

На правах рукописи



МАКЕЕВА ЕКАТЕРИНА АНАТОЛЬЕВНА

**ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА
ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**

Специальность: 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание степени

кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гаськов Александр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Карякин Аркадий Аркадьевич,
кандидат химических наук,
Герасин Виктор Анатольевич

Ведущая организация: **Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)**

Защита состоится “14” января 2011 г. в 15.00 на заседании диссертационного
Совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при
Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу:
119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б
(строение 73), Факультет Наук о Материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат диссертации разослан “14” декабря 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.002.05,

кандидат химических наук



Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Во всем мире рост промышленного производства и увеличение интенсивности автомобильного движения способствуют снижению качества воздуха. Среди всех газов, присутствующих в атмосфере, есть те, которые опасны уже в следовой концентрации, поэтому необходимо контролировать их содержание. Не менее важным является контроль состава жидких сред, например, определение содержания катионов в питьевой воде или в промышленных стоках. Для решения таких задач наибольший практический интерес представляют портативные миниатюрные датчики, позволяющие проводить быстрый анализ или осуществлять непрерывный мониторинг окружающей среды.

В последние годы при создании органических чувствительных материалов для селективных датчиков широкое распространение получил подход, состоящий в имитации каскадов биохимических реакций, протекающих в живых организмах при работе системы обоняния («искусственный нос» [1]) и системы распознавания вкуса («искусственный язык» [2]). Основной принцип данного подхода основывается на реакции молекулярного распознавания по типу «ключ – замок», то есть на специфичном связывании анализируемого вещества (аналита) с рецептором. Подбор селективного рецептора сопряжен с интенсивным поиском и созданием новых материалов, характеризующихся специфической химической активностью в реакциях типа «твердое - газ» и «твердое - жидкость».

Применяемые в настоящее время в качестве чувствительных материалов органические и неорганические соединения не удовлетворяют в полной мере всем требованиям, предъявляемым при создании детекторов токсичных веществ. Неорганические соединения, такие как полупроводниковые нанодисперсные оксиды [3], несмотря на высокую сенсорную чувствительность и термическую стабильность, а также возможность автоматизации получения из них рабочих датчиков, легкость интеграции и миниатюризации, проявляют низкую селективность, что затрудняет определение токсичных продуктов и может приводить к ложным срабатываниям детектора. В случае органических сенсорных материалов ограничениями могут являться их относительно низкая термическая стабильность и низкая концентрация носителей заряда. В то же время, широкие синтетические возможности позволяют вводить в структуру органических соединений функциональные группы, позволяющие управлять селективностью связывания с выбранным аналитом вплоть до реакции молекулярного распознавания по типу «ключ – замок».

Перечисленные выше достоинства чувствительных материалов разной природы могут быть расширены путем создания гибридных материалов, сочетающих в себе как органический, так и неорганический компоненты. Работы в данной области начались не так

давно, и в настоящий момент отсутствуют систематические исследования влияния органического модификатора на сенсорные свойства гибридных материалов, что обуславливает актуальность данной работы.

В качестве неорганического компонента гибридных материалов наибольший интерес представляет диоксид олова, который среди оксидных материалов для твердотельных газовых сенсоров нашел наибольшее применение благодаря большому значению величины сенсорного сигнала и относительно невысокой (150 – 400°C) рабочей температуре, а также разнообразию синтетических подходов, позволяющих получать материал с заданной микроструктурой.

Поскольку действие твердотельных газовых сенсоров основано на процессах, протекающих на поверхности ультрадисперсных полупроводниковых оксидов, при получении гибридных материалов наиболее перспективным способом введения органического компонента является модификация поверхности оксидов органическими структурами, которые могут как выступать в качестве рецептора, так и передавать сигнал на полупроводниковый оксид, а также присутствовать в виде полупроницаемой мембраны и играть роль селективного молекулярного фильтра. Заранее предсказать механизм влияния того или иного модификатора на сенсорные свойства SnO₂ крайне сложно, поэтому выбраны два систематических подхода к модификации поверхности нанокристаллического диоксида олова. Первый подход – использование комплексов меди (II) с различными, в том числе макроциклическими, органическими лигандами. Выбор центрального атома комплексов базируется на способности малых добавок CuO изменять величину сенсорной чувствительности SnO₂ и на широком применении соединений меди в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Второй подход – модификация органосилазанами для создания функционализированной полупроницаемой мембраны.

Иммобилизация хемосенсорных соединений интересна с точки зрения создания сенсоров как с оптическим, так и с электрофизическим откликом, селективных по отношению к катионам металлов в растворе.

Цели настоящей работы:

- исследование влияния органических модификаторов, нанесенных на поверхность наноразмерного диоксида олова, на сенсорные свойства гибридных материалов при взаимодействии с газами (NO₂, CO, NH₃, EtOH, H₂S и H₂O) в воздухе;
- иммобилизация флуорофоров, функционализированных ионофорами, на поверхности нитевидных монокристаллов SnO₂ для создания гибридных материалов с оптическим откликом на катионы металлов в растворе.

В настоящей работе поставлены следующие **задачи**:

1) разработка методик модификации поверхности SnO_2 тремя типами органических соединений:

- органическими комплексами меди (II), включая макроциклические структуры, такие как порфирины и фталоцианин;
- силазанами, содержащими углеводородные заместители и способными при полимеризации формировать полупроницаемое покрытие на поверхности полупроводникового оксида;
- краун-эфирными производными *N*-арилфталимида, которые являются флуоресцентными сенсорами на катионы щелочноземельных металлов в растворе;

2) исследование влияния органических модификаторов на природу процессов на поверхности нанокристаллического SnO_2 ;

3) исследование влияния органических модификаторов на сенсорные характеристики поликристаллического наноразмерного диоксида олова при детектировании токсичных газов в воздухе на уровне предельно допустимых концентраций;

4) исследование возможностей гибридных материалов для создания оптических сенсоров на катионы щелочноземельных металлов в растворе.

Научная новизна работы

Впервые проведены систематические исследования влияния модификации поверхности нанокристаллического диоксида олова органическими комплексами меди (II) на сенсорные характеристики чувствительного материала.

Показана возможность существенного улучшения сенсорных характеристик нанокристаллического диоксида олова как при введении органических комплексов меди (II), так и при модификации органосилазанами.

Продемонстрирована перспективность использования органосилазанов для снижения мешающего влияния фоновой влажности при детектировании анализируемой газовой смеси.

Разработаны две новые методики получения гибридных материалов: модификация нанокристаллического диоксида олова полимерными полупроницаемыми кремнийорганическими структурами и иммобилизация органических рецепторов (флуорофоров, функционализированных ионофорами) на поверхности полупроводниковых нитевидных кристаллов SnO_2 .

Впервые получены гибридные материалы для химических сенсоров на основе диоксида олова, модифицированного органическими комплексами меди (II), кремнийорганическими соединениями, а также органическими хемосенсорными рецепторами.

Практическая значимость работы

Получены новые гибридные материалы на основе нанокристаллического диоксида олова, модифицированного органосилазанами, которые могут быть использованы для создания высокочувствительных сенсоров на NO₂, в том числе в условиях значительной фоновой влажности.

Показано, что нанесение органических комплексов меди (II) позволяет увеличить скорость сенсорного отклика нанокристаллического SnO₂, что может быть использовано для создания полупроводниковых сенсоров с малыми временами отклика по отношению к токсичным газам в воздухе.

Разработана методика иммобилизации функционализированных флуорофоров на поверхности нитевидных монокристаллов диоксида олова, позволяющая получать гибридные материалы, способные детектировать катионы металлов в растворе.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях, в том числе на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» в 2009 и 2010 гг. (Москва); Международных конкурсах научных работ молодых ученых в области нанотехнологий Rusnanotech в 2008 и 2009 гг. (Москва); Всероссийской школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» в 2009 г. (Москва); First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2009 (Tours, France); Eurosensors XXIII conference, 2009 (Lausanne, Switzerland).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в российских и международных журналах, а также тезисы 7 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы, который включает 139 наименований. Общий объем диссертации составляет 148 страниц, включая 79 рисунков и 28 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель и обоснованы методы для ее достижения.

Обзор литературы включает четыре части. В *первой части* обобщены имеющиеся литературные данные о фазовой диаграмме Sn–O, кристаллической структуре, химии поверхности, электрофизических и сенсорных свойствах диоксида олова. В заключении обобщены преимущества и недостатки SnO₂ с точки зрения создания высокоэффективных

сенсоров резистивного типа. Сделан вывод о необходимости и перспективности создания гибридных материалов с использованием органических модификаторов для повышения селективности нанокристаллического диоксида олова.

Во *второй части* обзора литературы рассматриваются механизмы формирования сенсорного сигнала гибридных материалов с электрофизическим откликом на смену состава газовой фазы, а также с оптическим откликом в газовой фазе и в растворе.

В *третьей и четвертой частях* обзора литературы приводятся данные о методах получения нанокристаллического диоксида олова и квазиодномерных монокристаллов SnO_2 , а также о наиболее распространенных подходах к получению гибридных материалов. В *заключение* раздела сделан общий вывод из рассмотренных литературных данных и сформулированы задачи настоящей работы.

В экспериментальной части приведена методика синтеза немодифицированного наноразмерного поликристаллического SnO_2 с контролируемым размером кристаллитов, а также описаны три основные методики получения гибридных образцов, использованные в рамках данной работы: модификация органическими комплексами меди (II), формирование трехмерной полимерной кремнийорганической структуры на поверхности диоксида олова и иммобилизация флуорофорных соединений с применением кремнийорганических линкеров. Детально описывается разработка последней методики, направленной на получение равномерных и устойчивых в рабочем растворе покрытий.

Структурные формулы органических комплексов меди (II), использованных в рамках данной работы для получения гибридных образцов методом адсорбции из раствора, представлены на Рисунке 1.

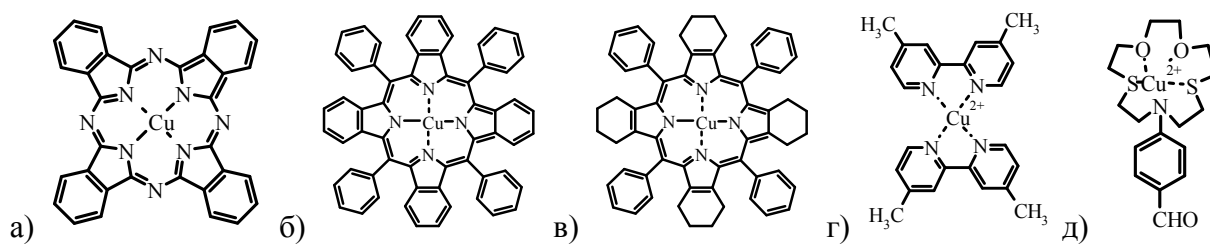


Рис. 1. Органические комплексы меди (II):

а) фталоцианин меди (II) CuPc ;

б) тетрафенилтетрабензопорфиринат меди (II) CuTPTPP ;

в) тетрафенилтетрациклогексенопорфиринат меди (II) CuTPTCP ;

г) перхлорат 4,4'-диметил-2,2'-бипиридината меди (II) $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$;

д) перхлорат 4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадец-10-ил)-бензальдегида меди (II) $[\text{Cu}(\text{CR})](\text{ClO}_4)_2$.

Контроль полноты осаждения модификатора из раствора на нанокристаллический диоксид олова осуществляли путем сравнения спектров исходных растворов и спектров фильтратов, полученных после выделения модифицированных порошков SnO_2 (Рис. 2).

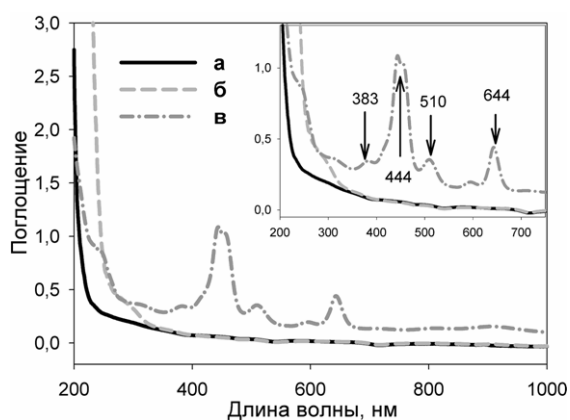


Рис. 2. Спектры поглощения в видимой области для а) растворителя (ацетонитрил), б) фильтрата и в) исходного раствора $1 \cdot 10^{-4}$ М CuTPTBP в CH_3CN , записанные на спектрофотометре *UV-visible-spectrophotometer Cary 50 scan*.

Для исследования электрофизических характеристик и сенсорных свойств полученных гибридных образцов порошки в виде пасты наносили на подложки микроэлектронных чипов со встроенными платиновыми нагревателями и контактами.

Дублирующие чипы гибридных образцов выдерживались при температуре 500°C в течение 24 часов с целью изучения взаимосвязи между природой комплекса-прекурсора и сенсорными свойствами получающихся после отжига композитных образцов, содержащих оксид меди (II). Образцы сравнения CuO/SnO_2

изготавливались по стандартной процедуре методом пропитки ацетатом меди (II). Составы всех полученных образцов и условия термической обработки толстых пленок, сформированных на подложках микроэлектронных чипов, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Гибридные образцы, модификация органическими комплексами меди (II).

Образец	$\alpha, v(\text{Cu})/v(\text{Sn})^*$	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$	Толстые пленки на чипах
SnO_2	0	500	SnO_2
$\text{CuPc/SnO}_2(0,7)$	$7 \cdot 10^{-3}$	200	$\text{CuPc/SnO}_2(0,7)$
		500	$\text{CuPc/SnO}_2(0,7)\text{-T}^{**}$
$\text{CuPc/SnO}_2(0,075)$	$7 \cdot 10^{-4}$	200	$\text{CuPc/SnO}_2(0,075)$
		500	$\text{CuPc/SnO}_2(0,075)\text{-T}^{**}$
CuTPTBP/SnO_2	$7 \cdot 10^{-4}$	200	CuTPTBP/SnO_2
		500	$\text{CuTPTBP/SnO}_2\text{-T}^{**}$
CuTPTCP/SnO_2	$7 \cdot 10^{-4}$	200	CuTPTCP/SnO_2
		500	$\text{CuTPTCP/SnO}_2\text{-T}^{**}$
$[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2](\text{ClO}_4)_2/\text{SnO}_2$	$7 \cdot 10^{-4}$	200	$[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2](\text{ClO}_4)_2/\text{SnO}_2$
		500	$[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2](\text{ClO}_4)_2/\text{SnO}_2\text{-T}^{**}$
$[\text{Cu}(\text{CR})](\text{ClO}_4)_2/\text{SnO}_2$	$7 \cdot 10^{-4}$	200	$[\text{Cu}(\text{CR})](\text{ClO}_4)_2/\text{SnO}_2$
		500	$[\text{Cu}(\text{CR})](\text{ClO}_4)_2/\text{SnO}_2\text{-T}^{**}$
$\text{CuO/SnO}_2(0,075)$	$7 \cdot 10^{-4}$	500	$\text{CuO/SnO}_2(0,075)$
$\text{CuO/SnO}_2(1,5)$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	500	$\text{CuO/SnO}_2(1,5)$

* – содержание меди, катионная доля;

** – композитные образцы CuO/SnO_2 , полученные после отжига дублирующих толстых пленок гибридных образцов.

Структурные формулы силанов, использованных для формирования полимерной полупроницаемой структуры на поверхности нанокристаллического SnO_2 , представлены

на Рисунке 3. Схема получения гибридных образцов, включающая два подхода – модификацию порошка диоксида олова и модификацию предварительно сформированной на чипе толстой пленки, – представлена на Рисунке 4. Состав гибридных образцов и образцов сравнения, а также способ введения модификатора суммированы в Таблице 2.

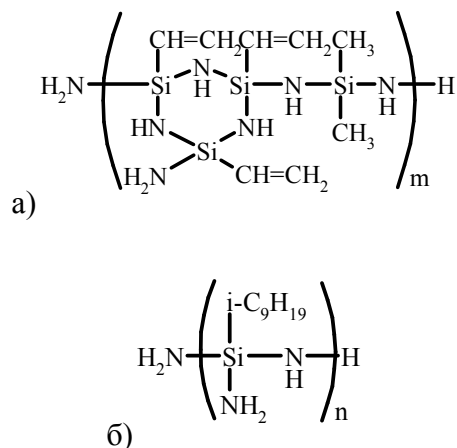


Рис. 3. Кремнийорганические модификаторы:

- а) поливинилдиметилсилазан (SiN1);
 б) *изо*-нонилсилазан (SiN2).

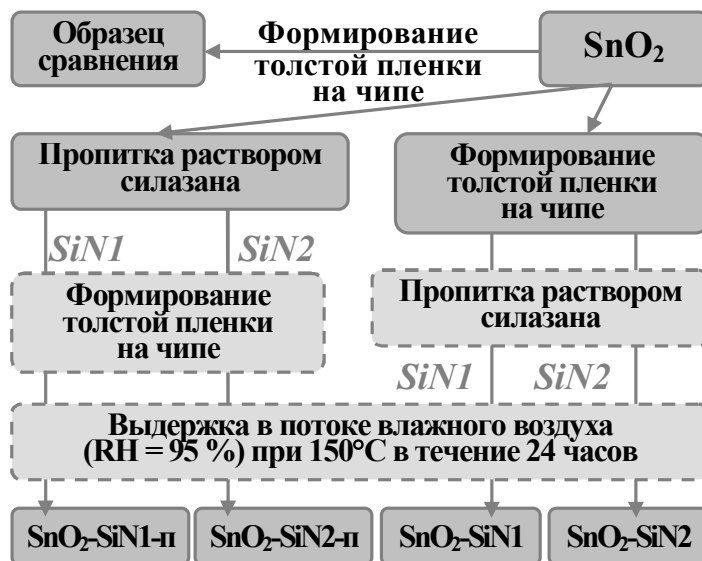


Рис. 4. Схема получения. Модификация SnO₂ кремнийорганическими соединениями.

Таблица 2. Гибридные образцы. Модификация SnO₂ кремнийорганическими соединениями.

Образец	Модификатор	масс. % силизана	Примечание
SnO ₂	-	-	
SnO ₂ -SiN1	SiN1	2,2	Модификация толстой пленки
SnO ₂ -SiN2	SiN2	2,2	Модификация толстой пленки
SnO ₂ -SiN1-п	SiN1	0,22	Модификация порошка
SnO ₂ -SiN2-п	SiN2	0,22	Модификация порошка
M SnO ₂ *	-	-	
M SnO ₂ -SiN1-п*	SiN1	2,2	Модификация порошка
M SnO ₂ -SiN2-п*	SiN2	2,2	Модификация порошка

* - поликристаллический наноразмерный диоксид олова фирмы Merck.

При изготовлении модельных сенсоров с оптическим откликом для определения катионов в растворе использовали нитевидные кристаллы SnO₂, полученные ранее методом роста из газовой фазы в Лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ. В качестве органических рецепторов были использованы два типа краун-производных 4-амино-*N*-арилнафталимида (далее *Флуорофоры А и Б*, Рис. 5), которые селективно и обратимо связываются с катионами магния и кальция, соответственно. Это связывание сопровождается разгоранием флуоресценции.

Наличие свободной аминогруппы в нафталимидном ядре *Флуорофора* необходимо для связывания модификатора с поверхностью нитевидного монокристалла диоксида олова

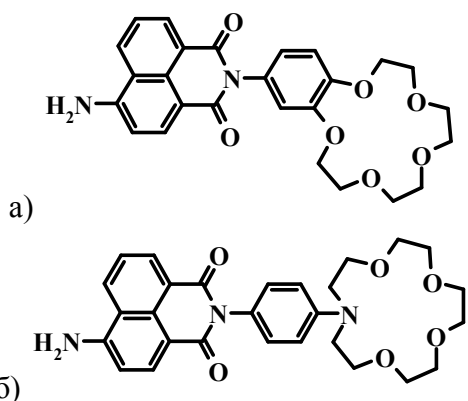


Рис. 5. Краун-производные *N*-арилнафталимида (названия по номенклатуре ИЮПАК):
 а) 6-амино-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидробензо[*b*][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-15-ил)-1*H*-бензо[*d,e*]изохинолин-1,3(2*H*)-дион (*Флуорофор А*);
 б) 2-(4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил)-6-амино-1*H*-бензо[*d,e*]изохинолин-1,3(2*H*)-дион (*Флуорофор Б*).

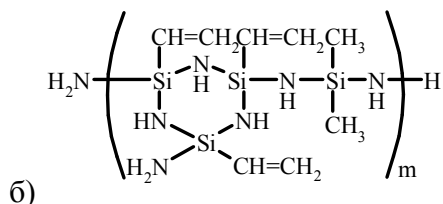
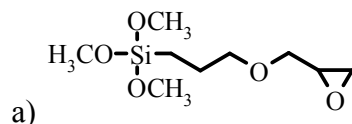


Рис. 6. Кремнийорганические линкеры:
 а) 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан (*Силан*);
 б) поливинилдиметилсилазан (*Силазан*).

при помощи кремнийорганических линкеров: 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана (далее *Силана*) и поливинилдиметилсилазана (далее *Силазана*), Рис. 6.

Разработана методика иммобилизации *Флуорофоров*, которая включает в себя:

- предварительную термическую обработку рабочего раствора для образования ковалентной связи между молекулой *Флуорофора* и *Силана*;
- циклическую обработку (погружение – сушка) нитевидных кристаллов SnO₂ рабочим раствором с целью получения равномерного покрытия;
- сушку при нагревании с целью формирования полимерной кремнийорганической пленки на поверхности диоксида олова;
- фиксирование модифицированных нитевидных монокристаллов SnO₂ на предметном стекле для последующего анализа.

Оптимизация методики модификации проводилась поэтапно, путем поочередного варьирования ряда параметров. На каждом этапе производилось контрольное исследование качества покрытия полученных гибридных образцов. Условия синтеза гибридных образцов с иммобилизованными *Флуорофорами* представлены в Таблице 3.

В экспериментальной части также представлены использованные в работе методики и условия анализа микроструктуры и фазового состава чистого нанокристаллического диоксида олова, полного элементного анализа гибридных образцов, условия проведения термогравиметрического анализа и спектроскопических исследований полученных образцов. Приведены методики исследования взаимодействия гибридных материалов с кислородом, парами воды, NO₂, CO, NH₃, EtOH и H₂S методом *in-situ* измерения электропроводности

Таблица. 3. Гибридные образцы. Иммуобилизация Флуорофоров.

Образец	Состав рабочего раствора				Время нагрева рабочего раствора	Условия сушки модифицированных вискероов
	С _{Силан} , масс. %	С _{Силазан} , масс. %	Флуорофор	С _{Флуорофор} , моль/л		
А1	10	-	Флуорофор А	$1,05 \cdot 10^{-4}$	40 мин	140°C 20 мин
А2	5	5	Флуорофор А	$0,25 \cdot 10^{-4}$	30 мин	100°C 1,5 часа
Б1	10	-	Флуорофор Б	$1 \cdot 10^{-4}$	40 мин	140°C 20 мин
Б2	5	5	Флуорофор Б	$0,25 \cdot 10^{-4}$	30 мин	100°C 1,5 часа

(сопротивления). Для гибридных образцов с иммобилизованными Флуорофорами приведены условия проведения спектрально-люминесцентного анализа и методика флуорометрического определения катионов щелочноземельных металлов в растворе.

В разделе «Результаты и их обсуждение» анализируются сенсорные характеристики полученных материалов, и изучается влияние органических модификаторов на природу частиц кислорода, хемосорбированных на поверхности нанокристаллического SnO₂. Для нитевидных монокристаллов диоксида олова, модифицированных Флуорофорами, обсуждается возможность флуорометрического определения катионов щелочноземельных металлов в растворе.

Показано, что синтезированный для получения гибридных материалов SnO₂ характеризуется средним размером кристаллитов 4 ± 1 нм (оценка проведена из уширений рефлексов на дифрактограмме с помощью пакета программ “Winxpow” и “Grains”) и удельной площадью поверхности, доступной для адсорбции, 109 ± 5 м²/г, что составляет половину от общей площади поверхности в предположении изолированных сфер.

Гибридные материалы на основе нанокристаллического SnO₂, содержащие органические комплексы меди (II).

Для полученных гибридных образцов **CuPc/SnO₂(0,7)**, **CuPc/SnO₂(0,075)**, **[Cu(dmbpy)₂](ClO₄)₂/SnO₂** и **[Cu(CR)](ClO₄)₂/SnO₂** по результатам анализа методами лазерной масс-спектрометрии, термического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния, а для образца **CuTPTBP/SnO₂** – только посредством термического анализа и спектроскопии КР, подтверждено наличие органических комплексов меди (II) на поверхности диоксида олова. Для **CuTPTCP/SnO₂** по результатам проведенных исследований нельзя сделать однозначный вывод о присутствии органического модификатора CuTPTCP в составе данного образца.

Согласно данным дифференциального термического анализа и спектрам КР, записанным в условиях пошагового *in-situ* нагревания до 500°C (Рис. 7), для всех полученных гибридных образцов, процессы окисления органических модификаторов на воздухе наиболее интенсивно протекают при 230 – 350°C. В связи с этим все исследования

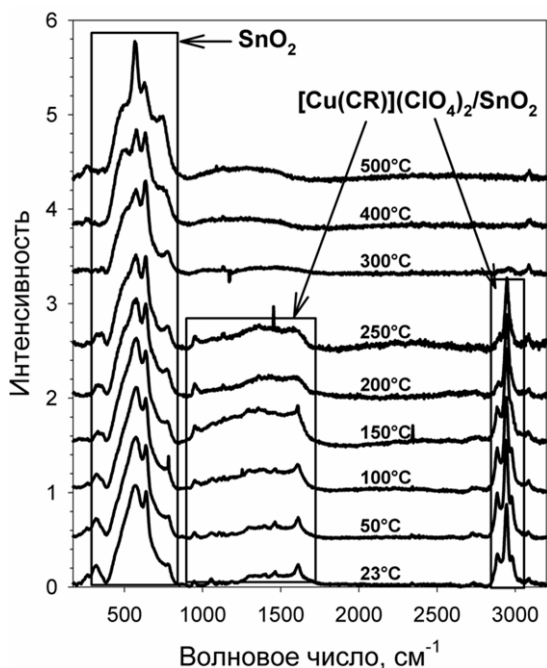
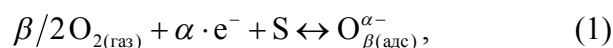


Рис. 7. Пример спектров КР для гибридного образца $[\text{Cu}(\text{CR})](\text{ClO}_4)_2/\text{SnO}_2$, записанных в условиях *in-situ* нагревания от комнатной температуры до 500°C с шагом $50 - 100^\circ\text{C}$.

влияния состава газовой фазы на электрофизические характеристики данной группы образцов проводились при температуре, не превышающей 200°C .

Принцип действия газовых сенсоров

резистивного типа на основе полупроводниковых нанокристаллических оксидов основан на процессах, протекающих на их поверхности. Кислород, содержащийся в окружающей атмосфере, адсорбируется на поверхности SnO_2 с захватом электронов из зоны проводимости полупроводникового оксида и образованием «молекулярных» (O_2^-) и «атомарных» (O^- , O^{2-}) ионных форм [4]:



где $\text{O}_{2(\text{газ})}$ – молекула кислорода в газовой фазе;

e^- – электрон, который может достичь поверхности, т.е. обладающий достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью; S – свободный для хемосорбции кислорода поверхностный центр; $\text{O}_{\beta(\text{адс})}^{\alpha-}$ – хемосорбированная частица кислорода ($\alpha = 1$ для однократно заряженных частиц; $\alpha = 2$ для двукратно заряженных частиц; $\beta = 1$ для атомарных форм; $\beta = 2$ для молекулярных форм).

Газы-восстановители, в свою очередь взаимодействуют с хемосорбированными формами кислорода, что приводит к уменьшению поверхностной концентрации акцепторов электронов, таким образом, повышая количество носителей заряда в зоне проводимости SnO_2 . Присутствие в атмосфере газов-окислителей, напротив, ведет к дополнительному захвату электронов из зоны проводимости, то есть к понижению электропроводности нанокристаллического SnO_2 .

Сенсорный эксперимент представляет собой систематические исследования величины электропроводности (сопротивления) материала от времени при циклической смене состава газовой фазы. Типичная зависимость сопротивления диоксида олова от времени представлена на Рисунке 8.

Для всех гибридных образцов с органическими комплексами меди (II), а также для всех композитных образцов CuO/SnO_2 , в работе впервые экспериментально показано, что

при $T = 200^{\circ}\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6} - 0,2$ атм. хемосорбция кислорода на их поверхности, так же, как и в случае чистого нанокристаллического диоксида олова [5] происходит преимущественно с образованием молекулярной формы $\text{O}_{2(\text{адс})}^-$.

По результатам электрофизических исследований при циклической смене состава газовой фазы найдено, что модификация нанокристаллического SnO_2 органическими комплексами меди (II) приводит к:

- снижению величины дрейфа базовой линии (отличия сопротивления на воздухе в начале и в конце всего цикла измерений);
- уменьшению времени отклика по отношению к 40 ppm CO и уменьшению времени возврата к значению сопротивления на воздухе;
- росту величины сопротивления на воздухе на 2–3 порядка по сравнению с немодифицированным SnO_2 , композитными образцами сравнения CuO/SnO_2 и образцами, подвергнутыми дополнительному отжигу при 500°C .

Вероятная причина наблюдаемых изменений – процессы с участием электронов зоны проводимости SnO_2 . По аналогии с тонкими пленками порфиринов и фталоцианинов [6, 7], можно предположить, что при взаимодействии органического комплекса меди (CuOrg) с кислородом происходит перенос электрона на молекулу O_2 , затем положительный заряд, сформировавшийся на молекуле модификатора, компенсируется за счет электронов, локализованных в приповерхностном слое диоксида олова:



где e^- – электрон зоны проводимости диоксида олова.

То есть органические комплексы меди (II) могут выступать в качестве дополнительных центров хемосорбции кислорода и играть роль акцепторов электронов. Также молекулы органических комплексов меди (II) являются катализатором хемосорбции кислорода с образованием однократно заряженной молекулярной частицы, что согласуется с полученными ранее в работе данными о природе хемосорбированного кислорода на поверхности гибридных образцов.

Результаты расчета величин сенсорного сигнала S с усреднением по всем циклам для каждого из газов представлены в Таблице 4 и на Рисунке 9. Необходимо отметить, что

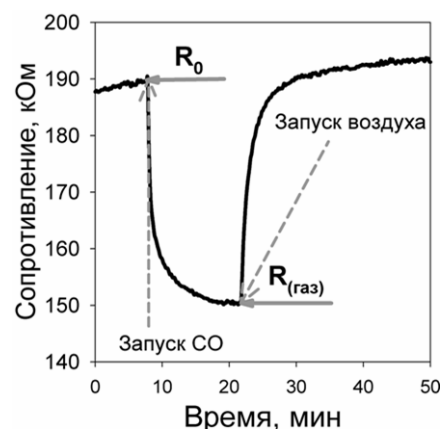


Рис. 8. Типичная зависимость сопротивления от времени при смене состава газовой фазы (воздух – 40 ppm CO в воздухе) для SnO_2 .

модификация диоксида олова как органическими комплексами меди (II), так и CuO не приводит к заметному изменению величины сенсорного сигнала диоксида олова по отношению к 450 ppm NH₃ и к 40 ppm CO в воздухе. В то же время, все гибридные образцы характеризуются высоким сенсорным откликом на 100 ppm EtOH и 1 ppm H₂S в воздухе, причем при модификации CuPc величина сенсорного сигнала в пределах ошибки опыта не зависит от концентрации вводимого органического комплекса. В свою очередь, отжиг при

Таблица 4. Величина сенсорного сигнала S гибридных образцов, модифицированных органическими комплексами меди (II), по отношению к различным газам при 200°C.

Материал	Сенсорный сигнал, $S = R_0/R_{(газ)}$			
	450 ppm NH ₃ в воздухе	40 ppm CO в воздухе	100 ppm EtOH в воздухе	1 ppm H ₂ S в воздухе
SnO ₂	1,89±0,02	1,21±0,03	5,58±0,26	3,57±0,27
CuPc/SnO ₂ (0,7)	1,23±0,04	1,14±0,04	12,60±0,33	6,36±2,72
CuPc/SnO ₂ (0,7)-T	1,53±0,02	1,12±0,01	2,62±0,46	2,77±0,61
CuPc/SnO ₂ (0,075)	1,58±0,07	1,13±0,01	12,66±0,44	10,76±2,20
CuPc/SnO ₂ (0,075)-T	1,91±0,02	1,13±0,01	3,89±0,03	3,37±0,38
CuTPTBP/SnO ₂	2,19±0,03	1,12±0,01	18,74±0,51	19,00±3,19
CuTPTBP/SnO ₂ -T	1,28±0,02	1,09±0,01	7,90±0,04	2,38±0,54
CuTPTCP/SnO ₂	1,70±0,03	1,18±0,01	9,72±0,70	15,55±0,92
CuTPTCP/SnO ₂ -T	1,23±0,02	1,06±0,01	3,31±0,04	3,84±0,30
[Cu(dmbpy) ₂](ClO ₄) ₂ /SnO ₂	2,60±0,02	1,17±0,02	13,02±0,35	30,39±6,99
[Cu(dmbpy) ₂](ClO ₄) ₂ /SnO ₂ -T	1,65±0,02	1,13±0,01	5,36±0,19	2,75±0,31
[Cu(CR)](ClO ₄) ₂ /SnO ₂	2,23±0,02	1,27±0,01	14,83±0,88	44,27±5,63
[Cu(CR)](ClO ₄) ₂ /SnO ₂ -T	1,43±0,02	1,02±0,02	2,09±0,02	2,50±0,14
CuO/SnO ₂ (0,075)	1,66±0,01	1,26±0,02	-	6,03±0,80
CuO/SnO ₂ (1,5)	-	1,27±0,01	8,83±0,17	2,20±0,22

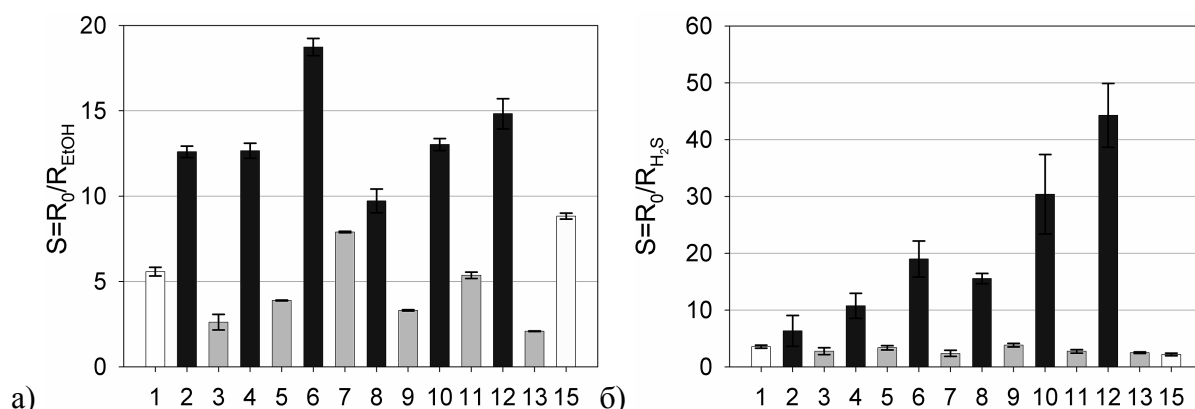
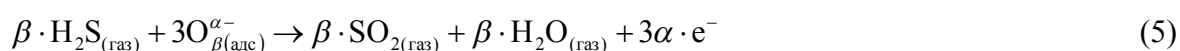
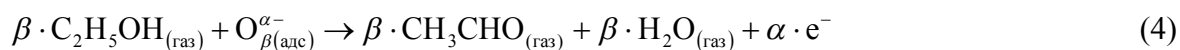


Рис. 9. Величина сенсорного сигнала S по отношению к: а) EtOH (100 ppm в воздухе); б) H₂S (1 ppm в воздухе) образцов: 1) SnO₂, 2) CuPc/SnO₂(0,7), 3) CuPc/SnO₂(0,7)-T, 4) CuPc/SnO₂(0,075), 5) CuPc/SnO₂(0,075)-T, 6) CuTPTBP/SnO₂, 7) CuTPTBP/SnO₂-T, 8) CuTPTCP/SnO₂, 9) CuTPTCP/SnO₂-T, 10) [Cu(dmbpy)₂](ClO₄)₂/SnO₂, 11) [Cu(dmbpy)₂](ClO₄)₂/SnO₂-T, 12) [Cu(CR)](ClO₄)₂/SnO₂, 13) [Cu(CR)](ClO₄)₂/SnO₂-T, 14) CuO/SnO₂(0,075), 15) CuO/SnO₂(1,5).

500°C во всех случаях приводит к снижению величины S по сравнению с исходными гибридными материалами, а при детектировании этанола – к снижению S даже по сравнению с чистым диоксидом олова, синтезированным золь-гель методом. Необходимо отметить, что величины сенсорных сигналов по отношению к 1 ppm H₂S в воздухе для всех композитных образцов CuO/SnO₂ хорошо согласуются с данными, описанными в литературе [8].

Наиболее вероятная роль органических комплексов меди (II) как в случае детектирования этанола, так и при детектировании сероводорода – катализ окислительно-восстановительных процессов с участием хемосорбированных форм кислорода:



Зависимость величин сенсорного отклика гибридных образцов, модифицированных органическими комплексами меди (II), по отношению к этанолу и сероводороду от природы органического модификатора может быть обусловлена различной каталитической активностью органических комплексов меди (II) в Процессах 4, 5. Это, в свою очередь, может быть связано с различием величин окислительно-восстановительных потенциалов для каждого из модификаторов, а также с особенностями супрамолекулярного взаимодействия «молекула аналита – органический комплекс меди (II) – поверхность диоксида олова» и с особенностями распределения молекул модификатора по поверхности образца, что требует дальнейших исследований.

Гибридные материалы на основе SnO₂, модифицированного органосилазанами.

При сопоставлении ИК-спектров гибридных образцов и исходных органосилазанов показано, что введенные кремнийорганические модификаторы присутствуют на поверхности диоксида олова. На основе результатов термогравиметрического и дифференциального термического анализа, а также ИК-спектроскопических исследований гибридных образцов, отожженных в течение суток при температурах 230, 250 и 280°C (Рис. 10), выбраны температуры проведения электрофизических исследований для данной группы образцов – 200 и 230°C. Условия и результаты исследования

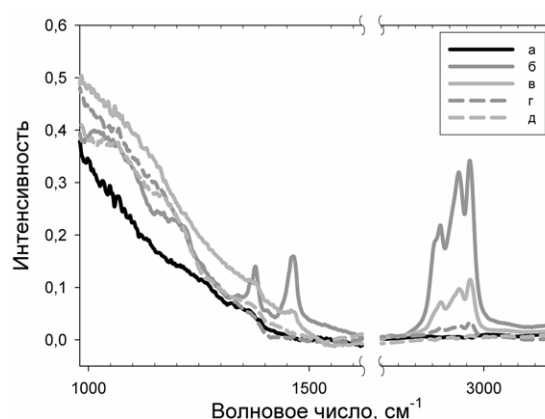


Рис. 10. ИК – спектры, записанные в режиме диффузионного отражения: а) исходного MSnO₂ и образца MSnO₂-SiN2-п б) без предварительного отжига и отожженного при в) 230°C, г) 250°C и д) 280°C.

сенсорных свойств образцов, модифицированных органосилазанами, при циклической смене состава газовой фазы представлены в Таблице 5.

При детектировании СО и отклика на повышение уровня относительной влажности величину сенсорного сигнала S определяли как

$$S = G_{(\text{газ})}/G_0 \quad (6)$$

Для NO_2 рассчитывали, соответственно

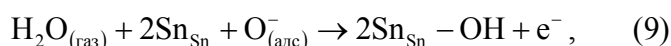
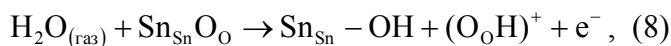
$$S = R_{(\text{газ})}/R_0 \quad (7)$$

где G_0 , R_0 – проводимость и сопротивление на воздухе, соответственно, $G_{(\text{газ})}$, $R_{(\text{газ})}$ – то же в атмосфере исследуемого газа.

Таблица 5. Условия и результаты исследований сенсорных свойств при циклической смене состава газовой фазы для образцов, модифицированных органосилазанами.

Условия исследования			Сенсорный сигнал S				
Аналит	RH, %	$T_{\text{изм}}$, °C	SnO_2	$\text{SnO}_2\text{-SiN1}$	$\text{SnO}_2\text{-SiN2}$	$\text{SnO}_2\text{-SiN1-п}$	$\text{SnO}_2\text{-SiN2-п}$
15 % RH	15	200	7,69±0,35	6,61±0,23	5,77±0,16	5,69±0,06	4,04±0,03
33 % RH	33	200	16,01±0,76	14,22±0,57	12,56±0,40	11,12±0,40	7,85±0,20
53 % RH	53	200	20,15±0,31	18,71±0,19	16,18±0,21	15,55±0,69	10,67±0,18
70 % RH	70	200	20,37±0,26	18,97±0,16	15,75±0,19	14,44±0,51	9,34±0,20
95 % RH	95	200	36,07±0,66	31,32±0,90	25,59±0,77	19,63±0,82	11,68±0,27
300 ppm CO	4	230	2,0	2,9	2,5		
400 ppm CO	4	230	2,8	4,1	3,5		
500 ppm CO	4	230	3,5	5,1	4,6		
600 ppm CO	4	230	5,1	6,8	6,5		
300 ppm CO	95	230	1,1	1,3	1,4		
400 ppm CO	95	230	1,3	1,4	1,6		
500 ppm CO	95	230	1,5	1,6	1,9		
600 ppm CO	95	230	1,8	1,8	2,3		
30 ppb NO_2	4	230	2,3±0,2	2,1±0,3	3,3±0,7		
50 ppb NO_2	4	230	2,2±0,2	2,0±0,2	35,6±8,5		
65 ppb NO_2	4	230	4,6±0,8	4,9±1,2	104,9±11,7		
80 ppb NO_2	4	230	11,8	13,7	108,6		
50 ppb NO_2	95	230	1,8±0,1	1,2±0,02	2,9±0,3		
65 ppb NO_2	95	230	3,8±0,3	2,0±0,1	8,1±1,3		
80 ppb NO_2	95	230	6,1±0,7	1,5±0,1	45,4±3,6		
100 ppb NO_2	95	230	15,0±1,0	2,1±0,1	79,7±6,5		
110 ppb NO_2	95	230	17,8±2,7	2,6±0,4	89,9±9,2		
120 ppb NO_2	95	230	17,9±1,8	4,8±0,7	108,6±13,6		
150 ppb NO_2	95	230	29,4±1,8	23,5±2,0	141,3±7,5		
170 ppb NO_2	95	230	39,7±2,4	-	176,1±12,5		

Для объяснения сенсорного отклика на пары воды была рассмотрена следующая модель. Вода адсорбируется на поверхности SnO_2 , высвобождая дополнительное число носителей заряда как за счет Реакций 8, 9, так и за счет конкурентной десорбции хемосорбированного ранее кислорода [4].



где $\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ – пары воды, Sn_{Sn} – решеточный атом олова в позиции олова, O_O – решеточный

атом кислорода в позиции кислорода, $\text{Sn}_{\text{Sn}} - \text{OH}$ – терминальная гидроксильная группа, связанная с атомом Sn_{Sn} , $(\text{O}_\text{O}\text{H})$ – структурная гидроксильная группа, образованная с участием O_O .

Найдено, что формирование полупроницаемой кремнийорганической мембраны на поверхности SnO_2 приводит к снижению величины S по отношению к влажности (Рис. 11). При этом можно наблюдать одновременно две тенденции:

- модификация силаном **SiN2**, имеющим объемный углеводородный заместитель, вне зависимости от методики модификации приводит к большему снижению величины сенсорного отклика, чем модификация силаном **SiN1**, содержащим в своей структуре углеводородные заместители малого размера;
- предварительная модификация порошка нанокристаллического диоксида олова приводит к большему снижению величины сенсорного отклика по отношению к влажности, чем модификация предварительно сформированной толстой пленки SnO_2 .

Первая тенденция объясняется различием в гидрофобности углеводородных заместителей в структуре использованных кремнийорганических модификаторов. Так, наличие гидрофобной *изо*-нонильной группы в структуре силана **SiN2** более эффективно препятствует проникновению воды к поверхности диоксида олова, чем метильные и винильные группы силана **SiN1**.

По-видимому, методика модификации порошка позволяет получать более равномерные и плотные полимерные покрытия, затрудняющие проникновение молекул H_2O к поверхности SnO_2 , что обуславливает вторую тенденцию.

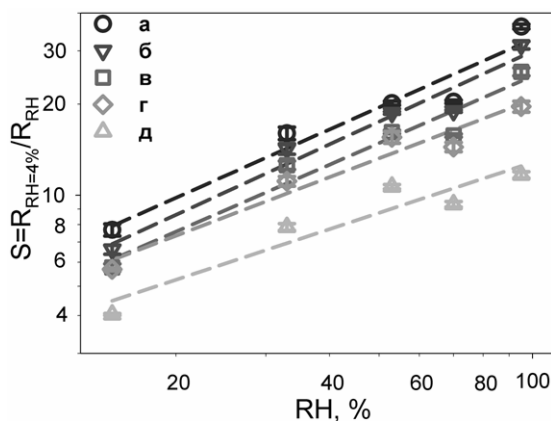


Рис. 11. Зависимости величины сенсорного отклика S образцов а) SnO_2 , б) $\text{SnO}_2\text{-SiN1}$, в) $\text{SnO}_2\text{-SiN2}$, г) $\text{SnO}_2\text{-SiN1-п}$ и д) $\text{SnO}_2\text{-SiN2-п}$ от влажности (RH , %).

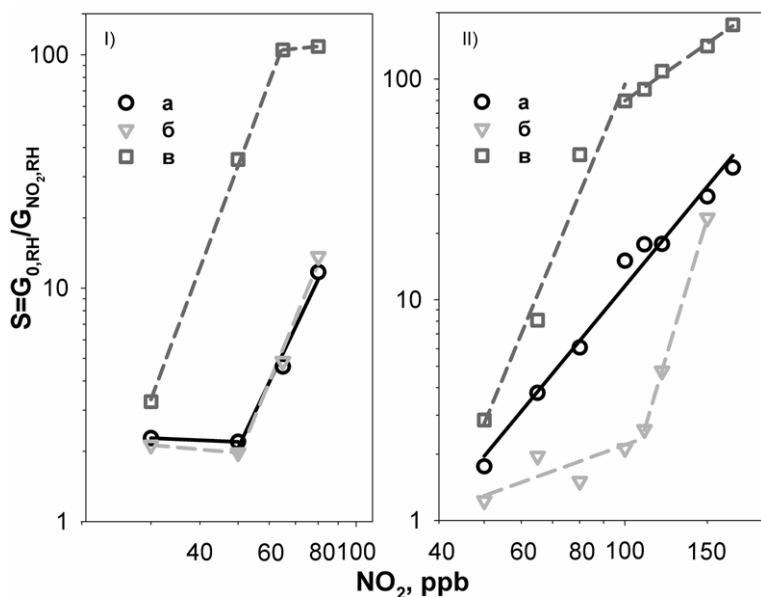


Рис. 12. Зависимости величины сенсорного отклика S образцов а) SnO_2 , б) $\text{SnO}_2\text{-SiN1}$ и в) $\text{SnO}_2\text{-SiN2}$ от концентрации NO_2 в воздухе при двух значениях фоновой влажности: I) $\text{RH} = 4\%$ и II) $\text{RH} = 95\%$.

не приводит к значительным отличиям величины S по отношению к диоксиду азота по сравнению с немодифицированным SnO_2 , а в атмосфере влажного воздуха даже ведет к снижению сенсорного сигнала. В то же время, модификация *изо*-нонилсилазаном SiN2 при низком значении фоновой влажности приводит к десятикратному росту величины S по отношению к NO_2 на уровне предельно допустимых концентраций (<100 ppb в воздухе), причем при переходе к атмосфере с $\text{RH} = 95\%$ данная тенденция сохраняется.

Для объяснения полученных закономерностей в работе рассмотрена следующая модель взаимодействия гибридных образцов с NO_2 . Предполагается, что процесс формирования сенсорного отклика аналогичен описанному в литературе для немодифицированного диоксида олова [4] и включает в себя подвод аналита к поверхности сенсорного материала (SnO_2) и его хемосорбцию с участием электронов зоны проводимости:



В свою очередь, при переходе к базовой атмосфере происходит десорбция продуктов взаимодействия диоксида азота с поверхностью SnO_2 и отвод этих веществ от поверхности диоксида олова:



Поскольку в условиях низкой влажности ($\text{RH} = 4\%$) величины сенсорного сигнала по отношению к NO_2 для гибридного образца $\text{SnO}_2\text{-SiN1}$ и образца сравнения SnO_2 близки,

Найдено, что нанесение органосилазанов на поверхность диоксида олова не приводит к заметному росту величины сенсорного отклика по отношению к монооксиду углерода как в сухом, так и во влажном воздухе.

Полученные зависимости величины S по отношению к NO_2 от концентрации аналита в газовой смеси в двойных логарифмических координатах представлены на Рисунке 12. Показано, что при $\text{RH} = 4\%$ иммобилизация поливинилдиметилсилазана SiN1

можно предположить, что модификация силаном **SiN1** не оказывает значительного влияния на доступность для аналита адсорбционных центров, а также на скорости хемосорбции и процессов массопереноса вблизи поверхности полупроводникового оксида, либо нивелирует их взаимное влияние.

В тех же условиях при модификации силаном **SiN2** наблюдается рекордное значение сенсорного отклика по отношению к NO_2 на уровне предельно допустимых концентраций. Предполагается, что в этом случае происходит предварительное накопление диоксида азота в объеме полимерной матричной структуры благодаря комбинации гидрофильной ($-\text{NH}-$) и гидрофобной ($i\text{-C}_9\text{H}_{19}-$) составляющих матрицы, либо благодаря супрамолекулярным взаимодействиям аналита с кремнийорганическим покрытием и поверхностью диоксида олова. «Излом» на зависимости $\log(S) - \log(\text{NO}_2(\text{ppb}))$ для образца **SnO₂-SiN2**, по-видимому, отвечает насыщению органосиланового покрытия аналитом, то есть в кремнийорганическом слое достигается максимальная возможная концентрация диоксида азота, после чего дальнейшее увеличение концентрации аналита в газовой фазе не ведет к заметному росту величины сенсорного отклика.

Необходимо отметить, что, как в случае CO , так и в случае NO_2 , при переходе от низкой фоновой влажности к высокой при равной концентрации детектируемого газа происходит снижение величины сенсорного сигнала. Данный факт можно объяснить, во-первых, тем, что при переходе к влажному воздуху для всех проанализированных образцов наблюдается снижение величины R_0 , так как Процессы 8, 9 ведут к падению сопротивления сенсорного материала. Таким образом, снижается вклад отклика на аналит в суммарное относительное изменение сопротивления сенсорного материала. Во-вторых, взаимодействие с H_2O приводит к снижению количества адсорбционных центров, доступных для взаимодействия с аналитом.

Информация о диффузионных свойствах полимерных мембран получена для всех образцов на основе сравнения скоростей формирования отклика на смену состава газовой фазы для каждого из аналитов (пары воды, CO , NO_2).

Для скорости сенсорного отклика по отношению к влажности воздуха характерны те же тенденции, что и для величины сенсорного сигнала: максимальное диффузионное торможение обнаружено для гибридного образца **SnO₂-SiN2-п**, полученного модификацией порошка SnO_2 более гидрофобным силаном **SiN2** и демонстрирующего минимальный сенсорный сигнал на влажность. Для иллюстрации этого эффекта построены зависимости величин приведенного сопротивления R' от времени для образцов **SnO₂** и **SnO₂-SiN2-п** при запуске влажного воздуха с двумя значениями фоновой влажности $\text{RH} - 53\%$ и 70%

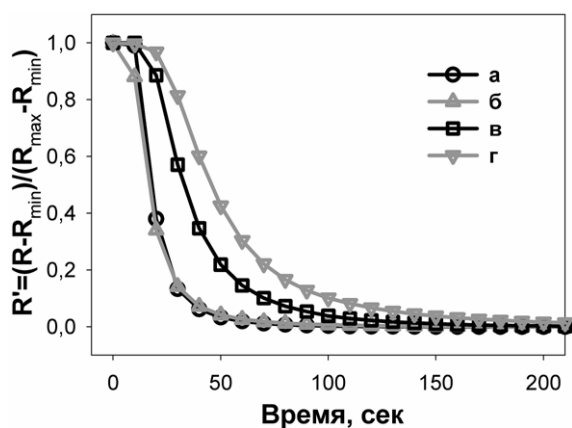


Рис. 13. Зависимости нормированной величины R' от времени для образцов (а, б) SnO_2 и (в, г) $\text{SnO}_2\text{-SiN}_2\text{-п}$ в атмосфере влажного воздуха (а, в) $\text{RH} = 53\%$ и (б, г) $\text{RH} = 70\%$.

(Рис. 13). Скорость изменения сопротивления немодифицированного SnO_2 не зависит от влажности запускаемого воздуха, в то время как для гибридного образца $\text{SnO}_2\text{-SiN}_2\text{-п}$ наблюдается увеличение времени отклика с ростом содержания воды в анализируемом воздухе, вызванное диффузионным торможением подвода молекул H_2O к поверхности диоксида олова.

Показано, что для CO в сухом воздухе полученные покрытия не создают диффузионных препятствий. В то же время для гибридных

образцов по сравнению с чистым SnO_2 , при взаимодействии с низкой концентрацией NO_2 (50 ppb) во влажном воздухе (Рис. 14. I) наблюдается снижение скоростей формирования отклика и возврата сопротивления к исходному значению после остановки подачи аналита. В рамках предложенной модели этот факт объясняется диффузионным замедлением NO_2 в кремнийорганической мембране. Большая скорость отклика образца $\text{SnO}_2\text{-SiN}_2$ на концентрацию диоксида азота, равную 120 ppb (Рис. 14. II) и отвечающую «излому» на зависимости $\log(S) - \log(\text{NO}_2(\text{ppb}))$ (Рис. 12), свидетельствует о быстром насыщении органосилазанового модификатора аналитом.

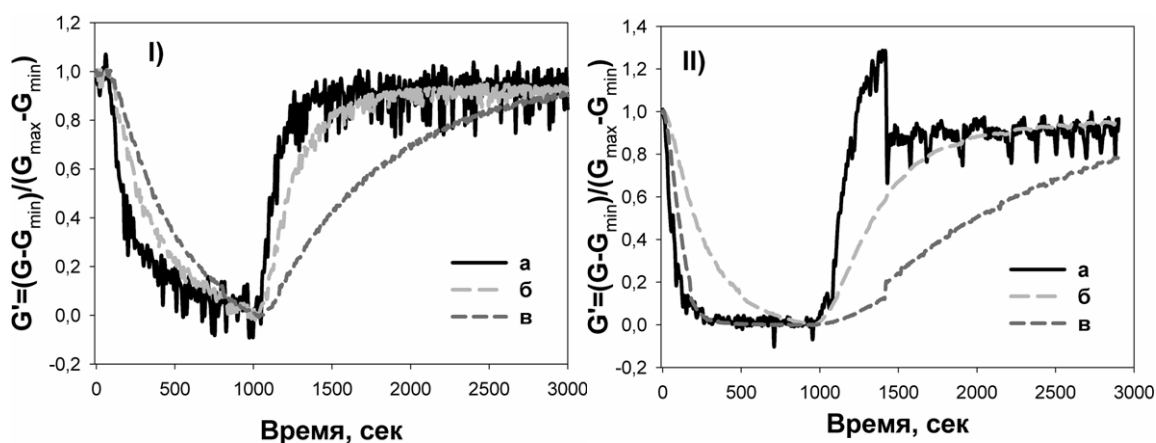


Рис. 14. Зависимости нормированной величины G' от времени для а) SnO_2 , б) $\text{SnO}_2\text{-SiN}_1$ и в) $\text{SnO}_2\text{-SiN}_2$ при единичном запуске на фоне влажного воздуха ($\text{RH} = 95\%$) I) 50 ppb NO_2 и II) 120 ppb NO_2 .

Гибридные материалы, модифицированные краун-производными N -арилнафталимида

На основе анализа оптических и флуоресцентных микрофотографий модифицированных нитевидных монокристаллов диоксида олова было показано, что равномерное покрытие получено только для модельных образцов *серии А*, в то время как

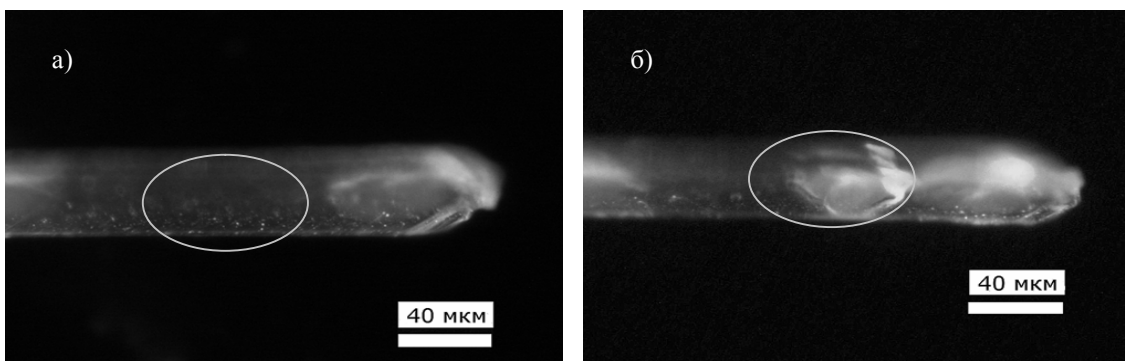


Рис. 15. Флуоресцентные микрофотографии модельного образца **Б2** а) до обработки 0,1 М раствором $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле (выдержка 2 сек., объектив 20х, полная мощность лампы); б) обработки 0,1 М раствором $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле (выдержка 2 сек., объектив 20х, полная мощность лампы). Овалом отмечены области, с которых осуществлялась запись спектра флуоресценции.

модифицирующий слой модельных образцов *серии Б* имеет островковую структуру (Рис. 15). Найдено, что полученные покрытия сохраняются при обработке модельных образцов ацетонитрильным раствором, содержащим катионы щелочноземельного металла, что свидетельствует о прочности связывания *Флуорофора* с линкером и линкера с поверхностью нитевидного кристалла SnO_2 .

Показано, что при иммобилизации на поверхности нитевидных монокристаллов диоксида олова *Флуорофоры* не теряют своих свойств: при обработке модельных образцов раствором катионов соответствующего щелочноземельного металла, как и в случае индивидуальных модификаторов, наблюдается разгорание флуоресценции (Рис. 15, 16). В свою очередь, промывание деионизированной водой ведет к возвращению интенсивности флуоресценции на базовый уровень. В случае *серии Б*, как и для индивидуальных *N*-фенилнафталимидов [9], рост интенсивности флуоресценции выше, чем в случае *серии А*. Таким образом, показана возможность определения катионов щелочноземельных металлов в растворе при помощи модельного оптического сенсора.

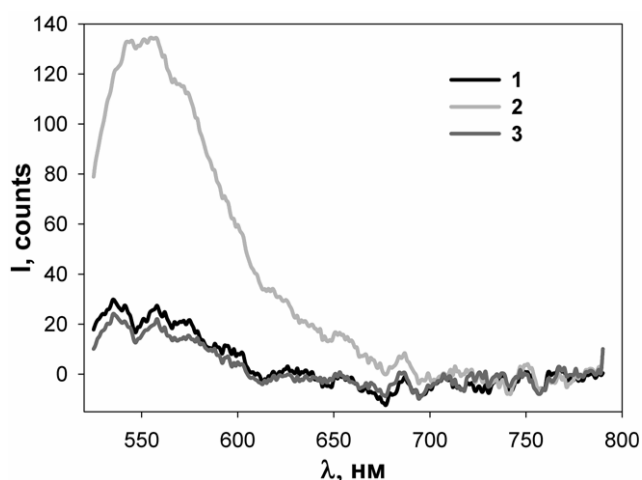


Рис. 16. Спектры флуоресценции модельного образца **А1** (полная мощность лампы, накопление 250 мс, объектив 40х, усреднение по четырем сканам): 1) до обработки 0,1 М раствором $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле; 2) после обработки 0,1 М раствором $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле; 3) после промывания водой.

По результатам работы были сделаны следующие **ВЫВОДЫ**:

1. Два типа органических модификаторов: органические комплексы меди (II) и олигомерные органосилазаны впервые использованы для создания гибридных материалов с целью улучшения сенсорных свойств поликристаллического диоксида олова с размером кристаллитов 4 ± 1 нм.
2. Показано, что все гибридные материалы, полученные на основе нанокристаллического SnO_2 , стабильны до 200°C и могут быть использованы в качестве чувствительных материалов для газовых сенсоров резистивного типа.
3. Впервые проведены систематические исследования влияния органических комплексов меди (II) на величину сенсорного отклика диоксида олова в газовой фазе. Показано, что введение данных модификаторов приводит к росту сенсорного отклика SnO_2 по отношению к H_2S и парам этанола в воздухе. Предполагается, что этот эффект связан с каталитическим влиянием комплексов меди (II) на окислительно-восстановительные процессы на поверхности диоксида олова, протекающие с участием хемосорбированного кислорода.
4. Впервые показано, что формирование кремнийорганической полупроницаемой матричной структуры на поверхности SnO_2 существенно меняет сенсорные характеристики диоксида олова. Получены рекордные значения сенсорного отклика на NO_2 на уровне предельно допустимых концентраций (<100 ppb в воздухе). Предполагается, что эффект связан с преконцентрированием диоксида азота в приповерхностном слое модификатора. Показано, что использование гидрофобных органосилазанов позволяет уменьшить негативное влияние влажности.
5. С целью создания оптических сенсоров разработана методика иммобилизации на поверхности монокристаллов SnO_2 краун-производных *N*-арилнафталимидов, чувствительных к катионам Mg^{2+} и Ca^{2+} в растворе. Методика позволяет иммобилизовать молекулы флуорофоров без потери хемосенсорных свойств.

Работа выполнена в рамках научных исследований по проектам *Российского фонда фундаментальных исследований* (гранты 06-03-32395, 06-03-39001, 07-03-12111), *проектов ФЦП Индустрия наносистем 2006-2008*: Государственный контракт 2007 г. № 02.513.11.3133 «Создание гибридных кристаллов для селективных химических сенсоров», Государственный контракт 2008 г. № 02.513.11.3208 «Создание твердотельных сенсоров, сочетающих оптический и электрический принципы детектирования, на основе тонкопленочных гибридных структур органических соединений, нанесенных на поверхность нанокристаллических полупроводников» и *международных проектов*: программы НАТО

«Наука для мира» (проект СБР.NR.NRSFP 982166) и координированных с Европейской 7ой рамочной программой научных исследований по нанотехнологии FP-7, NMP-2009-1.2-3 «Сенсоры на основе полупроводниковых наноструктурных оксидов металлов для детектирования токсичных и взрывоопасных газов в воздухе».

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Румянцева М.Н., Макеева Е.А., Гаськов А.М. “Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности”. // Рос. Хим. Ж., 2008, т. 52, №2, с. 122-129.
2. Макеева Е.А., Панченко П.А. “Гибридные органо-неорганические наноматериалы как флуоресцентные сенсоры”, Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва 3-5 декабря 2008 г. // Сборник тезисов, с 336.
3. Маслова О.А., Макеева Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. “Кинетика взаимодействия модифицированного нанокристаллического $\text{SnO}_2(\text{M})$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Ce}$) с кислородом”. // Неорг. материалы, 2009, т. 45, № 10, с. 1230-1234.
4. Makeeva E.A., Panchenko P.A., Koshkin A.V. et al. “Hybrid Organo-Inorganic Fluorescent Sensors for Metal Cations”, First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 15-19 March 2009, Tours, France // Book of abstracts, [B2.1.72].
5. Макеева Е.А. “Диоксид олова, модифицированный силазанами, и его сенсорные свойства”, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2009”, 13 - 18 апреля 2009, Москва // Сборник тезисов.
6. Панченко П.А., Макеева Е.А., Фёдорова О.А., Фёдоров Ю.В. “Гибридные органо-неорганические материалы как флуоресцентные сенсоры на катионы металлов“, Всероссийская школа-конференция “Супрамолекулярные системы на поверхности раздела“, 25 - 27 мая 2009 г., Москва // Сборник тезисов, с. 30.
7. Makeeva E.A., Romyantseva M.N., Gaskov A.M., Ismailov B.A., Vasnev V.A. “Sensor properties of hybrid SnO_2 -polysilazane materials”, Eurosensors XXIII conference, 6-9 September 2009, Lausanne, Switzerland // Book of abstracts, p. 99.
8. Makeeva E.A., Romyantseva M.N., Gaskov A.M., Ismailov B.A., Vasnev V.A. “Sensor properties of hybrid SnO_2 -polysilazane materials”. // Proceedings of the Eurosensors XXIII conference, Procedia Chemistry, 2009, v. 1 (1), p. 172-175.
9. Romyantseva M.N., Makeeva E.A., Badalyan S.M., Zhukova A.A., Gaskov A.M. “Nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 as materials for gas sensors: The relationship between microstructure and oxygen chemisorption”. // Thin Solid Films, 2009, v. 518, p. 1283-1288.

10. Макеева Е.А. “Гибридные материалы для газовых сенсоров: диоксид олова, модифицированный полисилазанами”, Второй Международный Конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва 6-8 октября 2009 г. // Сборник тезисов, с. 556.
11. Панченко П.А., Макеева Е.А. “Гибридные органонеорганические материалы как флуоресцентные сенсоры на катионы металлов”, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2010”, 12 - 15 апреля 2010, Москва // Сборник тезисов.

Список цитируемой литературы

1. Peris M., Escuder-Gilabert L. 21st century technique for food control: Electronic noses. // *Analyt. Chim. Acta*, 2009, v. 638, p. 1–15.
2. Lvova L., Paolesse R., Di Natale C., D’Amico A. Detection of alcohols in beverages: An application of porphyrin-based Electronic tongue. // *Sens. Actuators B*, 2006, v. 118, p. 439–447.
3. Xu Y., Zhou X., Sorensen O.T. Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview. // *Sens. Actuators B*, 2000, v. 65, p. 2–4.
4. Bârsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors. // *J. Electroceramics*, 2001, v. 7, p. 143–167.
5. Румянцева М.Н., Макеева Е.А., Гаськов А.М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности. // *Рос. Хим. Ж.*, 2008, т. 52, №2, с. 122–129.
6. van Faassen E., Kerp H. Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors. // *Sens. Actuators B*, 2003, v. 88, p. 329–333.
7. Strelcov E., Kolmakov A. Copper phthalocyanine quasi-1D nanostructures: growth morphologies and gas sensing properties. // *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, v. 8, p. 212–221.
8. Румянцева М.Н. Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова. Диссертация на соискание степени докт. хим. наук, Москва, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009 г., 327 с.
9. Панченко П.А. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства краунсодержащих производных 1,8-нафталимида. Магистерская диссертация по направлению 2400 – химическая технология и биотехнология, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008 г., 84 с.

Автор выражает благодарность

- д.х.н. **О.А. Фёдоровой**, к.х.н. **Ю.А. Фёдорову**, асп. **П.А. Панченко** (ИНЭОС РАН, г. Москва), за предоставление краун-производных *N*-арилнафталимидов;
- д.х.н. **В.А. Васнёву**, (ИНЭОС РАН, г. Москва) и д.х.н. **Б.А. Измайлову** (МГТУ им. А.Н. Косыгина, г. Москва) за предоставление кремнийорганических соединений;
- профессору **Тьерри Панье** (Национальный Политехнический Институт г. Гренобля, Франция), к.х.н. **А.В. Стеблевскому** (Институт Общей и Неорганической Химии РАН им. Н.С. Курнакова, г. Москва), к.х.н. **А.В. Кошкину** (Центр фотохимии РАН, г. Москва) за помощь в проведении физико-химических исследований.