

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO/УНТ С ХЕМОРЕЗИСТИВНЫМ ОТКЛИКОМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2024 г. А. С. Мокрушин^{a, *}, С. А. Дмитриева^{a, b}, И. А. Нагорнов^a,
Н. П. Симоненко^a, А. М. Воробей^a, А. А. Аверин^c, Е. П. Симоненко^a

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^b Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^c Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: artyom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 14.08.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

В результате сольвотермального синтеза получены наноккомпозиты ZnO/УНТ с содержанием УНТ от 0.01 до 10 мас. %. Методами ДСК/ТГА исследовано термическое поведение полученных композитов при нагреве до 850°C. С помощью РФА и Раман-спектроскопии изучен фазовый состав и установлено формирование гексагональной фазы вюрцита. По данным СЭМ, наночастицы оксида цинка локализованы на поверхности УНТ. Изучена зависимость электрического сопротивления от температуры наноккомпозитов ZnO/УНТ. Показано, что в зависимости от содержания УНТ наблюдается полупроводниковый или металлический тип проводимости. При комнатной температуре изучены хеморезистивные отклики на широкий ряд газов, наилучшую чувствительность показал образец с наименьшим содержанием УНТ (0.01 мас. %).

Ключевые слова: газовый сенсор, оксид цинка (ZnO), углеродные нанотрубки (УНТ), наноккомпозит

DOI: 10.31857/S0044457X24120195, EDN: IUOOXD

ВВЕДЕНИЕ

Для решения проблемы, связанной с высокой рабочей температурой детектирования металлооксидных газовых сенсоров и, как следствие, высоким энергопотреблением устройств на их основе, применяются подходы по модифицированию базового наноматериала модификаторами с высокой электропроводностью [1, 2], которые имеют смешанную/металлическую проводимость и/или узкую запрещенную зону и обладают в индивидуальном виде чувствительностью к различным газам [3]. К таким материалам можно отнести углеродные нанотрубки (УНТ) [4], графен [5] или оксид графена [6, 7], максены [8–13], а также дихалькогениды переходных металлов [14–16].

Углеродные наноструктуры (УНС), такие как УНТ [17–19] или восстановленный оксид гра-

фена (rGO) [20–22], являются относительно новыми чувствительными материалами для хеморезистивных газовых сенсоров по сравнению с металлооксидными полупроводниковыми материалами [23–26]. Особенность микроструктуры УНТ позволяет получать их с высокой удельной площадью поверхности, что чрезвычайно важно для химической газовой сенсорики [27, 28]. УНТ, по сравнению с металлооксидными полупроводниковыми материалами, являются более проводящими наноматериалами с металлической или смешанной проводимостью, это позволяет их использовать при низких, в том числе комнатных и субкомнатных, температурах [29]. Подавляющее большинство представленных в литературе работ по использованию УНТ в качестве рецепторного материала демонстрирует возможность функционирования хеморезистивного газового сенсора при комнатной температуре, что чрезвычай-

но важно с точки зрения энергоэффективности таких устройств и положительно отличает их от классических металлооксидных полупроводниковых материалов [30–32]. Тем не менее величина отклика, а также число возможных для детектирования газов значительно меньше по сравнению с металлооксидными газовыми сенсорами, что отрицательно отличает УНТ от классических материалов. В индивидуальном виде УНС, в том числе УНТ, являются чувствительными к узкому спектру газов, таких как NO_2 , NH_3 , H_2 , этанол и H_2S [33, 34]. Подобная особенность является следствием химической предрасположенности к сорбции указанных аналитов (из-за функционализации поверхности УНТ), а также механизма детектирования, который значительно отличается от “классических” подходов, характерных для металлооксидных полупроводниковых материалов (окислительно-восстановительные реакции между газом-аналитом и ионсорбированным кислородом на поверхности рецепторного материала и последующее изменение электрического сопротивления в результате выделения/расходования электронов из зоны проводимости [35]). Механизм детектирования индивидуальных УНТ, основанный на процессах переноса заряда между газом-аналитом и УНТ, подробно рассмотрен в работе [36].

В литературе представлены разнородные и часто противоречивые работы по использованию индивидуальных УНС в качестве хеморезистивных газочувствительных наноматериалов [37–40]. В работе [41] авторы использовали коммерчески доступный порошок одностенных углеродных нанотрубок (**ОУНТ**) для нанесения на подложки из гибкой поликарбонатной мембраны и Si/SiO_2 методом вакуумной фильтрации и диэлектрофореза соответственно. Полученные таким образом пленки индивидуальных ОУНТ при детектировании 0.5–20 м.д. NO_2 под воздействием УФ-излучения показали при комнатной температуре отклик, равный 0.5–15%. Стоит отметить, что в качестве газа, применяемого для построения базовой линии, использовали азот, что отличается от реальных условий, при которых необходимо детектировать NO_2 . В работе [42] дисперсию на основе коммерчески доступных ОУНТ наносили на Si/SiO_2 -подложку методом drop-coating (капали пипеткой на нужную область датчика). Для полученного сенсо-

ра наибольший отклик (100–550%) наблюдали на NO_2 (0.1–50 м.д.) уже при комнатной температуре. Образец показал хорошую селективность: отклик на другие газы оказался меньше почти в 10 раз. В исследовании [43] авторы использовали метод плазмохимического осаждения из газовой фазы для нанесения на кремниевую подложку ОУНТ. Полученный сенсор апробирован в качестве чувствительного материала на NH_3 . Показано, что при детектировании 200 м.д. NH_3 отклик равен 3.5%. Стоит отметить, что авторы не исследовали другие концентрации аммиака, а также реакцию на другие газы, это затрудняет анализ комплекса газочувствительных свойств.

Для изменения селективности и других газочувствительных характеристик используют синтетические подходы по модифицированию УНТ различными добавками: благородными металлами, металлооксидными полупроводниковыми материалами и другими компонентами [44, 45]. Зачастую с помощью модифицирования удается изменить селективность рецепторного материала на основе УНТ, тем не менее величина отклика остается на уровне одного–двух порядков процентов, что значительно меньше по сравнению с металлооксидными полупроводниковыми материалами. Например, в работе [46] авторы применили метод электронно-лучевого испарения для выращивания многостенных углеродных нанотрубок (**МУНТ**) на подложку из Si/SiO_2 . Далее с помощью многоступенчатого процесса с использованием электронного пучка произведена модификация поверхности МУНТ серебром. Полученный наноккомпозит при детектировании 50–800 м.д. ацетона показал отклик, равный 1.5–3.5%. Показано, что в результате добавления благородного металла удастся значительно нивелировать влияние влажности при детектировании ацетона.

При модифицировании ZnO углеродными нанотрубками в большинстве случаев удается значительно повысить электропроводность полученного наноматериала и тем самым снизить рабочую температуру детектирования [47, 48]. В исследовании [49] авторы использовали способ пропитки ZnO водной дисперсией с УНТ. Для полученных таким образом наноккомпозитов, содержащих до 4 мас. % УНТ, удалось значительно (более чем в 6 раз) увеличить отклик на 10–100 м.д. NH_3 при комнатной темпера-

туре. В работе [50] авторы использовали водный раствор ацетата цинка, который нагревали в присутствии УНТ и гексаметилентетрамина, в результате чего образовался нанопорошок ZnO/УНТ. Показано, что для нанокompозита ZnO/УНТ наибольший отклик получен при 150°C на метанол и пропанол. В исследовании [51] для синтеза нанокompозита авторы использовали коммерческие порошки ZnO и УНТ. Полученная на их основе пленка ZnO/УНТ методом распыления показала повышенную чувствительность на 5 м.д. NO₂ (отклик ~7 отн. ед.) при комнатной температуре. В работе [52] авторы с помощью гидротермального синтеза получили нанокompозит ZnO/МУНТ. Показано, что модифицирование УНТ позволяет получить высокий отклик (~2–7 отн. ед.) на 5–500 м.д. этанола при комнатной температуре. К сожалению, авторы не приводят данные по откликам на другие газы, что не позволяет оценить селективность данного нанокompозита.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния добавки УНТ (от 0.01 до 10 мас. %) на газочувствительные свойства нанокристаллического оксида цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанокompозитов ZnO–*x*УНТ (*x* = 0.01–10 мас. %, ZnO/УНТ) проводили сольвотермальным методом в среде *n*-бутанола при температуре 145°C в течение 6 ч с использованием ранее синтезированного моногидрата ацетилацетоната цинка [53, 54] с добавлением необходимого количества одностенных УНТ Tuball диаметром 1.6 ± 0.4 нм и длиной >5 мкм производства Ocsial (Новосибирск, Россия), содержание металлических примесей для обоих типов УНТ составляло <15 мас. %.

Для нанесения покрытий ZnO/УНТ на специальную подложку из Al₂O₃ с платиновыми микроэлектродами и микронагревателем на обратной стороне использовали метод микроэкструзионной печати. Синтезированные порошки на основе раствора этилцеллюлозы в α-терпинеоле применяли для получения однородной пасты, которую наносили на область между микроэлектродами сенсорной подложки при помощи микроэкструзионной печати. Полученное покрытие ZnO/УНТ высушивали при 100°C, а затем под-

вергали термообработке при 350°C в течение 2 ч для удаления органических компонентов.

Анализ термического поведения порошков ZnO/УНТ проводили с использованием совмещенного ДСК/ДТА/ТГ-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в Al₂O₃-тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах 20–850°C, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Фазовый состав полученных порошков и пленок ZnO/УНТ изучали с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuKα-излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с), а также Раман-спектроскопии на спектрометре Renishaw inVia Refle (лазер 405 нм, спектральное разрешение ~3 см⁻¹, объектив с увеличением 50× (NA 0.5, FN 26.5), диаметр облучаемого участка ~2 мкм). Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 Carl Zeiss.

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [25, 55–58]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам с заданной концентрацией: 1000 м.д. H₂, 1000 м.д. CH₄, 100 м.д. CO, 100 м.д. NH₃, 100 м.д. бензол, 100 м.д. ацетон, 100 м.д. этанол и 100 м.д. NO₂. В качестве источника анализируемых газов использовали баллоны с соответствующими поверочными газовыми смесями аналита в воздухе. Для построения базовой линии использовали сухой синтетический воздух. Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. При измерении электрического сопротивления в зависимости от температуры использовали встроенный платиновый микронагреватель, предварительно откалиброванный с применением тепловизора Testo 868.

Отклик на газы вычисляли по формуле:

$$S = \frac{|R_{BL} - R_g|}{R_{BL}} \times 100\%,$$

где R_{BL} – базовая линия в атмосфере сухого воздуха, R_g – сопротивление при заданной концен-

трации газообразного анализата в синтетическом воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные термического (ДСК/ТГА) анализа порошков нанокмпозитов ZnO/УНТ. На термограмме индивидуального ZnO (рис. 1а) виден один экзоэффект при 365°C, которому соответствует основная потеря массы (~1.8%), связанная с выгоранием остаточных органических фрагментов, оставшихся в структуре нанопорошков после проведения синтеза. На термограмме ZnO/УНТ (рис. 1б) основная потеря массы (79.8%) начинается при 445°C и продолжается до ~800°C. На ДСК-кривой основной потере массы отвечает один ярко выраженный экзоэффект с максимумом при 601°C. Указанные процессы можно отнести к деструкции углеродных нанотрубок, связанной с их окислением и дальнейшим удалением газообразных продуктов. Таким образом, на основании данных термического анализа УНТ можно сделать вывод, что они являются термически устойчивыми в диапазоне температур до ~445°C. При увеличении содержания УНТ от 1 до 10 мас. % в составе нанокмпозитов ZnO/УНТ наблюдается рост основной потери массы на ТГА-кривых (рис. 1в) с 3.4 до 10.6%, а также смещение максимума экзоэффекта на ДСК-кривых (рис. 1г) с 520 до 510°C, который относится к деструкции УНТ. Таким образом, концентрация УНТ значительно влияет на термическую устойчивость нанокмпозитов ZnO/УНТ. На основании данных термического анализа был выбран режим дополнительной термообработки нанопорошков ZnO/УНТ: 370°C, 2 ч в атмосфере воздуха.

По данным рентгенофазового анализа порошков (рис. 2а), наблюдается характерный набор рефлексов гексагональной фазы вюрцита ZnO (пр. гр. $P6_3mc$, PDF 01-070-8070). Фазовый состав полученных пленок (рис. 2б) совпадает с фазовым составом порошков, однако кроме рефлексов фазы вюрцита присутствуют и дополнительные рефлексы, относящиеся к материалам подложки: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Pt (PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно). Раман-спектр ZnO–0.01 мас. % УНТ (рис. 3) содержит характерные моды гексагональной фазы вюрцита ZnO [59]: интенсивные $A_1(\text{LO})$ при 577 cm^{-1} и $[2A_1(\text{LO}), E_1(\text{LO}); 2\text{LO}]$ при 1155 cm^{-1} , а также менее интенсивные E_2^{high} при

435 cm^{-1} и $\text{TO} + \text{LO}$ при 1036 cm^{-1} . Дополнительно к модам ZnO наблюдаются также интенсивные полосы G^- и G^+ при 1569 и 1592 cm^{-1} , которые являются характерными модами углеродных нанотрубок [60]. Для нанокмпозитов ZnO/УНТ с содержанием УНТ от 1 до 10 мас. % дополнительно к интенсивным модам ZnO и G^- наблюдается также D-полоса при 1376 cm^{-1} .

На полученных РЭМ-микрофотографиях видно (рис. 4а, 4б), что индивидуальный ZnO состоит из стержневидных наночастиц длиной ~60 нм, которые организованы в более крупные агломераты размером ~100–120 нм, напоминающие цветки. Углеродные нанотрубки (рис. 4в, 4г) представляют собой длинные (несколько мкм) нитевидные образования шириной ~20–40 нм, организованные из еще более узких по ширине нанотрубок. Анализируя микроструктуру полученных нанокмпозитов ZnO/УНТ (рис. 4д–4к), можно сделать вывод, что на поверхности УНТ локализованы цветочноподобные агломераты ZnO. Размеры ZnO и УНТ в составе нанокмпозитов полностью совпадают с таковыми для исходных порошков.

На рис. 5а представлена зависимость электрического сопротивления (R) от температуры оксида цинка, а также нанокмпозитов ZnO/УНТ. Видно, что зависимость хорошо описывается прямой. Наибольшее значение сопротивления имеет образец индивидуального ZnO: ~75 кОм и ~14 МОм при 200 и 50°C соответственно. Образцы с наибольшим (1–10 мас. %) содержанием УНТ имеют очень низкое сопротивление во всем температурном интервале: 21–24, 12–16 и 12–17 Ом для образцов, содержащих 1, 5 и 10 мас. % УНТ соответственно. Образец с содержанием 0.01 мас. % УНТ имеет промежуточные значения сопротивления: 1.8 и 29 кОм при 200 и 25°C соответственно. Образцы ZnO и ZnO–0.01 мас. % УНТ имеют различные углы наклона прямой по сравнению с образцами ZnO–(1–10) мас. % УНТ. Для ZnO и ZnO–0.01 мас. % УНТ зависимость имеет отрицательный угол наклона, что говорит о полупроводниковом типе проводимости, а для образцов ZnO–(1–10) мас. % УНТ – положительный, что говорит о металлическом типе проводимости.

На рис. 5б представлена диаграмма с откликами на различные газы при комнатной температуре. Видно, что наибольший отклик для всех ма-

териалов наблюдается на 100 м.д. NO_2 . С увеличением концентрации УНТ наблюдается уменьшение откликов на все газы. Так, для образца ZnO –0.01 мас. % УНТ отклик на NO_2 составил 48.4%, а на другие газы не превысил 11.1%. Для образцов ZnO –1 мас. % УНТ, ZnO –5 мас. % УНТ и ZnO –10 мас. % УНТ отклик на NO_2 составил 22.1, 3.3 и 2.2% соответственно. Таким образом, наилучшие сенсорные свойства показал образец ZnO с содержанием 0.01 мас. % УНТ, имеющий полупроводниковый тип проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика сольвотермального синтеза показала эффективность при получении нанокмпозитов $\text{ZnO}/\text{УНТ}$ с содержанием УНТ от 0.01 до 10 мас. %. С помощью ДСК/ТГА порошков показано, что при увеличении содержания УНТ наблюдается смещение максимума

экзоэффекта, отвечающего деструкции УНТ, в область меньших температур. Методами РФА и Раман-спектроскопии установлено, что ZnO в составе нанокмпозитов имеет гексагональную кристаллическую решетку вюрцита, а присутствие мод D^- и G^- подтверждает наличие УНТ. На РЭМ-микрофотографиях видно, что наночастицы оксида цинка локализованы на поверхности УНТ. Для полученных пленок на основе порошков нанокмпозитов $\text{ZnO}/\text{УНТ}$ изучена зависимость электрического сопротивления от температуры. Показано, что в зависимости от содержания УНТ наблюдается полупроводниковый (ZnO –0.01 мас. % УНТ) или металлический тип (ZnO –(1–10) мас. % УНТ) проводимости материала. При комнатной температуре изучены отклики на широкий ряд газов. Для всех образцов наибольший отклик зафиксирован при детектировании NO_2 . По-

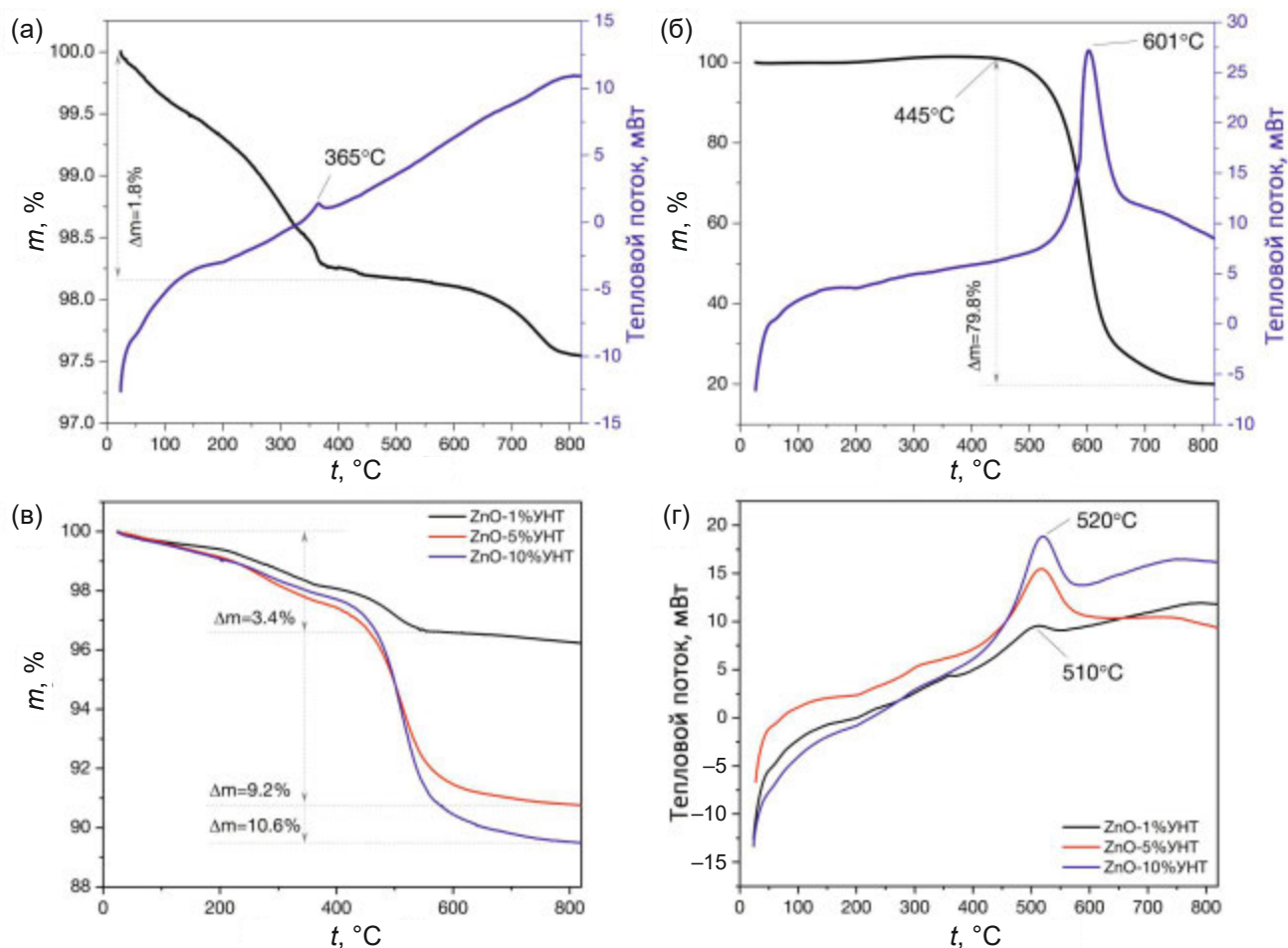


Рис. 1. Данные термического анализа порошков: ДСК/ТГА-термограммы ZnO (а) и УНТ (б); кривые ТГА (в) и ДСК (г) образцов $\text{ZnO}/\text{УНТ}$.

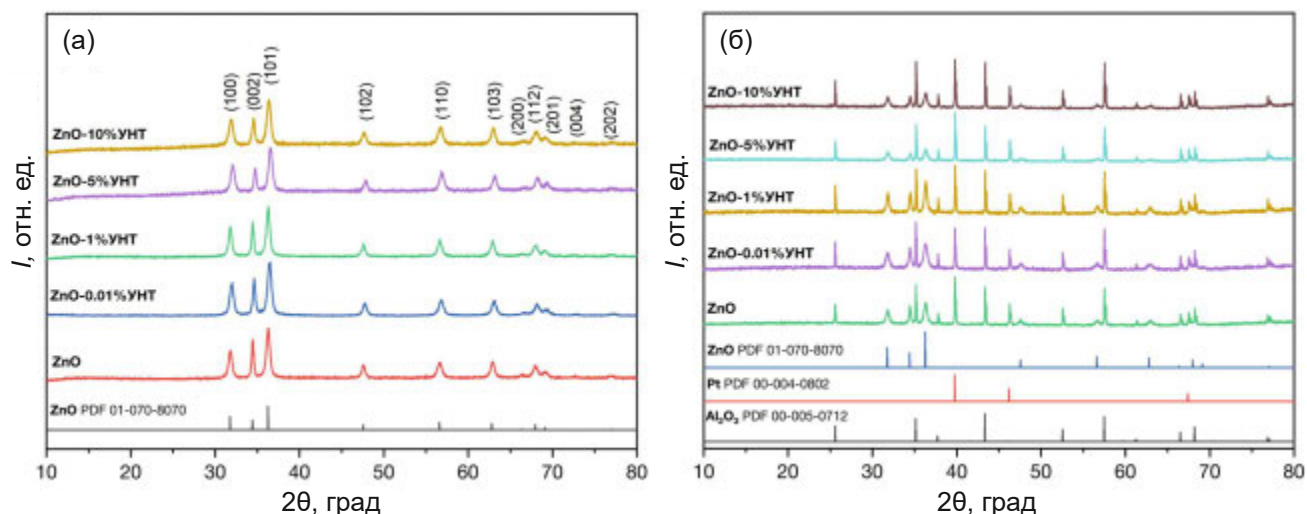


Рис. 2. Рентгенограммы порошков (а) и пленок (б) наноконкомпозитов ZnO/УНТ.

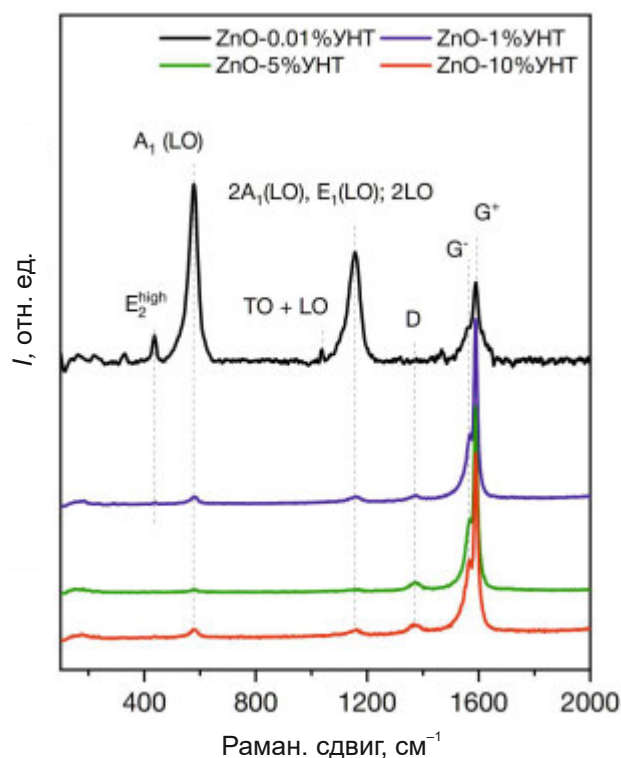


Рис. 3. Раман-спектры порошков наноконкомпозитов ZnO/УНТ.

казано, что при увеличении содержания УНТ наблюдается падение отклика на NO₂ с 48.4 до 2.2%, а также на другие газы, что хорошо коррелирует с типом проводимости материалов. Для хемосенсорных измерений предпочтительным является полупроводниковый тип проводимости, который наблюдался только для образца с

наименьшим содержанием УНТ. Таким образом, изменение концентрации УНТ в составе наноконкомпозитов ZnO/УНТ можно использовать как для значительного уменьшения электрического сопротивления базового материала — полупроводникового оксида металла, так и для изменения типа проводимости всей системы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование поддержано Российским научным фондом (грант № 241300254), <https://rscf.ru/project/24-13-00254/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans 1: Phys. Chem. Condens. Phases. 1987. V. 83. № 4. P. 1323. <https://doi.org/10.1039/f19878301323>
2. Morrison S.R. // Sensors and Actuators. 1981. V. 2. P. 329. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(81\)80054-6](https://doi.org/10.1016/0250-6874(81)80054-6)
3. Heiland G. // Sens. Actuators. 1981. V. 2. P. 343. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(81\)80055-8](https://doi.org/10.1016/0250-6874(81)80055-8)

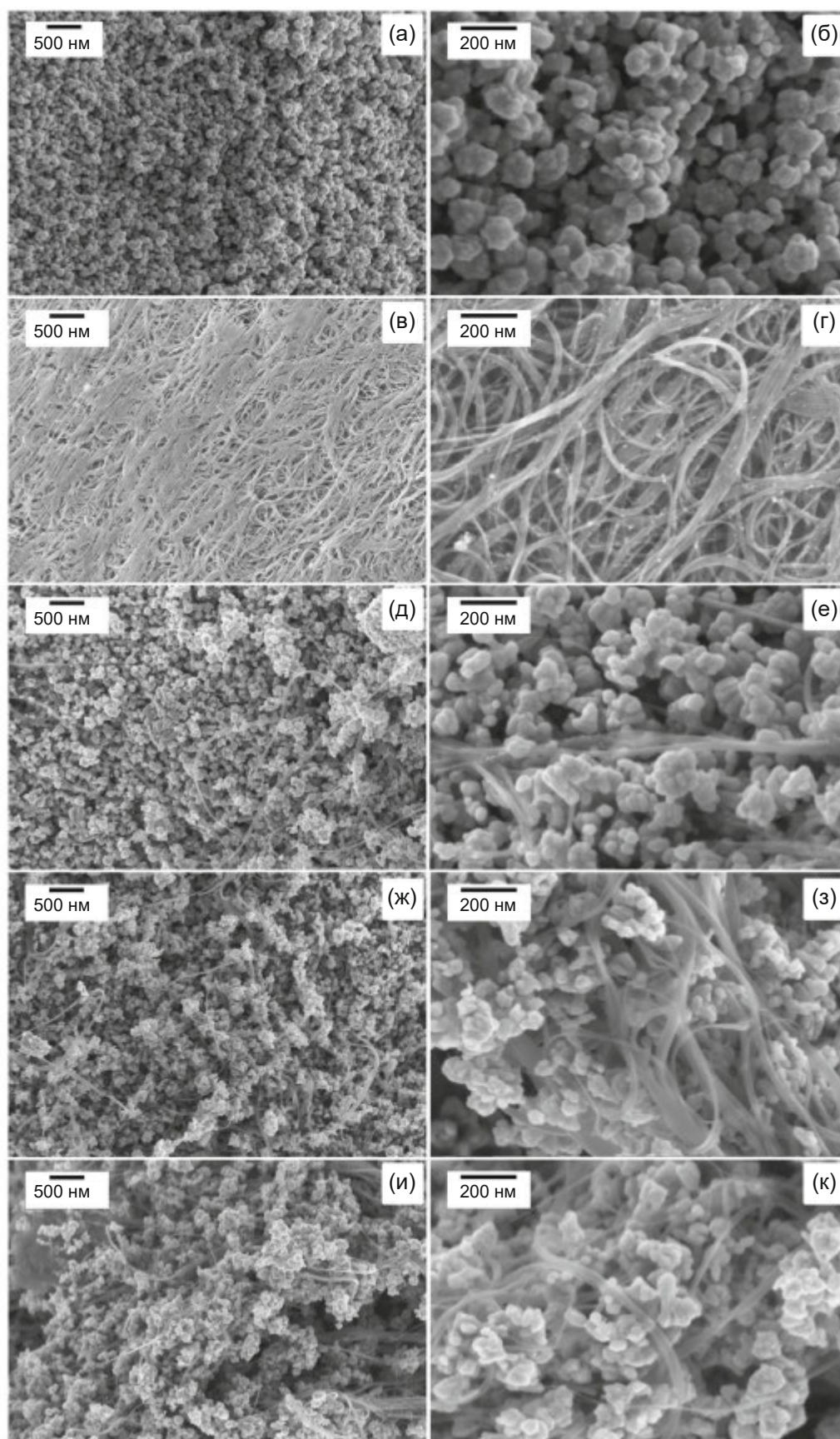


Рис. 4. РЭМ-микрофотографии порошков ZnO (а, б), УНТ (в, г), ZnO–1 мас. %УНТ (д, е), ZnO–5 мас. %УНТ (ж, з) и ZnO–10 мас. % УНТ (и, к).

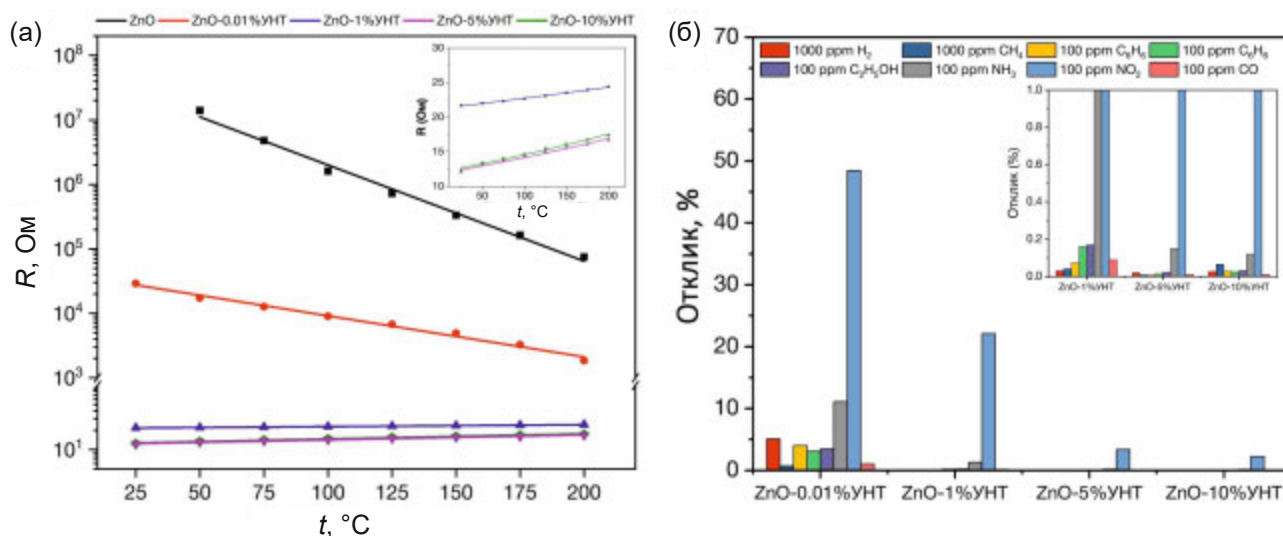


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления от температуры (а) и откликов на различные газы (б) при комнатной температуре пленок нанокмпозитов ZnO/УНТ.

- Rigoni F., Tognolini S., Borghetti P. et al. // *Analyst*. 2013. V. 138. № 24. P. 7392.
<https://doi.org/10.1039/c3an01209c>
- Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 9. P. 652.
<https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- Olorunkosebi A.A., Olumurewa K.O., Fasakin O. et al. // *RSC Adv.* 2023. V. 13. № 24. P. 16630.
<https://doi.org/10.1039/D3RA01684F>
- Toda K., Furue R., Hayami S. // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 878. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.002>
- Kim S.J., Koh H.-J., Ren C.E. et al. // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 2. P. 986.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07460>
- Wang F., Yang C., Duan C. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 1. P. B16.
<https://doi.org/10.1149/2.0371501jes>
- Junkaew A., Arroyave R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 9. P. 6073.
<https://doi.org/10.1039/C7CP08622A>
- Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al. // *Chemosensors*. 2022. V. 11. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
- Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // *Chemosensors*. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 705.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
- Wang J., Zeng W., Zhou Q. // *Front. Chem.* 2022. V. 10.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.950974>
- Li L., Yu M., Gao C. et al. // *J. Alloys Compd.* 2024. V. 1003. P. 175530.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175530>
- Samawi K.A., Abdulrazzaq S.J., Zorah M. et al. // *J. Solid State Chem.* 2024. V. 334. P. 124690.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124690>
- Lama S., Choi H.-S., Ramesh S. et al. // *Sci. Rep.* 2024. V. 14. № 1. P. 11605.
<https://doi.org/10.1038/s41598-024-56354-1>
- Luo K., Peng H., Zhang B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 518. P. 216049.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216049>
- Zamansky K.K., Fedorov F.S., Shandakov S.D. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2024. V. 417. P. 136116.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136116>
- Struchkov N.S., Romashkin A.V., Rabchinskii M.K. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2024. V. 417. P. 136088.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136088>
- Xie T., Li F., Song P. et al. // *J. Alloys Compd.* 2024. V. 1002. P. 175271.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175271>
- Li Q., He R., Feng F. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2024. V. 413. P. 135863.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135863>
- Dariyal P., Sharma S., Chauhan G.S. et al. // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. № 23. P. 6514.
<https://doi.org/10.1039/D1NA00707F>
- Xu K., Fu C., Gao Z. et al. // *Instrum. Sci. Technol.* 2018. V. 46. № 2. P. 115.
<https://doi.org/10.1080/10739149.2017.1340896>
- Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorban Y.M. et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 11. P. 17600.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.126>
- Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 4. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
- Kong J., Franklin N.R., Zhou C. et al. // *Science (80-.).* 2000. V. 287. № 5453. P. 622.
<https://doi.org/10.1126/science.287.5453.622>

28. Li J., Lu Y., Ye Q. *et al.* // Nano Lett. 2003. V. 3. № 7. P. 929.
<https://doi.org/10.1021/nl034220x>
29. Jeong S., Kim J., Lee J. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 51.
<https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
30. Verssimo M.I.S. // TrAC Trends Anal. Chem. 2024. V. 178. P. 117813.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117813>
31. Norizan M.N., Moklis M.H., Ngah Demon S.Z. *et al.* // RSC Adv. 2020. V. 10. № 71. P. 43704.
<https://doi.org/10.1039/D0RA09438B>
32. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Nagornov I.A. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2099.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601520>
33. Lucci M., Regoliosi P., Reale A. *et al.* // Sens. Actuators B. 2005. V. 111–112. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.06.033>
34. Mercuri F., Sgamellotti A., Valentini L. *et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 27. P. 13175.
<https://doi.org/10.1021/jp0507290>
35. Марикуца А.В., Воробьева Н.А., Румянцев М.Н. // Изв. АН. Сер. химическая. 2017. Т. 10. С. 1728.
<https://doi.org/1026-3500>
36. Kauffman D.R., Star A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 35. P. 6550.
<https://doi.org/10.1002/anie.200704488>
37. Мокрушин А.С., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. V. 66. № 9. P. 1336.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21090063>
38. Lv J., Zhang C., Qu G. *et al.* // Talanta. 2024. V. 273. P. 125853.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.125853>
39. Nami M., Taheri M., Deen I.A. *et al.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2024. V. 174. P. 117664.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117664>
40. Gamboa A., Fernandes E.C. // Sens. Actuators A. 2024. V. 366. P. 115013.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115013>
41. Kumar D., Chaturvedi P., Saho P. *et al.* // Sens. Actuators B. 2017. V. 240. P. 1134.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.095>
42. Tian T., Yin H., Zhang L. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 609. P. 155357.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155357>
43. Lone M.Y., Kumar A., Husain S. *et al.* // Physica E: Low-dimensional Syst. Nanostructures. 2017. V. 87. P. 261.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.049>
44. Xiao Z., Kong L.B., Ruan S. *et al.* // Sens. Actuators B. 2018. V. 274. P. 235.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.040>
45. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Parkhomenko Y.N. *et al.* // Mater. Electron. Eng. 2018. V. 20. № 1. P. 5.
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2017-1-5-21>
46. Young S.-J., Liu Y.-H., Lin Z.-D. *et al.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. № 16. P. 167519.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd1be>
47. Belchi R., Pibaleau B., Pinault M. *et al.* // Mater. Adv. 2020. V. 1. № 5. P. 1232.
<https://doi.org/10.1039/D0MA00204F>
48. Yang M., Gong Y., Shen G. *et al.* // Mater. Lett. 2021. V. 283. P. 128733.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128733>
49. Schutt F., Postica V., Adelung R. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 27. P. 23107.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b03702>
50. Sinha M., Neogi S., Mahapatra R. *et al.* // Sens. Actuators B. 2021. V. 336. P. 129729.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129729>
51. Park S., Byoun Y., Kang H. *et al.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 6. P. 10677.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00773>
52. Zhang D., Sun Y., Zhang Y. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. V. 26. № 10. P. 7445.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3378-4>
53. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11. P. 1415.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617110195>
54. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. *et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 7756.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
55. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>
56. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. *et al.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725.
<https://doi.org/10.3390/mi14040725>
57. Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 50. P. 56135.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
58. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 589. P. 152974.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974>
59. Scepanovic M., Grujic-Brojcin M., Vojisavljevic K. *et al.* // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 41. № 9. P. 914.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2546>
60. Jiang C., Zhao J., Therese H.A. *et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 34. P. 8742.
<https://doi.org/10.1021/jp035371r>

SYNTHESIS OF HIGH ELECTROCONDUCTIVE ZnO/CNT NANOCOMPOSITES WITH CHEMORESISTIVE RESPONSE AT ROOM TEMPERATURE

A. S. Mokrushin^{a, *}, S. A. Dmitrieva^{a, b}, I. A. Nagornov^a, N. P. Simonenko^a,
A. M. Vorobei^a, A. A. Averin^c, E. P. Simonenko^a

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^b D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

^c A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia

*e-mail: artyom.nano@gmail.com

ZnO/CNT nanocomposites with CNT content from 0.01 to 10 wt.% were prepared using solvothermal synthesis. The thermal behavior of the obtained composites was studied at heating up to 850°C using DSC/TGA. The phase composition was studied using XRD and Raman spectroscopy and the formation of hexagonal wurtzite phase was established. According to SEM data, zinc oxide nanoparticles are localized on the CNT surface. The temperature dependence of electrical resistance of ZnO/CNT nanocomposites was studied. It is shown that semiconductor or metallic type of conductivity is observed depending on the CNT content. The chemoresistive responses to a wide range of gases were studied at room temperature, the best sensitivity was shown by the sample with the lowest CNT content (0.01 wt. %).

Keywords: gas sensor, zinc oxide (ZnO), carbon nanotubes (CNT), nanocomposite