultati i zaključci istraživanja

Rad ovog senzora tlaka ovisi o tlačnoj deformaciji poroznog PDA-CCFN materijala pod primijenjenim tlakom. PDA-CCFN komponenta senzora ima funkciju osjetilnog materijala koji funkcionira na piezootporničkom principu. Tlačna deformacija omogućuje stvaranje većeg kontakta među CCF te povećanje vodljivih puteva između PDA-CCFN i bakrene elektrode, što rezultira povećanjem struje pod stalnim naponom od 1 V. Na slikama 20 a) i 20 b) prikazan je odaziv senzora na tlak od 30 Pa i postupno povećanje tlaka od 0 do 120 Pa. Iz tih slika se može zaključiti da senzor brzo reagira na opterećenje i rasterećenje. Pri tlaku od 30 Pa, što je vidljivo na slici 20 a), najveća struja iznosila je približno 0,23 mA te su linije grafikona s obzirom na opterećenje i rasterećenje približno jednakog ponovljivog pravokutnog oblika. Na slici 20 b) se također može vidjeti da se postupnim povećavanjem tlaka na senzoru u rasponu od 0 do 120 Pa, uočava i postupno povećanje izlazne struje, pokazujući dobru korelaciju između izmjerene struje i primijenjenog tlaka. Slika 20 c) prikazuje krivulje odnosa el. struje i napona s obzirom na različite tlakove. Iz tog grafikona može se zaključiti da senzor ima stabilan odgovor na svaki primijenjeni pritisak. Nagib krivulje, konstantan je za svaki primijenjeni tlak i opada kako se primijenjeni tlak povećava, potvrđujući stabilnost i svojstva osjetljiva na deformaciju PDA-CCFN senzora tlaka.



Slika 20. Prikaz rezultata ispitivanja PDA-CCFN senzora

Izvor: Chenglong i dr., 2021

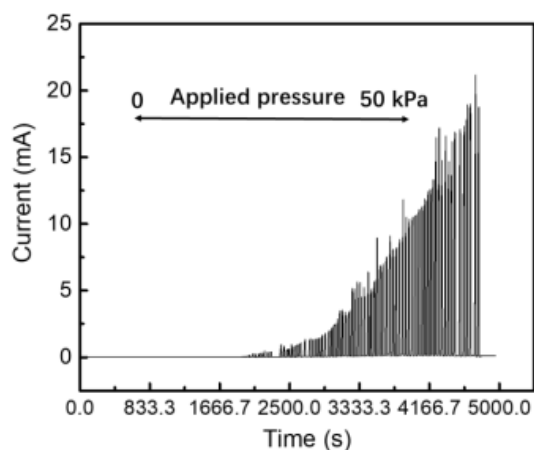
Osjetljivost (S) je najvažniji parametar senzora tlaka u praktičnoj primjeni. Definira se kao: $S = \Delta (I/I_0)/\Delta P$, gdje su:

ΔI - promjena struje ($I-I_0$)

I_0 - početna struja senzora bez opterećenja

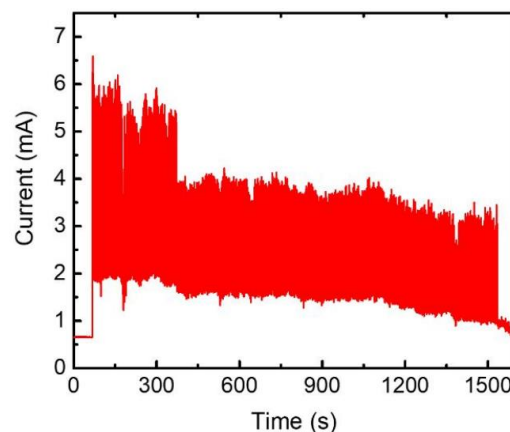
P - tlačno opterećenje

Za izračunavanje osjetljivosti PDA-CCFN senzora pri različitim opterećenjima, izlazna el. struja pod kontinuirano povećanim tlakom zabilježena je kao el. struja u stvarnom vremenu (slika 21).



Slika 21. Krivulja el. struje u odnosu na vrijeme pod različitim tlakovima

Izvor: Chenglong i dr., 2021



Slika 22. Trajnost senzora tlaka temeljenog na CCFN-u ispitana uzastopnim opterećenjem tlakom od 20 kPa i rasterećenjem u 1000 ciklusa

Izvor: Chenglong i dr., 2021

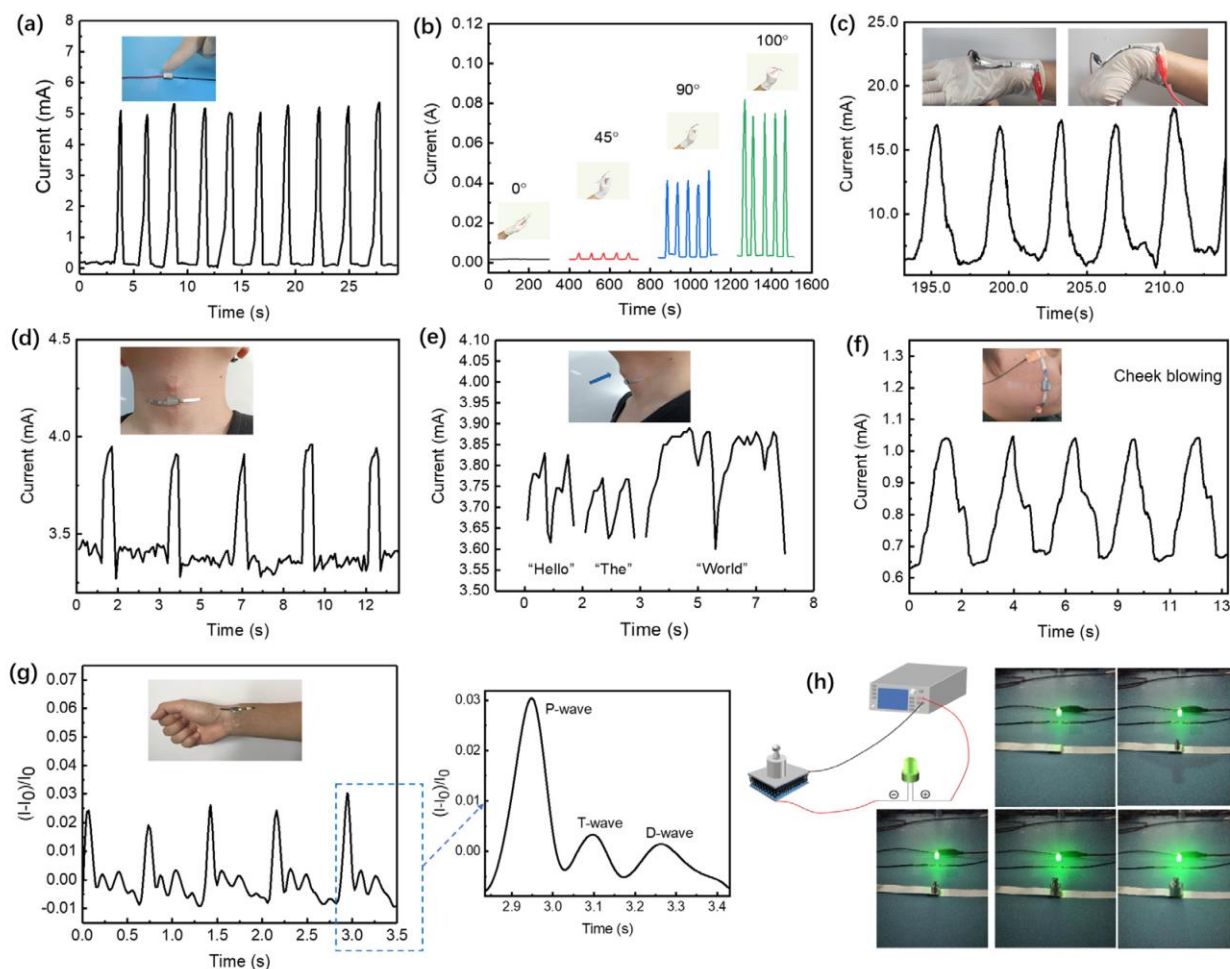
Grafikon $\Delta I/I_0$ u odnosu na P prikazan je na slici 20 d). Krivulja tog grafikona može se podijeliti u dva dijela s obzirom na različite nagibe, odnosno osjetljivost pri različitim tlačnim opterećenjima. Izračunata je osjetljivost od $8,4 \text{ kPa}^{-1}$ u rasponu tlaka od 0 do 10 kPa i 40 kPa^{-1} u području tlaka od 10 do 50 kPa. Te informacije ukazuju da je ovo senzor visoke osjetljivosti, posebice u rasponu visokih tlakova. Za procjenu granice detekcije tlaka, korišteni su komadići papira koji su postupno postavljeni na senzor. Kao što je prikazano u detalju slike 20 d), granica detekcije tlaka je 0,47 Pa. Vrijeme odaziva za opterećenje i rasterećenje definirano je kao vrijeme potrebno za postizanje 90 % najviše vrijednosti el. struje i vrijeme kada smanjenja el. struja dosegne $1/e$ najveće vrijednosti el. struje (e je matematička konstanta).

Na slici 20 e) prikazan je odnos vremena i el. struje, odnosno opterećenja i rasterećenja pri tlaku od 50 Pa. Vrijeme odaziva senzora prilikom opterećenja iznosi manje od 50 ms, a kod rasterećenja manje od 20 ms. Iako obje reakcije pokazuju brze odgovore, reakcija na rasterećenje je brža. Mogući razlog za to je što deformacija PDA-CCFN traje dulje od strukturnog oporavka deformiranog PDA-CCFN tijekom rasterećenja.

Trajnost PDA-CCFN senzora tlaka ispitana je uzastopnim opterećivanjem tlakom od 20 kPa i rasterećivanjem u 1000 ciklusa. Slika 20 f) prikazuje odaziv struje u stvarnom vremenu. Kao što uvećane slike prikazuju, izmjerena maksimalna struja iznosi oko 4 mA u svakom krugu opterećenja bez značajnijih varijacija. Taj podatak ukazuje da mrežna struktura PDA-CCFN komponente senzora nije oštećena brzim i ponavljanim kompresijom.

Suprotno tome, senzor tlaka izrađen od CCFN bez PDA-ojačanja pokazuje nestabilne vrijednosti el. struje u istim uvjetima (slika 22). Ovakvo zapažanje ukazuje da ojačavanje CCF komponente s PDA igra važnu ulogu u postizanju odličnih mehaničkih svojstava senzora temeljenih na PDA-CCFN.

Dobra fleksibilnost, brz, izrazito osjetljiv te ponovljiv odgovor na primijenjeni tlak i široki radni raspon omogućuju da PDA-CCFN senzor bude pouzdan u korištenju za otkrivanje ljudskih aktivnosti u stvarnom vremenu. Na slici 23 prikazane su ljudske aktivnosti i rad PDA-CCFN senzora uzrokovan tim aktivnostima. Na slici 23 a) prikazan je trenutni odziv senzora u stvarnom vremenu uz kontinuirani pritisak prstom s primijenjenim ulaznim naponom od 1 V. Pritiskom prsta, izmjerena je struja veća od 5 mA, dok se odmicanjem prsta struja smanjila. Nježni ritmički rad prsta uzrokovao je kontinuirane promjene u izmjerenoj struji što ukazuje na izvrsnu izvedbu detekcije nježnih ljudskih pokreta u stvarnom vremenu.



Slika 23. Primjena PDA-CCFN senzora tlaka

Izvor: Chenglong i dr., 2021

Za daljnju procjenu potencijalne primjene ovog senzora, autori su pomoću ljepljive trake pričvrstili senzor na prst i zglob ispitanika kako bi dobili odgovor na trenutnu reakciju savijanja odnosno otpuštanja prsta ili zgloba. Slike 23 b) i c) prikazuju rezultate tog ispitivanja. Savijanjem prsta ili zgloba, došlo je do proporcionalnog povećanja el. struje u senzoru. Ovi rezultati ukazuju da PDA-CCFN senzor tlaka ima izvrsne performanse detekcije u stvarnom vremenu i u funkciji savijanja te otpuštanja, odnosno kao fleksibilni senzor. S obzirom da je senzor pokazao iznimno niski prag

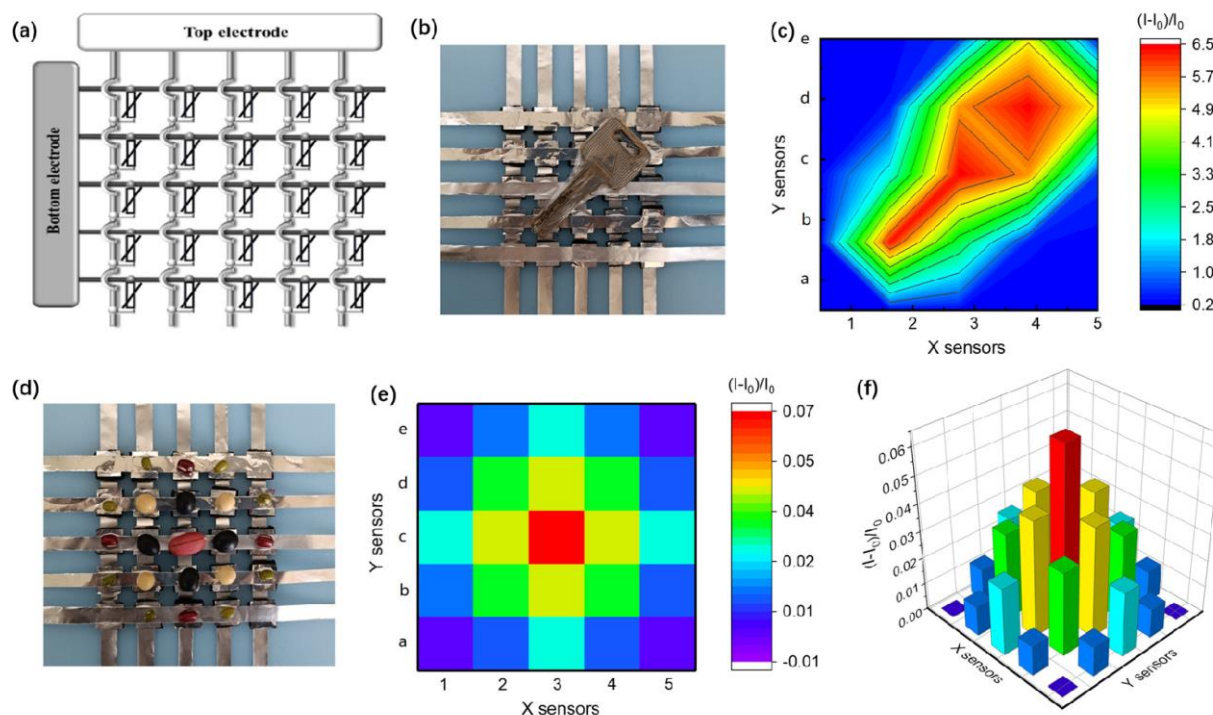
detekcije (0,47 Pa), analizirano je njegovo korištenje u svrhu prepoznavanja suptilnih radnji ljudskog tijela.

Slike 23 d) i e) prikazuju primjenu senzora u svrhu detekcije gutanja i vibracije glasnica. Senzor je pričvršćen na vrat ispitanika u području grkljana. Prilikom ovih radnji na slikama se mogu uočiti različite vrijednosti el. struje, odnosno tlakova. Promatrajući te vrijednosti, može se zaključiti da svaka radnja gutanja izaziva sličan, ali ipak malo drugačiji rezultat zbog razlike za svaku radnju gutanja. Također, različite izgovorene riječi uzrokuju različite promjene u senzoru, što je vidljivo na slici 23 e).

Na slici 23 f) senzor je pričvršćen na obraz ispitanika, u svrhu otkrivanja promjene tlaka pod utjecajem puhanja. Senzor je i prilikom ove radnje pokazao očite promjene u svom radu. Kako bi se ispitao rad ovih senzora s obzirom na puls čovjeka, senzor je pričvršćen na zapešće ispitanika. Slika 24 g) prikazuje trenutni odgovor senzora na puls čovjeka.

Prema ovim rezultatima, PDA-CCFN senzor se može primijeniti u prepoznavanju suptilnog djelovanja ljudskog tijela, kao što je gutanje, puhanje te prepoznavanje govora. Na uvećanom dijelu slike 23 g), vidljivo je da senzor detektira izlaz snažnog periodičnog valnog oblika s jasno diferenciranim dijastoličkim valovima (D-valovi), plimnim valovima (T-valovi) i perkusijskim valovima (P-valovi), koji su važni pokazatelji koji se odnose na ljudsko zdravlje. Osim toga, iz valovitog oblika ovog grafikona, autori zaključuju da brzina pulsa ispitanika odgovara 82 otkucaja po minuti. Ovi rezultati pokazuju da se PDA-CCFN senzor tlaka može primijeniti i za praćenje ljudskih biomedicinskih signala. Autori su izradili strujni krug koji uključuje izvor napona od 3 V, komercijalno LED svjetlo te PDA-CCFN senzor koji služi kao promjenjivi otpornik (slika 23 h). Postavljanjem mase od 1 g na senzor, svjetlost LED postala je jača. Postavljanjem većih masa, kao što su 2 g, 5 g i 10 g, svjetlost se povećavala u skladu s povećanjem mase zbog odgovarajućeg smanjenja otpora na senzoru. Ovaj fenomen dokazuje da je PDA-CCFN senzor tlaka kompetentan kao varistor, odnosno promjenjivi otpornik.

Da bi se senzori tlaka mogli primjenjivati u elektroničkoj koži ili nosivim uređajima, moraju imati sposobnost mapiranja raspodjele tlaka. Autori su izradili mrežu senzora (5 x 5) te proučili njihovo funkcioniranje (slika 24). Kao što je prikazano na slikama 24 a) i b), senzori su povezani u mrežu pomoću gornje i donje elektrode. Postavljanjem ključa na mrežu senzora došlo je do očite promjene struje na području gdje je ključ djelovao svojom masom, tj. tlakom (slika 24 c).



Slika 24. Mreža senzora i mapiranje raspodjele tlaka

Izvor: Chenglong i dr., 2021

Na slikama 24 d), e) i f) prikazano je ispitivanje mreže senzora pomoću različitih grahorica i sjemenki kao što su soja, grah i sl., i svaka je različite mase što se može vidjeti i prema tlačnom opterećenju iščitanom sa slika. Ovakva zapažanja ukazuju da mreža senzora može prikazati raspodjelu tlaka istovremeno na većoj površini.

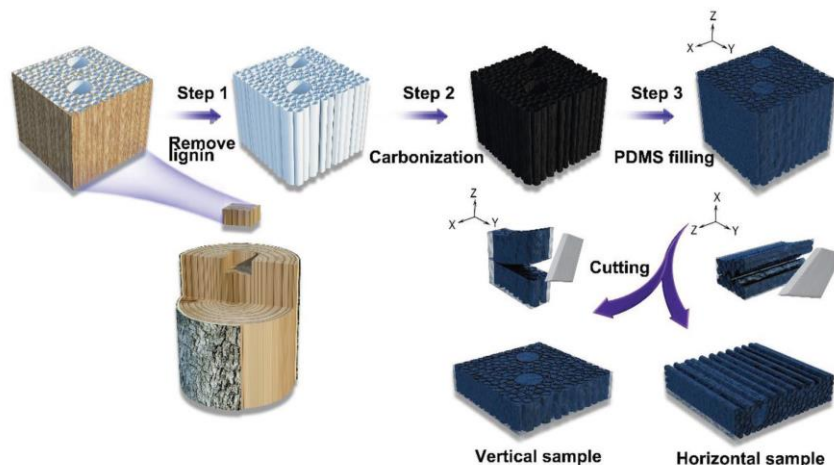
4.4. SENZOR OD KARBONIZIRANOG DRVA S POLIDIMETILSILOKSANSKOM ISPUNOM

Naslov: Wood Derived Composites for High Sensitivity and Wide Linear-Range Pressure Sensing

Autori: Yan Huang, Yun Chen, Xiangyu Fan, Ningqi Luo, Shuang Zhou, Shih-Chi Chen, Ni Zhao and Ching Ping Wong (2018)

Autori navode kako senzori tlaka u modernoj tehnologiji često moraju imati visoku osjetljivost i široko linearno područje. Međutim, malo je takvih koji mogu zadovoljiti oba kriterija. Aktivni materijal senzora bi morao imati hrapavu površinu da elektroda može osjetljivo reagirati na promjene tlaka. Osim toga, takav materijal bi morao podnijeti visoki stupanj deformacije, odnosno održati dobru osjetljivost u velikom rasponu tlaka. Prirodno drvo posjeduje jedinstvenu 3D mikrostrukturu koja podrazumijeva hijerarhiju međusobno povezanim kanalima duž njegova smjera rasta.

Cilj prikazanog rada je predstaviti korištenje takve strukture prirodnog drva za proizvodnju kompozitnih senzora tlaka na bazi karboniziranog drva sa silikonskim, polidimetilsiloksanskim (PDMS, polydimethylsiloxane) punilom. Autori ističu kako ovaj senzor omogućuje točno i kontinuirano mjerenje ljudskog pulsa i disanja u stvarnom vremenu te kao takav predstavlja potencijalno sredstvo za praćenje i dijagnostiku bolesti.



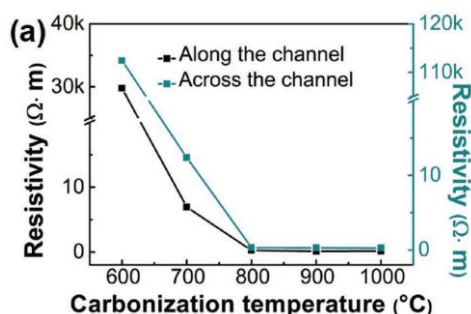
Slika 25. Proces izrade kompozita dobivenih od karboniziranog drva i PDMS punila

Izvor: Yan i dr., 2018

4.4.1. Materijali i način izrade

Na slici 25 prikazan je proces izrade fleksibilnih i vodljivih kompozita dobivenih od karboniziranog drva i PDMS punila. U drvu postoje tri osnovne različite kemijske komponente: celuloza, hemiceluloza i lignin. Lignin je komponenta koja drvu daje krutost i žutosmeđu boju. Kako bi drvo omekšalo, potrebno je iz njega ukloniti ligninsku komponentu. To je učinjeno tako da lignin prvo reagira s mješavinom NaOH i Na₂SO₃ kroz proces sulfonacije, a zatim slijedi izbjeljivanje otopinom H₂O₂. Nakon potpunog uklanjanja lignina, drvo postaje bijelo.

Zatim slijedi proces karbonizacije s ciljem povećanja vodljivosti el. struje. Kako bi se ustanovila optimalna temperatura karbonizacije, uzorci su ispitivani na temperaturi od 600 °C do 1000 °C. Ispitivan je i električni otpor karboniziranog drva na uzdužnom i poprečnom presjeku.



Slika 26. Ovisnost el. otpora drva o promjeni temperature

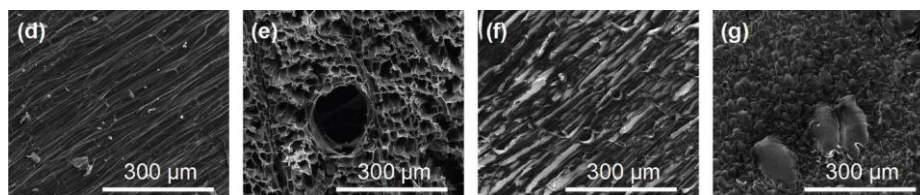
Izvor: Yan i dr., 2018

Kao što je prikazano na slici 26, otpornost drva naglo opada kada se temperatura karbonizacije podiže sa 600 °C na 800 °C i zatim ostaje gotovo nepromijenjena s daljnjim povećanjem temperature. Niska otpornost drva, odnosno arhitekture je nužna, kako bi se postigla stabilna vodljivost el. struje kroz kompozit. Zbog uštede energije odabrana je temperatura karbonizacije od 800 °C. Na poprečnom presjeku električni otpor bio je nešto veći nego na uzdužnom. Taj podatak sugerira da kanali možda nisu kontinuirani u cijelom uzorku ili postoji više međupovezanosti stijenki kanala u poprečnom smjeru nego u smjeru kanala.

Za razliku od karbonizirane drvene komponente, PDMS je strukturno stabilan, elastičan i savitljiv. Na ovaj način PDMS ima poboljšanu ugljičnu strukturu, a ujedno se ponaša i kao elastični potporni medij za održavanje postojanosti osnovne vodljive komponente, odnosno karbonizirane strukture dobivene iz drva.

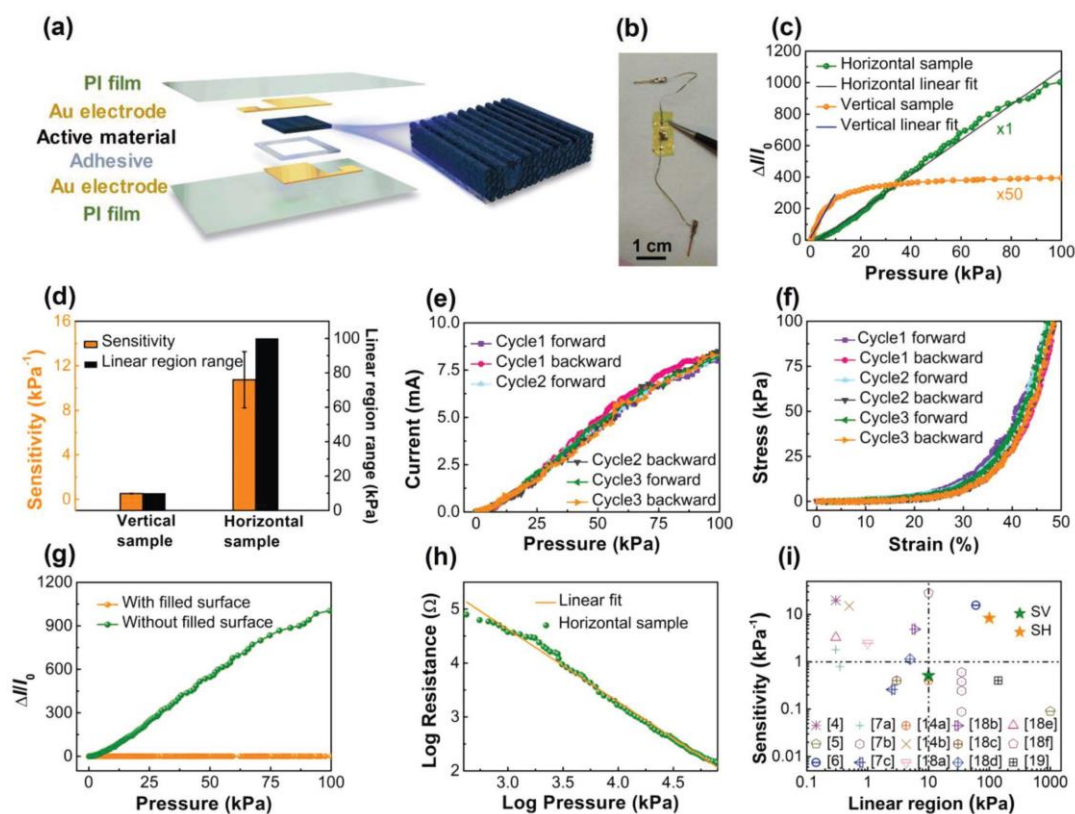
Ispitana je morfologija prije i nakon infiltracije PDMS pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Kao što je prikazano na slikama 27 d) i e), drvni kanali su gusto skupljeni, osiguravajući dovoljno vodljivih puteva. Promjeri kanala su uglavnom između 15 μm i 30 μm s ponekim posebno velikim porama do 100 μm. Slike 27 f) i g) pokazuju da PDMS nakon infiltracije u potpunosti može ispuniti kanal, dok im

morfologija ostaje dobro očuvana. Procijenjeno je da je u konačnom proizvodu omjer ugljik/PDMS oko 9 %.



Slika 27. Struktura kanala karboniziranog drva prije i poslije infiltracije PDMS
Izvor: Yan i dr., 2018

Senzor tlaka izrađen od karbonizirane drvene strukture s PDMS ispunom ima građu u obliku sendviča kao što je prikazano na slici 28 a). Gornji i donji sloj elektrode su napravljeni od polimidnih tankih filmova obloženih zlatnom elektrodom. Kompozitni materijal umetnut je između dviju elektroda te pričvršćen ljepilom. Izrađeni su senzori s vertikalnim i horizontalnim uzorcima kompozita. Na slici 28 b) prikazan je tipični senzor s 3 mm x 3 mm velikim područjem osjetljivim na tlak. Cijeli uređaj je mekan i debljine $\approx 0,5$ mm.



Slika 28. Prikaz strukture i svojstava senzora od karboniziranog drva i PDMS ispune
Izvor: Yan i dr., 2018

4.4.2. Rezultati i zaključci istraživanja

Rad ovog kompozitnog senzora na bazi karboniziranog drva može se opisati na principu piezootporničkog efekta. Senzor je spojen na konstantni izvor napona od 1 V između gornje i donje elektrode. Djelovanjem tlačnog opterećenja dolazi do kompresije kompozitnog materijala što uzrokuje smanjenje otpora odnosno povećanje vrijednosti struje koja prolazi kroz senzor. Kada prestane opterećenje na senzor, materijal se brzo obnavlja što uzrokuje smanjenje izlaznog napona. Omjer varijacije struje za vertikalne (VS) i horizontalne uzorke (HS) pod utjecajem tlačnog opterećenja prikazan je na slici 28 c) prema formuli: $\Delta I/I_0 = (I_p - I_0)/I_0$

I_p - el. struja pod određenim tlačnim opterećenjem

I_0 - el. struja bez tlačnog opterećenja

Krivulja HS pokazuje izvrsnu linearnost ($R^2 = 99\%$) u području tlaka do 100 kPa, dok je prvo linearno područje (tj. linearno područje pri niskom tlaku) kod VS do 10 kPa ($R^2 = 96\%$). Izvrsna linearnost HS može uvelike pojednostaviti zadatke obrade signala u aplikacijama koje uključuju veliki dinamički raspon tlaka. Osjetljivost na tlak definirana je kao: $S = (\Delta I/I_0)/\Delta P$

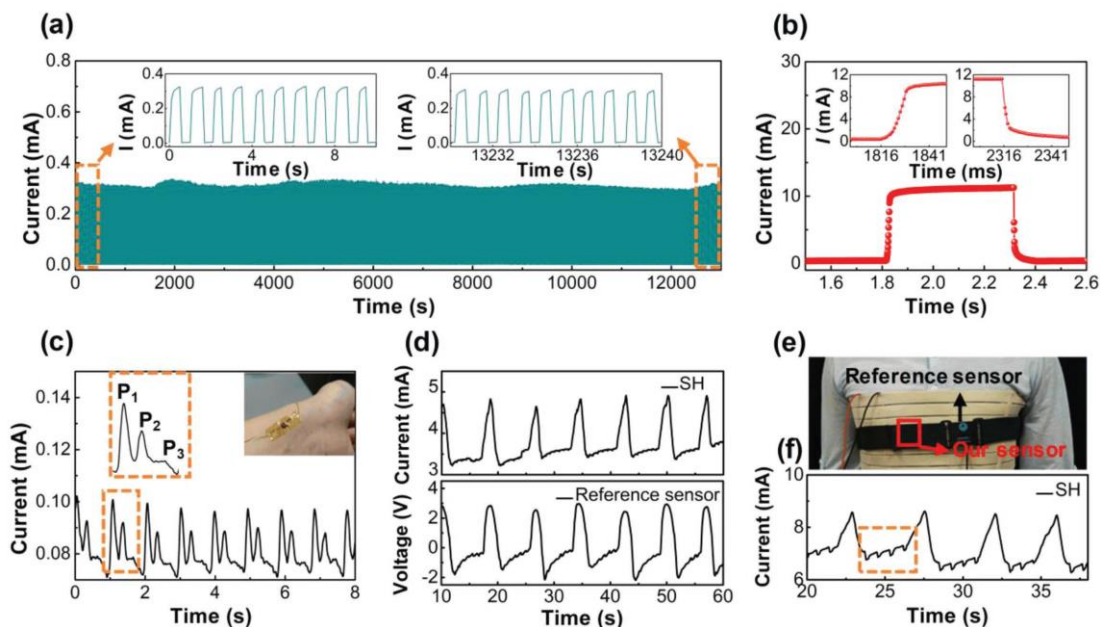
ΔP - promjena tlaka.

Ako je prije tlačnog opterećenja kontakt između elektroda i aktivnog sloja loš (tj. kada se ne koristi vodljivi epoksid), električni otpor je velik pa je stoga struja u tom slučaju (I_0) niska. Porastom tlačnog opterećenja, dolazi do značajnog smanjenja električnog otpora između elektroda i aktivnog sloja senzora što uzrokuje povećanje izlazne struje ΔI koja je značajno veća od struje u slučaju bez tlačnog opterećenja (I_0). Oba ponašanja su korisna za postizanje visoke osjetljivosti senzora tlaka. U slučaju VS kontaktne točke između kompozita i zlatnih elektroda su velike u početnom stadiju, a daljnje opterećenje tlakom može rezultirati samo puno manjim povećanjem el. struje. Linearni raspon tlačnih senzora također je povezan s mikrostrukturom površine. Izbočeni oblici površine HS dopuštaju takvom senzoru veliki prostor za deformacije prije nego se spljošti. Iz tog razloga senzor s HS ima mogućnost kontinuirane detekcije u širokom području tlaka. S druge strane površina VS sadrži mala ispupčenja, pa suprotno prethodno opisanom djelovanju, ovakav senzor ima puno manji raspon detekcije tlaka.

Osim visoke osjetljivosti i širokog linearnog raspona, HS pokazuje malu histerezu (8,2 %), što je prikazano na slici 28 e). Mala histereza ukazuje da se kompozit i njegov odnos s metalnim elektrodama mogu oporaviti brzo nakon deformacije. To je potvrđeno malom histerezom krivulje naprezanja i deformacije, što je vidljivo na slici 28 f). Slika 28 i) prikazuje usporedbu performansi ovog senzora s ostalim piezootporničkim senzorima tlaka visokih performansi pronađenih u literaturi.

U mnogim kompozitnim materijalima visoka osjetljivost dobivena je ugrožavajući linearno područje ili je postignuto široko linearno područje, a pri to

ugrožena visoka osjetljivost senzora. Senzori s HS, kako njihov autor navodi, omogućuju istovremeno postizanje visoke osjetljivosti ($10,74 \text{ kPa}^{-1}$) i široko linearno područje (100 kPa). Test trajnosti senzora s HS prikazan na slici 29 a), pokazuje vrlo dobru trajnost s obzirom na tlačno opterećenje i rasterećenje do 13.000 ciklusa.



Slika 29. Analiza svojstava i aplikacije senzora od karboniziranog drva i PDMS ispune
Izvor: Yan i dr., 2018

Vrijeme odgovora prikazano na slici 29 b) iznosi približno 20 ms za proces opterećenja i rasterećenja, što je dovoljno brzo za većinu robotskih i medicinskih aplikacija. Kako bi ispitali primjenu senzora u području medicine, autori su ispitali senzore u dva fiziološka mjerenja. U prvom slučaju senzor je pričvršćen na zapešće ispitanika kako bi mu se izmjerio puls (slika 29 c), a drugo ispitivanje je provedeno tako što je senzor postavljen u zavoj na grudima ispitanika kako bi se ispitalo njegovo disanje (slika 29 e). Dobiveni podaci podudaraju se s podacima dobivenim primjenom standardnog uređaja za takvo ispitivanje. Procijenjena je varijacija tlaka tijekom mjerenja od oko 15 kPa, što ukazuje na širok radni raspon ovog senzora.

4.5. SENZOR OD KARBONIZIRANOG LIGNINA IZ KUKURUZA I POLIDIMETILSIOKSANA

Naslov: Lignin-based highly sensitive flexible pressure sensor for wearable electronics

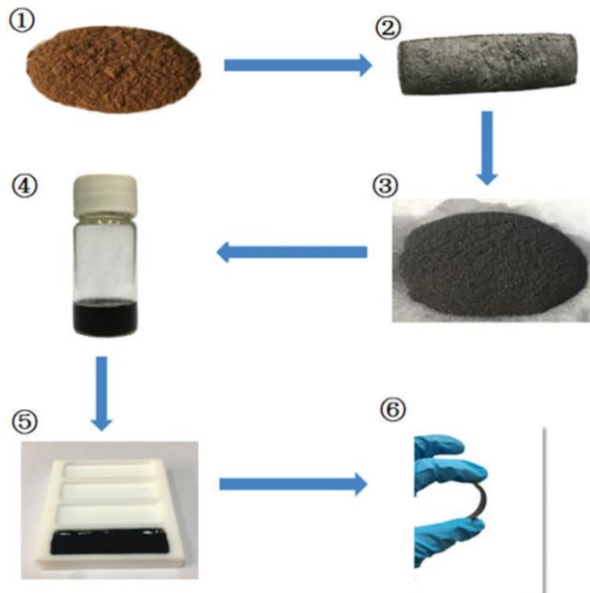
Autori: Bingxin Wang, Ting Shi, Yanru Zhang, Changzhou Chen, Qiang Li and Yongming Fan (2018)

Prema autorima ovog rada lignin je najzastupljenija aromatična tvar na Zemlji. Kao takav, lignin je jeftin, obnovljiv, ekološki prihvatljiv i dostupan diljem svijeta. Vođeni tom činjenicom u svom radu navedeni autori predstavili su jednostavan i jeftin pristup za pripremu senzora na bazi fleksibilnog kompozita s karboniziranim ligninom (CL, carbonized lignin) kao vodljivom komponentom i polidimetilsiloksanom (PDMS, polydimethylsiloxane) kao polimernom matricom.

Senzor funkcionira na principu piezootporničkog efekta te ga odlikuje stabilan i brz odgovor na opterećenje i rasterećenje, visoka osjetljivost, širok radni raspon tlaka i izvrsna trajnost. Autori pretpostavljaju da će ovaj senzor pronaći primjenu u nosivoj elektronici koja je sve popularnija u primjeni kao sredstvo za praćenje ljudskog zdravlja i sportskih rezultata ili pak robotičkoj koži i drugim srodnim područjima.

4.5.1. Materijali i način izrade

Proces pripreme prototipa ovog senzora prikazan je na slici 30.



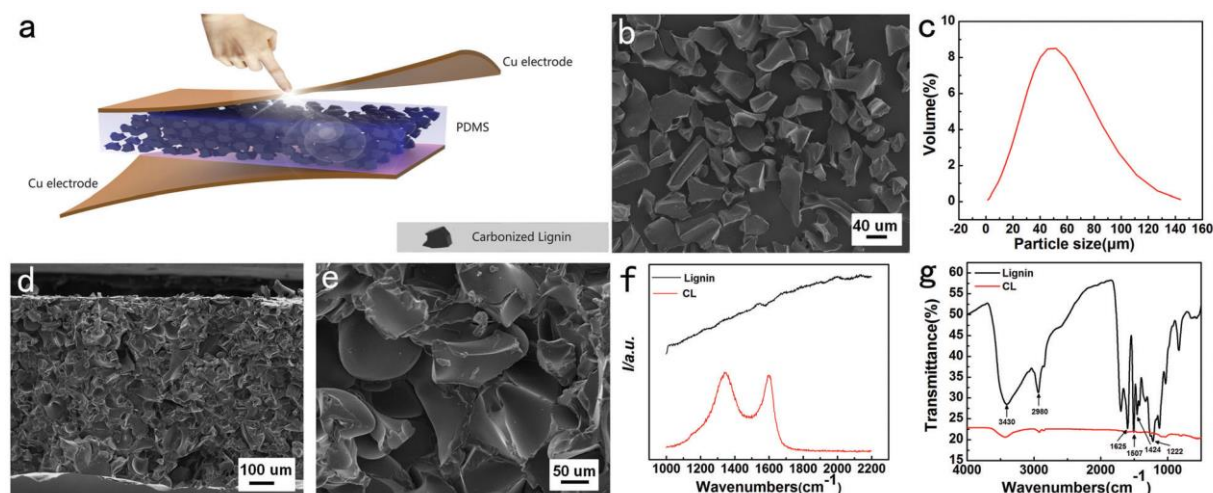
Slika 30. Shematski prikaz pripreme senzora od karboniziranog lignina i PDMS ispune

1 – prah lignina, 2 – karbonizirani lignin (CL), 3 – karbonizirani lignin u prahu, 4 – mješavina karboniziranog lignina i PDMS, 5 – vakumsko lijevanje, 6 – kompozit karboniziranog lignina i PDMS

Izvor: Bingxin i dr., 2018

Ligninski prah dobiven je od klipa kukuruza. Karboniziran je upotrebom cijevne peći na 900 °C tijekom dva sata u atmosferi N₂. Zatim je karbonizirani lignin zdrobljen

i prosijan, a prosijani prah je korišten kao vodljiva komponenta u izradi senzora. Senzorski film proizveden je jednostavnim postupkom vakuumske lijevanja. Prvo je pripremljen PDMS miješanjem 1,0 g osnovnog sredstva i 0,1 g sredstva za stvrdnjavanje te se potom smjesa razrijedi s 3 ml toluena. 0,5 g karboniziranog lignina dodano je u smjesu i dobro promiješano 10 minuta dok se ne dobije homogena smjesa. Takva smjesa izlivena je u PTFE kalupe i stavljena u vakuumsku komoru za uklanjanje mjehurića te na sobnu temperaturu (28 °C) kroz dva sata. Na kraju su uzorci tijekom tri sata očvrtnuli na temperaturi od 80 °C kako bi se formirali CL/PDMS kompoziti.



Slika 31. Prikaz strukture i osjetilnih svojstava kompozita od karboniziranog lignina i PDMS

Izvor: Bingxin i dr., 2018

Slika 31 a) prikazuje shematsku strukturu prototipa fleksibilnog senzora tlaka. Srednji sloj senzora sastoji se od CL/PDMS kompozita, a s gornje i donje strane nalaze se bakrene elektrode. Na slici 31 b) prikazana je mikroskopska slika karboniziranih čestica lignina, dok je na slici 31 c) vidljiva distribucija veličine karboniziranih čestica. Kao što je prikazano na slikama, čestice lignina imaju nepravilne oblike segmenata veličine od 20 nm do 80 μm. Slike 31 d) i e) prikazuju dobro raspoređenu vodljivu CL komponentu u nevodljivoj komponenti od PDMS. Ramanova spektroskopija CL-a prikazana je slici 31 f). Vodljivost karboniziranog lignina u tom istraživanju je 28,01 S m⁻¹. Vodljivost CL/PDMS kompozita izrađenog od istog lignina iznosi 1,72 S m⁻¹ s udjelom od 33,3 % u ukupnom sadržaju kompozita. Rezultati elementarne analize sa slike 32, prikazuju da se sadržaj ugljika povećao u karboniziranom ligninu, a sadržaj kisika i vodika se drastično smanjuju nakon karbonizacije.

Sample	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	S [%]
Lignin	61.94	4.490	32.27	0.91	0.390
CL	92.68	1.271	4.937	0.76	0.352
Changes %	49.63	-71.69	-84.70	-16.48	-9.74

Slika 32. Tablični prikaz elementarne analize lignina i karboniziranog lignina

Izvor: Bingxin i dr., 2018

Visoka vodljivost CL, sugerira da minimalno postojanje vodika i kisika ne pogoršavaju njegovu vodljivost. Sadržaj vodljivih komponenti implementiran je u kompozitne materijali isključivo radi njihova poboljšanja osjetljivosti. Autori su ispitivanjem dokazali da se u rasponu od 35 % do 50 % masenog udjela CL u kompozitu povećava vodljivost el. struje, ali s daljnjim povećanjem udjela CL dolazi do slabijeg porasta vodljivosti. Viši sadržaj CL u kompozitnom materijalu (iznad 50%) rezultirao je lošom čvrstoćom kompozita. Iz tog razloga odlučili su izraditi kompozitni materijal za prototip senzora tlaka s 33,3 % sadržaja CL.

4.5.2. Rezultati i zaključci istraživanja

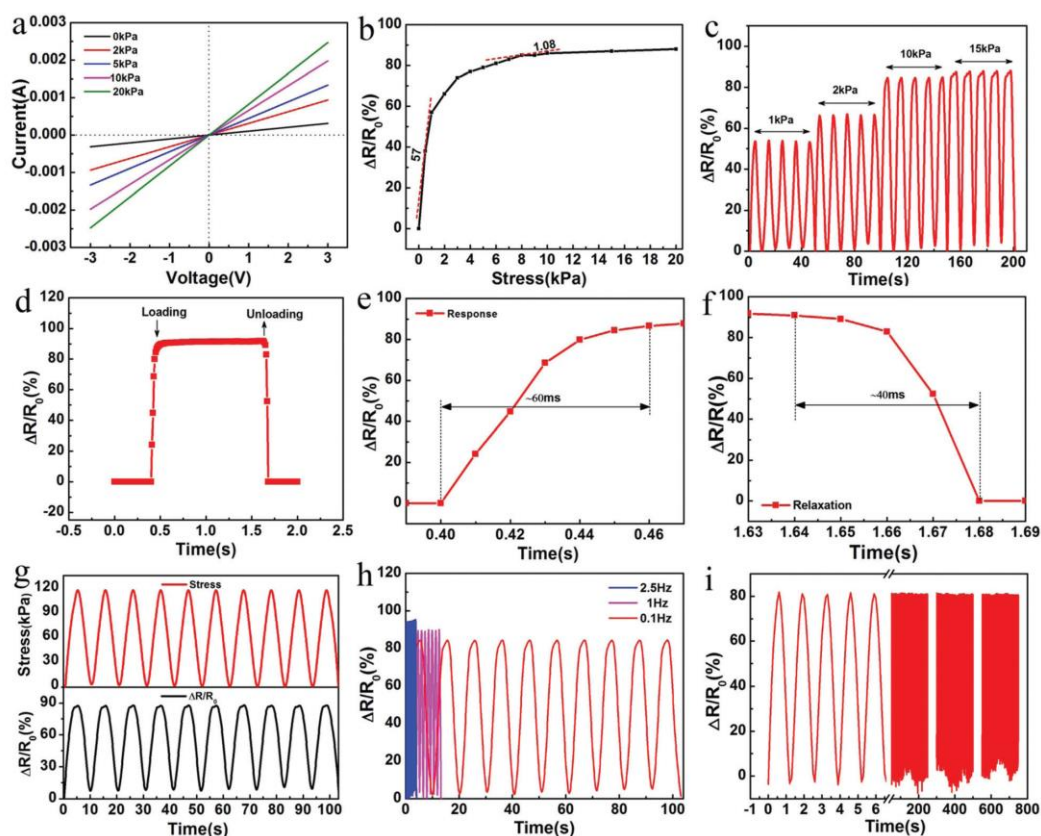
Slika 33 a) prikazuje odnos napona i struje CL/PDMS kompozita pod tlačnim opterećenjem od 0 do 20 kPa. Nagib krivulje povećava se u skladu s porastom tlaka, što podrazumijeva smanjenje otpora pod utjecajem tlačnog opterećenja. Daljnjim istraživanjem autori su ustanovili da je gornja osjetljiva granica detekcije primjenjenog tlačnog opterećenja približno jednaka 130 kPa.

Promjena otpora uzrokovana tlačnim opterećenjem predstavlja osjetljivost CL/PDMS senzora i prikazana je na slici 33 b) gdje se otpor smanjuje povećanjem tlačnog opterećenja (od 0 do 20 kPa). Područje najveće osjetljivosti je od 0 do 3 kPa s osjetljivošću do 57 kPa^{-1} uz primjenjeno tlačno opterećenje od 0,5 kPa. Autori navode kako je ova vrijednost znatno viša nego kod drugih objavljenih radova kao što su npr. senzor od karbonizirane celuloze i PDMS ili senzor od karbonskih nanocijevi i PDMS. Smatraju da je uzrok toga poseban površinski profil CL čestica koji podrazumijeva ravne površine te oštre rubove i vrhove. Takav profil olakšava neposredne *on* i *off* veze između vodljivih čestica u kompozitu pod utjecajem tlačnog opterećenja odnosno uslijed deformacije.

S druge strane, kod kompozita izrađenih od vlaknastih vodljivih komponenti, veze između parova povezanih vodljivih vlakana mogu ostati iste jer je moguće da se pomaknu samo duž površine vlakana bez odvajanja ili promjena prostora između njih. Drugim riječima, kompoziti s CL komponentama su električki osjetljiviji od onih s vlaknastim komponentama kao što su npr. karbonizirana celuloza ili ugljikove nanocijevi.

Osjetljivost kompozita CL/PDMS uspoređena je i s grafit/PDMS kompozitom koji ima osjetljivost od $64,3 \text{ kPa}^{-1}$. Unatoč tome, prednosti korištenja CL kao vodljive komponente jesu niska cijena, obnovljivost i jednostavna priprema kompozita. Kao

elastomer, PDMS komponenta senzora se pod utjecajem tlačnog opterećenja vrlo brzo deformira te se udaljenost između čestica CL smanjuje što rezultira brzim smanjenjem otpora i povećanjem osjetljivosti. Međutim, s daljnjim povećanjem kompresije, PDMS komponenta će se oduprijeti deformaciji i smanjenje udaljenosti između čestica CL biti će ograničeno. Svojstva električne vodljivosti kompozita mogu se vidjeti na slici 33 b).

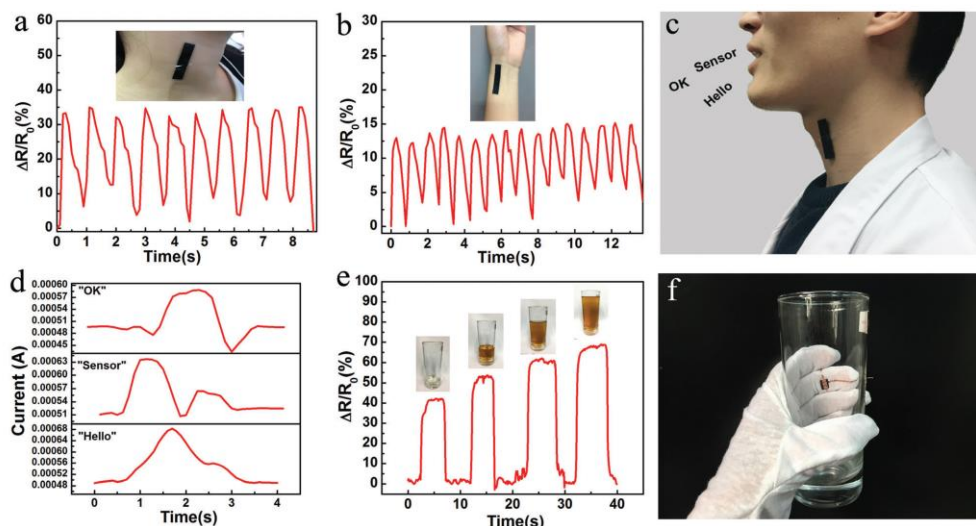


Slika 33. Rezultati ispitivanja svojstava CL/PDMS senzora

Izvor: Bingxin i dr., 2018

Otpuštanjem tlačnog opterećenja primijenjenog na CL/PDMS kompozit, CL čestice u matrici će se vratiti na svoje početne položaje i tako će se vratiti otpornost kompozita što je vidljivo na slici 33 d), koja prikazuje i ponašanje senzora s obzirom na kontinuirano opterećenje i rasterećenje od 120 kPa^{-1} pri brzini od 10 mm s^{-1} .

Brzina odgovora senzora na tlačno opterećenje i rasterećenje prikazana je na slikama 33 e) i f). Prema tim podacima ovaj kompozit pokazuje vrlo brz odgovor od otprilike 60 ms na tlačno opterećenje i 40 ms na rasterećenje. Odgovor ovog senzora na kontinuirano tlačno opterećenje i rasterećenje pokazao se kao sinkroniziran shodno promjenama tlačnog opterećenja što je prikazano na slici 33 g). Prema tome se može zaključiti da CL/PDMS senzor ima trenutačni odgovor na primijenjeni pritisak. Na slici 33 c) može se primijetiti da je intenzitet odgovora senzora u dobroj korelaciji s primjenjenim tlačnim opterećenjima. Ovakvo ponovljivo ponašanje vrlo je važno svojstvo senzora. Rezultati ponovljenih eksperimenata vidljivi na slici 33 i) pokazuju da je intenzitet ovih senzora dobro održan i nakon 100.000 ciklusa.



Slika 34. Svojstva CL/PDMS senzora kao nosivog uređaja

Izvor: Bingxin i dr. (2018)

Autori su senzor na bazi CL/PDMS ispitili u funkciji nosivog uređaja kako bi dobili informacije o brzini i snazi pulsa ispitanika. Kao što je vidljivo na slikama 34 a) i b), senzor u obliku trake postavljen je na ispitanikovu arteriju vrata i zapešća. Relativna promjena otpora mjerena je s obzirom na promjenu pulsa. Osim pulsa, autori su ispitili rad senzora s obzirom na govor, odnosno rad mišića vrata (slika 34 c), a rezultati su prikazani na slici 34 d). Uočena je razlika u promjeni otpora s obzirom na izgovorene tri različite riječi (ok, sensor i hello). Prema ovim rezultatima, autori smatraju da senzor ima veliki potencijal za primjenu u treningu rehabilitacije govora. Ispitan je i rad senzora kao elektronička koža kada je senzor pričvršćen ljepljivom trakom na prst rukavice (slika 34 f) s rezultatima prikazanim na slici 34 e), koji ukazuju na očitu razliku promjene otpora s obzirom na različitu količinu tekućine u čaši. Povećanjem tekućine u čaši, povećao se i protok struje do čega je došlo uslijed smanjenja otpora.

Prema provedenim ispitivanjima, autori zaključuju da njihov senzor ima veliki potencijal za primjenu u praćenju ljudskog zdravlja ili za rehabilitaciju govora. Također, smatraju ovaj senzor potencijalnim sredstvom za primjenu kao pametna (robotička) koža koja bi na subjektu služila za obavljanje funkcije dodira i opažanje vanjskog kontakta.

4.6. SENZOR OD BIOUGLJENA RIŽINE LJUSKE I PDMS-a

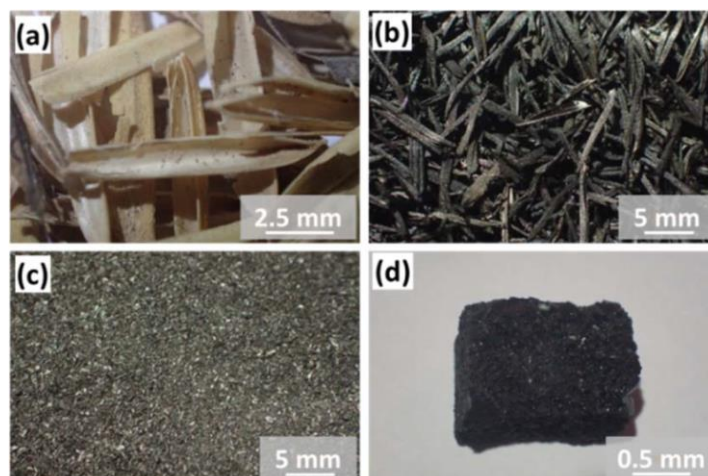
Naslov: Biochar: A "Green" Carbon Source for Pressure Sensors

Autori: Tuah Mohammad Haffiz, Mohd Yassin Ahmad Izzuddin, Daruis Affidah, Ahmad Amirul, Syamaizar Ahmad, Mohammad Nurul Islam, Abu Samah Zuruzi (2017)

U ovom radu istražen je biougljen dobiven pirolizom rižine ljuske u svrhu izrade vodljive komponente senzora tlaka. Autori navode da globalna proizvodnja riže raste kako bi išla u korak s rastućom globalnom populacijom. Rižina ljuska je nusprodukt u proizvodnji riže koji se dobije ljuštenjem zrna. Upravo rižinu ljusku, navode kao jeftino i održivo rješenje za izradu vodljive komponente senzora tlaka. Takva vodljiva komponenta u kombinaciji s polidimetilsiloksanom (PDMS, polydimethylsiloxane) čini aktivni dio ovog senzora.

4.6.1. Materijali i način izrade

Rižine ljuske dobivene ljuštenjem (slika 35 a), hermetički su bile zatvorene u spremniku do procesa pirolize. Proces se provodi u trajanju od 75 minuta u inertnom okruženju između 400 °C i 500 °C. U ovom procesu rižina ljuska prolazi kroz termodemijsku reakciju i tako nastaje biougljen (slika 35 b). Mljeveni biougljen rižine ljuske (slika 35 c) pažljivo je pomiješan s PDMS smolom kako bi se spriječilo stvaranje zračnih mjehurića. Prema preporuci proizvođača PDMS smole, u mješavinu biougljena i PDMS dodano je sredstvo za umrežavanje u omjeru 1:10. Kompozitni materijal oblikovan je lijevanjem u kalupe od smeđeg šećera. Smjesa je izlivena u šećerne kalupe i preko noći ostavljena u vakuumu na sobnoj temperaturi. Šećerni kalup je zatim otopljen stavljanjem u kipuću vodu 15 do 20 minuta te su dobiveni kompoziti na bazi biougljena i PDMS (slika 35 d).

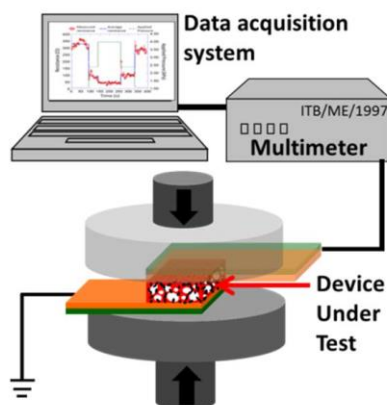


Slika 35. Prikaz procesa od sirove rižine ljuske do kompozita biougljena/PDMS

Izvor: Tuah i dr., 2017

Proizvedeni kompoziti biougljena/PDMS pokazali su električni otpor od $\approx 0,6$ M Ω . Promjeri pora kompozita su u rasponu od 100 μm do 1000 μm . Na slici 36

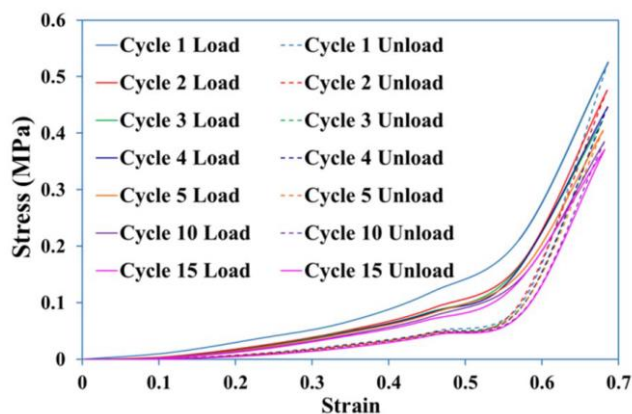
prikazana je shema uređaja za procjenu svojstava senzora tlaka na bazi kompozita od biougljena i PDMS-a. Ispitni stroj ima opterećenje od 5 kN. Stopa kompresije varirala je između 1mm/min do 150 mm/min. Sustav za prikupljanje podataka zabilježio je promjenu otpora tijekom kompresija. Sva ispitivanja su provedena na sobnoj temperaturi i uvjetima relativne vlažnosti okoline.



Slika 36. Shematski prikaz sustava za procjenu svojstava senzora tlaka na bazi biougljena i PDMS
Izvor: Tuah i dr., 2017

4.6.2. Rezultati i zaključci istraživanja

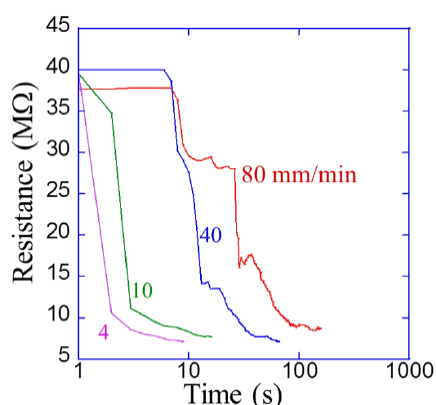
Kompoziti od biougljena riže i PDMS-a pokazuju krivulje tipične za tlačno naprezanje elastomernih materijala (slika 37). Histereza je opažena u svim krivuljama tijekom ciklusa opterećenja i rasterećenja. Općenito krivulje opterećenja i rasterećenja pokazuju malu disperziju kroz 15 ciklusa, osim krivulje prvog ciklusa. Najveća disperzija između ciklusa, uočena je kod najvećeg naprezanja.



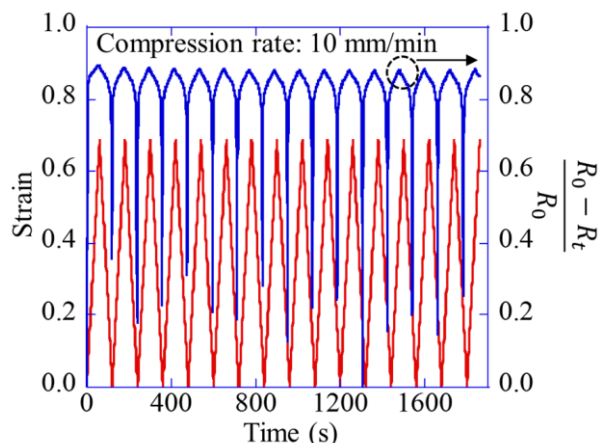
Slika 37. Prikaz krivulja opterećenja i rasterećenja kompozita biougljena riže i PDMS-a
Izvor: Tuah i dr., 2017

Odaziv je elastičan pri malim naporima. S blagim povećanjem opterećenja, povećava se i deformacija. Kod velikog opterećenja, drastično se povećava i deformacija.

Ovaj senzor funkcionira na principu piezootporničkog efekta. Električni otpor se smanjuje kao odgovor na primjenjeni pritisak (slika 38). Komprimiranjem kompozita, čestice se izvijaju i zgušnjavaju što rezultira stvaranjem provodnih puteva u česticama ugljika za prijenos naboja. Odnos primjenjenog tlačnog opterećenja i otpora senzora proučavan je pod opterećenjem s brzinama od 1 mm/min do 150 mm/min. Najniži zabilježeni otpor je $\approx 7 \text{ M}\Omega$. Otpornost kompozita biougljena/PDMS-a bez opterećenja (R_0) treba uzeti u obzir pri analizi električnog odaziva. Ovaj parametar varira između uzoraka s istom količinom biougljena, čak varira i na različitim izmjerama istog uzorka s odstupanjem $\pm 5 \%$.



Slika 38. Prikaz promjene električnog otpora s obzirom na različite stupnjeve kompresije
Izvor: Tuah i dr., 2017



Slika 39. Odziv biougljen/PDMS senzora na kompresiju pri brzini od 10 mm/min
Izvor: Tuah i dr., 2017

Senzor na bazi biougljena/PDMS mogao je pratiti kompresiju, odnosno tlačno naprezanje pri više različitih brzina, između 1 do 150 mm/min. Odziv uređaja na brzinu kompresije od 10 mm/min prikazan je na slici 39. Povećanjem brzine kompresije učinak uređaja opada.

4.7. SENZOR OD CELULOZNIH NANOVLAKANA I LIGNINA

Naslov: Wood-Derived Lightweight and Elastic Carbon Aerogel for Pressure Sensing and Energy Storage

Autori: Zehong Chen, Hao Zhuo, Yijie Hu, Haihong Lai, Linxiang Liu, Linxin Zhong, and Xinwen Peng (2020)

Drvo je najobilniji obnovljivi resurs i nudi održivo rješenje za izradu lakih karboniziranih materijala. U ovom radu autori su prikazali strategiju za proizvodnju aerogela od celulozних nanovlakana (CNF, cellulose nanofiber) i lignina. Aerogel je porozni materijal male gustoće koji sadrži više od 90 % zraka. Aerogel opisan u ovom radu pokazuje izvrsna mehanička svojstva, visoku kompresibilnost, otpornost na zamor materijala te odličnu osjetljivost u širokom rasponu radnog tlaka. Osmišljen je tako da se fleksibilna CNF povežu u trodimenzionalnu mrežu, dok lignin dobiven alkalnim procesom kuhanja celuloze, tj. drva (AL, alkali lignin) s visokom toplinskom stabilnošću smanjuje toplinsku deformaciju trodimenzionalne mreže stvarajući vrlo stabilnu strukturu.

4.7.1. Materijali i način izrade

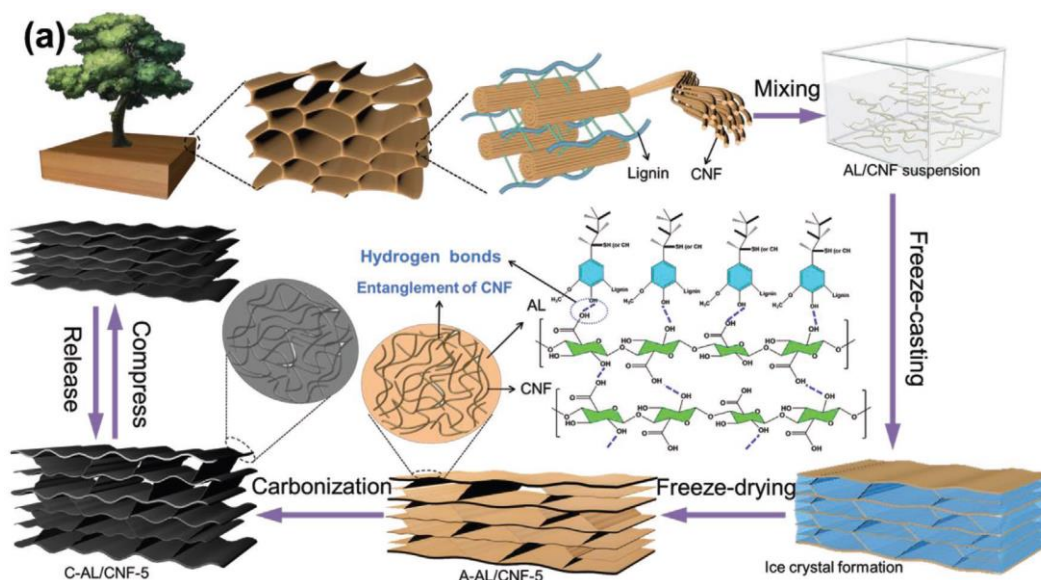
Kao jedan od najobilnijih resursa biomase, drvo pokazuje hijerarhijsku strukturu traheida i sastoji se od celulozних vlakana, lignina i hemiceluloze. Zahvaljujući kompaktnoj strukturi, prirodno drvo je kruto, a sustav traheida se teško narušava. Prema tome, osmišljavanje kompresibilnih i elastičnih vodljivih karbonskih aerogelova iz originalnih traheida u drvu vrlo je izazovno. Autori su opisali metodu “odozgo prema dolje” za izravnu pretvorbu prirodnog drva u stlačivu i elastičnu karbonsku spužvu uklanjanjem lignina i hemiceluloze. Struktura i mehanička svojstva drvene karbonske spužve dobivene metodom “odozgo prema dolje” uvelike ovisi o vrsti i strukturi drva. Naprimjer, od drva balze niske gustoće, može se dobiti elastična karbonska spužva s tankom staničnom stijenkom, dok je ugljik dobiven od lipovine krhak i nestlačiv. Zbog toga, struktura i mehanička svojstva karbonske spužve dobivene metodom “odozgo prema dolje” uvelike ovisi o vrsti i strukturi drva, što ograničava primjenu ove metode.

S druge strane, metoda “odozdo prema gore” je odličan pristup izradi funkcionalnih materijala. Ova metoda može lako prilagoditi arhitekturu i komponente za projektiranje porozne strukture te optimizirati svojstva funkcionalnih materijala. Stoga se očekuje da će metoda “odozdo prema gore” pružiti učinkovit način za izradu laganog i elastičnog karbonskog materijala od drva.

Autori su u ovom radu predložili laku i održivu metodu “odozdo prema gore” za izradu laganog karbonskog aerogela dobivenog od drva s uređenom strukturom traheida, izvrsne mehaničke stlačivosti (kompresibilnosti) i elastičnosti. Uređena struktura traheida daje ugljičnom aerogelu od drva visoku kompresivnost i elastičnost, kao i izvrsnu otpornost na zamor materijala. Ugljični aerogel u ulozi senzora, odlikuje visoka linearna osjetljivost za širok raspon radnog tlaka te precizno otkrivanje biosignala. Osim toga, može se koristiti kao samostojeća elektroda za fleksibilne

superkondenzatore s visokim elektrokemijskim performansama i izvanrednom mehaničkom fleksibilnosti.

Sinteza i karbonizacija ugljikovog aerogela C-AL/CNF-5 dobivenog iz drva ilustrirana je na slici 40. Osnovni procesi podrazumijevaju miješanje AL i CNF u vodi, usmjereno zamrzavanje, vakuumsko sušenje zamrzavanjem i karbonizaciju.

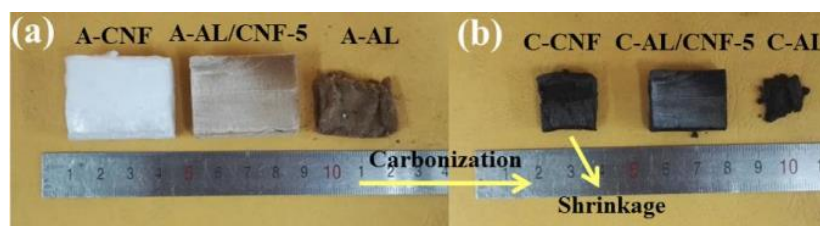


Slika 40. Sinteza ugljikovog aerogela C-AL/CNF-5 dobivenog iz drva

Izvor: Chen i dr., 2020

CNF prosječne širine 50 nm i duljine nekoliko mikrometara dobivena su iz drva četinjača TEMPO oksidacijom. TEMPO oksidacija podrazumijeva selektivnu oksidaciju kataliziranu 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksid radikalom, poznatim kao TEMPO radikal. Homogenizacijom pod visokim pritiskom CNF mogu se lako međusobno zapetljati da tvore fibroznu mrežu. AL je odabran kao dodatak jer ima povoljnu krutost zbog svojih umreženih benzenskih skupina, visoke toplinske stabilnosti i topljivosti u vodi. Tijekom procesa usmjerenog zamrzavanja kristali leda usmjereno rastu kako bi istisnuli visoko isprepletene CNF te nakon sušenja smrzavanjem formirali aerogel nazvan A-CNF. S druge strane, čisti AL teško tvori integrirani aerogel koji se naziva A-AL.

Aerogelovi dobiveni procesom usmjerenog zamrzavanja i sušenja se nakon tog pretvaraju u ugljikove aerogelove karbonizacijom odnosno zagrijavanjem u inertnom plinu. Na slici 41 prikazani su uzorci aerogelova prije i poslije karbonizacije.



Slika 41. Uzorci aerogelova prije i poslije karbonizacije

Izvor: Chen i dr., 2020

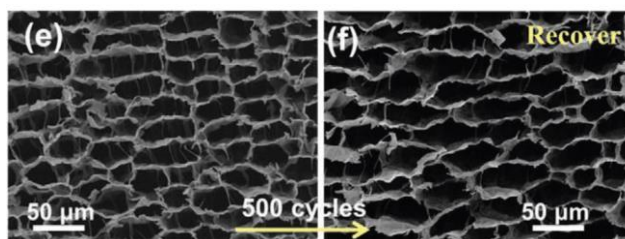
Slika 42 prikazuje sadržaj elemenata u aerogelovima prije i poslije karbonizacije. Rezultati ukazuju da ugljični aerogelovi imaju visok udio ugljika (69,71 % do 79,20 %).

Samples	Elemental analysis (weight %)				
	C	H	N	S	O
A-AL	62.91	5.33	0.90	0.39	30.47
A-CNF	39.77	6.26	0.06	0.15	53.81
A-AL/CNF	46.34	6.14	0.29	0.21	47.02
C-AL	79.20	2.31	1.18	1.12	16.19
C-CNF	69.71	2.48	0.42	0.24	27.15
C-AL/CNF-5	77.06	1.96	1.20	0.46	19.32

Slika 42. Tablični prikaz sadržaja elemenata u aerogelovima prije i poslije karbonizacije
Izvor: Noori i dr., 2020

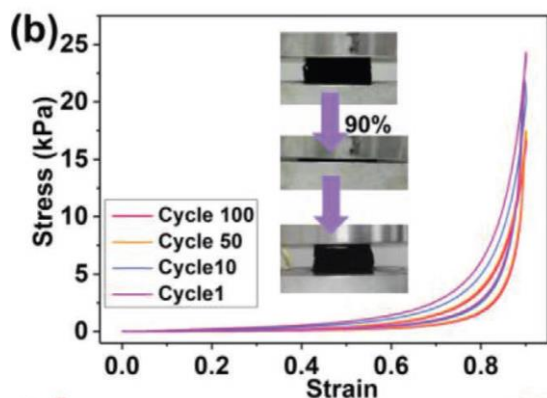
4.7.2. Rezultati i zaključci istraživanja

Prema provedenim analizama, C-CNF može izdržati 500 ciklusa pri 50 % tlačnog naprezanja i zadržati visinu od 90,6 %. C-AL/CNF-5 nakon kompresije od 500 ciklusa (u smjeru okomitom na lamele) ne pokazuje značajna strukturna oštećenja sa zadržavanjem visine od 98.7 % potvrđujući vrhunsku elastičnost. Rezultati pokazuju da struktura nalik traheidnoj može učinkovito prenijeti tlačno naprezanje i tako dovodi do izvrsne kompresibilnosti i elastičnosti. Kao što je prikazano na slikama 43 e) i f), C-AL/CNF-5 ne pokazuje značajna strukturna oštećenja nakon 500 ciklusa, potvrđujući vrhunsku elastičnost.

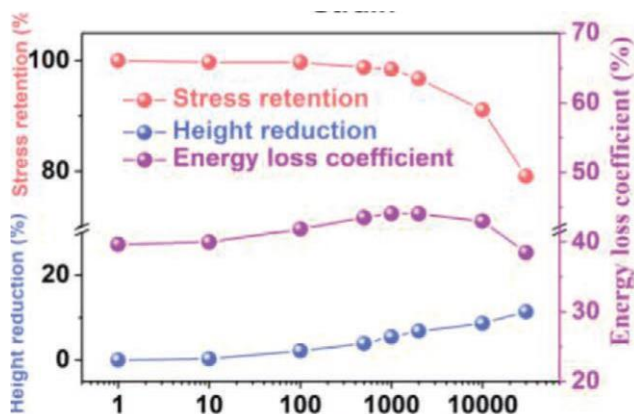


Slika 43. C-AL/CNF-5 struktura prije i poslije 500 ciklusa opterećenja
Izvor: Noori i dr., 2020

Osim izvrsne kompresivnosti, C-AL/CNF-5 pokazuje dobru savitljivost i može biti savijen pod velikim kutom do 180°. C-AL/CNF-5 može biti podvrgnut visokoj deformaciji od 90 % s maksimalnim opterećenjem od 24 kPa pri čemu krivulja deformacije ostaje slična nakon 100 ciklusa sa zadržavanjem visine od 91,2 % (slika 44).



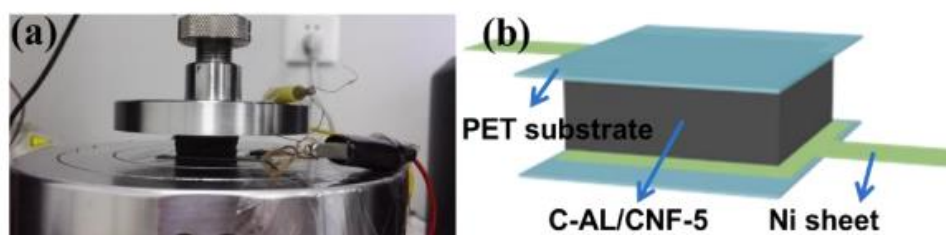
Slika 44. Deformacija pri opterećenju od 90 % kroz 100 ciklusa
Izvor: Noori i dr., 2020



Slika 45. Zadržavanje deformacije smanjenje visine i koeficijent gubitka energije pri 50% napreznja za 30.000 ciklusa (C-AL/CNF-5)
Izvor: Noori i dr., 2020

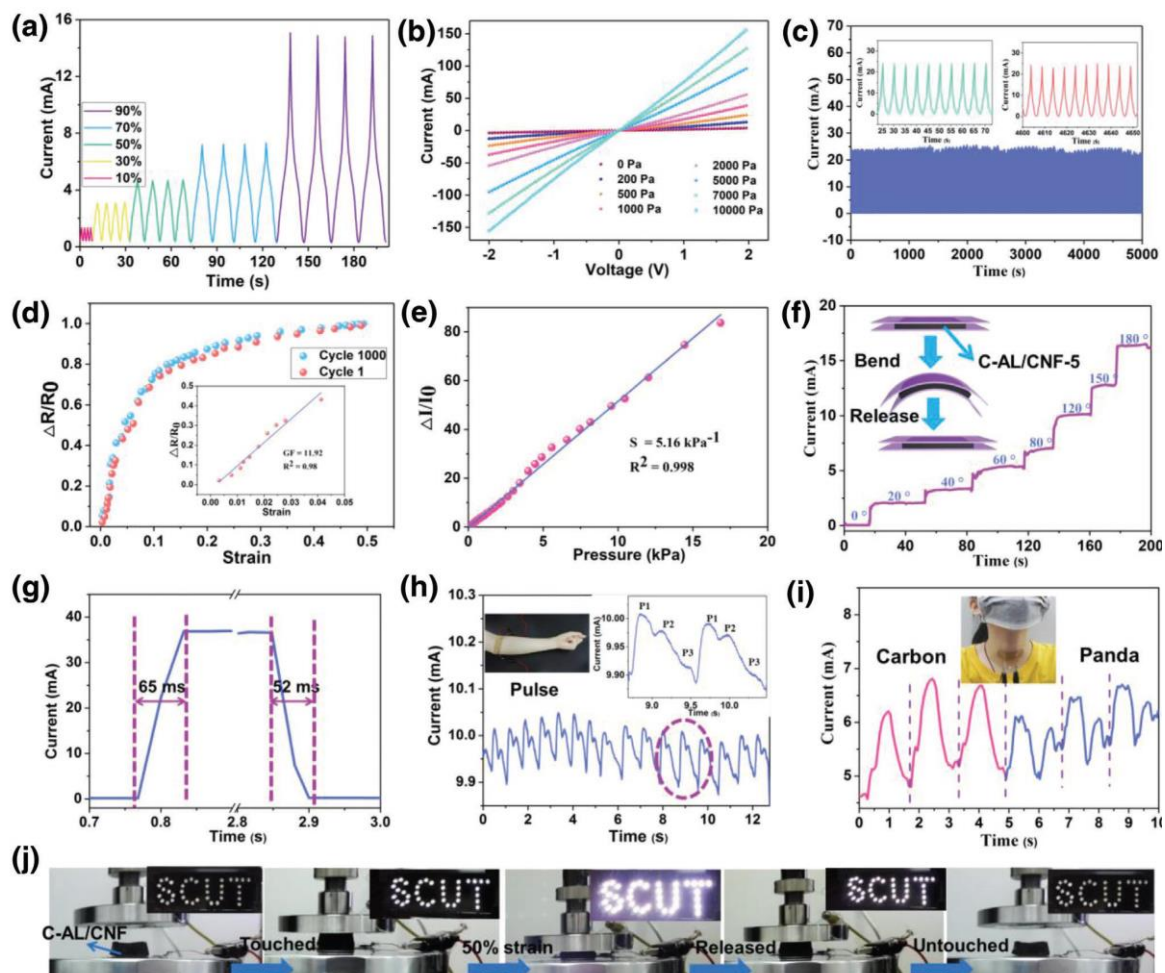
Čak i kod 95 % napreznja, C-AL/CNF-5 može vratiti svoj izvorni oblik i zadržati 90,1 % visine nakon 50 ciklusa. C-AL/CNF-5 također otkriva izvrsnu otpornost na zamor s visokim zadržavanjem napreznja na 91,1 % nakon 10.000 ciklusa na 50 %. Na slici 45. prikazano je da C-AL/CNF-5 može čak i dugotrajno izdržati kompresiju za 30.000 ciklusa, s visokim zadržavanjem napreznja od 79,1% i smanjenje visine od samo 11,4 %.

Mehanička robusnot, veliki kompresijski prostor između karboniziranih slojeva i izvrsna otpornost na zamor čine C-AL/CNF-5 ozbiljnim kandidatom za piezootpornički senzor. Kako bi istražili njegova piezootpornička svojstva, autori su C-AL/CNF-5 postavili između dva komada polietilen tereftalata na koji su zalijepljene dvije ploče od nikla (slika 46).



Slika 46. Fotografija senzora (a) i shematski prikaz senzora (b)
Izvor: Noori i dr., 2020

Na slici 47 a) prikazana je vodljivost el. struje u stvarnom vremenu pod različitim tlačnim napreznjima. Kao što je očekivano, struja raste s porastom tlaka i brzo se smanjuje pri otpuštanju što ukazuje da je vodljivost el. struje osjetljiva na tlačno napreznje.

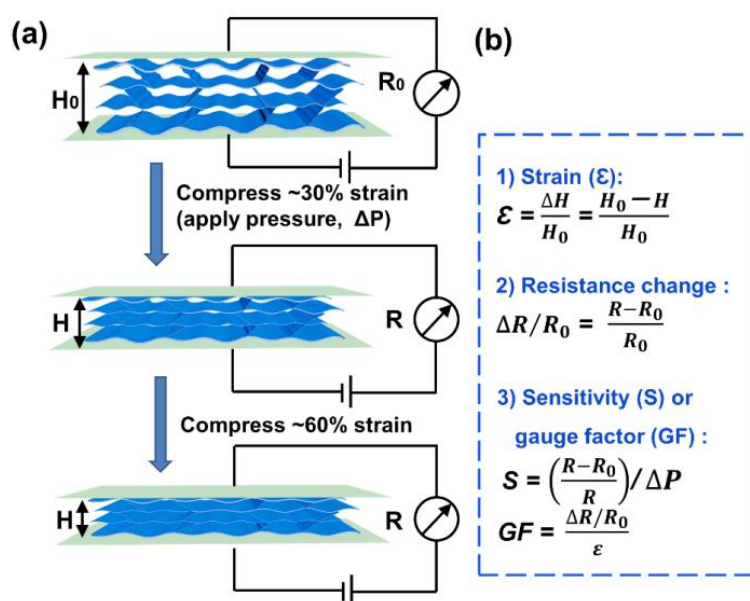


Slika 47. Rezultati osjetljivih ispitivanja C-AL/CNF-5

Izvor: Noori i dr., 2020

Na slici 47 b) prikazan je utjecaj različitih pritisaka na vodljivost struje. Vodljivost el. struje kontinuirano raste s povećanjem pritiska, što ukazuje na potencijal ovog karboniziranog aerogela za primjenu u detekciji pritiska. Linearne krivulje na slici 47 b) (napon u rasponu od -2 do 2 V) sugeriraju da je otpor senzora prilično stabilan pod različitim pritiscima. Vodljivost karboniziranog aerogela uvelike ovisi o kontaktnoj površini između čestica ugljika.

Kao što je prikazano na slici 48, primjenom tlačnog napreznja dolazi do smanjenja prostora između ugljikovih slojeva što rezultira povećanjem kontaktne površine odnosno smanjenjem otpora.



Slika 48. Shematski prikaz utjecaja tlačnog napreznja na promjenu otpora (osjetljivost senzora)

Izvor: Noori i dr., 2020

Nakon 1.000 ciklusa pri 50 % napreznja, el. struja koja prolazi senzorom ostaje gotovo iste amplitude bez većih promjena što ukazuje na izvrsnu stabilnost odaziva struje (slika 47 c). Veza između $\Delta R/R_0$ i deformacije (slika 47 d) pokazuje da $\Delta R/R_0$ naglo raste pri deformaciji manjoj od 10 %, što ukazuje brzo smanjenje električnog otpora.

Nadalje, $\Delta R/R_0$ krivulja ostaje gotovo istog oblika nakon 1000 kompresijskih ciklusa pri 50 % napreznja, što pokazuje stabilnu vodljivost tijekom cikličke kompresije zbog visoko kompresibilnih i elastičnih ugljičnih slojeva. Faktor mjerenja (GF) je parametar za procjenu osjetljivosti na napreznje i definiran je kao $GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon$. Slika 47 d) prikazuje dobar linearni odnos između $\Delta R/R_0$ i napreznja (napreznje < 4,5 %), s visokim GF od 11,92, što ukazuje na visoko osjetljiv odnos između kompresibilnog napreznja i strujnog izlaza.

Osjetljivost (S) definirana kao $S = \delta(\Delta I/I_0)/\delta P$, predstavlja indeks odnosa između primijenjenog tlaka i promjene struje. Izrada piezootporničkih senzora s visokom linearnošću i širokim rasponom radnog tlaka predstavlja izazov za znanstvenike zbog strukturalnog ograničenja senzora. Kao što je prikazano na slici 47 e), C-AL/CNF-5 ima linearnu osjetljivost od $5,16 \text{ kPa}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$) u rasponu tlaka od 0 do $16,89 \text{ kPa}$ pokazujući vrlo osjetljiv odnos između primijenjenog pritiska i trenutne promjene izlazne struje te iznimno širok radni raspon. Radni tlak od $16,89 \text{ kPa}$ odgovara kompresiji od 85 % napreznja, što znači da senzor može točno registrirati izlaznu struju u širokom rasponu deformacija od 0 do 85 %.

Stoga, senzor može detektirati male i velike deformacije. Informacije vezane uz linearnu osjetljivost i široki radni raspon ukazuju da je ovaj senzor superiorniji u odnosu na brojne ostale izrađene od ugljičnih aerogelova te različitih vrsta vodljivih materijala što se može vidjeti na slici 49.

Materials	Sensitivity kPa ⁻¹	Pressure range kPa	Reference
Graphene/ polyimide foam	0.18	<1.5	44
Graphene aerogel	0.023	3.5~6.5	
	0.67	<0.5	45
	0.14	1.5~2.5	
MXene/rGO aerogel	4.05	0.2-0.4	46
PDMS substrate	0.815	<2	47
Graphene film	1.62	<0.5	48
	0.92	2~10	
PDMS/SWNTs film	1.8	0.06~1.15	49
Carbon/PU sponge	0.068	<2.2	50
Nanofibrous aerogels	0.43	<3.5	51
	1.02	3.5~5	
Graphene/PU sponge	0.26	<2	52
	0.03	3~10	
Pressure-sensing skins	0.29	<5	53
Polypyrrole/silver coaxial nanowire	0.33	<3	54
C-AL/CNF-5	5.16	<16.89	This work

Slika 49. Usporedba osjetljivosti i raspona radnog tlaka s različitim materijalima – tablični prikaz
Izvor: Noori i dr., 2020

Izvanredna osjetljivost C-AL/CNF-5 se može pripisati: 1) visoko kompresibilnoj i elastičnoj strukturi nalik traheidi, 2) usmjerenim slojevima koji pod opterećenjem proporcionalno povećavaju kontaktnu površinu između slojeva ugljika i smanjuju električni otpor. Osim toga, na temelju svoje izvrsne savitljivosti, senzor s obzirom na promjenu provodljivosti el. struje može prikazati određeni kut savijanja. Kao što je prikazano na slici 47 f), struja u stvarnom vremenu raste s porastom kuta savijanja te ostaje ista pod konstantnim kutem. Kada se koristi kao piezoelektrični regulator, svjetlina LED dioda koje emitiraju svjetlo može se lako kontrolirati primjenom različitih pritisaka (slika 47 j).

S obzirom na izvanredne mehaničke performanse i osjetljivost kod detekcije naprezanja odnosno tlaka, senzor na bazi C-AL/CNF-5 može se koristiti i kao nosivi uređaj. Na slici 47 g) prikazana je brzina odaziva senzora koja pokazuje odlične rezultate od 65 ms za odaziv i 52 ms za oporavak. Senzor se može koristiti i za praćenje biosignala. Ovaj senzor može zabilježiti signale uzrokovane pokretima zglobova kao što je savijanje prstiju ili ručnog zgloba tako što se povećanjem kutova savijanja povećava i protok struje. Prethodno analizirani podaci ukazuju da C-AL/CNF-5 senzor ima potencijal u primjeni kao nosivi senzor. S obzirom na izvanredne elektrokemijske karakteristike, visoku kapacitivnost, visoku gustoću energije, izvrsnu cikličku stabilnost te izvanrednu mehaničku fleksibilnost C-AL/CNF-5 primjenjuje se i u fleksibilnim uređajima za pohranu energije.

4.8. SENZOR OD KARBONIZIRANE PAMUČNE TKANINE I TERMOPLASTIČNOG POLIURETANA

Naslov: Effects of carbonization temperature and substrate concentration on the sensing performance of flexible pressure sensor

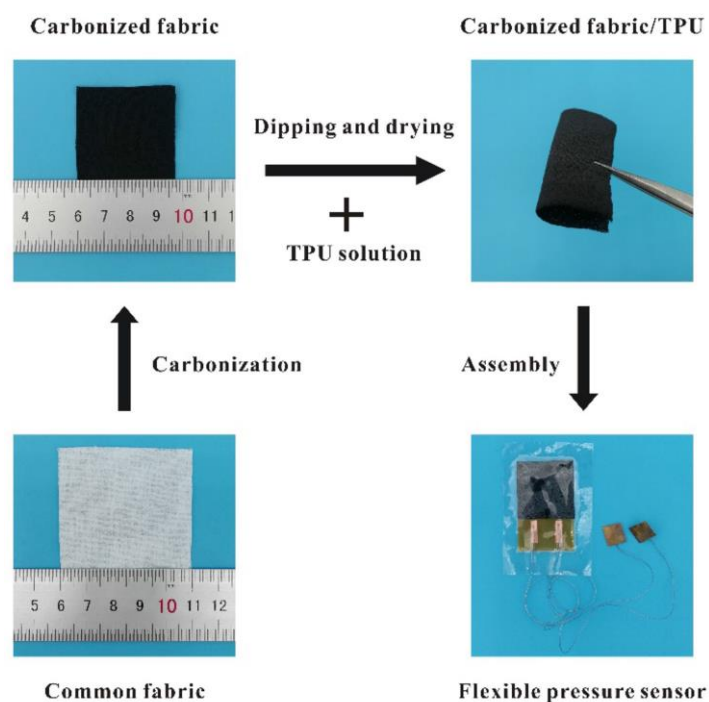
Autori: Shengnan Chang, Jin Li, Yin He, Hao Liu (2019)

Fleksibilni senzori tlaka predstavljaju važnu ulogu u fleksibilnoj nosivoj elektronici. Posljednjih godina, pojavljuju se senzori tlaka izrađeni od karbonizirane tkanine koju odlikuje izvrsna fleksibilnost i očitavanje tlaka kao i lakoća pripreme i niska cijena. S obzirom da su tkanine u funkciji senzora još uvijek nedovoljno istražene, kako navode autori, u ovom radu su odlučili predstaviti fleksibilni senzor temeljen na karboniziranoj pamučnoj tkanini i termoplastičnom poliuretanu (TPU).

4.8.1. Materijali i način izrade

Kao osnovna sirovina za izradu ovog senzora korištena je pamučna tkanina na osnovi tkanja pređe izrađene od celuloznih vlakana prosječnog promjera 10 do 30 μm . Tkanina je sukcesivno isprana s acetonom, etanolom i deioniziranom vodom te osušena u pećnici na 80 °C. Takva tkanina je stavljena u peć za karbonizaciju te zagrijavana na temperaturama od 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C i 1000 °C pri brzini od 3 °C min^{-1} u atmosferi dušika u trajanju od jednog sata. Zbog praktičnosti, karbonizirana tkanina skraćeno je nazvana prema stupnju odnosno temperaturi karbonizacije kao CF-600, CF-700, CF-800, CF-900 i CF-1000.

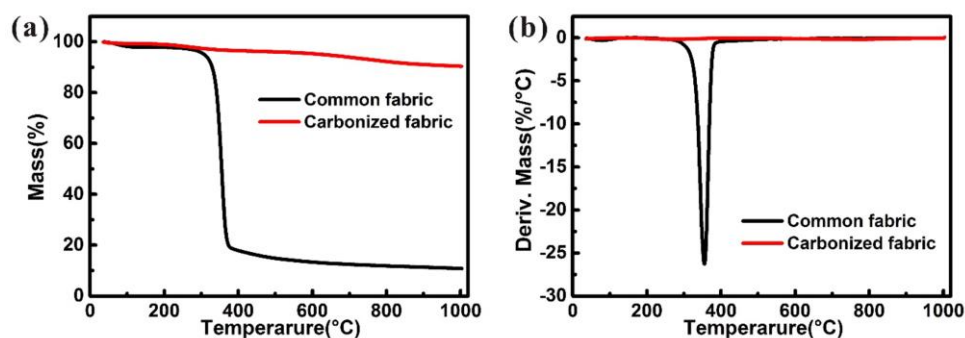
TPU je izabran kao materijal za fleksibilnu podlogu. Fleksibilna otopina supstrata pripremljena je otapanjem TPU u N,N – dimetilformamidu (DMF) u koncentraciji od 4 %, 6 %, 8 % i 10 % koja se zatim miješa u magnetskoj miješalici na 50 °C nekoliko sati. Također iz praktičnih razloga, s obzirom na koncentraciju TPU, autori razlikuju TPU-4, TPU-6, TPU-8 i TPU-10. Kako bi se dobio kompozit karbonizirane tkanine i TPU, proveden je proces uranjanja i sušenja. Karbonizirana tkanina izrezana je na uzorke 1 cm x 1 cm i zasebno uronjena u različite koncentracije TPU otopine nekoliko minuta. Zatim je izvađena i stavljena u pećnicu na temperaturu od 80 °C u kroz dva sata. Tako dobiven materijal koristi se kao medij za mjerenje tlaka u senzoru.



Slika 50. Proces izrade fleksibilnog senzora tlaka na bazi karbonizirane tkanine/TPU
Izvor: Chang i dr., 2019

Proces proizvodnje fleksibilnog senzora tlaka na bazi karbonizirane tkanine/TPU je vrlo jednostavan (slika 50). Vodljiva karbonizirana tkanina proizvedena je procesom karbonizacije nakon čega je uslijedilo uranjanje u otopinu TPA i sušenje kako bi se dobio kompozitni materijal. Na slici 50 vidljivo je da se nakon karbonizacije boja tkanine promijenila iz bijele u crnu uslijed transformacije celuloznih vlakana u grafitno strukturirana karbonska vlakna. Kako bi se bolje razumio proces karbonizacije, provedena je termogravimetrijska analiza.

Slika 51 prikazuje krivulje termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) uobičajene i karbonizirane tkanine. U rasponu temperature od 260 °C do 450 °C uočen je veliki gubitak mase od 90 %, što se pripisuje isparavanju neugljikovih elemenata uzrokovanom visokom temperaturom pirolize. Međutim, karbonizirana tkanina je dobro očuvana pod inertnom atmosferom, pokazujući izvrsnu toplinsku stabilnost s ostatkom više od 85 % na 1000 °C. Kao što je vidljivo iz slike 50, karbonizacija nije oštetila strukturu tkanine, ali je došlo do slabljenja mehaničkih svojstava. Na slici 50 je vidljiv i uzorak zakrivljenog kompozita karbonizirane tkanine/TPU koji pokazuje dobru fleksibilnost i savitljivost zahvaljujući TPU koji je znatno poboljšao mehanička svojstva tkanine.

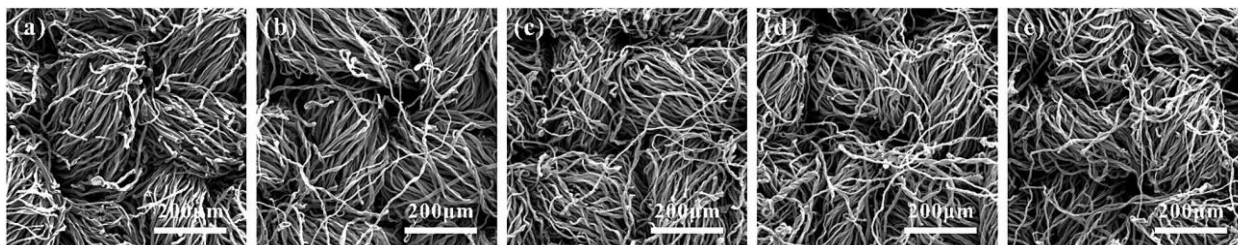


Slika 51. TGA (a) i DSC (b) analize obične i tkanine karbonizirane na 800 °C

Izvor: Chang i dr., 2019

4.8.2. Rezultati i zaključci istraživanja

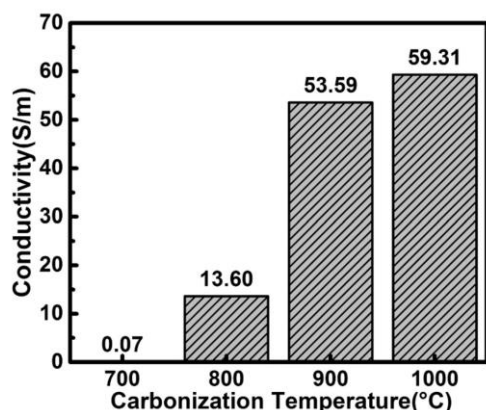
Kroz proces pirolize karbonizacija pretvara materijal u vodljivi ugljik. Temperatura je važan parametar u ovom procesu koji utječe na sadržaj i strukturu ugljika. Kako bi se istražio odnos temperature karbonizacije i utjecaj na performanse senzora, izvedene su različite kombinacije karbonizirane tkanine (karbonizirane pod različitim temperaturama) s istom koncentracijom TPU. Takvi različiti uzorci podvrgnuti su nizu elektromehaničkih ispitivanja. Temperatura karbonizacije postavljena je od 600 °C do 1000 °C. Slika 52 prikazuje slike skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) koje prikazuju karboniziranu tkaninu pod različitim temperaturama karbonizacije. Na slici se može primjetiti kako su ugljična vlakna postala finija te se stupanj deformacije povećao s porastom temperature.



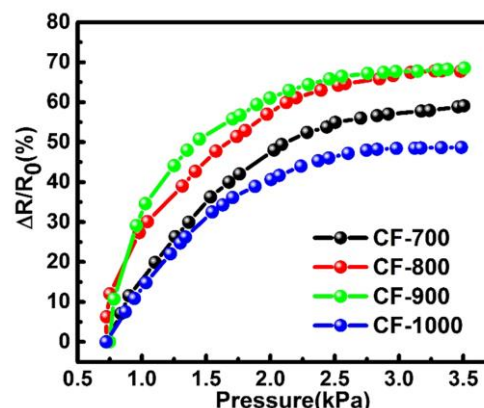
Slika 52. SEM slike karbonizirane tkanine na a) 600 °C, b) 700 °C, c) 800 °C, d) 900 °C, e) 1000 °C

Izvor: Chang i dr., 2019

Slika 53 prikazuje električnu vodljivost karbonizirane tkanine na različitim temperaturama karbonizacije.



Slika 53. Vodljivost karbonizirane tkanine pri različitim temperaturama karbonizacije
Izvor: Chang i dr., 2019



Slika 54. Relativna promjena otpora senzora tlaka od karbonizirane tkanine/TPU-6 s obzirom na različite temperature karbonizacije
Izvor: Chang i dr., 2019

Očito je da tkanina karbonizirana na 600 °C nije pokazala vodljivost, dok je vodljivost karbonizirane tkanine na 700 °C bila 0,07 S/m, na 800 °C je 13,60 S/m, na 900 °C je 53,59 S/m, a na 1000 °C bila je 59,31 S/m, što ukazuje da se vodljivost karbonizirane tkanine povećavala s porastom temperature karbonizacije.

Osjetljivost fleksibilnih senzora tlaka od karbonizirane tkanine i TPU pri različitim temperaturama ispitana je pomoću sustava za ispitivanje fleksibilnih senzora. Osjetljivost ovog senzora tlaka zasniva se na principu piezootporničkog učinka i odnosi se na promjenu izlazne vrijednosti struje pod utjecajem vanjskog pritiska. Osjetljivost piezootporničkog senzora definirana je na sljedeći način: $S = \frac{\delta \Delta R/R}{\delta p}$, gdje je

$$\Delta R = R_0 - R$$

R_0 i R – početni otpor i otpor u stvarnom vremenu

p – tlačno opterećenje

Slika 54 prikazuje tipičnu promjenu relativnog otpora senzora tlaka od karbonizirane tkanine/TPU-6 (s obzirom na različite temperature karbonizacije) u odnosu na tlačno opterećenje.

Nagib krivulje odražava osjetljivost. Kao što je vidljivo iz slike, pod rasponom tlaka od 0 do 3,5 kPa, CF-800/TPU-6 i CF-900/TPU-6 imaju veći nagib u usporedbi s onim kod CF-700/TPU-6 i CF-1000/TPU-6.

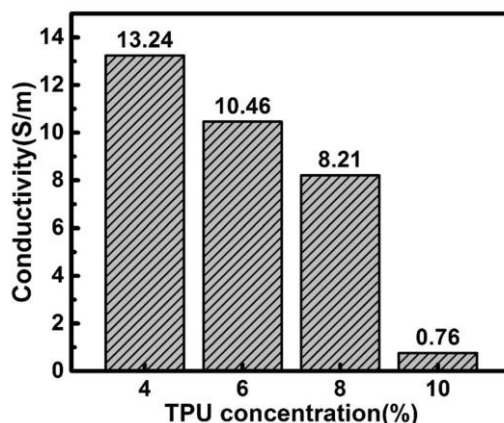
Izračunata osjetljivost senzora baziranih na CF-700/TPU-6, CF-800/TPU-6, CF-900/TPU-6 i CF-1000/TPU-6 bila je redom 43,67 kPa⁻¹, 76,39 kPa⁻¹, 80,59 kPa⁻¹ i 53,46 kPa⁻¹. CF-600 nije pokazivao vodljivost na prethodnim ispitivanjima stoga ovdje nisu prikazane nikakve performanse tako baziranog senzora. Ovim ispitavanjem je

potvrđena činjenica da temperatura karbonizacije uvelike utječe na osjetljivost senzora.

Senzor tlaka s tkaninom karboniziranom na 800 °C i 900 °C pokazuje vrhunsku osjetljivost. Postoji više razloga koji uzrokuju prethodno spomenuta ponašanja senzora. Loš stupanj grafitizacije karbonskih vlakana na 700 °C rezultira slabom vodljivošću, a samim time i niskom osjetljivošću. Loša mehanička čvrstoća i elastičnost ugljičnih vlakana karboniziranih na 1000 °C čini ugljična vlakna slabije otpornim, odnosno lako lomljivim u slučaju izloženosti na cikličku kompresiju. Narušena struktura tkanine rezultira i niskom osjetljivošću. S druge strane, ugljična vlakna karbonizirana na 800 °C i 900 °C koja odlikuje visoka vodljivost i dobra mehanička svojstva imaju i zadovoljavajuću osjetljivost.

Materijal supstrata kompozita ključan je faktor za postizanje fleksibilnosti senzora. TPU je odabran kako bi poboljšao slabija mehanička svojstva tkanine uzrokavana karbonizacijom. Kako bi proučili učinak koncentracije otopine TPU na svojstva senzora, autori su pripremili različite koncentracije TPU otopine u koje su uronjeni uzorci tkanine karbonizirane na istoj temperaturi. Na taj način dobiveni su kompoziti s različitom koncentracijom TPU (4 % do 10 %) na kojima su provedena elektromehanička ispitivanja.

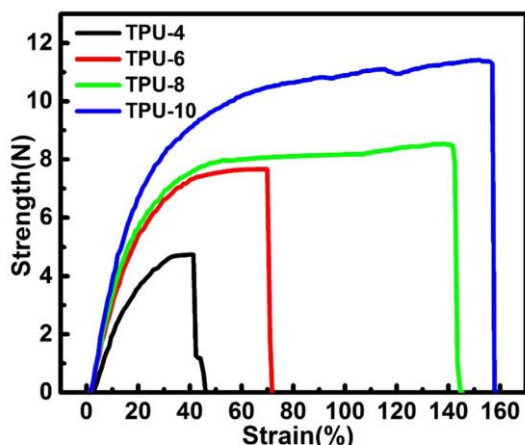
Slika 55. prikazuje vodljivost kompozita CF-800/TPU s obzirom na različite koncentracije TPU. Vodljivost CF-800/TPU-4, CF-800/TPU-6, CF-800/TPU-8 i CF-800/TPU-10 bila je redom 13,24 S/m, 10,46 S/m, 8,21 S/m i 0,76 S/m što ukazuje da se vodljivost smanjivala s povećanjem koncentracije TPU. Koncentracija TPU od 10 % drastično je smanjila vodljivost kompozita.



Slika 55. Vodljivost CF-800/TPU kompozita s različitom koncentracijom TPU

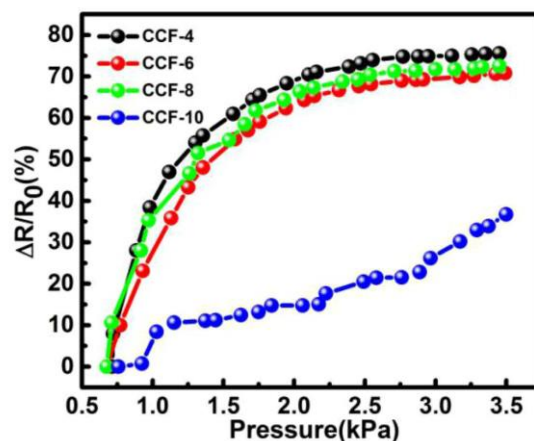
Izvor: Chang i dr., 2019

Na slici 55 prikazane su krivulje deformacije uzrokovane tlačnim opterećenjem kod kompozita s različitim koncentracijama TPU. Sa slike je vidljivo da povećanjem koncentracije TPU, dolazi do povećavanja čvrstoće loma i fleksibilnosti kompozita. Kompozit s 4 % TPU pokazao je nezadovoljavajuću rastezljivost. Različita vodljivost i mehanička svojstva inducirana različitom koncentracijom supstrata dovode do različitih izvedbi senzora.



Slika 56. Krivulje deformacije uzrokovane tlačnim opterećenjem kod kompozita s različitim koncentracijama TPU

Izvor: Chang i dr., 2019

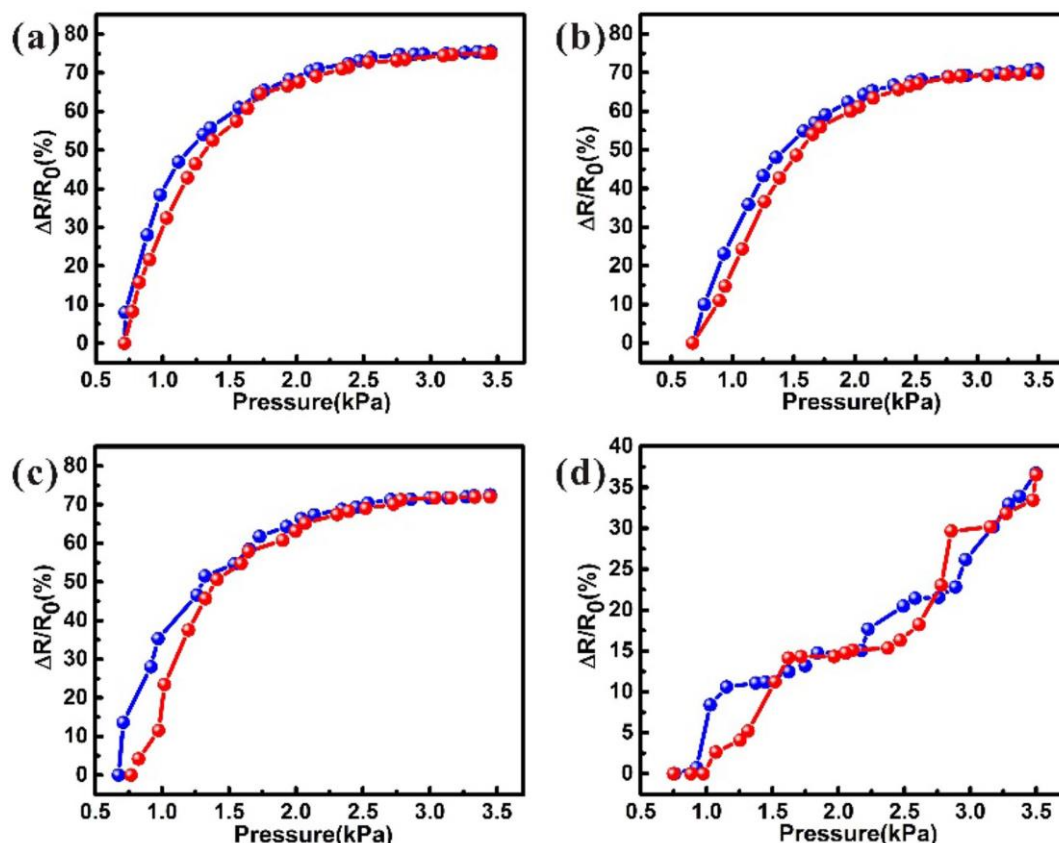


Slika 57. Relativna promjena otpora s obzirom na tlačno opterećenje kod senzora temeljenih na CF-800/TPU s različitim koncentracijama TPU

Izvor: Chang i dr., 2019

Slika 55. prikazuje osjetljivost, odnosno promjenu relativnog otpora fleksibilnog senzora tlaka temeljenog na CF-800/TPU s različitim koncentracijama TPU. Uočena je mala razlika u osjetljivosti CF-800/TPU-4, CF-800/TPU-6 i CF-800/TPU-8 senzora tlaka, dok je osjetljivost senzora temeljenog na CF-800/TPU-10 naglo pala. Visoka koncentracija TPU ozbiljno utječe na performanse osjeta senzora.

Na slici 58 prikazana je relativna varijacija otpora senzora temeljenog na CF-800/TPU s različitim koncentracijama TPU tijekom opterećenja i rasterećenja reflektirajući histerezu. Prema izračunu, histereza CF-800/TPU-4, CF-800/TPU-6 i CF-800/TPU-8 senzora bila je 7,91 %, 11,87 % i 22,75 %, što ukazuje da se histereza povećala s povećanjem koncentracije TPU. To se pripisuje inherentnoj viskoelastičnosti elastičnog polimera.



Slika 58. Relativna varijacija otpora senzora tlaka temeljenog na CF-800/TPU s različitim koncentracijama TPU pod opterećenjem i rasterećenjem: a) 4 % TPU, b) 6 % TPU, c) 8 % TPU, d) 10 % TPU

Izvor: Chang i dr., 2019

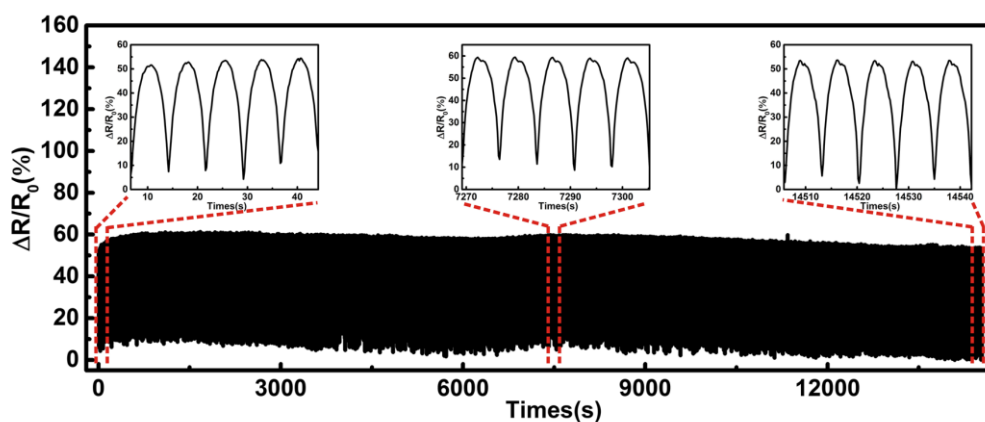
Povećanje koncentracije TPU utječe i na stabilnost senzora. Električni signal senzora s 8 % koncentracije TPU bio je blago nestabilan s fluktuirajućim električnim signalom. Senzor s 10 % koncentracije TPU izgubio je sposobnost osjeta. Prema tome, rezultati pokazuju da koncentracija supstrata znatno utječe na performanse senzora. U usporedbi senzora s 4 % TPU koji ima slabu mehaničku čvrstoću i 10 % TPU s visokom viskoelastičnošću, senzor s 6 % TPU pokazao je manju histerezu i bolju stabilnost. Istraživanjem različitih procesa pripreme, zaključeno je da fleksibilni senzor tlaka karboniziran na temperaturi 800 °C do 900 °C s masenim udjelom TPU od 6 % pokazuje najbolju osjetljivost i histerezu, koja je veća nego kod većine fleksibilnih senzora tlaka na bazi ugljičnih komponenti. Slika 59 prikazuje usporedbu nedavno prijavljenih senzora tlaka temeljenih na karbonskom materijalu.

Materials	Preparation process	Sensitivity (kPa^{-1})	Hysteresis
Cotton/PDMS	Carbonization	13.89	/
Melamine foams	Carbonization	100.29	/
Crepe paper	Carbonization	5.67	/
Graphene/polyester fabric	Dipping-drying method, thiolation reaction	8.36	/
Grapheme/silk	Thermal reduction method, dipping-drying method	0.4	/
Carbon nanotube/polyimide	Freeze drying process, thermal imidization process	11.28	/
Carbon nanotube/Ni-coated fabric	Dipping-drying method	26.13	/
Carbon black/Airlaid paper	Solution drop-casting method	51.23	/
Carbonized fabric/TPU	Carbonization	80.59	11.87%

Slika 59. Tablični prikaz usporedbe performansi senzora nedavno prijavljenih fleksibilnih senzora tlaka temeljenih na ugljičnom materijalu

Izvor: Chang i dr., 2019

Kako bi se potvrdila ponovljivost fleksibilnog senzora tlaka na temelju CF/TPU proveden je ciklus ispitivanja performansi. Slika 60. prikazuje relativnu varijaciju otpora senzora temeljenog na CF-800/TPU-6 kroz 4000 ciklusa pod konstantnim opterećenjem od 3 kPa. Vidljivo je da je varijacija relativnog otpora bila stabilna tijekom ovog procesa, bez značajnih fluktuacija električnog signala. Štoviše, relativna varijacija otpora u prvih 10 ciklusa, srednjih 10 ciklusa i zadnjih 10 ciklusa pokazala je dosljedne pravilne promjene, koje potvrđuju izvrsnu ponovljivost i trajnost ovog senzora.



Slika 60. Relativna varijacija otpora senzora tlaka temeljenog na CF-800/TPU-6 kroz 4000 ciklusa pod konstantnim opterećenjem od 3 kPa

Izvor: Chang i dr., 2019

4.9. SENZOR OD KARBONIZIRANOG KREP PAPIRA S VALOVITOM STRUKTUROM

Naslov: Flexible and Highly Sensitive Resistive Pressure Sensor Based on Carbonized Crepe Paper with Corrugated Structure

Autori: Sheng Chen, Yijia Song and Feng Xu

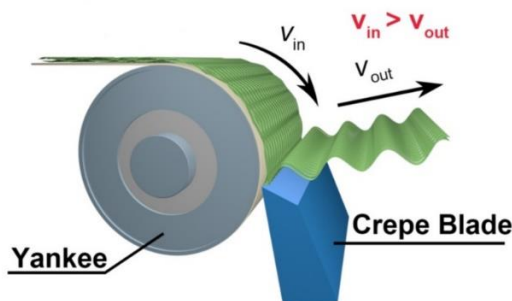
Celuloza je najzastupljeniji obnovljivi bioplimer na Zemlji koji se uglavnom dobiva iz pamuka i lignoceluloze biomase (najčešće drva ili trava). Senzori na bazi celuloznog papira sve su češće primjenjivani u “zelenoj” elektronici zbog njihove široke rasprostranjenosti, niske cijene, male težine te odlične fleksibilnosti i održivosti.

Autori su u ovom radu predstavili senzor sa sitotiskanim interdigitalnim elektrodama na ravnom tiskarskom papiru u kombinaciji sa karboniziranim krep papirom (CCP) integriranim u fleksibilni senzor tlaka kao supstrat, odnosno aktivni materijal senzora. Porozna i valovita struktura CCP zaslužna je za odlična svojstva ovog senzora.

Rad senzora demonstriran je kroz praktičnu primjenu u detekciji promjene pulsa na zapešću, disanja, fonacije, itd. te za praćenje distribucije prostornog tlaka u stvarnom vremenu.

4.9.1. Materijali i način izrade

Fleksibilni senzor tlaka u ovom radu sastoji se od CCP kao aktivnog materijala i papira za tiskanje kao supstrata. List papira za oblikovanje krep papira izrađen je od obilne količine celuloznih vlakana, koja se sastoje od β -D-glukopiranoznih jedinica povezanih 1,4-glikozidnim vezama. Nakon sušenja na Yankee cilindru, list papira odvojen je od površine cilindra krep oštricom. Važno je napomenuti da je brzina kretanja papira prema oštrici veća od kretanja papira izvan oštrice što rezultira nastajanjem brojnih mikroskopskih nabora na papiru (slika 61). Tako dobivena valovita struktura čini krep papir materijalom dobre mekoće, fleksibilnosti i otpornosti.

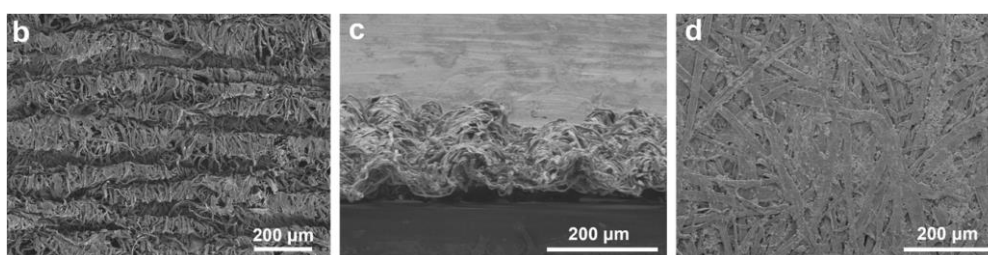


Slika 61. Shematski prikaz izrade krep papira

Izvor: Sheng i dr., 2018.

CCP je dobiven jednostavim i jeftinim procesom karbonizacije odnosno toplinske obrade. Nekarbonizirani krep papir izrezan je na pravokutne oblike određenih dimenzija te zagrijavan u cijevnoj peći u 99,9 % atmosferi dušika.

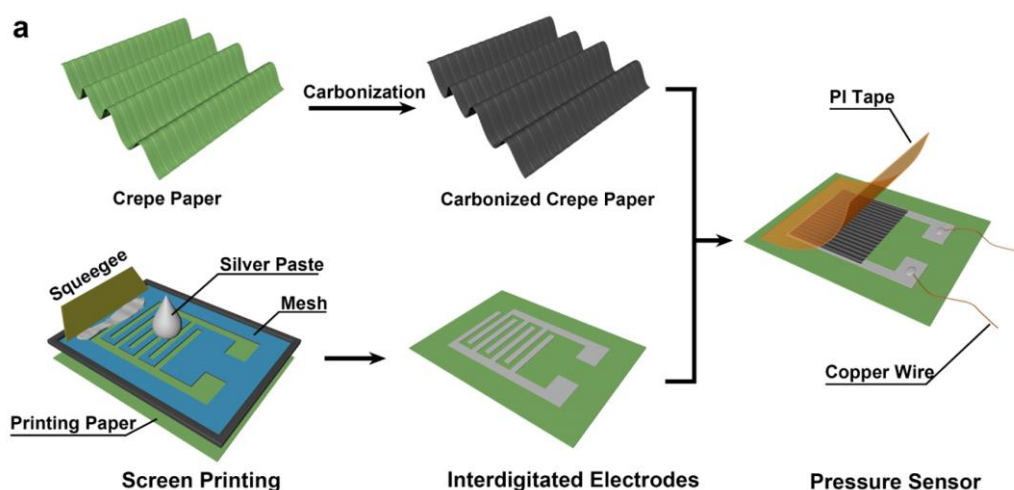
Nakon karbonizacije se krep papir iz bijele pretvorio u crnu boju i reducirao površinu na oko 30 % te masu na 76 % u odnosu na izvorne vrijednosti. Unatoč redukciji površine i mase, zadržao je valovitu i poroznu strukturu i nakon karbonizacije. Piroliza pri visokim temperaturama pretvorila je celulozu u ugljik sličan grafitu koji ima izvrsnu električnu vodljivost koja je ključna za izradu piezootporničkog senzora tlaka. Valovita i porozna struktura CCP doprinijela je visokoj osjetljivosti i širokom radnom rasponu ovog senzora (slika 62 b) i c). S druge strane, papir za tisak ima relativno glatku i ravnu površinu te gustu unutarnju strukturu i kao takav je pogodan za sitotisak (slika 62 d).



Slika 62. SEM fotografije CCP (b,c) i papira za tisakanje (d)

Izvor: Sheng i dr., 2018.

Na slici 63 prikazan je postupak izrade fleksibilnog senzora tlaka na bazi CCP. Interdigitalne elektrode na ravnom tiskarskom papiru izrađene su sitotiskom srebrne paste prema odgovarajućem kalupu te osušene na 105 °C. Na krajeve elektroda od srebrne paste spojene su dvije bakrene žice. Dobiveni CCP izrezan je na dimenzije 10 × 10 mm te je postavljen na površinu interdigitalnih elektroda i inkapsuliran polimidnom (PI polyimide) trakom.

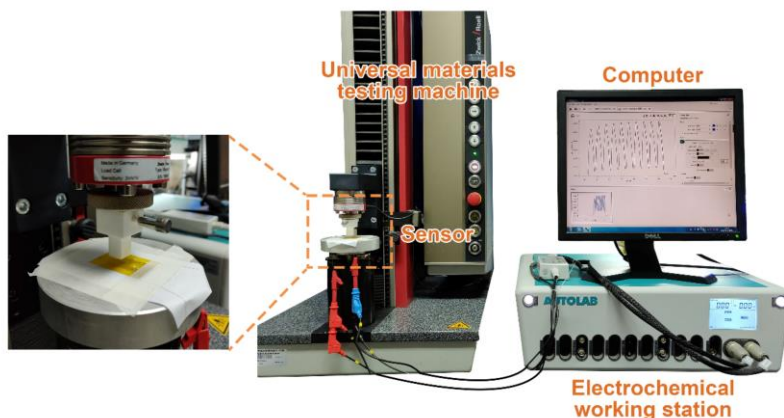


Slika 63. Shematski prikaz izrade CCP senzora tlaka

Izvor: Sheng i dr., 2018.

4.9.2. Rezultati i zaključci istraživanja

Za mjerenje elektromehaničkih svojstava CCP senzora tlaka, autori su izradili sustav koji se sastoji od univerzalnog stroja za tlačno ispitivanje materijala, stanice za elektrokemijsku obradu i računala za snimanje trenutnog signala (slika 64).



Slika 64. Sustav za mjerenje elektromehaničkih svojstava CCP senzora

Izvor: Sheng i dr., 2018.

CCP senzor tlaka pokazao je visoku osjetljivost i pouzdanost u širokom rasponu tlaka. Rezultati analize elektromehaničkih ispitivanja fleksibilnog CCP senzora tlaka prikazani su na slici 67.

Na slici 65 a) prikazan je strujni napon krivulja (I-V) pod različitim statičkim tlakovima od 0 do 20 kPa. Sve krivulje pokazale su izvrsnu linearnost koja ukazuju na konstantnu vodljivost CCP senzora tlaka pod statičkim opterećenjem. Nagib krivulja se postupno povećavao s primijenjenim pritiskom do 20 kPa, što znači da je senzor pružao manji električni otpor pod većim tlačnim opterećenjem.

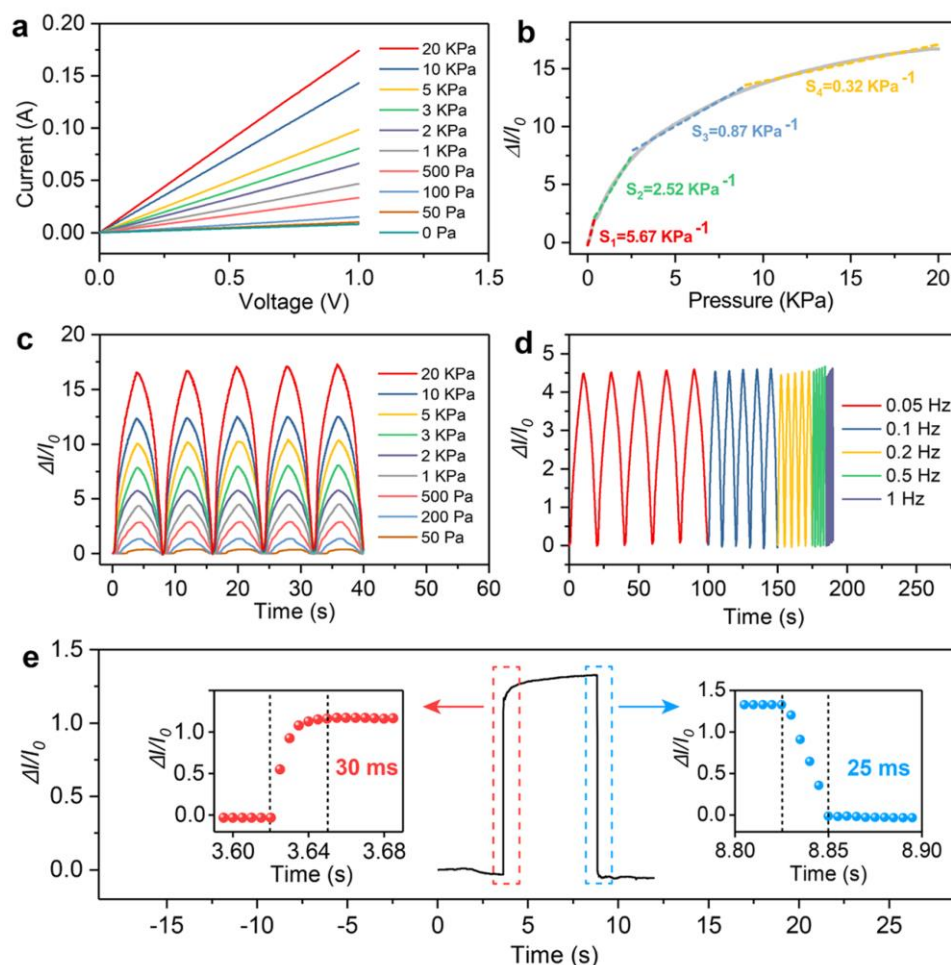
Autori su osjetljivost ovog senzora tlaka definirali kao: $S = \delta(\Delta I/I_0)/\delta P$

ΔI – promjena struje senzora pod određenim tlakom

I_0 – početna struja bez tlačnog opterećenja

P – primijenjeni pritisak

Slika 65 b) prikazuje visoku osjetljivost CCP senzora tlaka u širokom rasponu od 0 do 20 kPa. Krivulja je sastavljena od četiri linearna područja, što odgovara četiri različita nagiba, tj. osjetljivosti. U području niskog tlaka, osjetljivost senzora tlaka CCP bila je $5,67 \text{ kPa}^{-1}$ i $2,52 \text{ kPa}^{-1}$ za raspone od 0 do $0,43 \text{ kPa}$ i $0,42$ do $2,53 \text{ kPa}$. U područjima visokog tlaka od $2,53$ do $9,06 \text{ kPa}$ i $9,06$ do 20 kPa , osjetljivost je bila $0,87 \text{ kPa}^{-1}$ odnosno $0,32 \text{ kPa}^{-1}$. Ovi podatci pokazali su dobru osjetljivost, značajno veću od nekih ostalih senzora iz literature.

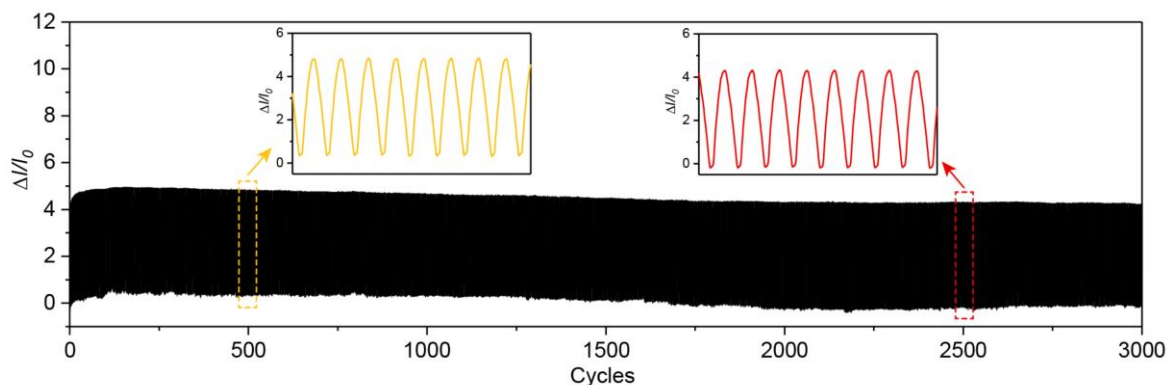


Slika 65. Elektromehanička svojstva fleksibilnog CCP senzora tlaka

Izvor: Sheng i dr., 2018.

Slika 65 c) prikazuje normaliziranu promjenu struje ($\Delta I/I_0$) CCP senzora tlaka pod cikličkim opterećenjima s različitim tlakom. U širokom rasponu tlaka od 50 Pa do 20 kPa, ovaj senzor jasno je detektirao tlačna opterećenja te su signali bili trenutni i ponovljivi bez očitih slabljenja. Ovaj podatak potvrđuje dobru pouzdanost, ponovljivost te široki radni raspon CCP senzora.

Slika 65 d) prikazuje normalizirane promjene struje senzora pod cikličkim opterećenjem od 1 kPa s različitim frekvencijama. Signal je bio vrlo stabilan i nije pokazao gotovo nikakvu ovisnost o frekvenciji, koja je ključna za praktičnu primjenu CCP senzora tlaka.

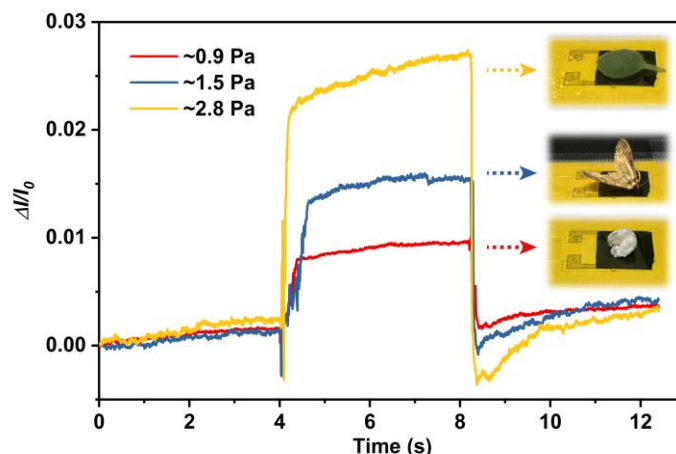


Slika 66. Relativna promjena struje pri ponovljenom opterećenju i rasterećenju od 1 kPa za 3000 ciklusa

Izvor: Sheng i dr., 2018.

Na slici 66 prikazan je stabilan i ponovljiv električni odaziv CCP senzora tlaka na tlačno opterećenje od 1 kPa kroz 3000 ciklusa. Osim neznatne promjene signala kod početnih cikličkih opterećenja kada su nastale nepovratne pukotine u vodljivom dijelu senzora, nisu uočene razlike u amplitudama promjene struje za početni i završni ciklus.

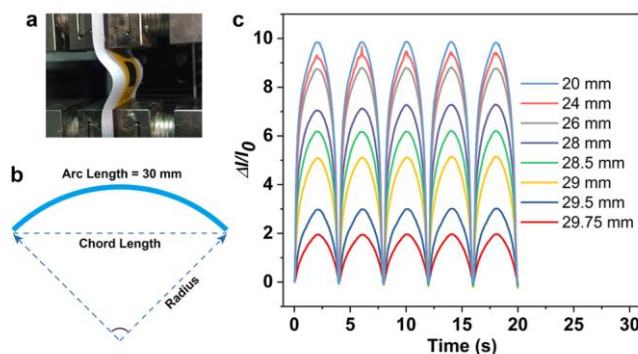
Nadalje, brzina odgovora također je važan parametar za senzore tlaka koji se odnosi na opterećenje i rasterećenje senzora. Slika 65 e) prikazuje odličnu brzinu odaziva od ~30 ms kao i vrijeme oporavka od ~25 ms. Provedeno je i ispitivanje kako bi se otkrilo opterećenje ultraniskog tlaka uzrokovano laganim predmetima. Kao što je vidljivo na slici 67, CCP senzor je mogao otkriti tlak od samo ~0,9 Pa što označava donju granicu detekcije senzora. Tlačno opterećenje ispitivano je malim listom (28,4 mg), moljcem (15,3 mg) i sitnim komadom vate (9,1 mg) na površini od 1 cm² što odgovara pritiscima od ~2,8 Pa, ~1,5 Pa, odnosno ~0,9 Pa.



Slika 67. Promjena relativne struje CCP senzora pod malim tlačnim opterećenjem

Izvor: Sheng i dr., 2018.

Između ostalog, za fleksibilni senzor tlaka od velike je važnosti i prepoznavanje deformacije uzrokovane savijanjem. Slika 68 pokazuje svojstva CCP senzora prilikom savijanja.

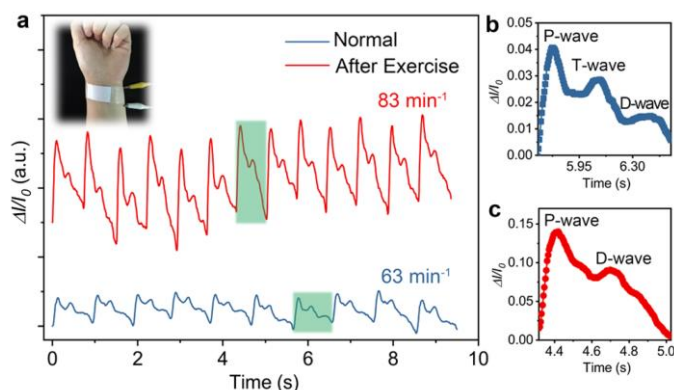


Slika 68. Svojstva CCP senzora na savijanje

Izvor: Sheng i dr., 2018.

U shematskoj strukturi savijanja senzora (slika 68 b), prikazana je konstantna duljina luka (30 mm) te duljina tetive koja se smanjuje povećanjem opterećenja. Slika 68 c) prikazuje promjenu relativne struje senzora tlaka CCP pod cikličkim savijanjem i otpuštanjem s različitim duljinama tetiva. Struja se monotono povećava uz smanjenje duljine tetive savijenog senzora. U širokom rasponu tetive od 29,75 mm do 20 mm, CCP senzor tlaka pokazao je svaku promjenu opterećenja uzrokovanu savijanjem s postojanim i ponovljivim signalima. Senzor je pokazao visoku osjetljivost na savijanje pri malom opterećenju savijanja. Suprotno tome, pri velikom opterećenju savijanja osjetljivost senzora bila je relativno niža.

Zbog dobre fleksibilnosti, visoke osjetljivosti, širokog radnog raspona, brzog vremena odaziva i niske granice detekcije ovi senzori se mogu primijeniti kao nosivi uređaju u raznim područjima za praćenje promjene tlaka. Slika 69 prikazuje praćenje pulsa ispitanika u stvarnom vremenu prije i nakon intenzivnog vježbanja.

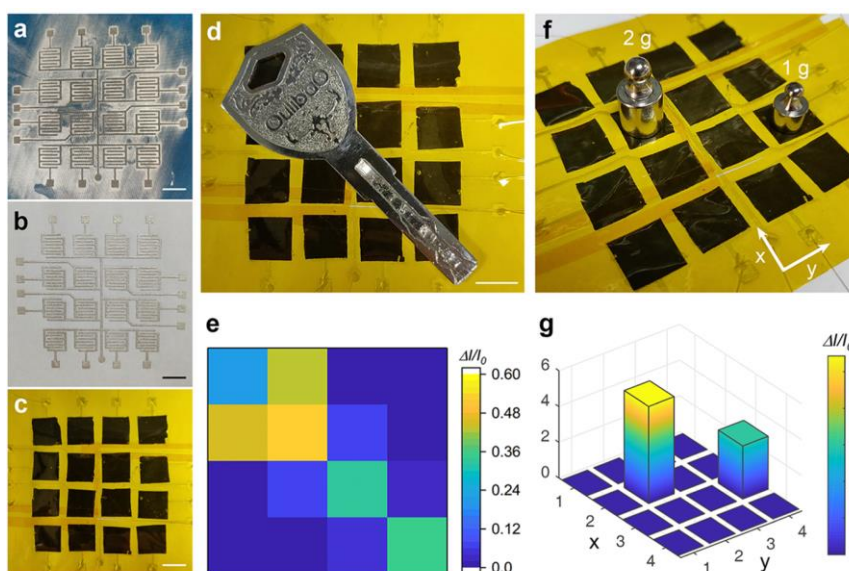


Slika 69. Primjena nosivog senzora tlaka CCP za otkrivanje pulsa na zglobu ispitanika

Izvor: Sheng i dr., 2018.

Fleksibilni CCP senzor tlaka pričvršćen je na zapešće ispitanika prozirnom medicinskom trakom. Iz rezultata je vidljivo da je prije vježbanja puls ispitanika u normalnom stanju iznosio približno 63 otkucaja u minuti, a nakon vježbanja 83 otkucaja u minuti. Osim otkucaja, senzor je razlikovao karakteristične vrhove valnog oblika pulsa (P, T i D) (slika 69 b) i c). Autori su proveli više različitih ispitivanja vezanih uz osjetljivost senzora te zaključili da se isti može primijeniti i u detekciji te prepoznavanju malih varijacija tlaka pri aktivnostima kao što su disanje, govor ili kapanje vode.

Osim prethodno spomenutih funkcija, detekcija prostorne distribucije tlaka ključna je za primjenu senzora tlaka u nosivoj elektronici i umjetnoj elektroničkoj koži. Kako bi pratili promjene prostornog tlaka, autori su dizajnirali senzorsku mrežu. Na slikama 70 a) b) i c) prikazana je redom matrica interdigitalne elektrode, sitotisak srebrne paste na papiru za tisak te mreža CCP senzora tlaka.



Slika 70. Primjena CCP senzora tlaka za detekciju prostorne raspodjele tlaka

Izvor: Sheng i dr., 2018.

Nepravilan predmet poput ključa postavljen je na površinu mreže senzora te je u svakom senzoru izmjerena trenutna promjena (slika 70 d). Kao što je vidljivo na slici 70 e), kontrast boja u mapiranju distribucije lokalnog tlaka bio je u skladu s položajem ključa i njegovog oblika pokazujući sposobnost CCP senzora tlaka za otkrivanje prostornih varijacija tlaka. Osim toga, mreža senzora može pratiti dinamiku promjene raspodjele tlaka u stvarnom vremenu. Kao što je prikazano na slici 70 f) i g) uteg od 1 g i 2 g ilustriran je različitim visinama stupaca u trodimenzionalnom stupčastom grafikonu. Ovakvo svojstvo potvrđuje mogućnost implementacije CCP senzora tlaka u raznim tehnologijama visokog razvojnog stupnja kao što je elektronička koža ili uređaji za praćenje biosignala kod čovjeka.

5. RASPRAVA I ZAKLJUČAK

Analizom odabranih članaka koji se odnose na senzore tlaka bazirane na karboniziranoj komponenti organskog porijekla ustanovljeno je da postoje različite vrste senzora. Zajedničko svojstvo svih analiziranih senzora je funkcioniranje na principu piezootporničkog učinka. Većina njih razvijena je iz sličnih razloga, a uglavnom je to primjena kod nosivih uređaja, odnosno robotičke kože ili uređaja za praćenje biosignala kod ljudi. Nekoliko senzora pokazalo je odlična svojstva i u funkciji promjenjivog otpornika.

Sve opisane senzore, osim jednog, karakteriziraju više ili manje elastična svojstva uz različite promjene u otporu el. struje. Za razliku od ostalih, senzor na bazi ekstrahiranog čaja specifičan je po tome što je pokazao dobru vodljivost s nepovratnom plastičnom deformacijom te se kao takav može koristiti u razne svrhe, drukčije od ostalih senzora. Takav ireverzibilni senzor tlaka mogao bi pronaći primjenu u mnogim sektorima kao npr. senzor za otkrivanje lokalnog kvara izazvanog udarcem.

Osnovna razlika između opisanih senzora je u materijalima i postupcima izrade. Prema materijalima za izradu vodljive komponente, razlikuju se senzori od:

- a) karboniziranog drva i drvnih tvari (lignin, celulozna vlakanca)
- b) karboniziranog ekstrahiranog lista čaja
- c) karboniziranog lignina iz kukuruza
- d) karboniziranih rižinih ljuskica
- e) karbonizirane pamučne tkanine
- f) karboniziranog krep papira

Vodljive komponente svih opisanih senzora izrađene su od organske biomase. Autori senzora orijentirali su se pronalasku odgovarajućeg materijala koji bi prije svega bio jeftin te ekološki prihvatljiv. S obzirom na sve veću ekološku osviještenost, vodljivi elementi svih opisanih senzora mogu biti izrađeni od biološkog otpada ili viška neiskorištenog materijala (ostatka) iz proizvodnje.

Karbonizirana organska masa ima odlična svojstva vodljivosti električne struje, ali loša mehanička svojstva. Stoga je nužno bilo osmisliti kompozitni materijal koji bi uz dobra svojstva vodljivosti el. struje imao i povoljna mehanička svojstva. To je uspješno riješeno dodavanjem ispuna od različitih vrsta sintetiziranih materijala.

Kao ispuna, odnosno sredstvo za poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita obično su korišteni sljedeći materijali:

- a) polivinilni alkohol
- b) polipropilen
- c) polidimetilsiloksan
- d) termoplastični poliuretan
- e) polidopamin

Svaki od navedenih materijala karakteriziraju različita mehanička svojstva i utjecaj na vodljive komponente, što je detaljnije opisano u poglavlju s rezultatima istraživanja.

Zajedničko svojstvo svih materijala koji poboljšavaju mehanička svojstva karboniziranih komponenti je da se povećanjem njihove koncentracije, smanjivala vodljivost el. struje kompozita. Pronalazak idealnog omjera vodljive komponente i punila osnovni je uvjet da bi se proizveo kvalitetan senzor.

U tablici 1 sažeto su navedeni materijali od kojih su izrađeni kompozitni segmenti senzora analizirani u ovom radu. Navedena su osnovna svojstva koja utječu na funkcionalnost senzora. S obzirom da pojedina svojstva nisu dostupna za sve opisane senzore, uspoređena su ona dostupna.

Senzor na bazi karbonizirane pamučne tkanine s TPU ispunom pokazao je najbolju osjetljivost ($80,59 \text{ kPa}^{-1}$). Unatoč odličnoj osjetljivosti, ovaj senzor ima lošu trajnost, odnosno ponovljivost (izdržljivost) od samo 4.000 ciklusa.

Drugi najosjetljiviji senzor bio je onaj izrađen od karboniziranog lignina kukuruza i PDMS ispune. Pokazao je osjetljivost od 57 kPa^{-1} i izuzetnu ponovljivost od 100.000 ciklusa. Osim toga, radni raspon ovog senzora je iznadprosječno visok, do 130 kPa.

Senzor od karboniziranog drva i ispune od PVA ima najveći radni raspon od 0 do 358 kPa. Najveću brzinu odaziva pokazao je senzor od karboniziranog drva i PDMS u trajanju od 20 ms za opterećenje te isto toliko za rasterećenje.

Tablica 1. Usporedba svojstava analiziranih senzora tlaka

Članak	Materijal vodljive komponente	Materijal ispune	Osjetljivost [kPa ⁻¹]	Radni raspon [kPa]	Brzina odaziva [ms]	Ponovljivost [broj ciklusa]
Nan i DeVallance (2017)	karbonizirano drvo	polivinilni alkohol	/	< 358	/	/
Noori i dr. (2020)	karbonizirani listovi ekstrahiranog čaja	polipropilen	/	/	/	/
Chenglong i dr. (2021)	karbonizirana celulozna vlakanca	olidopamin	40	< 50	opterećenje: 50 rasterećenje: 20	1.000
Yan i dr. (2018)	karbonizirano drvo	olidimetil-siloksan	10,74	< 100	opterećenje: 20 rasterećenje: 20	13.000
Bingxin i dr. (2018)	karbonizirani lignin iz kukuruza	olidimetil-siloksan	57	< 130	opterećenje: 60 rasterećenje: 40	100.000
Tuah i dr. (2017)	karbonizirane rižine ljuske	olidimetil-siloksan	/	/	/	/
Chen i dr. (2020)	karbonizirana celulozna nanovlakna	alkalijski lignin	5,16	< 16,89	opterećenje: 65 rasterećenje: 52	30.000
Chang i dr. (2019)	karbonizirana pamučna tkanina	termoplastični poliuretan	80,59	/	/	4.000
Sheng i dr. (2018)	karbonizirani krep papir	/	5,67 [0-0,42 kPa] 2,52 [0,42-2,53 kPa]	< 20	opterećenje: 30 rasterećenje: 25	3.000

Prema ovim podacima, kao materijal najpovoljniji za izradu vodljive komponente pokazala se karbonizirana pamučna tkanina iza koje slijedi karbonizirani lignin iz kukuruza.

Najpogodniji materijal za punilo je PDMS kojeg karakterizira visoka osjetljivost, radni raspon, brzina odaziva i ponovljivost. S obzirom da su pozitivna svojstva PDMS-a izražena kod različitih senzora, potrebno je detaljnije analizirati korelacije između postupaka izrade kompozita te količine i kvalitete korištenih materijala.

Prema navedenim svojstvima i analizama, senzori na bazi karbonizirane biomase imaju veliki potencijal za implementaciju u najsuvremenija tehnološka otkrića kao što su robotska koža te nosivi uređaji za praćenje fizioloških informacija kod ljudi.

Osim prethodno opisanih namjena analiziranih senzora, nijedan od spomenutih ne spominje se kao sredstvo za mjerenje tlačnog opterećenja u korištenju namještaja.

Jedan od vodećih problema današnjice, koji se odnosi na čovjeka i korištenje namještaja, svakako je prekomjerno sjedenje. S obzirom na evoluciju čovjeka koji nikada kroz povijest nije više sjedio nego sada, period ubrzanog tehnološkog razvoja predstavlja i novo poglavlje ljudske evolucije koje zahtjeva i promjene u skladu s takvim načinom života. Stručnjaci koji prate navike i zdravlje ljudi, te stručnjaci iz područja oblikovanja namještaja, pokušavaju pronaći primjereno rješenje ovog globalnog problema.

Cilj rada bio je analizirati karakteristike i građu postojećih senzora temeljenih na primjeni karboniziranih prirodnih materijala (od biomase), s povećanom pažnjom na senzore koji imaju potencijal ugradnje u namještaj za sjedenje (ili druge vrste namještaja). Svrha tako ugrađenih senzora bila bi praćenje načina sjedenja na principu detektiranja tlakova.

Senzori koji mjere tlačno opterećenje imaju puno potencijala za primjenu kod praćenja navika u namještaju za sjedenje. Iako već postoje različite vrste senzora koji prate navike sjedenja korisnika, oni su relativno skupi, a često su ta rješenja i nespretna za korištenje. Poznata rješenja, nije lako implementirati u namještaj za sjedenje, a da ne utječu na estetsku i uporabnu vrijednost tog namještaja (Vlaović i sur., 2022). Osim toga, cijena njihove izrade i problem s porijeklom materijala od kojih su izrađeni predstavljaju veliku prepreku kada je riječ o široj implementaciji senzora za praćenje navika sjedenja u svakodnevni život čovjeka.

Upravo senzori analizirani u ovom radu s obzirom na svoja odlična svojstva, nisku cijenu izrade te organsko porijeklo materijala imaju veliki potencijal u široj primjeni senzora za praćenje navika sjedenja.

Svi analizirani senzori pokazali su izvrsnu osjetljivost i kao takvi bi se mogli koristiti za praćenje navika sjedenja. S obzirom na njihovu malu debljinu i jednostavnu građu, senzori bi se mogli implementirati u sjedala stolica, npr. u sloj između spužve i podloge sjedala. Na isti način bi se mogli implementirati u naslon za leđa ili rukonaslone te tako obuhvatiti sve ključne dijelove koji se odnose na navike, tj. kvalitetu sjedenja. Na taj način stolica bi estetski i funkcionalno mogla ostati nepromijenjena, a istovremeno obogaćena sensorima koji prate sjedenje korisnika.

Unatoč izuzetnoj osjetljivosti, problem implementacije ovih senzora u namještaj za sjedenje predstavlja njihova ponovljivost (trajnost). S obzirom da tijekom sjedenja dolazi do brojnih promjena u tlačnom opterećenju u kratkom vremenu, svi analizirani senzori vrlo bi brzo izgubili svoju funkciju. Kao eventualno, pilot rješenje, mogao bi se iskoristiti senzor na bazi karboniziranog lignina i PDMS-a kojeg odlikuje ponovljivost od 100.000 ciklusa.

Kako bi se riješio problem ponovljivosti, nauštrb osjetljivosti, mogla bi se povećati trajnost senzora. Prema dosadašnjim istraživanjima ovakvog tipa senzora, to bi bilo moguće izvesti dodavanjem veće količine ispune odnosno materijala za poboljšanje mehaničkih svojstava osjetljivog dijela senzora umjesto osjetljive, karbonizirane komponente senzora. Tako proizvedeni senzori imali bi bolju trajnost, a

s obzirom da se kod namještaja radi o puno većim silama nego kod robotičke kože ili uređaja za praćenje fizioloških signala, smanjena osjetljivost bi i dalje trebala ostati dovoljna za prikupljanje informacija koje se odnose na praćenje navika sjedenja.

Ovaj rad pokazao je dio svjetskih istraživanja koji obuhvaćaju izradu i primjenu senzora od karboniziranih bio-materijala, koji su u vrijeme istraživanja bili dostupni u bazama podataka otvorenog pristupa.

Međutim, rad nije niti približno dao konkretne odgovore koji od tih senzora jest najpogodniji za upotrebu u namještaju, a nažalost, nije pronađen niti jedan rad da se odnosio na bio-senzore koji se mogu, ili su bili ugrađeni u namještaj bilo koje vrste. Stoga su potrebna nova istraživanja, koja će se usmjeriti na implementaciju bio-senzora u namještaj, ali i na potragu za mogućim rješenjima koja bi se dodatno poboljšavala i prilagodila primjeni u namještaju.

LITERATURA

1. Bartoli M., Giorcelli M., Rosso C., Tagliaferro A., 2019: Biochar based silicon composites for sensors applications, Bio-char II: production, characterization and applications, konferencija, https://dc.engconfintl.org/biochar_ii/35/
2. Bingxin W., Ting S., Yanru Z., Changzhou C., Qiang L. and Yongming F., 2018: Lignin-based highly sensitive flexible pressure sensor for wearable electronics, Journal of Materials Chemistry C, 6(24), 6423–6428, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/tc/c8tc01348a#!>
3. Bolf N., 2019: Mjerenje tlaka – piezoelektrična i piezootpornička osjetila, Kemija u industriji, 68(7-8), 365 – 368, <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Mjerna-365-368.pdf>
4. Chang, S., Li, J., He, Y., Liu, H., 2019: Effects of carbonization temperature and substrate concentration on the sensing performance of flexible pressure sensor, Applied Physics A, 126(1), <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-019-3216-2>
5. Chen, Z., Zhuo, H., Hu, Y., Lai, H., Liu, L., Zhong, L., & Peng, X., 2020: Wood-Derived Lightweight and Elastic Carbon Aerogel for Pressure Sensing and Energy Storage, Advanced Functional Materials, 1910292, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201910292>
6. Haffiz, T. M., Izzuddin, M. Y. A., Affidah, D., Amirul, A., Ahmad, S., Islam, M. N., Zuruzi, A. S., 2017: Biochar: A “green” carbon source for pressure sensors, IEEE SENSORS, doi: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8233940>
7. Jokić R., 2019: Senzori i mjerni pretvarači sile, završni rad, <https://zir.nsk.hr/islandora/object/etfos%3A2567/datastream/PDF/view>
8. Li C., Li G., Li G., Yu D., Song Z., Liu X., Liu W., 2021: Cellulose Fiber-Derived Carbon Fiber Networks for Durable Piezoresistive Pressure Sensing, ACS Applied Electronic Materials, 3(5), 2389–2397., <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaelm.1c00286>
9. Nan N., DeVallance D. B., 2017: Development of poly(vinyl alcohol)/wood-derived biochar composites for use in pressure sensor applications, Journal of Materials Science, 52(13), 8247–8257, <https://doi-org.ezproxy.nsk.hr/10.1007/s10853-017-1040-7>
10. Nan N., 2016: Development of polyvinyl alcohol/wood-derived carbon thin films: Influence of processing parameters on mechanical, thermal, and electrical properties, doktorski rad, <https://doi.org/10.33915/etd.6289>
11. Noori A., Bartoli M., Frache A., Piatti E., Giorcelli M., Alberto T., 2020: Development of Pressure-Responsive PolyPropylene and Biochar-Based

- Materials, Micromachines, 11(4) 339, <https://www.mdpi.com/2072-666X/11/4/339>
12. Vlaović, Z., Jaković, M., i Domljan, D. (2022): Smart Office Chairs with Sensors for Detecting Sitting Positions and Sitting Habits: A Review. Drvna industrija 73(2): 227-243, <https://doi.org/10.5552/drvind.2022.0002>
 13. Wang Q., Jian M., Wang C. and Zhang Y., 2017: Carbonized Silk Nanofiber Membrane for Transparent and Sensitive Electronic Skin. Advanced Functional Materials, 27(9), 1605657, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201605657>
 14. Yan H., Yun C., Xiangyu F., Ningqi L., Shuang Z., Shih-Chi C., Ni Z. and Ching P. W., 2018: Wood Derived Composites for High Sensitivity and Wide Linear-Range Pressure Sensing, Small Journal, 14(31), 1801520, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201801520>

Web izvori:

Web 1: <https://www.circuitbread.com/ee-faq/what-is-piezoelectric-effect>

Web 2: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=30452>

Web 3: <https://vigneviniequalita.edagricole.it/vigneto/sostenibilita-vigneto/carbon-farming-in-vigneto-i-vantaggi-del-biochar-e-del-cb-mix/>

POPIS SLIKA I TABLICA

Slika 1. Prikaz robota s robotičkom kožom	1
Slika 2. Shematski prikaz funkcioniranja senzora	2
Slika 3. Shematski prikaz piezootporničkog materijala	2
Slika 4. Proces karbonizacije organske biomase	3
Slika 5. Postupak izrade kompozitnog filma od PVA otopine i biougljena	7
Slika 6. Shematski prikaz funkcioniranja senzora	7
Slika 7. Shematski prikaz piezootporničkog efekta u radu senzora	7
Slika 8. Utjecaj tlačnog opterećenja na izlazni napon	8
Slika 9. Utjecaj tlačnog opterećenja na električni otpor PVA/biougljen senzora	8
Slika 10. Utjecaj debljine filma na vodljivost PVA/biougljenih senzora (mas.udio 8%)	9
Slika 11. Utjecaj debljine filma na vodljivost PVA/biougljenih senzora (mas. udio 10%)	9
Slika 12. Utjecaj debljine filma na vodljivost PVA/biougljenih senzora (mas. udio 12%)	10
Slika 13. Utjecaj temperature na vodljivost PVA/biougljenih senzora (mas. udio 8%)	10
Slika 14. Utjecaj temperature na vodljivost PVA/biougljenih senzora (mas. udio 10%)	10
Slika 15. Utjecaj temperature na vodljivost PVA/biougljenih senzora (mas. udio 12%)	10
Slika 16. Ovisnost električnog otpora o temperaturi kod dva različita uzorka od biougljena	12
Slika 17. Prikaz ovisnosti električne vodljivosti o primjenjenom tlaku	12
Slika 18. Proces proizvodnje mreže celuloznih karboniziranih vlakana	14
Slika 19. Mreža celuloznih vlakana oksidiranih perjodatom prije (a, b, c) i nakon (d, e, f) karbonizacije	15
Slika 20. Prikaz rezultata ispitivanja PDA-CCFN senzora	17
Slika 21. Krivulja el. struje u odnosu na vrijeme pod različitim tlakovima	18
Slika 22. Trajnost senzora tlaka temeljenog na CCFN-u ispitana uzastopnim opterećenjem tlakom od 20 kPa i rasterećenjem u 1000 ciklusa	18
Slika 23. Primjena PDA-CCFN senzora tlaka	19
Slika 24. Mreža senzora i mapiranje raspodjele tlaka	21
Slika 25. Proces izrade kompozita dobivenih od karboniziranog drva i PDMS punila	22
Slika 26. Ovisnost el. otpora drva o promjeni temperature	23
Slika 27. Struktura kanala karboniziranog drva prije i poslije infiltracije PDMS	24
Slika 28. Prikaz strukture i svojstava senzora od karboniziranog drva i PDMS ispune	24
Slika 29. Analiza svojstava i aplikacije senzora od karboniziranog drva i PDMS ispune	26
Slika 30. Shematski prikaz pripreme senzora od karboniziranog lignina i PDMS ispune	27
Slika 31. Prikaz strukture i osjetilnih svojstava kompozita od karboniziranog lignina i PDMS	28
Slika 32. Tablični prikaz elementarne analize lignina i karboniziranog lignina	29
Slika 33. Rezultati ispitivanja svojstava CL/PDMS senzora	30
Slika 34. Svojstva CL/PDMS senzora kao nosivog uređaja	31
Slika 35. Prikaz procesa od sirove rižine ljuske do kompozita biugljena/PDMS	32
Slika 36. Shematski prikaz sustava za procjenu svojstava senzora tlaka na bazi biugljena i PDMS	33
Slika 37. Prikaz krivulja opterećenja i rasterećenja kompozita biugljena riže i PDMS-a	33
Slika 38. Prikaz promjene električnog otpora s obzirom na različite stupnjeve kompresije	34
Slika 39. Odziv biugljen/PDMS senzora na kompresiju pri brzini od 10 mm/min	34
Slika 40. Sinteza ugljikovog aerogela C-AL/CNF-5 dobivenog iz drva	36
Slika 41. Uzorci aerogelova prije i poslije karbonizacije	36
Slika 42. Tablični prikaz sadržaja elemenata u aerogelovima prije i poslije karbonizacije	37
Slika 43. C-AL/CNF-5 struktura prije i poslije 500 ciklusa opterećenja	37
Slika 44. Deformacija pri opterećenju od 90 % kroz 100 ciklusa	38
Slika 45. Zadržavanje deformacije smanjenje visine i koeficijent gubitka energije pri 50% naprežanja za 30.000 ciklusa (C-AL/CNF-5)	38
Slika 46. Fotografija senzora (a) i shematski prikaz senzora (b)	38

Slika 47. Rezultati osjetljivih ispitivanja C-AL/CNF-5	39
Slika 48. Shematski prikaz utjecaja tlačnog napreznja na promjenu otpora (osjetljivost senzora)	40
Slika 49. Usporedba osjetljivosti i raspona radnog tlaka s različitim materijalima – tablični prikaz	41
Slika 50. Proces izrade fleksibilnog senzora tlaka na bazi karbonizirane tkanine/TPU	43
Slika 51. TGA (a) i DSC (b) analize obične i tkanine karbonizirane na 800 °C	44
Slika 52. SEM slike karbonizirane tkanine na a) 600 °C, b) 700 °C, c) 800 °C, d) 900 °C, e) 1000 °C	44
Slika 53. Vodljivost karbonizirane tkanine pri različitim temperaturama karbonizacije	45
Slika 54. Relativna promjena otpora senzora tlaka od karbonizirane tkanine/TPU-6 s obzirom na različite temperature karbonizacije	45
Slika 55. Vodljivost CF-800/TPU kompozita s različitom koncentracijom TPU	46
Slika 56. Krivulje deformacije uzrokovane tlačnim opterećenjem kod kompozita s različitim koncentracijama TPU	47
Slika 57. Relativna promjena otpora s obzirom na tlačno opterećenje kod senzora temeljenih na CF-800/TPU s različitim koncentracijama TPU.....	47
Slika 58. Relativna varijacija otpora senzora tlaka temeljenog na CF-800/TPU s različitim koncentracijama TPU pod opterećenjem i rasterećenjem: a) 4 % TPU, b) 6 % TPU, c) 8 % TPU, d) 10 % TPU	48
Slika 59. Tablični prikaz usporedbe performansi senzora nedavno prijavljenih fleksibilnih senzora tlaka temeljenih na ugljičnom materijalu	49
Slika 60. Relativna varijacija otpora senzora tlaka temeljenog na CF-800/TPU-6 kroz 4000 ciklusa pod konstantnim opterećenjem od 3 kPa.....	49
Slika 61. Shematski prikaz izrade krep papira	50
Slika 62. SEM fotografije CCP (b,c) i papira za tiskanje (d)	51
Slika 63. Shematski prikaz izrade CCP senzora tlaka	51
Slika 64. Sustav za mjerenje elektromehaničkih svojstava CCP senzora	52
Slika 65. Elektromehanička svojstva fleksibilnog CCP senzora tlaka	53
Slika 66. Relativna promjena struje pri ponovljenom opterećenju i rasterećenju od 1 kPa za 3000 ciklusa	54
Slika 67. Promjena relativne struje CCP senzora pod malim tlačnim opterećenjem.....	54
Slika 68. Svojstva CCP senzora na savijanje	55
Slika 69. Primjena nosivog senzora tlaka CCP za otkrivanje pulsa na zglobu ispitanika	55
Slika 70. Primjena CCP senzora tlaka za detekciju prostorne raspodjele tlaka	56

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba svojstava analiziranih senzora tlaka	59
---	----