

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.824-31

СИНТЕЗ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ
СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА $\text{TiO}_2:\text{Cu}$

© 2021 г. А. С. Мокрушин^{a, *}, Ю. М. Горбань^{a, b}, Н. П. Симоненко^a, Т. Л. Симоненко^a,
Е. П. Симоненко^a, В. Г. Севастьянов^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

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

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 28.10.2020 г.

Полученный золь-гель методом нанокристаллический порошок TiO_2 со средним размером кристаллитов и частиц 11.6 ± 1.2 и 36 ± 2 нм соответственно со структурой анатаза использован для перьевой плоттерной печати полупроводниковых покрытий на специальном датчике. С применением метода AACVD поверхность датчика модифицирована медьсодержащими нанокластерами, элементный состав полученных композиционных покрытий изучен методом EDX. Для рецепторных наноматериалов TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Cu}$ наблюдается высокий воспроизводимый отклик на H_2S при рабочей температуре 300°C . Показано, что допирование медью поверхности TiO_2 способствует значительному увеличению отклика на большие концентрации H_2S (отклик R_{Air}/R на 100 м.д. H_2S увеличился с 44.2 до 70.5), вероятно, благодаря образованию группировок CuS на поверхности рецепторного материала. Установлено, что модифицирование TiO_2 оксидом меди приводит к снижению чувствительности к кислороду, очевидно, из-за уменьшения количества активных кислородных вакансий, участвующих в детектировании кислорода.

Ключевые слова: диоксид титана, оксид меди, газовый сенсор, сероводород, золь-гель, AACVD

DOI: 10.31857/S0044457X21040176

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана за последние два десятилетия стал одним из самых востребованных и широко используемых функциональных наноматериалов. Набор уникальных электрофизических и химических характеристик, свойства полупроводника n -типа, способность к люминесценции, нестехиометрия по кислороду, биологическая совместимость и относительно низкая токсичность позволяют использовать TiO_2 во многих областях науки и техники [1]. Это соединение применяется как в повседневной жизни человека (в качестве компонента пигментов и солнцезащитных материалов, красок, масел, зубных паст), так и в более наукоемких областях: в фотовольтаике и фотокатализе, солнечной энергетике, электродных материалах для литий-ионных батарей, в составе имплантатов для биомедицинских задач [2–6] и в химической газовой сенсорике [7–15].

Из данных обзора [16] следует, что диоксид титана после SnO_2 и ZnO является наиболее широко используемым рецепторным материалом для хеморезистивных газовых сенсоров [17]. Свойства

полупроводника n -типа (ширина запрещенной зоны для кристаллической решетки анатаза ~ 3.2 эВ [18, 19]) позволяют диоксиду титана и наноккомпозитам на его основе проявлять резистивный отклик на широкую группу газообразных аналитов: H_2 [20–22], NO_2 , CO , NH_3 [23], летучие органические соединения (VOC) [11, 15, 24] и другие [8, 24]. Наличие нестехиометрии по кислороду и кислородных вакансий в кристаллической решетке TiO_2 позволяет получать резистивный отклик на кислород [25–29].

Один из наиболее успешных путей увеличения селективности сигнала и улучшения газочувствительных свойств – применение в качестве рецепторных материалов различных наноккомпозитов, состоящих из двух и более полупроводниковых оксидов [16, 30, 31]. При получении наноккомпозитов достаточно эффективным является использование полупроводников с различным типом проводимости. Такой подход позволяет получать p – n -переход, создавать дополнительные адсорбционные центры (в том числе за счет химического сродства полупроводника к определенному га-

зу-аналиту), а также способствует изменению зонной структуры рецепторного материала, что напрямую влияет на его хеморезистивные свойства [31, 32]. Оксид меди CuO является одним из наиболее востребованных полупроводников *p*-типа [17, 33] в составе хеморезистивных газовых сенсоров. Склонность к поверхностному формированию сульфида меди в газовой атмосфере, содержащей сероводород, используется для детектирования H₂S как в индивидуальном виде [34, 35], так и в составе нанокompозитов [36].

Нанокompозиты состава TiO₂–CuO также привлекают внимание исследователей для детектирования самых разнообразных газов-аналитов: этанола и водорода [37], диоксида азота и кислорода [38], формальдегида [39], угарного газа [40] и других [41–43]. Тем не менее для состава TiO₂–CuO склонность к образованию CuS при получении резистивного отклика на H₂S практически не исследована, хотя, судя по имеющимся литературным данным, такой подход является разумным.

Аэрозольное осаждение из газовой фазы (AACVD, Aerosol assisted chemical vapor deposition) является эффективным методом как получения рецепторных газочувствительных наноматериалов, так и модифицирования их поверхности [44–46].

Цель настоящей работы – изучение чувствительности к широкому спектру газов, в том числе к сероводороду, рецепторного слоя на основе нанокристаллического TiO₂, допированного медьсодержащими кластерами, полученного с применением золь-гель технологии, перьевой плоттерной печати и AACVD.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетрабутоксид титана (ос. ч.), ацетилацетон (ч.) и бутанол (ч.). Для синтеза нанокристаллического TiO₂ получали раствор гетеролигандного комплекса – алкоксоацетилацетоната титана в бутаноле с концентрацией 0.25 моль/л путем добавления ацетилацетона к тетрабутоксиду титана с последующим перемешиванием в течение 10 мин. Для инициирования гидролиза при интенсивном перемешивании при температуре 100°C в раствор прекурсора вводили этанольный раствор воды. После завершения процессов гидролиза и поликонденсации гель сушили в течение 24 ч. Кристаллизацию TiO₂ осуществляли путем двухступенчатой термообработки в различных газовых средах.

Для нанесения газочувствительной пленки TiO₂ применяли метод перьевой плоттерной печати (EleksDraw XY Pen Plotter) с использованием капиллярного диспенсера [47, 48]. Для получения необходимой пасты синтезированный порошок TiO₂ перетирали в ступке с органическим связую-

щим – раствором терпентиниола в этилцеллюлозе. Пасту наносили перьевым плоттером налицевую поверхность типовой модели [49–57], которая представляла собой пластину из Al₂O₃ (*R*_a = 100 нм) с нанесенными встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне. Полученное покрытие подвергали сушке при 100°C и последующей термообработке при 450°C в течение 1 ч для удаления органических фрагментов.

Допирование покрытия TiO₂ оксидом меди выполняли методом AACVD. Для этого использовали ультразвуковой генератор Альбеда ИН-7 (рабочая частота 2.6 МГц). В качестве прекурсора применяли ацетат меди (водный раствор, содержание меди 0.05 моль/л), газ-носитель – воздух. Модифицирование поверхности диоксида титана осуществляли в кварцевом реакторе при температуре 400°C в течение 30 мин.

Анализ термического поведения ксерогеля проводили с использованием совмещенного DSC/DTA/TG-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в Al₂O₃-тиглях в токе воздуха (250 мл/мин), скорость нагрева 10 град/мин.

Рентгенограммы оксидных порошков и покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 2θ 5°–80° с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Средний размер кристаллитов рассчитывали по методу Шеррера с применением мультипикового анализа в ПО OriginPro.

ИК-спектры отражения поверхности полученных образцов записывали с использованием приставки диффузного отражения EasiDiff (Pike Technologies Inc.) в диапазоне волновых чисел 350–1000 см⁻¹ (время накопления сигнала – 120 с, разрешение – 1 см⁻¹).

Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной приставкой для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments. Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [58].

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [49–57]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предельно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: O₂, H₂, CO, NH₃ и H₂S. В качестве источника анализируемых газов-восстановителей использовали соответствующие поверочные газовые смеси

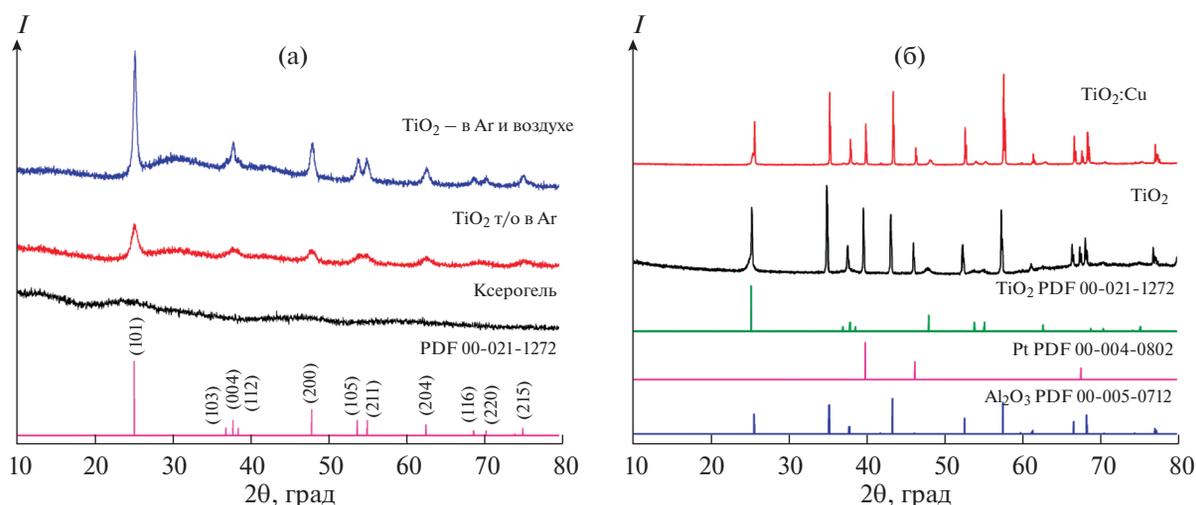


Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков Т1 и Т2, а также титансодержащего ксерогеля (а); пленок TiO₂ и TiO₂:Cu на специальном датчике Al₂O₃/Pt (б).

в воздухе. В качестве газа сравнения при детектировании кислорода применяли аргон (99.9995%), для других газов-аналитов – синтетический воздух.

Сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

Отклики на кислород вычисляли по формуле:

$$S_1 = R_{O_2}/R_{Ar}, \quad (1)$$

где R_{O_2} – сопротивление оксидной пленки в среде с заданной концентрацией кислорода; R_{Ar} – сопротивление оксидной пленки в среде аргона.

Отклик на другие газы-аналиты вычисляли по формуле:

$$S_2 = R_{Air}/R, \quad (2)$$

где R_{Air} – сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха, R – в среде с заданной концентрацией газа-аналита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения максимально пористого нанокристаллического порошка TiO₂ использовали двухступенчатый процесс термообработки в различных газовых средах. Полученный титансодержащий ксерогель, по данным РФА (рис. 1а), является полностью рентгеноаморфным: на рентгенограмме отсутствуют рефлексы, относящиеся к зародышам кристаллических фаз. На первом этапе рентгеноаморфный титансодержащий ксерогель подвергали кристаллизации путем термообработки в среде аргона при 500°C в течение 2 ч (для упрощения далее будем использовать обозначение нанопорошка Т1). Нанопорошок Т1 состава TiO₂-С имеет характерный набор рефлек-

сов (рис. 1а) кристаллической структуры фазы анатаза [59] (PDF 00-021-1272). Рефлексы уширены, средний размер кристаллитов составляет 5.8 ± 1.2 нм, что говорит о высокой дисперсности нанопорошка TiO₂, достигнутой кристаллизации в углеродной матрице. Дальнейшая термообработка в воздушной газовой среде позволяет удалить остаточный углерод из состава нанопорошка, что приводит к образованию более пористой структуры с большей удельной площадью поверхности, необходимой для получения эффективных рецепторных наноматериалов для химической газовой сенсорики.

Для выбора условий для дальнейшего синтеза нанокристаллического порошка TiO₂ без примеси углерода изучено методом ДСК/ТГА термическое поведение полученного порошка Т1 в токе воздуха. На рис. 2 представлены полученные термограммы: а – в диапазоне температур 25–850°C, б – в диапазоне температур 25–450°C с дальнейшей выдержкой в течение 1 ч при температуре 450°C. Видно, что на кривой ДСК (рис. 2а) присутствует только один экзотермический эффект с максимумом при 485°C, связанный с окислением остаточного углерода и образованием кристаллической решетки анатаза. На кривой ТГА основная потеря массы начинается при ~400°C и заканчивается при ~540°C, а итоговая потеря массы во всем температурном интервале составляет ~5.3%. Для выявления возможности использования более мягких условий термообработки исследовано термическое поведение (ДСК/ТГА) нанопорошка Т1 при нагреве до температуры 450°C с последующей выдержкой в течение 1 ч. Как видно из рис. 2б, на кривой ДСК также присутствует один экзоэффект. После выдержки в течение 1 ч при 450°C потеря массы составляет 5.7%, что сопоста-

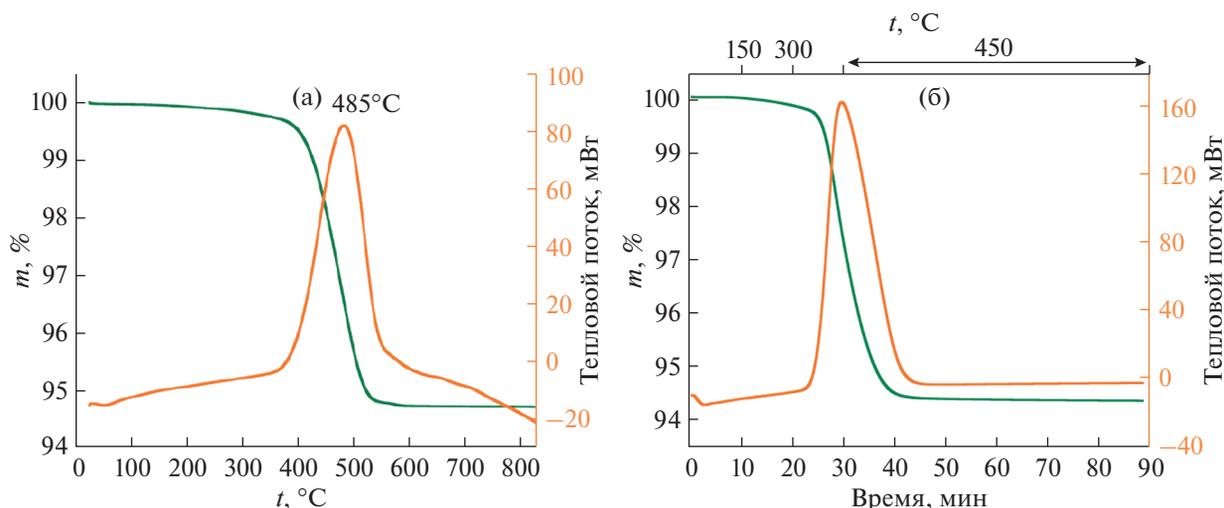


Рис. 2. ДСК/ТГА-термограммы титансодержащего ксерогеля в потоке воздуха при 25–850°C (а) и 25–450°C с последующей выдержкой при 450°C в течение 1 ч на воздухе (б).

вимо и даже превышает потерю массы в результате динамического нагрева до температуры 850°C (рис. 2а). Таким образом, установлено, что термообработка при температуре 450°C в течение 1 ч является достаточной для выгорания остаточного углерода из состава нанокристаллического порошка Т1.

По данным РФА, полученный таким образом порошок TiO_2 (далее Т2), как и Т1, имеет характерный набор рефлексов фазы анатаза (PDF 00-021-1272). Можно отметить меньшее уширение рефлексов фазы Т2 по сравнению с Т1, средний размер кристаллитов в два раза больше и составляет 11.6 ± 1.2 нм, что связано с агрегацией частиц в результате дополнительной термической обработки.

Полученный порошок Т2 использовали для приготовления пасты и нанесения методом перьевой плоттерной печати рецепторного слоя TiO_2 на специальные датчики.

С целью изучения влияния допирования медью на хеморезистивные газочувствительные свойства TiO_2 один из его образцов модифицировали с применением метода AACVD.

Фазовый состав полученных слоев изучали методом РФА (рис. 1б). Установлено, что помимо рефлексов фазы анатаза (PDF 00-021-1272) присутствуют дополнительные рефлексы, относящиеся к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [60] и Pt [61] (PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно). Рефлексы, относящиеся к отдельным медьсодержащим фазам, не обнаружены. Элементный состав пленок TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{:Cu}$ изучен методом EDX (рис. 3). Для наноконкомпозита $\text{TiO}_2\text{:Cu}$ помимо титана и кислорода зафиксировано присутствие небольшого количества меди.

Полученные покрытия дополнительно изучены с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения (рис. 4). Известно, что характеристические полосы поглощения диоксида титана проявляются в диапазоне от 1000 до 400 cm^{-1} , где имеют место валентные колебания связей Ti-O и Ti-O-Ti [62]. Наблюдаемая в ИК-спектрах отражения покрытий полоса с максимумом при 460 cm^{-1} , согласно [63], соответствует валентным колебаниям Ti-O диоксида титана со структурой анатаза. При этом вторая полоса поглощения с максимумом при 730 cm^{-1} , характерная для указанной структуры, вероятно, перекрывается более интенсивной полосой от $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ -подложки.

Микроструктура порошков Т1 и Т2, а также покрытий TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{:Cu}$ изучена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Показано, что морфология порошка Т1 (рис. 5а), полученного в среде аргона, достаточно плотная со средним размером частиц 22 ± 2 нм. В результате последующей термообработки на воздухе и соответствующего удаления пиролитического углерода микроструктура нанопористого порошка Т2 (рис. 5б) значительно меняется — уменьшается его плотность и повышается пористость. При этом средний размер частиц увеличивается до 42 ± 2 нм. Микроструктура частиц TiO_2 , формирующих рецепторный слой, близка к таковой для порошка Т2 (рис. 5в). После допирования поверхности медью методом AACVD микроструктура и средний размер частиц покрытия $\text{TiO}_2\text{:Cu}$ существенно не меняются (рис. 5г).

Для полученных слоев TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{:Cu}$ комплексно изучены хеморезистивные газочувствительные свойства. Для исследования селективности на первом этапе получены отклики на

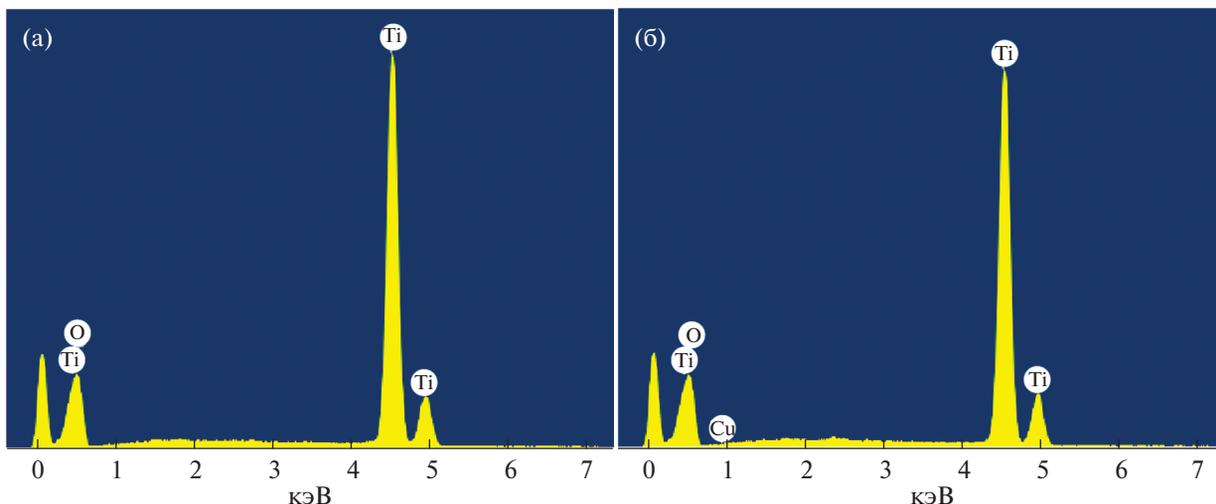


Рис. 3. EDX-спектры пленок TiO₂ (а) и TiO₂:Cu (б).

2000 м.д. H₂, 100 м.д. CO, NH₃, H₂S и 1% O₂ при различных температурах в интервале 300–400°C с шагом 25°C. При меньших температурах в воздушной среде значение сопротивления составило >1 ГОм и отклик зафиксировать не удалось. Наименьшие отклики для обоих образцов отмечены на NH₃ и H₂: для TiO₂ во всем температурном интервале отклик (S₂) не превысил 1.4, а для TiO₂:Cu значение S₂ составило 2.0. При детектировании CO для покрытия TiO₂ получен гораздо больший отклик, чем для допированного медью слоя: 9.3 по сравнению с 3.5 при температуре детектирования 300°C. Наибольший отклик из всех анализируемых газов установлен на H₂S при наименьшей температуре детектирования 300°C. Для TiO₂ отклик равен 44.2, а при модифицировании медью он становится почти в два раза выше – 70.5. Полученные значения величины отклика являются достаточно большими как по сравнению с другими проанализированными в настоящей работе газами (что свидетельствует о селективности к H₂S), так и по сравнению с аналогами, представленными в литературе [64–69].

Поскольку наибольший отклик среди газо-восстановителей наблюдается на H₂S, с практической точки зрения полезно подробно изучить газочувствительные свойства полученного рецепторного материала именно по отношению к этому газу. Механизм детектирования является классическим для хеморезистивных газовых сенсоров и сводится к тому, что на поверхности полупроводника находятся сорбированные формы кислорода O²⁻, O⁻ или O₂⁻ в зависимости от рабочей температуры детектирования [30]. При температуре детектирования 300°C (при которой отмечена наибольшая чувствительность к H₂S) характерно

присутствие ионов O⁻ [30], их наличие на поверхности TiO₂ способствует образованию электронной структуры по типу “ядро–оболочка”. Ядром являются внутренние области частицы полупроводника, а оболочкой – резистивно-обедненный электронами приповерхностный слой (EDL) [16], образованный в результате расходования электронов для восстановления O₂ до O⁻. При напуске H₂S будет происходить окислительно-восстановительная реакция на поверхности полупроводника между ионами O⁻ и H₂S, в результате которой последний будет окисляться [70]:

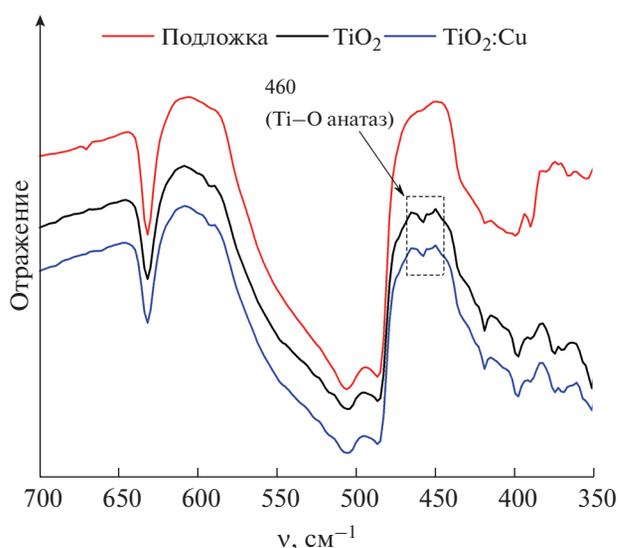


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения пленок TiO₂ и TiO₂:Cu.

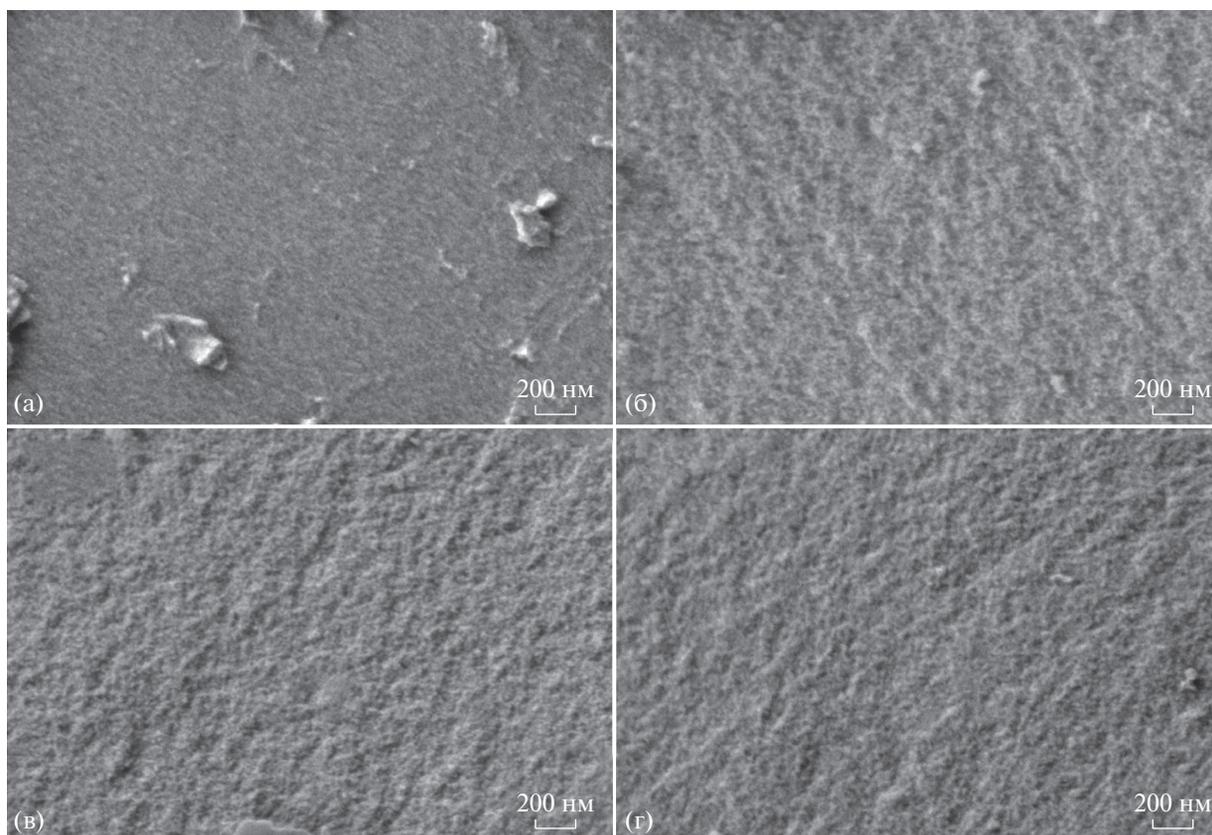


Рис. 5. РЭМ-микрофотографии нанопорошков Т1 (а) и Т2 (б) и пленок TiO_2 (в) и $\text{TiO}_2\text{:Cu}$ (г).

Электроны, которые выделяются при протекании реакции (3), будут поступать в зону проводимости, что приведет к уменьшению сопротивления и позволит зафиксировать резистивный отклик.

При изучении чувствительности к различным концентрациям H_2S были зафиксированы отклики на 4–100 м.д. аналита при температуре 300°C (рис. 6а). При низких концентрациях (4–20 м.д. H_2S) величина отклика у обоих рецепторных наноматериалов примерно одинаковая и составляет 2.9–3.0 (для 4 м.д.) и 9.0–9.9 (для 20 м.д.). При увеличении концентрации до 50 и 100 м.д. пленка TiO_2 , модифицированная медью, демонстрирует гораздо больший отклик по сравнению с TiO_2 : 29.3 против 23.7 (для 50 м.д.) и 70.5 против 44.2 (для 100 м.д.) соответственно. На рис. 6б представлена зависимость отклика на H_2S от концентрации аналита: в обоих случаях зависимость хорошо описывается линейной прямой, что характерно для хеморезистивных газовых сенсоров при детектировании газов на уровне м.д.

Судя по имеющимся литературным данным [34, 71], при высоких концентрациях H_2S (>50 м.д.) может происходить реакция между ним и медьсодержащими кластерами с образованием сульфида

меди. Образование CuS на поверхности оксида меди подтверждается рядом методов, в том числе РФЭС [34, 71]. При этом CuS обладает металлической проводимостью, поэтому его наличие на поверхности TiO_2 приводит к снижению сопротивления.

Для материала, поверхностно допированного оксидом меди, при высоких концентрациях H_2S (>50 м.д.) наблюдается значительное увеличение отклика, что, вероятно, связано с равновесным протеканием реакции образования нанокластеров сульфида меди и соответствующим дополнительным снижением сопротивления.

На рис. 6в показана воспроизводимость сигнала при детектировании 20 м.д. H_2S при рабочей температуре 300°C . Установлено, что оба материала – индивидуальный и поверхностно модифицированный медью TiO_2 – хорошо воспроизводят получаемый сигнал, а электрическое сопротивление как базовой линии, так и сопротивление слоя при напуске аналита для $\text{TiO}_2\text{:Cu}$ несколько ниже.

Наличие кислородных вакансий ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) и других дефектов в кристаллической структуре TiO_2 позволяет успешно использовать его в качестве рецепторного наноматериала для детектирования кислорода [25–29] в составе хеморезистивных га-

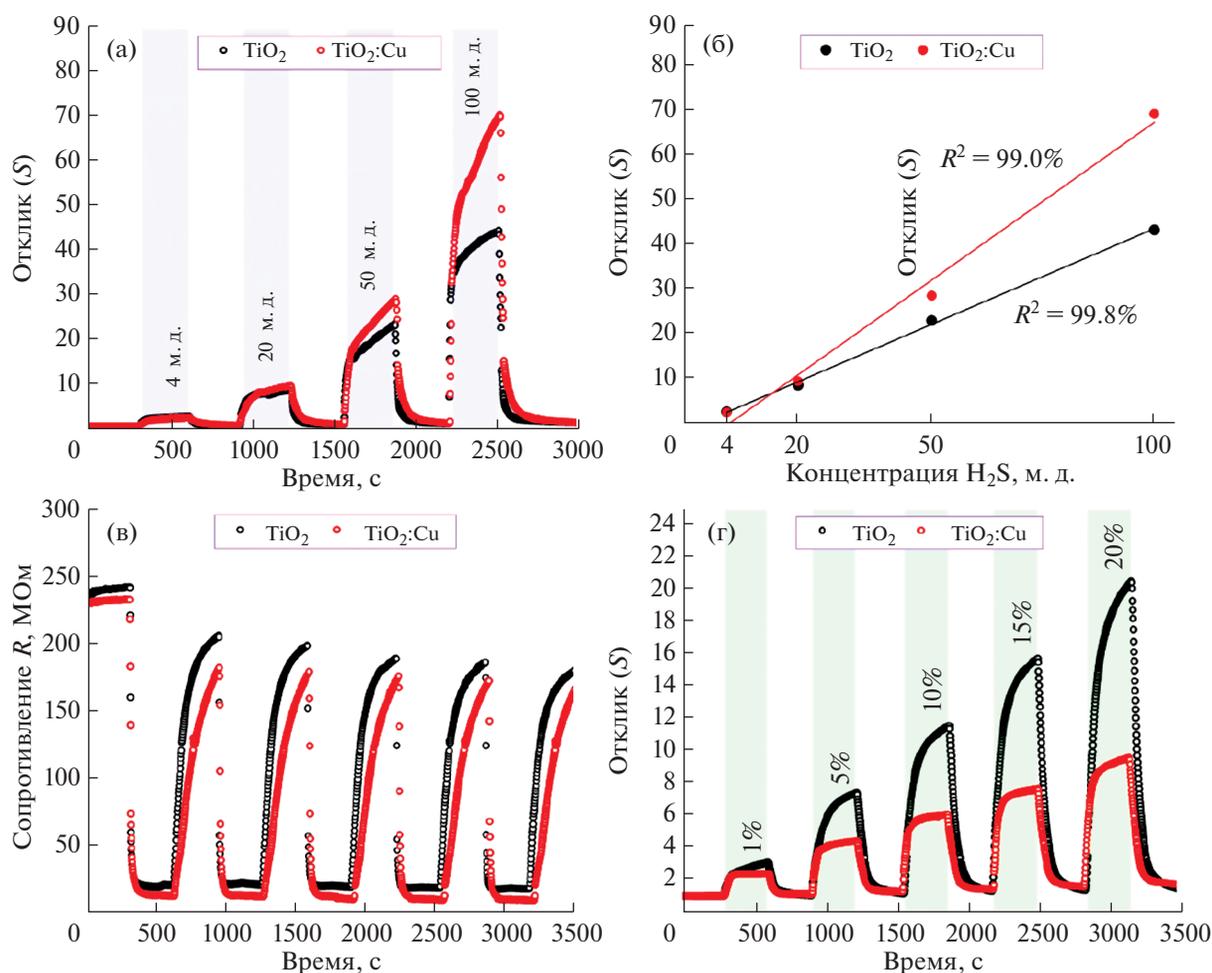
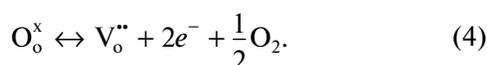


Рис. 6. Хеморезистивные отклики на 4–100 м.д. H_2S (а), зависимость отклика от содержания H_2S в газовой фазе (б), воспроизводимость сигнала при детектировании 20 м.д. H_2S (в), хеморезистивные отклики на 1–20% O_2 (г) пленок TiO_2 и $TiO_2:Cu$. При детектировании H_2S рабочая температура $300^\circ C$, при детектировании кислорода – $275^\circ C$.

зовых сенсоров. Образование кислородных вакансий возможно из-за склонности TiO_2 к нестехиометрии по кислороду в своей кристаллической решетке. Образование кислородных вакансий происходит из-за дефицита кислорода в газовой атмосфере, что описывается типичной равновесной реакцией (4) [72]:



Таким образом, при увеличении концентрации кислорода равновесие в реакции (4) смещается в обратном направлении, что позволяет зафиксировать отклик на кислород.

Отклики на кислород в настоящей работе получали относительно базовой линии в атмосфере аргона, что позволило снизить рабочую температуру детектирования до $275^\circ C$. При этом изучена чувствительность рецепторных слоев к 1–20% O_2 (рис. 6г). Индивидуальный диоксид титана показал высокий и воспроизводимый отклик на кис-

лород в широком диапазоне концентраций. При увеличении концентрации O_2 от 1 до 20% отклик увеличился от 3.0 до 20.4. Как видно из рис. 6г, допирование поверхности диоксида титана медью привело к существенному снижению отклика до 2.4 (при 1% O_2) и 9.6 (при 20% O_2). Причиной такого явления может быть снижение контактной поверхности TiO_2 из-за ее модифицирования медью, что привело к уменьшению числа активных кислородных вакансий на поверхности рецепторного наноматериала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом при использовании двухступенчатой термообработки ксерогеля в аргоне и на воздухе получен нанокристаллический порошок TiO_2 со структурой анатаза, который далее использовали для формирования методом перьевой плоттерной печати газочувствительных слоев. Для изучения влияния на комплекс хеморези-

стивных свойств допирования полученного полупроводникового покрытия медью использовали метод AACVD (прекурсор – ацетат меди, растворитель – вода).

По данным РФА, на всех стадиях синтеза порошки и покрытия диоксида титана имеют кристаллическую структуру анатаза. При дополнительной термической обработке на воздухе средний размер кристаллитов TiO_2 увеличился с 5.8 ± 1.2 до 11.6 ± 1.2 , а средний размер частиц – с 22 ± 2 до 42 ± 2 нм (по данным РЭМ). Средний размер частиц слоев состава TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Cu}$ в результате термической обработки для удаления органических компонентов пасты изменился незначительно. Присутствие небольшого количества меди на поверхности TiO_2 после ее модифицирования методом AACVD подтверждено данными EDX-анализа.

Полученные рецепторные материалы TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Cu}$ показали заметную чувствительность к сероводороду во всем температурном интервале ($300\text{--}400^\circ\text{C}$). Модифицирование поверхности TiO_2 медьсодержащими кластерами привело к значительному увеличению отклика на высокие концентрации сероводорода из-за вероятной склонности CuO к образованию CuS с металлической проводимостью. Отмечено уменьшение отклика на кислород для композита $\text{TiO}_2:\text{Cu}$, что может быть связано с уменьшением количества кислородных вакансий на поверхности рецепторного наноматериала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-00992, разработка двухступенчатого метода синтеза нанокристаллического TiO_2), гранта президента Российской Федерации (МК-1023.2020.3, исследование хеморезистивных свойств нанокристаллических композитов) и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (разработка AACVD метода модифицирования поверхности рецепторного материала).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen X., Mao S.S.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 7. P. 2891.
<https://doi.org/10.1021/cr0500535>
2. *Anitha V.C., Banerjee A.N., Joo S.W.* // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. № 23. P. 7495.
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9303-7>

3. *Hamilton J.W.J., Entezari M.H., Byrne J.A. et al.* // *Appl. Catal., B: Environ.* 2012. V. 125. P. 331.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
4. *Bavykin D.V., Friedrich J.M., Walsh F.C.* // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 21. P. 2807.
<https://doi.org/10.1002/adma.200502696>
5. *Magdysyuk O.V., Adams F., Liermann H.-P. et al.* // *Int. J. Psychosoc. Rehabil.* 2016. V. 20. № 2. P. 1.
<https://doi.org/10.1039/c8tb00149a>
6. *Wang X., Zhao Y., Mølhave K. et al.* // *Nanomaterials.* 2017. V. 7. № 11. P. 382.
<https://doi.org/10.3390/nano7110382>
7. *Raghu A.V., Karuppanan K.K., Pullithadathil B.* // *ACS Sensors.* 2018. V. 3. № 9. P. 1811.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00544>
8. *Yang F., Zhu J., Zou X. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 1. P. 1078.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.052>
9. *Cabeza G.F., Schipani F., Garetto T.F. et al.* // *J. Electroceramics.* 2017. V. 40. № 1. P. 72.
<https://doi.org/10.1007/s10832-017-0100-3>
10. *Rassu P., Malfatti L., Carboni D. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. № 45. P. 11815.
<https://doi.org/10.1039/c7tc03397d>
11. *Hyun S.K., Choi S., Sun G.-J. et al.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 17. № 6. P. 4099.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13409>
12. *Peng X., He Z., Yang K. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 360. P. 698.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.048>
13. *Wang H., Sun Q., Yao Y. et al.* // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 7. P. 8565.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.084>
14. *Ye Z., Tai H., Xie T. et al.* // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2016. V. 223. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.102>
15. *Muthukrishnan K., Vanaraja M., Boomadevi S. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015. V. 26. № 7. P. 5135.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3041-0>
16. *Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H.* // *Adv. Mater.* 2020. V. 2002075. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
17. *Kim H.J., Lee J.H.* // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2014. V. 192. P. 607.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
18. *Persson P., Bergström R., Lunell S.* // *J. Phys. Chem. B* 2002. V. 104. № 44. P. 10348.
<https://doi.org/10.1021/jp002550p>
19. *Samsudin E.M., Abd Hamid S.B.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 391. P. 326.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.007>
20. *Zhang M., Ning T., Zhang S. et al.* // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2014. V. 17. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.09.014>
21. *Neri G., Santangelo S., Donato N. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 37. № 2. P. 1842.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.017>
22. *Hazra S.K., Tripathy S.R., Alessandri I. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2006.

- V. 131. № 1–3. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.004>
23. Kim I.-D., Lee S.-J., Zyung T. et al. // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2010. V. 149. № 1. P. 301.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.033>
24. Yin L., Zhang L., Lun N. et al. // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 15. P. 12841.
<https://doi.org/10.1021/la100910u>
25. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 225. P. 347.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.102>
26. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
27. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *Mendeleeev Commun.* 2018. V. 28. № 2. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.018>
28. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al. // *Thin Solid Films.* 2019. V. 670. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
29. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. № 2. P. 415.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-04979-4>
30. Deng Y. // *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*, Elsevier. 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>
31. Ji H., Zeng W., Li Y. // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 47. P. 22664.
<https://doi.org/10.1039/c9nr07699a>
32. Degler D., Weimar U., Barsan N. // *ACS Sensors.* 2019. V. 4. № 9. P. 2228.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975>
33. Potyrailo R.A. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 19. P. 11877.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00187>
34. Peng F., Sun Y., Yu W. et al. // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 4. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano10040774>
35. Ramgir N.S., Ganapathi S.K., Kaur M. et al. // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2010. V. 151. № 1. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.043>
36. Li S., Xie L., He M. et al. // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2020. V. 310. № November 2019. P. 127828.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127828>
37. Barreca D., Carraro G., Comini E. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 21. P. 10510.
<https://doi.org/10.1021/jp202449k>
38. Choi S.W., Katoch A., Kim J.H. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 42. P. 8911.
<https://doi.org/10.1039/c4tc01182a>
39. Deng J., Wang L., Lou Z. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. № 24. P. 9030.
<https://doi.org/10.1039/c4ta00160e>
40. Lee J.H., Kim J.H., Kim S.S. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 448. P. 489.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.115>
41. Maziarz W. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 480. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.139>
42. Wang X., Li Y., Li Z. et al. // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2019. V. 301. № July. P. 127019.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127019>
43. Wang G., Fu Z., Wang T. et al. // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2019. V. 295. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.075>
44. Vilić T., Llobet E. // *Procedia Eng.* 2016. V. 168. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.163>
45. Bloor L.G., Manzi J., Binions R. et al. // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. № 15. P. 2864.
<https://doi.org/10.1021/cm300596c>
46. Stoycheva T., Annanouch F.E., Gràcia I. et al. // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2014. V. 198. P. 210.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.040>
47. Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al. // *Talanta.* 2021. V. 221. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
48. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
49. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *Ionics (Kiel).* 2019. V. 25. № 3. P. 1259.
<https://doi.org/10.1007/s11581-018-2820-z>
50. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 7. P. 851.
<https://doi.org/10.1134/s0036023618070197>
51. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 773. № 2. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>
52. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>
53. 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>
54. Mokrushin A.S., Popov V.S., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 6. P. 695.
<https://doi.org/10.1134/s0036023617060213>
55. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 46. P. 16171.
<https://doi.org/10.1039/c7dt03104a>
56. Nagornov I.A., Maeder T., Kuznetsov N.T. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 11. P. 1519.
<https://doi.org/10.1134/s0036023618110189>
57. Maeder T., Simonenko N.P., Vlasov I.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 11. P. 1415.
<https://doi.org/10.1134/s0036023617110195>
58. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // *Nat. Methods.* 2012. V. 9. № 7. P. 671.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
59. Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. № 4. P. 855.
<https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
60. Roy A., Sood A.K. // *Pramana J. Phys.* 1995. V. 44. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.1007/BF02848471>
61. Gibaud A., Topić M., Corbel G. et al. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 484. № 1–2. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.050>
62. Lu H. Bin, Zhou Y.Z., Vongehr S. et al. // *Sci. China Technol. Sci.* 2012. V. 55. № 4. P. 894.
<https://doi.org/10.1007/s11431-011-4706-4>
63. Praveen P., Viruthagiri G., Mugundan S. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014.

- V. 117. № October. 2017. P. 622.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.037>
64. *Fu Y.Q., Wang Z., Sun K. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 682. P. 647.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.311>
65. *Liu W., Wu J., Yang Y. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. V. 29. № 6. P. 4624.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-8413-1>
66. *Han C., Li X., Shao C. et al.* // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2019. V. 285. P. 495.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.077>
67. *Ganapathi S.K., Kaur M., Singh R. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. № 10. P. 6726.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01637>
68. *Duan Y., Pirolli L., Teplyakov A.V.* // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2016. V. 235. P. 213.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.014>
69. *Yu T., Cheng X., Zhang X. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 22. P. 11991.
<https://doi.org/10.1039/c5ta00811e>
70. *Carpenter M.A., Mathur S., Kolmakov A.* // *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*, Springer, NY, 2013
<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5395-6>
71. *Ramgir N.S., Ganapathi S.K., Kaur M. et al.* // *Sensors Actuators, B: Chem.* 2010. V. 151. № 1. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.043>
72. *Ramamoorthy R., Dutta P.K., Akbar S.A.* // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. № 21. P. 4271.
<https://doi.org/10.1023/A:1026370729205>