

**Резюме проекта, выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно- технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»**  
по этапу № 3

Номер Соглашения Электронного бюджета: 075-02-2018-919/1,  
Внутренний номер соглашения 14.613.21.0075

Тема: «Разработка высокочувствительных полупроводниковых газовых сенсоров с низким энергопотреблением для селективного детектирования летучих органических соединений (VOCs)»

Приоритетное направление: Индустрия наносистем (ИН)

Критическая технология: Нано-, био-, информационные, когнитивные технологии

Период выполнения: 22.11.2017 - 31.12.2019

Плановое финансирование проекта: 30.00 млн. руб.

Бюджетные средства 15.00 млн. руб.,

Внебюджетные средства 15.00 млн. руб.

Получатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"

Иностраный партнер: Университет Ханьянг

Ключевые слова: Нанокристаллические материалы, полупроводники, газовые сенсоры, селективность, чувствительность, энергопотребление, фотокатализатор, искусственные нейронные сети

### **1. Цель проекта**

- Разработка и апробация сенсорных материалов нового поколения на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов металлов и иммобилизованных на их поверхности фотокатализаторов для решения проблемы повышения чувствительности, селективности и снижения энергопотребления мультисенсорных систем для детектирования токсичных летучих органических веществ (volatile organic compounds, VOCs) в воздухе рабочей зоны и жилых помещениях;
- Разработка математических, нейросетевых подходов к анализу сенсорных данных, обеспечивающие более высокую чувствительность и селективность определения газов, при сохранении высокого быстродействия сенсорного анализа;
- Создание принципиально новой научно-технической продукции в области газовых сенсоров, в которой реализуется новый принцип детектирования газов в условиях подсветки маломощным источником УФ или видимого диапазона спектра.

### **2. Основные результаты проекта**

На 1 этапе выполнения проекта:

1. Проведен анализ современной научно- технической литературы по методам синтеза и функционализации нанокompозитов на основе полупроводниковых оксидов и фотокатализаторов и обоснованы направления исследований.
2. Проведены патентные исследования по методикам синтеза газочувствительных нанокompозитов на основе полупроводниковых оксидов, фотокатализаторов, и кластеров металлов Pt, группы Ag, Au по ГОСТ Р15.011-96.
3. Разработаны методики синтеза нанокompозитов на основе полупроводникового оксида (SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и фотокатализатора (ZnO, TiO<sub>2</sub>), методами химического осаждения из

раствора с последующей термической обработкой, электроспиннинга и распылительного пиролиза в пламени.

4. Разработана методика функционализации нанокompозитов кластерами металлов Pt группы, Ag, Au.

5. Осуществлен синтез нанокompозитов на основе полупроводниковых оксидов, обладающих фотокаталитическими свойствами ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), функционализированных кластерами металлов Pt группы, Ag, Au методами химического осаждения из раствора с последующей термической обработкой, электроспиннинга и распылительного пиролиза в пламени.

В ходе 2 этапа выполнения проекта для нанокompозитов на основе полупроводниковых оксидов, обладающих фотокаталитическими свойствами ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), функционализированных кластерами металлов Pt группы, синтезированных на 1 этапе:

1. Определен состав методом рентгенофлуоресцентного анализа;

2. Определено электронное состояние элементов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

3. Исследованы электрофизические свойства с привлечением измерений электропроводности на постоянном токе и спектроскопии импеданса, в темновых условиях и при облучении светом УФ и видимого диапазона спектра;

4. Определена работа выхода электрона в нанокompозитах методом зонда Кельвина;

5. Исследованы сенсорные свойства нанокompозитов при детектировании бензола, формальдегида, в диапазоне концентраций 0.5-10 ПДК рабочей зоны в газовых смесях, содержащих этанол, ацетон, CO, NO<sub>2</sub> в диапазоне концентраций 0.5-10 ПДК рабочей зоны при постоянной температуре и в динамическом температурном режиме, а также при облучении светом УФ и видимого диапазона спектра.

6. Исследована реакционная способность нанокompозитов во взаимодействии с летучими органическими соединениями в темновых условиях и при облучении светом УФ и видимого диапазона спектра.

7. Исследовано влияние влажности на сенсорные свойства нанокompозитов.

8. Проведена оптимизация свойств нанокompозитов.

При выполнении 3 (заключительного) этапа исследований:

1. Создан лабораторный образец мультисенсорной системы.

2. Проведена калибровка газовых сенсоров в зависимости от температуры и состава газовых смесей в темновых условиях и при облучении светом УФ и видимого диапазона спектра.

3. Разработан математический нейросетевой алгоритм обработки сенсорного сигнала.

4. Проведены лабораторные испытания лабораторного образца мультисенсорной системы.

5. Проведено обобщение результатов и разработаны рекомендации по использованию результатов НИР.

6. Проведены дополнительные патентные исследования по теме «Газовые сенсоры для детектирования формальдегида» по ГОСТ Р 15.011-96.

Результаты, полученные Иностранном партнером:

1. Разработаны методики синтеза нанокompозитов на основе полупроводниковых оксидов, обладающих фотокаталитическими свойствами, со структурой «ядро-оболочка» методами пар-жидкость-кристалл и атомнослоевого нанесения;

2. Разработаны методики модификации поверхности и функционализации нанокompозитов наночастицами металлов Pt группы методами облучения высокоэнергетическим ионным пучком и гамма-радиолиза;

3. С использованием перечисленных методик получены экспериментальные образцы нанокompозитов, которые были использованы на последующих этапах проекта.
4. Проведено исследование эффекта самонагрева нанокompозитов посредством измерения температуры при различных рабочих напряжениях с построением карт распределения температуры.
5. Разработана модель прогнозирования для выбора оптимальных катализаторов на основе кластеров благородных металлов на основании результатов расчетов методом функционала плотности с использованием первых принципов.
6. Проведены исследования сенсорных свойств нанокompозитов при детектировании летучих органических соединений в воздухе на уровне ПДК рабочей зоны в условиях самонагрева.
7. Проведены работы по оптимизации конфигурации микроэлектронного чипа для снижения энергопотребления газового сенсора, работающего в условиях самонагрева или динамического нагрева в темновых условиях и при облучении светом УФ и видимого диапазона спектра.

Проект подразумевает реализацию нового принципа детектирования летучих органических соединений в атмосфере посредством газовых сенсоров резистивного типа, работающих в условиях минимального термического нагрева, совмещенного с подсветкой маломощным источником УФ или видимого диапазона спектра. Решение этой задачи становится возможным при использовании в качестве сенсорных материалов нанокompозитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов и фотокатализаторов, обеспечивающих низкотемпературное фотокаталитическое разложение/окисление молекул целевых газов на поверхности полупроводникового оксида. В результате проведенных на 1 этапе работ получены новые ранее не изученные сенсорные материалы.

Полученные в ходе проекта нанокompозиты на основе полупроводниковых оксидов, обладающих фотокаталитическими свойствами ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), функционализированных кластерами металлов Pt группы, продемонстрировали исключительно высокую чувствительность при детектировании формальдегида в воздухе, что позволяет провести его обнаружение вплоть до 60 ppb ( $0.074 \text{ мг/м}^3$ ), что соответствует 0.1 ПДК рабочей зоны и пороговому значению в воздухе внутри помещений. По чувствительности к формальдегиду полученные материалы опережают мировой уровень. Использование подсветки УФ или видимого диапазона спектра позволило снизить оптимальную температуру детектирования на 100 С. Тестирование сенсорных свойств в динамическом режиме позволило получить набор первичных данных, пригодных для обучения нейросетевой системы и разработки алгоритма для анализа газовых смесей.

При проведении калибровочных исследований были выявлены наиболее чувствительные нанокompозиты, синтезированные как Исполнителем проекта, так и Иностранном партнером, которые были включены в сенсорный массив лабораторного образца мультисенсорной системы для проведения лабораторных испытаний. Чувствительные материалы, разработанные Иностранном партнером, были нанесены на оптимизированный микроэлектронный чип, также разработанный Иностранном партнером, обеспечивающий пониженное энергопотребление полупроводникового сенсора.

Созданный на заключительном этапе лабораторный образец мультисенсорной системы, включает сенсорный массив, состоящий из 4 различных полупроводниковых химических газовых сенсоров резистивного типа; сенсорную камеру с изолированными от внешнего освещения четырьмя гнездами для коммутации сенсоров, газовыми каналами для ввода и

вывода газов и светодиодом для внутренней подсветки сенсоров; блок управления питанием и сбора сенсорной информации для обеспечения питания нагревателей микронагревательных подложек элементов сенсорного массива, питания источника освещения, считывания данных с сенсорного массива, который обеспечивает непрерывное измерение сопротивления элементов сенсорного массива в диапазоне  $10^2 - 10^9$  Ом, требуемый температурный режим измерений в диапазоне 25 – 500°C, требуемый режим подсветки источником УФ или видимого диапазона спектра.

Проведенные лабораторные испытания показали, что разработанный алгоритм обеспечивает производительность при работе с большими объемами разнородных данных, высокую скорость работы, допустимые погрешности работы при детектировании летучих органических соединений – формальдегида и бензола – в сухом воздухе в концентрации 0.5 – 10 ПДК рабочей зоны. Установлено, что применение излучения видимого и ультрафиолетового диапазона спектра для активации сенсоров позволяет повысить точность определения газов при снижении энергопотребления.

Таким образом, взаимодополняющие компетенции российского и корейского партнеров и совместное выполнение работ обеспечили достижение основной цели проекта – создание сенсорных материалов, полупроводниковых сенсоров и мультисенсорной системы нового поколения с высокой чувствительностью и селективностью и пониженным энергопотреблением для детектирования токсичных летучих органических веществ (volatile organic compounds, VOCs) в воздухе рабочей зоны и жилых помещениях.

### **3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки**

На этапе № 3 подана заявка на патент РФ на изобретение «Газочувствительный слой для определения формальдегида в воздухе, сенсор с газочувствительным слоем и детектор для определения формальдегида» и заявка на патент РФ на полезную модель «Детектор для определения формальдегида в воздухе».

### **4. Назначение и область применения результатов проекта**

Настоящий проект направлен на реализацию нового принципа детектирования летучих органических соединений в атмосфере посредством газовых сенсоров резистивного типа, работающих в условиях минимального термического нагрева, совмещенного с подсветкой маломощным источником УФ или видимого диапазона спектра. Решение этой задачи становится возможным при использовании в качестве сенсорных материалов нанокompозитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов и фотокатализаторов, обеспечивающих низкотемпературное фотокаталитическое разложение/окисление молекул целевых газов на поверхности полупроводникового оксида. Создание новых материалов, обладающих газовой чувствительностью в условиях минимального термического нагрева, является ключевым направлением в разработке технологии газовых сенсоров и мультисенсорных систем. Это отвечает решению приоритетной научной задачи "Исследование, разработка и создание новых поколений систем, приборов, устройств и их компонентов на базе технологий нано- и микросистемной техники" (Перечень приоритетных научных задач, сформулированный Правительством России, опубликован 08.02.2014). Задача направлена на достижение принципиально нового функционального качества технических систем, в частности, за счет обеспечения радикального снижения энергопотребления.

Основным результатом является создание новых сенсорных материалов, полупроводниковых сенсоров и мультисенсорной системы нового поколения с высокой чувствительностью и селективностью и пониженным энергопотреблением для

детектирования токсичных летучих органических веществ бензола и формальдегида в воздухе рабочей зоны и жилых помещениях. Разработанная система может быть адаптирована для решения различных задач для мониторинга жизнедеятельности, окружающей среды, химико-технологических процессов. Результаты проекта будут непосредственно способствовать повышению надежности полупроводниковых сенсоров и мультисенсорных систем за счет значительного увеличения чувствительности, селективности и стабильности сенсорных элементов, и снижения отклика на помехи (например, переменную влажность) за счет применения динамического температурного режима измерений в сочетании с использованием светового облучения.

## **5. Эффекты от внедрения результатов проекта**

Разработка новых чувствительных материалов и подходов к детектированию сенсорного сигнала в рамках проекта является актуальной для мониторинга воздуха и обнаружения токсичных летучих органических соединений – бензола и формальдегида. Реализация проекта предоставляет дополнительные возможности для более широкого внедрения технологий экологического мониторинга в повседневной жизни. В этой области социально-экономический эффект проекта ожидается за счет повышения безопасности (в том числе жилых и производственных помещений) путем тщательного контроля токсичных компонентов воздуха и предотвращения их накопления в опасных концентрациях.

Сотрудничество российских и корейских исследовательских групп, дополняющих друг друга в области научной и технологической компетенции, позволило разработать новую высокотехнологичную наукоемкую продукцию с высокой добавленной стоимостью и ожидаемым значительным вкладом в экономику Кореи и России.

## **6. Формы и объемы коммерциализации результатов проекта**

На внутреннем рынке востребованными являются, в основном, газовые детекторы для обеспечения личной безопасности персонала производств, а также безопасности технологических процессов, связанных с горючими и взрывоопасными объектами. Доминирующими являются продукты иностранных компаний Draeger (Германия), MSA (США), Honeywell (США). Из отечественных производителей востребованными являются приборы серии АНКАТ производства ФГУП "СПО "Аналитприбор", однако ключевым их недостатком является меньшая надежность в эксплуатации, по сравнению зарубежными аналогами. Все эти приборы за редким исключением используют зарубежную сенсорную базу.

Разработанные в ходе выполнения проекта новые сенсорные материалы, полупроводниковые сенсоры, алгоритм обработки сенсорного сигнала обеспечивают повышение чувствительности, селективности и надежности мультисенсорных систем за счет значительного увеличения чувствительности, селективности и стабильности сенсорных элементов, и снижения отклика на помехи (например, переменную влажность) за счет применения динамического температурного режима измерений в сочетании с использованием светового облучения.

Возможные потребители ожидаемых результатов

Результаты работы могут быть внедрены при производстве газовых детекторов на российских предприятиях, выпускающих газоаналитическое оборудование: ООО «НТЦ Газоаналитические системы» (г. Москва), НПО «Аналитприбор» (г. Смоленск).

## **7. Наличие соисполнителей**

Участие российских соисполнителей в проведении работ по проекту не предусмотрено. В качестве Иностранного партнера проекта выступает Университет Ханьянг, г. Сеул, Республика Корея.