

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

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

**об основных результатах подготовленной научно-квалификационной
работы (диссертации)**

Тема: Высокодисперсные нанокompозиты на основе ZnO, модифицированные
наночастицами LnO_x ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$), Pt, Pd и максена Ti_2CT_x , для
хеморезистивных газовых сенсоров

Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль): 02.00.01 Неорганическая химия

Форма обучения: Очная

Аспирант _____ /Нагорнов Илья Алексеевич

Научный руководитель _____ /Симоненко Елизавета Петровна, д.х.н.

Зав.НОЦ-зав.аспирантурой _____ /Терехова Анна Николаевна

Москва
2025 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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 состоянии 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 – *n*-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 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$), ZnO-Pt , ZnO-Pd и $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ (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 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ 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 $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$, 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 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) при рабочей температуре 200 °C.

2. Изучено влияние растворителя из класса спиртов (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) и температуры термообработки раствора ацетилацетоната цинка на микроструктуру и сенсорные свойства полученного высокодисперсного ZnO . Установлено, что в одноатомных спиртах (*n*-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 эллиптических параболоидов). 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 нанокompозитов ZnO-LnO_x ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$), ZnO-Pt , ZnO-Pd и $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ 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, а том числе в составе мультисенсорных датчиков.

Методология и методы исследования

Высокодисперсные порошки оксида цинка получались в результате термической обработки растворов ацетилацетоната цинка в спиртах (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль). Получение нанокompозитов ZnO-LnO_x ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$) проводили в результате термообработки растворов ацетилацетонатов соответствующих металлов в *n*-бутаноле. Для

декорирования ZnO наночастицами платины и палладия в присутствии диспергированного порошка ZnO осуществляли термообработку растворов $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ или PdCl_2 в среде этиленгликоля. Композиты $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ получали в результате синтеза ZnO из *n*-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 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Воспроизводимые методики синтеза индивидуального ZnO в результате термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ в спиртах (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) без добавления дополнительного гидролизующего агента, а также нанокомпозитов ZnO-LnO_x ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$), ZnO-Pt , ZnO-Pd и $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ 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 нанокompозитов ZnO-LnO_x (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO-Pt, ZnO-Pd и ZnO-Ti₂CT_x по отношению к широкому кругу газов-аналитов (NO₂, H₂, CH₄, CO, NH₃, 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

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 202 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 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, который использован в настоящей работе в качестве прекурсора. Рассмотрены

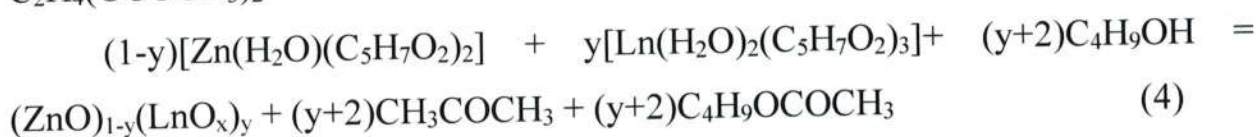
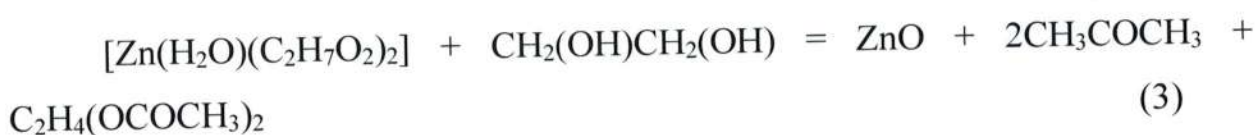
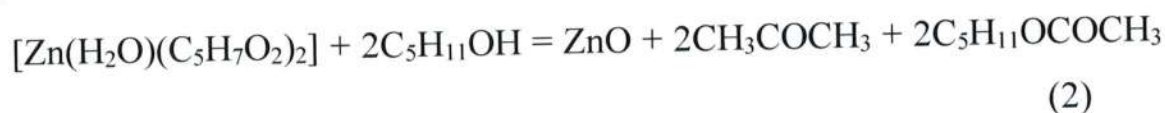
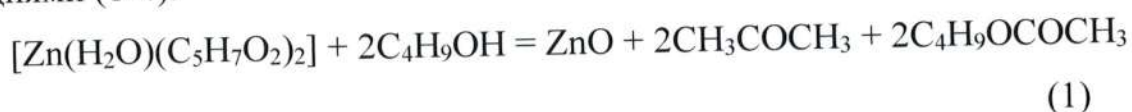
основные принципы формирования сенсорного отклика при детектировании различных газов-аналитов полупроводниковыми оксидами металлов *n*-типа. Подробно обсуждены свойства рецепторных материалов на основе индивидуального ZnO и модифицированного различными компонентами (наночастицами оксидов металлов, благородных металлов и максенов).

В научной литературе присутствует достаточное количество работ по изучению сенсорных свойств различных рецепторных наноматериалов на основе оксида цинка, в которых показана эффективность создания дефектов структуры путем изменения морфологии (варьируя методы синтеза) и модифицирования полупроводниковыми оксидами (содержащими катионы с большими радиусами и переменными степенями окисления), максенами и наночастицами благородных металлов. При этом, в открытой печати не найдено информации о получении высокодисперсного ZnO путем сольвотермального синтеза при атмосферном давлении в растворах спиртов (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) с применением в качестве прекурсора $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ без добавления гидролизующего агента. С целью реализации основанной на фундаментальных знаниях преимуществ газочувствительных материалов на основе полупроводниковых оксидов важно получить подробные и корректные взаимосвязи «синтез-структура-свойство», которые позволят тонко настраивать сенсорные свойства. Однако на данный момент универсальный механизм выбора полупроводниковых оксидов и допантов к ним отсутствуют. Известно, что сенсорные характеристики сильно зависят от методов синтеза полупроводниковых оксидов металлов и нанокомпозитов на их основе, а также методов нанесения чувствительных слоев на датчики. Поэтому для оценки эффективности модифицирования различными компонентами представляется рациональным фиксация метода получения высокодисперсного оксида цинка, так как в литературе зачастую сравнение газочувствительности происходит для очень разных по микроструктуре и составу материалов на основе ZnO. Разнообразие же предложенных в диссертации модифицирующих компонентов связано с

необходимостью систематического расширения базы знаний, включающих взаимосвязи «синтез-структура-свойство», для формирования широкого набора газочувствительных материалов для последующего использования в мультисенсорной системе для экспресс-анализа сложных газовых сред.

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.

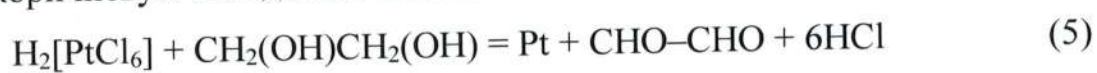
Синтез порошков состава ZnO и $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$, $x = 0.01, 0.03, 0.05$) проводили путем термической обработки растворов прекурсоров, содержащих гидраты ацетилацетонатов цинка и редкоземельных металлов, в органических растворителях при различных температурах и времени. При этом происходит деструкция прекурсоров в соответствии с реакциями (1-4).



В качестве высококипящих растворителей для получения наночастиц оксида цинка применялись *n*-бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (ч.д.а., «ХИММЕД»), изоамиловый спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (ч.д.а., «ХИММЕД»), и этиленгликоль $(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$ (ч.д.а., «ТК СПЕКТР-ХИМ»). Синтез образцов, модифицированных оксидами церия, празеодима и европия проводили в среде *n*-бутанола. Полученные осадки состава ZnO и $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$, $x = 0.01, 0.03, 0.05$) центрифугированием отделяли от маточного раствора

(60–90 мин, 3500 об./мин) и трижды промывали этанолом для удаления органических фрагментов, сорбированных на поверхности нанопорошков. Далее образцы высушивали до постоянной массы при температуре 100–120°C и прокаливали на воздухе при температуре 350–400°C для удаления органических фрагментов, встроенных в структуру полученных нанопорошков. Выбор режима термообработки осуществлялся по данным синхронного ДТА/ДСК.

Декорирование полученного нанокристаллического оксида цинка наночастицами платины проводили с использованием раствора гексахлорплатината (IV) водорода ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., «ТК АНТ») в этиленгликоле с концентрацией 0.015 моль/л по реакции (5) [1]. При интенсивном перемешивании и обработке в ультразвуковой ванне в платиносодержащий раствор добавляли навеску наноразмерного ZnO (синтезированного в этиленгликоле и *n*-бутаноле) для достижения необходимых мольных соотношений Zn:Pt и получения стабильной дисперсии. Далее полученная дисперсия подвергалась термической обработке в глицериновой бане при температуре 145°C в течение 6 ч. На первых минутах синтеза наблюдалось изменение окраски раствора с бледно-оранжевой на темно-коричневую вследствие восстановления платины этиленгликолем.



После завершения термообработки полученный осадок отделяли с помощью центрифугирования (60 мин, 3500 об./мин) и трижды промывали этанолом для удаления примесных органических фрагментов. Полученный порошок ZnO-*y*Pt (*y* = 0.5, 1, 3 % мол.) сушился на воздухе при температуре 100°C в течение 4 ч, а далее прокаливался при температуре 370°C в течение 1 ч на воздухе для удаления органических фрагментов, встроенных в структуру полученных порошков. Выбор режима термообработки осуществлялся по данным синхронного ДТА/ДСК.

Для синтеза нанокомпозитов ZnO-*y*Pd (*y*=0.5, 1, 3 % мол.) использован ZnO, полученный путем термической деструкции гидрата ацетилацетоната

цинка $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле. В качестве прекурсора наночастиц палладия использовали хлорид палладия (II) PdCl_2 (х.ч.) (ООО «SilverSalt» Санкт-Петербург, Россия). К дисперсии оксида цинка в этиленгликоле добавляли рассчитанное количество хлорида палладия (II) и подвергали термической обработке при 145°C в течение 6 ч (реакция 6).



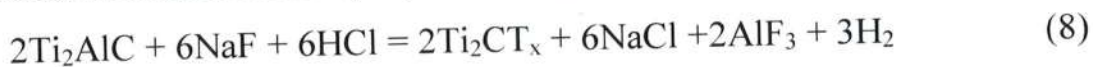
Полученные порошки нанокompозитов ZnO-Pd отделяли от маточного раствора путем центрифугирования, многократно промывали дистиллированной водой и этанолом для удаления примесных фрагментов и сушили при температуре 100°C до постоянной массы. Затем полученные порошки прокаливались при 400°C в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Выбор режима термообработки осуществлялся по данным синхронного ДТА/ДСК.

Для получения нанокompозита $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ на первой стадии проведено получение МАХ-фазы Ti_2AlC по методу синтеза из элементов (реакция 7) в защитном расплаве солей. Для этого осуществлялось смешение порошков титана (99,9%, Москва, Россия, Русхим), алюминия (99,2%, Москва, Россия, Русхим) и углерода (марки MPG-8, Technocarb, Челябинск, Россия) в мольном соотношении 2:1.2:0.8. Масса добавленного в качестве солевого компонента порошка KBr (99,9%, Москва, Россия, Русхим) была равна общей массе порошков титана, алюминия и графита. Температура синтеза составляла 1000°C , а продолжительность составляла 5 ч. Аттестация полученного соединения произведена методами рентгенофазового анализа, растровой электронной спектроскопии с энергодисперсионным анализом.



С использованием полученного Ti_2AlC далее синтезирован многослойный максен Ti_2CT_x (где T_x – поверхностные функциональные группы, такие как $-\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$ и др.) путем селективного травления слоев алюминия в 1.2 М растворе NaF (99,9%, Москва, Россия, Реахим) в соляной кислоте ($\geq 99\%$, Москва, Россия, Sigma Tech) с концентрацией 6 моль/л при температуре 40°C в течение 24 ч (реакция 8). После выделения максена

методом центрифугирования и промывки дистиллированной водой до значений pH около 6-7, его дисперсию в этаноле подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин; порошок выделяли и сушили в вакууме при 150°C.



Образцы композитов ZnO-Ti₂CT_x с содержанием 1, 3 и 5 % мол. максена получали путем диспергирования навески максена в растворе прекурсора (моногидрата ацетилацетоната цинка в *n*-бутаноле) под действием ультразвука в течение 15 мин. Затем реакционную систему нагревали на масляной бане при 145±5°C в круглодонной колбе с обратным холодильником. Продолжительность сольвотермальной обработки составляла 6 ч. Выбранные условия термообработки соответствовали таковым для получения индивидуального ZnO в среде *n*-бутанола. Полученный осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (3500 об./мин, 30 мин), многократно промывали дистиллированной водой и раствором этилового спирта (95 об.%), а затем сушили до постоянной массы в вакууме при температуре 100°C.

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 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в среде различных спиртов (*n*-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 (*n*-бутанол, изоамиловый спирт) при низких температурах формируются сферические частицы, а при высоких – стержневидные, склонные к агрегации. Для *n*-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 °С) к эллиптическим параболоидам и сферам, собранных из них (до 300 нм при 185 °С).

Все полученные образцы нанокристаллического ZnO демонстрируют повышенную чувствительность к NO₂ и CO. Так, для образца, полученного в среде *n*-бутанола, установлен максимальный отклик на 100 ppm CO при рабочей температуре 225°С (22.7) и на 100 ppm NO₂ при 125°С (18.8, рис. 2).

Эксперименты по детектированию 20 ppm NO₂ при рабочей температуре 125°С показали (рис. 3), что при повышении влажности газовой смеси до 75% наблюдается уменьшение величины отклика рецепторного материала, его падение составляет ~60%.

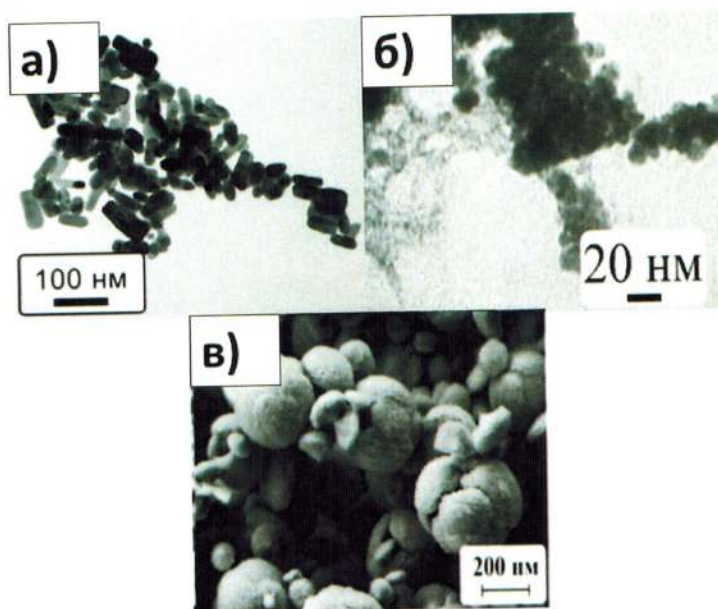


Рис. 1.

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

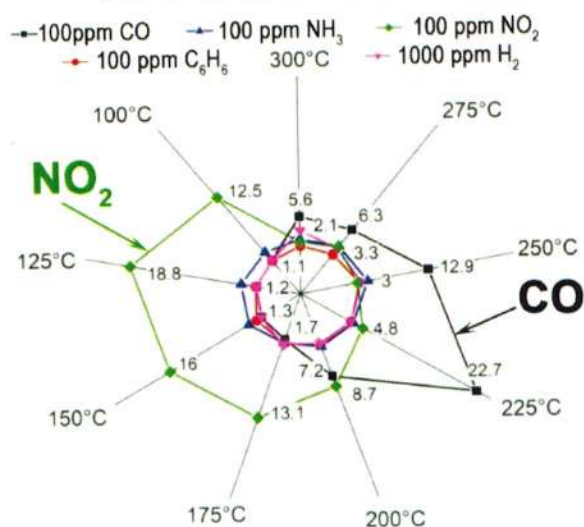


Рис. 2. Диаграмма селективности образца ZnO, полученного в среде *n*-бутанола (145°С, 6 ч) при рабочих температурах детектирования 100–300°С

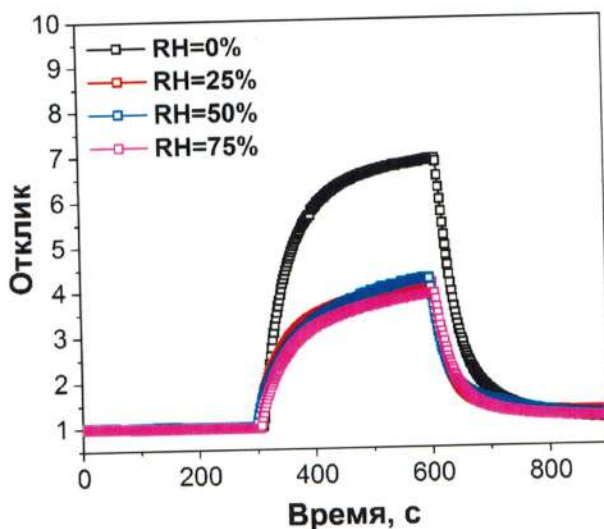


Рис. 3. Воспроизводимость сигнала при детектировании 20 ppm NO₂ при 125°C в атмосфере различной влажности (RH) для образца ZnO, синтезированного при 145°C в течение 6 ч в *n*-бутаноле

Для образцов, синтезированных в среде этиленгликоля, наблюдается также высокий отклик на низкие концентрации NO₂ 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.

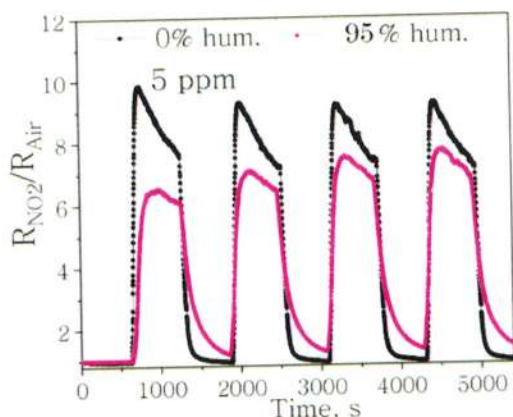


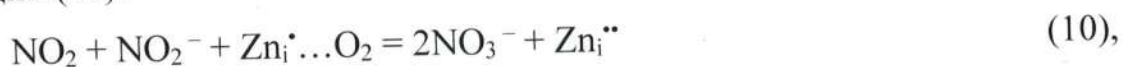
Рис. 4. Воспроизводимость откликов оксида цинка, синтезированного в среде этиленгликоля при температуре 165° в течение 6 ч, на 5 ppm NO₂ при влажности 0 и 95%, рабочая температура 200°C

Высокие отклики на диоксид азота для оксида цинка, вероятно, объясняются в первую очередь тем, что при средних рабочих температурах (125-200°C) возможно образование нитрат-ионов, что приводит к увеличению сопротивления материала. На первом этапе происходит образование монодентатного и бидентатного нитрит-иона, которое можно описать уравнением (9). Подробное изучение и объяснение взаимодействия молекул NO₂ с поверхностью ZnO с применением ИК-спектроскопии *in situ* представлено в работе [2].



где Zn_i представляет собой междоузельный атом цинка, а $Zn_i^{\cdot}$ – единичный электроположительный междоузельный атом цинка.

По мере протекания реакции количество нитритных частиц увеличивается очень медленно. Это может быть связано с превращением нитрита в нитрат кооперативным кислородом на участках цинка в результате реакции (10):



где $Zn_i^{\cdot\cdot}$ представляет собой двойной электроположительный междоузельный атом цинка.

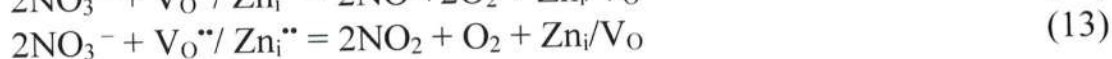
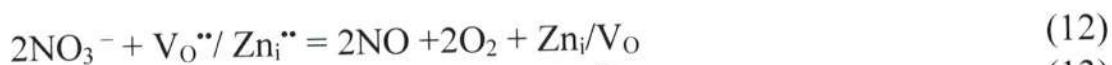
Возможный путь образования нитратных частиц также может заключаться в переносе электрона от донорного центра $V_O^{\cdot}$ к молекуле NO_2 с одновременным повторным окислением кислородной вакансии, которое можно описать уравнением (11):



где $V_O^{\cdot\cdot}$ представляет собой двойную электроположительную кислородную вакансию.

Известно, что количество физически адсорбированного NO_2 уменьшается с повышением температуры. Однако авторы [2] доказали, что при повышении температуры от комнатной до $150^{\circ}C$, количество основных нитратных форм достигает максимума. Тем не менее, при повышении температуры до $200^{\circ}C$ наблюдается резкое падение количества сорбированного диоксида азота, а при еще более высоких температурах (250 и $300^{\circ}C$) наблюдается еще более слабая адсорбция. С одной стороны, образование различных видов адсорбированного NO_2 происходит посредством переноса электрона от донорного центра, такого как $V_O^{\cdot}$, Zn_i или $Zn_i^{\cdot}$ к молекуле газа с одновременным повторным окислением кислородной вакансии или междоузельного цинка. С другой стороны, при увеличении температуры подвижность электронов увеличивается, и в результате большее количество электронов может преодолеть потенциальный барьер кристалла,

чтобы перейти к адсорбированной молекуле диоксида азота. Следовательно, количество доноров (т.е. центров чувствительности) увеличивается с ростом температуры. С другой стороны, когда температура непрерывно повышается, происходит процесс термического разложения основных адсорбированных нитратов на поверхности (уравнения 12 и 13), и активные центры получают электроны, чтобы вернуться к исходным условиям.



В результате анализа полученных данных о микроструктуре и сенсорных свойствах порошков ZnO, для изучения влияния модификаторов (наночастицы оксидов церия, празеодима европия, Pt, Pd и максена Ti_2CT_x) был выбран ZnO, синтезированный из $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле при температуре 145°C.

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 нанокompозитов ZnO-LnO_x ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$; $x = 1-5$ % мол. LnO_x) в *n*-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 нанокompозитов.

Изучение хемосенсорных свойств нанокompозитов 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).

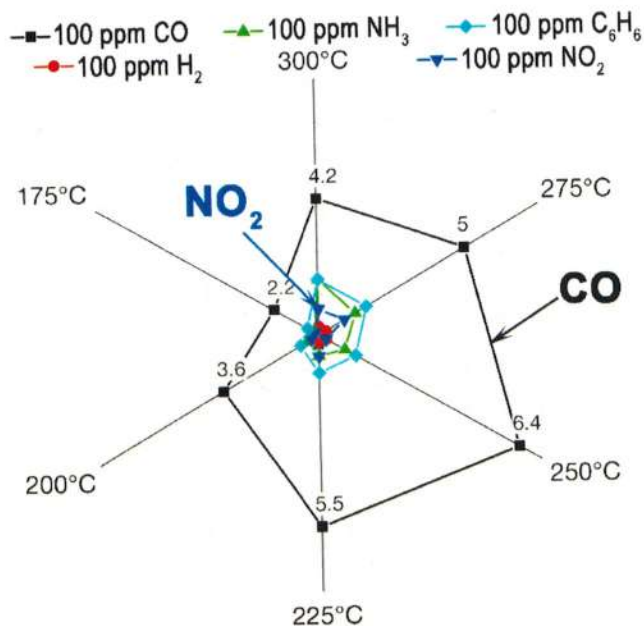


Рис. 5. Диаграмма селективности образца оксида цинка, модифицированного 1 % мол. CeO_2 , при рабочих температурах 175–300°C

Наноккомпозит, 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 $\text{RH} = 70\%$ на ~20% (рис. 6 б).

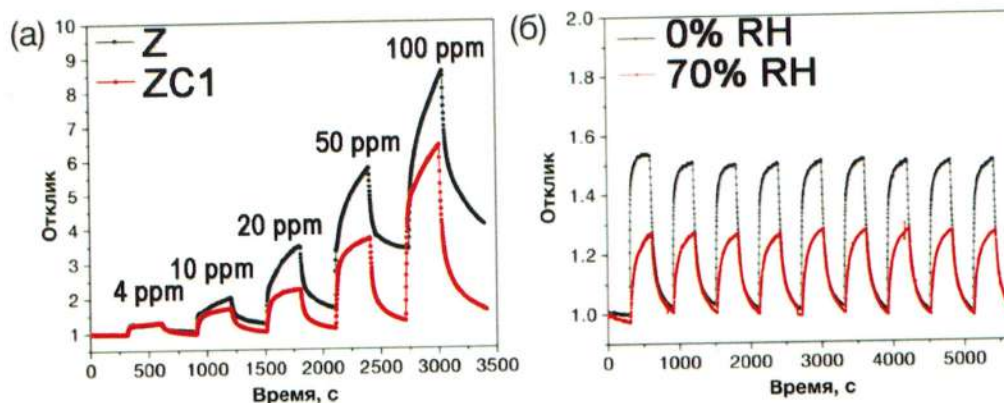


Рис. 6. Отклики на 4–100 ppm CO для образцов ZnO (Z) и ZnO -1 % мол. CeO_2 (ZC1) (а) и воспроизводимость сигнала образца ZnO -1 % мол. CeO_2 при детектировании 10 ppm CO в атмосфере различной влажности (RH) (б); рабочая температура – 250°C

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).

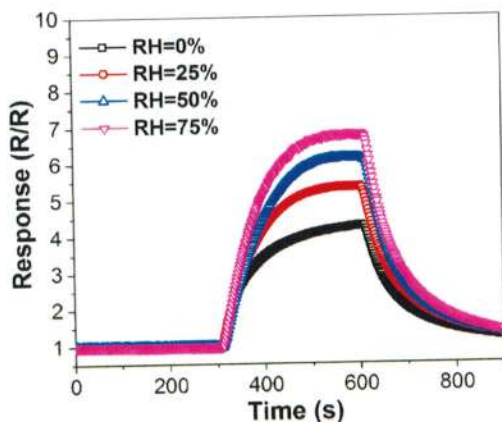


Рис. 7. Кинетический отклик образца ZnO, модифицированного 1 % мол. оксида празеодима, при детектировании 20 ppm NO₂ при 125°C, при различной влажности RH = 0-75%

Особенностью же нанокompозита, 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 NO₂ 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 (*n*-бутанол или этиленгликоль) при синтезе исходного ZnO значительно влияет на свойства получаемых нанокompозитов ZnO-Pt. Показано, что при декорировании платиной образцов ZnO, полученных в *n*-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.

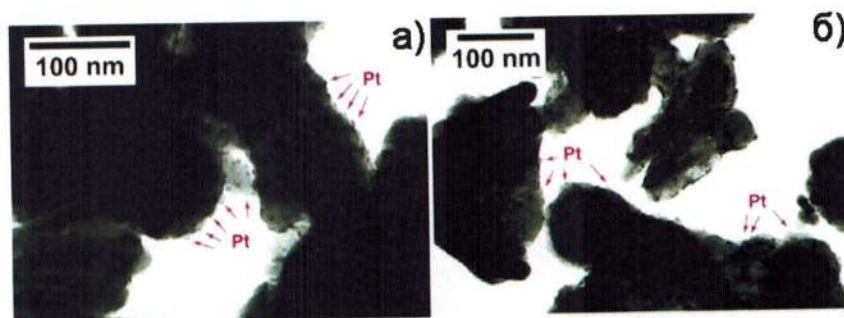


Рис. 8. ПЭМ-микрофотографии порошков ZnO-Pt, содержащих 0.5 % мол. Pt (а) и 3 % мол. Pt (б), синтез ZnO в среде *n*-бутанола

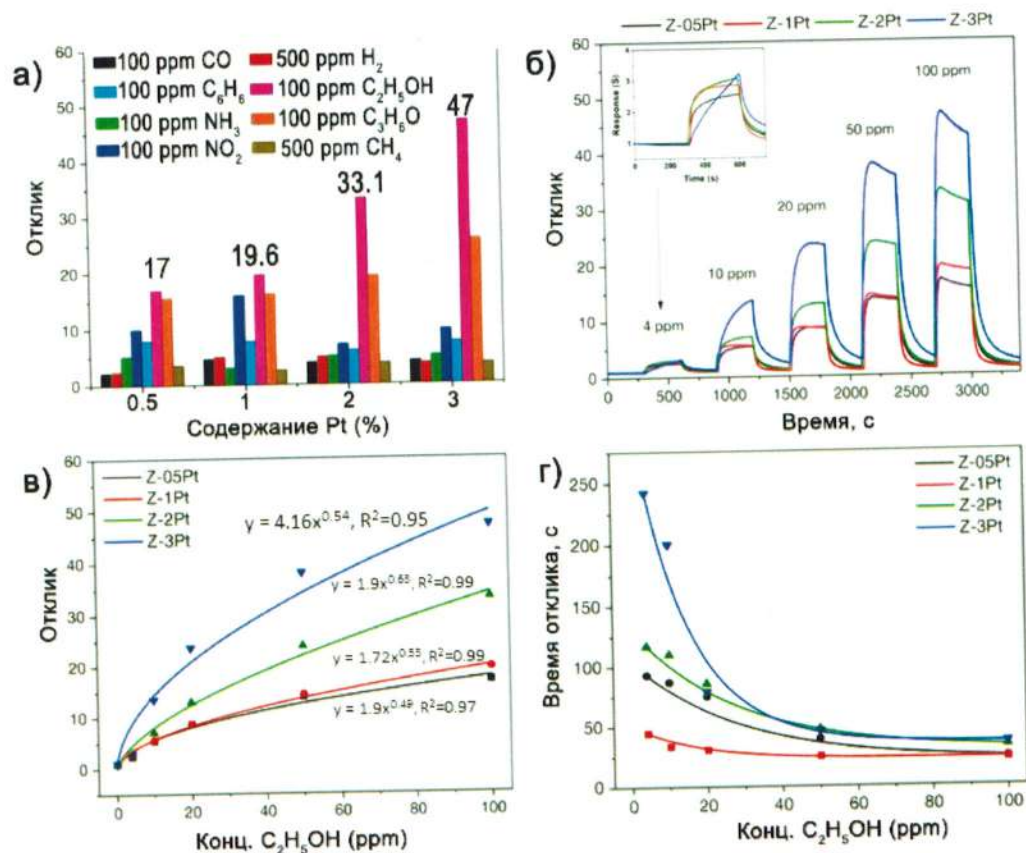


Рис. 9. Диаграмма селективности, составленная из откликов на 100 ppm CO, NH₃, NO₂, C₆H₆, C₂H₅OH, C₃H₆O и 500 ppm CH₄, H₂ (а); отклик на 4-100 ppm C₂H₅OH (б); зависимости отклика (в) и времени отклика (г) от концентрации C₂H₅OH для образцов ZnO-0.5 % мол. Pt (ZPt0.5), ZnO-1 % мол. Pt (ZPt1), ZnO-2 % мол. Pt (ZPt2) и ZnO-3 % мол. Pt (ZPt3); рабочая температура составляет 225°C

Наноконпозиты 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).

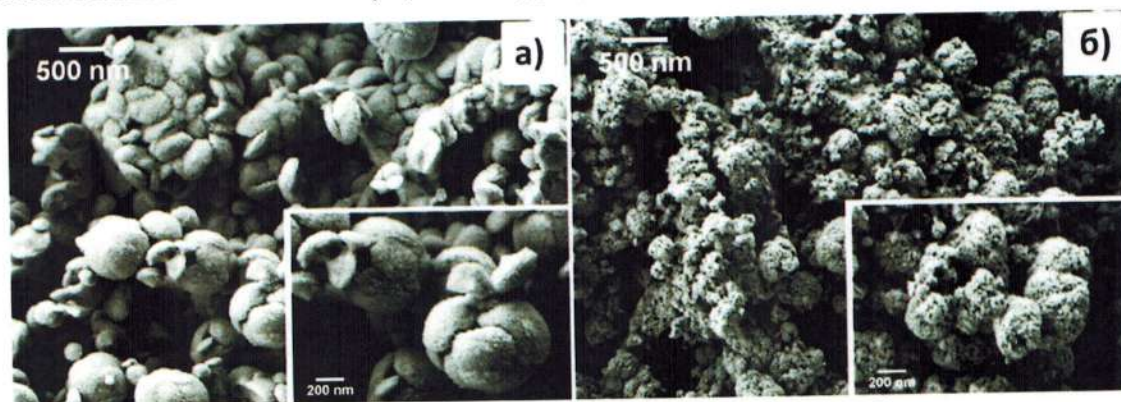


Рис. 10. РЭМ-микрофотографии порошков ZnO-Pt с врезками на большем увеличении: ZnO (а), ZnO-0.5 % мол. Pt (б)

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).

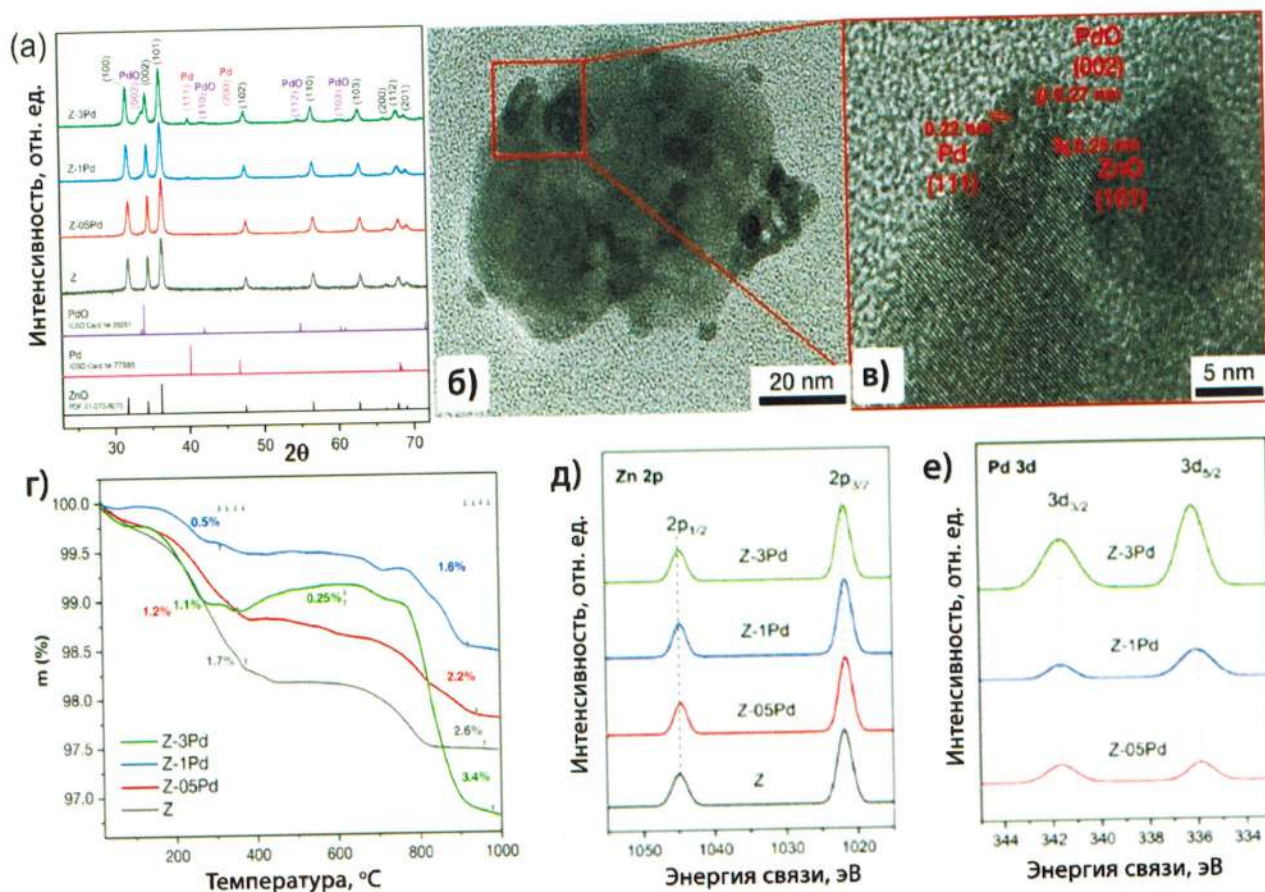


Рис. 11. Рентгенограммы порошков ZnO-Pd для образцов ZnO (Z), ZnO-0.5 % мол. Pd (Z-05Pd), ZnO-1 % мол. Pd (Z-1Pd) и ZnO-3 % мол. Pd (Z-3Pd) (a) и микрофотографии ПЭМ высокого разрешения (б-в) для образца ZnO-0.5 % мол. Pd (Z-05Pd), кривые ТГА (г) и РФЭС нанокмпозитов ZnO-Pd

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.

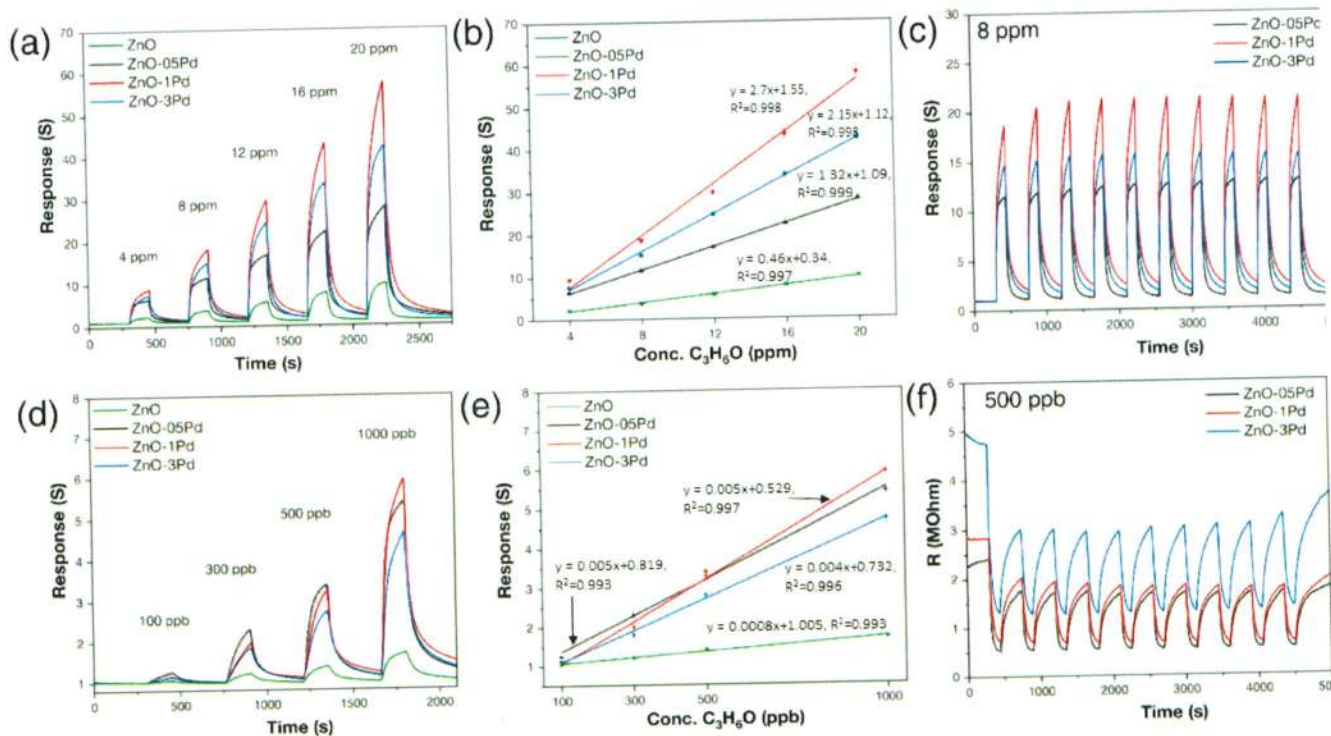


Рис. 12. Хемосенсорные свойства покрытий ZnO-Pd при детектировании ацетона при 250°C: отклики на 4-20 ppm (a), зависимость отклика от концентрации ацетона в ppm-диапазоне ацетона (b), воспроизводимость отклика при детектировании 8 ppm ацетона (c), отклики на 100-1000 ppb ацетона (d), зависимость отклика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

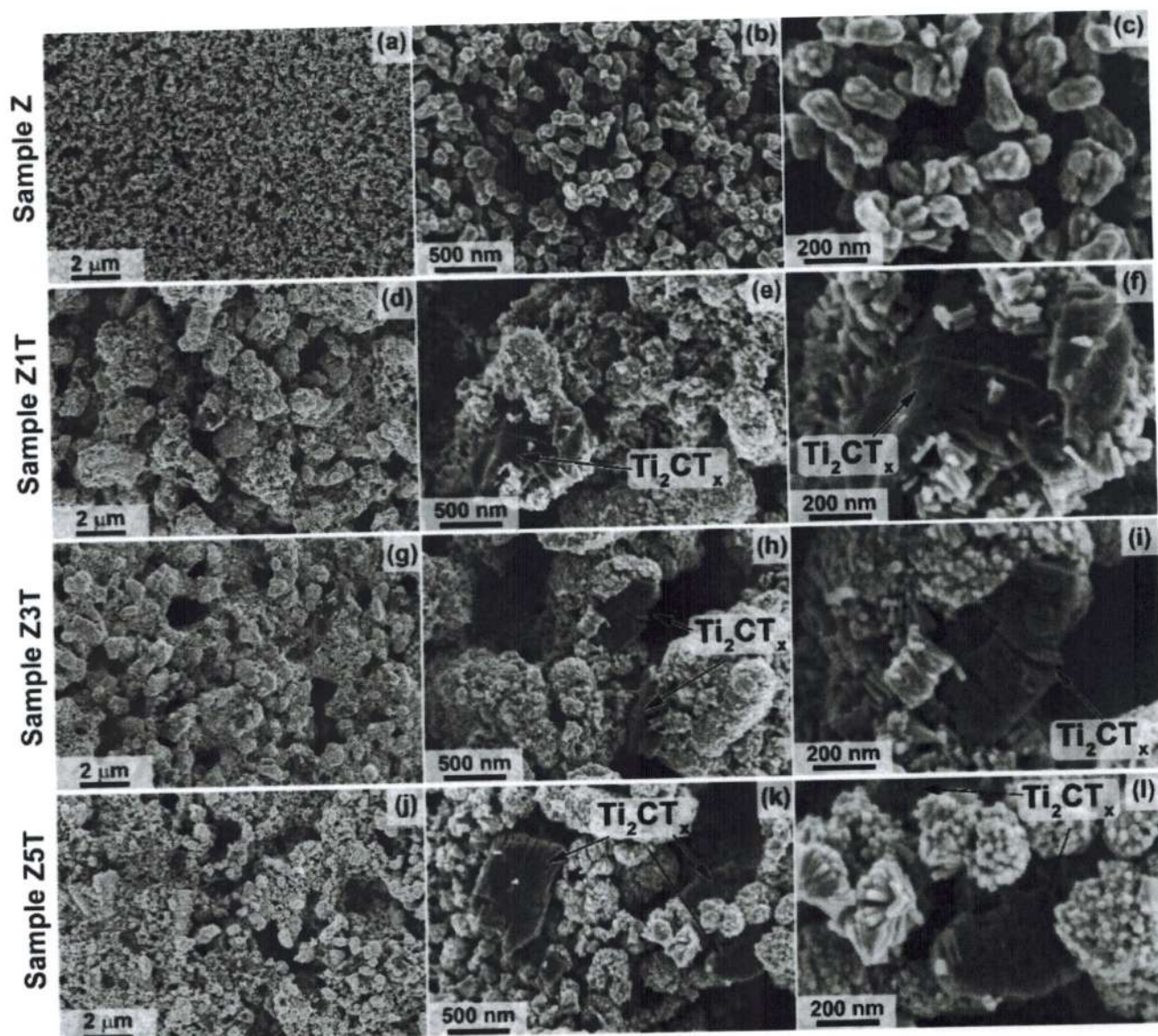


Рис. 13. Микроструктура рецепторных слоев образцов ZnO (**Z**) (a-c), ZnO-1 % мол. Ti_2CT_x (**Z1T**) (d-f), ZnO-3 % мол. Ti_2CT_x (**Z3T**) (g-i) и ZnO-5 % мол. Ti_2CT_x (**Z5T**) (j-l), определенная методом РЭМ.

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).

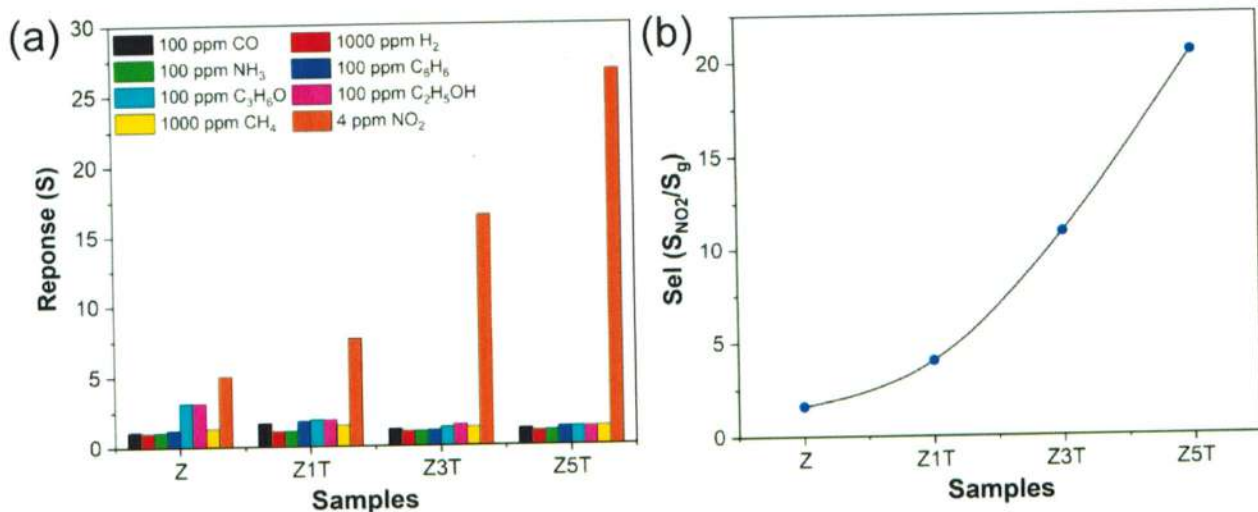


Рис. 14. Гистограмма селективности, построенная по откликам на различные газы (H₂, CH₄, CO, C₆H₆, NH₃, этанол, ацетон и NO₂) (a) и зависимость коэффициента селективности (Sel) рецепторных слоев образцов Z, Z1T, Z3T и Z5T (b); рабочая температура 200°C

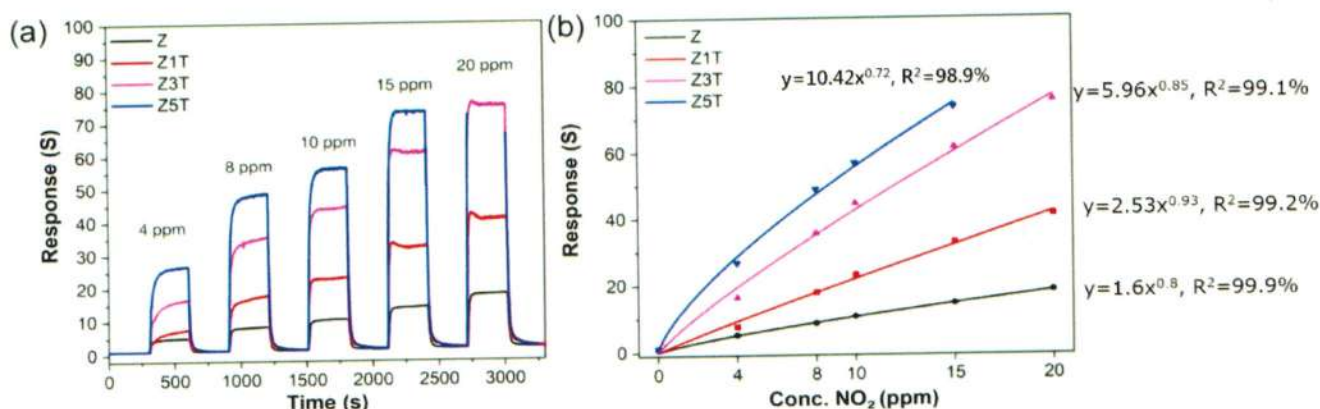


Рис. 15. Чувствительность покрытий ZnO-Ti₂CT_x к 4-20 ppm NO₂ (a) и отклик в зависимости от концентрации максена (b) при температуре детектирования 200°C

Например, значение отклика увеличилось на 4 ppm NO₂ с 5 (для ZnO) до 26.7 (для образца, содержащего 5 % мол. Ti₂CT_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 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ в спиртах (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) без добавления дополнительного гидролизующего агента позволяет создавать нанокompозиты 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 нанокompозита 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 $125\text{--}200^\circ\text{C}$) и CO ($200\text{--}275^\circ\text{C}$). 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 *n*-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 нанокompозита ZnO-1 % мол. Pd (S~60 на 20 ppm ацетона).

Основные публикации по теме диссертации:

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. Saprionova, 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 откликом при 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

11. **Нагорнов И.А.**, А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов. Синтез нанокомполитов состава $(\text{ZnO})_{0.99}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.01}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}^{3+/4+}$, 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.

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

13. **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.

14. **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.

15. **Нагорнов И.А.**, Сапронова В.М., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С., Симоненко Е.П. Влияние условий синтеза на фазовый состав МАХ-фазы

Ti₂AlC // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2024. С. 45.

16. **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.

Список цитируемой литературы:

- [1] J. Qi, L. Jiang, M. Jing, Q. Tang, G. Sun, Preparation of Pt/C via a polyol process – Investigation on carbon support adding sequence, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 10490–10501.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.022>.
- [2] M. Chen, Z. Wang, D. Han, F. Gu, G. Guo, Porous ZnO Polygonal Nanoflakes: Synthesis, Use in High-Sensitivity NO₂ Gas Sensor, and Proposed Mechanism of Gas Sensing, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 12763–12773. <https://doi.org/10.1021/jp201816d>.