

ГАЗОВЫЕ И БИО-СЕНСОРЫ ИЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

В.М. АРУТЮНЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: aroutiounv1@yahoo.com

(Поступила в редакцию 20 августа 2021 г.)

Использование одностенной версии углеродных нанотрубок (ОСУНТ) перспективно для обнаружения многих газов, в том числе газов, выдыхаемых организмом. Описаны свойства таких сенсоров, изготовленных из УНТ и благородных металлов, детекторов газов, выдыхаемых организмом, биосенсоров и УНТ сенсоров, перспективных для применений в медицине. Очень перспективна реализация газовых сенсоров на основе оксидов металлов (особенно SnO_2), легированных УНТ. Сенсоры летучих органических соединений (ЛОС) на основе многостенных углеродных нанотрубок (MWCNTs), покрытых наночастицами диоксида олова (SnO_2) и рутением, были изготовлены и исследованы в Ереванском государственном университете (ЕГУ) тремя методами. Установлены оптимальные условия изготовления, рабочая температура и массовое соотношение компонентов для детектирования ацетона, толуола, этанола и метанола. Представлены также результаты исследований паров пропиленгликоля (PG), диметилформамида (DMF) и формальдегида (FA) с помощью нанокompозитных сенсоров MWCNT- SnO_2 . Зависимость отклика сенсоров от концентрации газа – линейная.

1. Введение

УНТ были открыты около двух десятилетий назад [1–2]. В зависимости от угла поворота листа графена (т.е. хиральности) УНТ имеют разную структуру и могут быть полупроводниковыми или металлическими. УНТ могут быть однослойными (ОСУНТ) или многостенными (МСУНТ) в зависимости от количества концентрических графитовых слоев (рис. 1) [3]. Диаметр трубок обычно составляет 1–10 нм для ОСУНТ, тогда как для МСУНТ он может варьироваться от 1 до порядка сотни нм. Длину УНТ также можно варьировать в широком диапазоне от нескольких нм до более чем 1 мм. Соотношение сторон (длины к диаметру) УНТ может быть больше $\sim 10^6$. Известно об исключительных механических свойствах углеродных нанотрубок (УНТ). Они имеют исключительно высокий модуль упругости, превышающий 1 ТПа. Такая прочность от 10 до 100 раз выше, чем у самой прочной стали [4]. Они термически стабильны, электропроводность в 1000 раз выше, теплопроводность примерно в два раза выше, чем у алмаза [5].

Имеются указания на ряд потенциальных применений УНТ, включая

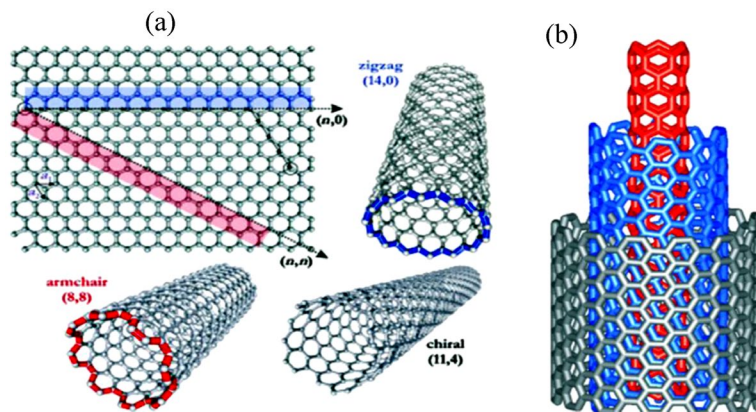


Рис.1. Изображение (а) ОСУНТ с зигзагообразной, кресельной и хиральной структурами и (б) МСУНТ с несколькими концентрическими трубками из графена [3].

поглощение микроволн [6,7], защиту от коррозии [8,9], армирование материалов в композитах из натуральных волокон [10, 11], экранирование электромагнитных помех [12,13], использование в батареях [14,15], в качестве сенсibilизированных красителей и для создания перовскитных солнечных элементов [16–25], химических датчиков [26–34], накопителей водорода [35, 36], автоэмиссионных материалах [37,39], для создания логических схем [39], световых устройств [40] и других применений в микроэлектронике [41,42], вычислительной технике [43] и лекарственной терапии [44,45].

УНТ – идеальные материалы для нового класса молекулярных сенсоров. Газовые сенсоры на основе УНТ могут использоваться для преобразования химического сигнала в электрический, обладают большим количеством вариантов химической функционализации и обладают потенциалом миниатюризации. Опубликованы обзоры свойств датчиков УНТ с подробной библиографией и исчерпывающим описанием параметров [29–31, 34, 40, 46–54]. Ниже мы не обсуждаем механизмы чувствительности в устройствах на основе УНТ, структурные свойства, технологию. производства, химические методы функционализации УНТ, архитектуры датчиков, производительность, теоретические модели, используемые для описания датчиков УНТ, их использование в другие многочисленных областях, включая мониторинг окружающей среды, продукты питания и сельское хозяйство.

Различные полупроводниковые сенсоры разрабатываются в Армении в Ереванском государственном университете (кафедра физики полупроводников и микроэлектроники и Исследовательский центр полупроводниковых приборов и нанотехнологий). Сенсоры таких газов как ацетон, аммиак, бензол, бутанол, изобутан, дихлорэтан, диметилформамид, этанол, формальдегид, бензин, водород, перекись водорода, иперит, метанол, природный газ, оксиды азота, пропиленгликоль, дым, сернистый ангидрид, сернистые оксиды, толуол, зарин и др. наносенсоры были разработаны в ЕГУ [16–19]. Боевые химические сенсоры были

разработаны и исследованы в рамках гранта НАТО. Помимо экспериментальных работ, структура и дефекты металлооксидных сенсоров исследовались с использованием теории функционала плотности и эмпирических силовых полей. Рассчитана плотность состояний электронов. Независимые испытания датчиков химического оружия и дыма в США и Чехии показали перспективность их использования. Некоторые сенсоры в ЕГУ изготовлены из твердых растворов оксид металла-УНТ.

2. Газовые сенсоры ОСУНТ с металлическими наночастицами и оксидами металлов

Металлические наночастицы (НЧ)/газ SWCNT показали чувствительность (отклик) к газам NH_3 , NO_2 , H_2 и H_2S . Занули и др. исследовали механизм отклика легированных золотом УНТ путем измерения изменения сопротивления R этого материала при воздействии различных газов (NO_2 , CO , C_6H_6) и рассчитали сдвиг уровня Ферми при воздействии каждого газа [55]. Вначале УНТ были обработаны кислородной плазмой для создания кислородных дефектов с целью захвата и кластеризации атомов Au во время процедуры термического испарения. Уровень Ферми в системе УНТ/кислородный дефект/кластер Au рассчитывался для случая контакта газовых молекул C_6H_6 , CO или NO_2 с поверхностью кластера. Уровень Ферми оказался повышенным в случае C_6H_6 и пониженным в случае NO_2 . В случае контакта с монооксидом углерода последний не приводил к сдвигу уровня Ферми. При измерениях хеморезистора влияние газа NO_2 приводило к большому увеличению R . Влияние C_6H_6 не вызывало значительного изменения R , контакт с монооксидом углерода приводил к небольшому увеличению R из-за большой энергии связи CO с золотом. Чувствительность и селективность рецепторов металлических НЧ можно адаптировать к конкретным газам, контролируя размер и идентичность элементов. Пенза и др. исследовали влияние напыления нанокластеров золота на ОСУНТ различного размера на разные газы [56]. Выбранные размеры нанокластеров золота составляли 2.5, 5 и 10 нм. Pd имел наибольшую чувствительность к CO_2 . Поскольку сродство золота и серы образует связи Au @ S, Au НЧ / CNT чувствительны к H_2S до 3 ppb (частей на миллиард) H_2S [30]. Au наностенки/SWCNT показали превосходную чувствительность к низким концентрациям H_2S по сравнению с Au НЧ/SWCNT. Чтобы показать, что этот материал может быть применен для определения H_2S при выдохе, H_2S был успешно обнаружен на фоне дыхания человека с 4% CO_2 , 20% O_2 и насыщенными парами «ароматизатора».

Отметим, что палладий активен по отношению к диссоциации связи H@H и значительно дешевле платины [57]. Эти свойства делают НЧ Pd превосходными рецепторами H_2 . Мубин и др. изготовили датчик H_2 на основе сетей ОСУНТ, нековалентно декорированных НЧ Pd методом электроосаждения [58]. Люндстром

и др. предположили, что адсорбированные в воздухе молекулы газа H_2 диссоциируют на два адсорбированных атома водорода на поверхности НЧ Pd [59]. В присутствии O_2 адсорбированные атомы H могут реагировать с молекулами O_2 с образованием молекул воды. Отдача электронов молекулами водорода приводит к увеличению R пропорционально концентрации водорода. Реакция сети НЧ Pd/SWCNT на H_2 была ниже 30 ppm. Абделхалим и др. исследовали роль идентичности металла в чувствительности к газу путем испарения наночастиц Au, Ag и Pd одинакового размера на пленках УНТ и тестирования их реакции на четыре молекулы газа (NH_3 , CO, CO_2 и этанол) [60]. Пленки Au/CNT показали наибольшую реакцию на NH_3 , CO и этанол, тогда как Pd имел наибольшую чувствительность к CO_2 . Из-за сродства золота и серы к образованию связей Au@S, Au NP/CNT использовались для определения H_2S с концентрацией до 3 ppb H_2S [61] и продемонстрировали линейный хемирезистивный отклик на H_2S для динамического диапазона от 0,2 до 1 промилле. Au наностенки/SWCNT показали превосходную чувствительность к низким концентрациям H_2S по сравнению с материалом Au НЧ / SWCNT. H_2S был обнаружен на при анализе дыхания человека, состоящем из 4% CO_2 , 20% O_2 и насыщенных «ароматических» паров [59]. Эти же свойства делают НЧ Pd отличными рецепторами H_2 . Материал ОСУНТ–Cl дефект–Pd НЧ показал лучшую чувствительность к H_2 с пределом обнаружения (LOD) до 10 ppm [62].

Гонг и др. показали, что включение ОУНТ в пленку SnO_2 , приготовленную методом золь-гель, может усилить чувствительность SnO_2 к H_2 [63]. Квантовые эффекты доминируют при анализе чувствительности датчиков MO/CNT. В случае композита SnO_2 /ОСУНТ n-p-переход (гетеропереход) создается между оксидом n-типа и ОСУНТ p-типа. При воздействии водородных потенциальный барьер между границами зерен SnO_2 понижается. НЧ оксида индия и олова (ITO) с ОСУНТ могут определять NH_3 с LOD 13 ppb [64]. ITO имеет проводимость p-типа при низких концентрациях NH_3 и влажности; однако при высоких уровнях влажности он становится полупроводником n-типа из-за эффекта компенсации дырок. Адсорбция молекул H_2S на поверхности коллоидных квантовых точек SnO_2 приводила к снижению чувствительности сенсора к H_2S до 3.3 ppm. Кроме того, этот композит показал селективность по отношению к H_2S по сравнению с NO_2 , NH_3 и SO_2 . НЧ Co_3O_4 диаметром 4–8 нм могут служить рецепторами CO, достигая чувствительности до 5 ppm.

Стабильность датчика имеет решающее значение для его воспроизводимого отклика. Кроме того, тесная ассоциация между рецептором и преобразователем с большей вероятностью приведет к более высокой делокализации электронов. НЧ оксида титана / ОСУНТ были чувствительны к парам ацетона до 400 ppb в УФ-свете. Фотоиндуцированные электроны после генерации пары электрон/дырка в слое TiO_2 инжектируются в ОСУНТ p-типа, вызывая уменьшение проводимости и более низкий ток. Адсорбция ацетона на TiO_2 /SWCNT

предотвращает рекомбинацию электронов/дырок; таким образом вызывая заметное падение проводимости. Композит $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$ имеет большую чувствительность к этанолу, чем к ацетону из-за диссоциативной адсорбции этанола на поверхности (111) In_2O_3 [65]. Краткое описание сенсоров общих биомаркеров дыхания на основе CNT приведено ниже в таблице 1.

Табл.1. Биомаркеры на основе УНТ

Композит	Детектируемый газ	LOD, ppm	Динамический диапазон, ppm	Лит.
Pd НЧ/SWCNT	H_2	100	100–1000	[58]
Pd НЧ/SWCNT	H_2	30	30–10 000	[66]
Au НЧ/ОСУНТ	H_2S	0.003	0.02–1	[62]
Au Наностенка/ОСУНТ	H_2S	0.005	0.005–0.5	[69]
Ag Наностенка/МСУНТ	NH_3	10	10–10 000	[68]
SnO_2 /ОСУНТ	H_2	300	300–1500	[63]
TiO_2 /ОСУНТ	acetone	0.4	2–20	[69]
ITO НЧ/ОСУНТ	NH_3	0.013	1–20	[64]
Co_3O_4 /МСУНТ	CO	5	10–700	[70]
In_2O_3 /ОСУНТ Т	ethanol	2.5	2.5–15	[65]
SnO_2 квантовая точка/ МСУНТ	H_2S	0.043	3.3–100	[70]
CuO /ОСУНТ	ethanol	2	2–11	[71]

Вместо того, чтобы обнаруживать один химический компонент с гораздо более высокой чувствительностью к другим газам, метод массива УНТ (электронный нос) обеспечивает «отпечаток» для данного соединения. Такие анализы, как линейный дискриминантный анализ (LDA) или анализ главных компонент (PCA) обычно используются для обеспечения на выходе массива воспроизводимого результата обнаружения [72]. Кьюберт и др. изучили использование для дифференциации ЛОС ДНК-функционализированных ОСУНТ в качестве чувствительного элемента в полевых транзисторах [73]. Чаттерджи и др. заменил ДНК серией различных поверхностно-активных веществ, чтобы создать хемисторный массив МСУНТ, функционализированных поверхностно-активными веществами [74]. Набор этих сенсоров может различать толуол, хлороформ, ацетон, этанол, метанол и воду друг от друга с помощью PCA. Гейк и соавторы успешно применили подход к различению смоделированных картин дыхания здорового и больного испытуемых пациентов [75,76]. Исследования дыхания образцов здоровых пациентов и пациентов с раком легких выявили 15 ЛОС, значимых для рака легких [75]. Когда этап предварительного концентрации

использовался для отделения ЛОС от влажности, картины дыхания здорового и злокачественного дыхания можно было легко отличить с помощью РСА. Измерение метрики импеданса NH_3 менее подвержено дрейфу, потому что это измерение на переменном токе [77]. Проблемой, характерной для анализа дыхания, является влияние высоких уровней влажности на датчики на основе УНТ. Следовательно, удаление или разделение влажности необходимо для большинства биомаркеров дыхания. Были также предложены такие методы, как колонки для микроразделения, мембраны и использование силикагеля, чтобы устранить «паразитное» влияние влажности при анализе дыхания на реакцию сенсора. Дальнейшие клинические исследования биомаркеров дыхания и их корреляций с заболеваниями в сочетании с достижениями в области газовых сенсоров на основе УНТ прокладывают путь к портативным, маломощным, не инвазивным устройствам для анализа дыхания в процессе оказания медицинской помощи пациенту.

3. Обнаружение газов, выдыхаемых организмом

Анализ дыхания – многообещающий метод неинвазивной, быстрой и недорогой, диагностики заболеваний и мониторинга состояния здоровья благодаря корреляционной связи между концентрациями биомаркеров дыхания и аномальными состояниями болезни. Биомаркеры дыхания для различных заболеваний перечислены в таблице 1 статьи [78].

Обратим внимание, что в последнее время ученые проявили интерес к обнаружению ЛОС для не инвазивного лечения диабета. В статьях [79–85] представлены и обсуждаются работы, выполненные как в Ереванском государственном университете, так и за рубежом по не инвазивным датчикам оксидов металлов (хеморезисторам) для ацетона, выдыхаемого диабетиками. Представлены технологии и параметры хеморезисторов на основе диоксида олова, триоксида вольфрама, оксида цинка, Fe_2O_3 , In_2O_3 и TiO_2 , разработанные в ЕГУ и в мире. Реакция хеморезисторов SnO_2 и ZnO , легированных МСУНТ, измеренная при низкой концентрации ацетона, позволяет получить информацию о диабетиках в организме человека на относительно ранней стадии заболевания.

Было показано, что такие датчики можно легко изготовить несколькими методами, которые обеспечивают высокоселективный анализ ацетона и других ЛОС в выдыхаемом воздухе. Упомянутые аналитические приборы очень чувствительны и избирательны для диагностики сахарного диабета, они недороги, портативны, относительно дешевы и могут использоваться пациентами самостоятельно вне больниц.

Оксиды металлов, легированные полупроводниковыми УНТ, являются отличными химическими преобразователями. Легирование оксидов металлов УНТ приводит к значительному улучшению характеристик газового сенсора и

может быть связано с его прямым взаимодействием с газовыми сенсорами. Большое внимание в литературе уделяется сенсорам из МСУНТ, легированных УНТ (см., например, [31–34]), но свойства одностенных трубок (ОУНТ) и газовых сенсоров на их основе ранее не рассматривались.

Полупроводниковые устройства из ОСУНТ могут быть использованы в качестве сенсора для химических нервно-паралитических агентов. Тонкопленочные транзисторы, построенные из случайных сетей ОСУНТ, были использованы для обнаружения диметилметилфосфоната (DMMP), имитатора боевого химического агента нервно-паралитического действия зарина [86]. Устройства состоят из сети ОСУНТ с литографическим рисунком, которая соединяет контакты истока и стока из титана. Сетка выращивается на поверхности термически окисленного слоя SiO_2 , а подложка Si служит общим электродом затвора.

Эти результаты показывают, что электронное обнаружение нервно-паралитических агентов и других боевых отравляющих веществ возможно с помощью простых в изготовлении сенсоров из УНТ. Продемонстрировано большое изменение сопротивления некоторых полупроводниковых устройств из ОСУНТ в ответ на определенные типы газообразных аналитов. В таких сенсорах адсорбция молекулы аналитика с сильными электронно-донорными или акцепторными свойствами приводит к частичному переносу заряда между полупроводником и нанотрубками, что изменяет их электрическое сопротивление. Авторы [86] обнаружили, что на электронные свойства сеток УНТ сильно влияет присутствие DMMP – он легко адсорбируется на ОСУНТ, что приводит к эффективному изменению величины отрицательного заряда, что проявляется в сдвиге порогового напряжения транзистора. Молекулярная адсорбция полностью обратима при приложении небольшого положительного смещения затвора, которое высвобождает DMMP с поверхности нанотрубки.

Датчики на основе ОСУНТ были обратимыми и способными обнаруживать DMMP на уровнях концентрации ниже ppb. Они по своей природе селективны в отношении обычных интерферонов. Хеморезистор может обнаруживать воздействие DMMP с концентрацией 1 ppb. Датчики по своей природе избирательны в отношении мешающих сигналов паров углеводородов и влажности. Такие датчики также обнаружили 0.1 ppb NO_2 , что на несколько порядков превосходит отклик современных датчиков NO_2 . Наши детекторы химического оружия, разработанные ранее в рамках гранта НАТО, описаны в [87].

4. Биосенсоры из углеродных нанотрубок

Биосенсоры на основе УНТ могут быть использованы в сверхчувствительных и сверхбыстрых биосенсорных системах [88]. Основные и некоторые недавно разработанные методы синтеза УНТ представлены в [89]. Отметим, что концепция биосенсора на основе УНТ была получена из описания ферментного

электрода Кларком [90]. В целом биосенсор на основе УНТ состоит из двух частей: – биологического чувствительного элемента и преобразователя. УНТ функционализована биомолекулами или рецепторами, такими как белки, клеточные рецепторы, ферменты, антитела, микроорганизмы или даже целые биологические ткани, которые работают как биологический чувствительный элемент [91–93]. Роль преобразователя заключается в преобразовании концентрации аналитиков в другие физические сигналы, такие как токи, поглощение или масса. В соответствии с взаимодействиями между аналитиками и биологически чувствительными материалами биосенсоры на основе УНТ будут разделены на две категории: химические и физические. Среди них УНТ-полевые транзисторы обладают превосходными свойствами.

Полая структура УНТ хороша для адсорбции ферментов. Следовательно, УНТ в амперометрических биосенсорах на основе УНТ всегда используются для функционализации ферментов с целью создания электродов из ферментных УНТ или для модификации поверхности электродов. УНТ в биосенсоре CNTFET, сконфигурированном как полевые транзисторы, предлагают преимущества возможной биосовместимости, совместимости размеров и чувствительности к мельчайшим электрическим возмущениям для обнаружения биологических видов [94]. Они также недороги, малозумные и портативны [50]. Кроме того, эффективная область обнаружения может быть размером с одну биомолекулу или вирус. Благодаря этим уникальным характеристикам биосенсор CNTFET широко используется в области биологии, такой как молекулы белков, глюкозы, ферментов, антигенов и антител, молекулы ДНК, бактерии и гормоны [95, 96]. В биосенсоре CNTFET металлические электроды в качестве истока и стока подготавливаются на поверхности кремниевой подложки, покрытой изолирующим слоем диоксида кремния. Соединение конкретных УНТ между двумя электродами действует как проводящий канал и вводит электрод затвора. УНТ были синтезированы методом химического осаждения из паровой фазы, а расстояние между двумя электродами очень мало. Специфические антитела могут быть покрыты УНТ, специфичная адсорбция между антигеном и антителом может генерировать электрический сигнал, который наблюдается и регистрируется [94, 97]. В соответствии с различными реагентами, CNTFET делятся на разные типы FET, включая ферментный FET, иммунный FET, организмирующий FET, клеточный FET и DNAFET. За последнее десятилетие многие группы внесли значительный вклад в разработку биосенсоров CNTFET. Наноразмерные полевые транзисторы с ОСУНТ были предложены в качестве проводящего канала для электронного обнаружения специфического связывания белков.

Функционализация УНТ другими наноматериалами, такими как полимеры, белки, ДНК, ферменты, проводится для улучшения их диспергируемости и совместимости с целевыми биологическими видами [98]. Функционализиро-

ванные УНТ обладают многими такими улучшенными характеристиками как высокая поверхностная активность, высокая каталитическая эффективность и большее количество функциональных групп. Использование функционализированных УНТ может повысить фиксированную эффективность биологического распознавания молекул (ферментов, ДНК, антигенов/антител и т. Д.) в биосенсорах [99,100]. По сравнению с обычными твердотельными углеродными биосенсорами, биосенсоры, изготовленные из функционализированных УНТ, имеют более высокую чувствительность, быстрый отклик и широкий диапазон обнаружения. Роли функционализированных УНТ и технологий при изготовлении функционализированных УНТ обсуждаются в очень интересных и всесторонних обзорах [98,100,101].

Еще раз отметим, что исследования УНТ - наиболее захватывающие области в современной науке о материалах, а разработка УНТ для обнаружения биомолекул особенно важна для биоинженерии и биомедицинских приложений. Полезны такие новые нанотехнологии как литография наноимпринтов и мягкая литография. Как химические, так и физические свойства функционализированных УНТ сильно зависят от условий окружающей среды, таких как температура и pH. Некоторые исследования показали, что чувствительность и пределы обнаружения значительно повышаются при использовании в качестве биосенсора нанокompозитных материалов в сочетании с УНТ и металлами (Au, Pt и т. д.). В связи с развитием новых наноматериалов в сочетании с УНТ, определение характеристик этих новых материалов на молекулярном уровне имеет важное значение и является очень важной научной задачей. Параллельно с экспериментальными исследованиями необходимо дальнейшее развитие молекулярного моделирования как инструмента для прогнозирования характеристик новых материалов для данных биомолекул. Такие вычислительные методы позволят быстро оценить новые материалы. Очевидно, что дальнейшее развитие биосенсоров на основе УНТ позволит создать такие новые микро- и наноприборы как бионаносенсоры.

Недавние разработки новых наносенсоров с растущим интересом к биосенсорам на основе наноматериалов предлагают многообещающие подходы к улучшенной клинической диагностике и лечению [100–114]. Сенсор может включать антитела, аптамеры, последовательности ДНК, молекулярные отпечатки, лектины или синтетические фрагменты. Различные наночастицы, такие как металлические наночастицы, квантовые точки, нанопроволоки, графен, квантовые точки графена и углеродные нанотрубки, могут связываться и обнаруживать биологически значимые концентрации целевого аналитика, они обладают высокой чувствительностью и селективностью. Особый интерес представляет использование углеродных нанотрубок в качестве сенсоров для биотехнологических и биомедицинских приложений [114]. ОСУНТ продемонстрировали долговременную стабильность *in vivo* [115–117]. Нефотобесцвечивание, немигающее

флуоресцентное излучение ОСУНТ позволяет использовать их в качестве оптических датчиков, обеспечивая обнаружение ими *in situ* без меток в реальном времени как с пространственным, так и с временным разрешением [118–120]. Недавние исследования продемонстрировали обнаружение белков с использованием различных подходов к функционализации поверхности, включая природные субстраты [121–124] и синтетические полимеры [84], для обеспечения долгосрочного непрерывного мониторинга важных биомаркеров или для замены дорогостоящих лабораторных испытаний. Изучаются преимущества ОСУНТ для биомедицинских приложений *in vivo* и *in vitro*, таких как доставка лекарств, визуализация и зондирование с упором на распознавание белков. Таким образом, свойства ОСУНТ делают их отличными кандидатами для восприятия белков и биомакромолекул с оптической трансдукцией сигналов, где достижения в области дизайна, синтеза, определения характеристик и моделирования нанотехнологий будут способствовать открытию новых флуоресцентных сенсоров на основе ОСУНТ.

5. Другие применения углеродных нанотрубок в медицине

Выше обсуждались возможности использования газовых полупроводниковых детекторов для выявления заболеваний, в частности диабета, в организме. Отметим, что детекторы из оксидов других металлов также могут служить анализаторами выдыхаемого воздуха (см., например, [83–85]). Итак, УНТ – идеальный материал для разработки нового класса молекулярных сенсоров.

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются и в стоматологии, вирусологии и кардиологии. Одним из наиболее активных направлений исследований в современной биомедицинской инженерии и клинической практике является восстановление и регенерация твердых тканей человеческого тела, таких как кости и зубы. Традиционные материалы, которые служат каркасом в клинических применениях, включают коллаген природного происхождения, хитозан и различные синтетические полимеры. Конечно, желательно, чтобы каркас был биосовместимым и мог контролировать пролиферацию и дифференцирование клеток в требуемую линию и структуру. Хорошая механическая прочность, гибкость и легкий вес делают УНТ идеальными материалами для использования в качестве армирующих композитов. Сегодня УНТ используются в функциональных каркасах для восстановления и регенерации [125].

Гибридные мембраны MWCNT на основе неорганических композитов, покрытые наночастицами оксида меди, оксида титана и оксида железа, были исследованы при удалении вирусов (бактериофагов) из загрязненной воды [126] и использования в качестве адсорбентов вирусов.

Инъекцируемые композиты полимер/УНТ сегодня используются для усиления пролиферации и функции кардиомиоцитов [93], а также дифференцирования стволовых клеток сердца [127]. Электропроводящие УНТ могут

использоваться в композитных каркасах в качестве платформ для синтетических культур клеток для усиленной дифференциации мезенхимальных стволовых клеток человека. Путем анализа морфологии волокна, модуля упругости и проводимости было установлено, что свойства каркаса зависят от включений УНТ и могут быть адаптированы для конкретных применений. Недавно было обнаружено, что каркасы на основе УНТ поддерживают рост сердечных клеток *in vitro*: в частности, их способность улучшать пролиферацию, созревание и электрическое поведение кардиомиоцитов делает УНТ чрезвычайно привлекательными для разработки и использования интерфейсов, способных воздействовать на сердечные клетки, физиологию и функции.

УНТ сейчас используют как новые наноносители для доставки лекарств. Недавно исследователи применили CNT для диагностики и лечения рака легких, груди, простаты, печени, толстой кишки и т. д. [128]. Кроме того, квантовые точки, золото и магнитные наночастицы представляют собой серию наноматериалов, которые можно использовать для обнаружения рака [129]. Методы химиотерапии, лучевой терапии и различные лекарства используют для выявления различных видов рака (например, рака легких [130]). Эти методы не были высокоэффективными из-за нецелевого воздействия и повреждения здоровых тканей, таких как волосные фолликулы. На основе этих подходов могут произойти повреждение клеточного цикла, разрыв двойных цепей ДНК, воспалительные реакции, фиброз тканей и т. д. С другой стороны, имелся ряд препятствий для лечения; низкая стабильность, растворимость в воде и устойчивость клеток к лечению методом химиотерапии.

Нацеливание на опухоль сопряжено со многими трудностями даже при использовании специфических антител для связывания с раковыми клетками – легочные опухоли относятся к числу непобедимых видов рака. Фактически, УНТ производят пятью способами, которые описываются как дуговой разряд, лазерная абляция, химическое осаждение из газовой фазы, синтез в пламени и методы растворения силана. Кроме того, УНТ очищают тремя способами: окислением на воздухе, обработкой ультразвуком и кипячением. С другой стороны, УНТ – это удивительное вещество, которое можно использовать для связывания белков, пептидов, нуклеиновых кислот и различных лекарств. Кроме того, УНТ обладают высоким потенциалом доставки лекарств из-за их трубчатой и волокнистой структуры. Были использованы такие методы для оценки УНТ и лекарств друг с другом как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), дифракция рентгеновских лучей (XRD) и т. д.

УНТ могут быстро проникать в легкие через дыхательные пути, а затем быстро проникать и влиять на нервную, лимфатическую и кровеносную системы,

приводя к токсическим эффектам [131]. Основными причинами этих токсических эффектов могут быть долговечность, количество остаточного металла, реагирующего с кислородом, и размер. Удаляя остаточные металлы, УНТ при соответствующих размерах могут быть безопасными при передаче лекарств. Меньшие размеры имели меньшую токсичность; кроме того, концентрация таких металлических примесей как железо не влияет на токсичность [132]. Действительно, чем больше кривизна, тем меньше повреждений было нанесено клеткам. Из-за высокого структурного сходства УНТ с обычно используемым асбестом показано сходное физиологическое воздействие на эпителиальные клетки бронхов человека. У людей, подвергшихся воздействию УНТ, они могут вызывать поражения легких и плевры, воспаление, фиброз плевры и опухоли легких. Жесткость, твердость, длина, ширина и долговечность УНТ – это пять факторов, которые могут вызвать вредный эффект.

Слишком низкая доза MWCNT может вызвать фиброз легких. Кроме того, MWCNT, как и асбест, могут менять экспрессию нескольких генов, а также выживание и пролиферацию клеток [133]. УНТ наименее токсичен по сравнению с асбестом. С другой стороны, функционализированные УНТ показали меньшую токсичность с более высокой активностью по отношению к УНТ без функционализации. Безопасная применяемая доза УНТ окончательно не определена [134]. Кроме того, исследователи могут уменьшить (исключить) токсические эффекты, выбрав соответствующие размеры (меньшую длину и большую ширину), более изогнутые нанотрубки и используя функционализированную форму [135]. Более того, МСУНТ использовались более эффективно из-за меньшей токсичности по отношению к ОСУНТ. С другой стороны, были значительные различия в использовании нанотрубок, которые индуцировали рост и белка-супрессора опухоли.

Использование УНТ в лечении рака легких очень многообещающее. Как правило, клинические проявления рака легких включают усталость, кашель, хрипы, боль в груди, прерывистое дыхание, затрудненное глотание, беспокойство и пожелтение пальцев. Кроме того, диагностика рака легкого возможна с помощью 4 радиологических, нерадиологических методов визуализации, таких как МРТ, эндоскопические и биохимические методов [136–140]. Как обычно, диагноз, тип и степень рака легких устанавливаются с помощью сканирования УНТ. [141,142]. Но, к сожалению, сканирование с использованием слишком низких доз УНТ может дать ложноположительный ответ о раке легких. Сегодня известны биомаркеры как белковых, так и генетических модификаций рака легких. Были изучены многочисленные биосенсоры на связывание с этими биомаркерами для не инвазивного обнаружения [141–158]. Матрица сенсоров из УНТ продемонстрировала несоответствие между образцом дыхания здорового и пациента по ЛОС. Таким образом, обнаружение ЛОС и онкомаркеров с помощью анализа дыхания с помощью УНТ является современным и изученным методом. Датчики

идентифицируют различные биомаркеры по растворимости, полярности и химических ассоциациям, особенно при туберкулезе. Создание электронного носа с УНТ для удаления ЛОС у пациентов с раком легких было недорогим и быстрым методом. Вода, метанол, изопропанол, этанол, ацетон, 2-бутанон и пропанол были обнаружены в качестве полярных паров биомаркеров рака легких. УНТ, легированные платиной, могут обнаруживать пары стирола и бензола, которые присутствуют в выдохе больных раком легких. В природных нанотрубках эта чувствительность была очень низкой.

ОСУНТ, украшенные элементами Pd, Pt, Ru или Rh, также могут быть использованы для обнаружения газообразного толуола как индикатора рака легких. Исследования показали, что биосенсор, созданный из УНТ, покрытого катализатором Rh, может различать и поглощать C_6H_7N и C_6H_6 в выдыхаемом больными раком легких воздухе. Другая схема, используемая для улучшения выявления рака легких, заключалась в приготовлении комбинации ОСУНТ и хитозана. Из-за различий в никотиновых рецепторах ацетилхолина в нормальных и малых клетках рака легких был продемонстрирован электродный датчик на основе нанотрубок для количественного электрофизиологического мониторинга неприкрепленных клеток.

6. Одно- и многослойные углеродные нанотрубки для обнаружения перекиси водорода

Мониторинг паров перекиси водорода при комнатной температуре с использованием ОСУНТ, декорированных наночастицами платины, был проведен в [103]. Гидродинамическое хроноамперометрическое определение пероксида водорода проводили с использованием электродов из углеродной пасты, покрытых МСУНТ, декорированными частицами MnO_2 или Pt [104].

Улучшение восприятия H_2O_2 за счет взаимной интеграции однослойных углеродных нанорогов с металлооксидными катализаторами показано в [105]. Электрокаталитическое восстановление H_2O_2 частицами серебра, нанесенными на ОСУНТ, обсуждалось в [106].

7. Обнаружение токсичных летучих органических соединений с помощью датчиков перекиси водорода, изготовленных из углеродных нанотрубок

Современное интенсивное развитие технологий зондирования связано с потребностью человечества в большей безопасности и защите, а также в мониторинге загрязнения воздуха. Очевидно, что загрязнение воздуха влияет на здоровье человека и может вызвать ряд заболеваний. Основными загрязнителями воздуха являются некоторые неорганические газы (например, CO , NO_x и SO_2), а также различные ЛОС. Ядовитые и загрязняющие такие ЛОС как ацетон, толуол и формальдегид присутствуют в помещениях. Основными источниками тех же

ЛОС вне помещений являются промышленные выбросы, процессы сгорания, транспортные средства и испарение топлива [159]. Эти загрязнители в жилых домах, на рабочих местах, в автомобилях и торговых центрах образуются чаще всего из красок, разбавителей для лаков, различных покрытий и мебели [160]. Поскольку вероятность воздействия этих загрязняющих веществ в настоящее время довольно высока, часто необходимы установка газоизмерительных устройств в вышеуказанных местах и разработка современных систем мониторинга для их раннего обнаружения. Обнаружение ЛОС может также быть необходимо осуществлять при диагностике и контроле заболеваний. Некоторые ЛОС, такие как ацетальдегид, этанол, метанол и ацетон [161–164] опасны еще и потому, что они не только загрязняют окружающую среду, но и распадаются на более токсичные вещества, напрямую ухудшающие здоровье человека [165–166]. Так, употребление этанола в напитках снижает сознание и реакцию человека и становится основной причиной автомобильных аварий. Кроме того, ацетальдегид образуется в организме в результате окисления этанола слизистой оболочкой и микробами [167]. Но также известно, что ацетальдегид сам по себе является раздражителем кожи, глаз, слизистых оболочек, горла и дыхательных путей. Это имеет место при концентрациях до 1000 ppm. Симптомы воздействия этого соединения включают тошноту, рвоту, головную боль. Кроме того, ацетон широко используется в промышленности и лабораториях для растворения пластика, очистки парафина и обезвоживания тканей в фармацевтике. Вдыхание ацетона вызывает головную боль, усталость и даже наркоз и вредно для нервной системы. Поэтому ацетон – это еще одно важное ЛОС в выдыхаемом воздухе. Высокочувствительные датчики ацетона необходимы для выявления диабета, мониторинга состояния здоровья и лечения пациентов с диабетом [168,169]. Например, если максимальная концентрация ацетона в выдыхаемом воздухе превышает 1,8 ppm, это может указывать на высокий уровень кетонов в крови – т. н. симптом инсулинозависимого диабета [162, 170]. Быстрый и точный анализ концентрации газа ацетона в дыхании человека является ключевым методом неинвазивной диагностики диабета. Традиционная система газовой хроматографии, а также калориметрические, оптические или некоторые другие методы [171–173], используемые для этой цели, дороги и требуют специальных знаний для работы, что часто не подходит для измерений в реальном времени. Газовые сенсоры на основе наноструктурированных полупроводниковых оксидов металлов (наночастиц [174–176], нанопроволок [177–179], нанолент [180], поликристаллических нанотрубок [181], наностержней [182], полых сфер и нановолокон [183,184]), 3D аллоподобные [185] и/или их нанокомпозиты с углеродными нанотрубками (УНТ) [186–190] считаются наиболее перспективными для применения в системах и устройствах обнаружения газов. УНТ в вышеуказанных сенсорах обладают рядом полезных свойств, таких как широкий диапазон электрических свойств, малый размер, высокая структурная и химическая стабильность, высокая прочность

и т. д. При введении УНТ в матрицу оксида металла или осаждении наночастиц оксида металла на стенках нанотрубок удельная поверхность таких газочувствительных нанокомпозитов еще больше увеличивается. Кроме того, появляются дополнительные наноканалы в виде полых УНТ для диффузии газа [191–193]. Следовательно, можно ожидать, что применение в технологии создания газовых сенсоров на основе нанокомпозитных гибридных структур, состоящих из функционализированных УНТ и оксида металла, должно улучшить параметры газовых сенсоров, в частности, чувствительность к газу, времена отклика и восстановления, а также снизить рабочие температуры. При выборе газочувствительных материалов, предназначенных для использования в высокопроизводительных датчиках газа, исследователи в основном сосредоточили свои усилия на таких наноструктурированных оксидах металлов n-типа как SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , WO_3 , TiO_2 и их соединения. Среди них SnO_2 является очень перспективным и широко используемым газочувствительным материалом для газового сенсора для обнаружения широкого спектра загрязняющих газов благодаря своим привлекательным характеристикам как высокая газочувствительность, относительно низкие удельное сопротивление и рабочие температуры, химическая стойкость, низкая стоимость, нетоксичность и простота сенсора [194]. Ранее показано [188–190], что функционализация МСУНТ/ SnO_2 толстопленочных структур с рутением приводит к значительному увеличению сигнала отклика на пары метанола, этанола и i-бутана.

Однако проблема селективности исследуемых датчиков по отношению к другим газам, в частности к воздействию некоторых вредных и токсичных ЛОС, осталась нерешенной. Необходимо выявить оптимальные условия, при которых достигается наилучший уровень селективности этих датчиков к различным ЛОС. Существуют различные пары вредных и опасных веществ, которые играют важную роль в различных сферах, таких как охрана окружающей среды, промышленное производство, медицина и национальная оборона. Например, пропиленгликоль является отличным растворителем для многих органических соединений и используется в качестве активного ингредиента в охлаждающих жидкостях двигателя и антифризах, тормозах, красках, эмалях и лаках, а также в качестве растворителя или поверхностно-активного вещества во многих продуктах. Его также можно использовать в косметике, парфюмерии и фармацевтике. Другой пример – диметилформамид (ДМФ), который используется в качестве растворителя в виниловых смолах, клеях, пестицидах и эпоксидных составах. Он очищает и выделяет ацетилен, 1,3-бутадиен, кислые газы и алифатические углеводороды. ДМФ также используется в производстве полиакриловых или триацетатцеллюлозных волокон и фармацевтических препаратов, а также в производстве полиуретановой смолы для синтетической кожи [195]. Формальдегид (ФА) – бесцветный водорастворимый газ с резким запахом, который используется при производстве строительных материалов и во многих бытовых товарах,

таких как ДСП, фанера и ДВП, клеи и адгезивы, текстиль, бумага и покрытия изделий из них. Кроме того, формальдегид может служить промежуточным продуктом при производстве промышленных химикатов. Его также можно найти в качестве консерванта в ряде пищевых продуктов и в таких продуктах как антисептики, лекарства и косметика [196]. DMF, PG и FA оказывают огромное влияние на органы человека (например, печень, кожа, глаза и почки). PG может вызывать тошноту и рвоту, головные боли, головокружение и обмороки. Более того, он известен как горючая жидкость, которая может взорваться при пожаре. Минимальный уровень риска 0.009 ppm был получен для постоянной продолжительности (15–364 дня) ингаляционного воздействия пропиленгликоля [197].

Газ FA может вызывать ощущение жжения в глазах, носу и горле, а также вызывать кашель, хрипы, тошноту и раздражение кожи. Кроме того, воздействие относительно большого количества формальдегида может увеличить риск лейкемии и даже вызвать некоторые виды рака у людей. Администрация США по охране труда (OSHA) установила предел кратковременного воздействия (15–30 мин) на уровне 2 ppm, а допустимый предел воздействия (до 8 часов) – 0.75 ppm [198–201]. Текущий стандарт OSHA для диметилформамида составляет 10 ppm за 8-часовую рабочую смену [198]. Согласно информации, приведенной выше, газовые сенсоры PG, DMF и FA обычно применяются для обнаружения и постоянного контроля этих газов в сферах, где они используются.

Остановимся на информации по обнаружению ЛОС различными рутенатными нанокompозитными структурами MWCNT/SnO₂ в виде толстых пленок, полученных гидротермальным синтезом, методами золь-гель и их комбинацией. Выбор соответствующих условий и режимов обработки для функционализации УНТ, а также модификации поверхности толстых пленок Ru катализатором был сконцентрирован на получении чувствительности к таким целевым газам, как этанол, метанол, ацетон, толуол, пропиленгликоль, диметилформамид и формальдегид.

8. Изготовление нанокompозита из оксида олова/углеродных нанотрубок

Нанопорошки MCYNT/SnO₂ для толстых пленок были получены тремя способами: методом золь-гель, гидротермальным синтезом и их двух стадийной комбинацией. Для создания нанокompозитных структур по первому способу использовались мембраны из MCYNT для получения нанокристаллического порошка MCYNT/SnO₂. MCYNT получали разложением ацетилена (метод CVD) с использованием катализатора Fe, Co/CaCO₃ [204, 205]. Эта процедура роста с использованием катализатора CaCO₃ обеспечивает высокоэффективное селективное образование чистых MCYNT, подходящих для эффективного связывания между CNT и оксидом металла, в частности, прекурсорами SnO₂. Для функционализации стенок нанотрубок кислородсодержащими гидроксильными (OH),

карбонильными ($C = O$) и карбоксильными ($COOH$) группами, МСУНТ с мембран переводили в суспензию в смеси кислот HNO_3/H_2SO_4 в течение 1 ч. Такая функционализация УНТ очень важна и необходима для последующего синтеза наночастиц SnO_2 на стенках МУНТ, поскольку эти кислородсодержащие группы действуют как центры зарождения наночастиц. После промывки дистиллированной водой и сушки при $80^\circ C$ МСУНТ были вылиты и обработаны в деионизированной воде в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. На следующем этапе очищенные МСУНТ и водный раствор $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ смешивали в течение следующих 5 часов при $140^\circ C$. После этого осадок собирали для последующего синтеза гибридного материала и смешивали. Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин. Смешанную суспензию оставляли на ночь при $80^\circ C$, после чего композитный порошок MWCNTs / SnO_2 с 0.1%-ным добавлением МСУНТ промывали, сушили, измельчали и отжигали на воздухе при $400^\circ C$ в течение 1 часа. Конечное соотношение масс-композита МСУНТ/ SnO_2 составляло 1:50 соответственно. Этот золь-гель процесс подробно описан в [32]. Получение нанокompозитных материалов SnO_2 /МСУНТ гидротермальным методом проводилось в два этапа. Сначала очищенные МСУНТ были хорошо диспергированы в воде с помощью обработки ультразвуком. После этого рассчитанное количество $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в воде в другом стакане, после чего к раствору добавляли 3 см^3 HCl . На следующем этапе суспензия МСУНТ и раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ смешивали и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Для приготовления нанокompозитов указанные выше растворы разливали в автоклавы, где проводили гидротермальный синтез при $150^\circ C$ в течение 1 дня. В конце этой процедуры все полученные порошки нанокompозитов были отфильтрованы, а затем высушены при $90^\circ C$ в течение 5 часов. Конечные массовые соотношения нанокompозита МСУНТ / SnO_2 , полученного гидротермальным методом, составили 1: 4, 1: 8, 1:66 и 1: 200, соответственно. Третий тип композитного материала был получен следующим способом. Вначале были приготовили 45 мл 0.5М раствора деионизированной воды $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Затем к раствору при тщательном перемешивании магнитной мешалкой добавляли 11 мг полученного порошка МСУНТ/ SnO_2 , синтезированного вышеупомянутым гидротермальным методом. Одновременно с этим к раствору по каплям добавляли аммоний при $42^\circ C$ при достижении $pH = 9$. После этого раствор оставляли в термостате при $80^\circ C$ на 24 часа.

9. Получение чипов МСУНТ/ SnO_2

Толстые пленки были получены на основе всех вариантов композитных порошков МСУНТ/ SnO_2 . Паста для осаждения толстой пленки, полученная путем смешивания порошков с α -терпинеолом («Sigma Aldrich») и метанолом, была нанесена на химически обработанную поверхность подложки из оксида алюми-

ния поверх готовых встречно-штыревых электродов из платины. На тыльной стороне подложки был сформирован тонкопленочный Pt-нагреватель. Полученные композитные конструкции разрезались на образцы размером 3×3 мм. Сушка и отжиг полученных толстых пленок проводились в два этапа: нагрев до 220°C со скоростью повышения температуры 2°C мин⁻¹, выдержка этой температуры в течение 3 ч, а затем дальнейшее повышение температуры до 400°C со скоростью 1°C мин⁻¹ и выдержка вновь 3 ч. Затем толстопленочные образцы охлаждали совместно с печью. После процессов отжига и охлаждения толстые пленки МСУНТ/SnO₂ были поверхностно-рутенированы путем погружения их в 0.01 М водный раствор RuOHCl₃ на 20 минут, после чего сушили при 80°C в течение 30 минут. Затем вновь проводился отжиг в той же вышеупомянутой среде. Выбор рутения в качестве катализатора определялся его преимуществами [32]. Далее чипы рутената MWCNT/SnO₂ были размещены в корпусах ТО-5. После подсоединения выводов газовые датчики были готовы к измерениям.

10. Измерения в газовых средах

Свойства структур МСУНТ/SnO₂ в среде паров ЛОС были измерены с помощью спроектированной и изготовленной в центре полупроводниковых приборов и нанотехнологий ЕГУ измерительной компьютерной системы [205]. Датчики нагревали до различных рабочих температур. После стабилизации сопротивления датчика насыщенный целевой пар вводился в измерительную камеру с помощью микрошприца. Целевые газы, включая ацетон, толуол, этанол, пары метанола, вводились в измерительную камеру на специальную горячую плиту, предназначенную для быстрого преобразования жидкого вещества в его газовую фазу (≤ 12 с). После того, как сопротивление датчиков достигло нового постоянного значения, испытательную камеру открывали для восстановления датчиков в воздухе. Чувствительность (отклик) сенсоров изучалась в диапазоне температур 100–300°C. Чувствительность к газу S датчиков была определена как соотношение R_a/R_g , где R_a и R_g – электрические сопротивления в воздухе и в смеси целевых ЛОС и воздуха, соответственно. Время отклика и восстановления определялись как времена, необходимые для достижения 90%-ного изменения сопротивления от соответствующего установившегося значения сигнала.

Морфология полученных различных порошков нанокompозита МСУНТ/SnO₂ изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа FE-SEM Hitachi S-4700 Type II, оснащенного холодно-полевой эмиссионной пушкой, работающей в диапазоне 5–15 кВ. Образцы были закреплены на проводящей углеродной ленте. На рис.2 показано СЭМ-изображение исходных углеродных нанотрубок, находящихся в мембране МСУНТ. Грубая оценка размеров УНТ показывает, что средний диаметр углеродных нанотрубок, не покрытых кластерами наночастиц SnO₂, составляет около 25 нм.

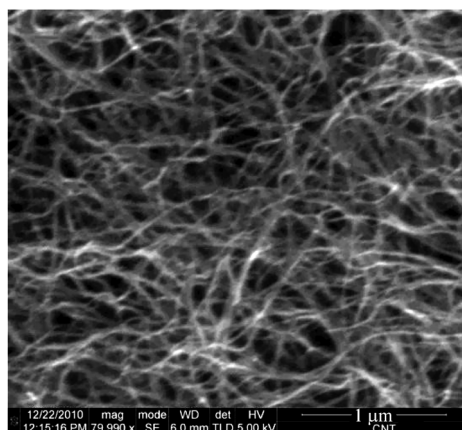


Рис.2. СЭМ-изображение исходных УНТ.

В [32] показано, что с увеличением массового соотношения компонентов нанокompозита МСУНТ/ SnO_2 от 1:4 до 1:50 неорганическое покрытие углеродных нанотрубок становится все толще и толще. Сравнение этих результатов с результатами, полученными для образцов с весовыми соотношениями 1:66 и 1:200, подтвердило эту тенденцию. Например, микрофотография образца с соотношением 1:66 показывает, что сферические наночастицы оксида олова, покрывающие УНТ, сопряжены в кластеры (см. Рис.3).

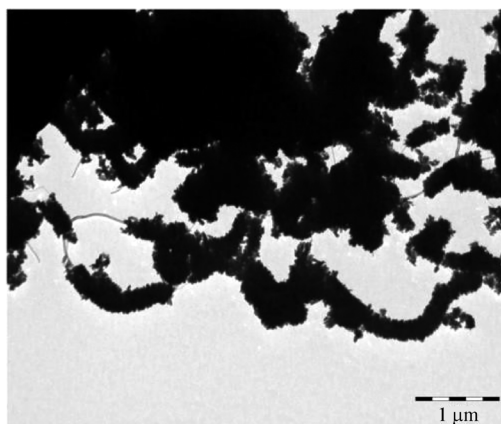


Рис.3. ПЭМ-изображение нанокompозита МСУНТ/ SnO_2 . Соотношение компонентов 1:66.

Наличие оксидного слоя было подтверждено с помощью SEM-EDX, а кристаллическая структура неорганического слоя была также изучена методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex II (диапазон углов: $2\theta[\text{o}] = 10\text{--}80$ с использованием характеристики X - лучевое ($\text{CuK}\alpha$) излучение). Результаты этих исследований подробно представлены в [32]. Здесь мы только отметим, что средний размер кристаллов наночастиц SnO_2 составляет менее 12 нм для всех методов синтеза, но средний диаметр

наночастиц SnO_2 без покрытия составляет около 40 нм.

Сначала рассмотрим отклик от присутствия паров метанола и этанола в атмосфере измерительной камеры. В результате проведенных исследований было выявлено, что наибольший отклик от этих спиртов присущ шести типам образцов нанокомпозитов МСУНТ/ SnO_2 , изготовленных всеми указанными выше методами синтеза материалов с соответствующими соотношениями компонентов от 1:8 до 1:200, при рабочей температуре 200°C. Результаты этих измерений и коды образцов с соответствующими методами синтеза сведены в Таблицу 2 и гистограмму (Рис.4) ниже.

Табл.2. Отклик исследуемых образцов нанокомпозита МСУНТ/ SnO_2 на 1000 ppm различных газов при рабочей температуре 200°C.

Код образца	Параметры процесса	$R_{\text{air}}/R_{\text{methanol}}$	$R_{\text{air}}/R_{\text{ethanol}}$
KCS1-3	Гидротермальный синтез, 1:4	22	14
KCS2-2	Гидротермальный синтез, 1:8	1500	500
EKCS3-2	Гибридный метод, 1:24	1000	750
ECS7-2	Золь-гель, 1:50	1000	2000
ZCS-66	Гидротермальный синтез, 1:66	700	600
ZCS-200	Гидротермальный синтез, 1:200	384	400

Видно из диаграммы, что после массового соотношения компонентов нанокомпозита 1:8 до 1:50 реакция сенсоров на пары метанола и этанола практически не меняется. Более того, можно утверждать, что в этом диапазоне весовых соотношений датчики, изготовленные с использованием упомянутых выше трех

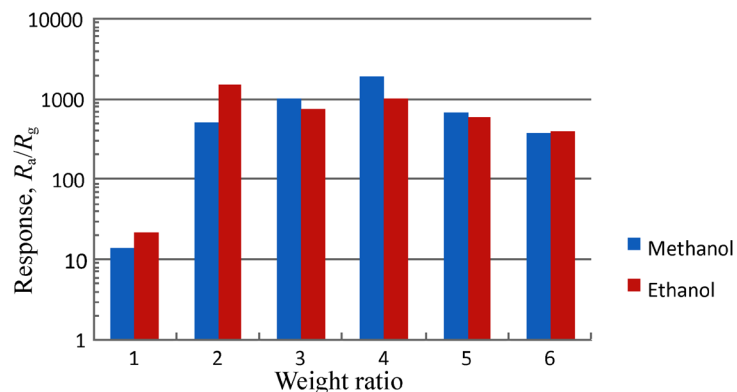


Рис.4. Реакция на 1000 ppm метанола и этанола при 200°C рабочая температура для исследуемых датчиков ЛОС.

различных технологий, реагируют на эти спирты примерно также. Но дальнейшее увеличение содержания SnO_2 в нанокompозите приводит к постепенному снижению реакции этанола и паров метанола. Тем не менее, чувствительность к парам этих спиртов остается пока высокой. В отличие от ранее проведенного исследования [32], рассмотрен более широкий диапазон весовых соотношений компонентов нанокompозита, а также добавление нового гибридного метода синтеза нанокompозита. Из этого анализа следует, что чувствительность исследуемых сенсоров к парам метанола и этанола зависит не столько от методов синтеза материалов, сколько от рабочей температуры сенсоров и от необходимого количества наночастиц SnO_2 , покрытых стенками МУНТ.

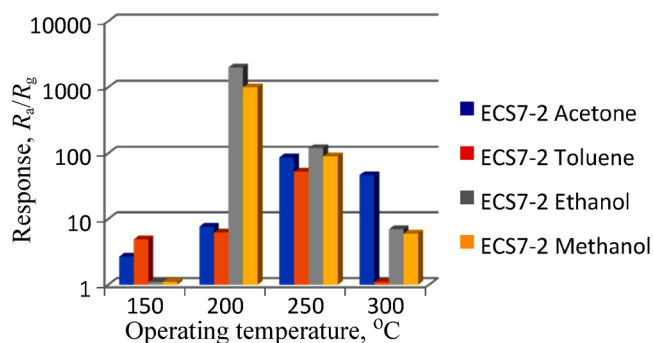


Рис.5. Сравнение откликов образцов серии ECS7-2 на 1000 ppm на различные ЛОС в зависимости от рабочей температуры.

Были проведены испытания всех образцов при различных рабочих температурах, чтобы сравнить реакцию на различные рассматриваемые здесь ЛОС. Результаты этих исследований, выполненных для набора образцов серии ECS7-2, приведены на рис.5. Лучшая селективность по сравнению с другими ЛОС и высокие значения чувствительности зарегистрированы при воздействии паров метанола и этанола на сенсор при рабочей температуре 200°C. Селективность отсутствует при рабочей температуре 250°C, хотя при этом относительно высоком отклике наблюдаются все целевые летучие органические соединения. На образцах той же серии показано достаточно селективное обнаружение паров ацетона при 300°C.

Реакция образцов KCS1-3 на ЛОС в зависимости от рабочей температуры представлена на рисунке 6. Избирательная чувствительность этих образцов к парам ацетона при одинаковой концентрации всех паров наблюдается уже при рабочей температуре 150°C. С повышением рабочей температуры реакция на пары ацетона возрастает до значения 360.4 при 250°C, при этом селективность остается высокой. Несомненно, во всех случаях предпочтительно работать при более низкой рабочей температуре (150°C) с обеспечением наилучшей селективности.

Что касается образцов EKCS3-2, изготовленных по гибридной технологии, следует отметить, что высокая чувствительность этих сенсоров к парам ацетона и толуола проявляется при 200°C, но при этом их селективность невысока. Избирательный отклик на пары толуола наблюдается при 150°C (рис.7). Таким образом, образцы KCS1-3 и EKCS3-2, работающие при

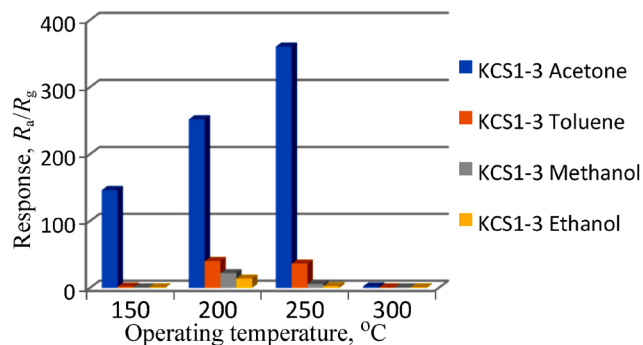


Рис.6. Отклики образцов KCS1-3 при контакте с ЛОС в зависимости от рабочей температуры.

относительно низкой рабочей температуре (150°C), могут использоваться в качестве датчиков паров толуола и ацетона, соответственно. Избирательный отклик на пары толуола наблюдается при 150°C (рис.7).

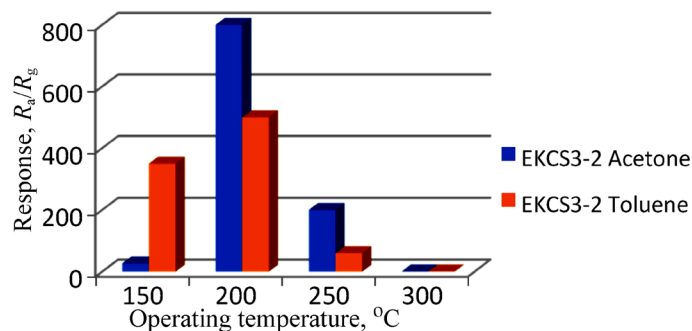


Рис.7. Отклик образцов EKCS3-2 на одинаковую концентрацию. (500 ppm) паров ацетона и толуола в зависимости от рабочей температуры.

Достаточно избирательная реакция на пары ацетона регистрируется образцами ЗКС1-200 при всех рабочих температурах в диапазоне 150–300°C. Результаты тестовых измерений представлены на рис.8.

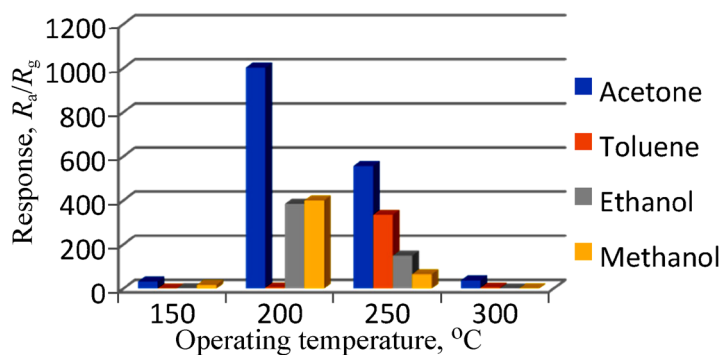


Рис.8. Реакция образцов из образцов ZCS1-200 при контакте с ЛОС в зависимости от рабочей температуры.

Данные по реакции на ацетон и толуол рассматриваемых образцов при различных рабочих температурах сведены в Таблицу 3.

Табл.3. Отклики всех сенсоров на пары ацетона и толуола в зависимости от рабочей температуры

Рабочая температура °C	Отклик на газ, R_a/R_g							
	ECS7-2		KCS1-3		EKCS3-2		ZCS1-200	
	Acetone	Toluene	Acetone	Toluene	Acetone	Toluene	Acetone	Toluene
150	2.67	4.88	146.3	2	26.59	350	32.3	1
200	7.62	6.25	251.9	40.21	800	500	1002.34	5
250	86.93	52.96	360.4	84.198	200	60	555.6	334.6
300	46.5	1	2.21	1	1	1	37.5	4.34

Времена отклика и восстановления различаются для исследуемых датчиков. Например, сенсоры EKCS3-2 реагируют на пары ацетона довольно медленно. Восстановление при 200°C имеет место не полностью. При использовании импульсного режима питания достигается полное восстановление нагревателя. Но время отклика и время восстановления датчиков типа KCS1-3 при рабочей температуре 250°C в контакте с толуолом при его концентрации 1000 ppm составляет всего 24 и 14 секунд, соответственно (рис.9).

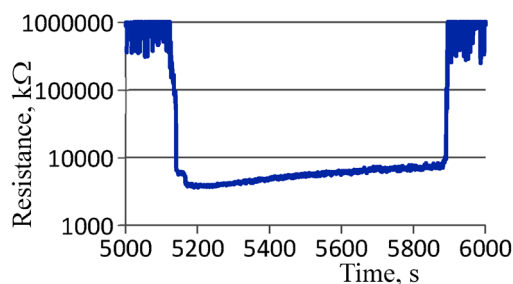


Рис.9. Времена отклика и восстановления для образцов KCS1-3 при контакте с парами толуола с концентрацией 100 ppm при операционной температуре 250°C.

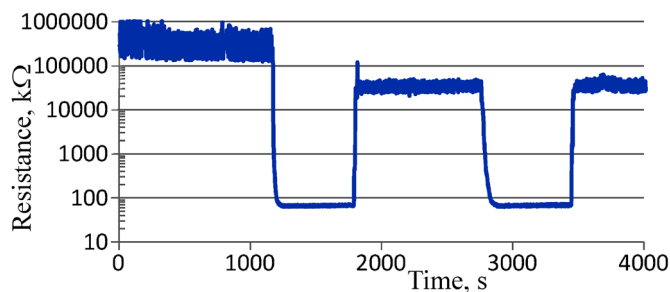


Рис.10. Отклик и восстановление образцов ZCS1-200 с массовым соотношением компонентов 1:200 в контакте с парами ацетона с концентрацией 1000 ppm при рабочей температуре 250°C.

Наибольший отклик на пары ацетона ($R_a/R_g = 555.62$) был зафиксирован для образцов ZCS1-200 с массовым соотношением компонентов 1:200 на 1000 ppm в парах ацетона при рабочей температуре 250°C (рис.10). Время срабатывания и восстановления этих датчиков составляет около 22 и 27 с, соответственно.

Зависимость отклика датчика ZCS1-200 от концентрации паров ацетона при 150°C представлена на рис.11. Видно, что отклик на газ линейно увеличивается с концентрацией паров ацетона.

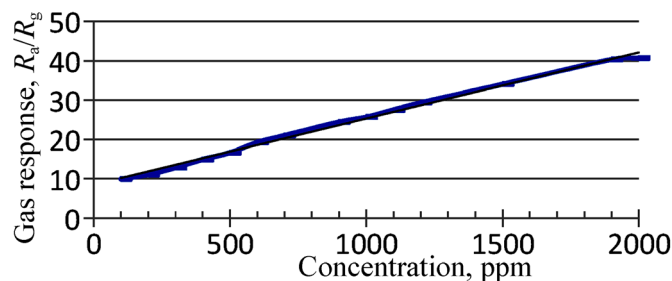


Рис.11. Зависимость отклика сенсора ЕКС3-2 от паров ацетона.

11. Характеристики датчиков паров ПГ, ДМФА и ТВС

В результате измерения чувствительности всех представленных выше типов сенсоров к газам ПГ, ДМФА и ТВС выявлено, что наилучшие характеристики имеют образцы с соотношением компонентов нанокompозита MWCNT/SnO₂ 1:200, соответственно. поэтому все данные, представленные ниже, относятся к этим датчикам. В результате измерений сопротивления сенсора в воздухе и в среде воздух-газ максимальный отклик на 650 ppm паров ПГ был выявлен при рабочей температуре 200°C (рис.12). Зависимость отклика сенсора от рабочей температуры в присутствии паров 500 ppm DMF и 1160 ppm FA в воздухе также представлена на рис.12. Как показано, максимальный отклик на пары FA и DMF наблюдается в диапазон рабочих температур 200–225°C.

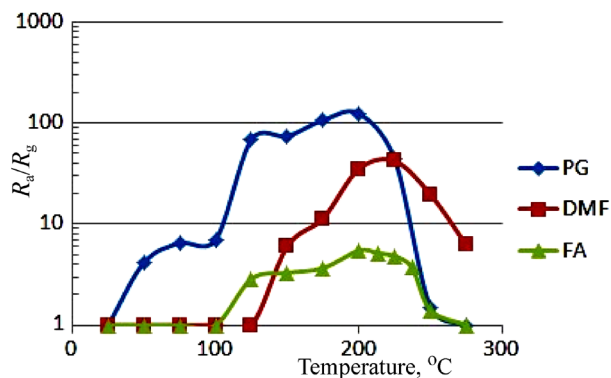


Рис.12. Отклик сенсора в зависимости от рабочей температуры при воздействии паров 650 ppm PG, 500 ppm DMF и 1160 ppm FA.

Зависимость отклика сенсоров MWCNT/SnO₂ от концентрации паров PG, DMF и FA показана на рис. 13 и 14, соответственно. Отклик сенсора наблюдается вплоть до довольно малых концентраций целевого газа (13 ppm PG и 5 ppm DMF), и отклик зависит приблизительно линейно (в двойном логарифмическом масштабе на рисунке 13 и в полулогарифмическом масштабе на рисунке 14) от концентрации газа во всех случаях.

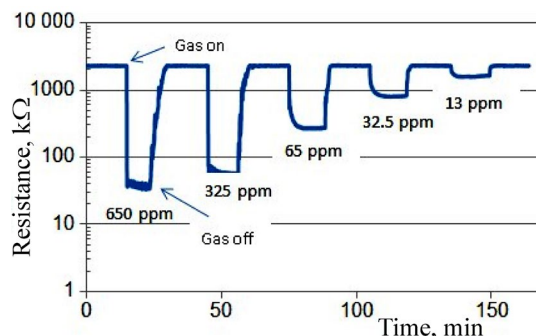


Рис.13. Кривые «отклик-восстановление», наблюдаемые при различных концентрациях PG, измеренных при рабочей температуре 200°C.

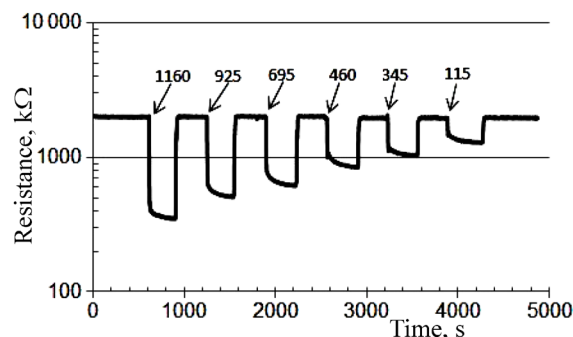


Рис.14. Кривые «отклик-восстановление», наблюдаемые при различных концентрациях паров ТВС (значения в ppm указаны числами над стрелками), измеренные при рабочей температуре 200°C.

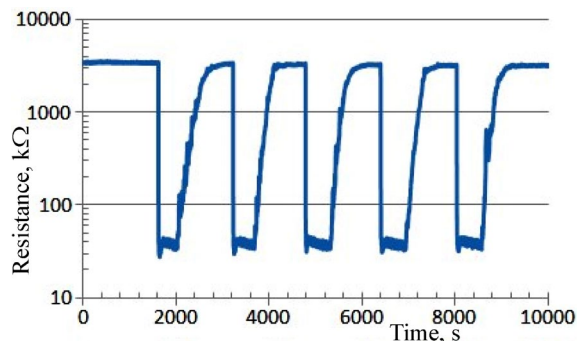


Рис.15. Изменение электросопротивления в MWCNTs/SnO₂ толсто пленочных датчиков ПГ. Датчики в зависимости от времени, измеренного при циклическом воздействии паров 650 ppm PG в воздух при рабочей температуре 200°C.

Хорошую повторяемость отклика датчика можно увидеть на рис.15, где представлено изменение электрического сопротивления датчика PG в зависимости от времени, измеренное при циклическом воздействии 650 ppm паров PG в воздухе при рабочей температуре 200°C.

Изменения времени отклика и восстановления сенсоров в зависимости от

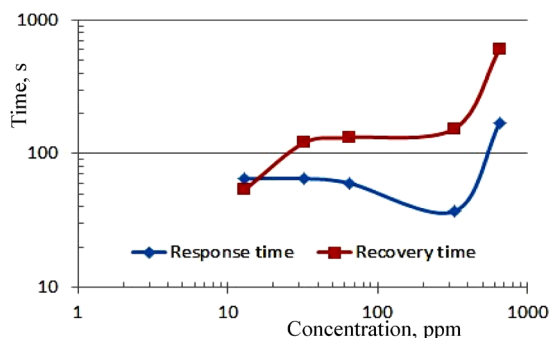


Рис.16. Зависимость времен отклика и восстановления датчика паров PG из МСУНТ/SnO₂ от концентрации газа, измеренной при рабочей температуре 200°C.

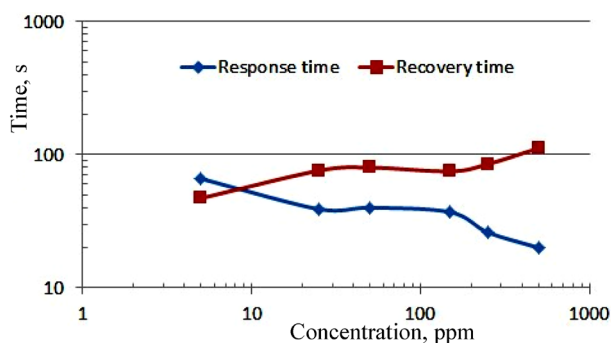


Рис.17. Зависимость времени отклика и времени восстановления датчика паров DMF из МСУНТ/SnO₂ по концентрации газа, измеренной при рабочей температуре 200°C.

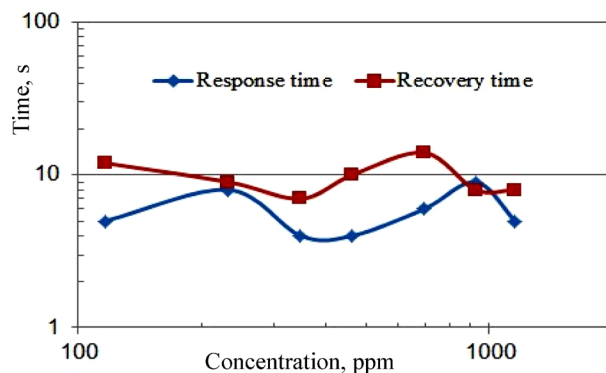


Рис.18. Зависимость времени отклика и времени восстановления датчика паров ТВС из МСУНТ/SnO₂ по концентрации газа, измеренной при рабочей температуре 200°C.

концентрации паров ПГ, ДМФА и ТВС представлены на рис.16, 17 и 18, соответственно.

Некоторые основные параметры наноструктурированных сенсоров токсичных ЛОС на основе нанокompозита МСУН/SnO₂, исследованных и разработанных в ЕГУ, собраны в следующей таблице 4. Оптимальные режимы работы для каждого сенсора выбраны с учетом как высокой реакции сенсоров на целевые газы, так и селективности, возможно, низкая рабочая температура (или потребляемая мощность), быстрое действие при данной рабочей температуре и т. д.

Табл.4. Основные параметры исследованных и разработанных в ЕГУ наноструктурированных сенсоров токсичных ЛОС на основе нанокompозита МСУНТ/SnO₂

Газ (пар)	Реакция на газ, R_a/R_s	Концентрация газа, ppm	Рабочая температура, °C	время отклика, с	время восстановления, с	Литература
Метанол	2000	1000	200	60	100	[30], [31]
Толуол	350	1000	150	24	14	[56], [57]
ДМФ	42.04	500 (5*)	225	5	50	[58], [59]
PG	125	650 (13.5)	200	7	600	[58], [59]
Формальдегид	5	1160 (115)	225	4	11	[59], [60]
Бутанол	1269.3	1000	165	12	40	[48]
и-бутан	100	5000 (45)	250	1–2	10	[31]
Ацетон	555.6	1000 (< 1)	250	22	27	[56], (в печати)
Аммиак	695.8	1000	200	16	27	[61]

* В скобках указаны минимальные концентрации газа в единицах ppm, при которых был зарегистрирован воспринимаемый сигнал.

** Структуры нанокompозитов МСУНТ/SnO₂, представленные в этой таблице, отличаются друг от друга соотношением компонентов нанокompозита, а также различными используемыми способами обработки и технологиями.

12. Заключение

Наши исследования газовых сенсоров, изготовленных из различных металлооксидных композитов с углеродными нанотрубками (УНТ) [107–114], показали следующее:

- Функционализацию (декорирование) УНТ можно осуществить химическим путем с использованием органических материалов. Повышенная чувствительность и селективность обнаружения CO₂, NH₃, O₂, Cl₂, HCl, диметилдиметилфосфата, наблюдаемая нанокompозитами УНТ, покрытыми полиэтиленом, полианилином и полипирролом.

- Одностенный вариант УНТ перспективен для обнаружения многих важных газов, в том числе газов, выдыхаемых организмом. Наиболее перспективным является реализация газовых сенсоров на основе ОСУНТ – системы благородный металл. ОУНТ, украшенные наночастицами Pd, Rh, Au и Ni, предлагаются для обнаружения H_2S , CH_4 , H_2 , CO , O_3 , C_6H_6 , NH_3 , NO_2 , ацетона и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до их уровня в миллиардных долях.
- Особый интерес вызывает исследование возможностей производства различных композитов на основе оксидов металлов (особенно диоксида олова), функционализированных (декорированных) УНТ. Модификация поверхности таких наносенсоров драгоценными металлами приводит к значительному повышению чувствительности и селективности сенсоров.
- Сенсибилизация композитов УНТ- SnO_2 в водных растворах $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ приводит к высокой реакции на водород, а также к синергетическому эффекту при обнаружении изобутена и понижению температуры предварительного нагрева рабочего тела сенсоров до $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Такие датчики чувствительны также к парам летучих органических соединений (ацетон, толуол, этанол и метанол) при одинаковых температурах предварительного нагрева.
- Большой интерес вызывают исследования и разработки наносенсоров, работающих без предварительного нагрева своего рабочего тела (при комнатной температуре). Датчик нанокомпозитов $10\% - \text{SnO}_2\text{--УНТ}$ обнаружил аммиак и NO_2 . Легирование УНТ N и B и его синтез оксидом металла SnO_2 позволили резко увеличить проводимость наносенсора и отклик на CO и NO_2 . Наносенсоры из $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--SnO}_2$ и $\text{Pt/TiO}_2/\text{CNT}$ были чувствительны к H_2 , NH_3 и O_3 на уровне концентрации газа 20 частей на миллиард.
- Тонкопленочные (в том числе одномерные) наносенсоры паров этанола изготовлены на основе твердых растворов $\text{CNT--Fe}_2\text{O}_3$. Датчики H_2 , NO_x и CO были изготовлены из УНТ с оксидом кобальта, $\text{Co}_{1-x}\text{N}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, CuO и WO_3 .
- Наносенсоры из всех упомянутых композитов УНТ-оксиды металлов имели низкое время отклика. 9.
- Понятно, что легирование оксидов металлов УНТ приводит к большей чувствительности к газам, лучшей скорости реакции наносенсоров и снижению необходимой температуры предварительного нагрева их рабочего тела (до комнатной температуры, когда предварительный нагрев не требуется). Несомненно, что при анализе сложных процессов и явлений в газочувствительных структурах, описанных выше, необходимо учитывать различные типы проводимости УНТ и оксидов металлов, изменение работы выхода (высокий потенциальный барьер), модуляцию образующихся гетеропереходов.
- Перспективно применение сенсоров на основе УНТ для анализа дыхания.

Работа поддержана Государственным комитетом науки Армении.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Iijima. Nature, **354**, 56 (1991).
2. P. Harris. Carbon nanotubes and related structures. USA: Cambridge University Press, p. 279 (1999).
3. J.E. Ellis, A. Star. ChemPlusChem, **81**, 1248 (2016).
4. M. Ahmadi et al. Compos. Sci. Technol., **134**, 1 (2016).

5. **B. Maruyama, K. Alam.** SAMPE J., **38**, 59 (2002).
6. **Z. Wu et al.** Nanoscale., **12**, 10149 (2020).
7. **Z. Mo et al.** Carbon, **144**, 433 (2019).
8. **L.F.C. Souto, B.G. Soares.** Prog. Org. Coat., **143**, 105598 (2020).
9. **A.G. Hassan et al.** Surf. Coat. Technol., **401**, 126257 (2020).
10. **R.O. Medupin et al.** Sci. Rep., **9**, 1 (2019).
11. **M.S.Z. Abidin et al.** Compos. Sci. Technol., **170**, 85 (2019).
12. **D. Feng.** J. Mater. Chem. C, **7**, 7938 (2019).
13. **E. Zhou et al.** Carbon, **133**, 316 (2018).
14. **M. Chen, et al.** Langmuir, **35**, 6321 (2019).
15. **F. Guo et al.** Nano Lett., **19**, 6377 (2019).
16. **M. Chen et al.** ACS Appl., **11**, 42156 (2019).
17. **M. Chen et al.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 31208 (2018).
18. **M. Chen et al.** Chem. Mater., **29**, 9680 (2017).
19. **M. Chen et al.** Chem. Eng. J., **220**, 124633 (2020).
20. **M. Chen, L.L. Shao.** Chem. Eng. J., **304**, 629 (2016).
21. **M. Chen et al.** Chem. Eng. J., **313**, 791 (2017).
22. **M. Chen et al.** Chem. Eng. J., **304**, 303 (2016).
23. **M. Chen et al.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **8**, 26030 (2016).
24. **M. Chen et al.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**, 17949 (2017).
25. **M. Chen et al.** J. Mater. Chem. C., **2**, 10312 (2014).
26. **N. Janudin et al.** ZULFAQAR Journal of Defence Science, Engineering & Technology, **65**, 1 (2018).
27. **N. Janudin et al.** J. Nanotechnol., **2018**, 1 (2019).
28. **D. Maity et al.** Sens. Actuators B, **261**, 297 (2018).
29. **V. Schroeder et al.** Chem. Rev., **119**, 599 (2018).
30. **V. Schroeder et al.** RSC Adv., **10**, 43704 (2020).
31. **V.M. Aroutiounian.** Sens Transducers, **223**(7), 9 (2018).
32. **V.M. Aroutiounian et al.** Sens. Actuator B, **177**, 308 (2013).
33. **Z.N. Adamyan et al.** South Florida Journal of Development Miami, **2**(1), 1067 (2020).
34. **V.M. Aroutiounian.** Armenian Journal of Physics, **11**(1), 39 (2018).
35. **M.S. Yahya, M. Ismail,** J. Phys. Chem. C., **122**, 11222 (2018).
36. **M. Mananghaya et al.** Sci. Rep., **6**, 27370 (2016).
37. **S. Park et al.** Nanomaterials, **8**, 378 (2018).
38. **Y. Song et al.** J. Alloys Compd., **816**, 152648 (2020).
39. **M.L. Geier et al.** Nano Lett, **13**(10), 4810 (2013).
40. **Q. Cao, J. Rogers.** Adv. Mater, **21**, 29 (2009).
41. **S. Park et al.** Nanoscale, **5**, 1727 (2013).
42. **M.M. Shulaker et al.** Nature, **501**, 526 (2013).
43. **G. Hong et al.** Chem. Rev., **115**, 10816 (2015).
44. **J. Wang.** Electroanalysis, **17**, 7 (2005).
45. **B. Arash, Q. Wang.** Sci. Rep., **3**, 1782 (2013).
46. **G. Chen et al.** Ibid, **2**, 343 (2011).
47. **X. Zhang, H. Cui.** Nanoscale Research Letters, **12**, 177 (2017).
48. **I.V. Zaporotskova et al.** Modern Electronic Materials, **2**, 9 (2016).
49. **A.G. Bannov et al.** Micromachines, **12**, 186 (2021).

50. **V.M. Aroutiounian.** Lithuanian Journal of Physics, **55**, 319 (2015).
51. **J. Kim.** Journal of Nanomaterials, 741647 (2012).
52. **S. Tang et al.** Frontiers in chem, **8**, 174 (2020).
53. **Y.Wang, J.T.W. Yeow.** J. Sensors, ID: 493904, (2009).
54. **L. Camilli, M. Passacantando.** Chemosensors, **6**, 62 (2018).
55. **Z. Zanolli et al.** ACS Nano, **5**, 4592 (2011).
56. **M. Penza et al.** Sens. Actuators B, **140**, 176 (2009).
57. **M. Shao.** Journal of Power Sources, **5**, 2433 (1996).
58. **S. Mubeen et al.** J. of Physical Chemistry C, **17**, 6321 (2014).
59. **I. Lundström et al.** Sens Actuators B, **1**, 15 (1990).
60. **A. Abdelhalim et al.** Nanotechnology, **25**, 055208 (2014).
61. **S. Mubeen et al.** Analytical Chemistry, **82**, 250 (2015).
62. **B.R. Goldsmith.** Science, **315**(5808), 77 (2007).
63. **J. Gonget et al.** Sensors.Actuators B, **130**, 829 (2008).
64. **F. Rigoni et al.** Carbon, **80**, 356 (2014).
65. **J.E. Ellis et al.** J. Phys. Chem. Lett., **6**, 712 (2015).
66. **Y. Sun, H.H. Wang.** Adv. Mater, **19**, 2818 (2007).
67. **S. Cui et al.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **4**, 4898 (2012).
68. **M. Ding, D.C. Sorescu, A. Star.** J. Am. Chem. Soc., **135**, 9015 (2013).
69. **L. Dang et al.** J. Mater. Chem. A, **2**, 4558 (2014).
70. **H. Liu et al.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **8**, 840 (2016).
71. **G. Peng et al.** J. Mater. Chem. C, **4**, 657 (2016).
72. **P.C. Jurs, G.A. Bakken, H.E. McClelland.** Chem. Rev., **1**, 2649 (2000).
73. **N.J. Kubert et al.** ACS Nano, **7**, 280 (2013).
74. **S. Chatterjee, M. Castro, J.F. Feller.** Sens. Actuators B, **220**, 840 (2015).
75. **G. Peng, U. Tisch, H. Haick.** Nano Lett., **9**, 1362 (2009).
76. **G. Peng, E. Trock, H. Haick.** Nano Lett., **8**, 3631 (2008).
77. **H.P. Hong et al.** Sens. Actuators B, **220**, 27 (2015).
78. **V.M. Aroutiounian.** J Nanomed Nanotechnol, **11**, 3 (2020).
79. **V.M. Aroutiounian.** Ibid, **12**, 3 (2021).
80. **V.M. Aroutiounian.** Biomedical J Sci & Tech Research, **12**, 283 (2019).
81. **I.I. Dedov, M.V. Shestakova.** Diabetes mellitus: diagnosis, treatment, prevention. Medical Information Agency, LLC Publishing House, (2011).
82. **V. Saasa et al.** Diagnostics, **8**, 12 (2018).
83. **L. Tang et al.** Sensors (Basel), **23**, 6925 (2020).
84. **A. Rydosz.** Sensors, **18**, 2298 (2018).
85. **E.L. Hopley et al.** Advance in Biotechnology Advances (2015).
86. **J.P. Novak et al.** Applied Physics Letters, **83**, 4026 (2003).
87. **V.M. Aroutiounian.** Int Sci J Alternative Energy Ecology, **38**, 249 (2018).
88. **V.M. Aroutiounian et al.** Int J Emerging Trends in Science and Technology, **1**(8), 1309 (2014).
89. **S. Ahmadnia-Feyzabad et al.** Sens Actuators B Chem, **166-167**, 150 (2012).
90. **S. Salehi et al.** Ibid, **205**, 261 (2014).
91. **W.T. Koo et al.** ACS Appl Mater Inter, **9**(11), 18069 (2017).
92. **A. Mirzaei, B. Hashemi, K. Janghorban.** J Mater Sci Mater Electron, **27**, 3109 (2016).
93. **Z. Jiang et al.** Ceram. Int., **42**(14), 15881 (2016).

94. Sensor composition for acetone detection in breath. **Patents** US 9.470,675 B2, EP2845009B1.
95. **M. Narjinary et al.** Mater Des, **115**, 158 (2017).
96. **Z. Cao et al.** Nanoscience Res Lett, **11**, 347 (2016).
97. **V.M. Aroutiounian, A. Hovhannisyan.** Biomed J Sci & Tech Res, **27**(1), 20452 (2020).
98. **N. Yang et al.** Sens Actuators B, **207**, 690 (2015).
99. **L.C. Clark, C. Lyons.** Ann N Y Acad Sci, **102**, 29 (1962).
100. **M. Raicopol et al.** Nanoscale Res Lett, **316**, 1 (2013).
101. **X. Guo et al.** Adv Mater, **25**(25), 3397 (2013).
102. **B.L. Allen, P.D. Kichambare, A. Star.** Adv Mater, **19**(11), 1439 (2007).
103. **D.R. Thévenot et al.** Biosens Bioelectron, **16**(1-2), 121 (2001).
104. **H.R. Byon, H.C. Choi.** J Am Chem Soc, **128**(7), 2188 (2006).
105. **X.W. Tang et al.** Nano Lett, **6**(8), 1632 (2006).
106. **M.J.B. Kim et al.** J Critical reviews, **7**, 2923 (2020).
107. **G. Gruner.** Analyt. Bioanalytical Chemistry, **384**, 322 (2006).
108. **C. Nie et al.** J Electroanal Chem, **666**, 85 (2012).
109. **J.N. Anker et al.** In: On-sensing with plasmonic nanosensors. UK, London: Macmillan Publishers Ltd, 308 (2009).
110. **C. Farrera, A. Torres, F. Feliu.** ACS Nano, **11**(11), 10637 (2017).
111. **L. Shao, Y. Gao, F. Yan.** Sensors, **11**(12), 11736 (2011).
112. **N.S. Ramgir, Y. Yang, M. Zacharias.** Nanowire-based sensors. Small, **6**(16), 1705 (2010).
113. **Z. Chen et al.** Nanoscale, **3**(5), 1949 (2011).
114. **Y. Liu, X. Dong, P. Chen.** Chem Soc Rev, **41**(6), 2283 (2012).
115. **J. Shen et al.** Chem. Commun., **48**, 3686 (2012).
116. **C. Gao et al.** Nanoscale, **4**, 1948 (2012).
117. **Z. Liu et al.** Nano Res., **2**, 85 (2009).
118. **W. Yang et al.** Angew. Chem. Int Ed, **49**(12), 2114 (2010).
119. **A.A. Boghossian et al.** Chem. Sus Chem, **4**(7), 848 (2011).
120. **S.J. Kim et al.** Acc Chem Res., **50**(7), 1587 (2017).
121. **M.M. Alvarez et al.** ACS Nano, **11**(6), 5195 (2017).
122. **S. Kruss et al.** Adv Drug Deliv Rev, **65**, 1933 (2013).
123. **A. Eatemadi et al.** Nanoscale Research Letters, **9**, 393 (2014).
124. **N.M. Iverson et al.** Nat Nanotechnol, **8**, 873 (2013).
125. **C. Ménard-Moyon et al.** Expert Opin Drug Discov., **5**(7), 691 (2010).
126. **Y. Wu et al.** ACS Nano, **2**(10), 2023 (2008).
127. **G. Bisker et al.** Nat Commun., **7**, 1 (2016).
128. **J. Zhang et al.** Nat. Nanotechnol., **8**(12), 959 (2013).
129. **A.G. Beyene et al.** Biochemistry, **57**(45), 6379 (2018).
130. **M. Dinarvand et al.** Nano Lett., **19**, 6604 (2019).
131. **N. Hendler, G. Bisker.** Sensors, **19**, 5403 (2019).
132. **J.-H. Ahn et al.** Nano Lett., **11**(7), 2743 (2011).
133. **N.F. Reuel, J.H. Ahn, A. Boghossian.** US patent US10, 215, 752 (2010).
134. **J. Pan, F. Li, J.H. Choi.** J Mater Chem B, **5**, 6511 (2017).
135. **V.M. Aroutiounian.** Journal of Nanomedicine & Nanotechnology, **12**, 560 (2021).
136. **N. Alizadeh, H. Jamalabadi, F. Tavoli.** IEEE Sensors J., **20**(1), 5 (2020).
137. **Z.J. Han et al.** RSC Adv, **3**(28), 11058 (2013).

138. **Z. Nemeth et al.** R Soc Open Sci., **6**(1), 181294 (2016).
139. **X. Meng et al.** J Biomed Mater Res., **101**(4), 1095 (2013).
140. **E. Mooney et al.** Biomaterials, **33**(26), 6132 (2012).
141. **M. Sheikhpour, A. Golbabaie, A. Kasaeian.** Mater Sci. Eng. C, **76**, 1289 (2017).
142. **F. Badrzadeh, M. Rahmati-Yamchi, K. Badrzadeh.** Artif. Cells Nanomed. Biotechnol., **44**(2), 618 (2016).
143. **M. Sheikhpour et al.** International Journal of Nanomedicine, **15**, 7063 (2020).
144. **J. Kayat et al.** Nanomedicine, **7**, 40 (2011).
145. **J. Set et al.** J Toxicol Environ Health A, **73**(21-22), 1521 (2010).
146. **Z.J. Han et al.** RSC Adv., **3**(28), 11058 (2013).
147. **M. Pacurari, V. Castranova, V.J. Vallyathan.** J. Toxicol. Environ. Health A, **73**(5), 378 (2010).
148. **I.M. Nasser, S.S. Abu-Naser.** Int. J. Eng. Inf. Syst., **3**(3), 17 (2019).
149. **J. Zhou et al.** Anal. Chim. Acta., **996**, 1 (2019).
150. **P.M. Shakeel, M.A. Burhanuddin, M.I. Desa.** Measurement, **145**, 702 (2019).
151. **T.A. Stueckle et al.** Nanotoxicology, **11**(5), 613 (2017).
152. **R. Gasparri, G. Sedda, L. Spaggiari.** Sensors, **18**(9), 3029 (2018).
153. **A. Khanmohammadi et al.** Talanta, **206**, 120251 (2020).
154. **L. Zhou et al.** Topical In Vitro, **42**, 292 (2017).
155. **C.H. Park et al.** ACS Sens, **3**(11), 2432 (2018).
156. **A. Aasi, S.M. Aghaei, B. Panchapakesan.** Nanotechnology, **31**(41), 415707 (2020).
157. **M. Choudhary, A. Singh, S. Kaur.** Appl. Biochem. Biotechnol., **174**(3), 1188 (2014).
158. **Q. Wan.** Molecular Physics, **116**, 2205 (2018).
159. **S. Gokhale, T. Kohajda, U. Schlink.** Sci. Total Environ., **407**, 122 (2008).
160. **S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade.** Environ. Int., **33**, 694 (2007).
161. **K. Inyavilert et al.** Sensors and Actuators B, **192**, 745 (2014).
162. **S.A. Feyzabad et al.** Ibid., **166–167**, 150 (2012).
163. **X. Li, Y. Chang, Y. Long.** Mater. Sci. Eng. C, **32**, 817 (2012).
164. **C. Garzella et al.** Sens. Actuators B, **83**, 230 (2002).
165. **T. Brousse, D.M. Schleich.** Ibid, **31**, 77 (1996).
166. **M. Salaspuro.** Scandinavian J. of Gastroenterology, **44**(8), 912 (2009).
167. **X. Bai et al.** Sens. Actuators B, **193**, 100 (2014).
168. **N. Makisimovich et al.** Ibid B, **35–36**, 419 (1996).
169. **L. Wang et al.** Chem. Mater., **20**, 4794 (2008).
170. **J. Lerchner, D. Caspary, G. Wolf.** Sens. Actuators B: Chem., **70**, 57 (2000).
171. **M. Consales et al.** Ibid B: Chem., **138**, 351 (2009).
172. **T. Sasahara et al.** Ibid B: Chem., **126**, 536 (2007).
173. **M. Hanada et al.** Anal. Chim. Acta, **475**, 27 (2003).
174. **C. Xu et al.** Sensors and Actuators B, **3**, 147 (1991).
175. **G. Korotcenkov et al.** Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **34**, 1 (2009).
176. **A.Z. Adamyan et al.** International Journal of Hydrogen Energy, **32**, 4101 (2007).
177. **M. Tonezzer, N.V. Hieu.** Sensors and Actuators B, **163**, 146 (2012).
178. **L.F. Wang.** Journal of Physical Chemistry C, **112**, 6643 (2008).
179. **L.P. Qin et al.** Nanotechnology, **19**, 185705 (2008).
180. **X.M. Han et al.** Journal of Alloys and Compounds, **461**, L26 (2008).

181. **Y. Kwon et al.** Sensors and Actuators B, **173**, 441 (2012).
182. **Y.-J. Li.** Ibid B, **161**, 734 (2012).
183. **Y. Tan.** Thin Solid Films, **516**, 7840 (2008).
184. **L. Cheng et al.** Sensors and Actuators B, **200**, 181 (2014).
185. **L. Mei et al.** Ibid B, **166–167**, 7 (2012).
186. **L. Zhao, M. Choi, H.-S. Kim, S.-H. Hong.** Nanotechnology, **18**, 445501, (2007).
187. **S. Ahmadnia-Feyzabad et al.** Ibid B, **166–167**, 150 (2012).
188. **V.M. Aroutiounian et al.** Proc. of the 14th Int. Meeting on Chemical sensors (IMCS 2012), May 20-23, 2012, Nuremberg, Germany, pp. 1085-1088.
189. **V.M. Aroutiounian et al.** Sensors and Actuators B, **177**, 308 (2013).
190. **P. Berki et al.** Carbon, **60**, 266 (2013).
191. **N.V. Hieu et al.** Sensors and Actuators B, **129**, 888 (2008).
192. **Y.-L. Liu et al.** Thin Solid Films, **497**, 355 (2006).
193. **B.-Y. Wei et al.** Sensors and Actuators B, **101**, 81 (2004).
194. **G. Korotcenkov, S.H. Han, B.K. Cho.** Journal of Sensor Science and Technology, **22**(1), 1 (2013).
195. **A. Fiorito et al.** Am. J. Ind. Med., **32**, 255 (1997).
196. **M.A. Lefebvre et al.** Regul. Toxicol. Pharm., **63**, 171 (2012).
197. **G. Malaguarnera et al.** World. J. Gastroentero., **18**, 2756 (2012).
198. **H.Y. Chang et al.** Fertil. Steril., **81**, 1589 (2004).
199. **O.H. Robertson, C.G. Loosli, T.T. Puck.** J. Pharmacol. Exp. Ther., **91**, 52 (1947).
200. **T. Salthammer, S. Mentese, R. Marutsky.** Chem. Rev., **110**, 2536 (2010).
201. **M.J. Ellenhorn et al.** Ellenhorn's medical toxicology: diagnosis and treatment of human poisoning, 2nd edition, MD: Williams & Wilkins, Baltimore, USA, 1675 (1997).
202. **E. Couteau et al.** Chem. Phys. Lett., **378**, 9 (2003).
203. **A. Magrez et al.** Materials, **3**, 4871 (2010).
204. **Z. Nemeth et al.** Phys. Status Solidi B, **1**, 1 (2014).
205. **S. Cui et al.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **4**(9), 4898 (2012).

GAS- AND BIOSENSORS MADE FROM METAL OXIDES DOPED WITH CARBON NANOTUBES

V.M. AROUTIOUNIAN

Single wall version of carbon nanotubes (SWCNTs) is promising for the detection of many important gases including gases exhaled by the organism. Properties of such CNT-noble metal sensors, detectors of gases exhaled by the organism, biosensors and other applications of CNT sensors in medicine are reported. Very promising is the realization of gas sensors based on metal oxides (especially SnO₂) doped with CNTs. VOC sensors based on ruthenate multi-walled carbon nanotubes coated with tin-dioxide nanoparticles (MWCNTs/SnO₂) nanocomposite structures were prepared and investigated in Yerevan State University (YSU) using three methods. The optimal conditions, operating temperature and the mass ratio of the components are established for the manufacturing of acetone and toluene as well as ethanol and methanol vapors detectors. The results of research works related to the study of MWCNT-SnO₂ nanocomposite sensors of propylene glycol (PG), dimethylformamide (DMF) and formaldehyde (FA) vapors are also presented in this paper. The dependence of the sensor response on gas concentration is linear.