

# Наноматериалы для сенсоров

В.Е.Боченков, Г.Б.Сергеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 932–8846

Проанализированы работы по наноматериалам, применяемым в качестве сенсоров для определения газов, опубликованные в последние пять лет. Отмечены особенности получения хеморезистивных наносенсоров на основе полупроводниковых оксидов, углеродных трубок, полианилина. Рассмотрены основные области применения газовых сенсоров. Обсуждены перспективы использования квазиодномерных наноматериалов типа наностержней, нанотрубок, нанолент в качестве материалов для сенсорных устройств.  
Библиография — 114 ссылок.

## Оглавление

|                                                                     |      |
|---------------------------------------------------------------------|------|
| I. Введение                                                         | 1084 |
| II. Физико-химические свойства наноматериалов для сенсоров          | 1085 |
| III. Некоторые области применения сенсоров на основе наноматериалов | 1088 |
| IV. Заключение                                                      | 1092 |

## I. Введение

Нанонаука занимается фундаментальными проблемами естествознания в наномасштабе; ее результаты реализуются в нанотехнологиях в форме наноустройств, наносистем, новых веществ и наноматериалов.<sup>1,2</sup>

Наночастицы обладают высокой реакционной способностью, поэтому в отсутствие стабилизирующих сред их исследуют в высоком вакууме или при низких температурах. В условиях сверхнизких температур осуществлены необычные химические превращения и показана различная реакционная активность атомов, кластеров и наночастиц металлов разных размеров.<sup>3</sup> Использование низких температур и совместной конденсации паров различных соединений привело к развитию методов криоформирования наносистем, обладающих газочувствительными и сенсорными свойствами.<sup>4</sup> Исследования в области криохимии важны для развития нанохимии.<sup>5</sup> В нанотехнологиях начинают применять и криосублимационную сушку.<sup>6</sup>

Получение материалов, обладающих сенсорными свойствами, и создание на их основе соответствующих устройств — важная проблема. В США после террористического акта 11 сентября 2001 г. финансирование сенсорного направления нанонауки было резко увеличено, а также про-

изошла определенная переориентация проводимых исследований. Новые сенсорные материалы имеют важное социальное и экономическое значение. По данным «Business Corporation Company», в США в 2004 г. общая сумма от реализации наносенсоров составила ~190 млн долл. Ежегодный прирост продаж сенсоров на основе наноматериалов составляет 26%, и к 2010 г. общая сумма от их реализации достигнет 592 млн долл. Объем продаж газовых сенсоров ежегодно увеличивается на 53%, а биосенсоров на 32%. По данным журнала «Nanomaterials Research», в 2010 г. сенсоров всех видов будет продано на общую сумму 2.5 млрд долл. США.

Многообразие сенсоров, предназначенных для использования в различных областях науки, техники и промышленного производства, отражено в монографии<sup>7</sup>. Ниже приведены основные области применения сенсоров:<sup>8–14</sup>

- контроль за летучими продуктами горения в промышленности,
- анализ выхлопных газов автомобилей,
- контроль качества пищевых продуктов,
- диагностика некоторых заболеваний,
- исследование превращений клеток живых организмов,
- определение чистоты лекарственных препаратов в фармакологии,<sup>4</sup>
- мониторинг окружающей среды.

В данном обзоре основное внимание уделено материалам и сенсорам, используемым для определения горючих и токсичных газов, летучих органических соединений и для диагностики некоторых заболеваний. По нашему мнению, в настоящее время подобные сенсоры наиболее востребованы. Они необходимы для предупреждения техногенных катастроф и террористических актов, защиты окружающей среды и здоровья человека. Все эти проблемы актуальны в нашей стране.

В обзоре затронуты проблемы применения низких температур для получения новых газочувствительных наноматериалов. Обсуждены физические и химические методы формирования сенсорных систем и некоторые общие свойства

**В.Е.Боченков.** Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Химического факультета МГУ. Телефон: (495) 939–5442, e-mail: boch@kinet.chem.msu.ru

Область научных интересов: наночастицы, газочувствительные материалы, молекулярная динамика.

**Г.Б.Сергеев.** Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии низких температур того же факультета. Телефон: (495) 939–5442, e-mail: gbs@kinet.chem.msu.ru

Область научных интересов: криохимия, химическая кинетика, нанохимия.

Дата поступления 25 июня 2007 г.

материалов, чувствительных к газам. Рассмотрены главным образом хеморезистивные сенсорные материалы, изменяющие свои электрофизические свойства при адсорбции определяемого вещества. В отличие от других обзоров, близких по теме (см., например,<sup>4,15</sup>), при анализе свойств газочувствительных наноматериалов особое внимание уделено особенностям методов их получения, а некоторые общие проблемы наносенсорики рассмотрены на примере детектирования аммиака.

## II. Физико-химические свойства наноматериалов для сенсоров

В настоящее время для создания сенсоров начинают широко применять наночастицы и наноматериалы.<sup>4,8–14</sup> Однако в недавно опубликованных больших монографиях по сенсорам<sup>16,17</sup> применение наноматериалов отражено кратко и фрагментарно.

Наноматериалы, которые предполагается использовать в качестве сенсоров, должны обладать чувствительностью, селективностью и стабильностью. Зависимость свойств наночастиц от их размеров лежит в основе создания высокочувствительных сенсорных устройств. Некоторые проблемы, связанные с влиянием на чувствительность сенсоров размера и формы наносистем, природы лигандов и механизма отклика, рассмотрены в обзорах<sup>4,15</sup>.

В настоящем обзоре методы получения наноматериалов, проявляющих чувствительность к газам, условно разделены на физические и химические. Отдельно выделен метод создания нанонеоднородностей в материалах с использованием низких температур — криосинтез.

### 1. Физические и химические методы получения сенсорных наноматериалов

К физическим методам получения газочувствительных наноматериалов можно отнести различные варианты вакуумного осаждения с использованием резистивного, лазерного, электронно-лучевого испарения и магнетронного распыления. Как правило, эти методы применяют для получения металл-оксидных полупроводниковых наносистем, а также металлических наночастиц, нанесенных на различные подложки.

Действие газовых сенсоров основано на изменении сопротивления (проводимости) хеморезистивных материалов под влиянием анализируемого газа. В настоящее время в большинстве сенсоров для анализа газов используют полупроводниковые материалы. Для работы таких материалов, как правило, требуются повышенные температуры.

Металл-оксидные полупроводниковые газочувствительные наноматериалы — наиболее изученный тип сенсорных материалов: им посвящено значительное число работ, в которых рассмотрены методы синтеза<sup>18–20</sup> и механизмы сенсорного отклика.<sup>18,21,22</sup> В связи с этим подробное обсуждение металл-оксидных наноматериалов нами не проводится (исключение составляют новые типы сенсоров на основе нанопроволок, нанолент и нанотрубок).

Химические методы получения газочувствительных наносистем включают традиционный синтез в растворах и химический синтез в газовой фазе. Первый метод используют для получения материалов на основе самоорганизованных наночастиц благородных металлов, покрытых производными алкантиолов, и для создания газочувствительных полимерных пленок. Второй метод активно применяют для синтеза материалов на основе углеродных нанотрубок.

Наночастицы металлов, стабилизированные органическими молекулами, и материалы на их основе интересны своими уникальными свойствами и возможностью применения в качестве чувствительных газовых сенсоров. Для стабилизации наночастиц металлов используют монослой

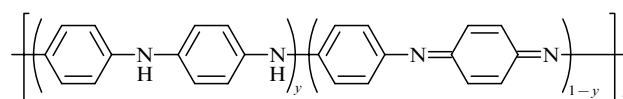
производных алкантиолов.<sup>23,24</sup> Органическая оболочка препятствует агрегации частиц и влияет на их физико-химические свойства.<sup>25</sup>

В одной из первых работ по использованию в качестве чувствительных элементов наночастиц золота, покрытых тонкой пленкой октантиола,<sup>†</sup> исследовано влияние паров летучих органических веществ на проводимость этой пленки. Обнаружено, что при действии паров пропилового спирта и воды проводимость пленки практически не меняется, а при действии паров толуола и трихлорэтилена снижается.<sup>26</sup> Предел обнаружения для толуола составил несколько молекул на 1 млн. Впоследствии были синтезированы материалы, чувствительные к парам полярных растворителей.<sup>27</sup> При обсуждении проводимости в подобных системах рассматривали два возможных механизма — тунелирование электронов между металлическими ядрами и прыжковую проводимость через молекулы тиолов. Изменение распределения зарядов в системе при адсорбции паров летучих веществ приводит к возникновению сенсорного отклика. Допускалось также, что набухание органической матрицы при адсорбции паров растворителя может влиять на проводимость пленок, которая связана с изменением расстояния между металлическими частицами.<sup>28</sup>

При создании хеморезистивных тонких пленок на основе наночастиц металлов, покрытых производными тиолов, необходимо знать зависимость проводимости материала от радиуса частиц, расстояния между ними и диэлектрической проницаемости среды. Влияние расстояния между наночастицами золота и сплава золото–серебро на проводимость и чувствительность пленок изучена в работе<sup>29</sup>. Впервые для фиксации межчастичных расстояний наряду с декантиолами использовали ряд  $\alpha,\omega$ -дитиолов и дикарбоновых кислот с различным числом алкильных групп ( $n = 3–18$ ). Показано, что чувствительность образцов к парам гексана, толуола и бензола зависит от числа  $n$  алкильных групп в цепи спейсеров. Такая зависимость имеет сигмоидальную форму, при этом наибольшее изменение чувствительности происходит в диапазоне значений  $n$  от 9 до 13.

Проводящие полимерные пленки,<sup>30</sup> полученные химическими методами, по сравнению с металл-оксидными сенсорами обладают рядом преимуществ: возможностью работы при комнатной температуре, высокой чувствительностью и низкими временами отклика. Проводящие полимеры можно синтезировать химическими и электрохимическими реакциями, их молекулярную структуру изменяют путем сополимеризации или модифицирования отдельных групп.<sup>30</sup>

Внимание исследователей всегда привлекало создание так называемых синтетических металлов — проводящих материалов на основе органических соединений. Интерес к подобным соединениям усилился после открытия проводимости в полимерах.<sup>‡</sup> Наибольшее распространение в качестве сенсорных материалов получили различные модификации полианилина.



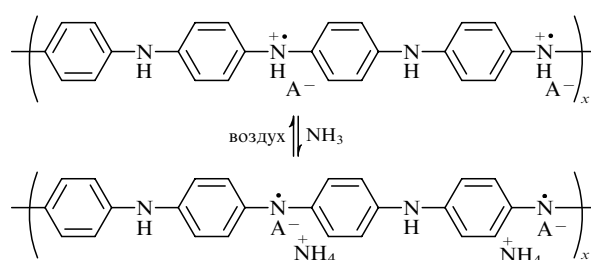
Образцы полианилина принимают различную форму и имеют разный цвет в зависимости от значения  $y$ . Это затрудняет получение воспроизводимых результатов при синтезе и определении проводимости. Наибольшую проводимость

<sup>†</sup> В настоящее время растворы, содержащие наночастицы золота и серебра, стабилизированные алкантиолами, можно приобрести через поставщиков химических реактивов.

<sup>‡</sup> В 2000 г. за это открытие А.Д.Хигеру, А.Г.Мак Диармиду и Х.Ширакаве присуждена Нобелевская премия по химии.

имеют протонированные формы (или соли) полианилина, проводимость которых достигает  $15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (см.<sup>31</sup>), что намного меньше проводимости металлов ( $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

В работе<sup>11</sup> проанализированы способы получения пленок полианилина, механизм и особенности их модифицирования различными неорганическими и органическими соединениями. Для модифицирования используют кислоты  $\text{HA}$ , где  $\text{A} = \text{Cl}, \text{HSO}_4, \text{ClO}_4$ . При нахождении модифицированных пленок полианилина, например, в атмосфере аммиака изменяется их чувствительность в результате протонирования и депротонирования.<sup>32, 33</sup>



Чувствительность немодифицированных пленок полианилина, полученных различными способами, к некоторым газам приведена в табл. 1.

В работе<sup>34</sup> отмечено, что полианилин нечувствителен к диоксиду углерода и метану; в ней же приведены результаты изучения проводимости пленок полианилина (в атмосфере азота при комнатной температуре) в зависимости от толщины и способа получения. Показано, что проводимость полианилина, полученного термическим испарением, составляет  $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Это больше, чем у образцов, синтезированных методом центрифугирования. Более высокая проводимость при термическом осаждении связана с наличием в образце преимущественно *N*-фенил-*n*-фенилендиаминных блоков. При другом способе получения образуется смесь *N*-фенил-*n*-фенилендиаминных и хинондииминных блоков, что нарушает последовательность сопряженных двойных связей. Показано,<sup>35</sup> что полианилиновые пленки, содержащие поливиниловый спирт, можно использовать для анализа диоксида углерода. Композиты на основе полианилина и частиц меди применены для анализа хлороформа.<sup>36</sup>

Авторами работы<sup>37</sup> осуществлено внедрение частиц палладия в полианилин. При изучении возможности использования различных поверхностей для изменения проводимости полианилиновых пленок найдено, что скорость осаждения полианилина на гидрофобные поверхности выше, чем на гидрофильные. Аналогичные зависимости установлены в работах<sup>38, 39</sup> соответственно для поверхностей кремния и золота, модифицированных тиолами. Проводимость пленок на гидрофобных поверхностях выше, но адгезия пленок лучше с гидрофильными поверхностями. При использовании

полианилина в качестве хеморезистивного материала на различные газы необходимо решить проблемы, связанные со стабильностью, селективностью и временами отклика, характерными для всех газовых сенсоров.

Углеродные нанотрубки — один из перспективных материалов для газовых сенсоров. Существует несколько методов получения углеродных нанотрубок, среди которых можно выделить две группы, различающиеся использованием высоких и средних температур. К первой группе относят методы с применением дугевого разряда, ко второй — каталитический химический паровой синтез.<sup>40</sup>

Один из первых газовых сенсоров на углеродных нанотрубках был способен обнаруживать низкие концентрации  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_3$  при комнатной температуре.<sup>41</sup> Эти результаты послужили толчком к дальнейшим экспериментальным<sup>42, 43</sup> и теоретическим<sup>43, 44</sup> исследованиям чувствительности углеродных нанотрубок к газам. В частности, показано,<sup>45</sup> что материал, полученный в результате осаждения углеродных нанотрубок на подложку из оксида олова(IV), проявляет хеморезистивные свойства по отношению к  $\text{NO}_2$ . Для многостеночных углеродных нанотрубок диаметром  $\sim 30 \text{ нм}$  установлена линейная зависимость отклика от концентрации аммиака в диапазоне  $5 - 200 \text{ млн}^{-1}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ .<sup>42</sup> Время отклика составило 3 мин, однако для восстановления сенсора требовался отжиг при  $250^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

Для повышения чувствительности углеродных нанотрубок их поверхность модифицируют частицами металлов<sup>46, 47</sup> и ковалентно связанными функциональными группами, полимерами и даже молекулами ДНК.<sup>48</sup> При этом наблюдается усиление селективной адсорбции частиц определенного типа за счет взаимодействия с функциональными группами либо благодаря ускорению каталитических процессов на поверхности наночастиц металлов. Углеродные нанотрубки, модифицированные наночастицами палладия, проявляют чувствительность к водороду при его содержании в диапазоне от 50 до  $10\,000 \text{ млн}^{-1}$  при комнатной температуре.<sup>49</sup>

Одностеночные нанотрубки, функционализированные поли(*m*-аминобензолсульфокислотой), показали предел обнаружения аммиака на уровне  $5 \text{ млн}^{-1}$  (см.<sup>50</sup>). Использование полианилинового покрытия позволило достичь рекордно низкого предела обнаружения аммиака —  $50 \text{ млрд}^{-1}$  (см.<sup>51</sup>).

При определении газов предложено<sup>52, 53</sup> использовать углеродные нанотрубки в качестве анода в ионизационных детекторах. Вертикально расположенные углеродные нанотрубки за счет высокой напряженности поля позволяют значительно снизить потенциал, необходимый для пробоя. Это дает возможность использовать такие детекторы в переносных газоанализаторах и газовых хроматографах. Развитию данной области способствуют успехи в синтезе вертикальных углеродных нанотрубок.<sup>54</sup>

## 2. Криосинтез

Использование низких температур для создания наноструктурированных материалов обусловлено в первую очередь возможностью ограничения диффузионной подвижности частиц и, как следствие, уменьшения размера растущих агрегатов.

Криохимические технологии успешно применяют для получения частиц с малыми размерами,<sup>6</sup> которые могут быть использованы для создания газочувствительных материалов. Так, образцы нанодисперсного оксида олова(IV), полученные путем химического осаждения и последующей криосублимационной сушки, проявляют хеморезистивные свойства к монооксиду углерода.<sup>55</sup>

**Таблица 1.** Чувствительность пленок полианилина к различным газам в зависимости от способа получения.

| $\text{NO}_2$                       | $\text{H}_2\text{S}$                     | $\text{SO}_2$              |
|-------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|
| <i>Осаждение центрифугированием</i> |                                          |                            |
| ++ (4 млн <sup>-1</sup> )           | +++ (4 млн <sup>-1</sup> )               | ++ (2 млн <sup>-1</sup> )  |
| <i>Термическое испарение</i>        |                                          |                            |
| ++ (2 млн <sup>-1</sup> )           | ++ (10 млн <sup>-1</sup> )<br>необратимо | ++ (10 млн <sup>-1</sup> ) |

**Примечание.** В скобках приведена использованная концентрация газа. Знаками +, ++, +++ обозначены относительные величины отклика.

На основе фундаментальных исследований по химии низких температур<sup>56</sup> разработан новый подход к получению наноструктурированных газочувствительных материалов — низкотемпературное осаждение паров металлов в вакууме с последующим окислением.<sup>57</sup>

Суть метода иллюстрирует рис. 1. В основе методики лежит вакуумная конденсация паров металла на подложку, термостатируемую в интервале температур от 80 до 300 К. Охлаждение подложки значительно снижает диффузионную подвижность при осаждении. При этом в момент конденсации возможно формирование колончатых структур, что обусловлено притяжением приближающихся атомов к уже осажденным кластерам. При последующем контролируемом отжиге структура разрушается и на оксидной подложке, не смачиваемой металлом, формируются сферические частицы.

За счет введения кислорода появляется возможность формировать материалы с определенной наноструктурой и химическим составом, в частности с нанозернами типа ядро–оболочка, соединенными перешейками. Контролируя такие параметры осаждения, как скорость, температуру подложки и испарителя, можно управлять структурой получаемых конденсатов и химически модифицировать поверхность зерен. При помощи низкотемпературного вакуумного осаждения получены наноструктуры свинца, чувствительные к парам аммиака и воды.<sup>58,59</sup> По нашему мнению, чувствительность таких систем обусловлена образованием перколяционной структуры из наночастиц свинца размером ~ 50 нм, покрытых полупроводниковой оксидной оболочкой. Оксидные перешейки между частицами металла определяют общую проводимость материала и наличие хеморезистивного эффекта.

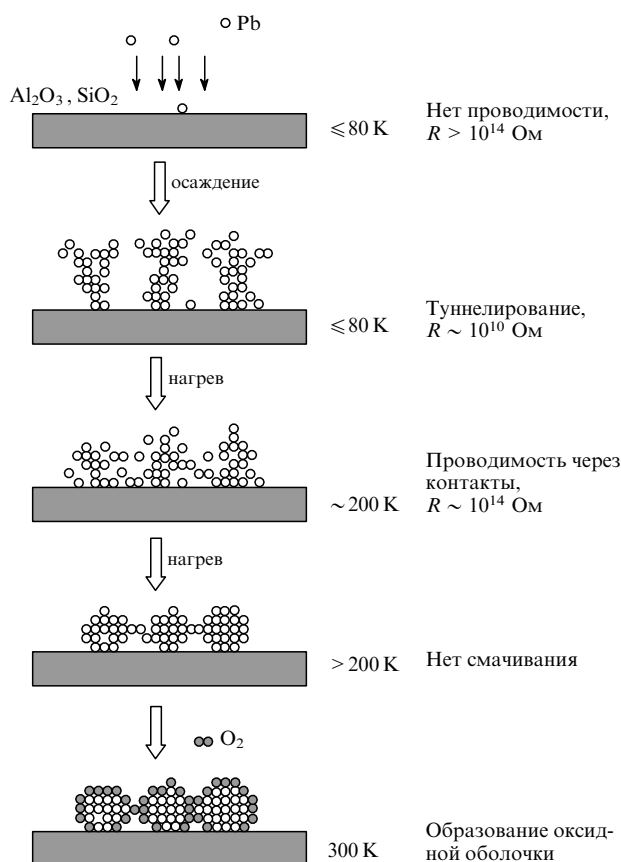


Рис. 1. Модель криоформирования газочувствительных конденсатов металлов на несмачиваемых подложках.<sup>57</sup>

На хеморезистивные свойства материалов также влияет изменение их микроструктуры и пористости. С учетом этого предложен метод низкотемпературной соконденсации с дополнительным компонентом (например, инертным газом), который удаляют из системы при отжиге. Так, для воздействия на структуру тонких пленок свинца использована соконденсация с углекислым газом.<sup>60</sup> Показано, что шероховатость таких пленок выше, чем пленок свинца в отсутствие диоксида углерода. Отмеченный факт позволяет считать методику соконденсации–отжига перспективной для создания материалов с высокой площадью поверхности.

### 3. Чувствительность и селективность

На чувствительность полупроводниковых наноматериалов влияют два основных фактора: отношения площади поверхности ( $S$ ) к объему ( $V$ ) и длины экранирования Дебая ( $L_D$ ) к эффективному радиусу проводящих каналов ( $R$ ). При прочих равных условиях чем больше отношения  $S/V$  и  $L_D/R$ , тем выше чувствительность материала.

Многочисленные исследования тонких наноструктурных пленок  $\text{SnO}_2$  показали сильное увеличение чувствительности образцов к детектируемым газам при уменьшении размера зерна до нескольких нанометров.<sup>61–64</sup> Систематический анализ размерной зависимости чувствительности образцов  $\text{SnO}_2$  представлен в работе<sup>65</sup>. Проблемы селективности наноструктурированных газочувствительных материалов и возможности их использования для многофакторного анализа рассмотрены в работе<sup>66</sup>.

Для увеличения чувствительности и селективности полупроводниковых металл-оксидных наноматериалов традиционно используют легирование образцов наночастицами металлов, например палладия,<sup>67</sup> платины,<sup>68</sup> золота,<sup>69,70</sup> серебра.<sup>65,71</sup> Так, осаждение наночастиц палладия на поверхность нанопроволок из диоксида олова привело к повышению чувствительности такой системы к кислороду и водороду. Объясняется это увеличением концентрации анионов  $\text{O}^{2-}$  за счет ускорения диссоциации молекул кислорода на частицах палладия.<sup>72</sup> В свою очередь, размер легирующих наночастиц также влияет на чувствительность наноматериалов к газам. Показано, что с уменьшением размера частиц серебра, осажденных на частицы оксида олова, возрастает чувствительность системы к парам этанола.<sup>73</sup>

В последние годы для повышения чувствительности хеморезистивных материалов помимо пленок стали использовать квазиодномерные наноматериалы, такие как нанопроволоки, наностержни, наноленты.<sup>15,74–77</sup> Отчасти это связано с созданием и изучением подобных структур.<sup>78,79</sup> Используя их, можно значительно снизить пределы обнаружения, так как по сравнению с пленками проводимость одномерного нанобъекта изменяется в присутствии меньшего количества адсорбата.

В качестве примера рассмотрим механизм сенсорного отклика нанопроволок из оксида серебра при воздействии паров аммиака и хлороводорода (рис. 2).

В предложенном механизме учитывается, что при комнатной температуре поверхность оксида покрыта гидроксильными группами.<sup>80</sup> При адсорбции аммиака или аминов эти группы депротонируются, на поверхности образуется отрицательно заряженный слой, который препятствует транспорту электронов и обуславливает увеличение сопротивления проволоки. Воздействие паров кислоты приводит к протонированию поверхностных гидроксильных групп и, как следствие, к снижению сопротивления.

Сравнение свойств нанопроволок и тонких гранулированных пленок из частиц серебра, соединенных перешейками из оксида, показало более высокую чувствительность нано-

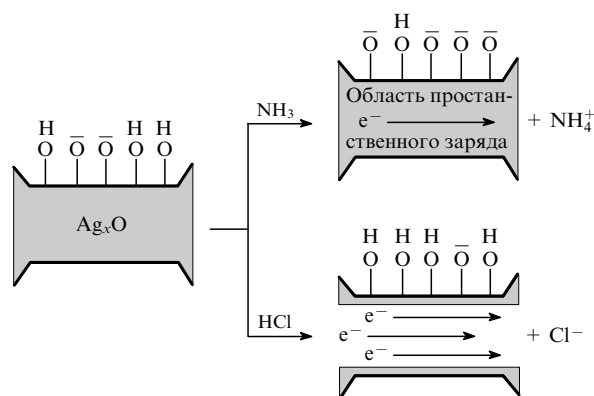


Рис. 2. Схема предполагаемого механизма отклика  $\text{Ag}_x\text{O}$  на аммиак и хлороводород при комнатной температуре.<sup>80</sup>

проволок.<sup>81</sup> Качественная модель, объясняющая наблюдаемый эффект, может быть проиллюстрирована рис. 3.

При адсорбции молекул аммиака повышается сопротивление контактов между наночастицами серебра. В случае пленок повышение сопротивления нескольких контактов приводит лишь к изменению маршрута транспорта электронов (рис. 3,а). Для нанопроволок достаточно одного «блокированного» контакта, чтобы проводимость всей нанопроволоки значительно уменьшилась (рис. 3,б). Таким образом, изменение проводимости при адсорбции одного и того же количества вещества будет приводить к значительно большему изменению проводимости для нанопроволок, чем для тонких пленок, что и наблюдается на практике. Показано,<sup>82–84</sup> что нанопроволоки из диоксида олова проявляют чувствительность к малым концентрациям CO.

Новые типы наноматериалов для сенсоров рассмотрены в обзоре<sup>85</sup>.

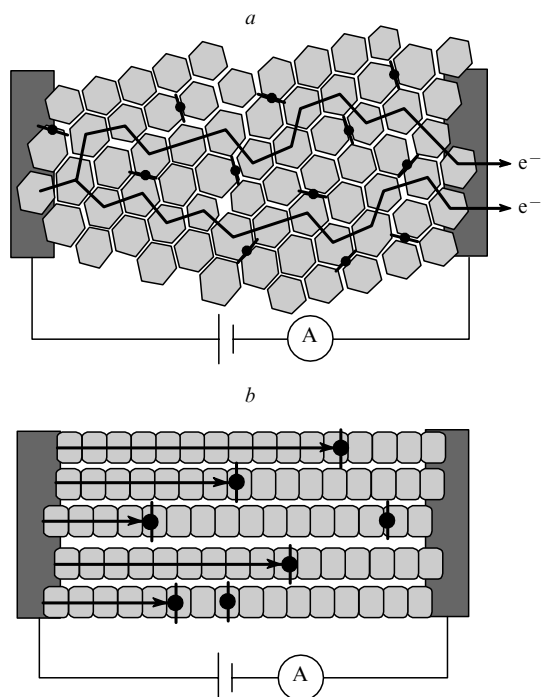


Рис. 3. Модель, иллюстрирующая изменение проводимости при адсорбции аммиака на тонких пленках (а) и нанопроволоках оксида серебра (б).<sup>81</sup>

Дополнительного увеличения чувствительности сенсоров можно достичь путем создания одномерных объектов, соединенных перешейками, контролирующими проводимость всего нанобъекта. Сравнительное исследование сенсорного отклика на введение  $0.4 \text{ млн}^{-1}$  водорода прямых нанопроволок из  $\text{SnO}_2$  толщиной  $\sim 100 \text{ нм}$  и сегментированных нанопроволок диаметром  $\sim 500 \text{ нм}$  с участками длиной  $\sim 80 \text{ нм}$  и толщиной  $10 \text{ нм}$  показало, что сигнал выше в случае сегментированных проволок, хотя их средний радиус был в несколько раз больше радиуса прямых нанопроволок.<sup>86</sup>

В качестве нового типа сенсорных наноматериалов предложены высокоупорядоченные массивы наночастиц типа ядро–оболочка с металлическим ядром и полупроводниковой оболочкой.<sup>87</sup>

Повышение чувствительности и селективности сенсорных наносистем — основная задача исследователей. Расширение области применения сенсоров (особенно на основе оксидов) возможно при снижении рабочих температур газочувствительных материалов до комнатных. Одним из путей решения этой проблемы может стать использование оксидов металлов в форме квазиодномерных материалов. Создание более селективных систем, по нашему мнению, должно быть основано на направленном синтезе веществ–лигандов, селективно взаимодействующих с определяемыми газами.

### III. Некоторые области применения сенсоров на основе наноматериалов

Хеморезистивные сенсоры применяют в различных областях науки, техники, а также на производстве для контроля за технологическими процессами и содержанием токсичных веществ в воздухе, воде и почве. Ниже на примере детектирования аммиака, некоторых других газов и летучих органических соединений рассмотрены отдельные области практического использования сенсоров. Наибольшее внимание уделено применению сенсоров в медицине.

#### 1. Мониторинг окружающей среды

Окружающие нас воздух и вода содержат большое (и все увеличивающееся) количество разных примесей с широким диапазоном концентраций. Это стимулирует поиск новых вариантов использования оксидов металлов, составляющих основу традиционных сенсорных материалов. Например, предложена система, состоящая из оксидов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , которая в интервале температур  $200–400^\circ\text{C}$  позволяет провести определение  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  в потоке.<sup>88</sup>

Для мониторинга состояния окружающей среды необходимо установить зависимость чувствительности сенсора к определяемому газу от температуры. Изучено влияние температуры на чувствительность тонких пленок диоксида олова, полученных методом электронно-лучевого испарения, при определении разных концентраций водорода, оксида углерода и этилена и проведено кинетическое моделирование кинетики отклика.<sup>89</sup> Показано, что минимальные чувствительность и температура связаны с энергиями адсорбции ( $E_{\text{адс}}$ ) и активации ( $E_{\text{а}}$ ). Энергия адсорбции, зависящая от природы газа, определяет силу его связывания с поверхностью оксида, а энергия активации — барьер, который необходимо преодолеть, чтобы вызвать окисление поверхности. В свою очередь, величины  $E_{\text{адс}}$  и  $E_{\text{а}}$  зависят от концентрации анализируемого газа.

Недорогой и относительно чувствительный сенсор на водород создан на основе палладиевых нанопроволок, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита.<sup>90</sup> Сенсор работает при комнатной

температуре, в присутствии водорода проводимость на два порядка выше, чем в его отсутствие.

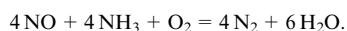
Созданы новые сенсоры на аммиак и амины. В работе<sup>91</sup> описан новый сенсор на основе нанонитей  $V_2O_5$  с экстремально высокой чувствительностью на амины. Высокая проводимость нитей обеспечивает возможность использования сенсора при комнатной температуре. Предельная чувствительность, определяемая как концентрация, при которой сигнал в три раза превышает шум, для *трет*-бутиламина составляет  $< 30$  млрд<sup>-1</sup>. Чувствительность к аминам увеличивается линейно с повышением влажности газа-носителя до 60%. Проводимость зависит от места контакта амина с вольфрамовыми нитями. Селективность сенсора определяли, сравнивая сенсорный отклик к амину, аммиаку, пропанолу и толуолу после взаимодействия в течение 5 мин. Наибольшая чувствительность сенсора обнаружена по отношению к аммиаку и амину.

Серная и азотная кислоты, находясь в воздухе, реагируют с аммиаком с образованием частиц сульфата и нитрата аммония. Эти частицы являются зародышами при формировании в воздухе аэрозолей и смога над большими городами. При появлении смога температура воздуха снижается вследствие уменьшения прохождения солнечного света.

Обычно содержание аммиака в воздухе составляет 10–100 млрд<sup>-1</sup> и уменьшается до нескольких молекул на 1 млрд над поверхностью океанов. Вблизи животноводческих ферм концентрация аммиака может достигать 10 млн<sup>-1</sup> (см.<sup>92</sup>). Для определения аммиака в атмосфере достаточны времена отклика сенсора порядка минуты; для подачи воздуха к чувствительному материалу используют струевые системы.

Иная ситуация имеет место при определении аммиака в выхлопных газах автомобилей или внутри салона при использовании кондиционеров. Количество аммиака в выхлопных газах необходимо измерять на уровне 8 млн<sup>-1</sup> (см.<sup>93</sup>). Чтобы предотвратить появление запаха, в салоне концентрация аммиака должна обнаруживаться на уровне не более 50 млн<sup>-1</sup>, а время отклика сенсора должно составлять несколько секунд.

Выхлопные газы двигателей, работающих на дизельном топливе, содержат большие концентрации NO и NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>).<sup>94, 95</sup> Количество токсичных оксидов азота можно значительно снизить путем их селективного каталитического восстановления<sup>96</sup>



Реакцию осуществляют, инжектируя контролируемое количество аммиака в выхлопную систему. Сенсор на аммиак в данном процессе должен измерять его концентрации порядка нескольких молекул на 1 млн, иметь время отклика в пределах одной минуты и функционировать при повышенных температурах.<sup>94</sup>

Высокую чувствительность к водороду при комнатной температуре показали сенсоры на основе наностержней оксида цинка с осажденными на их поверхности частицами палладия.<sup>97</sup> При изменении концентрации водорода в токе азота в пределах от 10 до 500 млн<sup>-1</sup> сенсор определял концентрацию  $< 10$  млн<sup>-1</sup>, легко восстанавливался и не реагировал на присутствие кислорода.

Наностержни из оксида молибдена диаметром от 50 до 300 нм и длиной 2–4 мкм использовали в сенсорах для детектирования оксида углерода и этилового спирта при 200°C. Оксид углерода определяли в количестве  $< 30$  млн<sup>-1</sup> (см.<sup>98</sup>).

## 2. Сенсоры в химической промышленности

Использование сенсоров в химической промышленности рассмотрим на примере определения аммиака. Аммиак получают из молекулярных азота и водорода при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора. В основном его применяют в производстве удобрений и в некоторых химических процессах, значительное количество аммиака продолжают использовать в холодильных установках, предназначенных для хранения продуктов питания при температурах ниже 0°C.<sup>99, 100</sup> На предприятиях, связанных с применением аммиака, возможны его утечки, поэтому такие предприятия должны быть снабжены соответствующими системами обнаружения, позволяющими предотвратить загрязнение окружающей среды аммиаком. Максимально допустимое количество аммиака в окружающем воздухе не должно превышать 20 млн<sup>-1</sup>. Такая концентрация допустима в течение длительного времени; для ее обнаружения можно использовать сенсоры, имеющие время отклика порядка одной минуты. Производство аммиака — высокотемпературное производство, поэтому сенсорные устройства должны выдерживать температуры до 500°C.

В последнее время значительное внимание уделяется созданию новых сенсоров на аммиак. Разработаны сенсоры на микропроводах из оксида серебра.<sup>80</sup> Получены нанопроволоки из оксида цинка и изучена (с использованием кварцевых микровесов) их чувствительность к аммиаку при комнатной температуре.<sup>101</sup> Нанопроволоки синтезировали испарением гранул цинка при 900°C в воздухе и наносили на поверхность кварцевого кристалла. Обнаружено, что с увеличением толщины слоев абсолютная величина отклика к аммиаку линейно возрастает. Образцы были чувствительны к аммиаку в диапазоне его концентраций от 40 до 1000 млн<sup>-1</sup>. Время отклика составляло ~5 с. Сенсоры на нанопроволоках ZnO были стабильны и давали воспроизводимые результаты.

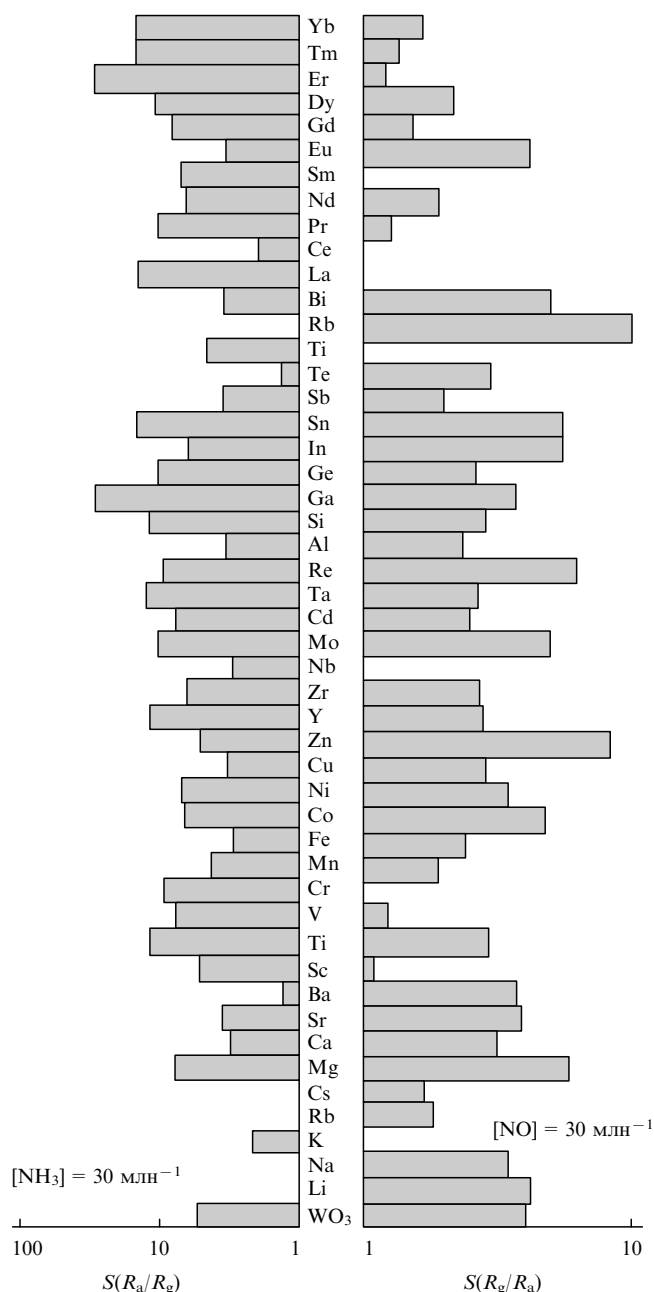
Основу большинства применяемых в химической промышленности сенсоров для определения аммиака составляют полупроводниковые оксиды. В таких сенсорах сигнал определяется изменением проводимости, обусловленным взаимодействием на поверхности сенсора отрицательно заряженных частиц кислорода ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ) с газом-восстановителем. Для повышения селективности оксидных сенсоров используют различные допирующие добавки, в частности переходные металлы.

Зависимость чувствительности оксида вольфрама к  $\text{NH}_3$  и NO от добавок различных металлов приведена на рис. 4 (см.<sup>102</sup>). Эти данные получены для температуры 350°C при анализе выхлопных газов автомобилей. Сенсорные системы, в которых кроме  $\text{SnO}_2$  используют  $\text{WO}_3$ , легированные добавками золота и  $\text{MoO}_3$ , способны определять аммиак в диапазоне его концентраций от 1 до 1000 млн<sup>-1</sup> (см.<sup>103</sup>). Такие сенсоры используют для обнаружения потерь аммиака на холодильных установках<sup>104</sup> и при горении газов.<sup>88</sup>

Сенсоры для определения водорода, метана, монооксида углерода и сероводорода созданы путем осаждения на поверхность углеродных нанотрубок частиц металлов, различающихся каталитической активностью. Для селективного определения этих газов использовали методику распознавания образов.<sup>47</sup>

## 3. Сенсоры в биологии и медицине

В последнее время проводятся активные исследования с применением наночастиц и наносистем в биологии и меди-



**Рис. 4.** Влияние введения 1 мас.% различных допирующих добавок на чувствительность газового сенсора на основе оксида вольфрама по отношению к аммиаку и монооксиду азота.<sup>102</sup>  
 $S$  — сенсорный отклик,  $R_a$  и  $R_g$  — сопротивление образца на воздухе и в атмосфере анализируемого газа соответственно.

цине. Проблемы, решаемые в этих областях знания, тесно связаны между собой, поэтому их часто рассматривают совместно. Для использования в биологических и медицинских целях наночастицы, как правило, имеющие гидрофобные стабилизирующие оболочки, следует перевести в водный раствор, в котором происходит обмен гидрофобных лигандов на гидрофильные. Для этого необходимы молекулы, содержащие несколько функциональных групп: одни группы могут использоваться для стабилизации наночастиц, другие — для проведения их модифицирования и функционализации.

В качестве таких молекул нашли применение амфифильные полимерные молекулы,<sup>105</sup> которые пригодны для пере-

вода в водную среду практически любых частиц. Их некоторый недостаток связан с увеличением объема наночастицы за счет возникновения нескольких слоев стабилизатора. В то же время разнообразие амфифильных полимеров позволяет вводить различные функциональные группы в оболочку наночастицы, осуществлять ее связь с биоактивными молекулами и использовать в качестве сенсора.

При применении наночастиц большое внимание должно уделяться токсичности наносистем. Вещества, используемые в биологии и медицине, могут быть нетоксичны на микроуровне, но приобретать ее в наномасштабах. С учетом этого важное значение имеют исследования взаимодействия частица–клетка.<sup>2</sup> Негативное влияние наночастиц на клетку может выражаться в следующем:

- наночастица может окислить мембрану клетки; попав в окружение клетки, наночастица может выступить как токсичный химический реагент, ведущий к апоптозу<sup>§</sup> — гибели клетки;

- наночастица, захваченная мембраной клетки или адсорбированная на ее поверхности, может стать причиной нарушения функций клетки;

- при взаимодействии в клетке наночастиц различной формы (например, сферической и волокнистой) может проявиться токсический эффект.

Исследование свойств наночастиц CdSe и наносистемы CdSe/ZnS показало, что токсичность зависит от размера наночастицы, степени покрытия ее поверхности и природы функциональных групп, связанных с этой поверхностью.<sup>106</sup> Токсичность частиц CdSe обнаружена и в работе<sup>107</sup>.

Активно развиваются работы по использованию различных типов квантовых точек<sup>¶</sup> в качестве меток для клеток, тканей, бактерий и вирусов. По сравнению с органическими красителями они имеют более высокие фотостабильность и чувствительность.

Неоднозначность мнения разных исследователей относительно токсичности наночастиц не уменьшает числа публикуемых работ, связанных с применением таких материалов в качестве чувствительных сенсорных меток. Нанокристаллы и особенно квантовые точки — удобные клеточные метки, они не склонны к фотоотбеливанию и достаточно биосовместимы. Кроме того, при клеточном делении наночастицы переходят в обе родственные клетки и потери метки не происходит. На магнитных наночастицах FePt выращены частицы CdS, обладающие флуоресцентными свойствами. Подобные нанообразования можно доставить в любой внутренний орган и проследить за его состоянием.

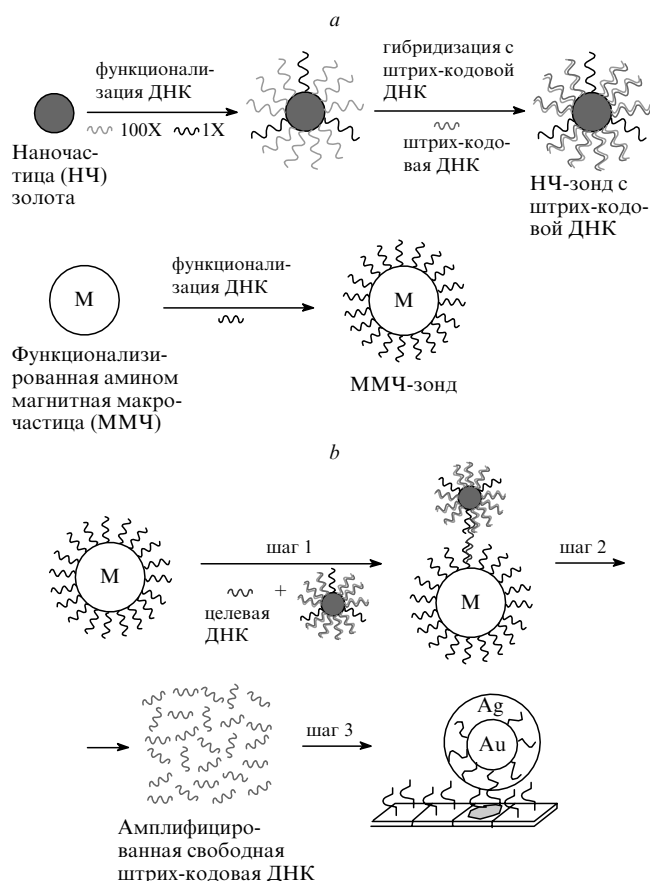
Для этой же цели используют гибридные наночастицы и квантовые точки, покрытые фосфолипидными бислоями (фосфолипиды входят в состав мембран).<sup>108</sup> Такие наносистемы обладают хорошими люминесцентными свойствами, биосовместимостью и могут применяться для контроля за превращениями клеток. Например, подобные частицы были введены в эмбриональные клетки лягушки, и по изменению их флуоресценции удалось проследить за развитием плода.<sup>†</sup>

Наночастицы металлов используют для повышения чувствительности сенсора при обнаружении ДНК. Авторы

§ Апоптоз — явление программируемой клеточной смерти, сопровождаемое появлением характерных цитологических признаков (маркеров апоптоза) и молекулярных процессов.

¶ Квантовые точки — кристаллы, как правило, неорганических полупроводников нанометрового размера, которые имеют уникальные физические и химические свойства, не характерные для тех же веществ в макромасштабе. Квантовые точки могут быть связаны химической связью с биологическими молекулами.

† В отличие от других исследований, токсичность CdSe в работе<sup>108</sup> не отмечена.



**Рис. 5.** Схема функционализации наночастиц металлов с целью их использования для обнаружения ДНК.<sup>109</sup>

*а* — схема синтеза зондов на основе наночастиц и магнитных микро-частиц; *б* — схема амплификации ДНК: шаг 1 — связывание целевой ДНК с функционализированными ДНК НЧ- и ММЧ-зондами, шаг 2 — магнитное разделение и распад дуплексов штрих-кодовой ДНК, шаг 3 — определение и анализ штрих-кодовой ДНК. Целевая ДНК (сибирская язва): 5'GGATTATTGTTAAATATTGATAAGGAT3', штрих-кодовая ДНК: 5'AGCTACGAGTTGAGAATCCTGAATGAATGCGACG3'.

работы<sup>109</sup> для обнаружения 5–10 нитей ДНК использовали магнитные наночастицы оксида железа, а также наночастицы золота, стабилизированные цитратом, позволившие обнаруживать ДНК с достаточно высокой чувствительностью. Схема процесса приведена на рис. 5. Наряду с двумя металлами использовали усиление сигнала модифицированных золотом ДНК на электродах, покрытых серебром. При использовании подобного приема усиливалось рассеяние света (выходной сигнал), что позволило обнаруживать ДНК в количестве 10 нитей или 500 зептамолей ( $1 \text{ змоль} \cdot \text{л}^{-1} = 10^{-21} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Метод не требует использования ферментов, больших затрат времени и относительно недорогой. Он также позволяет различать определяемые ДНК с одиночными основаниями с чувствительностью до  $10^{-18} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Разработанный метод использовали для обнаружения ДНК сибирской язвы. Создание подобных быстрых и высокочувствительных сенсоров актуально для противодействия терроризму.

Требования к селективности, точности и надежности методов определения клинически важных метаболитов как индикаторов состояния здоровья человека со временем повышаются. Активно разрабатывают новые варианты детектирования соединений, связанных с различными заболеваниями. Один из таких методов применен к определению

креатинина.<sup>110</sup> Креатинин — обычный компонент мочи, он также присутствует в крови и мышцах. В крови здорового человека его содержание находится на уровне  $35\text{--}140 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ . При заболевании почек или их трансплантации концентрация креатинина в сыворотке и плазме может достигать  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

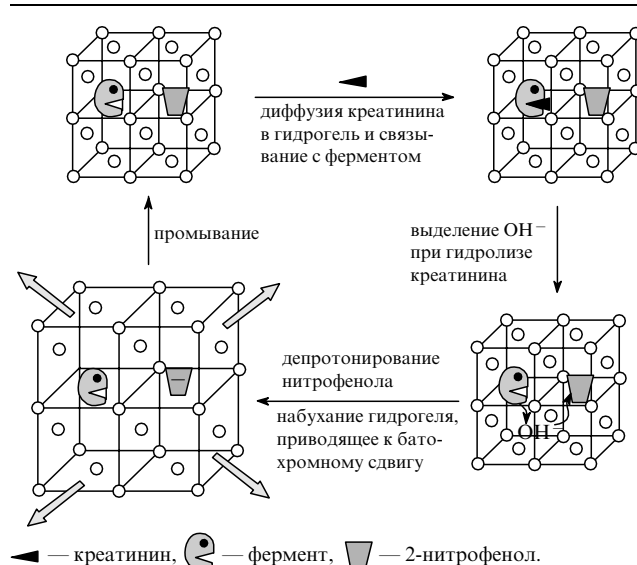
Схема работы сенсора на примере определения креатинина приведена на рис. 6. Главными элементами системы являются фермент креатининдеаминаза и полиакриламидный гидрогель, содержащий сферы полистирольного латекса диаметром 120 нм.

Под действием фермента креатинин быстро гидролизуются с образованием гидроксид-иона  $\text{OH}^-$ . На второй стадии процесса в систему титрования вводят 2-нитрофенол, при этом изменяется рН среды. Депротонирование фенола приводит к набуханию гидрогеля благодаря увеличению растворимости фенола. В результате в зависимости от возрастания концентрации креатинина линии люминесценции все больше сдвигаются в сторону меньших энергий, т.е. наблюдается батохромный сдвиг.

Спектральная чувствительность сенсора позволяет надежно определять концентрации креатинина в пределах  $0.1\text{--}1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Авторы работы<sup>110</sup> поставили задачу упростить определение креатинина путем использования окрашенных калибровочных карт. Такие карты позволят больным без помощи специальной аппаратуры, что особенно важно для людей с заболеваниями почек, получать информацию о своем состоянии.

Подход, развитый для определения креатинина, был использован при создании сенсора на глюкозу.<sup>111</sup> Кинетические измерения показали, что с помощью сенсора можно определять до  $0.15 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  глюкозы в растворе при  $37^\circ\text{C}$ . Создание подобных сенсоров имеет большое значение для больных диабетом.

При вдыхании человеком воздуха с высоким содержанием аммиака возможен отек легких; если концентрация аммиака достигает  $5000\text{--}10000 \text{ млн}^{-1}$ , смерть человека наступает через 5–10 мин. Длительное пребывание в атмосфере, содержащей небольшие концентрации аммиака, не приносит вреда здоровью. Это связано с тем, что аммиак не аккумулируется в организме. Он является продуктом жизнедеятельности и образуется в результате метаболизма белков и нуклеиновых кислот. Аммиак выводится из организма с мочой в форме мочевины и солей аммония. Небольшое количество аммиака выделяется через потовые железы.



**Рис. 6.** Схема работы сенсора на креатинин.<sup>110</sup>



При некоторых заболеваниях в организме содержится повышенное количество аммиака, которое можно установить при анализе выдыхаемого воздуха.<sup>112</sup> Подобный анализ позволяет быстро диагностировать язвенную болезнь, связанную с наличием в организме бактерий *Helicobacter pylori*,<sup>113</sup> или нарушение баланса мочевины, возникающее при заболевании почек. Для анализа с использованием газочувствительных сенсоров достаточно нескольких кубических сантиметров выдыхаемого воздуха.<sup>114</sup>

Диагностика *Helicobacter pylori* основана на превращении мочевины в аммиак и бикарбонат. Не рассматривая сложных механизмов процессов, протекающих с участием бактерий и приводящих к синтезу аммиака, отметим, что для подобных анализов необходим сенсор, позволяющий детектировать < 50 млрд<sup>-1</sup> аммиака в выдыхаемом воздухе в присутствии диоксида углерода в концентрации до 3%.<sup>112</sup> Времена отклика подобных сенсоров не должны превышать нескольких минут. В настоящее время данная задача не решена. Пример по определению аммиака для идентификации *Helicobacter pylori* показывает сложность проблем, стоящих перед разработчиками сенсоров для диагностики заболеваний.

#### IV. Заключение

Анализ работ, опубликованных в последние годы, позволяет сделать некоторые общие выводы относительно получения и применения наноматериалов при создании газовых сенсоров. Отчетливо просматриваются две тенденции: создание сенсоров для использования при комнатной температуре и применение в качестве сенсоров новых квазиодномерных наноструктур (типа нанотрубок, наностержней, нанолент, нанопроволок и пр.).

Исследование размерных эффектов, характерных для веществ в наносостоянии, должно стимулировать дальнейшее изучение сенсорной активности, зависящей от отношения площади поверхности к объему, пористости, размерам образцов и возможных реакций с различными формами кислорода на поверхности сенсора.

Для использования квазиодномерных материалов и получения гибридных систем необходимо уточнение механизмов сенсорной чувствительности. От понимания этих механизмов зависит успешное применение новых сенсорных материалов. Практически ко всем сенсорным материалам предъявляются следующие общие требования: высокая чувствительность, селективность, стабильность, нетоксичность. Другие требования к сенсорам будут различаться в зависимости от области и условий их применения. Развитие нанонауки открывает новые направления для использования сенсоров, в частности для анализа работы, идентификации и обеспечения безопасного применения устройств и материалов нанотехнологий.

Обзор написан при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32 293) и гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук и их научных руководителей (№ МК-4996.2006.3).

#### Литература

1. М.Роко. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований*. Мир, Москва, 2002
2. G.A.Ozin, A.C.Arsenault. *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanomaterials*. RSC Publishing, London, 2005
3. G.B.Sergeev. *Nanochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 2006
4. V.E.Bochenkov, G.B.Sergeev. *Adv. Coll. Int. Sci.*, **116**, 245 (2005)
5. *VI International Conference on Low Temperature Chemistry. (Book of Abstracts)*. Moscow, 2006

6. C.G.Wang, W.Wang. *Drying Technol.*, **25**, 29 (2007)
7. Б.Эггинс. *Химические и биологические сенсоры*. Техносфера, Москва, 2005
8. D.Kohl. *J. Phys. D*, **34**, R125 (2001)
9. N.Docquier, S.Candel. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **28**, 107 (2002)
10. S.Ampuero, J.O.Bosset. *Sens. Actuators, B*, **94**, 1 (2003)
11. D.Nicolas-Debarnot, F.Poncin-Epaillard. *Anal. Chim. Acta*, **475**, 1 (2003)
12. A.J.Haes, R.P.Van Duyne. *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 920 (2004)
13. B.Timmer, W.Olthuis, A.van den Berg. *Sens. Actuators, B*, **107**, 666 (2005)
14. J.Riu, A.Maroto, F.X.Rius. *Talanta*, **69**, 288 (2006)
15. X.-J.Huang, Y.-K.Choi. *Sens. Actuators, B*, **122**, 659 (2007)
16. J.Fraden. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Design and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, 2003
17. J.Wilson. *Sensor Technology Handbook*. Elsevier, Burlington, 2004
18. П.Васильев, Л.Рябова, М.Румянцев, А.Гасков. *Успехи химии*, **73**, 1019 (2004)
19. M.Graf, A.Gurlo, N.Barsan, U.Weimar, A.Hierlemann. *J. Nanopart. Res.*, **8**, 823 (2005)
20. N.Barsan, D.Koziej, U.Weimar. *Sens. Actuators, B*, **121**, 18 (2007)
21. N.Barsan, U.Weimar. *J. Electroceram.*, **7**, 143 (2001)
22. N.Barsan, U.Weimar. *J. Phys., Condens. Matter*, **15**, R813 (2003)
23. J.C'Love, L.A.Estroff, J.K.Kriebel, R.G.Nuzzo, G.M.Whitesides. *Chem. Rev.*, **105**, 1103 (2005)
24. M.-C.Daniel, D.Astruc. *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004)
25. A.C.Templeton, W.Wuelfing, R.Murray. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 27 (2000)
26. H.Wohltjen, A.Snow. *Anal. Chem.*, **70**, 2856 (1998)
27. E.E.Foos, A.W.Snow, M.E.Twigg, M.G.Ancona. *Chem. Mater.*, **14**, 2401 (2002)
28. H.-L.Zhang, S.D.Evans, J.R.Henderson, R.E.Miles, T.-H.Shen. *Nanotechnology*, **13**, 439 (2002)
29. L.Wang, X.Shi, N.Kariukim, M.Schadt, Q.Rendeng, J.Choi, J.Luo, S.Lu, C.-J.Zhong. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2161 (2007)
30. H.Bai, G.Shi. *Sensors*, **7**, 267 (2007)
31. J.Stejskal, J.Zemek, J.Prokes, I.Sapurina. *Synth. Met.*, **105**, 195 (1999)
32. V.Chabukswar, S.Pethkar, A.Athawale. *Sens. Actuators, B*, **77**, 657 (2001)
33. A.Kukla, Y.Shirshov, S.Piletsky. *Sens. Actuators, B*, **37**, 135 (1996)
34. N.Agbor, M.Petty, A.Monkman. *Sens. Actuators, B*, **41**, 137 (1997)
35. K.Ogura, H.Shiigi, T.Oho, T.Tonosaki. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4351 (2000)
36. S.Sharma, C.Nirkhe, S.Pethkar, A.Athawale. *Sens. Actuators, B*, **85**, 131 (2002)
37. A.A.Athawale, S.V.Bhaqwat, P.P.Katre. *Sens. Actuators, B*, **114**, 263 (2006)
38. Z.Huang, P.-C.Wang, A.G.MacDiarmid, Y.Xia, G.Whitesides. *Langmuir*, **13**, 6480 (1997)
39. M.Mazur, P.Krysinski. *Thin Solid Films*, **396**, 131 (2001)
40. A.Loiseau. In *Synthesis Methods and Growth Mechanisms. Vol. 677*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2006. P. 49
41. J.Kong, N.Franklin, C.Zhou, M.Chapline, S.Peng, K.Cho, H.Dai. *Science*, **287**, 622 (2000)
42. S.G.Wang, Q.Zhang, D.J.Yang, P.J.Sellin, G.F.Zhong. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 1327 (2004)
43. X.Feng, S.Irle, H.Witek, K.Morokuma, R.Vidic, E.Borguet. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10533 (2005)
44. S.Peng, K.Cho, P.Qi, H.Dai. *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 271 (2004)
45. B.-Y.Wei, M.-C.Hsu, P.-G.Su, H.-M.Lin, R.-J.Wu, H.-J.Lai. *Sens. Actuators, B*, **101**, 81 (2004)
46. Q.Zhao, M.Buongiorno Nardelli, J.Bernholc. *Nano Lett.*, **5**, 847 (2005)
47. A.Star, V.Joshi, S.Skapuro, D.Thomas, J.-C.P.Gabriel. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21014 (2006)
48. C.Staii, A.T.Johnson. *Nano Lett.*, **5**, 1774 (2005)
49. Y.Sun, H.H.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 213107 (2007)
50. E.Bekyarova, M.Davis, T.Burch, M.E.Itkis, B.Zhao, S.Sunshine, R.C'Haddon. *J. Phys. Chem.*, **108**, 19717 (2004)

51. T.Zhang, M.B.Nix, B.-Y.Yoo, M.A.Deshusses, N.V.Myung. *Electroanalysis*, **18**, 1153 (2006)
52. A.Modi, N.Koratkar, E.Lass, B.We, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **424**, 171 (2003)
53. N.Koratkar. *Int. J. Nanosci.*, **4**, 945 (2005)
54. S.Noda, K.Hasegawa, H.Sugime, K.Kakehi, Z.Zhang, S.Maruyama, Y.Yamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L399 (2007)
55. O.Dos Santos, M.L.Weiller, D.Q.Junior, A.N.Medina. *Sens. Actuators, B*, **75**, 83 (2001)
56. Г.Б.Сергеев. *Нанохимия*. Изд-во МГУ, Москва, 2003
57. В.Е.Боченков. Дис. канд. физ.-мат. наук. МГУ, Москва, 2004
58. V.E.Bochenkov, V.V.Zagorskii, G.B.Sergeev. *Sens. Actuators, B*, **103**, 375 (2004)
59. V.E.Bochenkov, P.Karageorgiev, L.Brehmer, G.B.Sergeev. *Thin Solid Films*, **458**, 304 (2004)
60. Е.В.Шманова, В.Е.Боченков, В.В.Загорский, Г.Б.Сергеев. *Mendeleev Commun.*, (2007) (в печати)
61. N.Yamazoe, N.Miura. In *Some Basic Aspects of Semiconductor Gas Sensors. Vol. 4. (Chemical Sensor Technology)*. Kodansha, Tokyo, 1992. P. 19
62. R.C.Aiyer, S.G.Ansari, P.Boroojerdian, R.N.Karekar, S.K.Kulkarni, S.R.Sainkar. *Thin Solid Films*, **295**, 271 (1997)
63. A.Gurlo, M.Ivanovskaya, N.Barsan, M.Schweizer-Berberich, U.Weimar, W.Gopel, A.Dieguez. *Sens. Actuators, B*, **44**, 327 (1997)
64. O.K.Tan, W.Zhu, Q.Yan, L.B.Kong. *Sens. Actuators, B*, **65**, 361 (2000)
65. M.K.Kennedy, F.E.Kruis, H.Fissan, B.R.Mentha, S.Stappert, G.Dumpich. *J. Appl. Phys.*, **93**, 551 (2003)
66. Л.Ю.Куприянов. *Нанотехника*, **1**, 30 (2004)
67. А.Н.Шатохин, С.И.Кудряшов, О.В.Сафонова, А.М.Гаськов, А.В.Демидов, Ф.Н.Путинин. *Химия высоких энергий*, **34**, 219 (2006)
68. L.Madler, A.Roessler, S.E.Pratsinis, T.Sahm, A.Gurlo, N.Barsan, U.Weimar. *Sens. Actuators, B*, **114**, 283 (2006)
69. U.-S.Choi, G.Sakai, K.Shimano, N.Yamazoe. *Sens. Actuators, B*, **107**, 397 (2006)
70. O.Wurzing, G.Reinhardt. *Sens. Actuators, B*, **103**, 104 (2006)
71. R.K.Joshi, F.E.Kruis, O.Dmitrieva. *J. Nanopart. Res.*, **8**, 797 (2006)
72. A.Kolmakov, D.O.Klenov, Y.Lilach, M.Moskovits. *Nano Lett.*, **5**, 667 (2005)
73. R.K.Joshi, F.E.Kruis. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 153116 (2006)
74. E.Comini, G.Faglia, G.Sberveglieri, Z.Pan, Z.L.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1869 (2002)
75. I.Z.Rahman, K.M.Razeeb, M.A.Rahman, M.Kamruzzaman. *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**, 166 (2003)
76. E.Comini, V.Guidi, C.Malagu, G.Martinelli, Z.Pan, G.Sberveglieri, Z.Wang. *J. Phys. Chem.*, **108**, 1882 (2004)
77. A.Kolmakov, M.Moskovits. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **34**, 151 (2004)
78. Y.Xia, Y.Yang P.Sun, Y.Wu, B.Mayers, B.Gates, Y.Yin, F.Kim, H.Yan. *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003)
79. W.Gu, H.Choi, K.Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 253102 (2006)
80. B.J.Murray, Q.Li, J.T.Newberg, J.C.Hemminger, R.M.Penner. *Chem. Mater.*, **17**, 6611 (2005)
81. B.J.Murray, E.C.Walter, R.M.Penner. *Nano Lett.*, **4**, 665 (2004)
82. A.Kolmakov, Y.X.Zhang, G.S.Cheng, M.Moskovits. *Adv. Mater.*, **15**, 997 (2003)
83. Y.L.Wang, X.C.Jiang, Y.N.Xia. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16176 (2003)
84. F.Fernandez-Ramirez, A.Tarancon, O.Casals, J.Arbiol, A.Romano-Rodriguez, J.R.Morante. *Sens. Actuators, B*, **121**, 3 (2007)
85. Z.L.Wang. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **55**, 159 (2004)
86. S.Dmitriev, Y.Lilach, B.Button, M.Moskovits, A.Kolmakov. *Nanotechnology*, **18**, 1 (2007)
87. Y.Lei, W.-K.Chim. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1487 (2005)
88. A.Tomchenko, G.Harmer, B.Marquis, J.Allen. *Sens. Actuators, B*, **93**, 126 (2003)
89. S.Ahlers, G.Muller, T.Doll. *Sens. Actuators, B*, **107**, 587 (2005)
90. M.Z.Atashbar, S.Singamaneni. *Sens. Actuators, B*, **111–112**, 13 (2005)
91. I.Raible, M.Burghard, U.Schlecht, A.Yasuda, T.Vossmeier. *Sens. Actuators, B*, **106**, 730 (2005)
92. G.Mount, B.Rumburg, J.Havig, B.Lamb, H.Westberg, D.Yonge, K.Johnson, R.Kincaid. *Atmos. Environ.*, **36**, 1799 (2002)
93. R.Moos, R.Muller, C.Plog, H.Leye, E.Irion, T.Braun, K.-J.Marquardt, K.Binder. *Sens. Actuators, B*, **83**, 181 (2002)
94. M.Wallin, C.-J.Karlssona, M.Skoglundha, A.Palmqvist. *J. Catal.*, **218**, 354 (2003)
95. X.Xuan, C.Yue, S.Li, Q.Yao. *Fuel*, **82**, 575 (2003)
96. S.G.Buckley, C.J.Damm, W.M.Vitovec, L.A.Sgro, R.F.Sawyer, C.P.Koshland, D.Lucas. *Appl. Opt.*, **37**, 8382 (2003)
97. H.T.Wang, B.S.Kang, F.Ren, L.C.Tien, P.W.Sadik, D.P.Norton, S.J.Pearson, J.Lin. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 243503 (2005)
98. E.Comini, L.Yubao, Y.Brande, G.Sberveglieri. *Chem. Phys. Lett.*, **407**, 368 (2005)
99. P.Colonna, S.Gabrielli. *Appl. Thermal. Eng.*, **23**, 381 (2003)
100. J.Fernandez-Seara, J.Sieres, M.Vazquez. *Int. J. Refrig.*, **26**, 28 (2003)
101. X.Wang, J.Zhang, Z.Zhu. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2404 (2006)
102. X.Wang, N.Miura, N.Yamazoe. *Sens. Actuators, B*, **66**, 74 (2000)
103. C.Xu, N.Miura, Y.Ishida, K.Matsuda, N.Yamazoe. *Sens. Actuators, B*, **65**, 163 (2000)
104. A.Jerger, H.Kohler, F.Becker, H.Keller, R.Seifert. *Sens. Actuators, B*, **81**, 301 (2000)
105. M.A.Petrushka, A.P.Bartko, V.I.Klimov. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 714 (2004)
106. C.Kirchner, T.Liedl, S.Kudera, T.Pellegrino, A.M.Javier, H.E.Gaub, S.Stolzle, N.Fertig, W.J.Parak. *Nano Lett.*, **5**, 331 (2005)
107. A.M.Derfus, W.C.W.Chan, S.N.Bhatia. *Nano Lett.*, **4**, 11 (2005)
108. B.Dubertret, P.Skourides, D.J.Norris, V.Noireaux, A.H.Brivanlou, A.Libhaber. *Science*, **298**, 1759 (2002)
109. J.-M.Nam, S.I.Stoeva, C.A.Mirkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5932 (2004)
110. A.C.Sharma, T.Jana, R.Kesavamoorthy, L.Shi, M.A.Virji, D.N.Finegold, S.A.Asher. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2971 (2004)
111. M.Ben-Moshe, V.L.Alexeev, S.A.Asher. *Anal. Chem.*, **78**, 5149 (2006)
112. W.Ament, J.R.Huizenga, E.Kort, T.W.van der Mark, R.G.Grevink, G.J.Verkerke. *Int. J. Sports Med.*, **20**, 71 (1999)
113. L.R.Narasimhan, W.Goodman, C.K.N.Patel. *PNAS*, **98**, 4617 (2001)
114. E.Verpoorte. *Electrophoresis*, **23**, 677 (2002)

## NANOMATERIALS FOR SENSORS

**V.E.Bochenkov, G.B.Sergeev**

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University  
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)932–8846*

Publications of the last five years dealing with nanomaterials used as sensors for determination of gases are analysed. Features of the production of chemoresistive nanoselective sensors based on semiconductor oxides, carbon tubes and polyaniline are noted. The main applications of gas sensors are considered. The prospects of using quasi-one-dimensional nanomaterials such as nanorods, nanotubes, and nanoribbons as materials for sensor devices are discussed.

Bibliography — 114 references.

*Received 25th June 2007*