

Аннотация

Работа посвящена вопросам разработки лабораторной технологии и получения пленки из органических материалов для модели малогабаритного сенсора на основе упорядоченных структур композита с разной массовой долей нанотрубок.

Работа изложена в рамках трех глав. В первой главе представлен обзор литературных данных относительно достигнутых исследователями результатов по разработке, созданию и использованию различных видов тонких пленок в различных сферах жизнедеятельности человека. Во второй главе описан лабораторный процесс создания тонких пленок из органических материалов с активным элементом на основе углеродных нанотрубок. В третьей главе приводятся экспериментальные данные и их анализ

Работа представлена на 36 страницах, содержит 11 рисунков, 1 таблицу и 43 пункта в списке литературы.

Содержание

Введение.....	стр. 5
Глава 1. Обоснование вопроса возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок.....	7
1.1. Теоретическое обоснование вопроса возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок.....	7
Глава 2. Организация и проведение экспериментального исследования возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок.....	23
Глава 3. Опытно-экспериментальная работа и результаты по определению возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок.....	25
Заключение.....	32
Список литературы.....	33

Введение

Дешевые высокочувствительные и избирательные сенсоры крайне необходимы сегодня для обеспечения параметров контроля жизненного цикла производства, в том числе за:

- качеством процесса производства;
- безопасностью помещений;
- состоянием окружающей среды
- безопасностью жизнедеятельности человека.

Их разработка в последние годы, вызвала значительный интерес у исследователей из-за большого потенциала селективного и быстрого детектирования и определения наличия утечек различных газов, проверки давления и температуры в трубопроводах, выявления наличия деформаций материалов различных структур. Кроме того, подобные сенсоры могут быть использованы и в других отраслях, например, в медицине: изготовленные из органических материалов они могут позволить детектировать самочувствие человека и уведомлять его о каких-либо отклонений от нормы в состоянии здоровья, что позволит предотвратить серьезные и необратимые последствия.

Существующие на данный момент способы создания таких сенсоров очень трудоемки и требуют наличия дорогостоящего оборудования, это является определенным минусом их производства. Необходимость поиска альтернативных способов изготовления данных сенсоров, в плане удешевления составляющих их компонентов, делает актуальной тему данного исследования – поиск и обоснование возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок.

Цель работы. Разработка лабораторной технологии и получение пленки из органических материалов для модели малогабаритного сенсора на основе упорядоченных структур композита с разной массовой долей нанотрубок.

Объект исследования. Сенсоры на основе тонких пленок из органических материалов.

Предмет исследования. Лабораторный процесс создания тонких пленок на основе органических материалов с активным элементом на основе углеродных нанотрубок.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- Разработать лабораторный способ получения матрицы сенсора;
- Теоретически объяснить характер ориентирования УНТ в электрическом поле в непроводящей матрице;
- Разработать схему модели сенсора;
- Исследовать физико-механические свойства полученных образцов.

Практическая значимость исследования. Получение тонкопленочных сенсоров с углеродными нанотрубками.

Глава 1 Обоснование вопроса возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок.

1.1 Теоретическое обоснование вопроса возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок.

Спектр наноматериалов, используемых в сенсорах, достаточно широк. Анализ публикаций последних лет позволил выявить группы наноматериалов нашедших применение в сенсорах: [1]

– наночастицы, нанокластеры, нанокристаллы и квантовые точки, используемые в основном в оптических, в том числе и в биохимических сенсорах;

– нанотрубки, наностержни, наноленты, нанопроволоки, применяемые в первую очередь, в электрических (эффект полевого транзистора) и электрохимических сенсорах, реже в оптических (биохимических) и пьезосенсорах. В настоящее время наноматериалы так же используются в иммуносенсорах, в сенсорах давления и температуры, сенсорах, основанных на использовании наноразмерных организованных пленочных структур, применяемых в основном в оптических, поверхностно-акустических и пьезокварцевых (объемно-акустических) сенсорах.

Как показывают исследования все виды наноразмерных частиц могут быть внедрены в различные органические или неорганические матрицы (монослои или пленки). В исследованиях Р. Р. Абдрхимова, С. Б. Сапожникова, В. В. Сеницина в качестве полимерной матрицы предлагается использовать эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 и полиэтиленполиаминовый отвердитель. Выбор которых был обоснован доступностью используемых для их производства материалов [2].

Разнообразие наноматериалов, множество типов сенсоров, различающихся принципами действия и генерацией аналитического сигнала, затрудняет систематизацию опубликованных данных о наносенсорах. При описании наносенсоров авторы Davis F., Higson S. P. J., Yan J., Esteves C. M., Smith J. E., и Wang K. используют классификации, основанные на разных признаках. Jain P. K., El-Sayed I. H., и El-Sayed M. A. выделяют

геометрическую форму наноматериалов, рассматривая в качестве чувствительных элементов трубки, стержни, ленты, проволоки, наночастицы, нанотрубки, пористый кремний, наноразмерные пленки, сферы, кубики или призмы [3]. Davis F., Higson S. P. J. анализируют возможность применения наноматериалов в анализе объектов окружающей среды с помощью только оптических или биохимических сенсоров [4]. Yan J., Esteves C. M., Smith J. E., Wang K., He X., Wang L., Tan W. сосредотачивают внимание лишь на одном типе нано материала, применяемого в оптических сенсорах, например, квантовых точках или наночастицах диоксида кремния, модифицированных красителями [5].

В первой части работы, в качестве основы сенсора, нами было решено использовать углеродные нанотрубки, так как они обладают рядом уникальных свойств, обуславливающих перспективность использования их в сенсорах. Нанотрубки принято описывать как свернутую в цилиндр одноатомную плоскость графита (графена), представляющую собой двумерную гексагональную кристаллическую решетку, в зависимости от направления «сворачивания» которой можно получить трубки с разным строением. Углеродные нанотрубки разнообразны по структуре – однослойные и многослойные, прямые и спиральные, короткие и длинные. От особенностей строения нанотрубки существенно зависят ее физические свойства – металлы и полупроводники (либо проводят, либо не проводят электрический ток при абсолютном нуле температур); излучают свет, обладают капиллярными свойствами, большой прочностью и при механическом воздействии не разрушаются, а перестраивают свою структуру.

Углеродные нанотрубки характеризуются, во-первых, очень высокой прочностью, превосходящей прочность стали, и вместе с тем хорошей деформационной упругостью. Отчасти это объясняется геометрией их структуры, которая равномерно распределяет нагрузку, а также прочностью межуглеродных связей. Во-вторых, широким диапазоном электрических свойств. Большинство трубок — полупроводники, но есть и прекрасные проводники (в частности, лучшие, чем серебро) и даже изоляторы. Их

проводимость зависит от геометрического строения, а именно от ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Трубки могут использоваться и как основной («чувствительный») элемент датчика, и как средство считывания данных с детектора. К примеру, полупроводниковые нанотрубки чувствительны к полярным молекулам, в то время как металлические – нет. Таким образом, тип нанотрубок для датчика, можно, в буквальном смысле этого слова, подбирать под тип исследования и те параметры которыми он должен будет обладать.

Углеродные нанотрубки имеют перспективы использования в качестве основы сенсоров – приборов, определяющих характеристики той среды, где они находятся. Это связано с зависимостью электронных характеристик УНТ, таких как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей и т. п., от химического состава окружающей среды. В силу такой зависимости вид вольтамперной характеристики (ВАХ) нанотрубки определяется тем, какого сорта молекулы находятся в контакте с ее поверхностью. Сенсоры на основе УНТ, благодаря удачному сочетанию таких качеств, как миниатюрные размеры, хорошая электропроводность, а также химическая и термическая стабильность, являются предметом интенсивных разработок во многих лабораториях.

Датчики выглядят как композит состоящий из матрицы и наполнителя. Для примерного понимания возможности их модифицирования, можно представить их как слоеный пирог, где каждый слой имеет определенный набор механический или физических особенностей. Соединяя их, с учетом данных особенностей, мы сможем получить многофункциональную поверхность, способную передавать информацию со своей поверхности и защищать предмет на котором она находится от износа.

Помимо выбора вида углеродных нанотрубок существует важная проблема выбора матрицы, которая при дальнейшей модификации, с изменением ее механических и физических свойств, могла бы становиться более универсальной и пригодной для применения в различных областях.

Матрицей для такого датчика может являться довольно разная структура в зависимости от ее задач.

В современном приборостроении и машиностроении развивается тенденция уменьшения геометрических размеров матрицы. Как например, тонкопленочные покрытия, характеристики которых можно менять, варьируя их толщину, как следствие будут изменяться и механические, физические свойства. Большинство из способов получения тонких пленок давно известны и широко используются, это физические или химические вакуумные методы, методы электрохимического осаждения покрытий, химическая металлизация. Данные методы при использовании в промышленных масштабах требуют много затрат на оборудование, также не каждый из этих способов может быть использован при добавлении в пленку других структур для изменения её свойства. Поэтому встает задача создания универсальной и дешевой тонкой пленки, имеющей возможность дальнейшей модификации. С созданием лабораторной технологии изготовления тонких пленок, откроется огромный спектр работ во многих отраслях производства. Конечно разработки создания тонких пленок ведутся давно, некоторые в своих исследованиях используют рукавный метод (раздува), который происходит в следствии раздувания вещества и ограничения увеличения воздушного пузыря пластинами, на которых пленка распрямляется и прилипает. Но и этот способ имеет ряд недостатков. Так, например, при добавлении в пленку армирующего элемента, на ограничивающих пластинах будут образовываться складки.

При создании сенсора Р. Р. Абдрхимов, С. Б. Сапожников, В. В. Синицин сталкивались с проблемами ориентирования УНТ в матрице, что связано с нанометровыми размерами. Для решения этой проблемы применялись:

- метод сдвиговых усилий [2];
- ориентирование в магнитном поле [6];
- механическое вытягивание [7].

В первых моделях сенсора мы использовали как матрицу эпоксидную смолу, которая позволяла нам сделать все необходимые подготовительные операции для ориентирования нанотрубок. Конечно использование эпоксидной смолы не было похоже на создание тонких пленок, но на ней мы опробовали метод ориентирования трубок в матрице с помощью электрического поля. В ходе проведения экспериментов мы наблюдали, что до ее застывания, в диэлектрике увеличивалось протекание электрического тока, что объясняется выравниванием углеродных нанотрубок по линиям протекания электрического поля (рисунок 1(а, б, в)).

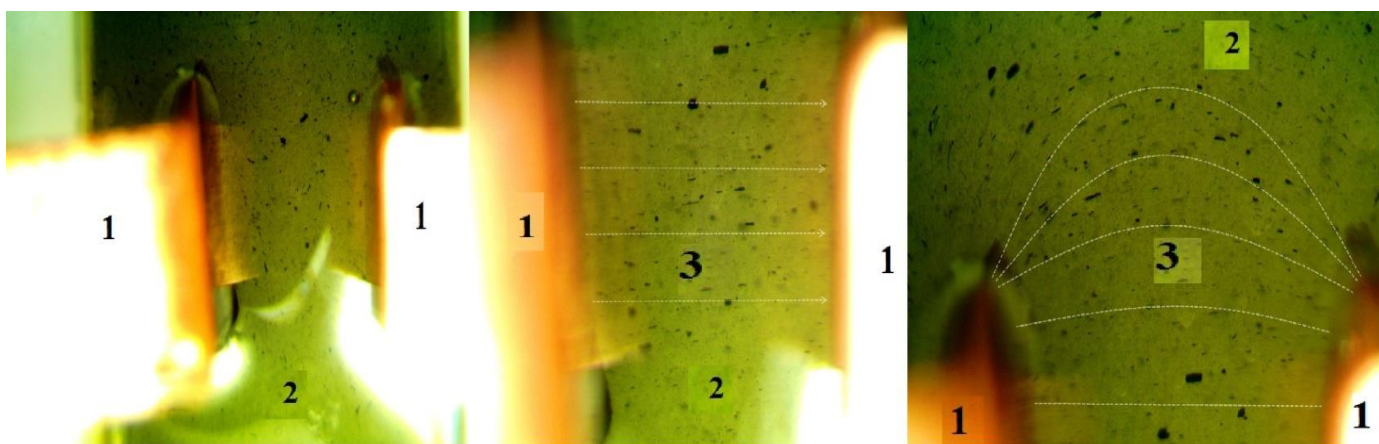


Рис. 1(а) Распределение УНТ до приложения напряжения

Рис. 1(б) Ориентирование нанотрубок в электрическом поле

Рис. 1(в)

Наблюдения в оптическом микроскопе отчетливо показали ориентированность отдельных сгустков нанотрубок (1-медные проводники, 2- смесь эпоксидной смолы и УНТ, 3-линии ориентирования). Однако, достичь полного волосяного распределения углеродных нанотрубок по площади модели не получалось. Проведенные эксперименты показали, что если добавить больший весовой процент нанотрубок, то график зависимости увеличения протекания силы тока от времени будет иметь другой характер.

Подобные исследования проводились и авторами A. I. Oliva-Avile, F. Avile, V. Sosa. ими проведено несколько опытов с использованием разных, довольно больших, весовых процентов нанотрубок и матрицы из термопластичного полимера (полисульфон). Ориентация в основе в предпочтительном направлении производилась с применением электрического поля переменного тока относительно низких величины 7 кВ/м и частоты 60 Гц, что способствовало формированию выровненной сети нанотрубок внутри полимерной матрицы. Ориентирование наблюдалось макро масштабе, хотя в нано масштабе было обнаружено только частичное выравнивание нанотрубок в нужном направлении. Ориентация нанотрубок привела к улучшению электрических и пьезорезисторных чувствительных характеристик композитной пленки для 0,1, 0,3 и 0,5 массового процента углеродных нанотрубок [8]. Авторами было получено достаточно много зависимостей, но основным выводом стало то, что при ориентировании нанотрубок электропроводность увеличивается на 3-5 порядков, но при переходе на большее % массового содержания углеродных нанотрубок, электропроводность резко снижалась. На представленных снимках видно, что при подаче электрического поля нанотрубки выстраивались в направлении протекания тока (рисунок 2).

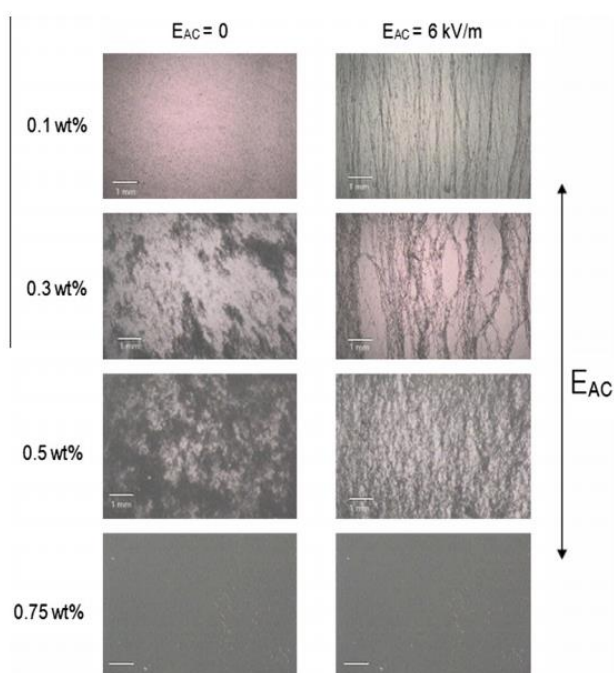


Рис.2 Распределение различных массового % УНТ, при отсутствии и подаче электрического поля.

Р. Р. Абдрахимов, С. Б. Сапожников, В. В. Сеницин использовали еще больший весовой процент нанотрубок при добавлении в эпоксидную смолу. Они разработали и опробовали датчики давления и температуры, установив зависимость сопротивления проходящего через сенсор тока от давления на созданный ими датчик[2].

Газовые сенсоры сорбционного типа представляют наиболее многочисленную группу газовых датчиков [9]. Основным принципом их действия является адсорбция, при которой адсорбирующаяся молекула газа отдает или забирает электрон у нанотрубки, что приводит к изменениям электрических свойств УНТ, которые могут регистрироваться. Существуют газовые сенсоры на основе чистых УНТ, включая однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, а также на основе нанотрубок, модифицированных функциональными группами, металлами, полимерами и оксидами металлов.

Во многих работах описывается, что однослойные УНТ чувствительны к газам NO_2 , NH_3 и некоторым летучим органическим соединениям за счет изменения проводящих свойств нанотрубок при адсорбции молекул газа на их поверхности [10;11]. Так, Li, J. и соавторы создали сенсор для обнаружения газов и органических паров при комнатной температуре, который обладает пределом обнаружения, равным 44 части на миллиард для NO_2 и 262 части на миллиард для нитротолуола. Время восстановления датчика составляло примерно 10 часов из-за большой энергии связи между УНТ и определяемыми газами. Это время сокращали до 10 минут при воздействии ультрафиолетового излучения, которое облегчало десорбцию молекул газа [12]. Эти же газы определялись и с помощью газового сенсора на основе полевого транзистора, в котором использовалась одна полупроводящая однослойная углеродная нанотрубка в качестве канала проводимости [13]. Время срабатывания устройства составляло несколько секунд, а отклик, определяемый как соотношение между сопротивлением до и после воздействия газа, был равен примерно 100-1000 частей на миллион для NO_2 . Для объяснения действия такого датчика были предложены три модели: 1 -

перенос заряда между нанотрубкой и молекулой, адсорбированной на ее поверхности, 2 - молекулярное стробирование неполярных молекул, таких как NO_2 , которое приводит к сдвигу порога проводимости УНТ, 3 - изменение барьера Шоттки между нанотрубкой и электродами [14;15]. В сенсорах на транзисторе энергетический барьер, который надо преодолеть при адсорбции на УНТ молекулам NH_3 [16] или NO_x [17], может быть уменьшен при задании положительных значений напряжения на затворе, что приводит к туннелированию электрона через узкий барьер.

Для уменьшения времени восстановления датчика после регистрации газа в результате сорбции учеными предпринимались попытки по ускорению десорбции газа путем нагревания сенсорных датчиков. Так Quang, N. H. описывает работу датчика на основе однослойной углеродной нанотрубки для определения NH_3 [18]. При воздействии газа происходит перенос электронов от NH_3 к трубке, в результате чего образуется область пространственного заряда на поверхности полупроводниковой УНТ, что увеличивает электрическое сопротивление. Результаты исследований L.H. Nguyen, T.V. Phi, P.Q. Phan, H.N. Vu, C. Nguyen-Duc, F. Fossard показывают, что датчик полностью восстанавливается до исходного состояния при $80\text{ }^\circ\text{C}$. Обсуждаются возможности создания сенсоров на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [19]. Были зафиксированы изменения сопротивления, связанные с проводимостью p-типа в полупроводниковых МУНТ и формированием барьеров Шоттки между металлическими и полупроводящими нанотрубками при адсорбции газов. В работе Piloto, C. описывается сенсор на основе ультратонких пленок УНТ, который использовался для определения NO_2 и NH_3 при комнатной температуре [20]. Авторы предложили способ создания пленок толщиной около 5 нм с высокой плотностью нанотрубок, что и обеспечивало высокую чувствительность и воспроизводимость датчика: 1 часть на миллион для NO_2 и 7 частей – для NH_3 . Десорбция газов ускорялась при воздействии ультрафиолетового излучения.

Модификация УНТ функциональными группами, металлическими наночастицами, оксидами и полимерами изменяет электронные свойства

нанотрубок и повышает селективность и ответ на конкретные газы при том, что взаимодействие молекул-мишеней с функциональными группами или добавками очень разные. Во многих работах для модифицирования УНТ используют карбоксильную $-\text{COOH}$ группу, которая создает реакционноспособные участки на концах и боковых стенках УНТ, на которых происходит активное взаимодействие с различными соединениями. Fu, D и соавторы показали, что датчики, изготовленные из карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок, чувствительны к CO с пределом обнаружения 1 части на миллион, в то время как чистые однослойные УНТ на этот газ не реагировали [21]. Tran, T. H. исследовал чувствительность однослойных углеродных нанотрубок, функционализированных аминогруппой $-\text{NH}_2$, к газу NO_2 . Аминогруппа играет роль переносчика заряда полупроводящей УНТ, благодаря которому количество электронов, переносимых от нанотрубки к молекуле NO_2 , увеличивается [22].

Существуют также газовые сенсоры на основе УНТ, функционализированных полимерами, которые хорошо работают при комнатной температуре [23;24]. Они могут быть использованы как кондуктометрические, потенциометрические, амперометрические и вольтамперометрические преобразователи для обнаружения широкого спектра газов. Im, J. [25] описал работу интегрированной системы на основе однослойной углеродной нанотрубки и полимерной целлюлозы, слой которой располагался на поверхности проводящей УНТ, которая выступала в качестве газового сенсора для определения паров бензола, толуола и ксилола.

Существуют газовые сенсоры на основе УНТ, модифицированных металлическими наночастицами [26]. В работе [27] описывают два метода функционализации УНТ палладием для изготовления датчиков водорода.

Нанотрубки могут быть либо химически функционализированы Pd, либо покрываться распыленным металлом. Для создания газовых сенсоров на основе УНТ могут быть использованы и другие металлы. Kumar, M. K. и др. [28;29] изготовили датчики на основе многослойных нанотрубок, функционализированных Pt или Pd. Они показали высокую чувствительность

к H_2 и обратимость при комнатной температуре. Время отклика и время восстановления - 10 минут для функционализированных Pd и 15 минут для Pt, соответственно. Еще один сенсор для детектирования водорода был изготовлен на основе однослойной углеродной нанотрубки, декорированной золотыми частицами, о чем сообщается в работе [30]. В исследовательской работе Star, A. сообщается о газовых датчиках на основе однослойных нанотрубок, модифицированных Au, Pt, Pd, Rh [31]. Разница в каталитической активности наночастиц металла определяет селективность сенсоров при обнаружении H_2 , CH_4 , CO, H_2S , NH_3 и NO_2 . В работе Kwona, Y. J. описана работа высокоэффективного газового сенсора на основе композиционного материала состава «МУНТ – Pt», чувствительного к толуолу C_7H_8 [32]. Были получены ответы датчика при концентрации 1 часть на миллион при температуре $150^\circ C$. Эффективность этого датчика существенно превышает эффективность сенсоров, описанных в более ранних работах, например, в Wang, J. An enrichment method to detect low concentration formaldehyde [33].

Сообщается также о создании газовых сенсоров на основе УНТ и наноструктурированных оксидов металлов [34;35]. Сенсоры, модифицированные SnO_2 или TiO_2 , могут обнаружить такие газы, как NO_2 , CO, NH_3 и пары этанола при низких рабочих температурах. Нанотрубки в матрице оксидов металлов обеспечивают основные проводящие каналы, которые эффективно изменяют проводимость композита при адсорбции газа. Время восстановления зависит от силы связи газовых молекул с поверхностью УНТ.

В ряде работ рассматриваются газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок, содержащих различные дефекты поверхности. Например, в работе Adjizian, J.-J описываются сенсоры на основе углеродных нанотрубок, допированных бором и азотом, которые были использованы для определения малых концентраций NO_2 , CO, C_2H_4 и H_2O при комнатной температуре и при $150^\circ C$ [36]. Обнаружено, что допированные азотом УНТ более чувствительны к диоксиду азота и оксиду углерода, а допированные бором трубки к этилену.

Все нанотрубки высокочувствительны к изменению влажности. Kim, J. и соавторы [37] создали датчики на основе однослойных углеродных

нанотрубок, содержащих вакансионные дефекты поверхности, которые образовывались в результате действия высоких температур в диапазоне 300–800°C. Была измерена активность таких сенсоров в отношении NO₂, NH₃ и H₂ и доказана более высокая чувствительность датчиков с дефектами по сравнению с бездефектными при комнатной температуре. Авторы предполагают, что некоторые газовые молекулы адсорбируются на поверхности нанотрубки, а некоторые – в отверстиях на стенках нанотрубок, созданных при тепловом воздействии.

Несмотря на имеющиеся эксперименты по созданию газовых сенсоров на основе модифицированных УНТ последовательного изучения механизмов их действия до настоящего времени не выполнено.

Также такие пленки требуются и в медицине, например, в дерматологии и фармации. Этим отраслям требуются рациональные препараты для лечения термических ожогов, в частности, первоочередной задачей является защита обожжённого участка кожи пациента от занесения инфекции. Такие пленки могут быть разделены на несколько типов, первые могут защищать кожу от попадания загрязнений и инфекций, вторые могут заживлять кожу, имея антисептический характер, растворяясь на поверхности, третьи могут снимать определенные показатели, упрощающие врачу наблюдение за пациентом. Возможность создания тонкой пленки альтернативным методом позволит объединить три пленки в одну, которая будет доступна в большом количестве и облегчит пострадавшему процесс выздоровления.

Две группы исследователей независимо друг от друга разработали крохотный датчик, способный обнаруживать и распознавать отдельные белки. В основе устройства лежат углеродные нанотрубки, генерирующие контрольный электрический сигнал, когда сталкиваются с определенным белком-целью. Сейчас очень непросто обнаружить конкретный белок в смеси из многих других. Нужно подобрать антитела, соответствующие искомому белку-цели, прикрепить молекулу-маркер, которая будет испускать свет, когда антитело свяжется с белком. Процесс долгий, и не всегда эффективный. Доказано, что для многих белков невозможно найти антитела и маркеры,

взаимодействующие исключительно с ними. Поэтому исследователи постоянно ищут более плодотворные пути. Так, в 2001 году группа из Гарвардского университета (США) показала, что большинство белков, связываясь с ультратонкими металлическими проволочками, изменяют их проводимость. Эксперимент подхватили другие группы ученых Dr. Gruner, компании Nanomix, из Калифорнии, а потом Hongjie Dai из Стенфордского университета. Они покрывали не проволоку, а уже углеродные нанотрубки оболочкой из полиэтилена и «прошнуровывали» её молекулами, которые связываются с искомыми белками. Dr. Gruner использовал биотин - молекулу, которую притягивает к белку стрептавидину. Hongjie Dai брал антитела к белку, найденному у людей с аутоиммунной болезнью, таких как волчанка или туберкулез кожи. Когда искомым белком-целью связывается с биотином или антителом, полимерный рукав - оболочка нанотрубки – изгибается и сгибает нанотрубку. Что ведет к уменьшению протекающего через нее тока примерно на 80 процентов, такое изменение в протекании тока легко зафиксировать. Исследователи надеются, что множество аналогичных датчиков, каждый из которых будет реагировать на определенный белок, когда-нибудь смогут использовать биотехнологические компании для создания так называемого «белкового чипа». Обнаруживая определенные белки, такие приборы помогут диагностировать заболевания и создавать новые лекарства и продвинут вперед новую науку о белках - протеомику.

Также ученым из Японии Takamichi Hirata, Musashi Institute of Technology, Токио удалось сконструировать наносенсор который может точно и быстро определять присутствие витаминов в растворе. Бионаносенсор состоит из полевого кремний-алюминиевого нанотранзистора, содержащего углеродные однослойные нанотрубки. Наносенсор реагирует на присутствие витаминов в среде изменением полного электрического сопротивления устройства. При этом диагностика происходит всего за 60 с. Новое устройство может использоваться, в основном, для исследований различных биологических процессов, протекающих в живой клетке. Например, с помощью нанобиосенсора упростится исследование транскрипции и

репликации молекул ДНК и изучение взаимодействия антитело-антиген. Хирата и его коллеги сделали наносенсор, поместив в чип с нанотранзистором смесь, содержащую однослойные нанотрубки, обработанные белком авидином. Этот белок имеет свойство присоединяться к витамину группы В биотину, формируя связь авидин-биотин. Когда ученые впрыснули биотин внутрь чипа наносенсора, его полное сопротивление выросло благодаря связи авидин-биотин. Другие же витамины, например, В1 и С вызывали, напротив, уменьшение полного сопротивления. Нанобиосенсор быстро реагировал на взаимодействия с разными молекулами, а когда его промыли дистиллированной водой, его сопротивление вернулось к номинальному. Это означает, что витамины не связываются напрямую с углеродными нанотрубками, поэтому после очистки наносенсора, его можно использовать повторно. Как утверждает Takamichi Hirata, рост электрического сопротивления обусловлен, в первую очередь, изменением электронного состояния поверхности углеродных нанотрубок из-за возникновения связи биотин-авидин.

Недавно в Korea University Ю. Корея было обнаружено, что вольтамперная характеристика УНТ обладает чувствительностью к величине рН раствора, омывающего нанотрубку. Это открывает возможность создания миниатюрного сенсора для определения основной электрохимической характеристики водных растворов. Схема прибора представляет собой кремниевую подложку площадью толщиной 450 мкм, на которую нанесен изолирующий слой диоксида кремния толщиной 150 нм. Подготовленный литографическим методом участок поверхности подложки покрывали частицами СО катализатора, на которых методом химического осаждения паров выращивали пленку многослойных УНТ. По завершении процедуры роста УНТ измеряли ВАХ пленки. При этом на поверхность пленки наносили каплю водного раствора, величина рН которого изменялась от 4 до 10. Результаты измерений демонстрируют заметную чувствительность ВАХ образца к величине рН раствора. В качестве физического механизма, определяющего наблюдаемую зависимость проводимости от рН, авторы

выдвигают предположение, согласно которому адсорбция гидроксильных групп нанотрубками, создает акцепторный уровень на их поверхности и увеличивает проводимость УНТ.

В работе С.А. Богданова представлены результаты моделирования емкостных свойств систем углеродных нанотрубок для исследования возможности их использования в медицине в качестве емкостных сенсоров, предназначенных для определения состава физиологических и биологических жидкостей [38].

Последние исследования показывают, что углеродные нанотрубки – подходящий материал для защитных покрытий от СВЧ излучения. В защите от СВЧ излучений нуждаются и живые организмы, и электронные устройства. Экранирующие свойства углеродных нанотрубок обеспечиваются их хорошей проводимостью. А низкий удельный вес и возможность получения на наноснове тонких прозрачных пленок, не меняющих внешний вид экранируемого объекта, обеспечивают удобство их использования в качестве защитного покрытия. Недавно детальное исследование экранирующих свойств пленок на основе однослойных УНТ было выполнено группой исследователей из университетов Калифорнии и Мериленда (США). В своих экспериментах они использовали пленку толщиной 30 нанометров с оптической прозрачностью 80%. Материал наносили на подложку из фторированного полиэтилена, поверх пленки напыляли золотой контакт в виде диска. Излучение в диапазоне частот от 10 МГц до 30 ГГц подавали на образец через коаксиальный кабель и затем измеряли комплексную проводимость пленки. Результаты измерений оказались весьма обнадеживающими. Они показали, что пленки на основе УНТ по своим экранирующим свойствам вполне удовлетворяют требованиям многих практических приложений. В частности, по мнению авторов исследования, такие пленки могут использоваться для защиты потребителя от излучения мобильных телефонов.

Также совсем недавно крупные производители электронных устройств такие как Motorola, Samsung, Canon заинтересовались разработкой дисплеев на основе массивов углеродных нанотрубок, которые вполне смогут

конкурировать с современными плазменными панелями, во первых это позволит удешевить производство дисплеев, а также благодаря высокой прочности нанотрубок и чрезвычайно малой толщине матрицы электродов, дисплеи с нанотрубками могут получиться очень гибкими, а также иметь высокую степень прозрачности.[39;40;41;42]

Ученым из Rensselaer Polytechnic Institute (Расположен в городе Трой, штат Нью-Йорк, США). удалось разработать простую технику исправления микроскопических дефектов в материалах, изготовленных из полимерных композитов, с помощью нанотрубок. Этот метод также будет полезен при исправлении опасных микродефектов крыльев высокоскоростных самолетов. Сперва ученые сделали полимерный нанокомпозит с включением электропроводящих углеродных нанотрубок. Далее происходит мониторинг электропроводимости материала: если где-то появляется микротрещина, то она меняется. Так можно сразу же определить месторасположение и длину трещины. Достаточно мощным коротким электрическим импульсом, направленным в область микротрещины, можно добиться нагрева нанотрубок и частичного плавления полимерного материала, который затянет повреждение, исследователи утверждают, что произойдет 70 процентное восстановление прочности материала. Это достаточно неплохо для того, чтобы некоторое время использовать поврежденный материал. Мониторинг повреждений в реальном времени и возможность быстрого восстановления конструкционных материалов найдут широкое применение в современных машинах и механизмах: от легкового авто до авиа и судостроения.

Даже в автомобилестроении углеродным нанотрубкам нашлось применение, David Carroll и его коллегам из Clemson University (Южная Каролина, США) удалось изготовить пластмассу, которая проводит электрический ток лучше, чем медь. Они добавили нанотрубки в полианилин, который сам по себе уже обладает электрической проводимостью, но не настолько хорошо, чтобы им можно было заменить медные провода. Внедрение нанотрубок и создание композитов на основе нанотрубок в автомобилестроении и авиастроении позволит не только удешевит

конструкцию, но и уменьшит расход топлива.

На данный момент мы находимся в самом начале изучения способов применения нанотрубок, хотя они были открыты еще в конце 20 века. Ученые со всего мира каждый день открывают все новые и новые факты о них. Создают новые способы получения УНТ, находят новые сферы их применения, пытаются заменить схожие по параметрам какие-либо металлические элементы нанотрубками. Имея свои по истине интересные и довольно необычные характеристики нанотрубки могут в корне изменить мир микроэлектроники, приборостроения и многих других сфер жизнедеятельности человека.

На основе изученной литературы была сформулирована цель работы по созданию лабораторной технологии тонкой пленки из органического материала с чувствительным элементом в виде углеродных нанотрубок и предложена конструкция и создана модель сенсора. Произведены физико-механические испытания данных моделей для построения графиков зависимостей от процента весового содержания УНТ.

Глава 2. Организация и проведение экспериментального исследования возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок

Для создания первых моделей тонких пленок использовался технический пенопласт. Пенопласт – широко известный теплоизоляционный материал, на 98 % состоящий из газа, заключенного в микроскопических тонкостенных ячейках из полистирола, пенопласт – это полистирол, который взбили в пену, и он застыл. Для растворения пенопласта был использован ацетон ЧДА. В дальнейшем мы отказались от использования пенопласта ввиду его не полного растворения в ацетоне и как следствие образование пузырьков воздуха, что вызывало неоднородность полученных пленок. В последующих экспериментах по созданию пленок нами было решено использовать полиметилметакрилат или оргстекло в виде стружки (рисунок 3).

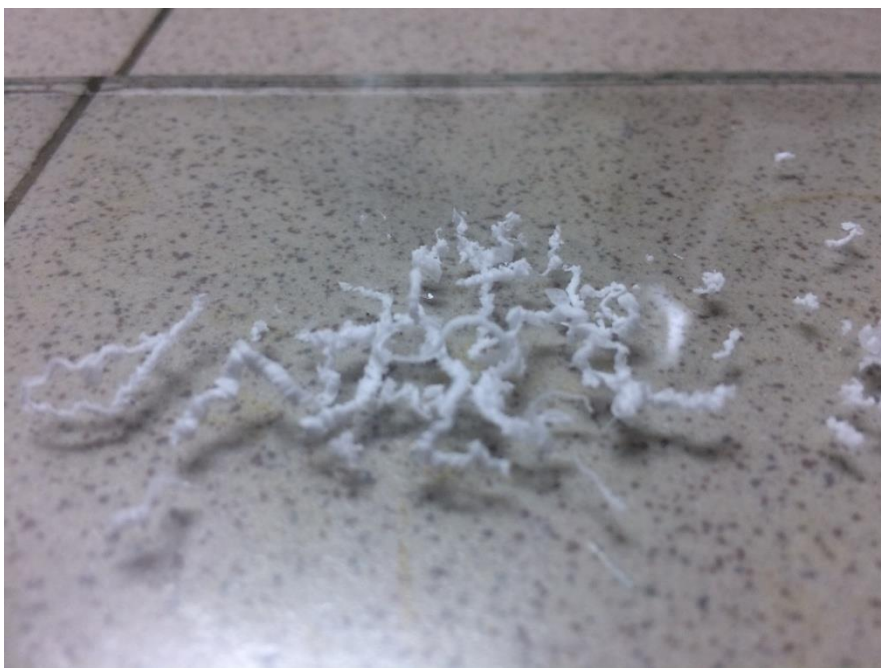


Рис.3. Стружка оргстекла.

В качестве дополнительных приспособлений использовались предметные стекла, для уменьшения связи пленки с предметным стеклом использовался силикон. В исследованиях были использованы многостенные нанотрубки, содержание аморфного углерода и графита в которых составляет не более 2% (рисунок 4). Они полученные по технологии осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы (MOCVD) с использованием прекурсоров ферроцена и толуола [43].

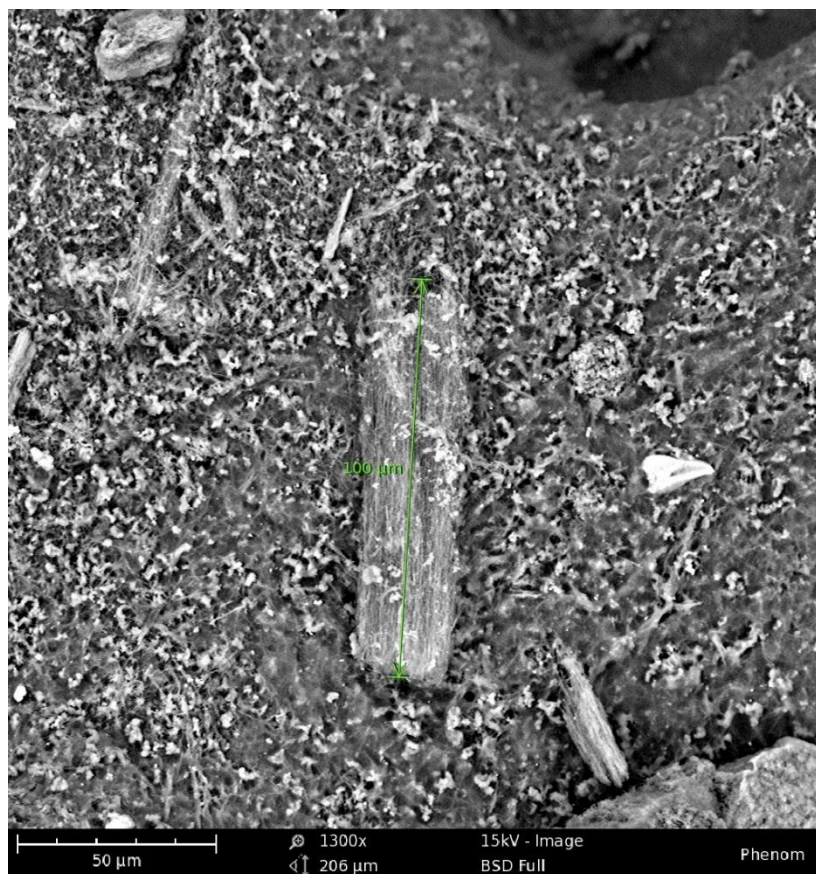


Рис.4 Вид нанотрубки в электронно-сканирующем микроскопе Phenom

Ввиду того что нанотрубки обладают большой поверхностной энергией, что приводит к образованию агломераций в матрице, первоначально для их диспергирования мы использовали ультразвуковую ванну. Из-за недостаточной мощности ультразвуковой ванны, не позволяющей в полной мере разбить комки углеродных нанотрубок, мы отказались от ее использования в пользу ультразвукового диспергатора с тонким наконечником.

После получения нужного количества пленок, мы приступили к исследованию их физико-механических характеристик. При помощи интерференционного метода измерения мы получили значения толщины пленки. Для проверки механических характеристик использовали разрывную машину Instron 3360, а для измерения удельного сопротивления была построена электрическая цепь с установкой переменного напряжения и универсального вольтметра.

Глава 3. Опытнo-экспериментальная работа и результаты по определению возможности создания сенсора на основе углеродных нанотрубок.

Целью экспериментальной работы являлась разработка лабораторной технологии и получение пленки из органических материалов для модели малогабаритного сенсора на основе упорядоченных структур композита с разной массовой долей нанотрубок. Для достижения поставленной цели необходимо было найти относительно недорогой материал, обладающий рядом необходимых для целей нашего исследования характеристик и имеющийся в свободном доступе.

В первоначальных экспериментах был использован растворенный пенопласт в ацетоне. Для получения пленки заранее заданной толщины было опробовано несколько способов. Первоначально для создания пленки нами использовался специально изготовленный наконечник на шприц, позволяющий получать пленку методом экструзии. Однако суспензия, полученная из растворенного пенопласта в силу повышенной липкости не продавливалась через наконечник. В следствии чего данный способ в дальнейшем не применялся. Был опробован способ сдавливания жидкой суспензии между двух пластин.

Однако быстрое испарение ацетона с выступающих за края пластины масс суспензии и задержка его испарения с внутренней части образца затрудняла выход пузырьков воздуха, оставшегося между пластин. Остатки ацетона не позволяли пленке высохнуть, что приводило к прилипанию пленки к обеим поверхностям пластин при их разделении. Это не давало возможности получить цельную пленку.

Пытаясь решить вышеописанные проблемы были опробованы еще несколько методов:

– выдавливание пленки в воде. Данный метод также не увенчался успехом из-за быстрого растворения ацетона в воде и быстрого застывания суспензии, что не позволяло придать ей нужную нам форму.

– получение пленки путем сдвига суспензии по предметному стеклу лопаткой. Минусом данного метода явилось то, что на пленке появлялись задиры, нарушающие целостность пленки. Для решения данной проблемы заменили лопатку смазанным силиконом вторым предметным стеклом такого же размера. После выгрузки суспензии на предметное стекло придавливали ее сверху вторым стеклом. Сдвигая верхнее стекло в сторону смогли получить пленки определенной толщины. Однако, первые образцы были довольно толстыми и представляли собой недостаточно прозрачную пленку в пределах десятых долей миллиметров. Повторение опыта позволило добиться уменьшения толщины пленки и увеличения ее прозрачности, но качество пленки не соответствовало требованиям эксперимента. В пленке по-прежнему оставались дефекты: в структуре пленки наблюдались пузырьки воздуха, что было вызвано структурой исходного материала – пенопласта.

Дальнейшая работа проводилась на растворенном в ацетоне оргстекле. Первые образцы получались с кусочками не растворившегося оргстекла. По истечении в среднем 15 минут оргстекло полностью растворяется в ацетоне без остатка. Растворенное стекло выглядит как прозрачный клей (рисунок 5).

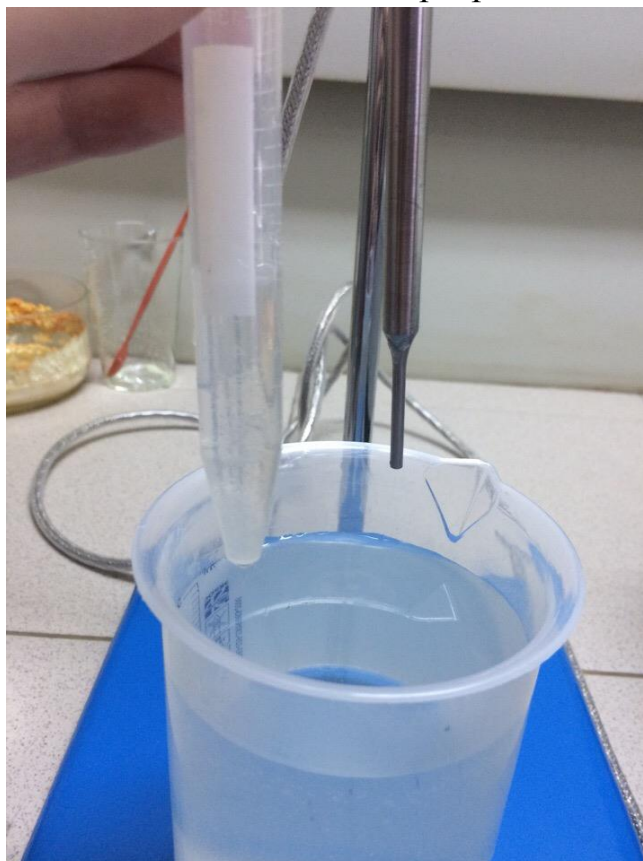


Рис.5 Оргстекло, растворившееся в ацетоне.

Дальше по той же технологии, которая была отработана на пенопласте пробовали получить пленку из оргстекла, сдвинув верхнее стекло. На нижнем оставалась тонкая прозрачная пленка. Возникла проблема которой не было с пенопластом, необходимо отделить пленку от стекла не повредив. Сначала пытались смазывать поверхность, но адгезия оргстекла на поверхности была очень сильна, силикон не помогал.

Было найдено следующее решение. замочив стакан в котором был изготовлен раствор в воде, спустя пару минут остатки пленки сами начинали отходить от поверхности стекла. При погружении предметного стекла в воду пленка спустя небольшое время сама поднималась на поверхность (рисунокб(а, б)).



Рис.б(а) Начинает всплывать



Рис.б(б) Пленка отделилась от стекла

Пленка настолько тонкая, что собирая ее с поверхности воды можно с легкостью порвать, поэтому с поверхности воды ее собирали на предметное стекло и дальше высушивали на бумаге. Пленка из оргстекла заметно тоньше и почти не содержит пузырьков воздуха, что конечно же отразится на ее механических свойствах. В лабораторных условиях технология создания пленки из оргстекла была детально отлажена, что позволило меньше чем за час получать новые образцы пленок.

Дальнейшей ступенью работы было введение в пленку чувствительного элемента – нанотрубок. Нанотрубки в ацетоне предварительно обрабатывались в ультразвуковой ванне в течении 15 минут (рисунок7(а, б)),



Рис.7(а) У/з ванна

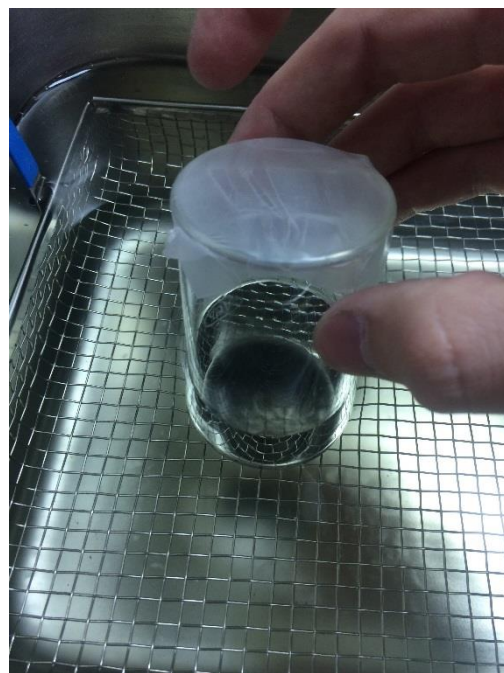


Рис.7(б) Обработка УНТ, ацетона, оргстекла

потом в смесь УНТ и ацетона добавляется стружка оргстекла и также в течении пары минут обрабатывается в ванне для распространения УНТ в объеме. После этого спустя 5 минут оргстекло растворяясь в ацетоне позвонят нам нанести его на стекло и сдвинуть создав пленку. Исследования первых образцов пленки с УНТ на оптическом микроскопе показали, что трубки слеплены в огромных пучках, которые могут отразиться на механических свойствах. В дальнейших опытах для получения пленок использовался ультразвуковой диспергатор с мощностью 25 ватт (рисунок8).



Рис. 8 У/з диспергатор

Лучшее распределение трубок в объеме наблюдалось при первоначальной обработке и нагреве суспензии из ацетона и оргстекла, так как если обработать первоначально только трубки, после прекращения обработки они быстро стягиваются в клубки. По отработанной технологии были созданы пленки с 0.01, 0.05, 0.1 весовыми процентами УНТ в оргстекле. Механические испытания образцов, изготовленных из пленок по ГОСТу 11262, проводились на разрывной машине Instron 3360 (рисунок 9(а, б)).

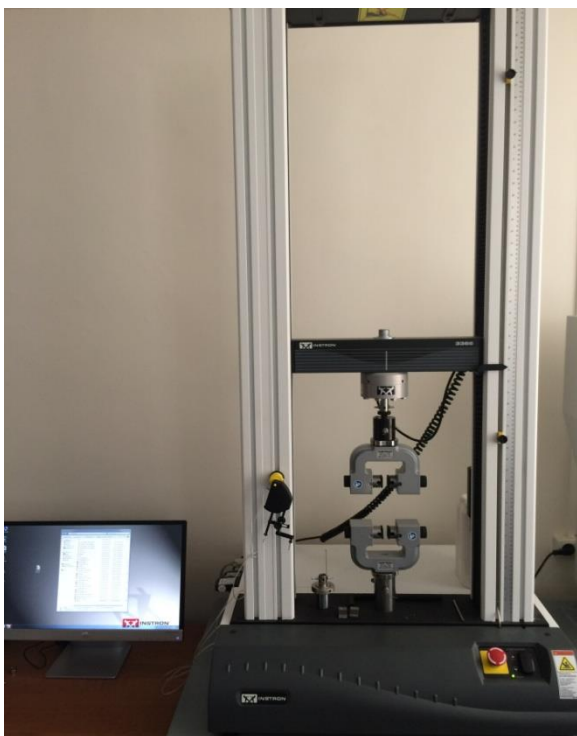


Рис.9(а) Разрывной машине Instron 3360

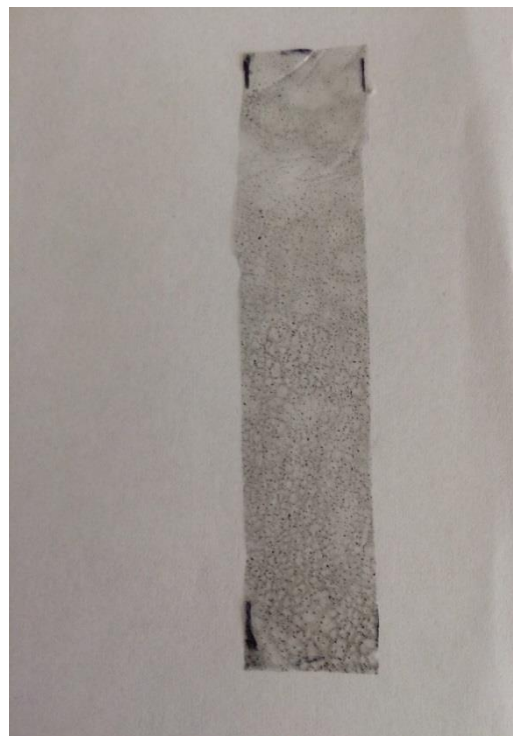
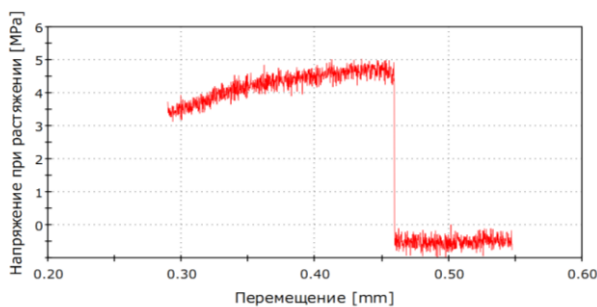


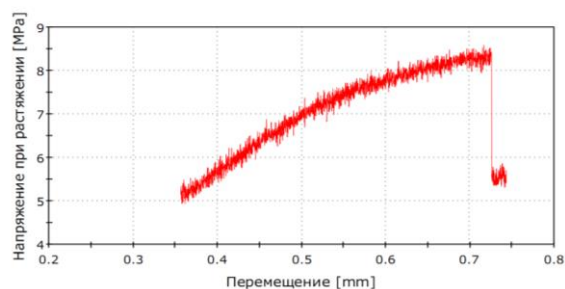
Рис.9(б) Форма для разрывной машины

На данных графиках, полученных при разрыве пленки представлены зависимость напряжения от перемещения (рисунок 10(а, б))



	Модуль (Автоматический) [МПа]	Максимальное напряжение при растяжении [МПа]	Напряжение при разрушении [МПа]
1	627,10890	5,01074	-0,55235

Рис.10 (а) Разрыв пленки без содержания МУНТ



	Модуль (Автоматический) [МПа]	Максимальное напряжение при растяжении [МПа]	Напряжение при разрушении [МПа]
1	403,45485	8,58810	5,50398

Рис.10 (б) Разрыв пленки с содержанием 0,1 весового % МУНТ

Проверка толщины пленки производилась интерференционным методом. Первоначально, поместив в вакуумный универсальный пост (ВУП-

5) предметное стекло с наложенной на него частью пленки, с аккуратно отрезанным краем, мы производили напыление алюминия. Для оценки толщины пленки, предметное стекло с нанесенным алюминием было помещено на микроинтерферометр (МИИ-4). После определения нахождения границ пленки, при помощи встроенного в прибор микроскопа мы наблюдали интерференцию света, по которой была рассчитана толщина полученной нами пленки, которая составила 0.5 ± 0.03 мкм (рисунок 11).

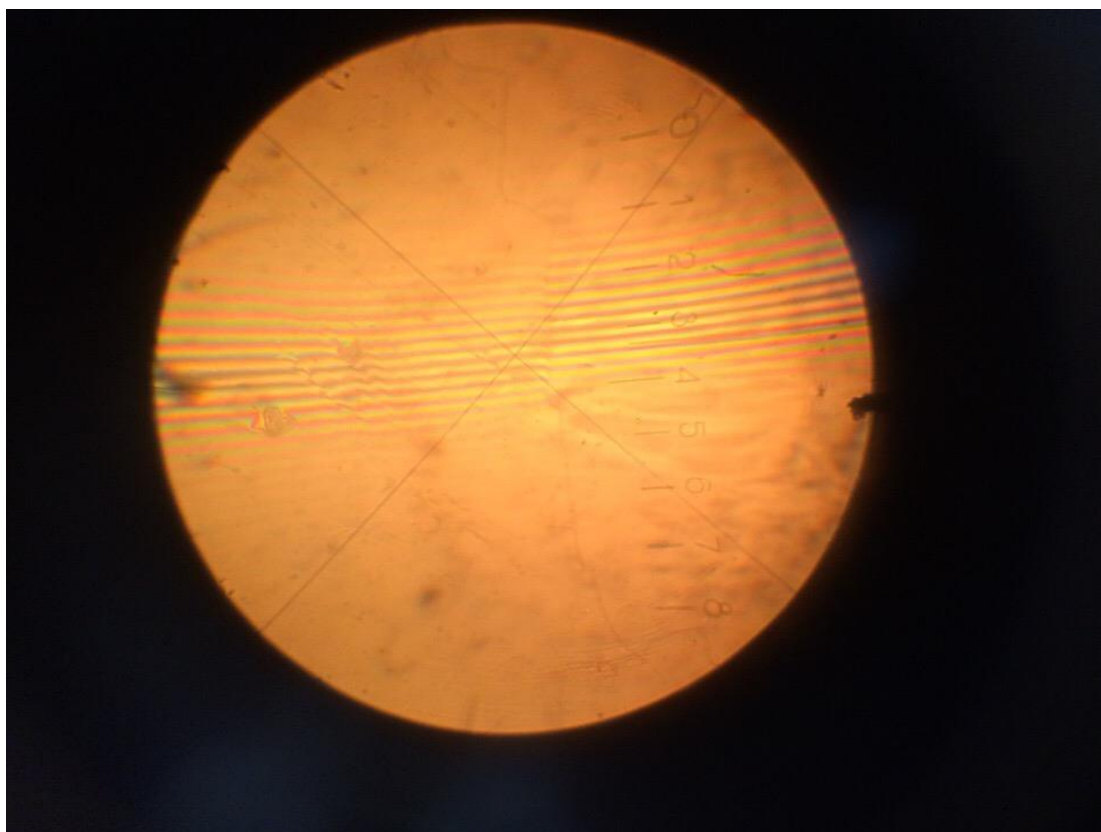


Рис.11 Интерференционная картина

Для получения физических характеристик пленок и наблюдения прохождения электрического тока через них, нами была собрана цепь из установки с переменным напряжением и универсальным вольтметром. На крокодилы, присоединяемые к пленке, были припаяны небольшие пластины, позволяющие сохранить ее целостность и увеличивающие пятно контакта между ними. При установленных на определенном расстоянии друг от друга крокодилах, показания вольтметра сообщали об отсутствии протекания тока через пленку, что могло быть связано с несовпадением протекающего тока с диапазоном восприятия прибора. Сокращая расстояние между крокодилами до 0.03 (м) мы добились попадания протекающего тока в диапазон работы

прибора, что позволило нам зафиксировать показание вольтметра, установленного после нашей пленки и рассчитать ее удельное сопротивление. Данные полученные представлены в таблице 1.

Таблица 1

НАПРЯЖЕНИЕ U [В]	ТОК I [мкА]	УДЕЛЬНОЕ ЭЛ.СОПРОТИВЛЕНИЕ R [Ом*мм ² /м]
200	0.8	5*10 ⁻⁵
150	0.5	4*10 ⁻⁵
100	0.3	4*10 ⁻⁵
50	0.1	3*10 ⁻⁵

Заключение

Анализ литературных данных показал, что проводимые в этой области исследования позволили добиться получения сенсоров широко спектра детектирования на основе углеродных нанотрубок в качестве чувствительного элемента. Высокая стоимость используемого оборудования и компонентов повышает себестоимость данных сенсоров, что не дает возможности их широкого применения в различных сферах жизнедеятельности человека.

Потребность в дешевых высокочувствительных и избирательных сенсорах для обеспечения параметров контроля жизненного цикла производства, а также безопасности жизнедеятельности человека, сделала актуальным вопрос поиска альтернативных технологий получения сенсора на основе углеродных нанотрубок.

Мы предположили, что одним из вариантов подобных технологий может быть создание сенсора на основе тонких пленок из органических материалов с добавлением в качестве чувствительного элемента углеродных нанотрубок. Проведя серию лабораторных экспериментов, мы получили тонкую пленку, в которую, в качестве активного элемента, были внедрены и ориентированы углеродные нанотрубки.

Были проведены механические испытания тонких пленок, интерференционным методом была найдена толщина пленки, была построена электрическая схема, с помощью которой нам удалось получить значения тока, проходящего через пленку и рассчитать удельное сопротивление.

Литература

1. Tansil, N. C., Gao Z. *Nanotoday*, 2006, vol.1, № 1, p. 28-37;
2. Абдрхимов, Р. Р. Сенсоры давления и температуры на основе суспензии эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок / Р. Р. Абдрхимов, С. Б. Сапожников, В. В. Синицин // Вестник ЮУрГУ: Серия «Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника» 2013 – том 13, №4 – стр.16 – 23;
3. Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. *Nanotoday*, 2007, vol. 2, № 1, p. 18—29;
4. Davis F., Higson S.P.J. *Biosensors Bioelectron.* /, 2005, vol. 21, p. 1—20;
5. Yan J., Esteves C.M., Smith J.E., Wang K., He X., Wang L., Tan W. *Ibid.*, 2007, vol.2, №3, p.44—50;
6. Kimura T., Ago H., Tobita M. *Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field. Adv. Mater*, 2002, vol. 14, p. 1380–1383;
7. Zin L., Bower L., Zhou O. *Alignment of Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix by Mechanical Stretching. Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, no. 9, p. 1197 –1199;
8. Oliva-Avilés, A.I.; Avilés, F.; Sosa, V. *Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field. Carbon* 2011, 49, 2989–2997;
9. Zhang, Wei-De. *Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors / Wei-De Zhang, Wen-Hui Zhang // Journal of Sensors.* - 2009, 16 pages;
10. Zhao, J. *Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles / J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu // Nanotechnology - 2002. - Vol. 13, no. 2. - P. 195–200;*
11. Li, J. *Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection / J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan // Nano Letters, - 2003. - Vol. 3, no. 7. - P. 929–933;*

12. Chen, R. J. Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes / R. J. Chen, N. R. Franklin, J. Kong, et al. // *Applied Physics Letters*. - 2001. - Vol. 79, no. 14. - P. 2258–2260;
13. Kong, J. Nanotube molecular wires as chemical sensors. / J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, et al. // *Science*. - 2000. - Vol. 287, no. 5453. - P. 622–625;
14. Zhang, J. Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors / J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape, and P. Barbara // *Applied Physics Letters*. - 2006. - Vol. 88, no. 12, 3 pages;
15. Helbling, T. Sensing NO₂ with individual suspended single-walled carbon nanotubes / T. Helbling, R. Pohle, L. Durrer, et al // *Sensors and Actuators B*, - 2008. - Vol. 132, no. 2. - P. 491–497;
16. Peng, N. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based NH₃ gas sensors / N. Peng, Q. Zhang, Y. C. Lee, O. K. Tan, N. Marzari // *Sensors and Actuators B*. - 2008. - Vol. 132, no. 1. - P.191–195;
17. Peng, N. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based NH₃ gas sensors / N. Peng, Q. Zhang, Y. C. Lee, O. K. Tan, N. Marzari // *Sensors and Actuators B*. - 2008. - Vol. 132, no. 1. - P.191–195;
18. Quang, N. H. Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles / N. H. Quang, M. Van Trinh, B.-H. Lee, J.-S. Huh // *Sensors and Actuators B*. - 2006. - Vol. 113, no. 1. - P. 341–346;
19. Nguyen, L.H. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH₃ gas detection / L.H. Nguyen, T.V. Phi, P.Q. Phan, H.N. Vu, C. Nguyen-Duc, F. Fossard // *Physica E*. - 2007. - Vol. 37, no. 1-2. - P. 54–57;
20. Piloto, C. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant-free dip coating / C. Piloto, F. Mirri, E.A. Bengio, M. Notarianni, B. Gupta, M. Shafiei, M. Pasquali, N. Motta // *Sensors and Actuators B*. - 2016. - Vol. 227. - P. 128–134;
21. Fu, D. Differentiation of gas molecules using flexible and all-carbon nanotube devices / D. Fu, H. Lim, Y. Shi, et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. - 2008. - Vol. 112, no. 3. - P. 650–653;

22. Tran, T. H. The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer / T. H. Tran, J.-W. Lee, K. Lee, Y. D. Lee, B.-K. Ju // *Sensors and Actuators B*. - 2008. - Vol. 129, no. 1. - P. 67–71;
23. Zhou, Y. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes-polyethylene oxide films for toluene vapor detection / Y. Zhou, Y. Jiang, G. Xie, X. Du, H. Tai // *Sens. Actuators B*. - 2014. - Vol. 191. - P. 24–30;
24. Zhou, Y. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes-polyethylene oxide films for toluene vapour detection / Y. Zhou, Y. Jiang, G. Xie, X. Du, H. Tai // *Sens. Actuators B: Chem.* - 2014. - Vol. 191. - P. 24–30;
25. Im, J. Integrated Gas Sensing System of SWCNT and Cellulose Polymer Concentrator for Benzene, Toluene, and Xylenes / J. Im, E.S. Sterner, T.M. Swager // *Sensors*. - 2016. - Vol. 16. - P. 183;
26. Abdelhalim, A. Metallic nanoparticles functionalizing carbon nanotube networks for gas sensing applications / A. Abdelhalim, A. Abdellah, G. Scarpa, P. Lugli // *Nanotechnology*. - 2014. - Vol. 5. - p. 208];
27. Sayago, I. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection / I. Sayago, E. Terrado, M. Aleixandre, et al. // *Sensors and Actuators B*. - 2007. - Vol. 122, no. 1. - P. 75–80;
28. Kumar, M. K. Nanostructured Pt functionalized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor / M. K. Kumar, S. Ramaprabhu // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2006. - Vol. 110, no. 23. - P. 1291–1298;
29. Kumar, M. K. Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications / M. K. Kumar, S. Ramaprabhu // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2007. - Vol. 32, no. 13. - P. 2519–2526;
30. Seo, S.M. Facile and scalable fabrication of chemiresistive sensor array for hydrogen detection based on gold-nanoparticle decorated SWCNT network / S.M.Seo, T.J. Kang, J.H. Cheon, Y.H. Kim, Y.J. Park. // *Sens. Actuators, B: Chem.* - 2014. - Vol. 204(Dec). - P. 716–721;
31. Star, A. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes / A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.-C. P. Gabriel // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2006. - Vol. 110, no. 42. - P. 21014–21020;

32. Kwona, Y. J. Selective detection of low concentration toluene gas using Pt-decorated carbon nanotubes sensors / Y. J. Kwona, H. G. Naa, S. Y. Kanga, S.-W. Choib, S. S. Kimb, H. W. Kima // *Sensors and Actuators. B.* – 2016. – Vol. 227. P. 157–168
33. Hafaiedh, I. Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection / I. Hafaiedh, W. Elleuch, P. Clement, E. Llobet, A. Abdelghani // *Sens. Actuators B.* – 2013. Vol. 182. - P. 344–350;
34. Wang, J. An enrichment method to detect low concentration formaldehyde / J.Wang, L. Liu, S.-Y. Cong, J.-Q. Qi, B.-K. Xu. // *Sensors and Actuators B.* - 2008. -Vol. 134, no. 2. - P. 1010–1015;
35. Fouladgar, M. A new sensor for determination of nalbuphine using NiO/functionalsingle walled carbon nanotubes nanocomposite and ionic liquid/M Fouladgar // *Sensors and Actuators. B.* - 2016. - V. 230. - P. 456–462;
36. Adjizian, J.-J. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection / J.-J. Adjizian, R. Leghrib, A.A. Koos, I. Suarez-Martinez, A. Crossley, P. Wagner, et al. // *Carbon.* – 2014. – Vol. 66 (Jan). – P. 662–673;
37. Kim, J. Gas sensing properties of defect-induced single-walled carbon nanotubes / J. Kim, S.-W. Choi, J.-H. Lee, Y. Chung, Y. T. Byun // *Sensors and Actuators B.* – 2016. – Vol. 228. – P. 688–692;
38. С.А. Богданов Емкостные сенсоры химических величин на основе углеродных нанотрубок/ С.А. Богданов, А.Г. Захаров, А.А. Лытюк // *Известия ЮФУ. Технические науки, раздел 3, стр.185-189*;
39. BBC News (<http://news.bbc.co.uk>);
40. University of Rochester (<http://www.rochester.edu>);
41. Nantero (<http://www.nantero.com>) ;
42. IBM Research (<http://www.research.ibm.com>) ;
43. E.S. Klimov Some Aspects of the Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition and Characteristics of the Material Obtained / .S. Klimov M. V. Buzaeva, O. A. Davydova, I. A. Makarova, V. V. Svetukhin, D. V. Kozlov, E. S. Pchelintseva, N. A. Bunakov // *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2014, Vol. 87, No. 8, pp. 1128–1132.