

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки  
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки  
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»  
УДК 544.653.23

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ (підпис) \_\_\_\_\_ (ініціали, прізвище)

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

## **Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності 6.050801 мікро- та наноелектроніка  
(код і назва)

на тему: Датчик пероксиду водню на основі графену, легованого срібними нанодротоми

Виконав: студент б курсу, групи ДП-62м  
(шифр групи)

\_\_\_\_\_ Цимбаленко Олександр Миколайович \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник: доц., к.т.н., Орлов А.Т.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультанти:

з інформаційних технологій ст. викладач, Діденко Ю.В.

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

з нормоконтролю

(назва розділу)

доц., к.т.н., Орлов А.Т.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2018 року

## РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 70 сторінках, вона містить 4 розділи, 15 ілюстрацій, 23 таблиць і 57 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження став датчик перекису водню на основі графену і срібних нанодротів. Предмет роботи – дослідження електрохімічних характеристик сенсора перекису водню.

Метою даної роботи є створення сенсора перекису водню на основі графену і срібних нанодротів.

В першому розділі подано огляд літератури, в якому розглядається теоретичні основи роботи сенсора а також види сенсорів перекису водню на основі графену а також різних наночастинок.

В другому розділі роботи детально описується технологічний процес створення сенсора перекису водню на основі графену і срібних нанодротів.

В третьому розділі описуються характеристики виготовленого сенсора а також пропонується пояснення механізму його роботи.

В четвертому розділі було представлено розробку стартап проекту.

СЕНСОР, ПЕРЕКИС ВОДНЮ, ГРАФЕН, СРІБНІ НАНОДРОТИ,  
ХЕМОРЕЗИСТИВНИЙ СЕНСОР, ГАЗОАНАЛІЗАТОР

## ABSTRACT

The work is described on 70 pages, contains 4 sections, 15 illustrations, 23 tables and 57 sources in the list of references.

The object of the study was a hydrogen peroxide sensor based on graphene and silver nanowires. Subject of work - study of electrochemical characteristics of hydrogen peroxide sensor.

The purpose of this work is to create a hydrogen peroxide sensor based on graphene and silver nanowires.

The first section provides a review of the literature, which examines the theoretical basis of the sensor operation as well as the types of hydrogen peroxide sensors based on graphene as well as various nanoparticles.

The second section describes in detail the technological process of creating a hydrogen peroxide sensor based on graphene and silver nanowires.

The third section describes the characteristics of the manufactured sensor and also provides an explanation of the mechanism of its operation.

In the fourth section was presented the development of the project startup.

SENSOR, HYDROGEN PEROXIDE, GRAPHENE, SILVER NANOWIRES, CHEMIREISTIVE SENSOR, GAS ANALYZER

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ<br>І ТЕРМІНІВ.....                  | 5  |
| ВСТУП.....  | 6  |
| 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....  | 8  |
| 1.1 Роль газових сенсорів у промисловості та сільському господарству.....                   | 8  |
| 1.2 Класифікація газових сенсорів. Хеморезистивні сенсори.....                              | 12 |
| 1.3 Вимоги до газових сенсорів.....   | 14 |
| 1.4 Сенсори на основі графену.....  | 15 |
| 1.5 Сенсори на основі оксидів металів.....  | 19 |
| 1.6 Сенсори перекисю водню.....   | 21 |
| 1.7 Висновки до розділу.....  | 23 |
| 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ ПРОЦЕСУ СТВОРЕННЯ СЕНСОРА.....  | 24 |
| 2.1 Процес виготовлення сенсора.....  | 24 |
| 2.2 Висновки до розділу.....  | 26 |
| 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВИГОТОВЛЕНОГО СЕНСОРА.....                                     | 27 |
| 3.1 Механізм детектування молекул $H_2O_2$ графеном, легованим срібними<br>нанодротами..... | 27 |
| 3.2 Вимірювання параметрів сенсора $H_2O_2$ .....   | 29 |
| 3.3 Висновки до розділу.....  | 44 |
| 4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ.....  | 46 |
| 4.1. Опис ідеї проекту.....   | 46 |
| 4.2. Технологічний аудит ідеї проекту.....  | 48 |
| 4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....                               | 48 |
| 4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту.....  | 55 |
| 4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....                                | 57 |
| 4.6 Висновки до розділу.....  | 61 |
| ВИСНОВКИ.....   | 62 |
| ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....   | 64 |

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ХОПФ – хімічне осадження з парової фази

НЧ – наночастинки

УФ – ультрафіолет

ЕГ – етиленгліколь

БВНТ – багатошарові вуглецеві нанотрубки

DFT – теорія функціональної щільності

Ag NWs – срібні нанодоти

SEM – скануюча електронна мікроскопія

ЕДС – енергетично-дисперсійна рентгенівська спектроскопія

РД – рентгенівська дифракція

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

MOS – структура метал-оксид-напівпровідник

FET – польовий транзистор

## ВСТУП

Перекис водню ( $H_2O_2$ ) є одним з найважливіших нині аналітів. По-перше,  $H_2O_2$  застосовується в різних галузях, таких як харчова, текстильна промисловість, відбілювання целюлози та паперу, фармацевтичні дослідження, клінічна лабораторія, медична діагностика, аналіз навколишнього середовища, антисептичні та дезинфікуючі засоби, засоби для чищення, процеси мінералів та біохімія [30-32]. По-друге,  $H_2O_2$  бере участь у біологічних і внутрішньоклітинних процесах і є побічним продуктом окислення [33]. По-третє,  $H_2O_2$  можна застосувати в багатьох реакціях органічного синтезу і використовувати як окислювач для паливних елементів на основі рідини [34, 35]. Тому надійне, точне, чутливе, швидке та недороге визначення пероксиду водню ( $H_2O_2$ ) є важливим та широко досліджується. При визначенні  $H_2O_2$  використовуються різні аналітичні методи, включаючи титрометрію, спектрофотометрію, хемілюмінесценцію, хроматографію, флуоресценцію та фосфоресценцію. Однак більшість із них виявляють свої технічні недоліки, такі як низька чутливість та селективність, трудомісткість, сприйнятливості до перешкод, складні або дорогі прилади [36]. На сьогоднішній день більшість сенсорів для визначення перекису водню базується на електрохімічних елементах, що призводить до високої ціни на пристрій. Нашою метою було створення ефективного, економічно ефективного, високочутливого та селективного датчика, який би працював в режимі реального часу, для моніторингу газу  $H_2O_2$ . Ми вибрали графен як напівпровідниковий субстрат, оскільки він може бути виготовлений за допомогою ХОПФ синтезу у великих кількостях з гарною повторюваністю результатів, і дуже стійкий у суворому середовищі і може ефективно працювати при кімнатній температурі.

Отримані недавно DFT розрахунки показали, що чистий графен не підходить для виявлення  $H_2O_2$ , але дефекти можуть дещо покращити чутливість [37]. Крім того, регулювання його електричних властивостей шляхом легування перехідними металами може різко підвищити чутливість до молекули  $H_2O_2$ . Зокрема, Ag і Cu забезпечують енергію зв'язку -3,94 eV та -4,01 eV відповідно до пероксиду водню [38]. Таким чином, нашою метою було створення ефективного датчика відповідно до цих теоретичних досліджень.

Протягом останнього десятиліття великий інтерес представляли неорганічні наноструктури [39-40]. Як правило, нанодропи мають пропорції (відношення довжини до ширини) 103 і більше. Вони також часто називаються одновимірними (1-D) матеріалами. Нанодропи мають багато цікавих властивостей, які не видно в об'ємних матеріалах або в 3-D системах [41]. Це відбувається тому, що електрони в нанодропах є квантовими, обмеженими в просторі, а заповнення енергетичних рівнів має інший характер та особливості [42-43].

В даній роботі використовувалися срібні нанодропи (Ag NWs). Срібні нанодропи ростуть із невеликих циліндричних або сферичних затравок. Нанодропи можуть бути легко зібрані з розчину для створення провідних плівок або іншого застосування. Електрична провідність срібла ( $63,1 \times 10^7$  См /м<sup>2</sup>) пояснюється її високою гнучкістю та рівнем теплопровідності [44]. Це явище інтерпретується низькими тепловими коливаннями решітки, що, як правило, вище для м'яких металів при кімнатній температурі.

Вищезгаданий графеновий сенсор показав високу чутливість ( $\leq 500$  ppb), швидку насиченість ( $> 200$  с) та невеликий час відновлення при УФ випромінюванні ( $\sim 10$  с) при кімнатній температурі. Ми дослідили композитні властивості графену легованого Ag NWs, використовуючи СЕМ, ЕДС, РД, РФС та рамановську спектроскопію.

## 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Роль газових сенсорів у промисловості та сільському господарству

Повітря, яке нас оточує, містить багато видів хімічних елементів, природних і штучних, деякі з яких є життєво важливими для людей, в той час як багато інших є шкідливі в тій чи іншій мірі [1]. Рисунок 1.1 ілюструє рівні шкідливості типових газових компонентів. В даний час промислові процеси включають в себе використання та виготовлення дуже шкідливих речовин, зокрема токсичних та горючих газів. Неодмінно виникають випадкові витоки газу, які створюють потенційну небезпеку для промислового підприємства, її працівників та людей, що мешкають неподалік. Інциденти, пов'язані з аваріями, вибухами та втратами життів на виробництвах, є постійним нагадуванням про цю проблему. Тому сенсори газу, які допомагають запобігти вищезгаданим проблемам, відіграють важливу роль у різних сучасних технологічних процесах, де необхідний контроль та аналіз газів [2]. Газоаналізатори широко використовуються в наступних галузях: хімічна та нафтохімічна промисловість; екологічні, наукові та інженерно-дослідницькі організації; медичні установи, включаючи лікарні; переробка продуктів харчування та напоїв; мікроелектроніка, включаючи виробництво напівпровідників та телекомунікацій; сільське господарство; виробничі галузі, судно- та авіабудування; і виробництво електроенергії та ін. (Табл. 1.1).



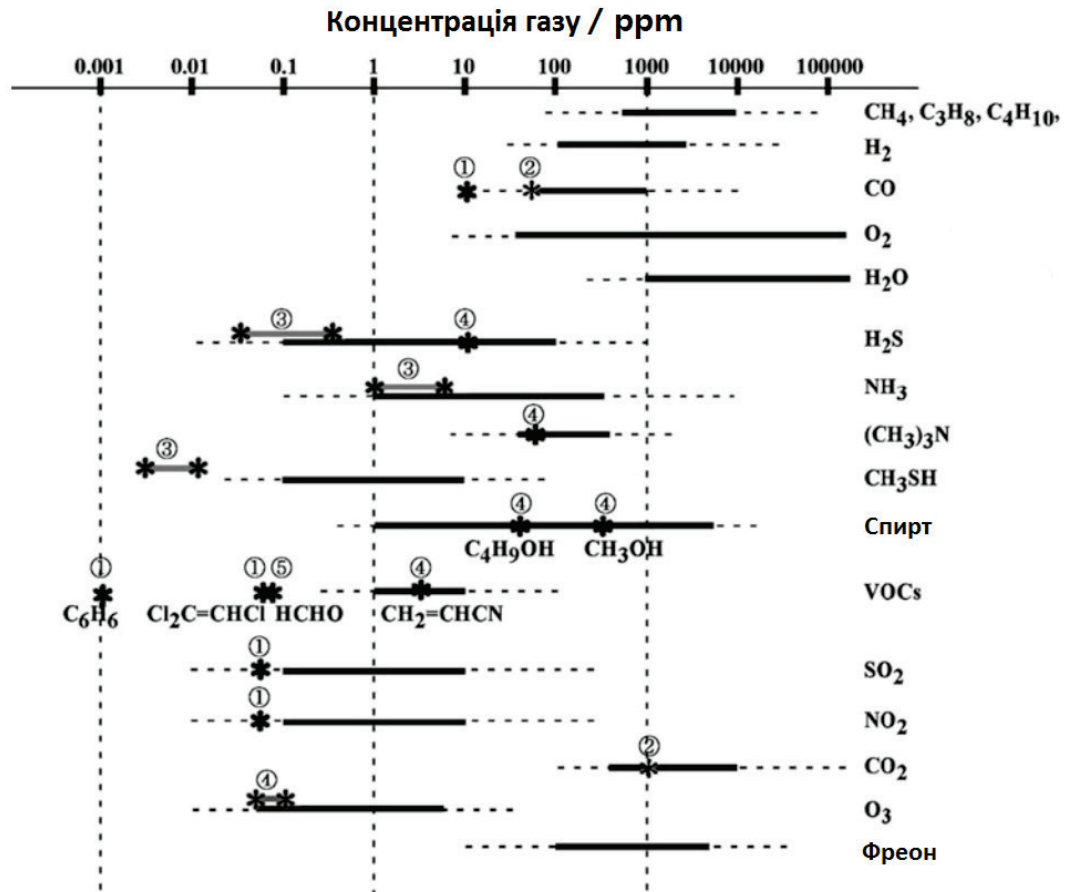


Рис 1.1 Концентрація різних типів газів. Значок "зірки" позначає стандарти газів, законодавчо закріплені в Японії за (1) екологічним стандартом, (2) розпорядженням про стандарти охорони здоров'я в офісі, (3) подразнюючим запахом, (4) Закон про оцінку робочого середовища та (5) Постановою Міністерства охорони здоров'я, праці та соціального забезпечення [1]

Сенсори газу можуть використовуватися у системах безперервного спостереження за токсичними газами та сигналізаціях для виявлення шкідливих газів як на вулиці, так і в приміщенні, у тому числі на робочому місці. Як добре відомо, навіть при дуже низьких концентраціях токсичні гази дуже небезпечні для здоров'я людини.

Газові сенсори здатні виявляти газові витіки та можуть взаємодіяти з системою управління, щоб процес автоматично вимикався. Газорозподільна система також може сповіщати операторів про області, де відбувається витік, і дає їм можливість вийти або направити допомогу в дану область. Таким чином, використання газових сенсорів може запобігти нещасним випадкам унаслідок витоків газу, тим самим рятуючи життя та обладнання. Детектори газу можуть використовуватися для виявлення горючих і легкозаймистих газів. Цей тип пристрою може розташовуватися в різних місцях, таких як нафтові бурові установки, газові контейнери та магістральні газопроводи; тому вони також можуть широко використовуватися.

Табл. 1.1 [3]

| Область застосування  | Функція   | Приклади досліджуваних газів   |
|-----------------------|---|--|
| Навколишнє середовище | Моніторинг токсичних газів, присутніх у атмосфері, через промислові викиди (метеостанції, моніторинг забруднення) | CO, CH <sub>4</sub> , вологість, CO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S |
| Безпека на роботі     | Контроль якості повітря в приміщенні; моніторинг токсичних газів у робочому середовищі, наприклад на фабриці, де  | Токсичні гази, горючі речовини, O <sub>2</sub>   |

|                            |  |   |
|----------------------------|--|---|
|                            | використовуються небезпечні хімікати   |   |
| Побутова безпека           | Виявлення отруйних газів або диму у домогосподарствах, що виникли внаслідок таких аварій, як пожежі або вибухи;    | CO, CH <sub>4</sub> , вологість, CO <sub>2</sub>  |
| Безпека в автомобілі       | Контроль вентиляції автомобіля; виявлення пари бензину; алкогольні дихальні випробування                           | CO, CH <sub>4</sub>   |
| Громадська безпека         | Контроль якості повітря в приміщенні, виявлення речовин, небезпечних для безпеки громадськості                     | Токсичні гази, легкозаймисті гази, вибухові речовини, O <sub>2</sub>  |
| Медична / клінічна безпека | Діагностика (аналіз дихання, виявлення захворювань); контроль за пацієнтами; аналіз наявності наркотичних речовин; | O <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> |

## 1.2 Класифікація газових сенсорів. Хеморезистивні сенсори

В даний час існує велика різноманітність пристроїв, які можуть бути застосовані для виявлення газу, що базуються на різних матеріалах і працюють на різних принципах.

Для класифікації газових датчиків можна використовувати різні підходи. Наприклад, з урахуванням механізмів передачі сигналу можна виділити шість загальних категорій датчиків: (1) оптичні сенсори, (2) електрохімічні сенсори, (3) електричні сенсори, (4) сенсори масової чутливості, (5) калориметричні сенсори, і (6) магнітні сенсори.

Електрохімічні сенсори, такі як амперометричні, потенціометричні та кондуктометричні, базуються на принципі виявленні електроактивних сполук, що беруть участь у процесах хімічного розпізнавання, і використовують передачу заряду з твердої або рідкої фази на електрод або навпаки [4]. Як правило, в електрохімічних датчиках три активні газові дифузійні електроди занурюються в загальний електроліт, часто концентрований водний розчин кислоти або солі, для ефективною провідності іонів між робочим та основним електродами. Залежно від конкретної системи, цільовий газ або окислюється або відновлюється на поверхні робочого електрода.

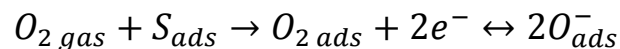
Електричні датчики, що працюють внаслідок поверхневої взаємодії із цільовим газом, охоплюють велику групу газових датчиків: полімери, метали, оксиди металу або напівпровідникові кондуктометричні датчики; ємнісні датчики; і функціональні сенсори на основі бар'єру Шоткі, MOS та FET сенсори.

Виявлення газу за допомогою оптичних методів є простим і може досягти більш високої чутливості, селективності та стійкості, ніж неоптичні методи, що мають значно довший час життя. Час відгуку відносно невеликий, що дозволяє здійснювати детектування газу в реальному часі. Продуктивність

таких сенсорів не погіршуватиметься під впливом середовища або застосування каталізатора, викликаного певними газами тощо. Оптичні методи виявлення газу в основному базуються на спектроскопії. Проте їх застосування в газових сенсорах серйозно обмежуються через мініатюризацію та відносно високу вартість. На даний момент існує тільки декілька комерційних сенсорів газу принцип роботи яких заснований на оптичних властивостях.

Кондуктометричні (резистивні або хеморезистивні) сенсори мають просту структуру, і їхній принцип дії ґрунтується на тому, що їх електропровідність може бути модульована наявністю або відсутністю деяких хімічних елементів, які контактують з пристроєм [5]. Основою роботи кондуктометричних датчиків є зміна опору під дією реакцій (адсорбція, хімічні реакції, дифузія, каталіз, розширення), що відбуваються на поверхні або в об'ємі чутливого шару.

Взагалі, напівпровідникові матеріали використовуються як датчики відновних газів, таких як  $H_2$ ,  $CO$ , вуглеводні та пари органічних розчинників. Вважається, що більшість цих датчиків діють за рахунок адсорбції кисню на поверхні, що призводить до високого опору (для напівпровідників  $n$  типу, таких як  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $In_2O_3$  та  $WO_3$ ), а коли відновлювач реагує з поверхнею речовини, опір знижується. У випадку напівпровідника  $n$ -типу, такого як  $SnO_2$ , реакція, що відбувається на поверхні, включає в себе дві основні реакції. У першій реакції атмосферний кисень хемосорбується на поверхні, використовуючи електрони:



де  $S_{ads}$  позначає місця для адсорбції.

Виявлення цільових газів хеморезистивними сенсорами газу отримало величезну увагу з огляду на велику кількість переваг перед іншими методами. Електрохімічні сенсори стають непопулярними, оскільки вони мають

короткий термін служби, що робить їх неприйнятними для деяких застосувань. Оптичні сенсори демонструють чудову чутливість, селективність, адекватний терміну служби та швидкий відгук; однак, вони мають високу вартість і великі розміри. Незважаючи на те, що хеморезистивні сенсори переважно малоселективні, невеликі витрати і простота виготовлення хеморезистивних сенсорів є основними факторами, що сприяють їх широкому використанню.

Принцип роботи хеморезистивного датчика заснований на властивостях чутливого матеріалу, напиленому або нанесеному на відповідну підложку, де і відбувається процес виявлення молекул. Процес розпізнавання аналіту відбувається або на поверхні чутливого елемента, або на основній частині матеріалу, що призводить до зміни концентрації носіїв заряду, яка може бути перетворена в електричний сигнал відповідним перетворювачем. Цей простий механізм роботи дозволив виготовити пристрої з різними конфігураціями робочих матеріалів.

Газові сенсори планарного типу складаються з чутливого товстого / тонкого шару, нанесеного хімічними або фізичними методами на керамічну підкладку з зустрічноштирьовими електродами. Чутливий шар можна також наносити на пластикову підставку, тим самим дозволяючи виготовляти гнучкі хеморезистивні сенсори газу [6].

### **1.3 Вимоги до газових сенсорів**

Основною метою будь-яких сенсорів газу є забезпечення надійної інформації в реальному часі про хімічний склад навколишнього середовища. Тому в ідеалі пристрій, призначений для зондування газу, повинен працювати безперервно і відновлюватися, не пошкоджуючи сам сенсор. Ідеальний газовий сенсор повинен бути дешевим та надійним, працюючи з ідеальною та

миттєвою селективністю на конкретний цільовий газ, який присутній у навколишньому середовищі. Пристрій повинний виробляти вимірюваний вихідний сигнал при будь-якій необхідній концентрації газу [7]. Простота виготовлення, швидкий відгук, досягнення мінімальної невизначеності вимірювань, низька температурна та вологочутливість, висока стійкість до забруднення, а також низький рівень шуму є обов'язковими вимогами сенсора газу, розробленого для ринку газових сенсорів. Багато науковців вважають, що ідеальний сенсор повинен бути портативним і вбудований у невеликий вибухозахищений корпус, що робить його придатним для використання в небезпечних місцях та в суворих умовах. Для портативних пристроїв ідеальний сенсор газу має бути невеликим та споживати небагато енергії. Крім того, для персоналу, який має керувати роботою та технічним обслуговуванням датчика, потрібно вимагати мінімальної спеціальної підготовки. Сенсори газу повинні забезпечувати повторюваність вимірювань аналітів протягом тривалого часу.

Ідеальний сенсор повинен функціонувати безперервно та надійно, не вимагаючи повторного калібрування, принаймні понад 30 днів. Такий газовий сенсор повинен мати можливість працювати в промисловому середовищі щонайменше 2 роки або довше, і повинен бути змінний або поновлюваний за прийнятною ціною. Сенсор газу також повинен бути легко контрольований за допомогою контролера або електронної системи. Необхідно також забезпечити необхідний рівень надійності, а також точності.

#### **1.4 Сенсори на основі графену**

В останні роки вдосконалення конструкцій сенсорів було покращено за рахунок використання різних наноматеріалів, таких як нанопроволоки, синтезовані з металів (наприклад, Ni, Cu, Au, Pt), оксидів металів (ZnO, SnO<sub>2</sub>

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та кремнію / індію / галію (Si, InP, GaN), квантових точок на основі CdSe, CdTe або CdSeTe, вуглецевих нанотрубок (CNT) та наночастинок металів (на основі Au, Cu, Pd, Co, Ag або Pt) через їх провідні властивості, високі співвідношення між площею поверхні та об'ємом та хорошу біосумісність, що сприяє поліпшенню аналітичних характеристик таких сенсорів [8-10]. Останнім часом і графен викликав науковий інтерес.

Графен - це двохвимірна структура атомів карбону, яка є основним структурним елементом графіту, карбонових нанотрубок та фулеренів. Графен привернув до себе величезну увагу з моменту його відкриття Геймом і Новосьоловим в 2004 році. Зв'язки карбону у структурі мають  $sp_2$  – гібридизацію, де  $\sigma$ -зв'язок С-С у площині є одним з найсильніших зв'язків у матеріалах, а позаплощинний  $\pi$ -зв'язок відповідає за електронну провідність графена, забезпечуючи слабку взаємодію між графенними шарами або між графеном і підкладкою [11]. Така електронна конфігурація є причиною великої поверхневої площі графену ( $2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), що вище, ніж у графіту ( $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) та в карбонових нанотрубках ( $1315 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), велику механічну міцність (у 200 разів більшу, ніж у сталі), високу електропровідність, яка в 60 разів перевищує провідність одношарових карбонових нанотрубок і на шість порядків вищу, ніж у міді, а також високу пружність та теплопровідність [12-14].

Іншим матеріалом, який належить до сімейства графенів, є оксид графену (ОГ) і відновлений ОГ (вОГ). ОГ є шаруватим матеріалом який містить функціональні групи кисню, епоксиду, карбоксилів, гідроксилів а також спирти, розташовані на краю та поверхні структури із співвідношенням вуглецю до кисню приблизно 3:1 [15]. Наявність функціональних груп кисню на графенній поверхні може посилити гетерогенну швидкість передачі електронів та заряду, а також зробити воду розчинною та біосумісною [16]. Після відновлення ОГ переходить у вОГ з деякими залишковими кисневими



та структурними дефектами, що забезпечує високу теплопровідність, порівняну з рівнем легованих провідних полімерів, приблизно в 36 разів вище, ніж Si, і приблизно в 100 разів вище, ніж GaAs [17].

Завдяки планарній формі та хімічній структурі, графен має ряд вигідних властивостей у порівнянні з іншими матеріалами для використання в сенсорах і біосенсорах. Наприклад, атомарна товщина графенового шару та його надзвичайно високий коефіцієнт поверхні до об'єму роблять такий матеріал незвичайно чутливим до зміни умов навколишнього середовища, що є важливою перевагою, оскільки всі атоми вуглецю взаємодіють безпосередньо з речовиною, тим самим сприяючи вищій чутливості, ніж у кремнієвих чи карбонових нанотрубках [18,19]. У порівнянні з карбоновими нанотрубками, графен має дві основні переваги щодо його застосування. Він не містить металевих домішок, які перешкоджають електрохімічним реакціям, а виробництво графена використовує дешевий та доступний графіт [19]. Крім того, графен може бути легко зв'язаний з біомолекулами за допомогою  $\pi$ - $\pi$  зв'язку та гідрофобних взаємодій, а низьке значення шуму матеріалу та біосумісність є перевагами графену як матеріалу для виготовлення сенсорів [16,18].

Вирощення графену здійснюється за допомогою ХОПФ методу, методу епітаксії на SiC, дуговим розрядом графітових стержнів в атмосфері He, хімічною модифікацією графіту та простим механічним відшаровуванням [20-21]. Механічний метод відшаровування є відносно дешевим, але виготовлений графен має низьку якість і обмежену площу. Отримання одношарового графену у великому масштабі цим методом є особливо складним і трудомістким. Графен, отриманий епітаксійним ростом, показав погану однорідність. Проте в даний час найпопулярнішим способом виготовлення графену є хімічна модифікація графіту, використовуючи метод Хаммерса, який передбачає окислення графіту у присутності сильних кислот

та окислювачів [22]. У цьому випадку окислений графіт розщеплюється за допомогою швидкого термічного розширення або ультразвукової дисперсії, а потім оксид графену відновлюється до графену. Цей спосіб створює ізольовані, водорозчинні шматки оксиду графена (ОГ) з багатьма киснево-дефектними ділянками [23]. Оксид графену який відновився в графен, також називають відновленим оксидом графену (ВОГ). Однак ВОГ має обмеження. Серйозним недоліком цього методу є те, що процес окислення викликає різні дефекти, які можуть погіршити електронні властивості графену.

Було встановлено, що графен який вирощений за допомогою ХОПФ методу є більш однорідним, тоді як ВОГ має багато дефектів кисневої групи. Графен вирощений ХОПФ методом також показує, на кілька порядків зменшення опору, порівняно з ВОГ [24].

Беручи до уваги унікальні властивості графена, передбачалося, що пристрої на основі нього повинні бути конкурентними кандидатами при розробці низькотемпературних сенсорів газу. Це припущення базувалося на наступних фактах. По-перше, електронні властивості графена сильно впливають на адсорбцію молекул [25], що є необхідною умовою для проектування будь-якого типу сенсора газу. Встановлено, що адсорбція молекул газу з навколишньої атмосфери супроводжується легуванням графенових шарів електронами або дірками залежно від природи адсорбованого газу. В результаті, спостерігаючи за змінами питомого опору, можна вимірювати концентрації певних газів, присутніх у навколишньому середовищі. По-друге, 2D-структура графена являє собою максимальне відношення площі до об'єму в матеріалі, що є необхідним для високої чутливості. Графен також має питому площу поверхні  $2630 \text{ м}^2 / \text{г}$ , що значно перевершує значення графіту ( $\sim 10 \text{ м}^2 / \text{г}$ ) і в два рази перевищує значення карбонових нанотрубок ( $1315 \text{ м}^2 / \text{г}$ ). По-третє, графен має гарну довготривалу стабільність параметрів [26] та гарну сумісність зі

стандартними мікроелектронними технологіями, такими як звичайні літографічні процеси [27]. Слід зазначити, що графен більш підходить для інтеграції з пристроями, ніж карбонові нанотрубки, тому що планарна технологія першого робить його вигідним для використання в стандартній мікроелектронній технології. Крім того, останнім часом удосконалення методів осадження графена покращили придатність графена в інтегральній технології.

Проведені експерименти підтвердили викладені вище твердження. Для більшості застосувань газових сенсорів графен, синтезований різними способами, наносився на підкладки Si або Si / SiO<sub>2</sub>, тоді як електричні контакти були підготовлені з Au / Ti або інших металів, що забезпечують хорошу адгезію та омичний контакт з графеном. Крім того, було встановлено, що роль електродних контактів в механізмі детектування графена була мінімальною [28].

Було встановлено, що, подібно до карбонових нанотрубок, графен взаємодіє з багатьма газами з великими енергіями зв'язку, такими як NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O. Також було опубліковано про можливість виявлення різних парів за допомогою графену, таких як неанол, октанова кислота, триметиламін, ацетон, диметилметилфосфонат, динітротолуол, йод, етанол та гідрат гідразину. Слід зазначити, що внаслідок вимог до стійкості, в газоаналізаторах зазвичай використовується ОГ. Він має чудову провідність, але поступається чистому графену [29].

## 1.5 Сенсори на основі оксидів металів

Хеморезистивні напівпровідникові сенсори на основі оксидів металу в даний час є однією з найбільш досліджених груп сенсорів газу. Вони привернули велику увагу завдяки виявленню газу в атмосферних умовах

через їх низьку вартість та легкість у виробництві; простота їх використання; велике різноманіття потенційно можливих для виявлення газів. Окрім зміни провідності газочутливого матеріалу, виявлення цієї реакції можна здійснити шляхом вимірювання зміни ємності, робочої функції, маси, оптичних характеристик або енергії реакції, що виділяється при взаємодії газу та твердих тіл.

Численні дослідження показали, що зворотна взаємодія газу з поверхнею матеріалу є характеристикою кондуктометричних напівпровідникових сенсорів оксиду металів. Реакція може впливати на безліч факторів, включаючи такі як природні властивості основних матеріалів, площа поверхні та мікроструктура чутливих шарів, поверхневі добавки, температура та вологість тощо. Було опубліковано багато статей про сенсори газоподібних металів в останні роки. Як один з важливих параметрів сенсорів газу, чутливість привертає все більше уваги та багато зусиль було зроблено для підвищення чутливості сенсорів газу. Зараз немає єдиного визначення чутливості сенсора газу. Зазвичай чутливість ( $S$ ) може бути визначена як  $R_a / R_g$  для відновлювальних газів або  $R_g / R_a$  для окислювальних газів, де  $R_a$  – опір сенсора газу в еталонному газі (зазвичай повітря), а  $R_g$  – опір в еталонному газі, що містить цільові гази. І  $R_a$ , і  $R_g$  мають значний зв'язок з поверхневими реакціями.

Більшість оксидів металів придатні для виявлення горючих, відновлювальних або окислювальних газів здійснюючи відповідні виміри. Наступні оксиди демонструють газову відповідь у своїй провідності:  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $SrO$ ,  $In_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $La_2O_3$ . Оксиди металів, вибрані для сенсорів газу, можна визначити за їх електронною структурою. Діапазон електронних структур оксидів настільки великий, що оксиди металів поділяються на дві наступні категорії :

Оксиди перехідних металів ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і т. Д.)

Оксиди без перехідних металів, які включають (а) оксиди до переходу металу ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  і т. д.) Та (б) оксиди ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  і т. д.) після переходу.

Враховуючи фактори впливу на газочутливі властивості оксидів металів, необхідно виявити механізм зондування датчика газового оксиду металу. Точні фундаментальні механізми, які викликають газову реакцію, все ще суперечливі, але по суті справи захоплення електронів в адсорбованих молекулах та вигинання енергетичних зон, викликані іонами, є причиною зміни провідності. Негативний заряд, який адсорбується киснем, спричиняє вигинання енергетичних рівнів напівпровідника вгору і, таким чином, зменшується провідність в порівнянні з початковим станом.

## 1.6 Сенсори перекисю водню

Перекис водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) є дуже простою молекулою за своєю природою, але широко використовується в фармацевтичній, клінічній, екологічній, гірничодобувній, текстильній, паперовій, харчовій та хімічній промисловостях через його сильні окислювальні та відновлювальні властивості [45] У живих організмах, як одна з бічних продуктів біохімічних реакцій, що включають різні оксидази,  $\text{H}_2\text{O}_2$  відіграє важливу роль як сигнальна молекула при регуляції різних процесів біологічного інформування, таких як активація клітин, відновлення судин, та інше [46]. Крім того,  $\text{H}_2\text{O}_2$  відіграє важливу фізіологічну роль як маркер стресу та хвороб, захисний агент при вторгненні в організм різних патогенів [47]. Тому моніторинг рівня концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  має практичне значення як для наукового, так і для промислового призначення, і важливим є розробка недорогих, простих, швидких, чутливих та селективних сенсорів  $\text{H}_2\text{O}_2$ . До теперішнього часу багато зусиль було приділено швидкому та чутливому визначенню

концентрації  $H_2O_2$  на основі різних аналітичних принципів. І були розроблені та застосовані різноманітні методи аналізу  $H_2O_2$ , такі як флуоресценція, колориметрія, хеміолюмінесценція та електрохімія. Серед них широко використовується хеморезистивна методика визначення  $H_2O_2$  завдяки своїм перевагам простих приладів, легкої мініатюризації, високої чутливості та селективності, а також швидкої реакції [48-50].

Електрохімічні біосенсори  $H_2O_2$  можна розділити на дві великі категорії: ензимні електрохімічні біосенсори  $H_2O_2$  та неензимні електрохімічні сенсори  $H_2O_2$ . Починаючи з 90-х років, ензимні сенсори широко використовувалися для виявлення  $H_2O_2$  через їх окисно-відновлювальні властивості. Однак було маса недоліків, такі як обмежений термін служби, сприйнятливість до температури та значення рН, висока вартість. Всі ці недоліки обмежували їх практичне застосування у виявленні  $H_2O_2$ . Тому багато зусиль було присвячено розробці неензимних сенсорів  $H_2O_2$  для того щоб подолати дані недоліки.

На сьогоднішній день, з розвитком нанотехнологій, наночастинки (НЧ) відіграють важливу роль у покращенні ефективності роботи сенсорів завдяки великій питомій поверхні і біосумісності. Для створення сенсорів  $H_2O_2$  використовувалися наночастинки різних металів, таких як золото [51], платина [52] та паладійум [53]. Срібні наночастинки, як типові НЧ благородних металів, викликали великий інтерес останнім часом, оскільки вони мають не тільки загальні характеристики наночастинок благородних металів, але також мають унікальні властивості біосумісності, каталізу та низької токсичності [54,55]. Проте швидка агломерація наночастинок перешкоджає їх широкому застосуванню, тому дуже важливим є виготовлення сенсора з високодисперсними наночастинами металів [56]. Використання нановолокон може зменшувати даний негативний ефект.

## 1.7 Висновки до розділу

Визначення рівня концентрації  $H_2O_2$  має практичне значення як для наукового, так і для промислового призначення, і важливим є розробка недорогих, простих, швидких, чутливих та селективних сенсорів  $H_2O_2$ . До теперішнього часу багато зусиль було приділено швидкому та чутливому визначенню концентрації  $H_2O_2$  на основі різних аналітичних принципів. І були розроблені та застосовані різноманітні методи аналізу  $H_2O_2$ , такі як флуоресценція, колориметрія, хеміолюмінесценція та електрохімія. Серед них широко використовується хеморезистивна методика визначення  $H_2O_2$  завдяки своїм перевагам простих приладів, легкої мініатюризації, високої чутливості та селективності, а також швидкої реакції. Для виявлення  $H_2O_2$  використовувалися різноманітні наноструктури включаючи наночастинки, нанодроти та ін. Графен в чистому вигляді для виявлення  $H_2O_2$  не застосовується через дуже малу чутливість. Комбінація наночастинок і графен для виявлення перекису водню в літературі не було виявлено.

## 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ ПРОЦЕСУ СТВОРЕННЯ СЕНСОРА

### 2.1 Процес виготовлення сенсора

Мідну фольгу товщиною 25 мкм очистили в ацетоні протягом 30 хв., потім очистили за допомогою процесу електрофоретичного очищення міді. Наступним кроком було додаткове очищення поверхні міді протягом 30 хв у печі, нагрітій до 1000 ° С, у потоці  $H_2$  (50 мТорр, 5 ссст). Далі суміш  $H_2$  та  $CH_4$  (5:50 ссст) з Ar пропускали через пічку при 1000 ° С протягом 30 хвилин, щоб отримати одношаровий графен.

Наступний крок полягав у створенні захисного шару на поверхні графену. Полі (метилметакрилат) (ПММА) з молекулярною масою 1,300,000 розчинили в анізолі. Згодом отриманий розчин нанесли на мідну фольгу, використовуючи метод спін-коатингу і нагріли до 100 ° С протягом 15 хвилин, щоб створити захисний шар. Наступна стадія процесу полягає в травленні мідної підкладки розчином персульфату аммонія ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ). Отриману плівку ПММА/графен декілька разів очищали деіонізованою водою для видалення забруднюючих речовин а потім перенесли на поверхню Si / SiO<sub>2</sub> (300 нм). Останній крок полягає у зануренні отриманого зразка в ацетон для видалення ПММА покриття та очищення в деіонізованій воді. Після цього зразок просушили в печі протягом 2 годин при 100 ° С для видалення води із поверхні зразка [57].

AgNW синтезували за допомогою типового методу поліолу [16-18]. По-перше, 2,7 г полівінілпіролідону (PVP, K-90) з молекулярною масою 1,300,000 було розчинено у 120 мл етиленгліколю (ЕГ) у круглодонній колбі та повільно перемішували в масляній бані. Цей розчин нагрівали до 160°C та додавали 0,1 г бромистого калію (KBr) як відновник та перемішували протягом 60 хвилин, щоб одержати розчин. Після цього в даному розчині



розчиняли 0,24 г хлориду срібла ( $\text{AgCl}$ ) і 0,75 г нітрату срібла ( $\text{AgNO}_3$ ); температуру реакції збільшували до  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , перемішування змінювали до 200 обертів на хвилину, і процес відновлення продовжували приблизно 4 години. Фінальний результат - одержано Ag нанодропи з високою однорідністю, які мають усереднений діаметр 80 нм та довжину 13 мкм.

Для створення довших нанодротів з меншим діаметром, синтез виконують в тefлоновому автоклаві при  $176\text{ }^\circ\text{C}$ . Після реакції розчин в автоклаві слід охолоджувати протягом 1-2 годин під холодною водою. Одержану білу суспензію центрифугують послідовно шляхом промивання в декількох разів у воді та 5-7 разів в ацетоні. Для зберігання AgNW були поміщені в IPA (2-пропанол) з концентрацією 35г / л.

Легування графена AgNW проводили за допомогою методу спінокоатингу: 20 мкл крапелью розчину AgNWs-IPA було нанесено на графен на Si /  $\text{SiO}_2$ , і утворення спінопокриттів проводилось наступним чином - 500 об / хв протягом 10 сек, 2000 об / хв протягом 30 сек. Потім зразки сушили в печі при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 30 хвилин, щоб видалити всі випаровуючі органічні забрудники. Після нагріву композит графен-AgNWs охолоджувався протягом 1 години, а потім закріплювався на пластиковому каркасі і підключався до нього за допомогою срібних електродів. Весь процес виготовлення сенсора показано на рис. 2.

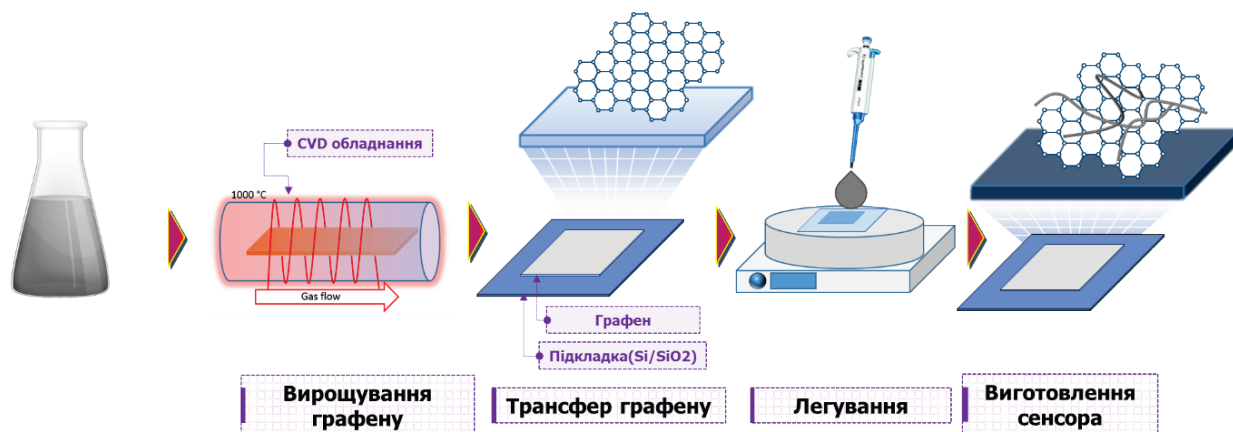


Рис. 2.1 Процес виготовлення сенсора

## 2.2 Висновки до розділу

В даному розділі було описано процес виготовлення сенсора. Спочатку за допомогою газового осадження було вирощено графен. Потім графен перенесли на Si підкладку. Нанодропи були виготовлені за допомогою термічного синтезу. Легування графену здійснювалося за допомогою методу спін-коатингу.

### 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВИГОТОВЛЕНОГО СЕНСОРА

#### 3.1 Механізм детектування молекул $H_2O_2$ графеном, легованим срібними нанодротоми

Вплив навколишнього середовища на графен призводить до негайного легування його до р-типу через захоплення вільних електронів іонами кисню, водяними парами та іншими забруднюючими речовинами [22, 23]. Очікуваний механізм перекису водню, як вважають, базується на хімічній реакції молекули  $H_2O_2$  з домішками срібла на поверхні даного сенсора, які викликають перетворення металевого срібла в оксид срібла ( $Ag_2O$ ), який є напівпровідником р-типу. Ця реакція змінює концентрацію носіїв заряду в каналі провідності датчика. Як згадувалося раніше, оскільки графен у повітрі є напівпровідником р-типу, додавання додаткових дірок з  $Ag_2O$  призводить до зменшення питомого опору, що дає змогу зафіксувати присутність газоперекисного водню. Зворотний процес можна досягти шляхом впливу на сенсор УФ світла.

Механізм детектування  $H_2O_2$  за допомогою графена представлений на рис. 3.1, і може бути описаний в термінах електрохімічних реакцій. При взаємодії з AgNW на поверхні графена, молекули  $H_2O_2$  реагують з металевими наночастинками, що перетворюють металеве срібло на оксид срібла ( $Ag_2O$ ):

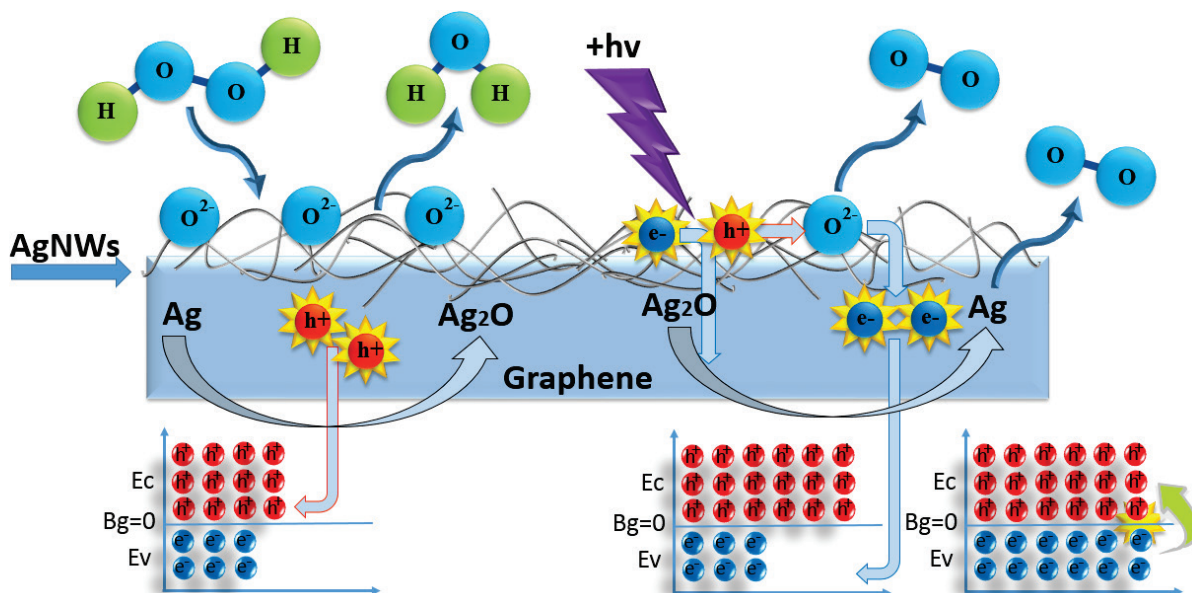
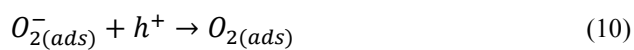
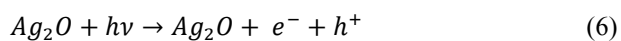
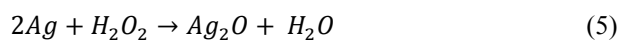
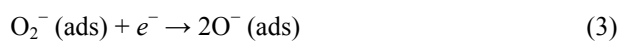


Рис. 3.1 Механізм детектування молекул  $H_2O_2$  за допомогою графенового сенсора, легованого срібними нанодротоми



Реакції (1) - (4) являють собою вплив навколишнього середовища на графеновий сенсор, що призводить до адсорбції іонів кисню та захопленні вільних електронів, що призводить до р-типу провідності. Реакція (5) є основною реакцією визначення молекули  $H_2O_2$ . Металеве срібло під впливом пероксиду водню стає напівпровідником р-типу  $Ag_2O$ . Як вже згадувалося раніше, хоча спочатку графен є напівпровідником р-типу, така дія зменшує питомий опір, додавши додаткові дірки до провідного каналу.

$Ag_2O$  - напівпровідник р-типу з шириною забороненої зони  $\sim 1.46$  eV і широко використовується для фотокаталітичних цілей [24-26].  $Ag_2O$  є світлочутливим і під опроміненням ультрафіолетовим світлом, він поводить як ефективний електронний абсорбент. Проте даний напівпровідник є нестабільним при легкому опроміненні ( $Ag_2O \rightarrow 2Ag + \frac{1}{2}O_2$ ) [27].

Реакція (6) являє собою процес релаксації сенсора. Фотони ультрафіолетового випромінювання, що поглинаються  $Ag_2O$ , утворюють пари електрон-дірки через наявність забороненої зони 1,46 eV. Ці додаткові електрони повертають оксид срібла в металеве срібло та утворюють кисень (7). Хоча додаткові дірки викликають десорбцію іонів кисню (8) - (11). Ця десорбція призводить до повернення захоплених електронів у систему, а також їх рекомбінації з дірками (які є основними носіями заряду), що призводить до збільшення опору сенсора.

### 3.2 Вимірювання параметрів сенсора $H_2O_2$

Тестова камера для газу  $H_2O_2$  була виготовлена за допомогою власноруч створеного випаровувача перекису водню, який складається з джерела живлення постійного струму, повітряного насоса та камери пароутворення з змішаним розчином  $Di - H_2O$  і 34,5%  $H_2O_2$ . Відповідь

сенсора була відкалібрована, використовуючи комерційний сенсор газу  $H_2O_2$  (PortaSens II). Швидкість потоку випаровуваного  $H_2O_2$  регулювався регулятором масостійкості, причому потік газу підтримувався на рівні 5 мл/хв. В експериментах з газопоглинанням сенсор  $H_2O_2$  спочатку був підданий впливу зовнішньому повітрю, щоб досягти вихідного опору, з наступним впливом цільового газу та впливом ультрафіолетового випромінювання на 254 нм протягом 20 секунд для видалення газу та швидкого відновлення. Схема установки представлена на рис. 3.2.

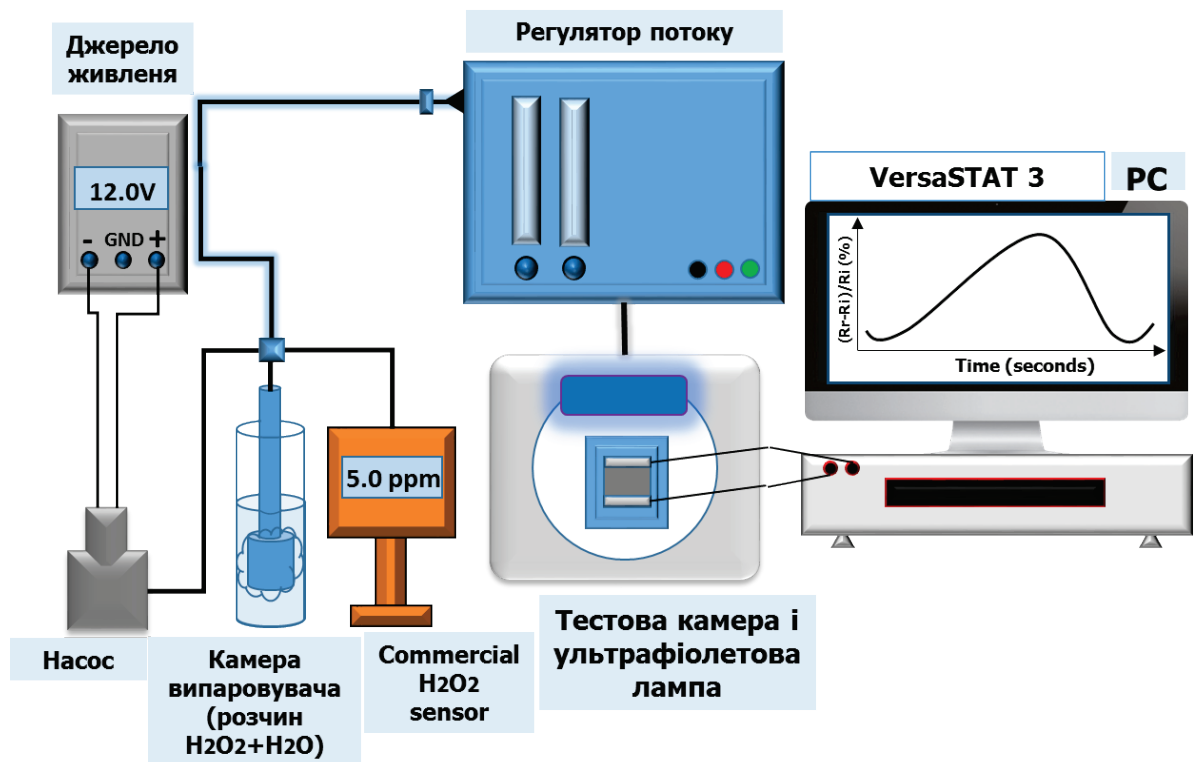
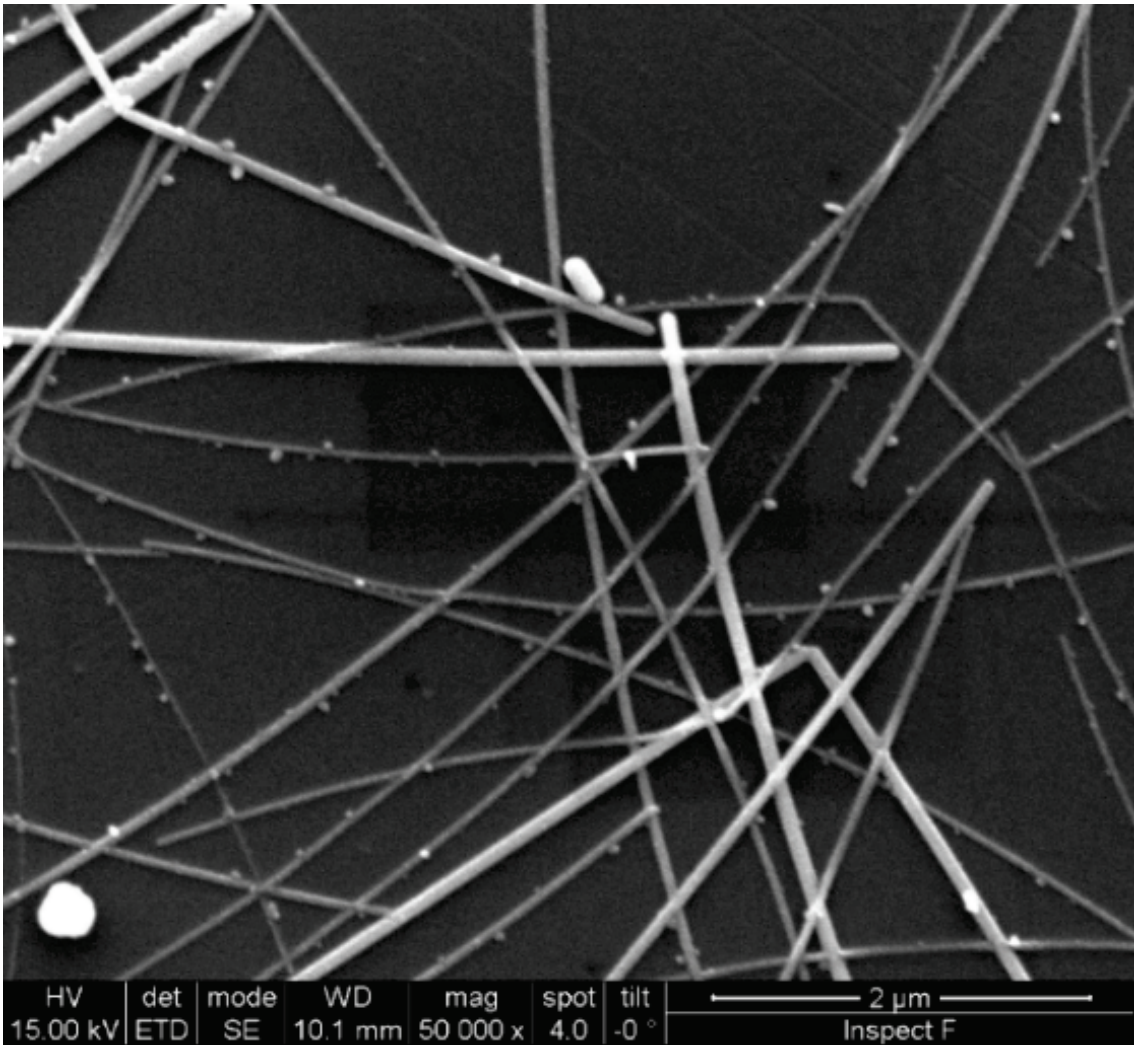


Рис. 3.2 Схема установки вимірювання електричних характеристик сенсора

Поверхнева структура зразків досліджувалася на СЕМ та АСМ, і результати яких можна спостерігати на рис. 3.3 та 3.4. Виявлено велику кількість рівномірно розподілених срібних нанопроводів на поверхні зразка. Середній діаметр готових AgNW становив близько 80 нм.





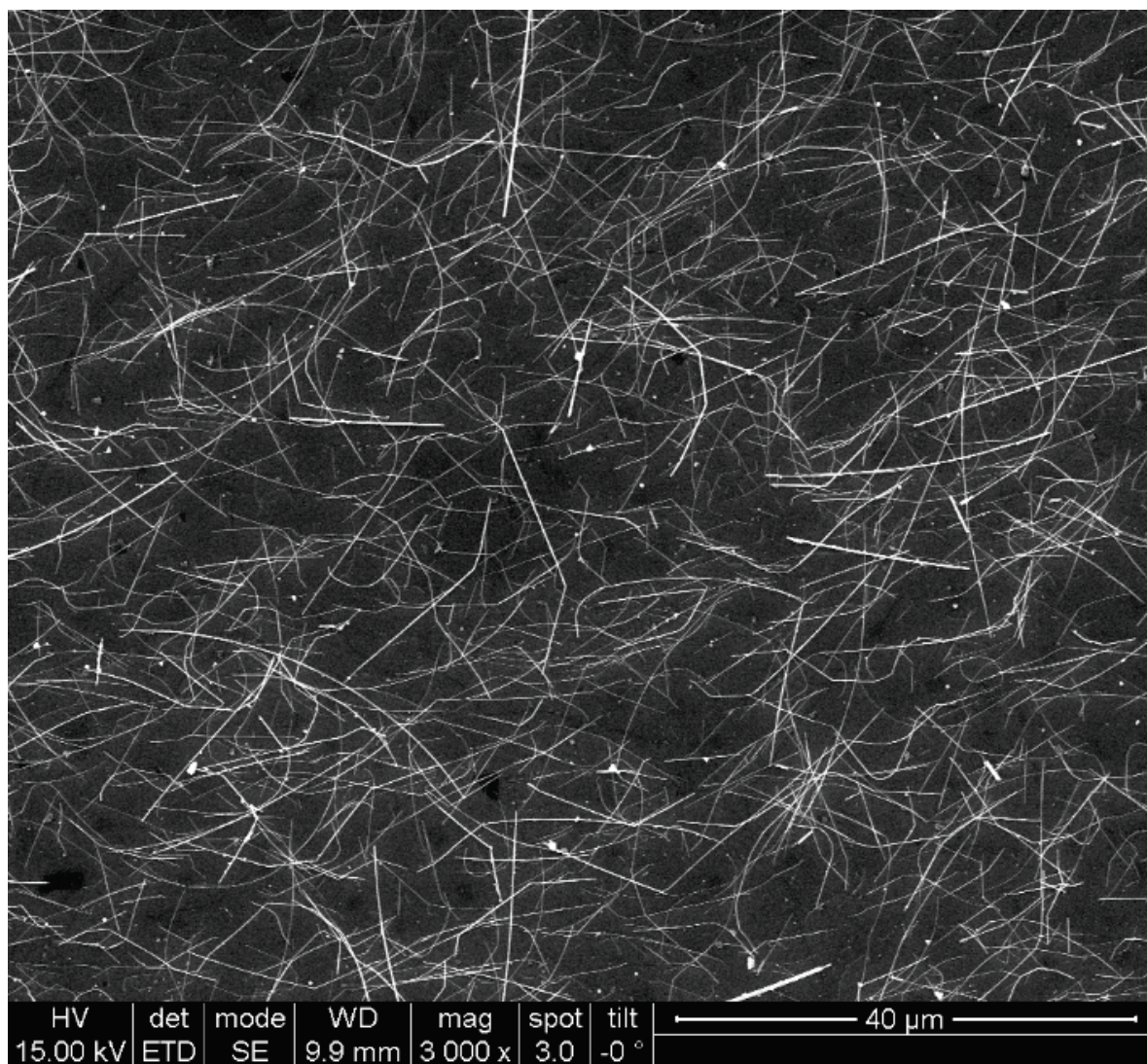


Рис. 3.3 СЕМ зображення поверхні графена легованого срібними нанодротами



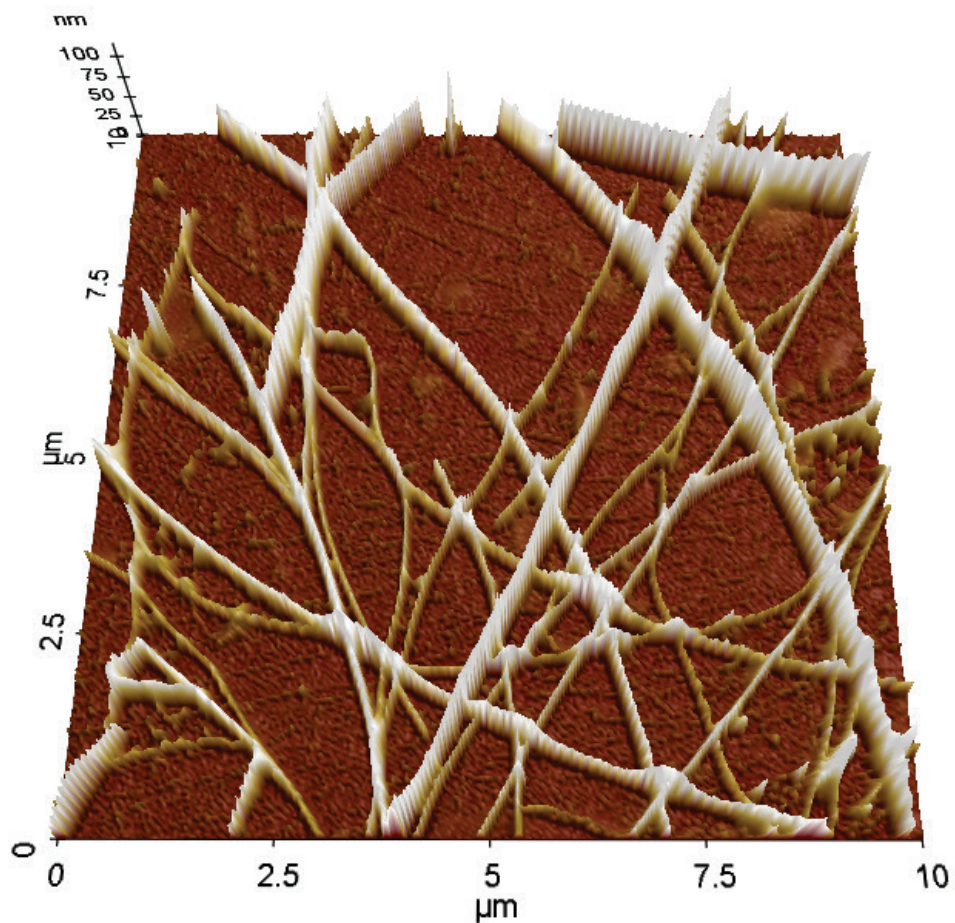


Рис. 3.4 Зображення поверхні сенсора на атомно-силовому мікроскопі.

Характеристики РД виявили кристалічний склад виготовлених нанодротів (рис. 3.5). Можна спостерігати п'ять дифракційних вершин (111), (200), (220), (311) та (222) що відображають площину кристалів срібла та

чітко вказують на їх кристалічну структуру. Оскільки графен є 2-D матеріалом, він не дає ніякого піку при використанні даного аналізу.

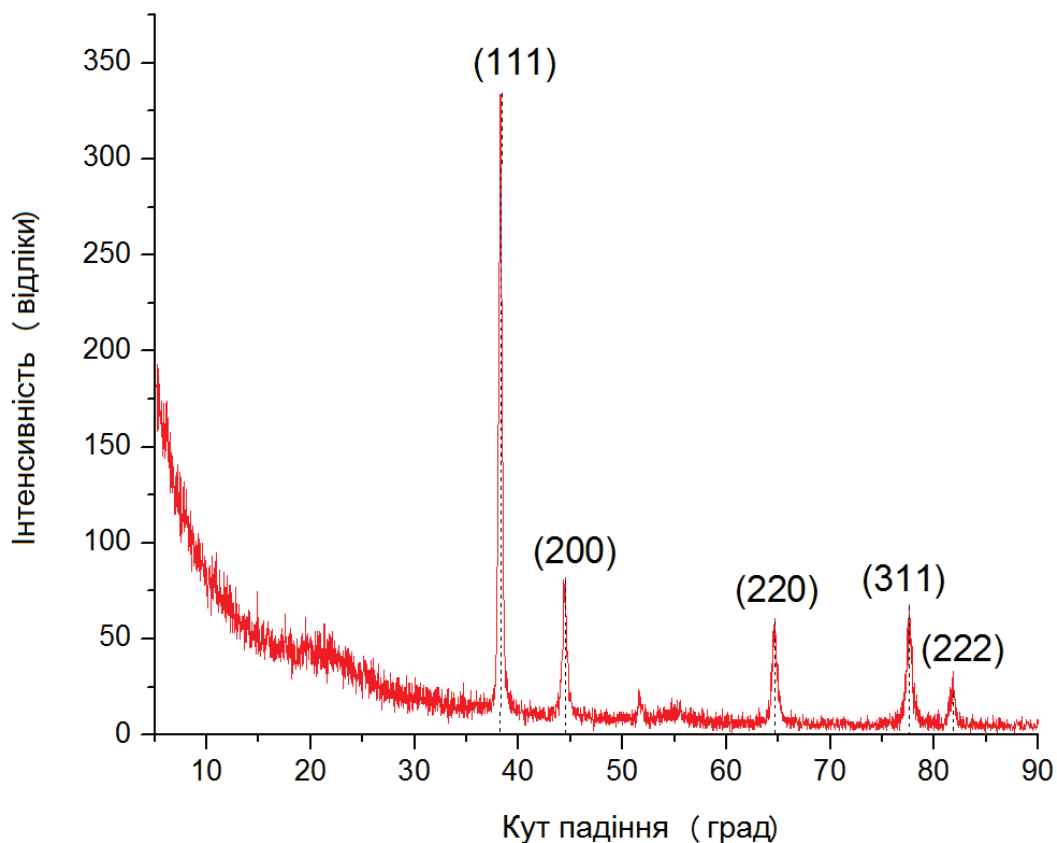


Рис. 3.5 Спектр рентгенівської характеристики срібних нанодротів

Просвітлююча електронна мікроскопія (ПЕМ), представлена на Рис. 3.6, показала кристалічну ґратку срібних нанодротів, з довжиною 0,21 нм. Шаблон SAED також показав додаткові кристалографічні площини нанодротів (110).

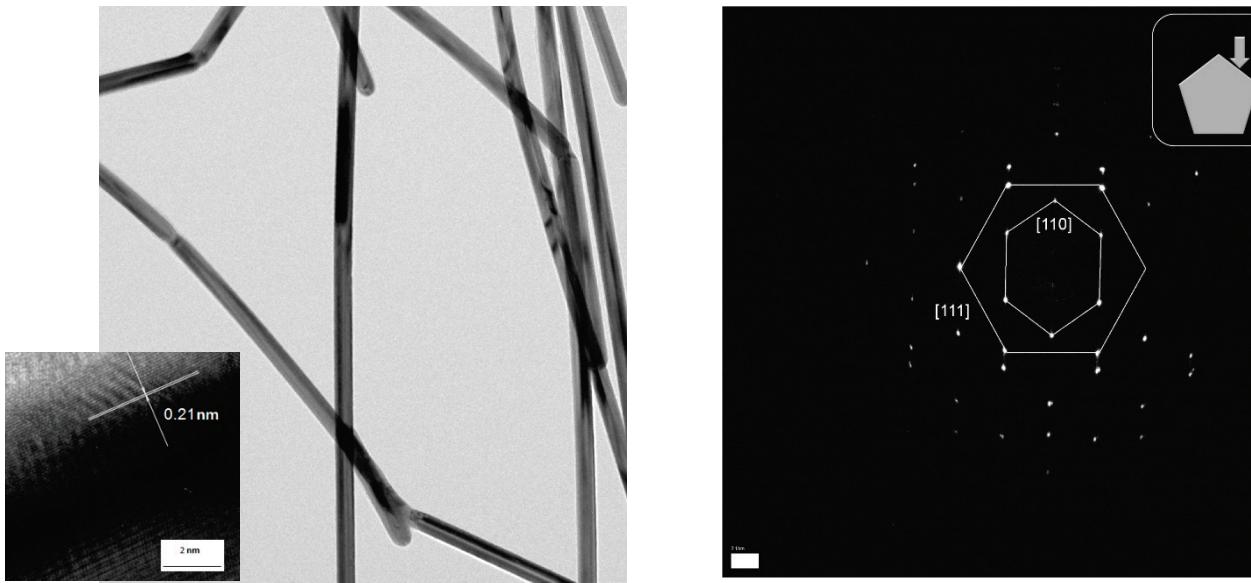


Рис. 3.6 ПЕМ характеристика срібних нанодотів

Рамановська спектроскопія є одною з найбільш корисних технік для характеристики графену. За допомогою неї можливо дізнатися про гібридизацію карбону  $sp^2$ , кристалографічну структуру, кількість дефектів, та інше в графені. Ці характеристики відповідно відображають піки D ( $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) та 2D ( $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ ). Невеликі відмінності між чистим і легованим графеном також дають важливу інформацію про зміну його фізичних та електричних властивостей. Обидві G та 2D смуги сильно змінюються при зміні концентрацію носіїв заряду, тому їх аналіз широко застосовується для визначення характеристик легування [19]. Для чистого зразка  $(I_{2D} / I_G) = 2.86$ , що відповідає одношаровому графену [20, 21], тоді як для легованого зразка це відношення дорівнює  $\sim 3.13$ . Це також можна спостерігати на рис. 3.7. і рис. 3.8.

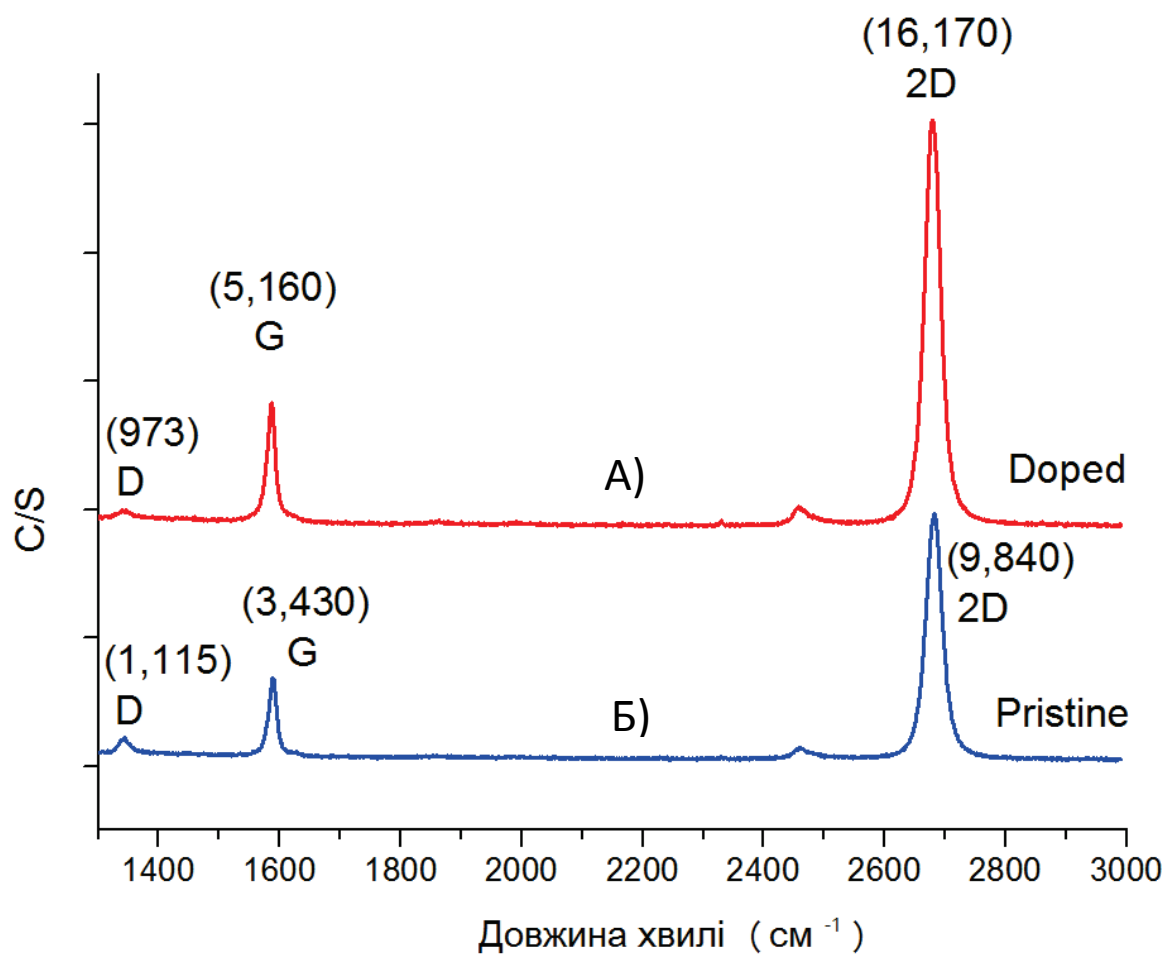


Рис. 3.7 Рамановська спектрометрія А) Поверхні чистого графену Б) Легованого срібними нанодротами

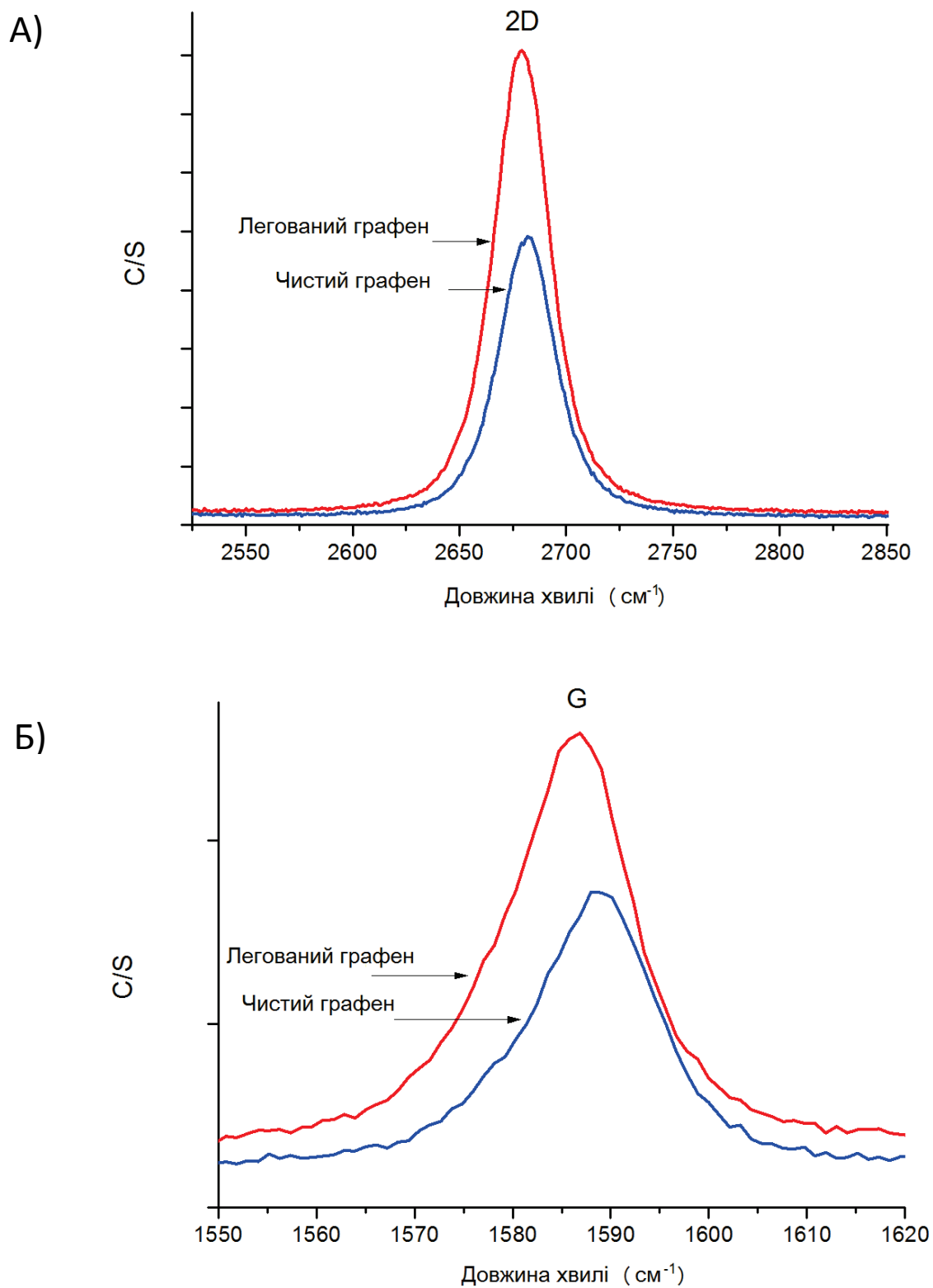
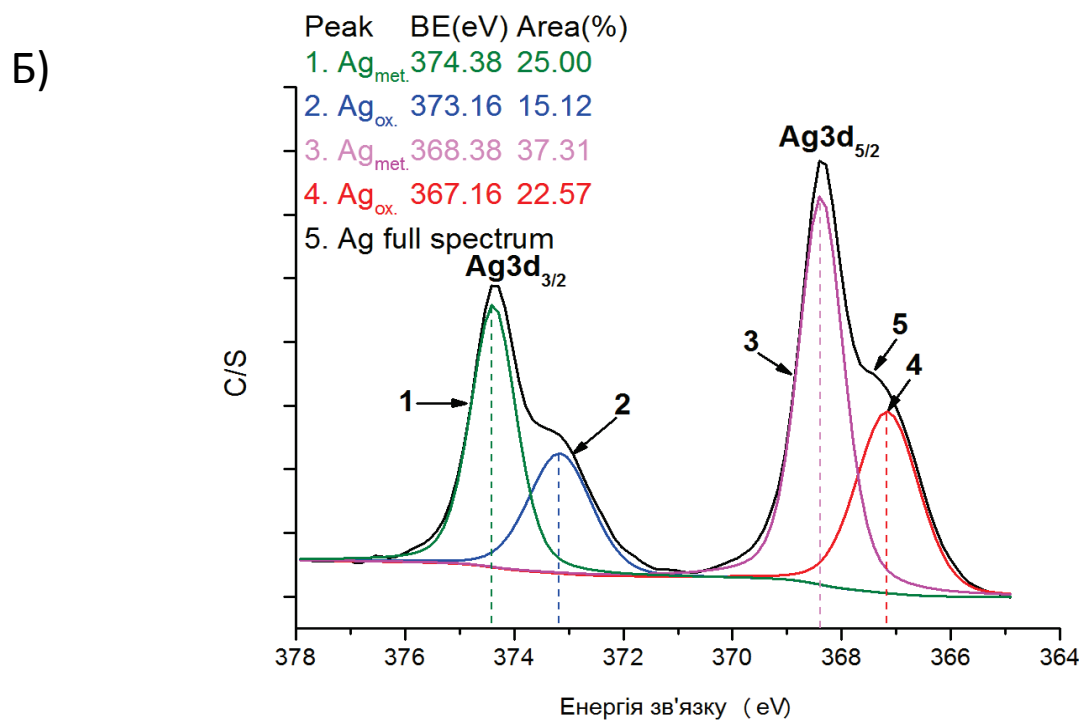
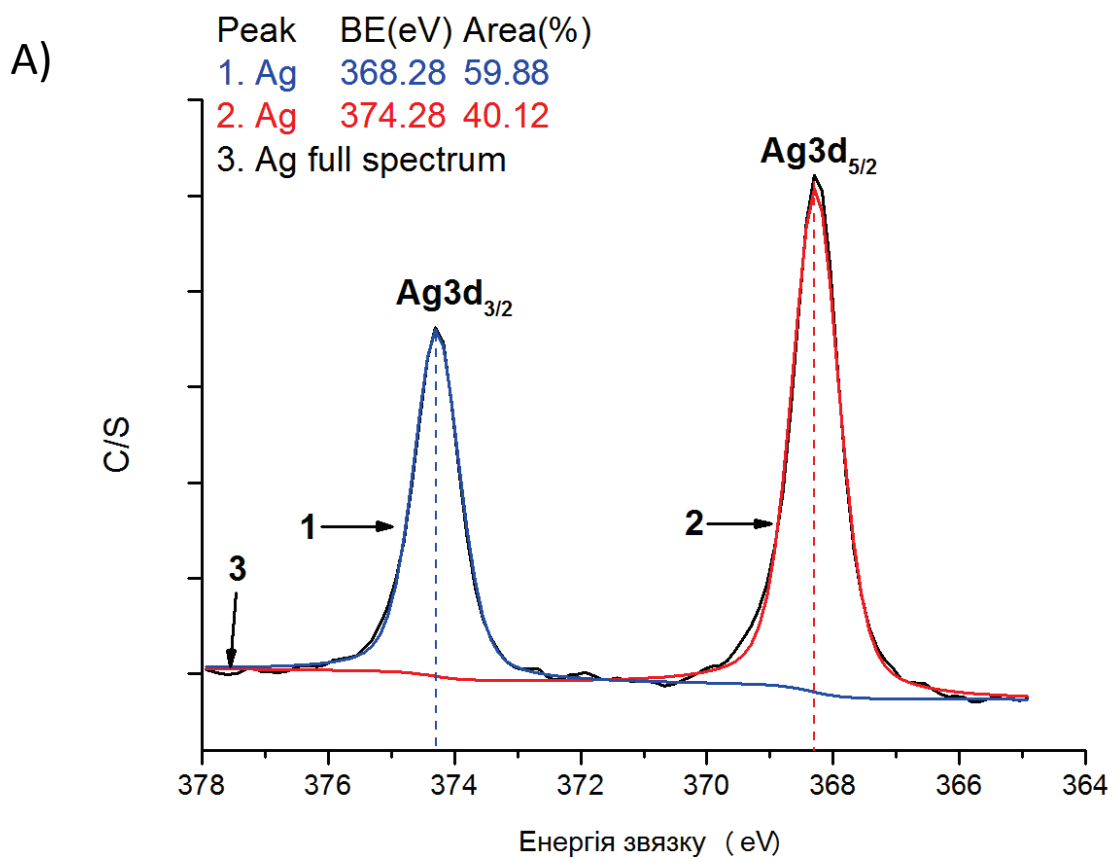


Рис. 3.8 Рамановська спектроскопія А) 2D пік Б) G пік

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) структури AgNW представлено на 3.9А різкі піки, які можна спостерігати на малюнку, при  $\sim 368.28\text{eV}$  та  $\sim 374.28\text{eV}$ , чітко вказують на те, що досліджені наноструктури виготовлені зі срібла, який присутній у металевій формі. На Рис. 3.9Б представлений зразок, який інтенсивно піддавався впливу  $H_2O_2$  ( $\sim 100$  ppm протягом 3 годин). При цьому виникають нові піки на  $373,16$  eВ та  $367,16$  eВ, що відповідає перетворенню металевого срібла в оксид срібла(II). Також спостерігається незначна зміна основних піків Ag -  $368,28$  eВ до  $368,38$  eВ та  $374,28$  eВ до  $374,38$  eВ. На Рис. 3.9В представлено зразок, який після інтенсивної обробки парами  $H_2O_2$  додатково піддають впливу ультрафіолетового випромінювання (254 нм, 20 хв, комерційна УФ-лампа). Можна відзначити, що піки, що відповідають за оксид срібла, були зменшені після УФ обробки - від 15,12% до 13,85% при  $\sim 373,2$  eВ та від 22,57% до 20,68% при  $\sim 397,2$  eВ. Пік металевого срібла також зміщувався після обробки УФ.



B)

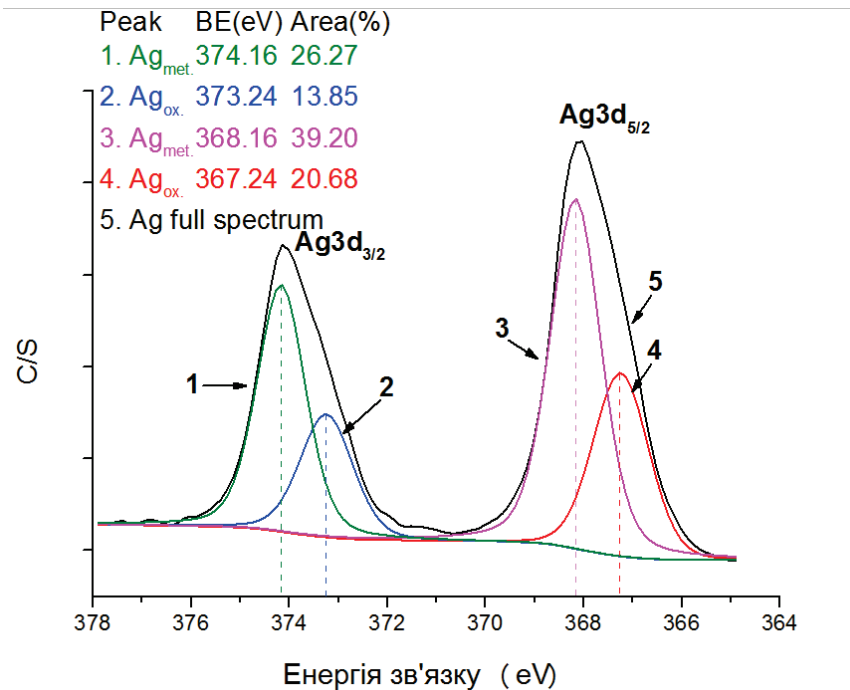


Рис. 3.9 РФС А) Срібних нанодротів Б) Срібних нанодротів, які піддалися впливу  $H_2O_2$  В) Срібних нанодротів, які піддалися впливу  $H_2O_2$  і опромінені УФ

Отриманий AgNWs сенсор, використовує хеморезистивний сенсорний підхід. Пластина Si / SiO<sub>2</sub> діє як підкладка для графенового шару. Графен був обраний як напівпровідникова основа через його стійкість, низький тепловий шум та здатність працювати при кімнатній температурі на відміну від оксидів металів, які вимагають високих робочих температур, як правило, більше 200° С. Зразки графену з високим опором були використані через наявність дефектних ділянок, які можуть збільшити чутливість, як це було зазначено раніше. AgNW були нанесені на поверхню графена. Крім того, були створені додаткові срібні електроди для з'єднання графена з електричною вимірювальною системою.



Хеморезистивний підхід базується на вимірі зміни властивості стійкості під час впливу газу аналіту, і це зміна пропорційно концентрації цільових молекул газу. Таким чином, концентрація  $H_2O_2$  може бути кількісно визначена шляхом вимірювання зміни відносного опору як функції часу. Відповідна характеристика датчика (R) була виражена у відсотках:

$$R (\%) = (R_r - R_i) \times 100\% / R_i$$

Де  $R_r$  - це опір датчика, виміряний у присутності  $H_2O_2$ , і  $R_i$  - початковий опір датчика за відсутності аналіту.

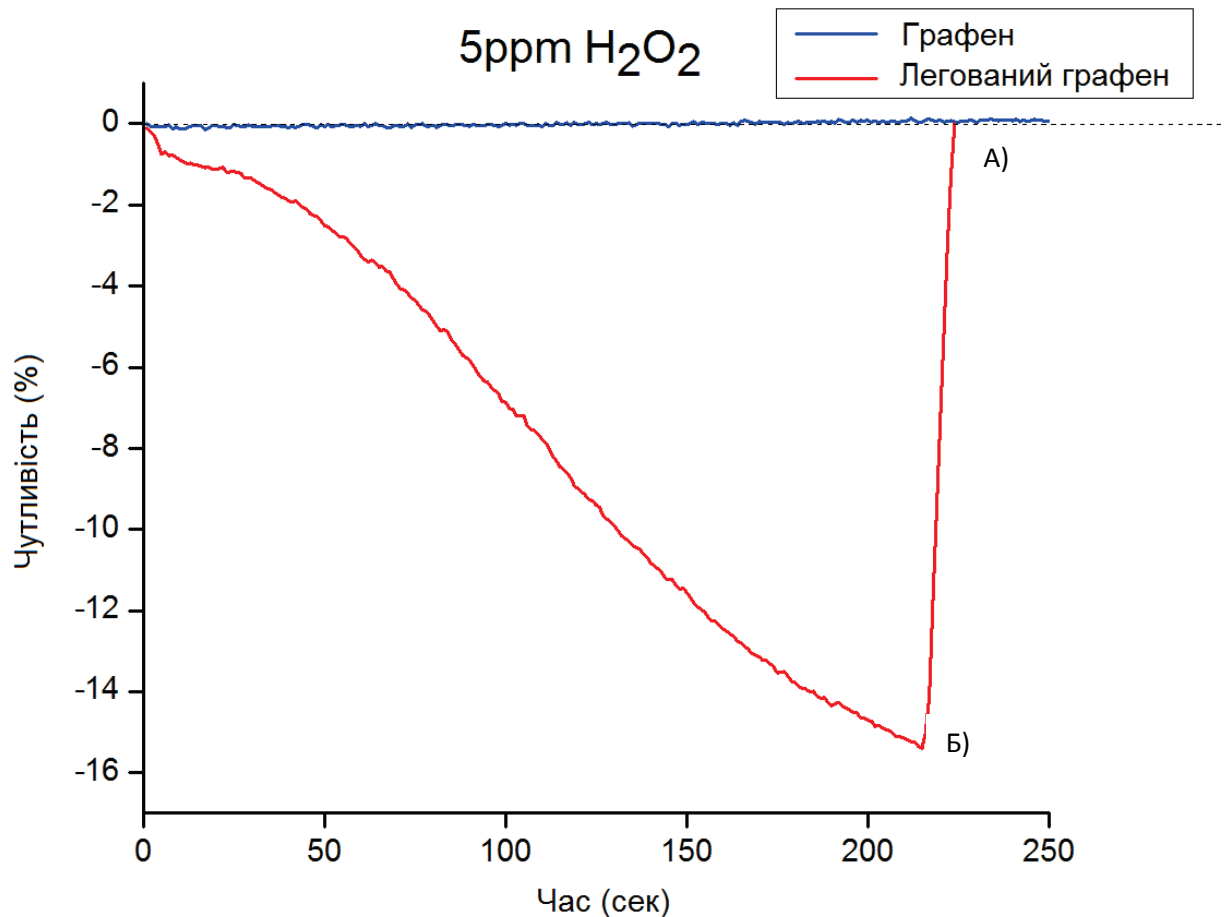


Рис. 3.10 Відгук сенсора на концентрацію 5 ppm  $H_2O_2$  А) чистого графену Б) графену легованого срібними нанодротоми

Рис. 3.10 являє собою початкову характеристику графену без домішків а також графену, легованого AgNW, при реакції на 5 ppm  $H_2O_2$ . Відповідь графена, легованого AgNWs, спостерігався у межах -15% при  $\sim 200$  сек. Чутливість  $H_2O_2$  до чистого графену +0,64% протягом 1000 сек., Отриманий сенсор AgNWs показав швидку релаксацію ( $\sim 10$ -20 с) під дією УФ світла 254 нм. Відповідь датчика як функція концентрації  $H_2O_2$  представлена на Рис.3.11, при цьому час вимірювання відносної реакції постійно зменшується для кожної більшої концентрації ( $\sim 300$  сек для 0,5 ppm та  $\sim 100$  сек для 15 ppm).

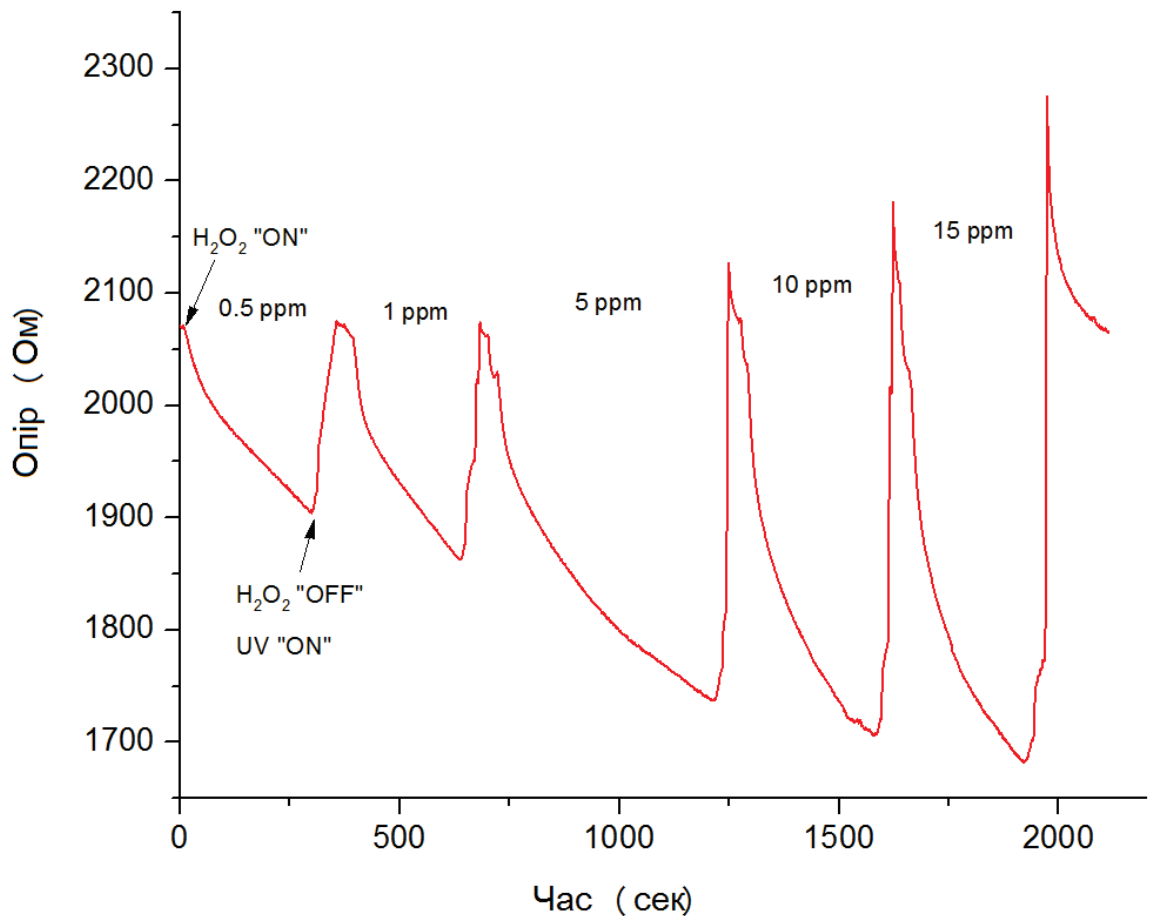


Рис. 3.11 Відгук сенсора як функція концентрації

Селективність випробовувалась з використанням різних газів ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  та  $O_2$ ) з відповідними реакціями (рис.3.12). Результати показують чудову селективність для  $H_2O_2$ . Наприклад, для  $O_2$ ,  $N_2$  і  $CO_2$ , була відповідь сенсора - 1,85%, -1,3% та -1,75% відповідно. Отже, відомо, що гази  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  та  $N_2$  не перешкоджають процесу кількісної оцінки  $H_2O_2$  за допомогою виготовленого сенсора на основі графену і AgNW.

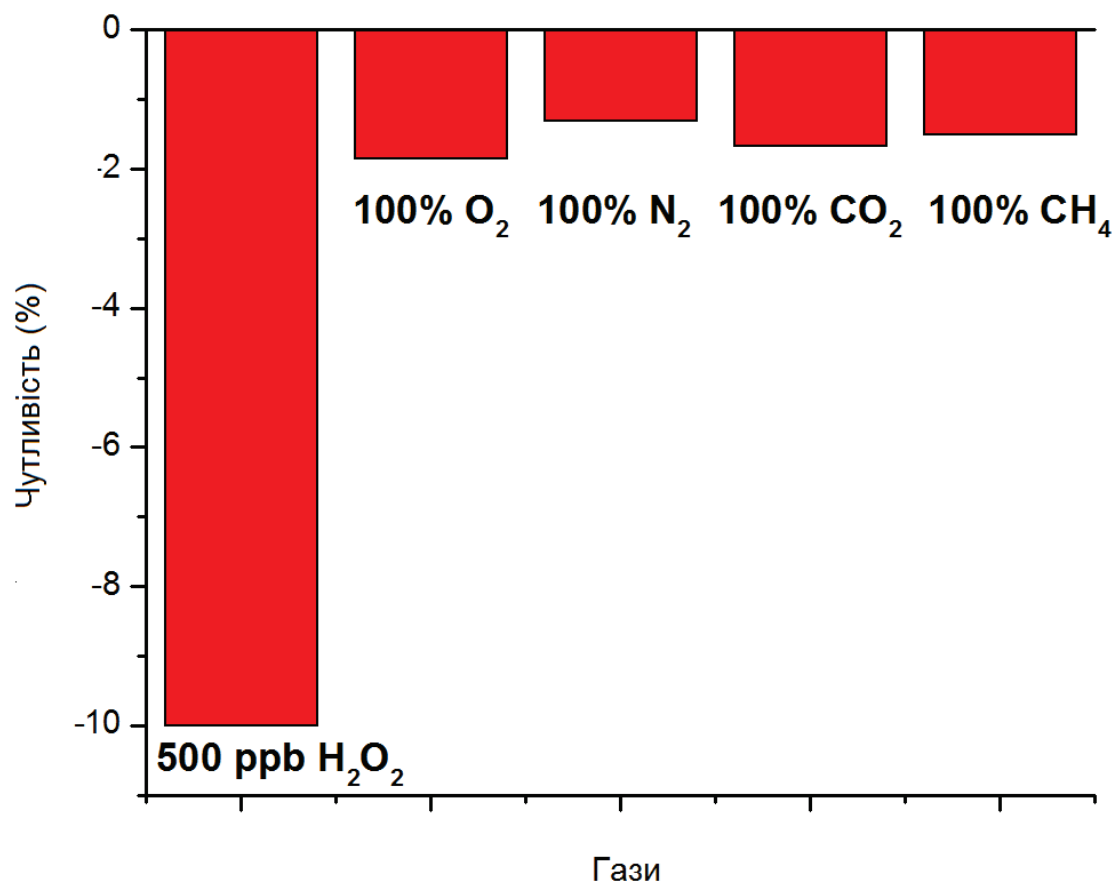


Рис. 3.12 Графік чутливості сенсора до різних газів з різною концентрацією

Також було побудовано графік залежності опору сенсора від концентрації перекису водню (рис. 3.13). Отриманий графік можливо апроксимувати двома лінійними ділянками.

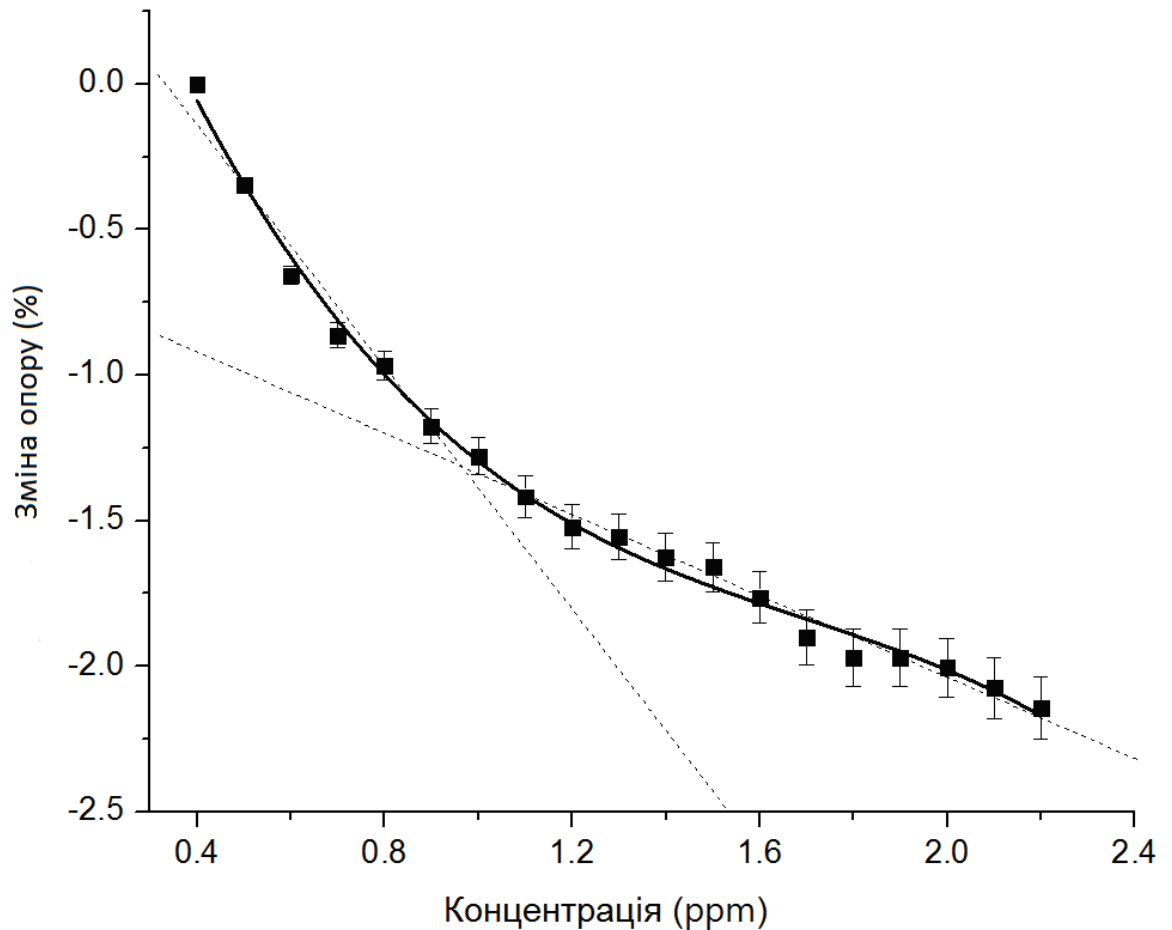


Рис. 3.13 Залежність опору сенсора від концентрації газу в камері

### 3.3 Висновки до розділу

Характеристики даного сенсора були проаналізовані за допомогою різних методів. Поверхнева структура зразків досліджувалася на СЕМ та АСМ. Було встановлено що середній діаметр волокон становить близько 80 нм а їх довжина декілька мкм. За допомогою РФС було встановлено що при

навколишніх умовах нанодроти мають структуру срібла. Після взаємодії з перекисем водню в структурі можна спостерігати звязки срібла з киснем. Проаналізувавши отримані результати було запропоновано відповідну схему реакції перекису на сенсорі. Також було проаналізовано чутливість та селективність сенсора. На рис. 3.12 добре видно що сенсор має чудову селективність. Отриманий сенсор також змінює значення опору пропорційно до концентрації газу в повітрі рис. 3.11. Відновлення значення опору здійснювалося за допомогою УФ світла. Залежність опору сенсора від концентрації газу в камері на рис. 3.13 показує що сенсор можливо апроксимувати двома прямими лініями.

## 4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

### 4.1. Опис ідеї проекту

Таблиця 4.1. Опис ідеї стартап-проекту

| Зміст ідеї   | Напрямки застосування    | Вигоди для користувача  |
|--|--------------------------|---|
| Використання сенсорів $H_2O_2$ для більш точного виявлення в повітрі | 1. Харчова промисловість | Автоматичне виявлення надмірної концентрації в процесах виготовлення продуктів. |
|  | 2. Медична               | Вимірювання концентрації при дезинфекціях приміщень.                            |
|  | 3. Текстильна            | Автоматичне виявлення надмірної концентрації.                                   |

Таблиця 4.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

| № п/п | Техніко-економічні характеристики ідеї | (потенційні) товари/концепції конкурентів |             |            |            | W (слабка сторона) | N (нейтральна) | S (сильна сторона) |
|-------|--|---|-------------|------------|------------|--------------------|----------------|--------------------|
|       |  | Мій проект                                | Конкурент 1 | Конкурент2 | Конкурент3 |                    |                |                    |
|       | Економічні                             | 500 у.о.                                  | 600 у.о.    | 475 у.о.   | 1000 у.о.  |                    | -              |                    |

|     |                     |   |   |   |   |  |   |   |
|-----|---------------------|---|---|---|---|--|---|---|
| 1.  |                     |   |   |   |   |  |   |   |
| 2.  | Призначення         | Сенсор перекису для газо-вимірювальних систем | Сенсор перекису для газо-вимірювальних систем | Сенсор перекису для газо-вимірювальних систем | Сенсор перекису для газо-вимірювальних систем |  |   | + |
| 3.  | Надійності          | Довговічність – 1 рік                         | Довговічність – 1 рік                         | Довговічність – 1 рік                         | Довговічність – 1.5 років                     |  |   | + |
| 4.  | Технологічні        | Портативний сенсор                            | Портативний сенсор                            | Портативний сенсор                            | Портативний сенсор                            |  | + |   |
| 5.  | Ергономічні         | -   | -   | -   | -   |  | + |   |
| 6.  | Органолептичні      | -   | -   | -   | -   |  | + |   |
| 7.  | Естетичні           | -   | -   | -   | -   |  | + |   |
| 8.  | Транспортабельності | Поставляється у вигляді чіпу                  | Поставляється у вигляді чіпу                  | Поставляється у вигляді чіпу                  | Поставляється у вигляді чіпу                  |  | + |   |
| 9.  | Екологічності       | Екологічно                                    | Екологічно                                    | Екологічно                                    | Екологічно                                    |  | + |   |
| 10. | Безпеки             | Безпечно                                      | Безпечно                                      | Безпечно                                      | Безпечно                                      |  | + |   |

Конкурент 1: Сенсор " Draeger 6809170 Type XS ".

Конкурент 2: Сенсор " ATI HYDROGEN PEROXIDE SENSOR 0-1000 PPM ".

Конкурент 3: Сенсор " Draeger X-am 5100 Gas Detector Hydrogen Peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0-20 ppm ".

#### 4.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 4.3 Технологічна здійсненність ідеї проекту

| п/п  | Ідея проекту  | Технології її реалізації  | Наявність технологій | Доступність технологій |
|--|---|---|----------------------|------------------------|
| .  | Виготовлення сенсорів H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> для більш точного виявлення в повітрі | Чутливий шар графену і срібних нанодротів на Si /SiO <sub>2</sub> | Наявна               | Доступно               |
| Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Чутливий шар графену і срібних нанодротів на Si /SiO <sub>2</sub> |   |   |                      |                        |

#### 4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 4.4. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

| п/п | Показники стану ринку (найменування) | Характеристика |
|-----|--------------------------------------|----------------|
|     | Кількість головних гравців, од       | 3              |
|     | Загальний обсяг продаж, ум.од/рік    | 700 млн / рік  |



|  |  |                                  |
|--|--|----------------------------------|
|  | Динаміка ринку (якісна оцінка)                           | Зростає                          |
|  | Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень) | Розгортання великого виробництва |
|  | Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації      | Потребує                         |
|  | Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %  | 250%                             |

Ринок є привабливим для входження.

Таблиця 4.5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

| № п/п | Потреба, що формує ринок                                     | Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)     | Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів | Вимоги споживачів до товару   |
|-------|--|--|---|---|
|       | Збільшення селективності, чутливості, і часу відгуку сенсора | Компанії і особи що працюють з перекисем водню | -   | Товар має за дуже невеликий часовий проміжок селективно визначати газ |

Таблиця 4.6. Фактори загроз

| № п/п | Фактор                          | Зміст загрози  | Можлива реакція компанії  |
|-------|---------------------------------|--|---|
| 1.    | Наявність кваліфікованих кадрів | Продукт є наукоємким тому потрібні люди з певними навичками  | Пошук персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях  |
| 2.    | Потреба в ресурсах              | Для створення продукту потрібне технічне забезпечення та певні умови для тестування працездатності | Укладання договорів з поставниками ресурсів та оренда приміщень для виготовлення та тестування продукту |

Таблиця 4.7. Фактори можливостей

| № п/п | Фактор      | Зміст можливості   | Можлива реакція компанії        |
|-------|-------------|--|---------------------------------|
| 1.    | Конкуренція | Спонукає розробляти і виробляти нові продукти, покращувати метод виробництва                 | Покращення характеристик товару |
| 2.    | Попит       | Існування стійкого попиту означає, що більшість клієнтів зацікавлені у покращенні технології | Покращення характеристик товару |

Таблиця 4.8. Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

| Особливості конкурентного середовища              | В чому проявляється дана характеристика   | Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)                        |
|---|---|---|
| 1. Вказати тип конкуренції<br><br>поліполія       | На ринку присутня велика кількість компаній   | Підвищувати якість товару за рахунок використання передових технологій та залучення кваліфікованого персоналу |
| 2. За рівнем конкурентної боротьби міжнародний    | Місцезнаходження фірм не обмежується територіально;   | Створювати веб-сайт компанії  |
| 3. За галузевою ознакою<br><br>внутрішньогалузева | Економічна боротьба між різними товаровиробниками, які діють в одній галузі економіки, виробляють і реалізують однакові товари, що задовольняють одну й ту саму потребу, але мають відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо. | Слідкувати за продуктами конкурентів  |
| 4. Конкуренція за                                 | Конкуренція між   | Покращувати якість  |

|   |   |                                   |
|---|---|-----------------------------------|
| видами товарів:<br>- товарно-видова               | товарами одного виду  | товару                            |
| 5. За характером конкурентних переваг<br>- цінова | Передбачає продаж продукції за більш низькими цінами, ніж конкуренти. | Продавати товар за низькою ціною. |
| 6. За інтенсивністю<br>- немарочна                | Роль торгової марки незначна  | Реклама товару                    |

Таблиця 4.9. Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

|                  |  |                       |   |                                      |                  |
|------------------|--|-----------------------|---|--------------------------------------|------------------|
| Складові аналізу | Прямі конкуренти в галузі                                  | Потенційні конкуренти | Постачальники                                   | Клієнти                              | Товари-замінники |
|                  | "Drägerwerk AG"<br>"ATI"                                   | Немає                 | Товар продається безпосередньо розробниками     | Вимоги до якості і довговічності     | Замінників немає |
| Висновки:        | Інтенсивність досить висока, конкуренти вже давно на ринку | Немає                 | Постачальники не диктують умови роботи на ринку | Товар має бути якісним і довговічним | Обмежень немає   |

Для того, щоб бути конкурентоспроможним на ринку для розробки товару потрібно залучати висококваліфікованих спеціалістів у галузі науки та інженерів для покращення якості товару.

Таблиця 4.10. Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

| № п/п | Фактор конкурентоспроможності                                   | Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)           |
|-------|---|---|
| 1.    | Ступінь покращення характеристик сенсора.                       | Ніхто з конкурентів не має данного фактору, що має досить велике значення для сенсорів                        |
| 2.    | Якість розробки з точки зору показників якості та довговічності | Продукт має видавати стабільно високий відсоток розпізнавання при різних погодних умовах, різних середовищах. |
| 3.    | Наявність наукових ресурсів                                     | Для покращення якості продукції та технологічного шляху потрібні наукові ресурси                              |
| 4.    | Економічний (ціна товару)                                       | Ціна товару не має бути занадто висока, щоб знайти потенційних покупців.                                      |

Таблиця 4.12. SWOT-аналіз стартап-проекту

|  |   |
|--|---|
| Сильні сторони: Ступінь покращення характеристик сенсора.          | Слабкі сторони: Економічний (ціна товару)   |
| Можливості: більша чутливість сенсора а також краща селективність; | Загрози: Збільшення собівартості товару за рахунок збільшення вартості ресурсів і компонентів |

Таблиця 4.13. Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

| №<br>п/п | Альтернатива<br>(орієнтовний комплекс<br>заходів) ринкової<br>поведінки                                   | Ймовірність<br>отримання ресурсів | Строки реалізації |
|----------|---|-----------------------------------|-------------------|
| 1.       | Пошук компаній збуту, пошук інвесторів, пошук наукових ресурсів, налагодження виробництва, вихід на ринок | 80 %                              | 2 роки            |
| 2.       | Пошук інвесторів, пошук компаній збуту, налагодження виробництва, пошук наукових ресурсів, вихід на ринок | 60%                               | 3 роки            |

Обрано альтернативу № 1.

#### 4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 4.14. Вибір цільових груп потенційних споживачів

| № п/п  | Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів | Готовність споживачів сприйняти продукт | Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту) | Інтенсивність конкуренції в сегменті | Простота входу у сегмент |
|--|--|---|---|--------------------------------------|--------------------------|
| 1.   | Приватні підприємства, приватні особи            | Готові                                  | Високий   | Висока                               | Середня                  |
| Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1. |  |   |   |                                      |                          |

Таблиця 4.15. Визначення базової стратегії розвитку

| п/п | Обрана альтернатива розвитку проекту | Стратегія охоплення ринку                       | Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи | Базова стратегія розвитку              |
|-----|--------------------------------------|---|--|--|
| 1.  | 1                                    | За рахунок великих можливостей по об'ємах збуту | Витрати на виробництво   | Стратегія лідерства на характеристиках |

|  |  |   |  |  |
|--|--|---|--|--|
|  |  | товарів (портфеля укладених контрактів на постачання) і продуктивності підприємство може добитися менших витрат |  |  |
|--|--|---|--|--|

Обрано стратегію лідерства на характеристиках.

Таблиця 4.16. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

| № п/п | Чи є проект «першопрохідцем» на ринку? | Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів? | Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які? | Стратегія конкурентної поведінки |
|-------|--|--|---|----------------------------------|
| 1.    | Ні                                     | Так  | Так, показники довговічності  | Виклику лідера                   |



Таблиця 4.17. Визначення стратегії позиціонування

| п/п | Вимоги до товару цільової аудиторії                         | Базова стратегія розвитку    | Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту | Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових) |
|-----|---|------------------------------|--|--|
| 1.  | Висока чутливість, час відгуку, селективність довговічність | Лідерство на характеристиках | Ступінь покращення характеристик сенсора.                    | Оптимальне співвідношення ціна/якість, оптимізоване виробництво, співпраця.              |

#### 4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 4.18. Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

| № п/п | Потреба                          | Вигода, яку пропонує товар                          | Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити) |
|-------|----------------------------------|---|--|
| 1.    | Покращення характеристик сенсора | Збільшення чутливості, селективності і часу відгуку | Збільшення чутливості, селективності і часу відгуку                          |

Таблиця 4.19. Опис трьох рівнів моделі товару

| Рівні товару   | Сутність та складові  |
|--|---|
| I. Товар за задумом  | Чутливий елемент для визначення концентрації перекису водню в повітрі                         |
| II. Товар у реальному виконанні  | Властивості/характеристики  |
|  | 1. Підвищення чутливості<br>2. Ціна 500 у.о.<br>3. Висока селективність.<br>4. Довговічність. |
|  | Якість: довговічність 1 рік,  |
|  | Пакування: чіп  |
| III. Товар із підкріпленням  | До продажу: гарантія.   |
|  | Після продажу: доставка, обслуговування.  |
| За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патент |   |

Таблиця 4.20. Визначення меж встановлення ціни

| № п/п | Рівень цін на товари-замінники | Рівень цін на товари-аналоги | Рівень доходів цільової групи споживачів | Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу |
|-------|--------------------------------|------------------------------|--|---|
|       | -                              | 400 – 1200 у.о.              | 10000 у.о. і вище                        | 400 – 600 у.о./м <sup>2</sup>                           |

Таблиця 4.21. Формування системи збуту

| № п/п | Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів   | Функції збуту, які має виконувати постачальник товару              | Глибина каналу збуту  | Оптимальна система збуту                         |
|-------|---|--|-----------------------|--|
|       | Заказ товару на сайті або безпосередньо у розробників | Встановлення контакту, інформування, поділ, зберігання, сортування | Канал нульового рівня | Виробник безпосередньо збуває продукцію покупцям |

Таблиця 4.22. Концепція маркетингових комунікацій

| п/п | Специфіка поведінки цільових клієнтів | Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти | Ключові позиції, обрані для позиціонування   | Завдання рекламного повідомлення   | Концепція рекламного звернення          |
|-----|---------------------------------------|--|--|------------------------------------|---|
|     | Застосування сенсора при              | Прямі - канал комунікації, коли інформація             | Збільшення чутливості, селективності а також | Поширення знань про підприємство і | Звернення засноване на відмінностях між |

|  |   |  |                                |   |   |
|--|---|--|--------------------------------|---|---|
|  | <p>вирибництві товару, контроль концентрації.</p> | <p>передається безпосередньо від інформатора до інформованої особи</p> | <p>зменшення часу відгуку.</p> | <p>характеристики товару серед можливих компаній-клієнтів. Звернення уваги на відсутність зміни технологічного процесу при застосуванні товару.</p> | <p>рекламованим товаром і тим, що пропонують конкуренти. Звернення ґрунтується на тому чи іншому мотиваційному підході, покликаному впливати на споживчі переваги покупців-наприклад, функціональну перевагу, задоволення, імідж, захоплення і альтруїзм.</p> |
|--|---|--|--------------------------------|---|---|

#### **4.6 Висновки до розділу**

Ринкова комерціалізація даного сенсора є досить високою через високу ціну в конкурентів та присутність конкурентних характеристик товару. Також, ринок сенсорів розвивається дуже швидко, що підвищить шанси залучити фінансування. Єдиним недоліком може бути додатково вбудовувати джерело УФ для відновлення сенсора що ускладнить прилад.

## ВИСНОВКИ

В даній роботі було створено сенсор на основі одношарового графену легованого AgNWs методом спіно-коатингу. Детектування газу забезпечується адсорбцією та каталітичною дисоціацією спричиненою домішками на поверхні сенсора, що дозволяє контролювати концентрацію газу  $H_2O_2$  у реальному часі та досягти швидкої реакції в умовах навколишнього середовища. Чутливість легованого графену на цільовий газ порівнювався з графеном власної провідності. Отримані характеристики показали значне збільшення чутливості легованого графену до цільового газу. Крім того, осадження AgNW на поверхні навіть дуже низькопровідного графена (десятки тисяч Ом), зменшує питомий опір до менше ніж кількох сотень Ом.

Зміна опору легованого графену, що спостерігається при дії 5 ppm  $H_2O_2$  є  $\sim 300$  сек  $\Delta R = 15\%$ , і  $\Delta R = 10\%$  при 500 ppb  $H_2O_2$ . Це показує, що концентрація перекису водню може бути меншою ніж 500 ppb. Для порівняння, реакція на інші висококонцентровані гази ( $CO_2$ ,  $N_2$  та  $O_2$ ) становила менше ніж 2% для кожного.

Селективність випробовувалась з використанням різних газів ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  та  $O_2$ ). Результати показують чудову селективність для  $H_2O_2$ . Наприклад, для  $O_2$ ,  $N_2$  і  $CO_2$ , була відповідь сенсора -1,85%, -1,3% та -1,75% відповідно. Також було отримано графік залежності опору сенсора від концентрації перекису водню. Отриманий графік можливо апроксимувати двома лінійними ділянками.

Чутливість графена, легованого AgNWs, спостерігалася у межах -15% при  $\sim 200$  сек при 5 ppm. Чутливість  $H_2O_2$  до чистого графену +0,64% протягом 1000 сек., Отриманий сенсор AgNWs показав швидку релаксацію ( $\sim 10$ -20 с) під дією УФ світла 254 нм. Чутливість датчика як функція

концентрації  $H_2O_2$  дає можливість лінійного апроксимування, при цьому час вимірювання відносної реакції постійно зменшується для кожної більшої концентрації (~ 300 сек для 0,5 ppm та ~ 100 сек для 15 ppm).

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Yamazoe N Toward innovations of gas sensor technology. *Sens Actuators B* (2005) 108 2–14
2. Taylor RF, Schultz JS (eds) *Handbook of chemical sensors and biosensors*. IOP Publishing, Bristol (1996)
3. Ghenadii Korotcenkov *Handbook of Gas Sensor Materials. Properties, Advantages and Shortcomings for Applications. Volume 1: Conventional Approaches*. Springer Science+Business Media, LLC 2013
4. Korotcenkov G, Stetter JR Chemical gas mixture analysis and the electronic nose: current status, future trends. In: Korotcenkov G (ed) *Chemical sensors: comprehensive sensor technologies, vol 6, Chemical sensors applications*. Momentum, New York, (2011) pp 1–56
5. Wohltjen H, Barger WR, Snow AW, Jarvis NL A vapor-sensitive chemiresistor fabricated with planar microelectrodes and a Langmuir-Blodgett organic semiconductor film. *IEEE Trans Electron Dev* (1985) ED-32 1170–1174
6. Giovanni Neri First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors *Chemosensors* 2015, 3, 1-20
7. Ho CK, Itamura MT, Kelley M, Hughes RC Review of chemical sensors for in-situ monitoring of volatile contaminants. Sandia Report SAND2001-0643, Unlimited release, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM (2001).
8. C.I.L. Justino, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Duarte Advances in point-of-care technologies with biosensors based on carbon nanotubes *Trends Anal. Chem.*, 45 (2013), pp. 24-36
9. C.I.L. Justino, T.A.P. Rocha-Santos, S. Cardoso, A.C. Duarte Strategies for enhancing the analytical performance of nanomaterial-based sensors *Trends Anal. Chem.*, 47 (2013), pp. 27-36



10. C. Fenzl, T. Hirsch, A.J. Baeumner Nanomaterials as versatile tools for signal amplification in (bio)analytical applications *Trends Anal. Chem.*, 79 (2016), pp. 306-316
11. X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications *Small*, 7 (2011), pp. 1876-1902
12. P. Bollella, G. Fusco, C. Tortolini, G. Sanzò, G. Favero, L. Gorton, R. Antiochia Beyond graphene: electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection *Biosens. Bioelectron.*, 89 (2017), pp. 152-166
13. E.B. Bahadir, M.K. Sezgintürk Applications of graphene in electrochemical sensing and biosensing *Trends Anal. Chem.*, 76 (2015), pp. 1-14
14. X.-M. Chen, G.-H. Wu, Y.-Q. Jiang, Y.-R. Wang, X. Chen Graphene and graphene-based nanomaterials: the promising materials for bright future of electroanalytical chemistry *Analyst*, 136 (2011), pp. 4631-4640
15. J. Chang, G. Zhou, E.R. Christensen, R. Heideman, J. Chen Graphene-based sensors for detection of heavy metals in water: a review *Anal. Bioanal. Chem.*, 406 (2014), pp. 3957-3975
16. X. Deng, H. Tang, J. Jiang Recent progress in graphene-material-based optical
17. Q. Bao, K.P. Loh Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices *ACS Nano*, 6 (2012), pp. 3677-3694  
sensors *Anal. Bioanal. Chem.*, 406 (2014), pp. 6903-6916
18. Q. He, S. Wu, Z. Yin, H. Zhang Graphene-based electronic sensors *Chem. Sci.*, 3 (2012), pp. 1764-1772

19. M. Pumera, A. Ambrosi, A. Bonanni, E.L.K. Chng, H.L. Poh Graphene for electrochemical sensing and biosensing *Trends Anal. Chem.*, 29 (2010), pp. 954-965
20. Allen MJ, Tung VC, Kaner RB Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem Rev* (2010) 110 132–145
21. Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang YS Synthesis of graphene and its applications: a review. *Crit Rev Solid State* (2010) 35(1) 52–71
22. Park S, Ruoff RS Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* (2009) 4:217–224
23. He H, Klinowski J, Forster M, Lerf A new structural model for graphite oxide. *Chem Phys Lett* (1998) 287 53–56
24. Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Valemakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee SK, Colombo L, Ruoff RS Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* (2009) 324 1312–1314
25. Lin YM, Avouris P Strong suppression of electrical noise in bilayer graphene nanodevices. *Nano Lett* (2008) 8 2119–2125
26. Marchenko D, Varykhalov A, Rybkin A, Shikin AM, Rader O (2011) Atmospheric stability and doping protection of noble-metal intercalated graphene on Ni(111). *Appl Phys Lett* 98:122111
27. Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi AY, Feng R, Dai Z, Marchenkov AN, Conrad EH, First PN, de Heer WA Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J Phys Chem B* 108:19912–19916
28. Schedin F, Geim AK, Morozov SV, Hill EW, Blake P, Katsnelson MI, Novoselov KS (2007) Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mater* 6:652–655

29. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci* (2011) 56 1178–12
30. F. Xu, M. Deng, G. Li, S. Chen, L. Wang, Electrochemical behavior of cuprous oxide–reduced graphene oxide nanocomposites and their application in nonenzymatic hydrogen peroxide sensing, *Electrochimica Acta*, 88 (2013), 59–65.
31. M. Liu, R. Liu, W. Chen, Graphene wrapped Cu<sub>2</sub>O nanocubes: Non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability, *Biosensors and Bioelectronics* 45 (2013) 206–212.
32. M. Song, S. Hwang, D. Whang, Non-enzymatic electrochemical CuO nanoflowers sensor for hydrogen peroxide detection, *Talanta* 80 (2010) 1648–1652.
33. N. Jia, B. Huang, Lina Chen, Liang Tan\*, Shouzhuo Yao A simple non-enzymatic hydrogen peroxide sensor using gold nanoparticles-graphene-chitosan modified electrode, *Sensors and Actuators B* 195 (2014) 165–170
34. G. Luque, M. Rojas, G. Rivas, E. Leiva, The origin of the catalysis of hydrogen peroxide reduction by functionalized graphene surfaces: A density functional theory study, *Electrochimica Acta*, 56 (2010), 523–530
35. D. Düzenli, A Comparative Density Functional Study of Hydrogen Peroxide Adsorption and Activation on the Graphene Surface Doped with N, B, S, Pd, Pt, Au, Ag, and Cu Atoms, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016), 20149–20157.
36. Dua V.; Surwade 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. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49, 2154–2157.

37. Wu H. P.; Liu J. F.; Wu X. J.; Ge M. Y.; Wang Y. W.; Zhang G. Q.; Jiang J. Z. High conductivity of isotropic conductive adhesives filled with silver nanowires. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2006, 26, 617–621.

38. Kela L.; Auvinen A.; Tapper U.; Hokkinen J. Metallic nanoparticles for conductive inks. *International Congress of Metallurgy and Materials* 2014.

39. Liu H. Y.; Avrutin V.; Izyumskaya N.; Ozgur U.; Morkoc H. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. *Superlattice Microst* 2010, 48, 458–484.

40. Liu C. H.; Yu X. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. *Nanoscale Research Letters* 2011, 6, 75-83.

41. Wang W.; Wang L.; Shi H.; Liang Y. A room temperature chemical route for large scale synthesis of sub-15 nm ultralong CuO nanowires with strong size effect and enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm* 2012, 14, 5914–5922.

42. Hossain Z.; Kleve M. G. Nickel nanowires induced and reactive oxygen species mediated apoptosis in human pancreatic adenocarcinoma cells. *Int. J. Nanomedicine* 2011, 6, 1475–1485.

43. Shin S. W.; Jung Y. U.; Kim K. B.; Choi S. W.; Kang S. J. ITO-free transparent conductive films based on carbon nanomaterials with metal grid for liquid crystal displays. *Liquid Crystals* 2015, 42, 954-958.

44. Kwak D. J.; Moon B. H.; Lee D. K.; Park C. S.; Sung Y. M. Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell

application. *Journal of Electrical Engineering & Technology* 2011, 6, 684-687.

45. Zhang, C.; Zhang, Y.; Du, X.; Chen, Y.; Dong, W.; Han, B.; Chen, Q. Facile fabrication of Pt-Ag bimetallic nanoparticles decorated reduced graphene oxide for highly sensitive non-enzymatic hydrogen peroxide sensing. *Talanta* 2016, 159, 280–286.

46. Zhang, R.; Chen, W. Recent advances in graphene-based nanomaterials for fabricating electrochemical hydrogen peroxide sensors. *Biosens. Bioelectron.* 2017, 89, 249–268.

47. Kosman, J.; Juskowiak, B. Peroxidase-mimicking DNAzymes for biosensing applications: A review. *Anal. Chim. Acta* 2011, 707 (1–2), 7–17

48. Grembecka, M.; Lebedzińska, A.; Szefer, P. Simultaneous separation and determination of erythritol, xylitol, sorbitol, mannitol, maltitol, fructose, glucose, sucrose and maltose in food products by high performance liquid chromatography coupled to charged aerosol detector. *Microchem. J.* 2014, 117, 77–82.

49. Liu, M.; Zhao, G.; Zhao, K.; Tong, X.; Tang, Y. Direct electrochemistry of hemoglobin at vertically-aligned self-doping TiO<sub>2</sub> nanotubes: A mediator-free and biomolecule-substantive electrochemical interface. *Electrochem. Commun.* 2009, 11 (7), 1397–1400.

50. Liu, M.; Liu, R.; Chen, W. Graphene wrapped Cu<sub>2</sub>O nanocubes: Non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability. *Biosens. Bioelectron.* 2013, 45, 206–212

51. A.K.M. Kafi, A. Ahmadalinezhad, J.P. Wang, D.F. Thomas, A.C. Chen Direct growth of nanoporous Au and its application in

electrochemical biosensing *Biosensors and Bioelectronics*, 25 (2010), p. 2458

52. S.J. Guo, D. Wen, Y.M. Zhai, S.J. Dong, E.K. Wang Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing *ACS Nano*, 4 (2010), p. 3959

53. A. Gutes, I. Laboriante, C. Carraro, R. Maboudian Palladium nanostructures from galvanic displacement as hydrogen peroxide sensor *Sensors and Actuators B*, 147 (2010), p. 681

54. Q. Wang, J.B. Zheng Electrodeposition of silver nanoparticles on a zinc oxide film: improvement of amperometric sensing sensitivity and stability for hydrogen peroxide determination *Microchimica Acta*, 169 (2010), p. 361

55. W. Grünert, A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus Structural properties of Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts for acrolein hydrogenation *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004), p. 5709

56. C.Y. Liu, J.M. Hu Hydrogen peroxide biosensor based on the direct electrochemistry of myoglobin immobilized on silver nanoparticles doped carbon nanotubes film *Biosensors and Bioelectronics*, 24 (2009), p. 2149

57. Oleksandr Ovsianytskyi, Yun-Sik Nam, Oleksandr Tsymbalenko, Phan-Thi Lan, Myoung-Woon Moond, Kang-Bong Lee Highly sensitive chemiresistive H<sub>2</sub>S gas sensor based on graphene decorated with Ag nanoparticles and charged impurities, *Sensors and Actuators B: Chemical* 257 (2018) 278-285