



ГАЗОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ НАНОСЕНСОРЫ С ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В.Бузановский* / vab1960@rambler.ru

Химические наносенсоры развиваются на стыке материаловедения и аналитического приборостроения. Уже накоплен значительный объем информации о разработке таких устройств и многообразии подходов к их построению. В частности, чувствительные элементы наносенсоров изготавливаются на основе углеродных нанотрубок (УНТ), полимеров, металлов, их оксидов и других соединений [1–3]. В статье приводятся систематизация газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе УНТ, оценка возможностей и закономерностей их применения.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ НАНОСЕНСОРОВ

В зависимости от покрытия чувствительных элементов эти изделия можно разделить на три основные группы:

- только УНТ – 1;
- УНТ со слоем другого материала – 2;
- композитный материал на основе УНТ – 3.

В перечисленных группах могут быть выделены подгруппы, формирование которых основывается на использовании однослойных или многослойных УНТ (ОУНТ или МУНТ, соответственно), подвергаемых или не подвергаемых химической или физической обработке.

Устройства группы 1 подразделяются на четыре подгруппы – наносенсоры с чувствительными элементами со следующими покрытиями:

- случайно ориентированные УНТ – 1/1;
- вертикально ориентированные УНТ – 1/2;
- горизонтально ориентированные УНТ – 1/3;
- нанесенные на вспомогательный материал УНТ – 1/4.

При изготовлении покрытий чувствительных элементов устройств 1/1 обычно применяются суспензия УНТ в N,N-диметилформамиде, этиловом спирте, хлороформе или в другом органическом растворителе. Суспензия наносится

капельным распределением, аэрозольным распылением, методами создания вращательного покрытия или Ленгмюра-Блоджетта.

При создании покрытия чувствительных элементов наносенсоров 1/2 применяется химическое осаждение паров, а устройств 1/3 – электрофорез или диэлектрофорез. Для улучшения адгезии УНТ поверхность чувствительных элементов наносенсоров 1/4 сначала покрывается слоями вспомогательных материалов (соли кадмия арахидиновой или натрия 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислот, сополимер 4-стиролсульфоновой, малеиновой кислот и гидрохлорида аллиламина). Далее наносится слой УНТ, при изготовлении которого могут использоваться упомянутые выше способы.

Устройства группы 2 можно подразделить на пять подгрупп – наносенсоры, чувствительные элементы которых имеют покрытие из УНТ и слоя наночастиц:

- металла – 2/1;
- оксида металла – 2/2;
- полимера – 2/3;
- органического соединения – 2/4;
- двух металлов – 2/5.

Внешний слой покрытия чувствительных элементов устройств 2/1 формируется из золота, палладия, платины, рутения или серебра. Чувствительные элементы наносенсоров 2/2,

*ЗАО "Компания "Безопасность" (Москва).



как правило, имеют покрытие с внешним слоем из диоксида олова. Внешний слой покрытия устройств 2/3 выполняется из полипиррола, полианилина, поли(3,4-этилендиокситиофена) или другого полимера. Чувствительные элементы наносенсоров 2/4 имеют покрытие с внешним слоем из дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) или металлосодержащего порфирина, а устройств 2/5 – из платины и палладия.

Наносенсоры группы 3 можно подразделить на 11 подгрупп – устройства с чувствительными элементами, имеющими покрытие из композитного материала на основе УНТ и наночастиц:

- металла – 3/1 (палладия, платины, золота, серебра, титана, марганца, железа, кобальта, никеля);
- оксида металла – 3/2 (диоксидов олова, титана или тетраоксида кобальта);
- полимера – 3/3 (полипиррола, полианилина, полиимида, полиэтиленimina, полиизобутилена, полимерной молочной или поли- α -аминобензолсульфоновой кислот, полиметилметакрилата, сополимера акрилатов);
- органического соединения – 3/4 (хитозана, солей кадмия арахидиновой кислоты, бензола, ДНК);
- неорганического соединения – 3/5 (наноматериала $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$);
- двух металлов – 3/6 (никеля и палладия);
- оксидов двух металлов – 3/7 (диоксида олова и тетраоксида кобальта);
- металла и оксида металла – 3/8 (золота или серебра и диоксида олова или триоксида вольфрама);
- оксида металла и полимера – 3/9 (диоксида титана и целлюлозы);
- полимера, органического соединения – 3/10 (полиуретана и 1,6-гекса-метиленидиизоцианата или полианилина и камфоросульфоновой кислоты);
- металла, оксида металла, неорганического соединения – 3/11 (золота, триоксида вольфрама и гидроксидного оксида кобальта – гетерогенита).

Как видно, покрытия чувствительных элементов наносенсоров 3/1-3/5 выполняются из материалов, состоящих из двух компонентов, 3/6-3/10 – из трех, 3/11 – из четырех.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Использование газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе УНТ позволяет определять большое количество

органических и неорганических соединений. Концентрации этих соединений могут достигать 100%; пределы их обнаружения – 10-7%. Время установления показаний и возврата к начальному значению – от нескольких секунд до десятков минут. Измерения могут проводиться при пониженной (-160°C), комнатной или повышенной (700°C) температуре чувствительных элементов. Применяются кондуктометрические, акустические, емкостные, рефрактометрические и ионизационные измерительные преобразователи.

Механизмы действия газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе УНТ до конца не изучены. Вместе с тем, можно отметить ряд закономерностей. В частности, чувствительность и селективность измерений, время установления показаний и возврата к начальной величине зависят от толщины покрытия и температуры чувствительного элемента. Морфология покрытия элемента определяет его пористость, влияющую на массообмен с анализируемой средой и, как следствие, на метрологические характеристики устройства. Чувствительность измерений обычно монотонно снижается при увеличении концентрации определяемого химического соединения, однако иногда наблюдаются отклонения от этой закономерности или в сравнительно узком диапазоне концентраций этот параметр остается практически постоянным. Воздействие на покрытие чувствительного элемента внешнего электрического поля или УФ-излучения может влиять на метрологические характеристики наносенсора. Состав покрытия чувствительного элемента существенно влияет на технико-экономические показатели устройства, в том числе на температуру наибольшей чувствительности измерений.

Например, в наносенсорах 1/1 покрытие из МУНТ обеспечивает повышение чувствительности измерений паров воды, а из МУНТ, подвергнутых пробое электрическим током, – кислорода. Покрытие из МУНТ, выдержанных в растворе серной и азотной кислот, повышает чувствительность измерений, сокращает время возврата показаний к начальному значению, но увеличивает время установления показаний при определении паров воды. Покрытие из МУНТ с привитыми аминогруппами повышает чувствительность и селективность измерений формальдегида. Вместе с тем, формирование покрытия из ОУНТ сопровождается ростом чувствительности измерений паров толуола, этилового спирта и этилацетата.



В устройствах 2/1 покрытие чувствительного элемента из МУНТ со слоем золота повышает чувствительность и селективность измерений, снижает время возврата показаний к начальной величине при определении диоксида азота, а для покрытий со слоем платины, рутения или серебра, наряду с увеличением чувствительности измерений, снижается температура наибольшей чувствительности при определении этого соединения.

В наносенсорах 2/4 покрытие чувствительного элемента из МУНТ со слоем металлосодержащего порфирина обуславливает рост чувствительности и селективности измерений паров спиртов, аминов, кетонов и ароматических соединений, а из ОУНТ со слоем ДНК – паров метилового спирта, триметиламина, диметилметилфосфоната, динитротолуола, пропионовой кислоты.

Покрытие чувствительного элемента из МУНТ со слоем платины и палладия обеспечивает повышение чувствительности измерений диоксида азота, аммиака, сероводорода и монооксида углерода (устройства 2/5).

В то же время в изделиях 3/1 покрытие чувствительного элемента из МУНТ с добавлением палладия увеличивает чувствительность измерений диоксида азота, а из ОУНТ с добавлением таких же частиц – водорода и паров этилового спирта. Добавление в покрытие к ОУНТ платины, титана, марганца, железа или кобальта также сопровождается ростом чувствительности измерений паров этилового спирта, а серебра – селективности измерений сероводорода в присутствии монооксидов углерода и азота.

В наносенсорах 3/2 покрытие чувствительного элемента из МУНТ с добавлением диоксида олова повышает чувствительность измерений, сокращает время установления показаний и возврата к начальному значению при определении аммиака, а также увеличивает чувствительность измерений монооксида углерода и диоксида азота. Покрытие из диоксида олова с добавлением МУНТ обуславливает рост чувствительности измерений монооксида углерода и диоксида азота, а с добавлением МУНТ с привитыми гидроксильными группами – формальдегида. Покрытие из диоксида титана с добавлением МУНТ повышает чувствительность измерений и снижает температуру наибольшей чувствительности определения кислорода. В то же время покрытие из ОУНТ и тетраоксида кобальта увеличивает чувствительность измерений водорода, а из диоксида олова с добавлением ОУНТ – рост

чувствительности измерений, а также уменьшение времени установления показаний и их возврата к начальной величине, температуры наибольшей чувствительности при определении этого соединения.

В устройствах 3/3 покрытие чувствительного элемента из полианилина и МУНТ, обработанных кислородной плазмой, повышает чувствительность и селективность измерений аммиака, а из полиэтиленimina с добавлением МУНТ увеличивает чувствительность измерений и сокращает время установления показаний при определении паров летучих органических соединений.

В наносенсорах 3/4 покрытие чувствительного элемента из ОУНТ с хитозаном улучшает селективность измерений водорода в присутствии полярных химических соединений, а с ДНК обуславливает рост чувствительности и селективности измерений паров метилового и изопропилового спиртов. Покрытие из соли кадмия арахиновой кислоты с добавлением отожженных в кислороде и обработанных соляной кислотой ОУНТ повышает чувствительность измерений паров метилового, этилового и изопропилового спиртов.

Покрытие чувствительного элемента из МУНТ и $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ увеличивает чувствительность измерений аммиака (устройства 3/5).

Покрытие из МУНТ и никеля с добавлением палладия приводит к росту чувствительности измерений и снижению времени установления показаний при определении водорода (3/6).

Покрытие чувствительного элемента из диоксида олова и тетраоксида кобальта с добавлением МУНТ повышает чувствительность измерений монооксида углерода (наносенсоры 3/7).

Покрытие из триоксида вольфрама с добавлением МУНТ и частиц золота или серебра увеличивает чувствительность и снижает температуру наибольшей чувствительности при определении диоксида азота (устройства 3/8).

Покрытие чувствительного элемента из ОУНТ с добавлением полианилина и камфоросульфоновой кислоты улучшает селективность измерений аммиака в присутствии паров воды (наносенсоры 3/10).

Покрытие из триоксида вольфрама и гидроксидного оксида кобальта с добавлением ОУНТ и золота обеспечивает рост чувствительности измерений монооксида углерода (устройства 3/11).

Представленные результаты позволяют сделать ряд выводов. Во-первых, по конструкционным особенностям применяемых покрытий



газовые химические наносенсоры с чувствительными элементами на основе УНТ можно разделить на три группы. При этом предложенная систематизация может дополняться новыми устройствами по мере их разработки. Во-вторых, газовые химические наносенсоры с чувствительными элементами на основе УНТ имеют мощный потенциал при определении органических и неорганических соединений в различных газобразных смесях. Это свидетельствует о перспективности использования данных устройств при решении задач экологического мониторинга, здравоохранения и санитарии, их широкого применения в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, на транспорте, в сфере обороны и безопасности. В третьих, выявленные закономерности открывают новые возможности для улучшения технико-экономических характеристик газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе УНТ. Эти

работы целесообразно рассматривать в качестве многообещающего направления развития аналитического приборостроения.

Литература

1. **Di Francia G., Alfano B., La Ferrara V.** Conductometric gas nanosensors. – Journal of Sensors, 2009, article ID 659275.
2. **Wang Y., Yeow J.T.W.** A review of carbon nanotubes-based gas sensors. – Journal of Sensors, 2009, article ID 493904.
3. **Samerjai T., Tamaekong N., Wetchakun K., Kruefu V., Liewhiran C., Siriwong C., Wisitsoraat A., Phanichphat S.** Flame-spray-made metal-loaded semiconducting metal oxides thick films for flammable gas sensing. – Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, v.171-172, p.43-61.
4. **Бузановский В.А.** Систематизация газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок. – Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика, 2012, №7, с.32-65.

GAS CHEMICAL NANOSENSORS BASED ON CARBON NANOTUBES

V.Buzanovsky* / vab1960@rambler.ru

The chemical nanoscale sensors are developed at the interface of material science and analytic instrumentation. A significant amount of information about development of such devices and variety of approaches to their construction has already been accumulated. In particular, the sensitive elements of nanosensors are made of carbon nanotubes (CNTs), polymers, metals, their oxides and other compositions [1-3]. The article presents the systematization of chemical gas sensors based on CNTs, evaluation of the possibilities and principles of their use.

SYSTEMATIZATION OF NANOSCALE SENSORS

Depending on the coatings of sensors these products can be divided into three main groups:

- CNT only - 1;
- CNTs with a layer of another material - 2;
- A composite material based on CNTs - 3.

In all these listed groups the subgroups can be distinguished the formation of which is based on the use of single-walled or multi-walled CNTs (SWCNTs and MWCNTs, respectively) exposed to chemical or physical treatment or without it.

The devices of Group 1 are divided into the four subgroups - nanoscale sensors with the following coatings:

- Randomly oriented CNTs - 1/1;
- Vertically aligned CNTs - 1/2;
- Horizontally aligned CNTs - 1/3;
- Applied on the auxiliary material CNTs - 1/4.

In the manufacture of coatings of sensors of devices 1/1 there are usually used suspensions of CNTs in N, N-dimethylformamide, ethanol, chloroform, other organic solvents. The suspension is applied with the distribution of droplets, with aerosol spray methods of creating rotational coating or with Langmuir-Blodgett films.

To create coatings of the sensitive elements of the nanosensors 1/2 chemical vapor deposition is used, and for the devices 1/3 - electrophoresis and dielectrophoresis. To improve the adhesion of CNTs the surface of sensitive elements is originally covered by layers of auxiliary materials (arachidic cadmium salt or sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid, a copolymer of 4-styrene, maleic

acid and allylamine hydrochloride). The next is CNTs- layer, in the manufacture of which mentioned methods can be used.

Group 2 of the devices can be divided into five subgroups - nanosensors are coated with a layer of CNTs and nanoparticles:

- Metal - 2/1;
- A metal oxide - 2/2;
- Polymeric material - 2/3;
- Organic compound - 2/4;
- Two metals - 2/5.

The outer coating layer of sensors devices 2/1 is formed of gold, palladium, platinum, ruthenium and silver. The nanosensors 2/2, as a rule, are coated with an outer layer of tin dioxide. The outer layer of the coating of device 2/3 is made of polypyrrole, polyaniline, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) or other polymer. The nanosensors 2/4 are coated with an outer layer of deoxyribonucleic acid (DNA) or metal-containing porphyrin units, and the devices 2/5 - with of platinum and palladium.

The nanosensors 3 can be divided into eleven subgroups - these devices with sensors having a coating of a composite material based on CNTs and nanoparticles:

- Metal - 3/1 (palladium, platinum, gold, silver, titanium, manganese, iron, cobalt, nickel);
- Metal oxide - 3/2 (tin dioxide, titanium or cobalt tetroxide);
- Polymer - 3/3 (polypyrrole, polyaniline, polyimide, polyethylene, polyisobutylene polymer lactic or poly-m-aminobenzolsulfic acid, methyl methacrylate, copolymers of acrylates);
- An organic compound - 3/4 (chitosan, salts of cadmium arachidic acid benzene, DNA);
- Inorganic compounds - 3/5 (nanomaterial $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$);

*JSC Security Company.



- Two metals – 3/6 (nickel and palladium);
- Two metal oxides – 3/7 – (tin dioxide and dinitrogen cobalt);
- Metal and metal oxide – 3/8 (gold or silver, and tin dioxide or tungsten trioxide);
- Metal oxide and polymer – 3/9 (titanium dioxide and fibers);
- Polymers, organic compounds – 3/10 (polyurethane and 1,6-hexametildiizotsianat or polyaniline and camforosulfonic acid);
- Metal, metal oxide, an inorganic compound – 3/11 (gold, trioxide tungsten and cobalt oxide hydroxide – geterogenit).

As can be seen, covering of nanosensors 3/1 – 3/5 are made from materials consisting of two components, 3/6-3/10 – of three, 3/11 – of four.

ANALYTICAL CAPABILITIES

The use of gas chemical nanosensors with sensitive elements based on CNTs allows to define a large number of organic and inorganic compounds. The concentration of these compounds can be up to 100%, limits of detection are 10 – 7%. Response time and return to the original value are differed from a few seconds to tens of minutes. The measurements can be made at low (-160°C), ambient or elevated (700°C) temperature of sensors. There are used conductometric, acoustic, capacitive, ionization, refractometric transducers.

The mechanism of action of chemical gas sensors based on CNTs is not fully understood. However, it can be noted a number of patterns.

- For instance, sensitivity and selectivity of measurements, time for reading and return to the initial value depend on the thickness of the coating and temperature of the sensor. Morphology of the coating element determines its porosity, affecting the mass transfer from a test environment and, as a consequence, the metrological properties of the device. Measurement sensitivity usually decreases monotonically with increasing of the concentration of the chemical compound, but sometimes deviations from this pattern are existed, or in a relatively narrow range of this parameter are practically constant. Influence on the sensor coatings of an external electric field or UV- radiation can affect the metrological characteristics of nanosensors. The coating of the sensor affects the technical and economic performance of the devices, including the temperature of maximum measurement sensitivity.

For example, in nanosensors 1/1 the sensor coating of MWCNTs enables improved the growth of measurement sensitivity of water vapor and of MWCNTs subjected to breakdown electric shock – for oxygen. The coating of MWCNTs, kept in a solution of sulfuric and nitric acids, increases the measurement sensitivity, reduces the return to the initial value of indications, but extends time for determining water vapors. The coating of MWCNTs with grafted amino- groups increases the sensitivity and selectivity of the measurement of formaldehyde. However, the coating formation is accompanied by growth of SWCNTs sensitivity of toluene vapors, ethanol and ethyl acetate.

In the devices 2/1 the sensor coating of MWCNTs with a layer of gold increases the sensitivity and selectivity of the measurements, reduces recovery time of reading to the initial value in the determination of nitrogen dioxide, and for coatings with a layer of platinum, ruthenium and silver along with the increased measurement sensitivity the greatest temperature decreases sensitivity in the determination of this compound.

In nanosensors 2/4 the coating of the sensor with a layer of MWCNT with metal containing porphyrin causes the growth of sensitivity and selectivity measurements of vapor alcohols, amines, ketones and aromatic compounds, and with a layer of SWCNT with DNA – of vapors of methanol, trimethylamine, dimethyl methylphosphonate, dinitrotoluene, propionic acid.

The coating of the nanosensor by MWCNTs with a layer of platinum and palladium enhances the sensitivity of the measurements of nitrogen dioxide, ammonia, hydrogen sulfide and carbon monoxide (units 2/5).

At the same time, for the products 3/1 the coating of the sensor by MWCNTs with the addition of palladium increases the sensitivity of measurements of nitrogen dioxide, and of SWCNTs with the addition such as particles – hydrogen and the vapors of ethyl alcohol. Adding to

the SWCNT- coating of platinum, titanium, manganese, iron or cobalt is also accompanied by increased sensitivity of the measurement of ethyl alcohol vapors, and for silver – selective measurement of hydrogen sulfide in the presence of carbon monoxide and nitrogen.

In nanosensors 3/2 the coating of the sensor with the addition to MWCNTs of tin dioxide increases the sensitivity of the measurements, reduces time for reading and return to the initial value in the determination of ammonia, and increases the sensitivity of the measurement of carbon monoxide and nitrogen dioxide. The coating of MWCNTs with the addition of tin dioxide leads to increased sensitivity of the measurement of carbon monoxide and nitrogen dioxide, and with the addition of MWCNTs to tin dioxide grafted with hydroxyl groups – of formaldehyde. The coating of titanium dioxide with the addition of MWCNTs increases the sensitivity of the measurement and reduces the temperature of maximum sensitivity in the determination of oxygen. At the same time, the coating of the SWCNTs and of cobalt dinitrogen increases the sensitivity of measurement of hydrogen, and of tin dioxide with the addition of SWCNT there is the growth of measurement sensitivity, and to reduce the time-indication and return to the initial value, temperature of maximum sensitivity in the determination of this compound.

In the devices 3/3 the sensor coating of polyaniline and MWCNTs treated with oxygen plasma increases the sensitivity and selectivity of the measurement of ammonia, and with the addition of polyethyleneimin with MWCNTs it increases the sensitivity of the measurement and reduces the time for reading in determining the vapors of volatile organic compound.

In the nanosensors 3/4 the coating of the sensor of SWCNTs with chitosan improves the selectivity of measurement of hydrogen in the presence of polar chemical compounds and with DNA it leads to increased sensitivity and selectivity of measurement of vapors of methyl and isopropyl alcohol. The coating of cadmium salts of arachidic acid with the addition of SWCNTs annealed in oxygen and treated with hydrochloric acid increases the sensitivity of measurement of vapors of methyl, ethyl and isopropyl alcohols.

The coating of the sensor of MWCNTs and $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ increases the sensitivity of measurement of ammonia (unit 3/5). The coating of MWCNTs and nickel added palladium increases the sensitivity of the measurement and the reduction of time indication for the determination of hydrogen (3/6).

The coating of the sensor of tin dioxide and cobalt dinitrogen with the addition of MWCNTs increases the measurement sensitivity of carbon monoxide (nanosensors 3/7).

The coating of tungsten trioxide with the addition of MWCNTs and particles of gold or silver increases the sensitivity of the measurement and reduces the temperature of maximum sensitivity in the determination of nitrogen dioxide (unit 3/8).

The coating of the sensor with SWCNTs with the addition of polyaniline and camforosulfonic acid improves selectivity measurement of ammonia in the presence of water vapor (nanosensors 3/10).

The coating of tungsten trioxide and cobalt oxide hydroxide with the addition of SWCNTs and gold provides an increasing the sensitivity growth of carbon monoxide (device 3/11).

The results presented here suggest the following conclusions. First of all, design features used by coatings of gas chemical nanosensors based on CNTs can be divided into the three groups. However, their proposed systematization can be mended with the development of new devices. In second, gas chemical nanosensors based on CNTs have great potential in the determination of organic and inorganic compounds in different mixtures. This demonstrates the prospects of using these devices to meet the challenges of environmental monitoring, health and sanitation, their wide use in various sectors of industry, agriculture, transport, defense and security. In third, the determined patterns offer new opportunities to improve technical and economic characteristics of gas chemical nanosensors based on CNTs. These works should be regarded as a promising direction of development of the analytical instrumentation.

Literature