Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук Центр физики наногетероструктур Лаборатория диагностики материалов и структур твердотельной электроники

Рыжков Сергей Александрович

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНИЛИРОВАННЫХ ФОРМ ГРАФЕНА

Научный доклад

Направление: 03.06.01 – физика и астрономия

Специальность: 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Научный руководитель:	Байдакова Марина Владимировна,				
	кандидат физико-математических наук,				
	старший научный сотрудник лаборатории двумерных				
	материалов для устройств микроэлектроники ФТИ им.				
	А.Ф. Иоффе				
Рецензент:					
Рецензент:					

Содержание

Общая	характеристика работы	4
Основі	ное содержание работы	9
1.	Синтез С-пу графена	9
2. граф	Исследование морфологии и стереохимии синтезированного С-пу beна	10
<i>3</i> .	Моделирование газочувствительных свойств С-пу графена	17
4. C-ny	Формирование мультисенсорных газоаналитических чипов на основ графена	
<i>5</i> .	Исследование газочувствительных характеристик С-пу графена	. 22
Заклю	чение	35
Списо	к литературы	37

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Современные требования к газовым сенсорам диктуют необходимость разработки новых материалов, сочетающих высокую чувствительность, селективность и способность работать при комнатной температуре. Особую актуальность эта задача приобретает применительно к детектированию низкомолекулярных спиртов, в частности метанола и этанола, которые представляют значительный интерес для промышленного и экологического мониторинга. Токсичность метанола, требующая жесткого контроля его содержания в воздухе (ПДК 5 мг/м³), и сложность различения изомерных спиртов в газовых смесях создают серьезные вызовы для традиционных сенсорных технологий. Существующие решения на основе металл-оксидных полупроводников, несмотря на широкое распространение, сталкиваются с принципиальными ограничениями, связанными необходимостью c высокотемпературной работы (200-400°С). Это не только увеличивает энергопотребление и усложняет конструкцию устройств, но и приводит к ускоренной деградации чувствительных элементов.

В поисках альтернативных подходов фокус внимания все чаще обращается к углеродным наноматериалам, и в первую очередь - к графену и его производным. Уникальные свойства графена, включая рекордную удельную поверхность (до 2630 м²/г) [1], высокую подвижность носителей заряда [2] и возможность направленной химической модификации [1,4], делают его исключительно перспективной платформой для создания газовых сенсоров нового поколения [3]. Однако большинство существующих исследований ограничивается изучением графена оксида его восстановленных форм [2], которые характеризуются неконтролируемым распределением функциональных групп и, как следствие, недостаточной селективностью при детектировании близких по свойствам соединений. Ключевой проблемой в этой области остается разработка

направленной функционализации графена, позволяющих создавать материалы с контролируемым составом и пространственным распределением активных центров. Особый интерес представляет создание структур с преобладанием одного типа функциональных групп, частности карбонильных, что открывает новые возможности для достижения высокой селективности детектирования. Сочетание химической модификации с созданием наноструктурированных морфологий (нанопор, гофрированных структур) может привести к прорыву в создании сенсорных материалов, одновременно обладающих высокой чувствительностью, избирательностью и способностью работать в мягких температурных условиях.

Объект исследования

Карбонилированный графен (C-ny графен) — функционализированная форма графена с наноразмерными порами и преобладанием карбонильных групп на поверхности, синтезированная методом жидкофазной модификации оксида графена.

Предмет исследования

Стереохимия, структура, электрофизические и хеморезистивные свойства Спу графена. Мультисенсорные газоаналитические чипы для селективного
распознавания газов и запахов

Цель исследования

Исследование свойств C-ny графена как новой производной графена и возможностей его использования в качестве высокочувствительного газочувствительного материала для мультисенсорных чипов в составе интеллектуальных датчиков «электронный нос»

Задачи исследования

1. Разработать метод синтез C-ny графена с контролируемым содержанием карбонильных групп и нанопористой структурой.

- 2. Изучить морфологию, химический состав и электронные свойства C-ny графена спектроскопическими методами и методами электронной микроскопии.
- 3. Разработать мультисенсорный газоаналитически чип с газочувствительным слоем на основе С-пу графена и изучить его эксплуатационные характеристики, в частности чувствительность, диапазон измеряемых концентраций аналитов и устойчивость к деградации
- 4. Проанализировать селективность идентификации целевых аналитов при анализе векторного мультисенсорного отклика разработанного чипа параметрическими методами распознавания.

Научная новизна

- Предложен метод синтеза C-ny с высокой плотностью карбонильных групп (~12.5 ат.%) и нанопорами (2–5 нм), обеспечивающий улучшенную адсорбционную способность и электронную чувствительность.
- Установлено, что корругация поверхности и нанопористая структура С-пу увеличивают удельную площадь и проницаемость для молекул газов, а карбонильные группы усиливают хемосорбцию за счет взаимодействия с неподеленными электронами кислорода.
- Разработан мультисенсорный массив с градиентной толщиной пленки С-ny, позволяющий достичь высокой селективности идентификации целевых аналитов праметрическими методами анализа векторных сигналов (LDA-обработка).
- Теоретически доказано, что карбонильные группы играют ключевую роль в электронно-акцепторном взаимодействии с молекулами спиртов, что приводит к обратимым изменениям сопротивления материала.

• Показана возможность детектирования метанола и этанола в сухом и влажном воздухе с пределом обнаружения (LOD) 0.05 ppm и 1.62 ppm соответственно.

Новизна работы заключается в интеграции структурной модификации графена, мультисенсорного подхода и теоретического моделирования для создания универсальной платформы газового анализа.

Апробация работы

Результаты проведенных исследований были представлены на следующих конференциях: 7ая международная школа-конференция "Saint-Petersburg OPEN 2020" по Оптоэлектронике, Фотонике, Нано- и Нанобиотехнологиям, ACNS'2021 15th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, International Conference on Low-dimensional materials: theory, modeling, experiment (LDM2021), IV Байкальский Материаловедческий Форум (БМФ 2022), Четвертая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D КРИСТАЛЛ»

Материалы научного доклада опубликованы в 2 научных статьях в рецензируемых журналах:

- Rabchinskii, M. K. Hole-matrixed carbonylated graphene: synthesis, properties, and highly-selective ammonia gas sensing / M. K. Rabchinskii, A. S. Varezhnikov, V. V. Sysoev, M. A. Solomatin, S. A. Ryzhkov, M. V. Baidakova, D. Yu. Stolyarova, V. V. Shnitov, S. I. Pavlov, D. A. Kirilenko, A. V. Shvidchenko, E. Yu. Lobanova, M. V. Gudkov, D. A. Smirnov, V. A. Kislenko, S. V. Pavlov, S. A. Kislenko, N. S. Struchkov, I. I. Bobrinetskiy, A. V. Emelianov, P. Liang, Z. Liu, P. N. Brunkov // Carbon. 2021. Vol. 172. P. 236-247.
- 2. Rabchinskii, M. K. Toward On-Chip Multisensor Arrays for Selective Methanol and Ethanol Detection at Room Temperature: Capitalizing the Graphene Carbonylation / M. K. Rabchinskii, V. V. Sysoev, A. S. Varezhnikov, M. A. Solomatin, N. S. Struchkov, D. Yu. Stolyarova, S. A.

Ryzhkov, G. A. Antonov, V. S. Gabrelian, P. D. Cherviakova, M. V. Baidakova, A. O. Krasnova, M. Brzhezinskaya, S. I. Pavlov, D. A. Kirilenko, V. A. Kislenko, S. V. Pavlov, S. A. Kislenko, P. N. Brunkov // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2023. - Vol. 15. - P. 28370-28386.

Основное содержание работы

1. Синтез С-пу графена

Разработка эффективного метода синтеза С-пу графена являлась важной частью настоящего исследования. В основе предложенного подхода лежит модификация оксида графена (GO) в щелочной среде, позволяющая достичь контролируемого содержания кетонных функциональных групп. Процесс синтеза заключается в обработке водной суспензии оксида графена раствором силиката натрия (Na₂SiO₃) при поддерживании рН 9.5 и нагреве 85 °C в течение 48 часов [5].

Ключевой особенностью разработанного метода является использование силиката натрия, который выполняет двойную функцию: создает необходимую щелочную среду и участвует в реакциях элиминирования. В щелочных условиях при повышенной температуре происходит последовательное преобразование кислородсодержащих групп исходного оксида графена, изображенное на рисунке 1.

Как видно из схемы — такой процесс сопровождается образованием нанопористой углеродной структуры, края отверстий которой терминированы карбонильными группами.

Рисунок 1 — (а) Механизм реакции получения C-ny графена в результате разрыва связи C-C и образованию карбонилов по механизму E1cB без (1.1-1.6) и с (2.1-2.6) участием ортосиликатного аниона. (б) Обощенная схема увеличения в размерах дефектов и появление отверстий из-за постепенного элиминирования групп базальной плоскости и их превращения в карбонилы.

2. Исследование морфологии и стереохимии синтезированного С-пу графена

Для всестороннего анализа свойств синтезированного С-пу графена был применен комплекс аналитических методов. На рисунке 2а представлено ПЭМ изображение исходного GO, демонстрирующее отсутствие каких-либо разрывов или отверстий в графеновом слое. Картина электронной дифракции (ЭД) исследуемого образца (рисунок 2b) представлена набором из шести четких максимумов дифракции, формирующих гексагональный паттерн, что указывает на монослойную структуру образца и, что важнее, отсутствии искажение в планарности слоя GO.

Переходя к С-пу графена, полученные ПЭМ изображения демонстрируют формирование развитой системы нанопор с характерным диаметром 2-5 нм (Рисунок 2с), равномерно распределенных по поверхности графеновых слоев. Плотность распределения пор составила приблизительно 0.05 нм⁻². Настолько плотное распределение нанопор по листу графена приводит к разделению графеновой сети на ограниченные домены, что, как далее будет показано спектроскопическими методами анализа, препятствует восстановлению протяженной π-сопряженной графеновой сети.

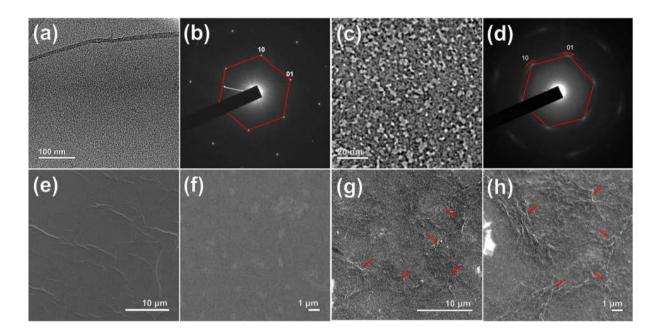


Рисунок 2 — ПЭМ и СЭМ изображения слоев графена GO и C-ny. (а),(b) Микрофотографии ПЭМ и ЭД для оксида графена; (c), (d) Микрофотографии ПЭМ и ЭД для C-ny; (e), (f) СЭМ-изображения различного разрешения для оксида графена; (g), (h) СЭМ-изображения различного увеличения для пленок C-ny, нанесенных на кремниевую пластину, различные морщины, появившиеся на поверхности пленки C-ny, обозначены красными стрелками

Более того, формирование наноразмерных пор также приводит к наблюдаемому гофрированию графеновых слоев, о чем свидетельствует картина ЭД С-пу графена (рисунок 2d). Несмотря на то, что картина ЭД попрежнему представлена одним набором дифракционных пятен, что

подтверждает сохранение монослойной структуры С-пу графена после получения, дифракционные максимумы, резкие в случае GO, становятся размытыми. Это указывает на изменения наклона графенового слоя С-пу графена в различных областях в пределах апертуры электронного пучка, что приводит к незначительным поворотам наборов дифракционных пятен. В результате смешивание смещенных наборов дифракционных отражений приводит к наблюдаемому размытию картины ЭД.

Гофрирование отдельных пластинок графена С-пу, сопровождающееся отсутствием функциональных групп базальной плоскости, которые отвечают за образование водородных связей, обычно связывающих слои графена, приводит к дальнейшему образованию выраженных складок в формируемых пленках. Об этом свидетельствует сравнение полученных СЭМ изображений пленок GO и С-пу графена (рисунок 2(e-h)). Пленка GO почти плоская и выровнена вдоль поверхности пластины кремния, имея лишь несколько крупных складок, простирающихся через поверхность. Напротив, на поверхности слоя графена С-пу наблюдается большое количество складок, хотя обе пленки наносились с помощью аналогичной процедуры.

Химический состав материала был изучен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рисунке 3а показаны обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходного GO, C-пу графена и чистого графена. Во всех исследуемых образца не обнаруживаются никакие иные сигналы, кроме спектральных линий O 1s и C 1s, что подчеркивает отсутствие примесей от процесса синтеза C-пу графена

Анализ C 1s спектра показал наличие доминирующего пика карбонильных групп с энергией связи (ЭС) 288.2 эВ в случае С-пу графена, что отличает его как от GO, так и от rGO. Полуколичественный расчет концентрации функциональных групп на основе С 1s спектров после их деконволюции показал, В случае С-пу графена концентрация что карбонильных групп составила 12.5 ат.%, что в 3 раза превышает соответствующий показатель для GO (Таблица 1). При этом базальные

гидроксильные И эпоксидные группы практически полностью элиминируются в процессе синтез – их содержание уменьшается с 41.45 ат.% до 6.51 ат.%. Соотношение С/О в полученном материале составило 4.18, что, практически полное удаление базальных учитывая групп, связано непосредственно с увеличением содержания карбонильных групп.

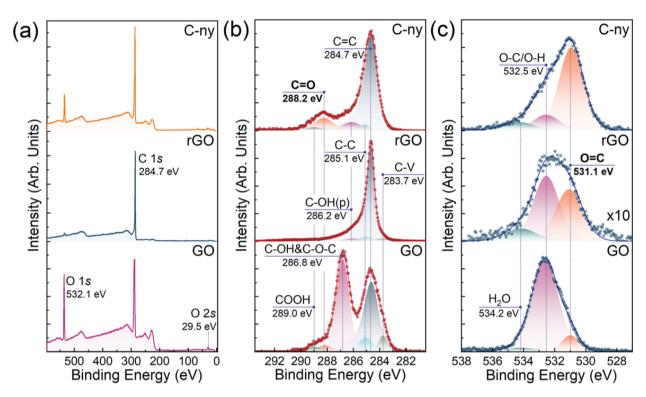


Рисунок 3 — РФЭС спектры исходных слоев оксида графена, восстановленного оксида графена (rGO) и С-ny. (a) Обзорные спектры, (b) спектры С 1s линии высокого разрешения и (c) спектры О 1s линии высокого разрешения

Доминирование кетонов в графене C-ny дополнительно подтверждается О 1s РФЭС спектрами, представленными на рисунке 3c. А именно, пик O=C с ЭС 531,1 эВ становится доминирующим в случае C-ny графена, отражая значительный рост количества атомов кислорода, имеющих двойные связи с графеновой сеткой, то есть кетонов. В случае GO напротив, интенсивность пика O=C незначительна. Основным является пик O-C с ЭС 532,5 эВ, обусловленный присутствием кислородсодержащих групп на базальной плоскости. Почти равное распределение компонентов O=C и O-H в O 1s

спектре rGO обусловлено общей незначительной интегральной интенсивностью линии O 1s для этого образца.

Таблица 1 - Состав функциональных групп, ат. %, и соотношение С/О для GO, С-пу графена и rGO

Component	C-V	C=C	C-C	C-OH&C-O-C / C-OH(p)	C=O	СООН	C/O ratio
Энергия связи (эВ)	283.5	284.6	285.1	286.7 / 286.2	288.2	288.9	
GO	4.74	41.61	6.70	41.45	2.91	2.59	2.02
rGO	3.77	87.40	4.62	3.48	0.21	0.53	21.10
C-ny	0.00	75.74	2.77	6.51	12.53	2.45	4.18

Исследование стереохимии и электронной структуры С-пу графена методом рентгеновской спектроскопии поглощения (РСП) также выявило существенные отличия по сравнению как с исходным GO, так и гGO (Рисунок 4а). В спектрах рентгеновского поглощения К-края углерода С-пу наблюдается интенсивный π^* -резонанс с максимумом вблизи энергии 288.2 эВ, соответствующий карбонильным группам, и ослабление сигналов, связанных с гидроксильными и эпоксидными группами. Одновременно отмечается размытие π^* -резонанса sp²-гибридизованного углерода (285.1 эВ), свидетельствующее о снижении степени сопряжения и формировании локализованных электронных состояний, что находится в хорошем соответствии с данными ПЭМ и ЭД.

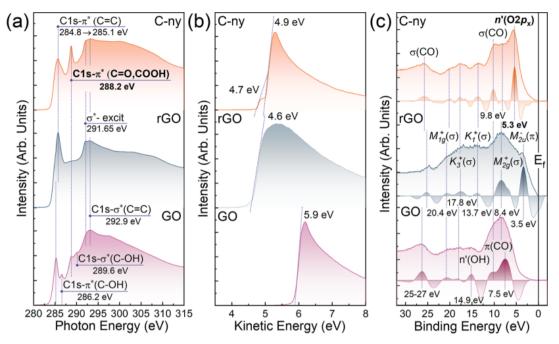


Рисунок 4 — Электронная структура C-ny, rGO и GO. (а) Спектры рентгеновского поглощения K-края углерода, (b) спектры вторичных электронов в области отсечки, (c) спектры валентной зоны и их вторые производные $(-d^2I/dE^2)$ исследуемых материалов.

Анализ спектров отсечки вторичных электронов, представленных на рисунке 4b, также позволил определить работу выхода материала, которая составила 4.7-4.9 эВ, что существенно выше, чем у гGO (4.5 эВ). Это увеличение связано с электроноакцепторным эффектом карбонильных групп и локализацией электронных состояний. Интересно отметить, что спектры демонстрируют наличие двух максимумов, что может свидетельствовать о неоднородности электронной структуры материала, содержащей как области с сохранившейся π -сопряженной системой, так и сильно модифицированные фрагменты.

Помимо изменения степени π-сопряжения графеновой решетки, карбонилирование также приводит к введению новых локализованных электронных состояний, связанных с молекулярными орбиталями (МО) кетонов. Это подчеркивается исследованием фотоэлектронных спектров валентной зоны в производных графена, а также вторых производных спектров, представленных на рисунке 4с. При введении кетонов появляются

новые спектральные полосы вблизи энергий связи 5,3 эВ и 9,8 эВ которые либо отсутствуют, либо неразличимы в фотоэлектронных спектрах валентной зоны исходного GO или чистого rGO. Первая особенность обусловлена MO, занятыми несвязывающими парами электронов кислорода 2р n'O2px (HOMO), тогда как вторая относится к σ'CO MO (HOMO-2), возникающим из σ-связи C=O в кетонах. В то же время π"CO MO π-связей (HOMO-1) в группе C=O, которая, как ожидается, появится при энергиях связи 7,5-7,8 эВ, не проявляется из-за ее сопряжения с графеновой сеткой.

Важно отметить, что наличие заметной полосы п'О2рх несвязанных неподеленных пар электронов подтверждает высокую реакционную способность графена С-пу по отношению к его водородным связям с молекулами летучих органических соединений (ЛОС) и газа ИЛИ способствует переносу заряда между ними, тем самым усиливая хеморезистивный отклик по сравнению с чистым rGO.

Вместе с электронными состояниями, обусловленными введением кетонов, в фотоэлектронных спектрах валентной зоны С-пу графена также обнаруживаются максимумы, связанные с электронными состояниями графеновой решетки. А именно, $M_{2g}^+(\sigma)$ с ЭС 8,4 эВ; $K_1^+(\sigma_3)$ с ЭС 13,7 эВ; комбинацию максимумов $K_3^+(\sigma_3)$ и $M_{1u}^+(\sigma_2)$ с ЭС 17,8 эВ и $M_{1g}^+(\sigma_1)$ с ЭС 20,4 эВ. В то же время локальный максимум электронных состояний $M_{2u}^{-}(\pi)$ 3.5 эB, являющийся характерным признаком присутствия делокализованных π -состояний графеновой сетки, отсутствует в случае С-ny графена, что еще раз указывает на неполное восстановления π -сопряжения графеновой решетки из за образование нанопор. Тем не менее, наблюдаемое значение ширины запрещенной зоны составляет всего около 0,05-0,1 эВ, учитывая распределение плотности состояний вблизи уровня Ферми.

Обнаруженные изменения электронной структуры существенно влияют на сенсорные свойства материала, так как делают его более чувствительным к процессам переноса заряда при адсорбции молекул газов. При этом сохраняется достаточно низкое сопротивление (7-9×10⁸ Ом/кв), необходимая

для регистрации изменений сопротивления. Эти характеристики, наряду с развитой поверхностью и контролируемой химической функциональностью, делают С-пу перспективной платформой для создания газочувствительных сенсоров. Особенно важно, что изменения в электронной структуре, вызванные введением карбонильных групп, создают специфические центры адсорбции, которые могут обеспечивать селективное взаимодействие с молекулами-аналитами.

3. Моделирование газочувствительных свойств С-пу графена

Экспериментальные данные об электронной структуре С-пу графена, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии валентной зоны, находят глубокое объяснение в результатах моделирования методом теории функционала плотности (ТФП). Расчеты, выполненные с использованием функционала PBE и поправки DFT-D3 для учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий, раскрывают детали процессов адсорбции. Моделирование суперячейки размером $20\times38\times15$ Å. проводилось ДЛЯ содержащей карбонильные характерные нанопоры группы, позволило И что воспроизвести ключевые особенности материала, наблюдаемые на ПЭМизображениях. Адсорбционная энергия рассчитывалась как разность между суммарной энергией системы «поверхность+молекула» энергией И изолированных компонентов, а перенос заряда анализировался методом DDEC6, обеспечивающим точное распределение электронной плотности. Расчеты демонстрируют, что электронные состояния n'O2p_x карбонильных групп, обнаруженные в спектрах валентной зоны при 5.3 эВ (рисунок 4 (с)), молекул-аналитов. выступают связывания Для основными центрами метанола и этанола энергии адсорбции достигают значений -280...-390 мэВ, 40-50% что на превышает аналогичные показатели ДЛЯ нефункционализированного графена[6]. Это усиление взаимодействия объясняется образованием водородных связей между гидроксильной группой спиртов и карбонильным кислородом, что подтверждается переносом заряда величиной -0.04...-0.075 |е| на молекулу.

проявляется дифференцированном Селективность материала В взаимодействии с различными аналитами. Например, аммиак демонстрирует электронодонорное поведение с переносом +0.04 |е|, что предсказывает противоположный знак сенсорного отклика. Ацетон, несмотря на схожесть функциональных групп, адсорбируется слабее (-250 мэВ) из-за стерических затруднений, связанных с размером молекулы. Интересно, что вода проявляет двунаправленный перенос заряда в зависимости от ориентации молекулы, что согласуется с ее сложным влиянием на сенсорные характеристики условиях влажности. Важным аспектом является корреляция расчетных данных с экспериментальными наблюдениями. Повышенная работа выхода, 4.7-4.9 эВ, (Рисунок 4 (b)), рассчитанная для Спу, отражает усиление электроноакцепторных свойств системы благодаря карбонильным группам. Наличие запрещенной зоны шириной 0.05-0.1 эВ, предсказанное в ТФП-моделировании, полностью соответствует данным валентной зоны и объясняет высокую чувствительность материала к малым изменениям электронной структуры при адсорбции. Наличие двух значений работы выхода по результатам анализа спектров отсечки вторичных электронов, отмеченная в экспериментах, находит отражение в расчетах, где сохранившиеся фрагменты π-сопряженной сети соседствуют модифицированными областями, обогащенными карбонилами. представляет сводку расчетных данных, демонстрирующих связь заряда молекулы с процессом адсорбции.

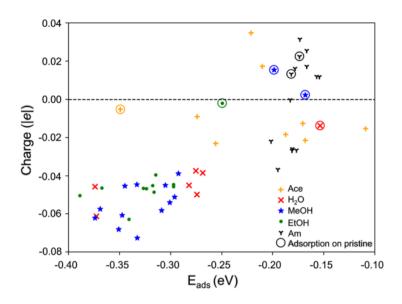


Рисунок 5 — Результаты моделирования методом ТФП, демонстрирующие зависимость заряда молекулы-аналита в адсорбированном состоянии от энергии адсорбции. Обведенные маркеры соответствуют адсорбции на чистой (не функционализированной) поверхности графена

Особый интерес представляют расчеты для гидратированных систем, показывающие, что молекулы воды не только конкурируют со спиртами за центры адсорбции, но и формируют тройные комплексы «карбонил-вода-Эти комплексы ингибируют перенос заряда, снижение чувствительности сенсора при высокой влажности. При этом размерный эффект играет критическую роль: молекулы метанола (0.36 нм) проникают в межслоевые пространства (0.41 нм), усиливая объемный вклад в сенсорный (0.44)адсорбируется отклик, тогда как этанол HM) преимущественно на поверхности.

Полученные результаты позволяют сформулировать универсальный механизм сенсорного отклика, включающий три стадии: специфическую адсорбцию через взаимодействие с $n'O2p_x$ -орбиталями, локализованный перенос заряда, модулирующий проводимость π -доменов, и дополнительное влияние нанопор на кинетику диффузии. Эти данные создают основу для рационального конструирования газовых сенсоров нового поколения, где

уникальные электронные свойства С-пу графена могут быть точно настроены для решения специализированных задач детектирования.

4. Формирование мультисенсорных газоаналитических чипов на основе C-ny графена

В качестве основы для чипов использовались мультиэлектродные подложки размером 9×10 мм² на основе крмения с изолирующим слоем SiO₂ толщиной 300 нм. На его поверхности Si/SiO₂ методом магнетронного напыления и фотолитографии наносилось 39 ко-планарных платиновых электродов. Каждый электрод имел ширину 50 мкм с межэлектродным 50 обеспечивало зазором MKM, что равномерное распределение газочувствительного Толщина электрического поля вдоль слоя. измерительных электродов – 80 нм.

Нанесение C-ny графена мультиэлектродную на подложку осуществлялось методом аэрозольного напыления, обеспечивающим точный контроль морфологии и толщины слоя. Водную суспензию материала (0.05) мас.%) предварительно модифицировали добавлением N-метил-2-1:13.3 улучшения пирролидона В соотношении ДЛЯ адгезии предотвращения агрегации частиц. Процесс напыления проводили при температуре подложки 150°C, используя сжатый воздух в качестве носителя (давление 3 атм, скорость потока 0.8 л/мин). Теневая маска с прямоугольной апертурой 0.5×5 мм позволяла формировать 10 зон с градиентной толщиной от 3-7 нм до 117-153 нм за счет ступенчатого увеличения объема распыляемой суспензии (0.5-5 мл с шагом 0.5 мл). Изготовленный чип с газочувствительным слоем изображен на рисунке ба.

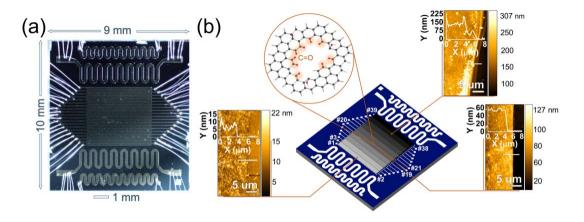


Рисунок 6 — Изображение мультиэлектродной подложки и нанесенного газоаналитического слоя С-пу. (а) Оптическое изображение и (b) схематическая модель чипа с постепенно изменяющейся толщиной слоя С-пу. Вставки АFM-изображения и профили высоты слоя графена С-пу различной толщины в трех различных областях чипа

Несмотря на отсутствие заметных признаков пленки С-пу графена на оптическом изображении из-за ее малой толщины, она четко различима на АСМ-изображениях, полученных на поверхности мультиэлектродного чипа после нанесения С-пу графена. На рисунке 6b показаны изображения атомно-силовой микроскопии (АСМ) и соответствующие графеновой профили высоты, полученные на краю пленки охватывающей копланарные электроды в начаной зоне чипа (сенсорные элементы #1-#3), в середине (сенсорные элементы #19-#21) и в конце (сенсорные элементы #37-#38). В этих пространственных наблюдается непрерывная пленка С-пу графена толщиной 4-7 нм, 53-60 нм и 117-153 нм.

Проанализировав толщину пленки с помощью АСМ еще в 10 точках по всей графеновой пленке С-пу графена, в общей сложности был формализован монотонный рост ее толщины примерно от 3 нм до 125 нм. Эти значения соответствуют примерно. 7-8 слоев и до 300 слоев С-пу графена соответственно, учитывая, что межслоевое расстояние С-пу графена составляет около 0,41 нм

Кроме того, учитывая пористую и гофрированную структуру, было предположено, что нанесенные слои графена С-пу графена демонстрируют пористую структуру пленки. Этот факт был подтвержден выполненными измерениями удельной площади поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ) для толстых пленок графена С-пу и чистого гGО. Полученные значения для С-пу графена составили 155-180 м²·г⁻¹, что в три раза выше, чем у гGО, для которого рассчитаная удельная площадь поверхности составила 42-63 м²·г⁻¹. Как следствие, для графена С-пу предполагается более высокая проницаемость для молекул газа и ЛОС по сравнению с чистым гGО, что выгодно для усиления хемирезистивного отклика.

5. Исследование газочувствительных характеристик С-пу графена

Анализ газочувствительных свойств С-пу графена проводилась в проточной системе с компьютерным управлением параметрами газовой среды. Испытательная камера из нержавеющей стали объемом 2 см³, оснащенная термостабилизированным держателем чипа, обеспечивала изотермические условия (25±3°С) на протяжении всего эксперимента. Анализируемые газы (метанол, этанол, ацетон, аммиак, СО₂) генерировались методом барботажа через жидкие реагенты, после чего дозирующие массрасходомеры смешивали их с сухим или увлажненным воздухом (25% относительной влажности) в диапазоне концентраций 50–10,000 ррт. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 7.



Рисунок 7 — Принципиальная схема установки для измерения газочувствительных характеристик мультисенсорных чипов на основе C-ny графена

Измерения проводились при постоянном напряжении B 16-разрядного АЦП, обеспечивающего использованием частоту дискретизации 1 Гц и разрешение по сопротивлению 0.1%. Каждый цикл тестирования включал 60-минутную экспозицию аналита и 120-минутную регенерацию очищенным воздухом (400 см³/мин), что исключало гистерезис при повторных измерениях. Хеморезистивный отклик рассчитывался как относительное изменение сопротивления:

$$S = \frac{R - R_{air}}{R_{air}},$$

где R_{air} — фоновое сопротивление; R — сопротивление при воздействии аналита.

Как было отмечено ранее, чипы подвергались воздействию аналитов в течение 1 ч с промежуточной продувкой сухим воздухом в течение 2 ч для проверки достижения надлежащего насыщения в откликах датчика и сбора выборки для векторных сигналов массива. Отсутствие значительных потенциальных барьеров на границе между графеном С-пу и электродами Рt,

возможно, влияющих на измерения R(t), подтверждается почти линейным омическим поведением кривой I-V, полученной до измерений газочувствительных свойств в сухом воздухе (Рисунок 8).

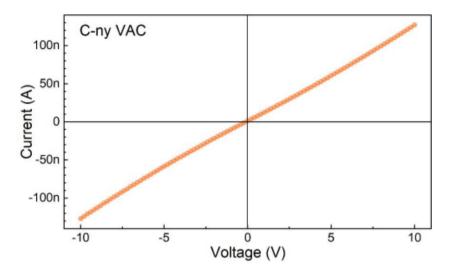


Рисунок 8 – I-V-кривая, измеренная в сухом (0 % RH) воздухе для образцового сенсорного элемента на основе C-ny графена

На рисунке 9а,b представлены типичные хеморезистивные отклики для сенсоров на основе C-ny графена и гGO с толщиной газочувствительного слоя \sim 50 нм при воздействии метанола и этанола в диапазоне концентраций 300–10 000 ррт в среде сухого воздуха при комнатной температуре. Анализ зависимости сопротивления от времени R(t) выявил выраженное увеличение сопротивления типового сенсора на основе C-ny графена относительно опорного сопротивления $R_0 \approx 85$ МОм под действием паров обоих спиртов. Изменения носили воспроизводимый и обратимый характер, коррелируя с изменением концентрации аналитов. Величины хеморезистивного отклика (S) для C-ny графена составили \sim 6% и \sim 7% при 500 ррт метанола и этанола соответственно, возрастая до 15% и 26% при 10 000 ррт. Установлно, что зависимости S(C) подчиняются степенному закону S \sim C $^{\alpha}$, что согласуется с изотермой Фрейндлиха (рисунок 9c). Показатели степени α оценены как 0,32 (метанол) и 0,38 (этанол), отражая различия в сорбционном взаимодействии.

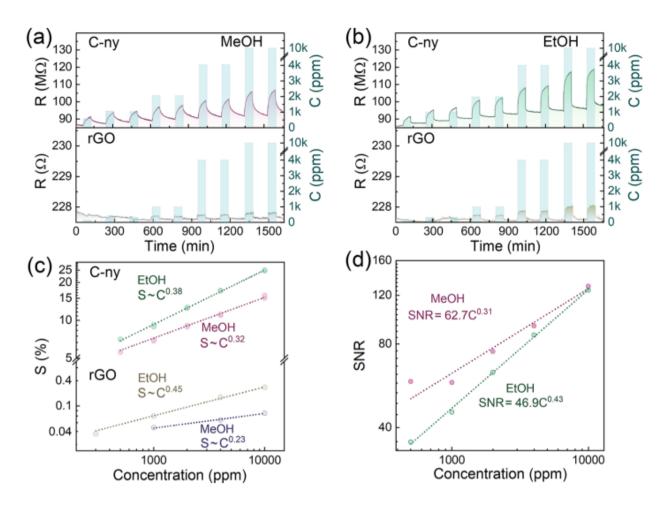


Рисунок 9 — Газочувствительные характеристики исследуемых многосенсорных матриц на кристалле на основе производных графена. (a, b) Зависимости R(t) для типового сенсорного элемента мультисенсорного газоаналитического чипа на основе C-ny графена (верхняя линия) и чистого rGO при воздействии (a) метанола и (b) этанола в сухом воздухе. (c) Хеморезистивный отклик и (d) SNR для типового сенсорного элемента мультисенсорного газоаналитического чипа на основе C-ny графена и rGO в зависимости от концентрации метанола и этанола

Напротив, rGO демонстрирует хеморезистивный отклик порядка 0.1—0.3% при 4000—10 000 ррт, что на два порядка ниже значений для С-пу графена. При этом ниже 1000 ррт сигнал не регистрируется. Указанные различия подтверждает ключевую роль карбонилирования в усилении газочувствительности к спиртам, что обусловлено следующими особенностями С-пу графена:

- 1. Наноперфорация и гофрирование пластин, формирующие пористую морфологию с увеличенной удельной поверхностью по сравнению с компактным rGO;
- 2. Высокая концентрация кетоновых групп, усиливающая сорбцию молекул за счет неподеленных электронных пар и модулирующая перенос заряда;
- 3. Нарушение π-сопряжения графеновой В сети, усиленное электроноакцепторным эффектом кетонов, повышает что электронной адсорбционным чувствительность системы К процессам.

Карбонилирование графена С-пу существенно повышает его газочувствительность не только к спиртам, но и к аммиаку (рисунок 10) и водяным парам (рисунок 11), подтверждая универсальность проведенной модификации графена. Кроме того, улучшенная диспергируемость С-пу в воде упрощает формирование тонких сенсорных слоев методом аэрозольного напыления, что расширяет его практическое применение.

Экстраполяция изотерм S(C) для C-пу графена позволяет оценить хемирезистивный отклик равным $0.5{\text -}1\%$ при 10 ррт метанола/этанола. Эти значения, хотя и близки к нижнему порогу применимости, соответствуют данным для графеновых сенсоров в литературе [10,11,12].

Однако важно отметить, что переход от анализа чистого отклика к использованию стандартно применяемого в электронике отношения сигнал/шум (SNR) за счет низкого электронного шума материала позволяет более корректно оценить чувствительность материала: SNR достигает 58% (метанол) и 35% (этанол) при 10 000 ppm (рисунок 9d). Зависимости SNR(C) подчиняются степенному закону SNR = $\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}^{\alpha}$ с параметрами:

- Метанол: A = 62.7, $\alpha = 0.31$;
- Этанол: A = 46.9, $\alpha = 0.43$.

Экстраполяция к SNR=3 дает пределы обнаружения (LOD) 0.05 ppm для метанола и 1.62 ppm для этанола. Для метанола это значение превышает

большинство известных аналогов [21-24], удовлетворяя требованиям практического использования.

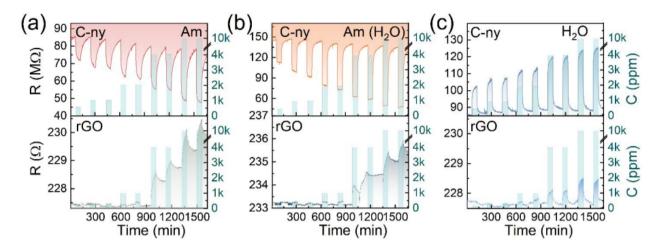


Рисунок 10 — Зависимости R(t) типового сенсорного элемента мультисенсорного газоаналитического чипа на основе C-ny графена (верхняя линия) и чистого rGO при воздействии паров аммиака в (a) сухом и (b) влажном воздухе, а также (c) парам воды

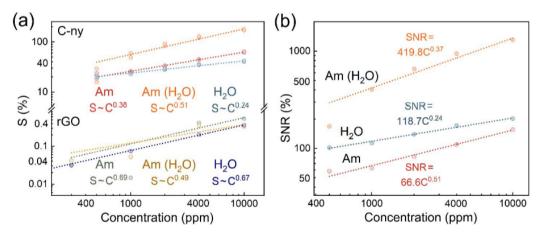


Рисунок 11 – (а) Хеморезистивный отклик S и (b) величина SNR типового сенсорного элемента мультисенсорного газоаналитического чипа на основе C-ny графена и чистого rGO, в зависимости от концентрации аммиака в сухом и влажном воздухе, а также паров воды

Различия в адсорбции газов и ЛОС на С-ny графене и чистого rGO дополнительно иллюстрируются характеристическими временами восстановления τ_{90} — интервалами, за которые сопротивление снижается на

90% от максимального значения. Для гGO т90 составляет ~5 мин для обоих спиртов, тогда как для С-пу оно возрастает до 8 мин (этанол) и 20 мин (метанол). Эти значения превышают большинство литературных данных для графеновых сенсоров [28-35], однако важно отметить, что опубликованные т₉₀ обычно соответствуют низким концентрациям аналитов (десятки ppm), в то время как в данном случае измерения проведены при 1000 ppm. Ожидается, что при меньших концентрациях т₉₀ для С-пу графена сократится, приближаясь к известным значениям. Увеличение т₉₀ для С-пу графена свидетельствует о более сильном взаимодействии спиртов с кетоновыми группами, чем с каркасом чистого графена. Разница во времени восстановления между метанолом и этанолом (20 и 8 мин соответственно) отражает различия в энергиях их адсорбции на кетонах, что подтверждается теоретическими расчетами.

Ключевым преимуществом сенсора на основе C-ny является его полное восстановление после воздействия 10 000 ppm спиртов без необходимости внешних воздействий (УФ-облучение, нагрев до 200–350 °C), часто требуемых в других исследованиях [13,24,11,12]. После девяти циклов измерения дрейф базового сопротивления R_0 не превышал 4% (метанол) и 9% (этанол).

Для оценки стабильности мультисенсорного чипа на основе графена С-пу в условиях многократных измерений без внешнего нагрева, устройство подвергли шести последовательным напускам водяного пара (2000 ррт). Водяной пар, известный своим значительным влиянием на хеморезистивные свойства графеновых материалов из-за их гигроскопичности [10,13,20], был выбран как репрезентативный аналит для проверки воспроизводимости. Как показано на рисунке 11а, чип демонстрирует стабильный хеморезистивный отклик с вариацией сигнала менее 0.5% между напусками. Полное восстановление сопротивления после каждого цикла достигается без дополнительных воздействий (нагрев, УФ), при этом совокупный дрейф базовой линии составил всего 3%. Это существенно ниже требований к

традиционным сенсорам на основе полимеров или оксидов металлов, где нагрев необходим как для активации, так и для регенерации слоя.

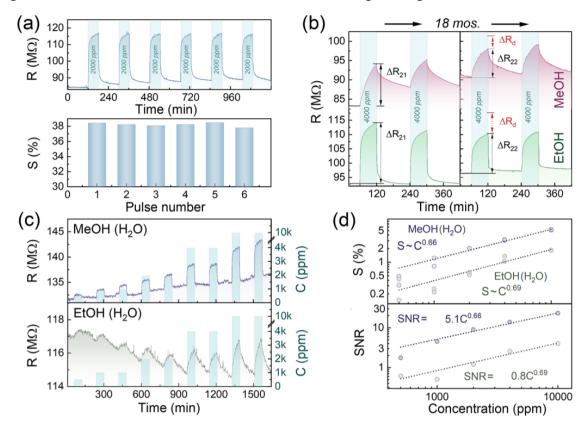


Рисунок 12 — Газочувствительные характеристики типового сенсорного элемента мультисенсорного газоаналитического чипа на основе С-пу графена. (а) Зависимость R(t) (верхняя линия) и соответствующие хемирезистивные отклики (нижняя линия) при воздействии шести последовательных напусков водяных паров с концентрацией 2000 ppm. (b) Зависимости R(t) при воздействии 4000 ppm метанола и этанола, полученные с интервалом в 18 месяцев. (c) Зависимости R(t) при воздействии метанола и этанола во влажном воздухе. (d) Хеморезистивный отклик и величина SNR в зависимости от концентраций метанола и этанола во влажном воздухе

Долгосрочная стабильность мультисенсорного чипа на основе графена Спу оценена путем сравнения его характеристик в детекции паров спиртов с 18-месячным интервалом. В течение этого периода чип хранился без защитной упаковки в условиях естественных температурных колебаний, солнечного излучения и загрязнения воздуха, а также прошел множество тестов, включая воздействие концентраций аналитов до 16 000 ppm.

Как показано на рисунке 12b, после 18 месяцев опорное сопротивление R₀ увеличилось лишь на 8%, а хеморезистивный отклик при воздействии 4000 ррт метанола и этанола снизился на 30% и 28% соответственно. Несмотря на это, чип сохранил высокую чувствительность к спиртам и работоспособность без необходимости регенерации чувствительного Данные слоя. устойчивость подтверждают надежность мультисенсорного И газоаналитического чипа на основе С-пу графена в условиях длительной эксплуатации.

Для оценки применимости мультисенсорного чипа на основе графена Спу в условиях влажного воздуха (например, при анализе водных растворов в парфюмерной промышленности) пищевой или был измерен хемирезистивный отклик на метанол и этанол. Как видно из рисунка 12с, во влажной среде наблюдается снижение отклика при воздействии 500 ррт метанола до 0.5% и этанола до 0.2%, а отношение сигнал/шум (SNR) падает до 2 и 0.7 соответственно (рисунок 12d). Пределы обнаружения (LOD) в этих условиях составляют 330 ррт (метанол) и 3000 ррт (этанол). Несмотря на значительное ухудшение по сравнению с сухим воздухом, данные значения близки к нормативам OSHA (200 ppm для метанола, 1000 ppm для этанола) [24], что позволяет использовать чип для мониторинга качества продукции без встроенного осушения.

Интересный контраст наблюдается в поведении аммиака (NH₃) во влажной среде. В отличие от спиртов, присутствие влаги усиливает хеморезистивный отклик С-пу графена по отношению к парам NH₃ в три раза (Рисунок 11). Это связано с тем, что молекулы воды выступают как медиаторы, облегчая адсорбцию NH₃ на кетоновых группах графена. В сухом воздухе адсорбция NH₃ ограничена, НО при повышении влажности водородные связи между H_2O И NH_3 увеличивают стабильность адсорбционного комплекса, усиливая передачу заряда. Молекулы NH₃, являясь донорами электронов, взаимодействуют с электроноакцепторными кетоновыми группами С-пу, что приводит к локализации электронов вблизи

адсорбированных молекул и снижению общего сопротивления графенового слоя [24]. Во влажном воздухе ко-адсорбция H₂O и NH₃ формирует гидратированные кластеры, которые усиливают степень переноса заряда. Теоретические расчеты показывают, что гидратация снижает энергию активации адсорбции NH₃ на 15–20%, объясняя трёхкратный рост отклика.

Обратный отклик на NH₃ (снижение сопротивления) и его усиление во влажной среде позволяют чётко дифференцировать аммиак от спиртов и воды в мультисенсорных системах. Это особенно важно для приложений, где аналиты присутствуют в смесях, например, при мониторинге промышленных выбросов или диагностике легочных заболеваний [25,18]. Способность чипов на основе C-ny графена детектировать NH₃ без интерференции со стороны влаги (в отличие от традиционных сенсоров) подчёркивает универсальность подхода карбонилирования, обеспечивая надежность в условиях реальной эксплуатации.

Для оценки селективности определения метанола и этанола были исследованы хеморезистивные отклики С-пу на различные аналиты при концентрации 4000 ppm в сухом воздухе (рисунок 13а). Наибольший отклик наблюдался для аммиака и водяного пара, однако отсутствие значительной разницы в величине сигналов при воздействии этих ЛОС ограничивает селективность их определения при использовании отдельного сенсорного элемента. Такое поведение характерно для большинства графеновых и других двумерных газовых сенсоров [19,20,25,21]. В то же время, повышение селективности достигается при анализе векторных сигналов от всего мультисенсорного массива.

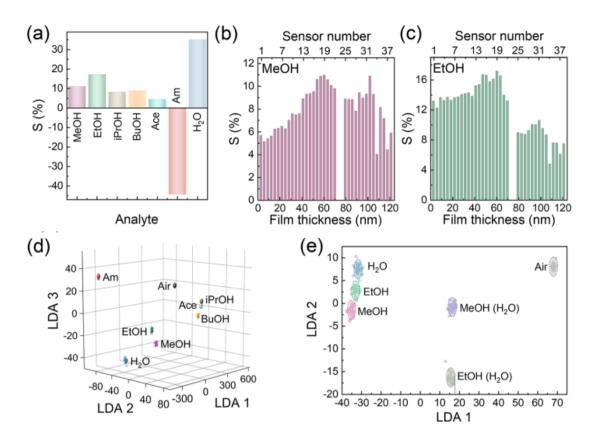


Рисунок 13 — Результаты распознавания тестовых аналитов при их концентрации равной 4000 ррт. (а) Медианный хемирезистивный отклик мультисенсорного газоаналитического чипа на основе С-пу графена при воздействии спиртов, аммиака, ацетона в сухом воздухе и пары воды. (b, c) Изменение хемирезистивного отклика сенсорных элементов мультисенсорного газоаналитического чипа на основе С-пу графена при воздействии (b) метанола и (c) этанола в сухом воздухе. Данные в диапазоне 60–80 нм были исключены из-за их нестабильности данных, выявленной при многократных измерениях чипа. (d) 3-D проекция 7мерного результата ЛДА распознавания для всего набора аналитов в сухом воздухе; (e) 2D проекция 7мерного результата ЛДА распознавания метанола и этанола как в сухом, так и во влажном воздухе; точки представляют собой экспериментальные векторные данные сигнала, классифицированные с помощью LDA, сферы классификации построены по гауссовому распределению данных внутри классов с уровнем достоверности 0,7 для определения областей пространства, связанных с аналитами.

Исследование зависимости от толщины пленки выявило принципиальные различия в поведении метанола и этанола. Для метанола наблюдается

прогрессивный рост хеморезистивного отклика при увеличении толщины графенового слоя до 50-75 нм (сенсорные элементы №1-№21), с последующим снижением сигнала при дальнейшем утолщении пленки (Рисунок 13b). Эта зависимость коррелирует с изменением проводимости пленки, которая стабилизируется при толщинах свыше 70 нм. В случае этанола зависимость от толщины выражена значительно слабее (Рисунок 13c), что особенно заметно при измерениях во влажном воздухе (Рисунок 14).

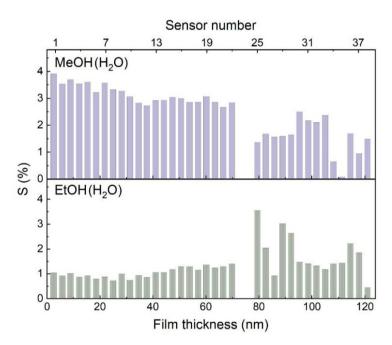


Рисунок 14 — Изменение хемирезистивного отклика сенсорных элементов мультисенсорного газоаналитического чипа на основе С-пу графена при воздействии метанола и этанола во влажном воздухе. Данные в диапазоне 60-80 нм были исключены из-за нестабильности результатов, выявленной при многократных измерениях чипа

Объяснение этих различий связано с особенностями диффузии молекул в пористой структуре графена С-пу. Молекулы метанола диаметром 0.36 нм [22] легко проникают через нанопоры (0.40-0.45 нм) и межслоевые промежутки, взаимодействуя со всем объемом пленки. В отличие от этого, более крупные молекулы этанола (0.44 нм [23]) преимущественно

адсорбируются на внешних слоях, блокируя доступ к внутренним областям. Этот механизм объясняет как слабую зависимость отклика от толщины для этанола, так и наблюдаемое снижение сигнала при больших толщинах для метанола, когда внутренние слои начинают действовать как шунт. Кинетические особенности также отражают различия в механизмах взаимодействия. Более длительное время отклика для метанола связано с постепенной диффузией молекул через пористую структуру, тогда как для этанола наблюдается быстрое насыщение сигнала из-за мгновенного заполнения доступных адсорбционных центров на поверхности. Эти фундаментальные различия в поведении двух спиртов предоставляют дополнительные возможности для их селективного определения при использовании мультисенсорных массивов.

Различия в мультисенсорном отклике на метанол и этанол подчеркивают практические преимущества графена С-пу с градиентом толщины для сепарации спиртов. Анализ векторных сигналов, генерируемых сенсорным массивом, проводится с использованием линейного дискриминантного анализа (LDA), что позволяет максимизировать межклассовую вариацию при минимизации внутриклассовых флуктуаций [24,25,26,27]. На рисунке 13d представлены первые три компонента LDA для аналитов в сухом воздухе, где данные группируются в четко разделенные кластеры с радиусами, 0.7. соответствующими уровню достоверности Среднее расстояние Махалонобиса между центрами кластеров превышает 10 усл. ед., а для метанола и этанола составляет 14.6 усл. ед., что подтверждает высокую кросс-селективность системы. При обработке данных для влажного воздуха (рисунок 13e) расстояние LDA между кластерами метанола и этанола увеличивается до 23 усл. ед., а их проекции не перекрываются с фоновыми сигналами. Даже в 2D-представлении разделение сохраняется (7.8 усл. ед.), демонстрируя устойчивость метода к изменению условий.

Заключение

Проведенное исследование продемонстрировало значительный прогресс в разработке газоаналитических сенсоров нового поколения на основе карбонилированного графена. Основные результаты и выводы работы можно сформулировать следующим образом:

Синтез и характеристика материала:

- Разработан эффективный метод жидкофазной модификации оксида графена, позволяющий получать С-пу графена с контролируемым содержанием карбонильных групп (до 12.5 ат.%) и нанопористой структурой (диаметр пор 2–5 нм).
- Установлено, что нанопористая морфология и гофрирование слоев увеличивают удельную поверхность материала, а карбонильные группы обеспечивают специфические центры адсорбции, усиливая взаимодействие с молекулами газов.

Электрофизические и хеморезистивные свойства:

- Карбонилирование графена приводит к формированию локализованных электронных состояний и появлению запрещенной зоны (0.05–0.1 эВ), что повышает чувствительность материала к переносу заряда при адсорбции.
- Показана рекордная чувствительность C-ny графена к метанолу (LOD 0.05 ppm) и этанолу (LOD 1.62 ppm) в сухом воздухе, что превышает характеристики большинства аналогов.
- Материал демонстрирует высокую стабильность: после 18 месяцев хранения дрейф базового сопротивления не превышает 8%, а хеморезистивный отклик снижается лишь на 28–30%.

Разработка мультисенсорного чипа:

• Создан мультисенсорный массив с градиентной толщиной пленки С-пу графена, обеспечивающий селективное распознавание газов за счет анализа векторных сигналов (метод LDA).

• Установлено, что различия в диффузии метанола и этанола в пористой структуре С-пу графена позволяют эффективно разделять их сигналы, особенно во влажных условиях.

Теоретическое обоснование:

- Моделирование методом ТФП подтвердило ключевую роль карбонильных групп в электронно-акцепторном взаимодействии с молекулами газов.
- Объяснены механизмы усиления селективности при ко-адсорбции воды и аммиака, а также влияние нанопор на кинетику адсорбции.

Практическая значимость:

Результаты работы открывают перспективы создания ДЛЯ энергоэффективных газовых сенсоров, способных работать при комнатной без необходимости температуре внешнего нагрева. Разработанный мультисенсорный чип может быть применен в экологическом мониторинге, промышленной безопасности, медицинской пищевой диагностике промышленности.

Список литературы

- 1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. 2004. Vol. 306 (5696). P. 666–669.
- 2. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // Solid State Communications. 2008. Vol. 146 (9–10). P. 351–355.
- 3. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // Chemical Society Reviews. 2010. Vol. 39 (1). P. 228–240.
- 4. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nature Materials. 2007. Vol. 6 (3). P. 183–191.
- 5. Choi J.S., Lee H., An S.J. Synthesis of a graphene oxide/sodium silicate nanocomposite using sodium silicate solution // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 38742–38747.
- 6. Manz T.A., Limas N.G. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology // RSC Advances. 2016. Vol. 6. P. 47771–47801.
- 7. Liu X., Wang C., Zhang W. Functionalized graphene as a sensing platform for alcohols: DFT study of adsorption mechanisms // Applied Surface Science. 2018. Vol. 462. P. 872–879.
- 8. Трофимов А.А. Квантово-химическое моделирование адсорбции молекул на углеродных наноматериалах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2020. 210 с.
- 9. Chen L., Li Y. Electronic structure modulation of graphene by carbonyl groups for enhanced gas sensing // Carbon. 2019. Vol. 155. P. 640–648.
- 10. Sysoev V. V., Kiselev I., Trouillet V., Bruns M. Enhancing the gas selectivity of single-crystal SnO₂:Pt thin-film chemiresistor microarray by SiO₂ membrane coating // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. Vol. 185. P. 59–69.
- 11. Peng R., Chen J., Nie X., Liu Y., Song D., Su Q., Lu G. Reduced Graphene Oxide Decorated Pt Activated SnO₂ Nanoparticles for Enhancing Methanol Sensing Performance // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 762. P. 8–15.
- 12. Zhu X., Zhang J., Xie Q., Hou Z.-L. High-Sensitivity and Ultrafast-Response Ethanol Sensors Based on Graphene Oxide // ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. Vol. 12. P. 38708–38713.
- 13. Pienutsa N., Roongruangsree P., Seedokbuab V., Khaenamkaew J., Phanichphant S. SnO₂-Graphene Composite Gas Sensor for a Room Temperature Detection of Ethanol // Nanotechnology. 2021. Vol. 32. No. 11. Article ID 115502.
- 14. Güntner A. T., Abegg S., Königstein K., Gerber P. A., Pratsinis S. E. Breath Sensors for Health Monitoring // ACS Sensors. 2019. Vol. 4. P. 268–280.
- 15. Shirsat S. M., Bodkhe G. A., Sonawane M. M., Pande S. A., Bhanvase B. A., Sonawane S. H. Multivariate Analysis of a Cobalt Octaethyl Porphyrin-

- Functionalized SWNT Microsensor Device for Selective and Simultaneous Detection of Multiple Analytes // Journal of Electronic Materials. 2021. Vol. 50. P. 5780–5787. –7.
- 16. Perera V. V., Fernando N. L., Nissanka B. N., Jayasundara D. R. In Situ Real Time Monitoring of Hygroscopic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide // Adsorption. 2019. Vol. 25. P. 1543–1552.
- 17. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2005. Vol. 102. No. 30. P. 10451–10453.
- 18. Li D., Müller M. B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // Nature Nanotechnology. 2008. Vol. 3. P. 101–105.
- 19. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide // Chemical Society Reviews. 2010. Vol. 39. P. 228–240.
- 20. Yavari F., Koratkar N. Graphene-based chemical sensors // Journal of Physical Chemistry Letters. 2012. Vol. 3. P. 1746–1753.
- 21. Basabe-Desmonts L., Reinhoudt D. N., Crego-Calama M. Design of fluorescent materials for chemical sensing // Chemical Society Reviews. 2007. Vol. 36. P. 993–1017.
- 22. Das A., Sood A. K., Govindaraj A., Rao C. N. R. Raman spectroscopy of covalently functionalized graphene // Solid State Communications. 2008. Vol. 149. P. 1041–1045.
- 23. Gupta B., Gupta D., Tomar M., Sreenivas K. Comparative study of surface modified ZnO thin film conductometric sensors for alcohol vapors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. Vol. 145. P. 51–57.
- 24. Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // Nature Materials. 2007. Vol. 6. P. 652–655.
- 25. Sysoev V. V., Kiselev I., Emelianov A. V., Bruns M., Röckelein R., Ivanov P. S. Noise spectroscopy for selective gas sensing with single SnO₂: Pt thin-film chemiresistor // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. Vol. 154. P. 265–272.
- 26. Ko G., Kim H. Y., Ahn J., Park Y. M., Lee K. Y., Kim J. Room temperature CO gas sensing based on a reduced graphene oxide and tin oxide hybrid composite // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. Vol. 150. P. 181–185.
- 27. Zhang T., Mubeen S., Myung N. V., Deshusses M. A. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. Article ID 332001.
- 28. Liu, B.; Huang, Y.; Kam, K. WL.; Cheung, W-.F.; Zhao, N.; Zheng, B. // Functionalized Graphene-Based Chemiresistive Electronic Nose for Discrimination of Disease-Related Volatile Organic Compounds. Biosens. Bioelectron.: X 2019, 1, 100016.

- 29. Lipatov, A.; Varezhnikov, A.; Wilson, P.; Sysoev, V. V.; Kolmakov, A.; Sinitskii, A. // Highly Selective Gas Sensor Arrays Based on Thermally Reduced Graphene Oxide. Nanoscale 2013, 5, 5426.
- 30. Pienutsa, N.; Roongruangsree, P.; Seedokbuab, V.; Yannawibut, K.; Phatoomvijitwong, C.; Srinives, S. // Sno2-Graphene Composite Gas Sensor for a Room Temperature Detection of Ethanol. Nanotechnology 2021, 32, 115502.
- 31. Shirsat, S. M.; Bodkhe, G. A.; Sonawane, M. M.; Gawali, B. W.; Shirsat, M. D. // Multivariate Analysis of a Cobalt Octaethyl Porphyrin-Functionalized SWNT Microsensor Device for Selective and Simultaneous Detection of Multiple Analytes. J. of Electronic Materials 2021, 50, 5780 5787.
- 32. Peng, R.; Chen, J.; Nie, X.; Li, D.; Si, P.; Feng, J.; Zhang, L.; Ci, L. // Reduced Graphene Oxide Decorated Pt Activated SnO2 Nanoparticles for Enhancing Methanol Sensing Performance. J. Alloys Compd. 2018, 762, 8-15.
- 33. Zhu, X.; Zhang, J.; Xie, Q.; Hou, Z.-L. // High-Sensitivity and Ultrafast-Response Ethanol Sensors Based on Graphene Oxide. ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 38708–38713.
- 34. Dua, V.; Asurwade, S. P.; Ammu, S.; Agnihotra, S. R.; Jain, S.; Roberts, K. E.; Park, S.; Ruoff, R. S.; Manohar, S. K. // All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2154.
- 35. Shekhirev, M.; Lipatov, A.; Torres, A.; Vorobeva, N.; Harkleroad, A.; Lashkov, A.; Sysoev, V.; Sinitskii, A. // Highly Selective Gas Sensors Based on Graphene Nanoribbons Grown by Chemical Vapor Deposition. ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 7392-7402.