ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Нагорнов Илья Алексеевич

Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами LnO_x (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена Ti_2CT_x, для хеморезистивных газовых сенсоров

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025 г.

Работа выполнена в Лаборатории физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН.

Научный руководитель:	**Симоненко Елизавета Петровна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории физикохимии керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российский академии наук (ИОНХ РАН)
Официальные оппоненты:	**Шилова Ольга Алексеевна**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)
	Егорышева Анна Владимировна, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российский академии наук (ИОНХ РАН)
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»

Защита состоится **«09» июля 2025 г.** в **11** часов **00** минут на заседании диссертационного совета 01.4.001.91 по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, в конференц-зале ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д. 31) или на сайте ИОНХ РАН: http://www.igic.ras.ru

Автореферат разослан **«06» июня 2025 г.**

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Бузанов Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы исследования

Во многих областях науки и техники, в первую очередь, при мониторинге загрязнений окружающей среды или контроле промышленных процессов, остро встает проблема качественного и быстрого определения содержания в атмосфере некоторых газообразных аналитов (особенно, токсичных и взрывоопасных) с использованием компактных, недорогих и простых в эксплуатации устройств. Многие летучие соединения постоянно присутствуют в атмосфере промышленно развитых территорий, содержатся в выбросах автотранспорта и предприятий промышленности и др. Превышение ПДК токсичных газов отрицательно сказывается, в первую очередь, на состояние метаболических систем живых организмов. С проблемой экспресс-детектирования некоторых газов связана и наблюдающаяся в последнее время отчетливая тенденция развития и внедрения методов неинвазивной диагностики заболеваний. Так, по составу выдыхаемого человеком воздуха в совокупности с другими методами лабораторных исследований может быть произведена первичная диагностика некоторых заболеваний в скрининг-режиме.

Для быстрого и недорогого детектирования газов в воздушной атмосфере применяются хеморезистивные газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов, в частности, нанокристаллического оксида цинка, который обладает высокой чувствительностью к летучим органическим соединениям, NO_2, CO и другим газам, но страдает от низкой селективности и чувствительности к изменению влажности газовой смеси. Для улучшения его хемосенсорных характеристик рассматриваются несколько основных подходов, среди которых стоит выделить изменение морфологии наночастиц ZnO путем варьирования условий синтеза и создание нанокомпозитов на основе ZnO с модификаторами различной химической природы (например, оксидами металлов, наночастицами благородных металлов).

Кроме того, реальные задачи газовой сенсорики требуют определения конкретных газов в присутствии других аналитов, к которым базовый оксид металла также чувствителен. Решением является мультисенсорная схема измерения в сочетании с современной математической обработкой сигнала, что требует создания линейки рецепторных материалов с различными сенсорными свойствами.

Таким образом, получение наноматериалов на основе оксида цинка, исследование закономерностей, связывающих синтетические параметры и сенсорные характеристики, является важной и актуальной задачей, решение которой обеспечит контроль за экологической обстановкой и улучшение качества жизни людей.

Целью настоящей работы является установление влияния условий синтеза на микроструктуру и хеморезистивные свойства нанопорошков оксида цинка, а также выявление их селективности и чувствительности по отношению к практически важным газам-аналитам при модификации ZnO компонентами различной химической природы.

Для достижения данной цели решены следующие **задачи**:

1. Разработка методик синтеза ZnO путем деструкции аква-бис-(2,4-пентандионато)цинка $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ (далее ацетилацетонат цинка) в спиртовых растворителях – *н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль без добавления дополнительного гидролизующего компонента, изучение влияния температуры и длительности термической обработки на состав и микроструктуру получаемых образцов с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа.

2. Получение и исследование нанокомпозитов на основе оксида цинка, модифицированного наночастицами оксидов церия, празеодима, европия, платины, палладия и многослойного максена Ti_2CT_x с содержанием от 0.5 до 3 % мол.

3. Формирование рецепторных слоев высокодисперсного оксида цинка и нанокомпозитов на их основе на специализированных подложках методами dip-coating, трафаретной печати и пневматической микроэкструзионной печати.

4. Комплексное изучение сенсорных свойств наноматериалов состава ZnO, ZnO-LnO_x (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO-Pt, ZnO-Pd и ZnO-Ti_2CT_x (с содержанием модифицирующего компонента от 0.5 до 3 % мол.) по отношению к практически значимым неорганическим и органическим газам-аналитам.

Научная новизна

Научная новизна настоящего исследования заключается в выявлении особенностей синтеза слабоагрегированных нанокристаллических материалов на основе оксида цинка, полученного из $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ в качестве прекурсора без добавления дополнительного гидролизующего агента, а также получения нанокомпозитов ZnO с наночастицами оксидов церия, празеодима, европия, платины, палладия и максена Ti_2CT_x, и в установлении эффекта указанных наноматериалов на их хеморезистивные свойства:

1. Впервые разработана методика получения нанокомпозита ZnO-Ti_2CT_x, содержащего 1-5 % мол. многослойного максена Ti_2CT_x, комплексно изучены его хемосенсорные свойства на широкий круг аналитов (NO_2, CO, NH_3, H_2, CH_4, C_6H_6, C_2H_5OH, C_3H_6O) при рабочей температуре 200 °C.

2. Изучено влияние растворителя из класса спиртов (*н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) и температуры термообработки раствора ацетилацетоната цинка на микроструктуру и сенсорные свойства полученного высокодисперсного ZnO. Установлено, что в одноатомных спиртах (*н*-бутаноле и изоамиловом спирте), образующаяся микроструктура сходна (стержневидная форма), однако существенно отличается от таковой для продуктов, полученных при термической обработке в этиленгликоле (агрегаты наночастиц в виде сфер или эллипсоид вращения). Для всех полученных образцов ZnO можно констатировать повышенную чувствительность по отношению к NO_2 (при рабочих температурах 125-200 °C) и CO (при 200-275 °C).

3. В результате комплексного исследования хемосенсорных откликов полученных нанокомпозитов ZnO-LnO_x (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO–Pt, ZnO–Pd и ZnO-Ti_2CT_x на различные газы-аналиты установлены зависимости, связывающие

их с химическим и фазовым составом, микроструктурой рецепторных материалов; для наиболее перспективных аналитов установлены их температурные и концентрационные закономерности.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость выполненных исследований заключается в установлении закономерностей «состав-строение-свойства» для рецепторных наноматериалов на основе ZnO, ориентируясь на требования повышенной чувствительности к некоторым газообразным аналитам, селективности и стабильности работы сенсорного элемента.

Практическая значимость работы обусловлена потребностью в детектировании содержания в атмосфере некоторых газообразных примесей, эффективность же данного процесса значительно определяется свойствами рецепторных материалов, используемых в сенсорных устройствах. Полученные вещества и разработанные высокотехнологичные подходы к нанесению покрытий могут послужить основой для создания хеморезистивных газовых сенсоров с повышенной чувствительностью (прежде всего, по отношению к NO_2, ацетону и этанолу) и селективностью, в том числе в составе мультисенсорных датчиков.

Методология и методы исследования

Высокодисперсные порошки оксида цинка получались в результате термической обработки растворов ацетилацетоната цинка в спиртах (*н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль). Получение нанокомпозитов $ZnO\text{-}LnO_x$ (Ln = Ce, Pr, Eu) проводили в результате термообработки растворов ацетилацетонатов соответствующих металлов в *н*-бутаноле. Для декорирования ZnO наночастицами платины и палладия в присутствии диспергированного порошка ZnO осуществляли термообработку растворов $H_2[PtCl_6]$ или $PdCl_2$ в среде этиленгликоля. Композиты $ZnO\text{-}Ti_2CT_x$ получали в результате синтеза ZnO из *н*-бутанола в присутствии диспергированного многослойного максена Ti_2CT_x. Рецепторные слои на подложки наносились с применением методик dip-coating, трафаретной печати и пневматической микроэкструзионной печати. Анализ процессов деструкции

$[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ в различных спиртах выполняли методами колебательной и электронной спектроскопии. Фазовый состав порошков и покрытий определяли методами рентгенофазового анализа (РФА), КР-спектроскопии, микроструктуру – с помощью растровой электронной (РЭМ), просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), локальные электрофизические свойства – Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) и сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ). Химическое состояние поверхности изучали с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). При исследовании термического поведения порошков и трансформации их кристаллической структуры в результате термообработки использовали синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ. Хемосенсорные свойства при детектировании различных аналитов изучали с использованием специализированной установки и газовой ячейки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Воспроизводимые методики синтеза индивидуального ZnO в результате термической обработки раствора $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ в спиртах (*н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) без добавления дополнительного гидролизующего агента, а также нанокомпозитов ZnO-LnO_x (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO-Pt, ZnO–Pd и ZnO-Ti_2CT_x с содержанием модифицирующего компонента от 0.5 до 3 % мол.

2. Совокупность данных по установлению влияния условий получения ZnO (природы использованного спирта, температуры и длительности термической обработки) на его фазовый состав, микроструктуру, дисперсность и термическое поведение.

3. Результаты комплексного изучения чувствительности рецепторных слоев полученных индивидуального ZnO и нанокомпозитов ZnO-LnO_x (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO-Pt, ZnO-Pd и ZnO-Ti_2CT_x по отношению к широкому кругу газов-аналитов (NO_2, H_2, CH_4, CO, NH_3, бензол, ацетон, этанол), селективности и чувствительности

к влажности; сведения о зависимости величины откликов от температуры детектирования и концентрации аналитов.

Личный вклад автора

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема синтетической экспериментальной работы: проведение синтеза, выделение и очистка полученных веществ, поиск оптимальных методик синтеза, пробоподготовка образцов для их исследования физико-химическими методами, приготовление функциональных чернил для нанесения слоев. Им выполнен литературный обзор, посвященный теме исследования. Автор принимал участие в разработке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных, формулировании выводов.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.

Апробация результатов

Основные выводы были представлены на следующих конференциях: XII−XV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022−2025 гг.), X Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2021 г.) Седьмая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023» (Москва, 2023 г.).

Публикации по теме исследования

По теме диссертации опубликованы 10 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и международные базы данных Web of Science и Scopus, и 6 тезисов докладов на отечественных и международных научных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 197 наименований. Работа изложена на 204 страницах и содержит 88 рисунков, 20 таблиц.

Соответствие специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Диссертационная работа соответствует пп. 1, 4, 5 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки): 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 4) Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность проведенного исследования, обозначены его цели, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы выносимые на защиту положения.

В **главе 2** проведен анализ литературы по теме диссертации. Кратко рассмотрены строение и свойства оксида цинка. Описаны методы синтеза нанокристаллического ZnO с использованием $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$, который использован в настоящей работе в качестве прекурсора. Рассмотрены основные принципы формирования сенсорного отклика при детектировании различных газов-аналитов полупроводниковыми оксидами металлов *n*-типа. Подробно обсуждены свойства рецепторных материалов на основе индивидуального ZnO и модифицированного различными компонентами (наночастицами оксидов металлов, благородных металлов и максенов).

В **главе 3** приведен список реагентов, методики получения прекурсоров, синтеза нанопорошков ZnO и композитов на его основе, а также список оборудования, используемого для физико-химических методов анализа получаемых продуктов. Описаны способы нанесения газочувствительных слоев на основе ZnO и методики изучения их сенсорных свойств.

Глава 4 содержит подробное обсуждение результатов, полученных в ходе исследований, организованное по соответствующим разделам.

Раздел 4.1 посвящен изучению влияния природы растворителя и условий синтеза на характеристики нанокристаллического оксида цинка, полученного в результате термической деструкции прекурсора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в среде различных спиртов (*н*-бутанола, изоамилового спирта и этиленгликоля) без дополнительного введения гидролизующих агентов.

В результате анализа результатов сольвотермального синтеза при атмосферном давлении нанодисперсного оксида цинка показаны различия в микроструктуре продуктов, полученных в одноатомных и многоатомных спиртах (рис. 1). В одноатомных спиртах (*н*-бутанол, изоамиловый спирт) при низких температурах формируются сферические частицы, а при высоких – стержневидные, склонные к агрегации. Для *н*-бутанола, по сравнению с изоамиловым спиртом, для образования стержневидной формы требуется большее время термообработки. В этиленгликоле, как представителе многоатомных спиртов, микроструктура зависит от температуры: происходит переход от сферических агрегатов (~130 нм при 125 °C) к эллипсоидам вращения и сферам, собранных из них (до 300 нм при 185 °C).

Все полученные образцы нанокристаллического ZnO демонстрируют повышенную чувствительность к NO_2 и CO. Так, для образца, полученного в среде *н*-бутанола, установлен максимальный отклик на 100 ppm CO при рабочей температуре 225°C (22.7) и на 100 ppm NO_2 при 125°C (18.8, рис. 2).

Эксперименты по детектированию 20 ppm NO_2 при рабочей температуре 125°C показали (рис. 3), что при повышении влажности газовой смеси до 75% наблюдается уменьшение величины отклика рецепторного материала, его падение составляет ~60%.

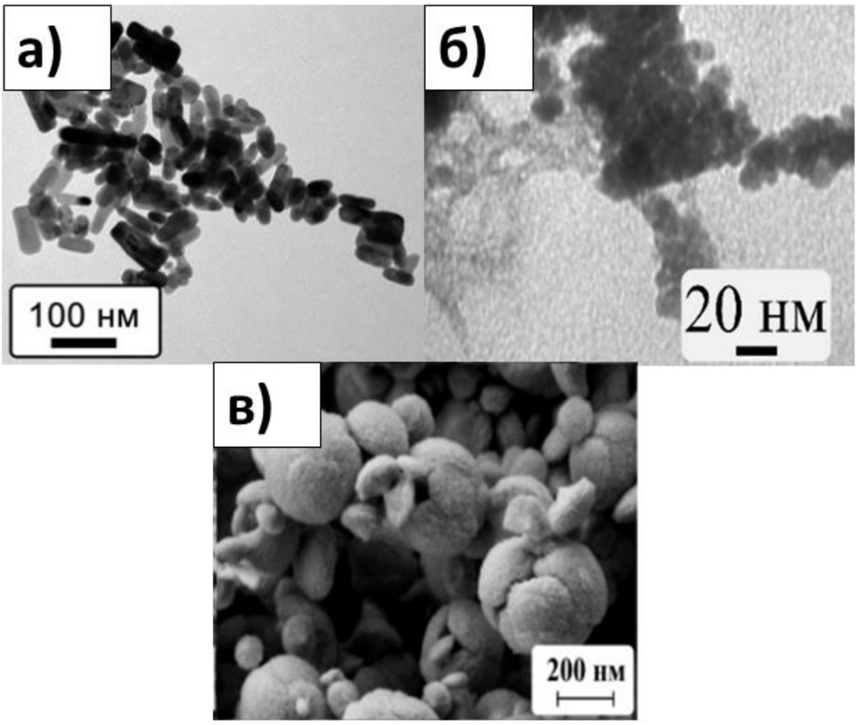

Рис.1. Микрофотографии образцов ZnO, синтезированных в среде *н*-бутанола (ПЭМ) (а), изоамилового спирта (ПЭМ) (б) и этиленгликоля (РЭМ)

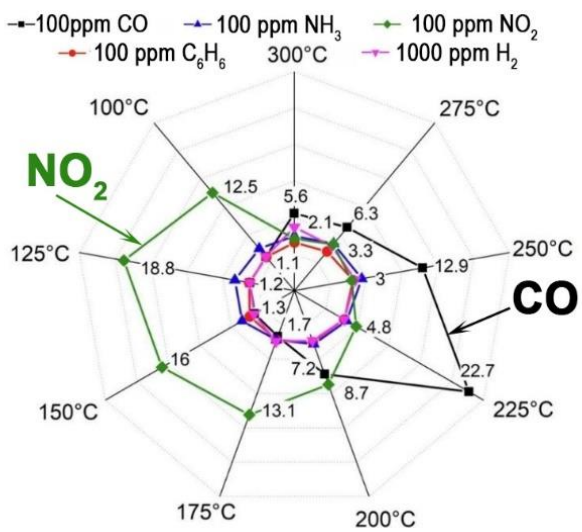

Рис. 2. Диаграмма селективности образца ZnO, полученного в среде *н*-бутанола (145°C, 6 ч) при рабочих температурах детектирования 100–300°C

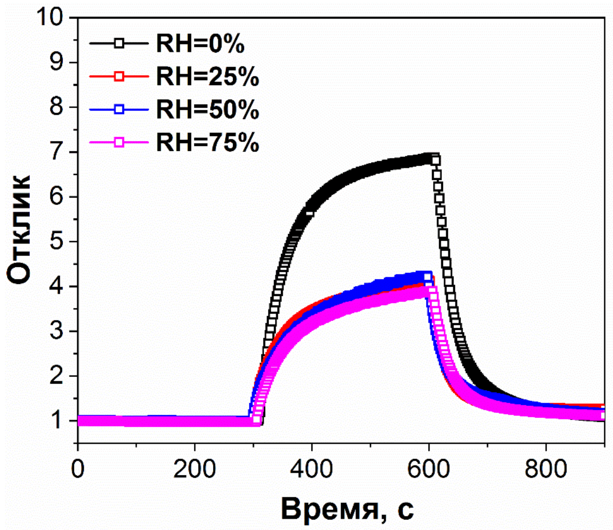

Рис. 3. Воспроизводимость сигнала при детектировании 20 ppm NO_2 при 125°C в атмосфере различной влажности (RH) для образца ZnO, синтезированного при 145°C в течение 6 ч в *н*-бутаноле

Для образцов, синтезированных в среде этиленгликоля, наблюдается также высокий отклик на низкие концентрации NO_2 и низкая чувствительность величины отклика к изменению влажности воздуха (рис.4), что перспективно для применения не только в модельных системах, но и в реальных условиях.

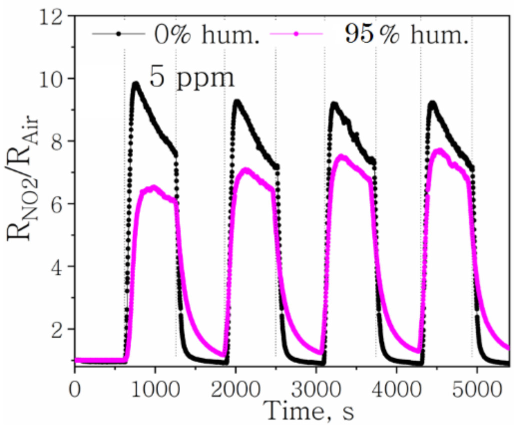

Рис. 4. Воспроизводимость откликов оксида цинка, синтезированного в среде этиленгликоля при температуре 165° в течение 6 ч, на 5 ppm NO_2 при влажности 0 и 95%, рабочая температура 200ºС

В результате анализа полученных данных о микроструктуре и сенсорных свойствах порошков ZnO, для изучения влияния модификаторов (наночастицы оксидов церия, презеодима европия, Pt, Pd и максена Ti_2CT_x) был выбран ZnO, синтезированный из $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в *н*-бутаноле при температуре 145°С.

Раздел 4.2.1 охватывает синтез и изучение сенсорных свойств нанокристаллических композитов на основе ZnO, модифицированного наночастицами оксидов РЗМ (оксиды церия, празеодима и европия). Показано, что сольвотермальный синтез при атмосферном давлении нанокомпозитов ZnO-LnO_x (Ln = Ce, Pr, Eu; x = 1-5 % мол. LnO_x) в *н*-бутаноле приводит к формированию образцов, незначительно отличающихся по микроструктуре от индивидуального ZnO. Данные РФА и АСМ (в режиме СЕМ) подтверждают образование не твердых растворов, а нанокомпозитов.

Изучение хемосенсорных свойств нанокомпозитов ZnO-LnO_x, содержащих 1 % мол. LnO_x, показали, что при модифицировании во всем исследованном интервале температур значительно снижается отклик на NO_2 (который был преобладающим для индивидуального ZnO), что улучшает селективность по отношению к CO (например, рис. 5).

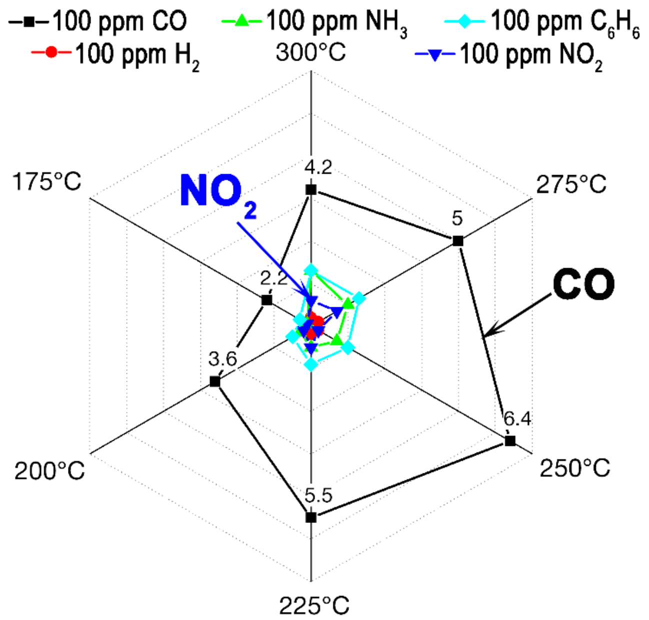

Рис. 5. Диаграмма селективности образца оксида цинка, модифицированного 1 % мол. CeO_2, при рабочих температурах 175–300ºC

Нанокомпозит, содержащий 1 % мол. CeO_2, демонстрирует лучшие по сравнению с ZnO кинетические параметры при детектировании CO (4-100 ppm при 250°C) (рис. 6 а), хорошо воспроизводимый сигнал без дрейфа (в том числе, во влажной атмосфере) и снижение отклика на CO (10 ppm) при RH = 70% на ~20% (рис. 6 б).

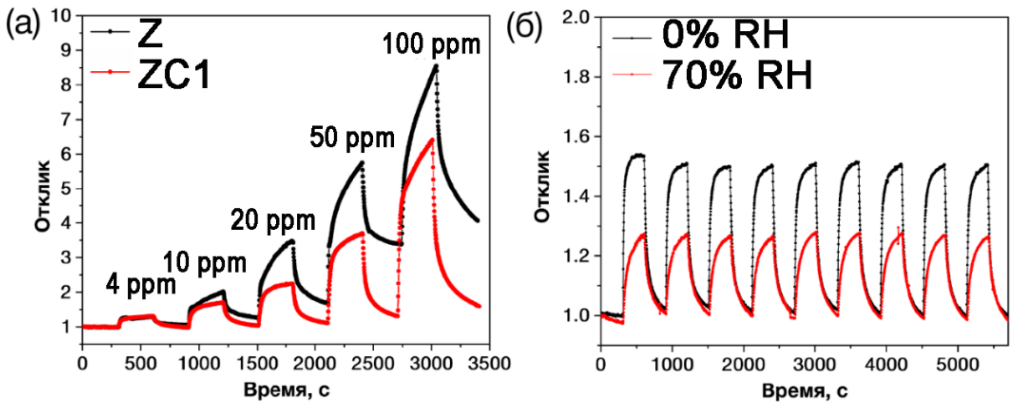

Рис. 6. Отклики на 4–100 ppm CO для образцов ZnO (**Z**) и ZnO-1 % мол. CeO_2 (**ZC1**) (а) и воспроизводимость сигнала образца ZnO-1 % мол. CeO_2 при детектировании 10 ppm CO в атмосфере различной влажности (RH) (б); рабочая температура – 250ºC

Для образца ZnO, модифицированного оксидом празеодима, помимо прочего, установлен факт увеличения величины отклика образца на 20 ppm NO_2 (рабочая температура 125 °C) при повышении влажности газовой смеси с 0 до 75% (рис. 7).

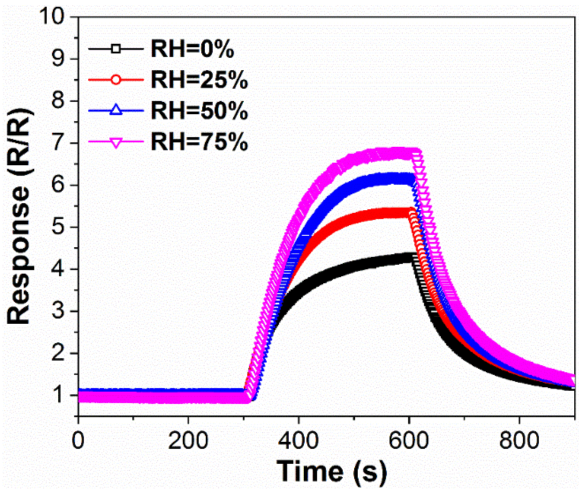

Рис. 7. Кинетический отклик образца ZnO, модифицированного 1 % мол. оксида празеодима, при детектировании 20 ppm NO_2 при 125ºC, при различной влажности RH = 0-75%

Особенностью же нанокомпозита, модифицированного оксидом европия, является наблюдаемая наряду с высокой селективностью по отношению к CO (при рабочих температурах 200-300 °C) наибольшая среди всех изученных оксидов РЗЭ чувствительность к NO_2 с максимумом отклика при рабочей температуре 175 °C.

В **разделе 4.2.2** обсуждаются результаты декорирования оксида цинка наночастицами платины и палладия с содержанием от 0.5 до 3 % мол. благородного металла. Показано, что тип растворителя (*н*-бутанол или этиленгликоль) при синтезе исходного ZnO значительно влияет на свойства получаемых нанокомпозитов ZnO-Pt. Показано, что при декорировании платиной образцов ZnO, полученных в *н*-бутаноле, наночастицы Pt локализуются преимущественно между агрегатами стержневидных частиц ZnO (рис. 8). При измерении сенсорных свойств отмечено повышение чувствительности к этанолу по мере повышения содержания модификатора – рис. 9. При этом, для образца, содержащего 1 % мол. Pt, установлено снижение времен отклика и восстановления, т.е. улучшение кинетических характеристик.

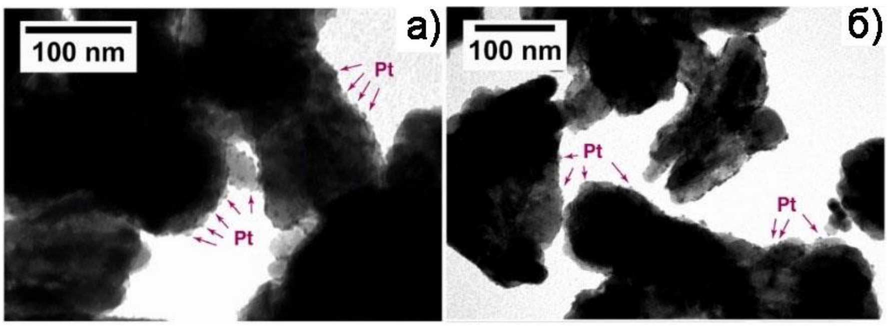

Рис. 8. ПЭМ-микрофотографии порошков ZnO-Pt, содержащих 0.5 % мол. Pt (а) и 3 % мол. Pt (б), синтез ZnO в среде н-бутанола

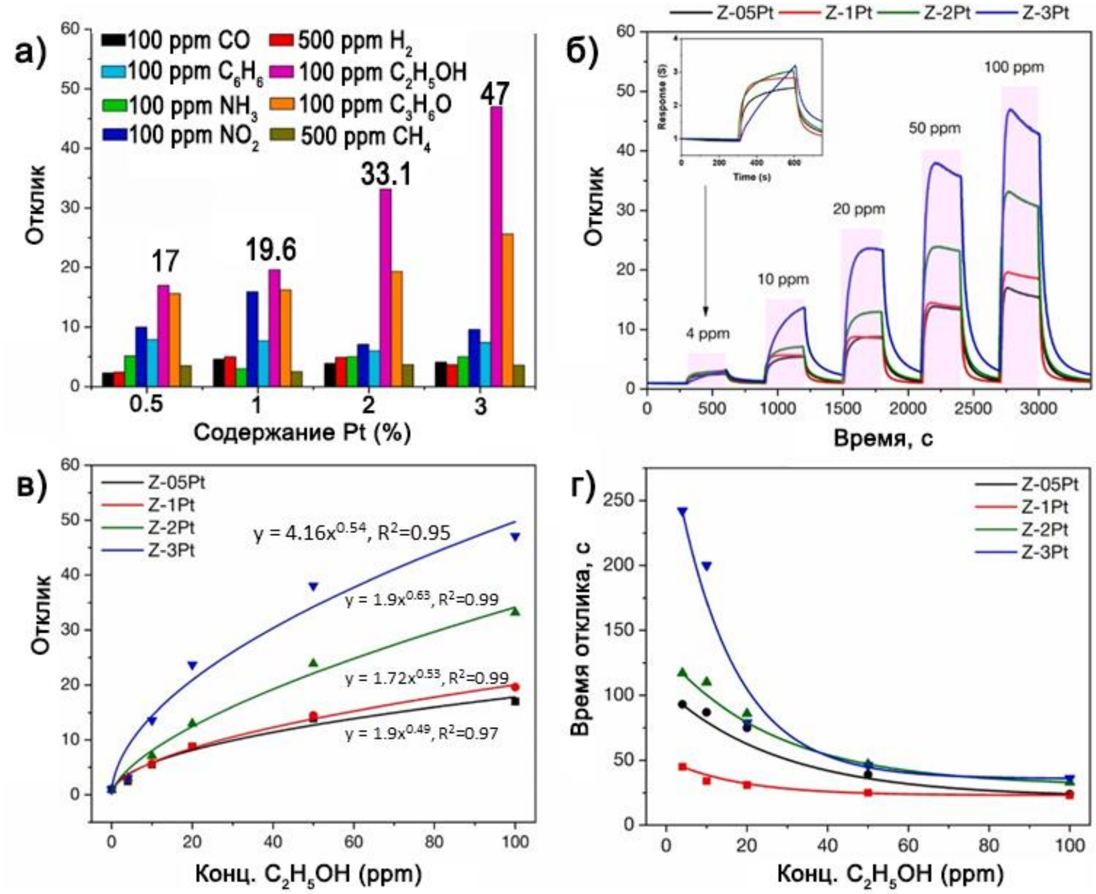

Рис. 9. Диаграмма селективности, составленная из откликов на 100 ppm CO, NH_3, NO_2, C_6H_6, C_2H_5OH, C_3H_6O и 500 ppm CH_4, H_2 (а); отклик на 4-100 ppm C_2H_5OH (б); зависимости отклика (в) и времени отклика (г) от концентрации C_2H_5OH для образцов ZnO-0.5 % мол. Pt (**ZPt0.5**), ZnO-1 % мол. Pt (**ZPt1**), ZnO-2 % мол. Pt (**ZPt2**) и ZnO-3 % мол. Pt (**ZPt3**); рабочая температура составляет 225°C

Нанокомпозиты ZnO-Pt, для которых оксид цинка получен в среде этиленгликоля, имеют сферическую форму (рис 10) и проявляет высокую чувствительность к бензолу (4–100 ppm) и водороду (100–1600 ppm).

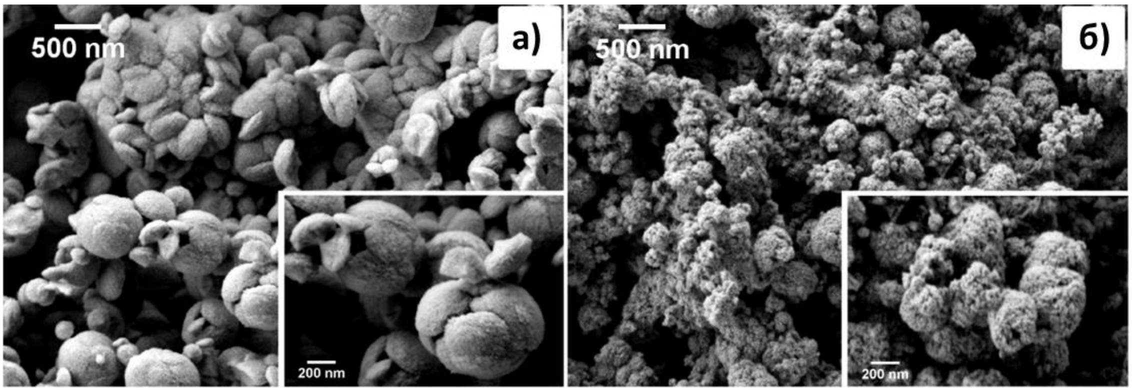

Рис. 10. РЭМ-микрофотографии порошков ZnO-Pt с врезками на большем увеличении: ZnO (а), ZnO-0.5 % мол.Pt (б)

При декорировании ZnO наночастицами палладия (0.5-3 % мол. Pd) происходит частичное окисление последнего. Комплексом методов физико-химического анализа (рис. 11) установлено, что наночастицы палладия имеют структуру близкую к ядро@оболочка, в которой ядро – металлический палладий, а оболочка – оксид палладия (PdO).

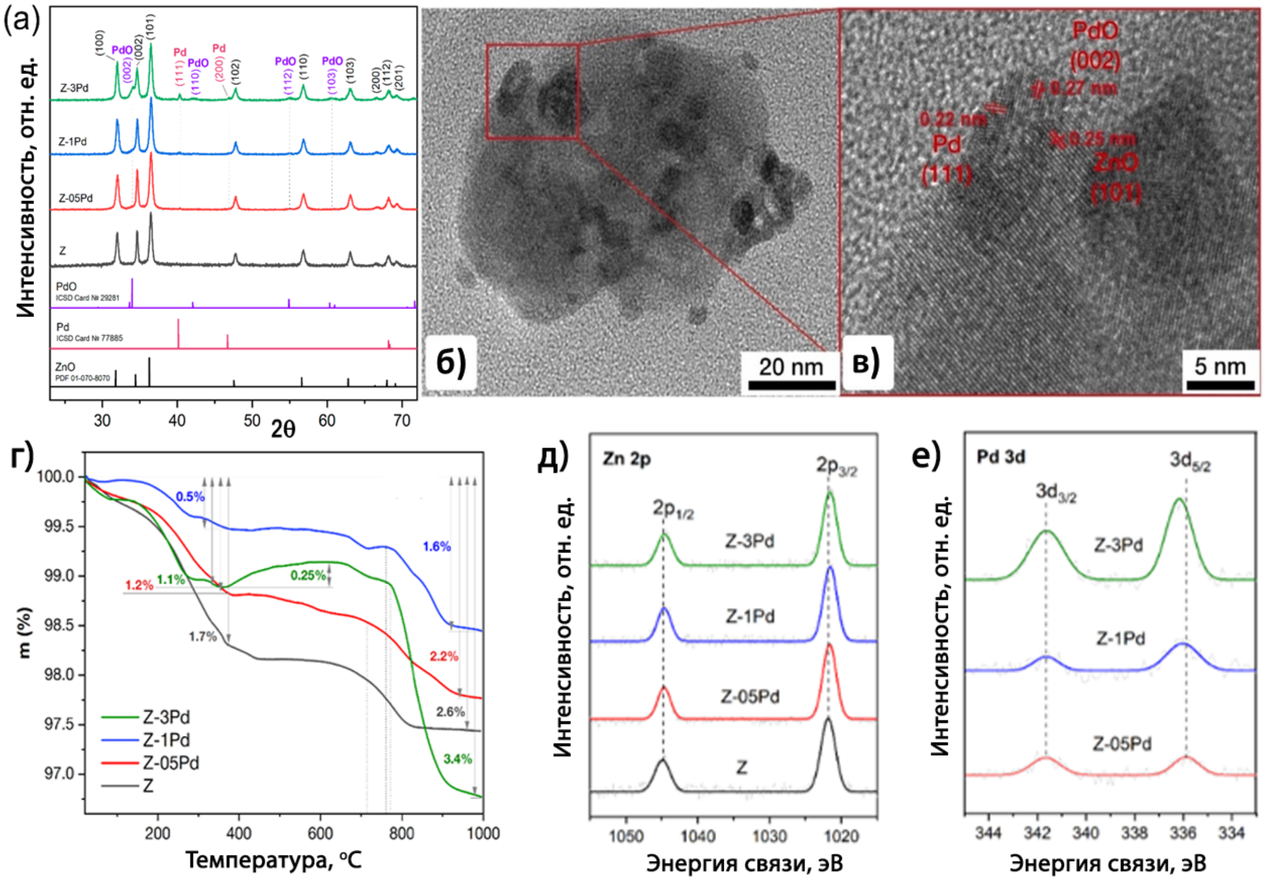

Рис. 11. Рентгенограммы порошков ZnO-Pd для образцов ZnO (**Z**), ZnO-0.5 % мол. Pd (**Z-05Pd**), ZnO-1 % мол. Pt (**Z-1Pd**) и ZnO-3 % мол. Pt (**Z-3Pd**) (а) и микрофотографии ПЭМ высокого разрешения (б-в) для образца ZnO-0.5 % мол. Pd (**Z-05Pd**), кривые ТГА (г) и РФЭС нанокомпозитов ZnO-Pd

Для рецепторных слоев ZnO-Pd установлено, что наибольший отклик на ацетон наблюдался при рабочей температуре 250°C для образцов **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd**, а для **Zn-05Pd** при 300°C. При рабочей температуре 250°C отмечена также повышенная чувствительность и к этанолу.

Полученные высокие значения отклика на ацетон позволили изучить чувствительность покрытий ZnO-Pd к низким концентрациям ацетона (<1 ppm). Показано, что для образцов свойственен очень низкий предел обнаружения 100ppb (рис. 12, температура детектирования 250°C), что перспективно для неинвазивной диагностики заболеваний.

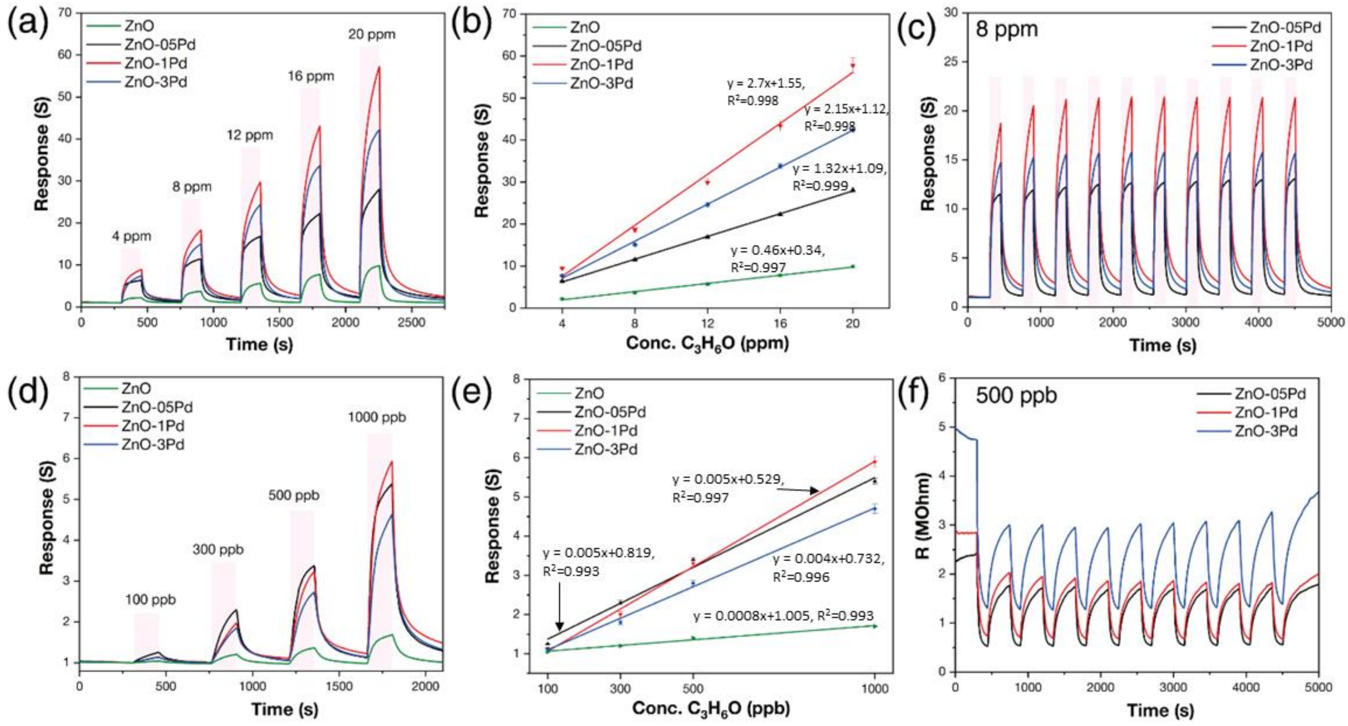

Рис. 12. Хемосенсорные свойства покрытий ZnO-Pd при детектировании ацетона при 250°C: отклики на 4-20 ppm (a), зависимость отклика от концентрации ацетона в ppm-диапазоне ацетона (b), воспроизводимость отклика при детектировании 8 ppm ацетона (c), отклики на 100-1000 ppb ацетона (d), зависимость отклика от концентрации ацетона в ppb-диапазоне ацетона (e) и воспроизводимость сигнала при детектировании 500 ppb ацетона (f)

В **разделе 4.2.3** обсуждаются результаты синтеза нанокомпозитов оксида цинка с 1, 3, 5 % мол. аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x методом сольвотермального синтеза при атмосферном давлении. Установлено, что добавление порошка максена в процессе синтеза приводит к образованию агрегатов ZnO с более пористой структурой по сравнению с индивидуальным ZnO (рис. 13). Вероятно, это связано с тем, что рост зарождения частиц ZnO на пористой поверхности максена ограничивает их консолидацию.

Исследование хеморезистивных свойств полученных образцов при температуре детектирования 200°C для наиболее практически востребованных анализируемых газов (взрывчатых, токсичных неорганических соединений и ЛОС) выявило чрезвычайно высокую чувствительность всех материалов к NO_2 (рис. 14). При этом селективность возрастала с увеличением содержания максена: отношение значения отклика на 4 ppm NO_2 ко второму по величине значению отклика (при 100 ppm ацетона/этанола) увеличилось с 1.6 (ZnO) до 20.5 (образец **Z5T**) (рис. 14b).

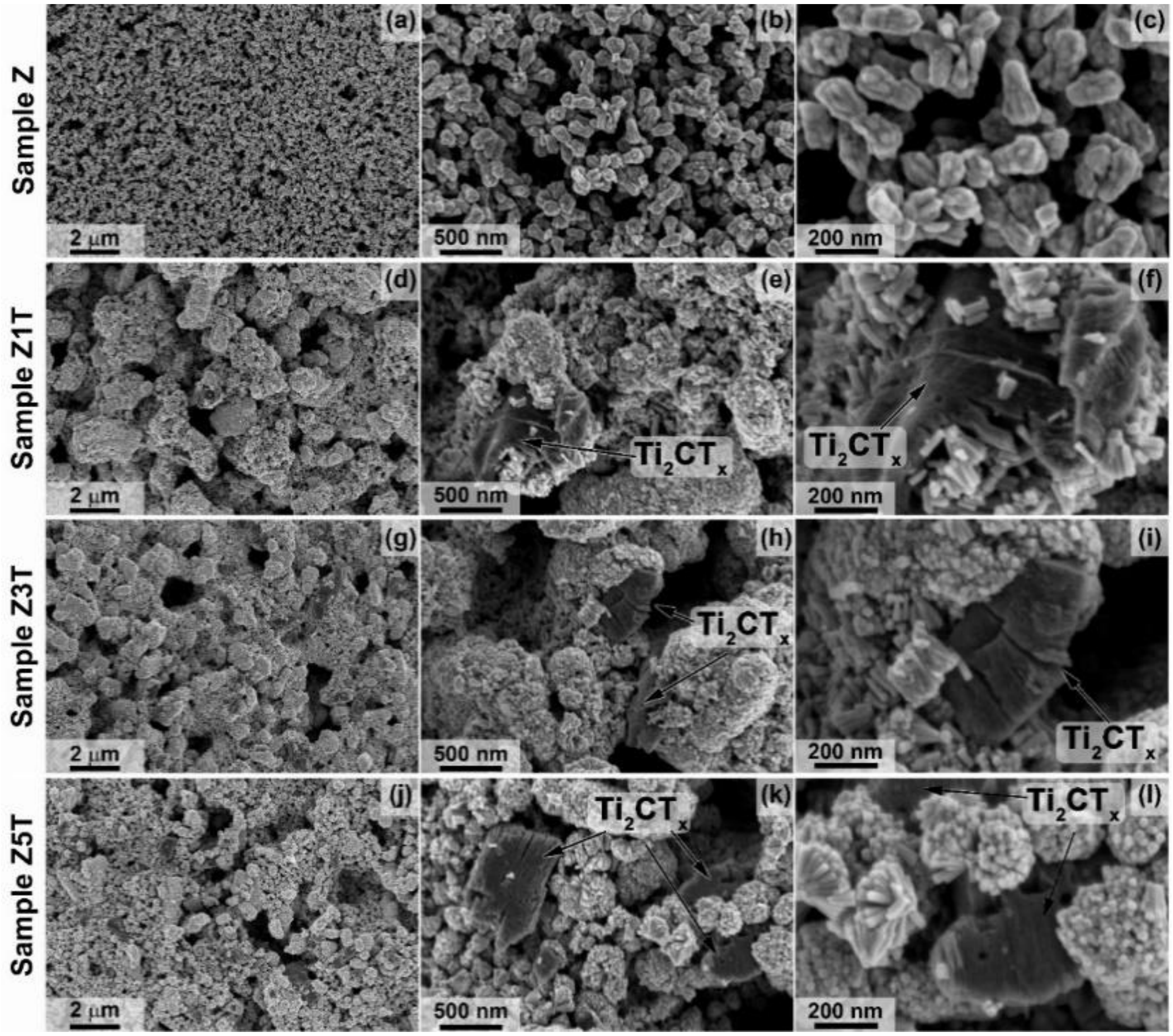

Рис. 13. Микроструктура рецепторных слоев образцов ZnO **(Z)** (a-c), ZnO-1 % мол. Ti_2CT_x **(Z1T)** (d-f), ZnO-3 % мол. Ti_2CT_x (**Z3T)** (g-i) и ZnO-5 % мол. Ti_2CT_x (**Z5T)** (j-l), определенная методом РЭМ.

Помимо высокой селективности с увеличением содержания максена в порошке композита чувствительность к NO_2 увеличивалась во всем диапазоне исследованных концентраций (4-20 ppm) (рис. 15).

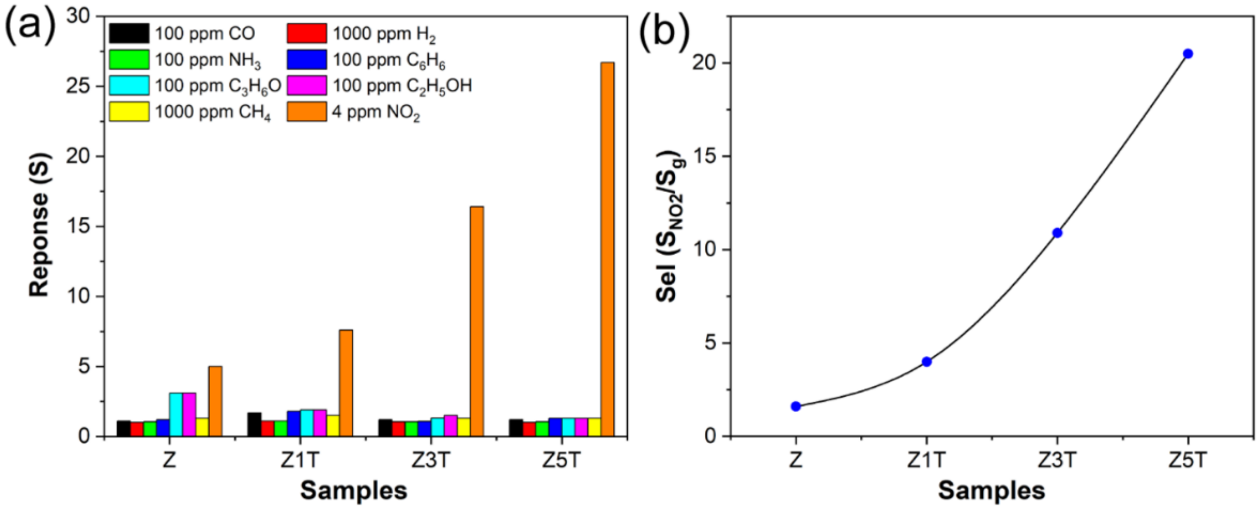

Рис. 14. Гистограмма селективности, построенная по откликам на различные газы (H_2, CH_4, CO, C_6H_6, NH_3, этанол, ацетон и NO_2) (a) и зависимость коэффициента селективности (Sel) рецепторных слоев образцов **Z**, **Z1T**, **Z3T** и **Z5T** (b); рабочая температура 200°C

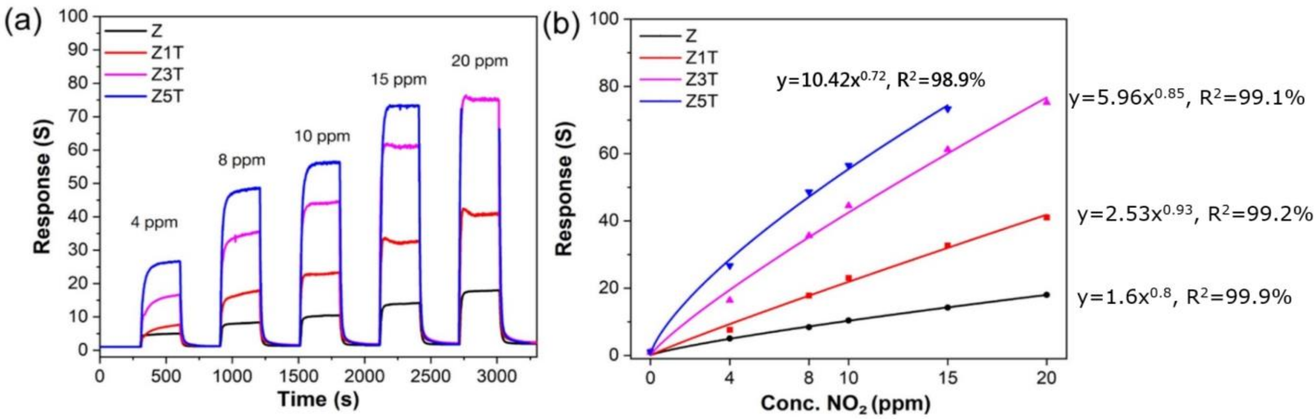

Рис. 15. Чувствительность покрытий ZnO-Ti_2CT_x к 4-20 ppm NO_2 (a) и отклик в зависимости от концентрации максена (b) при температуре детектирования 200°C

Например, значение отклика увеличилось на 4 ppm NO_2 с 5 (для ZnO) до 26.7 (для образца, содержащего 5 % мол. Ti_2CT_x). Это можно объяснить совокупным действием нескольких факторов, включая формирование барьера Шоттки на границе раздела между компонентами и увеличением удельной поверхности композиционных материалов, что приводит к увеличению числа адсорбционных центров и скорости диффузии аналита.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что синтез нанодисперсного оксида цинка путем термической обработки раствора $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ в спиртах (*н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) без добавления дополнительного гидролизующего агента позволяет создавать нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные высокодисперсными оксидами церия, празеодима, европия, наночастицами платины, палладия и многослойного максена Ti_2CT_x. Выявлено влияние на хеморезистивные свойства микроструктуры ZnO, природы и содержания введенных модификаторов. Определены закономерности, связывающие величину откликов на различные газы-аналиты с температурой детектирования и концентрацией аналитов.

2. Показано, что для впервые полученного нанокомпозита на основе ZnO, модифицированного 1-5 % мол. Ti_2CT_x, характерны высокие чувствительность и селективность по отношению к NO_2 (рабочая температура 200°C): отклик на 4 ppm NO_2 увеличивается с 5 (ZnO) до 26.7 (ZnO-5 % мол. Ti_2CT_x), а отношение отклика NO_2 к отклику на ацетон/этанол – с 1.6 (ZnO) до 20.5 (5 % мол. Ti_2CT_x).

3. Выявлено, что для полученных образцов индивидуального ZnO характерны высокие хеморезистивные отклики на NO_2 (при рабочих температурах 125-200 °C) и CO (200-275 °C). Отмечено, что для рецепторных слоев ZnO, синтезированных в среде этиленгликоля, наблюдается пониженная чувствительность к изменению влажности газового потока по сравнению с продуктами, полученными в среде одноатомных спиртов.

4. Показано, что при модифицировании ZnO высокодисперсными оксидами церия, празеодима и европия (1–5 % мол. LnO_x) наблюдается снижение чувствительности по отношению к NO_2 и происходит улучшение кинетических характеристик. Для материала ZnO, модифицированного оксидом празеодима, выявлен рост значения отклика на NO_2 при повышении влажности газовой смеси до 75%.

5. Установлено, что декорирование ZnO, синтезированного в среде *н*-бутанола, наночастицами платины (0.5–3 % мол.) приводит к улучшению

чувствительности к этанолу (для 3 % мол. Pt отклик на 100 ppm составил 47.1 при рабочей температуре 225 °C). Показано, что декорирование ZnO наночастицами поверхностно окисленного палладия приводит к увеличению отклика на ацетон с пределом обнаружения 100 ppb (при температуре детектирования 250 °C). Наибольший отклик на ацетон наблюдался для нанокомпозита ZnO-1 % мол. Pd (S~60 на 20 ppm ацетона).

Публикации, в которых изложены основные результаты диссертации:

Статьи в рецензируемых изданиях

1. Mokrushin A.S., **Nagornov I.A.**, Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph.Yu., Khamova T.V., Kopitsa G.P., Evzrezov A.N., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Chemoresistive gas-sensitive ZnO/Pt nanocomposites films applied by microplotter printing with increased sensitivity to benzene and hydrogen, **Materials Science and Engineering: B**, 2021, Vol. 271, 115233, DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115233

2. **Нагорнов И.А.**, Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т., Жидкофазное выращивание тонких пленок нанокристаллического ZnO и их газочувствительные свойства, **Журнал неорганической химии,** 2022, Т. 67, № 4, С. 523-530, DOI: 10.31857/S0044457X22040146

Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Liquid-phase growth of nanocrystalline ZnO thin films and their gas-sensitive properties, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2022, 67. № 4, 539-546, DOI: 10.1134/S0036023622040143

3. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., **Нагорнов И.А.**, Симоненко Т.Л., Горобцов Ф.Ю., Мокрушин А.С., Кузнецов Н.Т., Синтез и хеморезистивные свойства однослойного максена Ti_2CT_x, Журнал неорганической химии, 2022, Т. 67, № 11, С. 1653-1663, DOI: 10.31857/S0044457X22600992

E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, **I.A. Nagornov**, T. L. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov, A. S. Mokrushin, N.T. Kuznetsov Synthesis and Chemoresistive Properties of Single-Layer MXene Ti_2CT_x, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2022, 67, 1838–1847, DOI: 10.1134/S0036023622601222

4. Mokrushin A.S., **Nagornov I.A.**, Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph.Yu., Arkhipushkin I.A., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Gas-sensitive nanostructured ZnO films praseodymium and europium doped: Electrical conductivity, selectivity, influence of UV irradiation and humidity, **Applied Surface Science**, 2022, 589, 152974, DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152974

5. Mokrushin A.S., **Nagornov I.A.**, Gorban Y.M., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Arkhipushkin I.A., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Effect of platinum nanoparticles on the chemoresistive gas sensitive properties of the ZnO/Pt composite, **Ceramics International**, 2023, Vol. 49 (11), Part A, 17600-17610, DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.02.126

6. Mokrushin A.S., **Nagornov I.A.**, Gorobtsov Ph.Yu., Averin A.A., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Effect of Ti_2CT_x MXene Oxidation on Its Gas-Sensitive Properties, **Chemosensors**, 2023, Vol. 11, 1-18, DOI: 10.3390/chemosensors11010013

7. Simonenko E.P., **Nagornov I.A.**, Mokrushin A.S., Averin A.A., Gorban Y.M., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T. Gas-Sensitive Properties of ZnO/Ti_2CT_x Nanocomposites, **Micromachines**, 2023, Vol. 14, 725, DOI: 10.3390/mi14040725

8. Симоненко Е.П., **Нагорнов И.А.,** Мокрушин А.С., Сапронова В.М., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т., Синтез Ti_2AlC в расплаве KBr: влияние температуры и соотношения компонентов, **Журнал неорганической химии**, 2024, Т. 69, № 11, С. 2284–2295, DOI: 10.31857/S0044457X24110128

E. P. Simonenko, **I. A. Nagornov**, A. S. Mokrushin, V. M. Sapronova, Ph. Yu. Gorobtsov, N. P. Simonenko, N. T. Kuznetsov. Synthesis of Ti_2AlC in KBr melt: effect of temperature and component ratio, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2024, 69, № 11, 1744–1753, DOI: 10.1134/S0036023624602617

9. Мокрушин А.С., Дмитриева С.А., **Нагорнов И.А**., Симоненко Н.П., Воробей А.М., Аверин А.А., Симоненко Е.П., Синтез высокоэлектропроводящих нанокомпозитов ZnO/УНТ с хеморезистивным откликомпри комнатной температуре, **Журнал неорганической химии**, 2024, 69, № 12, 1872-1881, DOI: 10.31857/S0044457X24120195

Mokrushin A.S., Dmitrieva S.A., **Nagornov I.A.**, Simonenko N.P., Vorobei A.M., Averin A.A., Simonenko E.P., Synthesis of high electroconductive ZnO/CNT nanocomposites with chemoresistive response at room temperature, **Russian Journal of

Inorganic Chemistry, 2024, V. 69, No. 12, P. 1836–1843, DOI: 10.1134/S0036023624602782

10. Mokrushin A.S., **Nagornov I.A.**, Gorban Y.M., Dmitrieva S.A., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Doronina M.S., Vakhitov I.R., Nikitenko M.S., Khudonogov D.Yu., Vershinina O.V., Simonenko E.P. Synthesis of Pd-decorated ZnO nanocomposites with improved gas-sensitive properties for acetone detection, **Journal of Alloys and Compounds**, 2024, Vol. 25, p. 176856, DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.176856

Тезисы профильных научных мероприятий

1. **Нагорнов И.А.**, А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов. Синтез нанокомпозитов состава $(ZnO)_{0.99}(Ln_2O_3)_{0.01}$ ($Ln=Ce^{3+/4+}$, Pr^{3+}, Eu^{3+}) для чувствительных слоёв хеморезистивных газовых сенсоров // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства: Сборник тезисов докладов», Санкт-Петербург, 2021. С. 131.

2. **Нагорнов И.А.**, Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Нанокомпозиты ZnO/Pt с высокой чувствительностью к NH_3 // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2022. С. 139.

3. **Нагорнов И.А.**, Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Кузнецов Н.Т. Влияние на хеморезистивные характеристики ZnO допирования многослойным максеном Ti_2CT_x // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2022. С. 51.

4. **Нагорнов И.А.**, Симоненко Е.П., Мокрушин А.С., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Кузнецов Н.Т. Влияние модифицирования максена Ti_2CT_x наночастицами ZnO на газочувствительные свойства // Седьмая международная конференция стран СНГ золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ 2023», Москва, 2023. С. 54.

5. **Нагорнов И.А.**, Сапронова В.М., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С., Симоненко Е.П. Влияние условий синтеза на фазовый состав MAX-фазы Ti_2AlC // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2024. С. 45.

6. **Нагорнов И.А.**, Сапронова В.М., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С., Симоненко Е.П. Нагорнов И.А., Мокрушин А.С., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П. // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2025. С. 49.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Е.П. Симоненко за руководство, всестороннюю помощь и реализацию намеченных планов при выполнении работы; к.х.н. А.С. Мокрушину за помощь в анализе экспериментальных данных, изучении хемосенсорных характеристик и за помощь при редактировании диссертации; к.х.н. Н.П. Симоненко за выполнение РЭМ, термического анализа, РФА, помощь при печати покрытий; к.х.н. Т.Л. Симоненко за помощь в выполнение ПЭМ; к.х.н. Ф.Ю. Горобцову за помощь в проведении АСМ. Также автор хочет поблагодарить коллектив лаборатории физикохимии керамических материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в целом за поддержку в ходе проведения исследований и написания диссертации.