

Аннотация проекта (ПНИЭР), выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

Номер соглашения о предоставлении субсидии (государственного контракта)
14.616.21.0037

Название проекта

Разработка новых оптических сенсоров: от хемосенсорных полупроводниковых гибридов до оптических устройств

Тематическое направление

Индустрия наносистем

Исполнитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Цели и задачи исследования

В настоящем проекте предполагается разработка гибридных наноразмерных сенсорных элементов путем химической или физической модификации поверхности полупроводникового оксида металла органической или металлоорганической компонентой, способной к координации либо молекул газа, либо катионов металлов, небольших органических/биоорганических молекул, а также к поглощению света.

Для реализации целей проекта предполагает разработать методы получения 2-х новых типов композитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов. Первый тип включает в себя с одной стороны, металлоорганические центры, обеспечивающие селективную чувствительность к молекулам газов-окислителей (NO₂) и восстановителей (NH₃, H₂S, CO, летучих органических соединений, в том числе спиртов, альдегидов, кетонов), и, с другой стороны, фоточувствительные органические компоненты, обеспечивающие чувствительность материала к излучению видимого диапазона спектра. Это позволит решить одну из актуальных задач – получение селективных газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре.

Во втором типе сенсорных структур наночастицы предполагалось использовать в качестве платформы, на которой будут расположены флуоресцентные сенсоры на катионы металлов, молекул ДНК. Такой тип материала будет испытан в качестве компонент оптодов для проведения оптического анализа водных растворов солей или биомолекул.

Актуальность и новизна исследования

Приборы газового контроля широко применяются в самых разных областях промышленности для обнаружения утечек токсичных, пожаро- и взрывоопасных веществ. Использование газовых сенсоров для решения этих задач обусловлено простотой, дешевизной и экспрессностью анализа по сравнению со стандартными лабораторными методами, такими как газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография, совмещенная с масс-спектрометрией. Металлооксидные полупроводниковые сенсоры резистивного типа перспективны для решения подобных задач ввиду их чрезвычайно высокой чувствительности. Порог обнаружения различных газов и паров летучих

органических соединений с их помощью составляет от 1 млрд-1. Основными недостатками существующих в настоящее время полупроводниковых сенсоров являются их низкая селективность и сравнительно высокие рабочие температуры 200 – 500 оС, что не позволяет использовать их в миниатюрных и автономных газовых детекторах для селективного определения токсичных веществ на уровне ПДК жилой зоны. Отсутствие селективных газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре, сдерживает развитие как систем удаленного мониторинга, так и систем контроля вентиляции помещений, особенно в местах массового скопления людей. В рамках настоящего проекта предполагается проведение модификации полупроводниковых сенсорных элементов для газовых детекторов органическими компонентами, которые будут способствовать как увеличению селективности по отношению к детектируемому газу, так и снижению рабочей температуры детектирования.

Описание исследования

На данном этапе выполнения работ проведены экспериментальные и теоретические работы, связанные с разработкой органических модификаторов для наноразмерных частиц оксида олова, отысканием условий проведения модификации методом ковалентной пришивки и с исследованием полученных гибридных органо-неорганических наноразмерных частиц. В качестве модификаторов выбраны флуоресцентные соединений – производные 1,8-нафталимидов и металлоорганические комплексы. Выбор флуоресцентных органических соединений в качестве модификаторов обусловлен тем, что образующиеся при этом гибридные частицы могут быть исследованы оптическими методами (спектроскопия поглощения и флуоресценции). Такие методы не только помогут подтвердить пришивку органической компоненты на поверхность наночастицы, но и проследить, не образуются ли агрегаты флуорофоров на поверхности, как изменяются характеристики соединений в составе гибридных наночастиц. Подходящая структура флуорофора, обеспечивающая необходимый флуоресцентный отклик, была подобрана на основе результатов флуоресцентных время-разрешенных экспериментов, которые были проведены зарубежными участниками проекта сотрудниками Национального центра научных исследований лаборатории волн и материи Аквитании, UMR 579 Университета Бордо (Франция).

Второй тип модификаторов – металлоорганические комплексы меди был выбран для улучшения селективности связывания с молекулами газа.

Металлоорганические центры, расположенные на поверхности полупроводника, способны селективно связывать лишь подходящие по природе молекулы газа за счет реализации супрамолекулярного распознавания. Анализ полученных гибридных образцов проводили методами лазерной масс-спектрометрии, термического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Полученные модифицированные сенсорные элементы были использованы в анализе газов аммиака, окиси углерода, спирта и сероводорода. Анализ полученных результатов позволил предположить, что при взаимодействии органического комплекса меди (CuOrg) с кислородом происходит перенос электрона на молекулу O₂, затем положительный заряд, сформировавшийся на молекуле модификатора, компенсируется за счет электронов, локализованных в приповерхностном слое 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 на поверхности гибридных образцов. В результате все гибридные образцы характеризуются высоким сенсорным откликом на 100 ppm EtOH и 1 ppm H₂S в воздухе

Совместно с партнерами из Университет г. Зигена проводилась работа по получению новых органических модификаторов поверхности полупроводникового оксида олова для получения материалов, способных распознавать молекулы ДНК.

Также выполнен большой объем синтетических работ по получению фотоактивных соединений на основе фенантролина, комплексов рутения для модификации полупроводников и выявления эффекта светового облучения на активацию проводимости гибридного полупроводника.

Результаты исследования

В ходе выполнения второго этапа проекта были получены следующие основные результаты.

1. На примере нафталимидных производных были подобраны мягкие условия пришивки органических модификаторов на поверхность оксида олова. Был проведен цикл исследований, подтверждающих получение нового гибридного материала.

2. 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 SnO₂ по отношению к H₂S 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.

3. На данном этапе выполнения проекта была опубликована статья по производным нафталиминов, подготовлена и послана в печать статья по гибридным сенсорам с селективностью по отношению к газам этанола и сероводорода.

4. Результаты исследований были представлены на двух международных конференциях в виде приглашенных устных докладов (8-ой Международный симпозиум «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» и «Современные тенденции в органической химии»). О ходе выполнения проекта была опубликована статья и подготовлен видеосюжет в журнале STRF.ru («Наука и технологии РФ»).

5. Была подготовлена диссертационная работа по теме проекта.

6. Молодые участники проекта прошли стажировку в Университетах зарубежных партнеров по проекту.

Выполненные работы являются актуальными для развития высокоселективных и высокочувствительных сенсорных систем. В проекте предлагается решение,

связанное с получением гибридных металлоорганических сенсорных элементов, сочетающих в своем составе высокую чувствительность неорганической компоненты и высокую селективность, обеспечиваемую органическим модификатором. До настоящего времени примеров подобных гибридных сенсорных элементов нет.

Практическая значимость исследования

Данные экспериментальных исследований, разработанные на их основе методы получения химически модифицированных нанокристаллических полупроводниковых материалов для селективных газовых сенсоров и рекомендации по использованию результатов проведенных НИР могут быть использованы при постановке ОКР в организациях МЧС и ФМБА РФ. К разработкам данного проекта проявили интерес компании Медэкотест (Россия) и Airmotec (France).