

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

на правах рукописи

Кутуков Павел Сергеевич

**Взаимодействие «твёрдое тело — газ» на поверхности
нанокомпозитов MO_x/PGM ($\text{M} = \text{Zn}, \text{In}, \text{Sn}$; $\text{PGM} = \text{Pd}, \text{Pt}$) и их
сенсорные свойства в условиях фотоактивации**

Специальность: 1.4.15 — химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научный
руководитель**

Румянцева Марина Николаевна
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты**

Фори Павел Анатольевич
*доктор физико-математических наук,
профессор
Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова, Физический факультет*

Смирнов Андрей Валентинович
*кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник НИЛ адсорбции и катализа
Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова, Химический факультет*

Симоненко Елизавета Петровна
*доктор химических наук, профессор РАН
Институт общей и неорганической химии имени
Н.С. Курнакова РАН, зав. лаб. физикохимии
керамических материалов*

Защита диссертации состоится «__» _____ 2026 г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8. Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: klimashinaes@my.msu.ru (Климашина Е.С., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/4096/>

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

_____ Климашина Е.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одна из актуальных областей применения полупроводниковых оксидов металлов – это химические газовые сенсоры, то есть устройства, преобразующие информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал. Установлено, что группа широкозонных полупроводниковых оксидов, включающая ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , характеризуется наибольшей газовой чувствительностью. Оксиды ZnO , In_2O_3 , SnO_2 являются широкозонными полупроводниками n -типа и выделены в группу «прозрачных проводящих оксидов» благодаря уникальному набору свойств, из которых наиболее важными являются электропроводность и высокая реакционная способность поверхности.

Одним из существенных недостатков полупроводниковых газовых сенсоров является необходимость нагрева чувствительного слоя до 300-500°C (термическая активация). Перспективной заменой термической активации, которая позволила бы снизить их рабочую температуру, и, следовательно, энергопотребление, является фотоактивация.

В них обсуждаются модельные процессы, которые могут объяснить поведение этих материалов в условиях фотоактивации. Однако существует крайне мало прямых экспериментальных доказательств, позволяющих однозначно установить, какие из этих процессов действительно имеют место. Большая часть выводов основывается на интерпретации изменения электропроводности чувствительного материала в различных условиях. Влияние на электропроводность оказывает множество факторов, в связи с чем однозначная интерпретация ее изменения часто затруднена. Таким образом, требуется привлечение комплекса независимых экспериментальных методов, способных дать информацию об электронной структуре исследуемого материала, составе его поверхности и химических реакциях, происходящих на поверхности раздела «твердое тело – газ».

Целью настоящей работы является установление процессов, ответственных за формирование сенсорного отклика нанокристаллических материалов на основе ZnO , In_2O_3 и SnO_2 , в том числе модифицированных Pt или Pd, в атмосфере, содержащей O_2 , NO_2 , ацетон и NH_3 в условиях фотоактивации УФ-излучением.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез нанокристаллических ZnO , In_2O_3 , SnO_2 с близким размером кристаллитов;

2. Синтез нанокompозитов на основе нанокристаллических ZnO, In₂O₃, SnO₂, модифицированных Pd или Pt;
3. Определение состава, параметров микроструктуры, оптических и электрических свойств синтезированных материалов;
4. Разработка методик *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии с одновременной регистрацией электрофизических параметров материала, для получения информации о химических реакциях и адсорбционно-десорбционных процессах, происходящих на поверхности раздела «твёрдое тело — газ».
5. Модификация методики *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения с временным разрешением, с целью обеспечить возможность регистрации ИК-спектров при УФ-облучении.
6. Исследование процессов, происходящих на поверхности синтезированных материалов, при взаимодействии с NO₂, O₂, ацетоном и NH₃ с применением разработанных и модифицированных *in-situ* и *operando* методик.
7. Изучение электрофизических и сенсорных свойств синтезированных материалов при детектировании NO₂, O₂, ацетона и NH₃ в условиях фотоактивации УФ-излучением.

Объектами исследования являются синтезированные порошки нанокристаллических оксидов ZnO, In₂O₃, SnO₂ и нанокompозитов ZnO/Pd, ZnO/Pt, In₂O₃/Pd, In₂O₃/Pt, SnO₂/Pd, SnO₂/Pt, а также толстые пористые плёнки этих порошков.

Научная новизна состоит в том, что в работе впервые разработаны *in-situ* и *operando* методики масс-спектрометрического эксперимента, а также *in-situ* методика ИК-спектроскопии диффузного отражения с временным разрешением непосредственно при УФ-подсветке, для изучения взаимодействия газов-аналитов (O₂, NO₂, NH₃, ацетон) с газочувствительными материалами на основе нанокристаллических ZnO, In₂O₃, SnO₂, в том числе модифицированных Pt или Pd. Впервые показано, что распространённая гипотеза о улучшении сенсорных характеристик материалов за счёт фотодесорбции NO₂ из-за взаимодействия с неравновесными носителями заряда при фотоактивации не получает экспериментального обоснования в выбранных условиях. Впервые показано, что помимо предполагаемого в литературе фотоактивируемого окисления, при детектировании ацетона в условиях фотоактивации существенную роль играет

процесс фотодесорбции газа-аналита. Впервые установлены закономерности, связывающие наблюдаемые свойства материалов с их составом и структурой.

Практическая значимость работы обусловлена необходимостью развития представлений о процессах, ответственных за формирование сенсорного отклика широкозонных полупроводниковых оксидов, для формирования научного задела, с помощью которого могут быть решены задачи направленного синтеза материалов для полупроводниковых газовых сенсоров с пониженным энергопотреблением, работающих в условиях фотоактивации. Выбор газов-аналитов обусловлен практической значимостью задач их детектирования: NO_2 является побочным продуктом сгорания топлива и компонентом выбросов химических производств; датчики O_2 востребованы в автомобильной и горной промышленности; NH_3 и ацетон являются биомаркерами таких состояний, как почечная недостаточность и диабет, их детектирование находит применение в неинвазивной медицинской диагностике. Отказ от термической активации является необходимым условием для интеграции полупроводниковых газовых сенсоров в портативные, носимые и автономные электронные устройства. Полученные результаты предоставляют сравнительный анализ данных об эффективности фотоактивации исследуемых материалов при детектировании выбранных газов-аналитов и об эффективности модифицирования материалов Pt и Pd в контексте фотоактивации, а также возможность предсказания долговременной стабильности исследуемых материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Соотношение работ выхода электрона из полупроводниковых оксидов и модификаторов PdO_x и PtO_x определяет долю модификатора в металлическом состоянии. Величина энергии связи М-О в полупроводниковых оксидах определяет возможность фотоактивируемого окисления газов-восстановителей и фотоадсорбции NO_2 в условиях УФ-активации.
2. При взаимодействии с O_2 и NO_2 в области малых концентраций, в условиях УФ-активации реализуется процесс фотоадсорбции газов-акцепторов электронов на поверхности полупроводниковых оксидов. Введение модификаторов делает возможным фотодесорбцию O_2 и фотокаталитическое разложение NO_2 , что снижает величину сенсорного отклика нанокompозитов в условиях УФ-активации.
3. При взаимодействии с ацетоном и NH_3 при УФ-облучении реализуется процесс фотоактивируемого окисления газа-восстановителя на

поверхности материалов на основе нанокристаллического ZnO, что позволяет существенно увеличить сенсорный отклик при детектировании этих газов.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов при определении реакционной способности и свойств материалов: *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии, *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения с временным разрешением, РФЭС, оптической спектроскопии диффузного отражения, фотоэлектрической спектроскопии, электронной микроскопии с ЭДС, измерения ВАХ и температурных зависимостей проводимости. Информация о процессах, происходящих на поверхности исследуемых материалов при детектировании выбранных газов-аналитов, получена двумя независимыми экспериментальными методами: *in-situ* ИК-спектроскопией диффузного отражения с временным разрешением и масс-спектрометрией в режимах *in-situ* и *operando*. Проведено расширенное исследование электрофизических свойств образцов для подтверждения достоверности измеряемых значений электрического сопротивления, используемых для расчёта сенсорного отклика. Достоверность информации о величине сенсорного сигнала подтверждена многократными воспроизводимыми измерениями, проведёнными с использованием аттестованных поверочных газовых смесей (ПГС).

Публикации и апробация работы. По теме работы опубликованы 4 научные статьи в рецензируемых международных научных журналах. Результаты работы были представлены на восьми международных и всероссийских конференциях: международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2023), XXI-XXIV всероссийские школы-конференции молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово, 2022-2025), XIII всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024» (Санкт-Петербург, 2024), всероссийская научная конференция с международным участием «Пятый Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2025), всероссийская научно-практическая конференция «Экология промышленных городов» (Казань, 2025).

Личный вклад автора. Диссертационная работа представляет собой обобщение результатов исследований, проведённых автором в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в период 2022-2026 гг. Автором проведен анализ литературных данных, выполнен синтез всех образцов

исследуемых материалов, разработаны или оптимизированы методики экспериментального исследования этих образцов, а также сконструированы, изготовлены или модернизированы соответствующие экспериментальные установки. Лично автором выполнены: определение удельной площади поверхности образцов, рентгенофлуоресцентный анализ синтезированных образцов, модернизация приставки диффузного отражения для проведения *in-situ* ИК-спектроскопии в условиях УФ-активации, *in-situ* ИК-спектроскопия диффузного отражения с временным разрешением, проектирование и изготовление экспериментальной установки для *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии, масс-спектрометрические эксперименты в режимах *in-situ* и *operando*, разработка ПО для обработки данных, изготовление сенсорных элементов на основе синтезированных материалов и измерение их электрофизических характеристик, измерение сенсорных свойств нанокompозитов, обработка и анализ полученных данных.

Часть инструментальных исследований выполнена при участии к.х.н. Чинова А.С. (часть измерений сенсорных свойств), к.х.н. Платонова В.Б. (рентгеновская дифракция), к.х.н. Шаталовой Т.Б. (термический анализ), вед.спец. Максимова С.В. (ПЭМ), вед.спец. Дворяка С.В. (РФЭС), к.ф.-м.н. Григорьева Ю.В. (ПРЭМ, НИЦ «Курчатовский институт»). Автор лично проводил обработку, анализ и интерпретацию полученных данных.

Работа выполнена в рамках гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для реализации крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники (075-15-2024-646), а также проектов РНФ №21-73-00157, №22-13-00111 и №22-73-10038-П.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения и списка литературы. Работа изложена на 214 страницах, содержит 181 рисунок, 16 таблиц, 202 ссылки на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, перечислены использованные методы исследования, показаны научная новизна работы и ее теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов.

Обзор литературы

Обзор литературы содержит три логических блока. Первый блок посвящён вопросам кристаллической структуры, отклонения состава от

стехиометрического, дефектной и электронной (зонной) структуры ZnO, In₂O₃ и SnO₂. Во втором блоке подробнее рассмотрены аспекты электронной структуры материалов на основе ZnO, In₂O₃ и SnO₂. Рассмотрено влияние модификаторов (Pd, Pt) на электронную структуру и проводимость полупроводниковых оксидов. Приведены литературные данные о фотопроводимости ZnO, In₂O₃ и SnO₂ и рассмотрено влияние модификаторов на фотопроводимость. Третий блок содержит информацию о принципах формирования сенсорного отклика материалов на основе ZnO, In₂O₃ и SnO₂ к выбранному кругу газов-аналитов, а также об известных и предполагаемых модельных процессах, происходящих на поверхности этих материалов при взаимодействии с выбранными газами-аналитами.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части приведены: перечень синтезированных образцов и методики их синтеза, методы исследования состава и микроструктуры синтезированных материалов, специально разработанные методики *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии и *in-situ* ИК-спектроскопии, а также методики исследования электрофизических свойств материалов и регистрации сенсорного отклика.

Нанокристаллический ZnO синтезировали термическим разложением $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, а нанокристаллические In₂O₃ и SnO₂ были синтезированы осаждением из растворов с последующим отжигом. Наноконпозиты синтезировали методом пропитки нанокристаллических оксидов растворами Pd(acac)₂ и Pt(acac)₂, с повторным отжигом. Целевое содержание модификаторов составило 1 масс. %.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгеновской дифракции. Их удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Микроструктуру материалов исследовали методом электронной микроскопии. Зарядовые состояния модификаторов в наноконпозитах определяли методом РФЭС. Положение края оптического поглощения материалов регистрировали методом оптической спектроскопии диффузного отражения.

In-situ масс-спектрометрия позволила наблюдать изменения состава газовой смеси, взаимодействующей с чувствительным материалом, а режим *operando* позволил одновременно регистрировать изменение электропроводности образца, благодаря чему стала возможна *operando* регистрация ВАХ и других электрофизических свойств материалов.

In-situ ИК-спектроскопия диффузного отражения с временным разрешением позволила определять эволюцию концентрации различных функциональных групп на поверхности исследуемых материалов, в том числе непосредственно при УФ-облучении.

Исследование сенсорных свойств материалов проводили как с применением масс-спектрометрии в режиме *operando*, так и с использованием специальных установок для измерения величины сенсорного отклика.

Обсуждение результатов

Фазовый состав и параметры микроструктуры синтезированных материалов

Образцы нанокристаллических ZnO, In₂O₃ и SnO₂ являются однофазными и имеют структуру вюрцита, биксибиита и рутила, соответственно. Средний размер частиц и удельная площадь поверхности составили, соответственно: для ZnO 25±18 нм и 4 м²/г; для In₂O₃ 19±6 нм и 10 м²/г; для SnO₂ 16±5 нм и 25 м²/г.

Средний размер частиц Pt в нанокompозитах ZnO/Pt не превышает 1,5 нм, в то же время в нанокompозитах In₂O₃/Pt и SnO₂/Pt он составил 6,0±2,5 нм и 3,0±1,5 нм, соответственно (рис. 1).

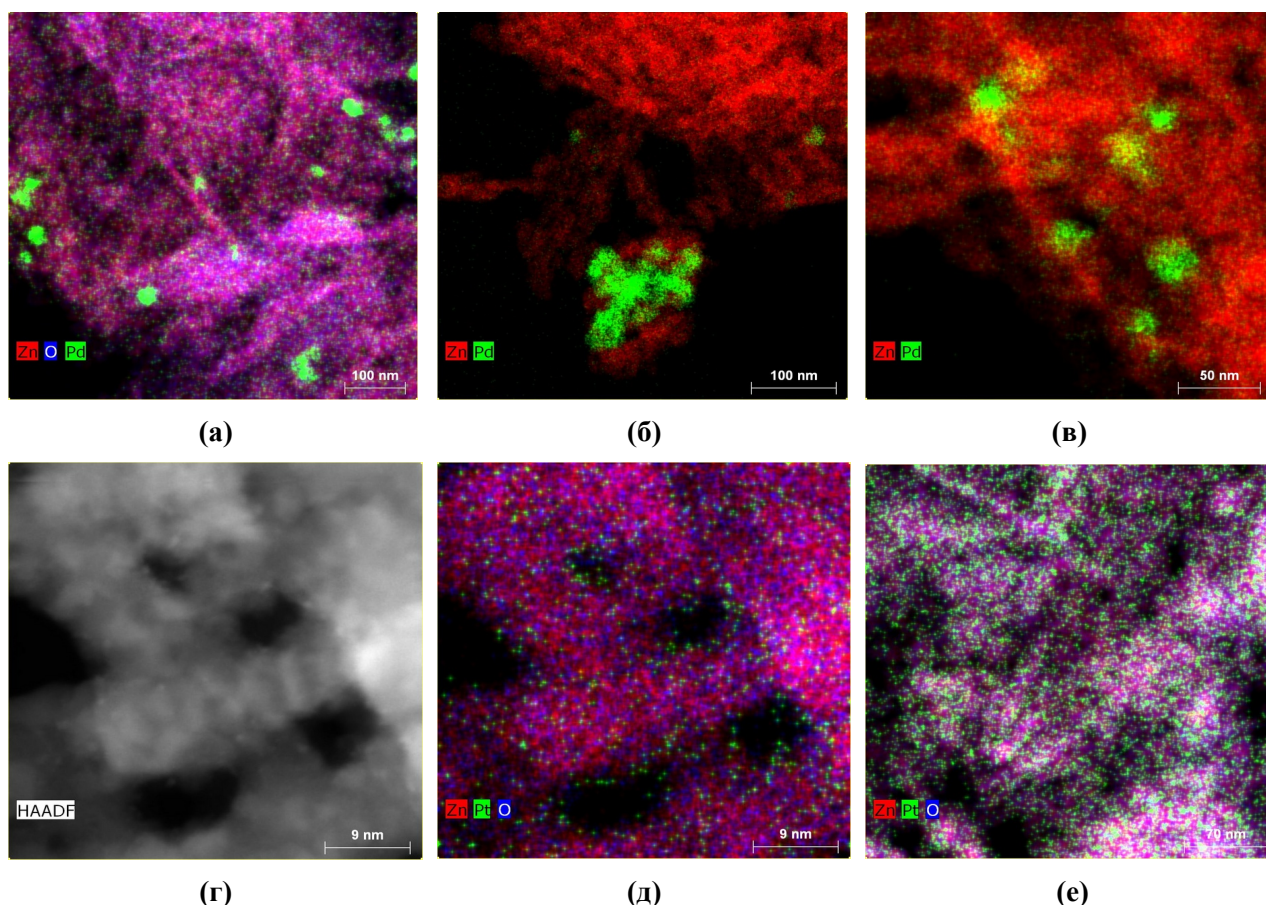


Рисунок 1 – (а-в) ПРЭМ-изображения ZnO/Pd с ЭДС-картированием; (г) ПРЭМ-изображение ZnO/Pt в тёмном поле; (д-е) ПРЭМ-изображения ZnO/Pt с ЭДС-картированием

Средней размер частиц Pd в нанокompозитах ZnO/Pd, In₂O₃/Pd и SnO₂/Pd составил 13±11 нм, 7,0±2,5 нм и 6±2 нм, соответственно. Малый размер частиц Pt в ZnO/Pt приводит к покрытию зёрен ZnO множеством частиц модификатора. Расчётное соотношение числа частиц Pt и ZnO в ZnO/Pt составляет 40:1, в то время как для остальных нанокompозитов оно не превышает 1:1.

По данным РФЭС, частицы Pt и Pd являются частично окисленными, предположительно с образованием структуры ядро-оболочка, где оболочка представлена слоями PdO_x, PtO_x. Наибольшая доля Pd⁰ и Pt⁰ характерна для нанокompозитов на основе ZnO, наибольшая доля PdO присутствует в In₂O₃/Pd. PdO₂ и PtO₂ могут быть стабилизированы на поверхности SnO₂. Работа выхода электрона из ZnO, In₂O₃, SnO₂, Pd и Pt составляет 4,4; 4,55; 4,8; 5,5 и 5,65 эВ, соответственно, что означает, что при образовании контакта оксид-модификатор происходит перенос электронов в металл. Этот процесс частично компенсирует положительный заряд ядра наночастицы модификатора и увеличивает долю восстановленной формы модификатора, наблюдаемую в РФЭ спектрах.

Параметры электронной структуры и электрофизические свойства синтезированных материалов

Спектральный максимум фотопроводимости нанокристаллических ZnO и In₂O₃ практически совпадает с длиной волны используемого УФ-излучения (370 нм). В то же время, для SnO₂ спектральный максимум фотопроводимости находится левее (320 нм) края полосы оптического поглощения (450 нм), что свидетельствует о поглощении используемого УФ-излучения с участием дефектных или экситонных уровней SnO₂.

ВАХ материалов на основе ZnO и SnO₂ в сухом синтетическом воздухе имеют гистерезис. Площадь петли гистерезиса растёт с увеличением скорости развёртки, что свидетельствует о его ёмкостной природе. Эффективная ёмкость образцов, за исключением ZnO/Pt, изменяется при взаимодействии с газами-аналитами. Это соответствует изменению параметров межзёренных потенциальных барьеров в результате хемосорбции газов-аналитов или их реакции с хемосорбированным O₂. Для ZnO/Pt равномерное покрытие частиц оксида частицами модификатора с образованием множества контактов Шоттки стабилизирует параметры поверхностных потенциальных барьеров и уменьшает чувствительность материала к состоянию поверхности, что должно отрицательно влиять на его сенсорные свойства.

При взаимодействии с NO₂ в условиях УФ-активации, ВАХ материалов на основе ZnO становятся нелинейными. Это соответствует смене механизма транспорта носителей заряда на механизм Пула-Френкеля, что может быть

результатом сильной хемосорбции NO_2 в этих условиях, вследствие чего увеличивается толщина обеднённого слоя, вплоть до перехода в режим плоских зон (англ. flat bands condition). Последнее предположение в случае ZnO/Pd подтверждается тем, что эффективная ёмкость снижается до значений, соответствующих ёмкости контактной подложки, что свидетельствует об исчезновении межзёренных потенциальных барьеров.

Процессы, участвующие в формировании сенсорного отклика синтезированных материалов к O_2

Методом *in-situ* масс-спектрометрии установлено, что в области низкой концентрации O_2 УФ-облучение материалов на основе ZnO приводит к необратимой фотоадсорбции O_2 и к увеличению скорости изотопного обмена O_2 на поверхности материала (рис. 2).

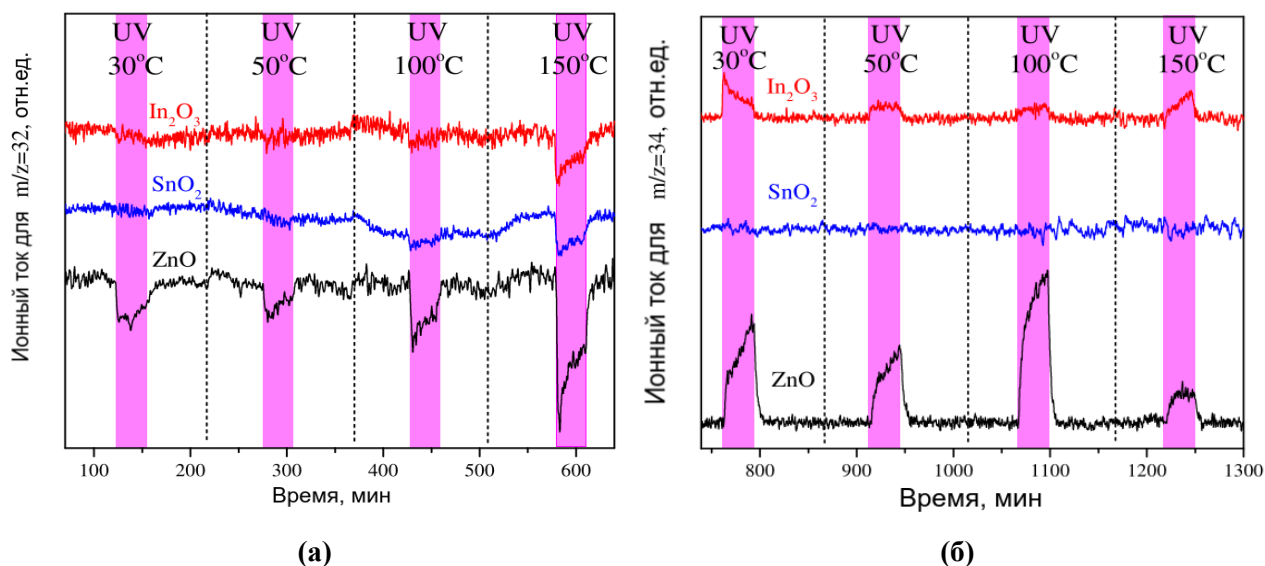


Рисунок 2 – Результаты *in-situ* масс-спектрометрического эксперимента: (а) по фотоадсорбции O_2 ($m/z = 32$) для ZnO , In_2O_3 , SnO_2 в He/O_2 смеси (15 ppm O_2); (б) с фотоактивируемым изотопным обменом ($m/z = 34$) в He/O_2 смеси (15 ppm $^{16}\text{O}_2$, 5 ppm $^{18}\text{O}_2$). Фиолетовые участки — УФ-подсветка, производимая на каждом из 4-х температурных этапов (30, 50, 100 и 150 °C)

Сопоставив величины сенсорного отклика материалов на основе ZnO , In_2O_3 , SnO_2 при детектировании (< 1 об. %) и высоких (~ 20 об. %) концентраций O_2 , можно сделать вывод, что с ростом концентрации O_2 и покрытия поверхности его адсорбатами, уменьшается вклад процесса фотоадсорбции в формирование сенсорного отклика материала. Так, УФ-активация увеличивает сенсорный отклик ($T = 100$ °C) ZnO при детектировании < 1 об. % O_2 в ~ 30 раз, а при детектировании ~ 20 об. % O_2 лишь в 1,3 раза (рис. 3). Противоположная ситуация наблюдается для SnO_2 : УФ-активация увеличивает сенсорный отклик ($T = 100$ °C) SnO_2 при детектировании < 1 об. % O_2 в ~ 2 раза, а при детектировании ~ 20 об. % O_2 в 10 раз. Увеличение

сенсорного отклика SnO_2 при детектировании ~ 20 об. % O_2 может быть связано с тем, что поглощение им используемого УФ-излучения происходит с участием дефектных или экситонных уровней, что приводит к ускорению десорбции хемосорбатов O_2 при УФ-облучении.

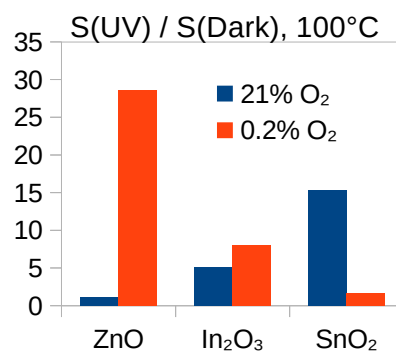


Рисунок 3 – Сравнение отношения сенсорного сигнала в условиях УФ-активации $S(\text{UV})$ и в темновых условиях $S(\text{Dark})$ для ZnO , In_2O_3 , SnO_2 при детектировании 0,2 об.% и 21 об.% O_2 при 100°C

Модифицирование ZnO Pd приводит к ускорению фотоадсорбции и фотоактивируемого изотопного обмена кислорода на поверхности материала в области низких концентраций O_2 . Однако, это не приводит к увеличению сенсорного отклика материала в области ~ 20 об. % O_2 . Напротив, сенсорный отклик в области ~ 20 об. % O_2 в условиях УФ-активации при модифицировании ZnO Pt или Pd уменьшается. Модифицирование материалов на основе In_2O_3 и SnO_2 увеличивает сенсорный сигнал в темновых условиях в диапазоне температур $30-50^\circ\text{C}$. Можно предположить, что образование контакта металл-полупроводник сопровождается «обратным спилловером» кислорода в этом диапазоне температур, что приводит к уменьшению покрытия поверхности и увеличению сенсорного отклика. В условиях УФ-активации может происходить фотодесорбция кислорода с поверхности модификаторов, что дополнительно увеличивает сенсорный отклик нанокмпозитов на основе In_2O_3 и SnO_2 при температуре $30-50^\circ\text{C}$. При повышении температуры ($100-150^\circ\text{C}$) реализуется прямой спилловер кислорода, и модифицирование In_2O_3 Pt и SnO_2 Pt и Pd приводит к уменьшению величины сенсорного отклика, что согласуется с вышеизложенными представлениями.

Процессы, участвующие в формировании сенсорного отклика синтезированных материалов к NO_2

Методом *in-situ* ИК-спектроскопии показано, что при взаимодействии ZnO , In_2O_3 , SnO_2 и нанокмпозитов на их основе с NO_2 на поверхности материала происходит образование $\text{NO}_{2(\text{ads})}^-$ и $\text{NO}_{3(\text{ads})}^-$. Из сопоставления зависимостей поверхностной концентрации хемосорбатов от времени, рассчитанных по данным ИК-спектроскопии методом интегрирования соответствующих полос поглощения (рис. 4), с кинетикой изменения проводимости материала при взаимодействии с NO_2 , сделан вывод, что доминирующий вклад в формирование сенсорного отклика материалов к NO_2 вносит процесс хемосорбции с образованием $\text{NO}_{2(\text{ads})}^-$.

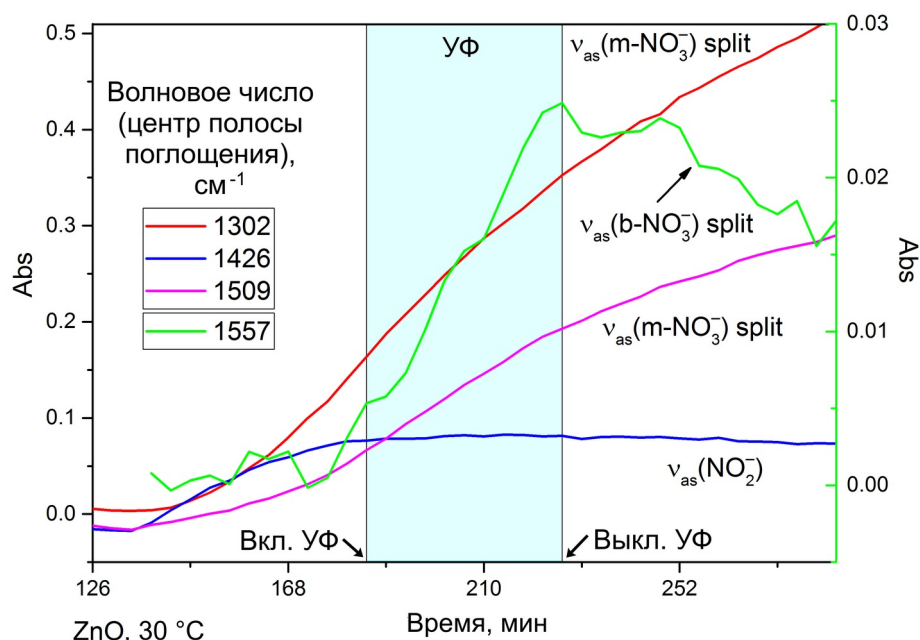
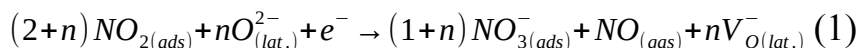


Рисунок 4 – Кинетические кривые, рассчитанные на основе данных ИК-спектроскопии для ZnO при взаимодействии с 100 ppm NO₂ (30 °C)

Процесс образования $\text{NO}_{3(\text{ads})}^-$ происходит в течение длительного времени без существенного изменения проводимости образца, что означает, что он происходит без переноса заряда. Это согласуется лишь с одной из предполагаемых в литературе модельных реакций образования $\text{NO}_{3(\text{ads})}^-$ — цепной реакцией (1).



В выбранных условиях эксперимента (NO₂ 100 ppm, $\lambda=370$ нм) не обнаружено экспериментальное подтверждение гипотезы фотодесорбции хемосорбатов NO₂ с поверхности исследуемых материалов. Напротив, установлено, что скорость образования бидентатных $\text{NO}_{3(\text{ads})}^-$ на поверхности ZnO возрастает при УФ-облучении (рис. 4). В то же время, скорость их образования на поверхности In₂O₃ и SnO₂ уменьшается при УФ-облучении. УФ-активация In₂O₃ и SnO₂ замедляет цепную реакцию образования нитратов за счёт ускорения реакции обрыва цепи, что приводит к выделению NO с поверхности материала.

Модифицирование ZnO, In₂O₃, SnO₂ Pt и Pd приводит к появлению новой активной поверхности раздела «твёрдое тело — газ» — поверхности частиц модификатора. На ней может происходить диссоциативная адсорбция NO₂ с образованием $\text{NO}_{(\text{ads})}$ и $\text{O}_{(\text{ads})}^-$, которые могут диффундировать на поверхность полупроводникового оксида в зоне контакта металл-полупроводник. Так как NO является газом-восстановителем, этот процесс приводит к конкурентному подавлению сенсорного отклика к NO₂ как к газу-окислителю.

$NO_{(ads)}$ подвержен фотодесорбции с поверхности модификаторов. Малая абсолютная площадь поверхности частиц модификаторов приводит к появлению эффекта насыщения поверхности материала. Эффект заключается в кардинальном изменении поведения материала по отношению к NO_2 при УФ-активации (рис. 5): ненасыщенная поверхность склонна к фотоадсорбции NO_2 (в случае нанокompозитов на основе ZnO и SnO_2), а насыщенная — наоборот, проявляет фотодесорбцию адсорбатов NO_2 , преимущественно в виде NO , из-за диссоциативной адсорбции NO_2 на частицах модификатора, а также из-за присутствия нитрозил-ионов на поверхности частиц матрицы как интермедиатов реакции образования нитрат-анионов. При этом для нанокompозитов сохраняется ионсорбция NO_2 на поверхности частиц полупроводниковой матрицы с образованием нитратов и нитритов.

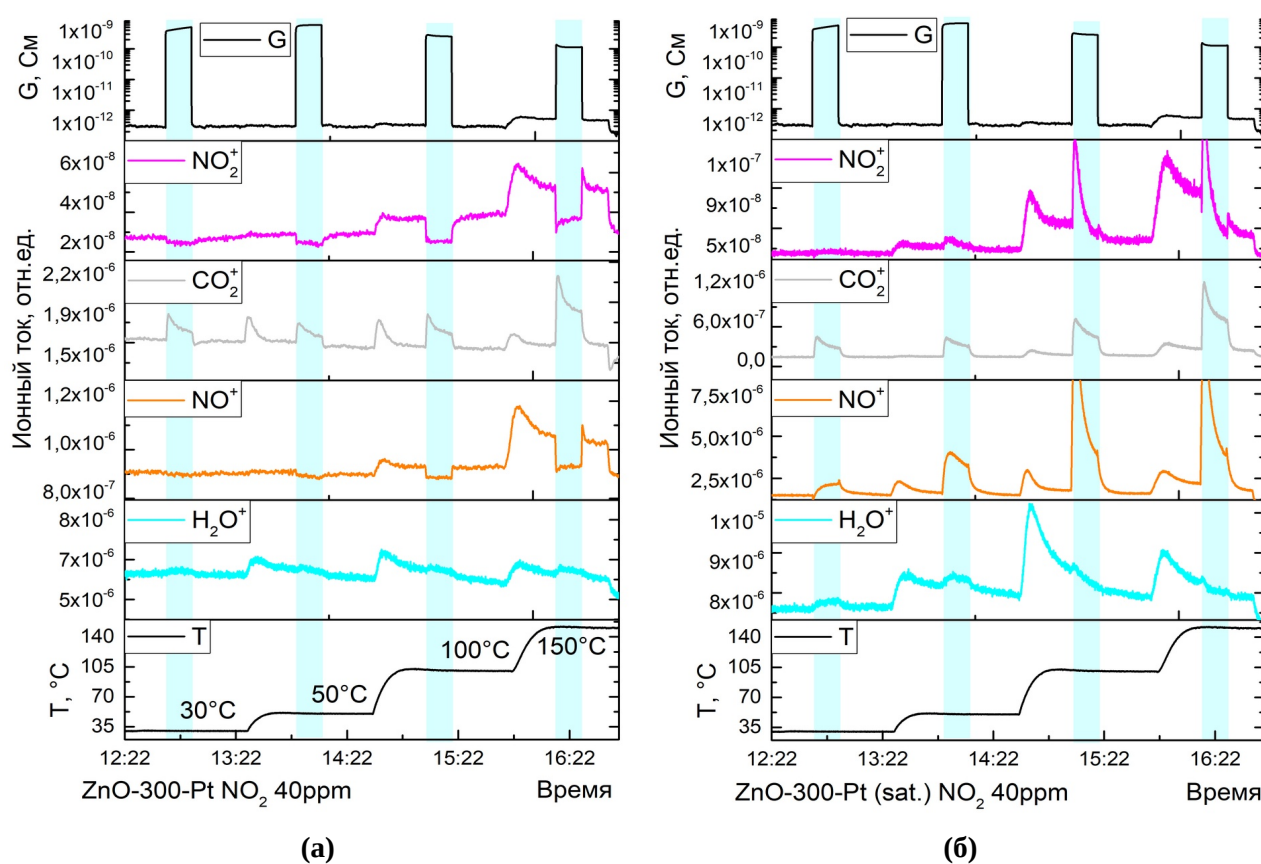


Рисунок 5 – Результаты *operando* масс-спектрометрического эксперимента в атмосфере 40 ppm NO_2 в синтетическом воздухе для ZnO/Pt : (а) свеженанесённый образец; (б) образец, выдержанный в токе NO_2 в течение 48 ч. Голубые полосы — УФ-подсветка

Диссоциативная адсорбция NO_2 с последующей фотодесорбцией NO делает нанокompозиты хорошими фотокатализаторами разложения NO_2 . Вместе с тем, каталитическое разложение NO_2 на поверхности модификаторов приводит к конкурентному подавлению или даже изменению знака («инверсии») сенсорного сигнала. С другой стороны, если имеет место

спилловер (поверхностная диффузия) $O_{(ads)}^-$, образующегося на поверхности модификатора в ходе диссоциативной адсорбции, на поверхность полупроводника, то этот процесс вносит положительный вклад в формирование сенсорного отклика по типу газа-окислителя и частично компенсирует конкурентное подавление сенсорного сигнала. Поэтому наибольшую величину сенсорного отклика демонстрируют In_2O_3/Pd и SnO_2/Pd в темновых условиях при температуре 100 и 150 °C, соответственно (рис. 6). УФ-активация уменьшает максимальный сенсорный отклик этих материалов, что объясняется тем, что фотодесорбции с поверхности модификатора может подвергаться не только NO , но и $O_{(ads)}^-$, образованный в реакции диссоциативной адсорбции. Даже с учётом уменьшения при УФ-активации, сенсорный отклик In_2O_3/Pd при 100 °C остаётся наибольшим среди всей серии. Это может быть следствием изменения направления поверхностной диффузии хемосорбированного кислорода, при изменении температуры: «обратный спилловер» при комнатной температуре, «прямой спилловер» при повышенных температурах. Бóльшая температура максимума сенсорного отклика SnO_2/Pd , по сравнению с In_2O_3/Pd , может быть связана с затруднением поверхностной диффузии $O_{(ads)}^-$, образующегося на при диссоциативной адсорбции NO_2 , из-за образования слоя PdO_2 , стабилизируемого на поверхности SnO_2 .

Реализация механизма транспорта носителей заряда по Пулу-Френкелю в ZnO/Pd приводит к подавлению сенсорного сигнала при УФ-активации (рис. 6).

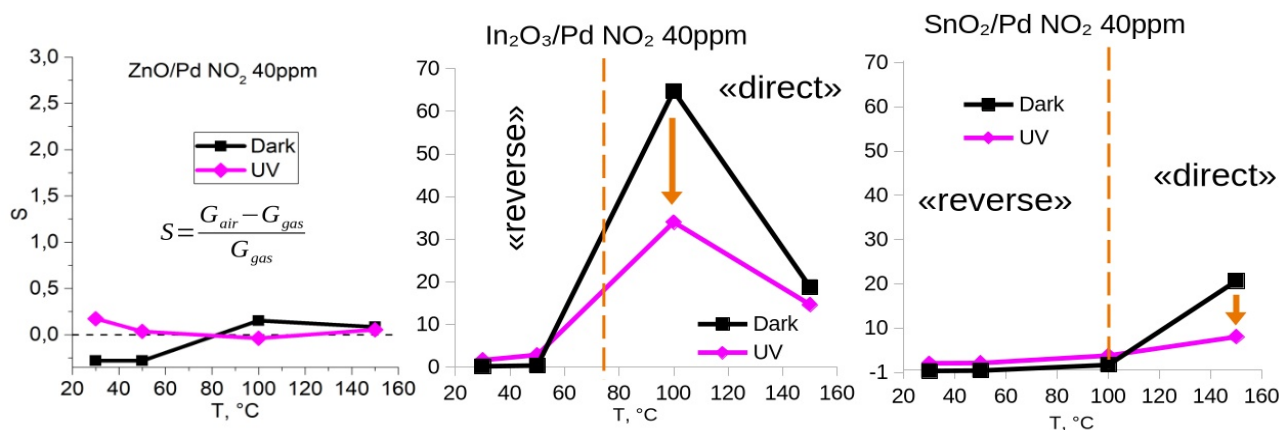


Рисунок 6 – Зависимости сенсорного сигнала нанокomпозитов от температуры в темновых условиях и при УФ-активации при детектировании NO_2 (40 ppm)

Процессы, участвующие в формировании сенсорного отклика синтезированных материалов к ацетону

Ацетон хемосорбируется на льюисовских кислотных центрах оксидов — координационно-ненасыщенных катионах металла. Свидетельства стабилизации енольной формы адсорбата или образования мезитилоксида на поверхности исследуемых материалов в выбранных условиях не обнаружены.

По данным *operando* масс-спектрометрии и *in-situ* ИК-спектроскопии ацетон подвергается фотоактивируемому окислению на поверхности ZnO, о чём свидетельствует уменьшение концентрации ацетона в газовой смеси при УФ-облучении (рис. 7), одновременное выделение H₂O и CO₂, и накопление на поверхности продуктов окисления — карбоксилатов и карбонатов.

Под действием УФ-облучения ацетон частично обратимо десорбируется с поверхности всех исследуемых материалов (рис. 7), причём его фотодесорбция протекает быстрее в случае немодифицированных материалов. Замедление фотодесорбции ацетона за счёт модифицирования

полупроводниковых оксидов Pt и Pd отражает частичное разделение неравновесных носителей заряда барьерами Шоттки и свидетельствует об участии электронов полупроводниковой матрицы в фотодесорбции.

Фотоактивируемое окисление ацетона при комнатной температуре происходит только на поверхности материалов на основе ZnO, что коррелирует с наименьшей энергии связи М-О для этого оксида. Это свидетельствует о вовлечении в реакцию окисления не только хемосорбированного кислорода, но и кислорода кристаллической структуры, т. е. процесс может протекать по механизму Марса-ван-Кревелена.

Модифицирование In₂O₃ и SnO₂ Pt или Pd приводит к понижению энергии активации термически активируемого окисления ацетона на поверхности материала, но не приводит к появлению фотоактивируемого окисления на поверхности нанокомпозитов на основе In₂O₃ и SnO₂ при комнатной температуре.

Фотоактивируемое окисление ацетона существенно увеличивает сенсорный отклик материалов на основе ZnO при комнатной температуре (рис. 8а-б). Меньшая величина сенсорного сигнала ZnO/Pt (рис. 8б), по сравнению с ZnO/Pd (рис. 8а), в условиях УФ-активации связана с исключительным распределением модификатора в этом нанокомпозите, приводящим, к стабилизации параметров поверхностных потенциальных барьеров. Фотодесорбция газа-аналита снижает сенсорный отклик материалов

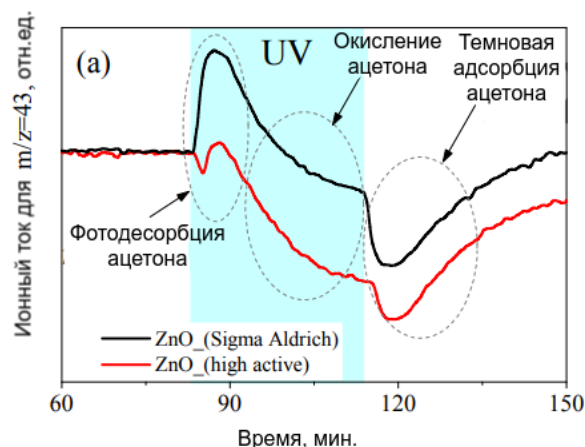


Рисунок 7 – Результаты *in-situ* масс-спектрометрического эксперимента для коммерчески доступного (Sigma Aldrich) и нанокристаллического (*high active*) ZnO в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона и 100 ppm O₂ в He

на основе In_2O_3 и SnO_2 (рис. 8в).

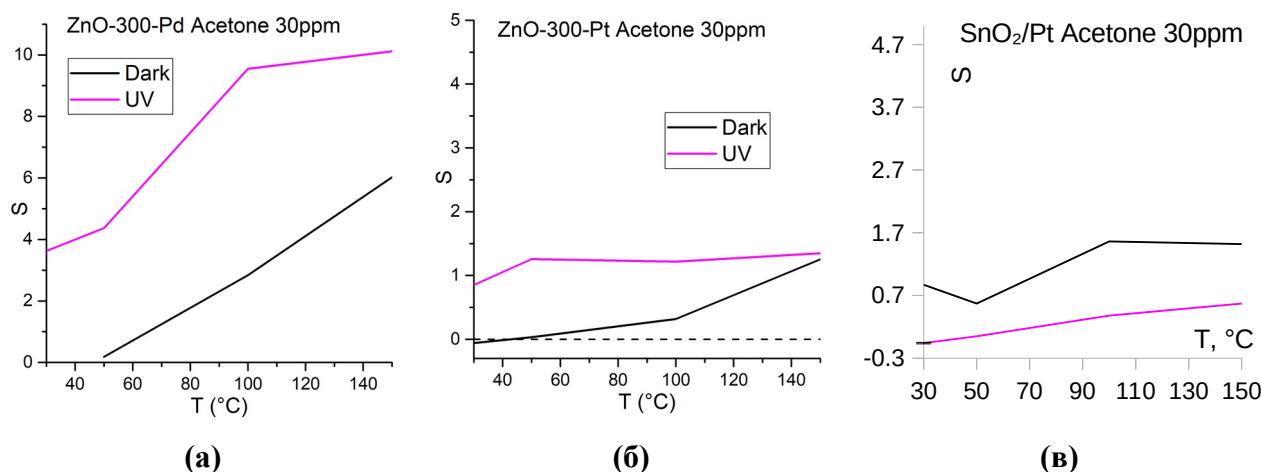


Рисунок 8 – (а-в) Зависимости сенсорного сигнала нанокмпозитов от температуры в темновых условиях и при УФ-активации при детектировании ацетона (30 ppm)

Процессы, участвующие в формировании сенсорного отклика синтезированных материалов к NH_3

Во взаимодействии с NH_3 участвуют льюисовские и брэнстедовские кислотные активные центры, а также окислительные активные центры на поверхности исследуемых полупроводниковых оксидов. В случае ZnO это приводит к образованию на поверхности как хемосорбированного NH_3 и катионов аммония, так и продуктов его окисления ($\text{NO}_{2(ads)}^-$, $\text{NO}_{3(ads)}^-$; рис. 9).

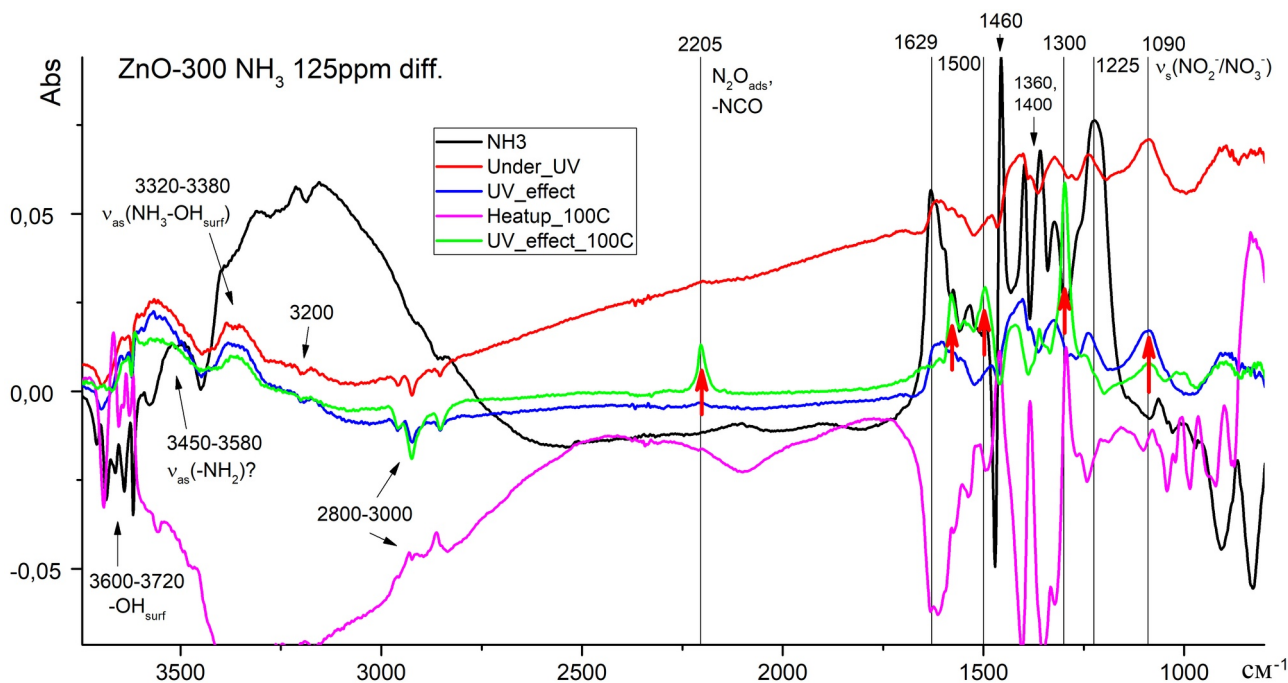


Рисунок 9 – Разностные («diff») ИК-спектры ZnO в атмосфере, содержащей 125 ppm NH_3 , при 30°C в темновых условиях (« NH_3 »), при УФ-подсветке («Under_UV»), после УФ-подсветки («UV_effect»); и при нагревании до 100 °C («Heatup_100C»), с последующим УФ-облучением при 100 °C («UV_effect_100C»). Красными стрелками выделены полосы поглощения, интенсивность которых увеличивается вследствие УФ-облучения

УФ-активация ускоряет окисление NH_3 на поверхности ZnO и нанокompозитов на его основе с образованием поверхностных нитратных групп и N_2O (фотоокисление; рис. 10а, 11). Выделение N_2O под действием УФ-облучения может быть результатом фотолиза поверхностных ионных ассоциатов $\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-$. Выделяющийся N_2O адсорбируется на поверхности материалов и не подвергается фотодесорбции. Термодесорбция N_2O с поверхности материалов на основе SnO_2 может происходить при температуре $\geq 100^\circ\text{C}$, однако в случае материалов на основе ZnO , адсорбат N_2O стабилен в диапазоне температур $30\text{--}150^\circ\text{C}$ (рис. 11) и подвергается термодесорбции только в атмосфере, не содержащей NH_3 .

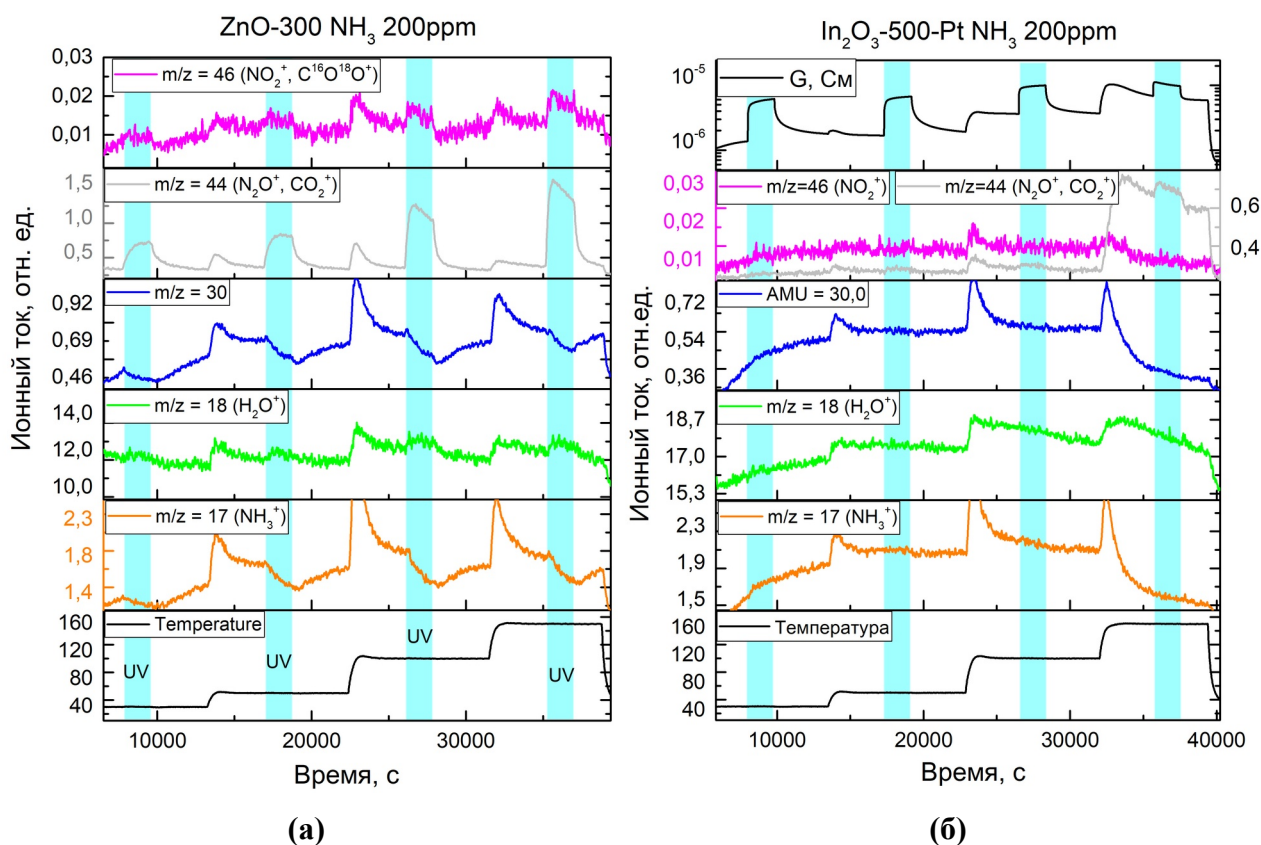


Рисунок 10 – Результаты *operando* масс-спектрометрического эксперимента в атмосфере, содержащей 200 ppm NH_3 в синтетическом воздухе: (а) для ZnO ; (б) для $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}$

Модифицирование ZnO , In_2O_3 , SnO_2 Pt и Pd приводит к каталитическому окислению NH_3 на поверхности частиц модификатора. Скорость каталитического окисления NH_3 с выделением N_2O увеличивается с ростом температуры (рис. 10б, 11). Нитраты и нитриты, образующиеся в ходе окисления NH_3 на поверхности нанокompозитов, являются более лабильными, чем таковые образующиеся в результате хемосорбции NO_2 , и могут быть десорбированы с поверхности ZnO/Pd уже при 100°C , что может являться следствием их образования в области контакта металл-полупроводник,

обладающего большей реакционной способностью, чем однородные поверхности материалов.

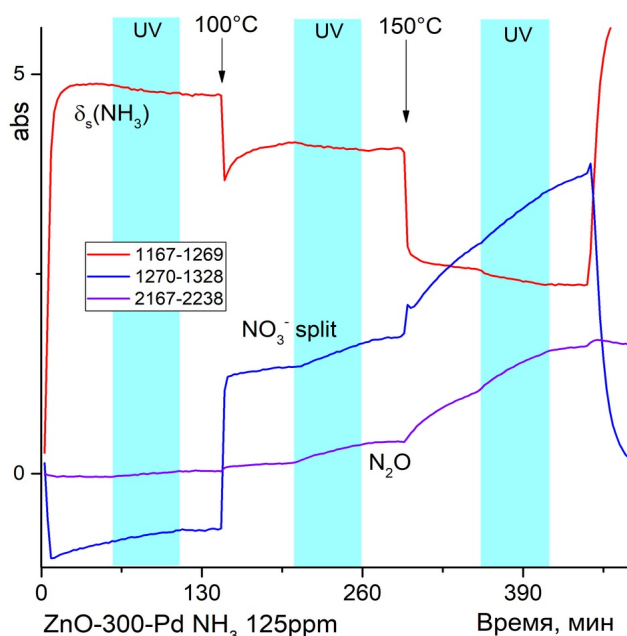


Рисунок 11 – Кинетические кривые для адсорбатов NH_3 на поверхности ZnO/Pd

Максимальный сенсорный отклик в условиях фотоактивации демонстрирует ZnO (при 100°C , рис. 12) за счёт фотоактивируемого окисления NH_3 . Образование N_2O , являющегося, как и NH_3 , газом-восстановителем, не приводит к конкурентному подавлению формирования сенсорного отклика к NH_3 . Тем не менее, модифицирование ZnO Pt и Pd приводит к уменьшению максимального сенсорного сигнала в условиях УФ-активации (рис. 12) из-за снижения вовлечения поверхности полупроводникового оксида в процесс окисления NH_3 , а также частичного разделения неравновесных носителей заряда барьерами Шоттки. Модифицирование In_2O_3 и SnO_2 Pt и Pd , как правило, приводит к увеличению сенсорного отклика к NH_3 в темновых условиях. Например, высокий сенсорный отклик проявляет $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ ($T=150^\circ\text{C}$), что коррелирует с резким увеличением интенсивности каталитического окисления NH_3 на поверхности частиц модификатора при нагревании этого образца до 150°C (рис. 106). В реакции каталитического окисления NH_3 может участвовать кислород, хемосорбированный на поверхности

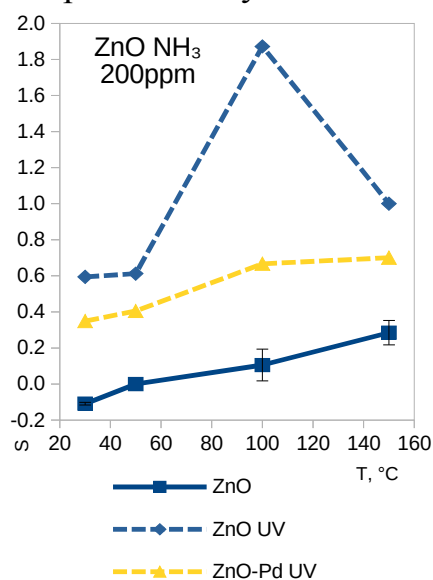


Рисунок 12 – Зависимости сенсорного сигнала ZnO и ZnO/Pd к NH_3 200 ppm от температуры в темновых условиях и при УФ-активации (UV)

полупроводника. Результирующее уменьшение поверхностной концентрации хемосорбированного кислорода на частицах полупроводника приводит к увеличению проводимости материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии показано, что в области низких $p(\text{O}_2)$ для материалов на основе ZnO наблюдается фотоадсорбция O_2 , а также фотоактивируемый изотопный обмен кислорода. Фотоадсорбция O_2 практически не наблюдается в случае материалов на основе In_2O_3 и SnO_2 , что согласуется с предположением, что движущей силой фотоадсорбции является сжатие обеднённого слоя вблизи поверхности полупроводника. Это соответствует увеличению сенсорного отклика ZnO к O_2 при УФ-активации в области низких $p(\text{O}_2)$. В то же время, при повышении $p(\text{O}_2)$, из-за увеличения покрытия поверхности $\text{O}_{2(\text{ads})}^-$ наблюдается противоположная ситуация: вклад УФ-активируемой фотоадсорбции кислорода формирование сенсорного отклика ZnO становится пренебрежимо мал, а УФ-активация материалов на основе In_2O_3 и SnO_2 значительно увеличивает их сенсорный отклик к O_2 . Таким образом, концентрация детектируемого газа-окислителя является существенным фактором, определяющим процессы, реализующиеся в условиях фотоактивации на поверхности чувствительного материала.

Изучение взаимодействия исследуемых материалов с NO_2 позволило установить, что на поверхности нанокристаллических ZnO, In_2O_3 и SnO_2 , как в темновых условиях, так и при УФ-облучении, происходит хемосорбция NO_2 с образованием $\text{NO}_{2(\text{ads})}^-$ и $\text{NO}_{3(\text{ads})}^-$. Показано, что гипотеза, состоящая в том, что фотодесорбция NO_2 за счёт взаимодействия с неравновесными носителями заряда вызывает увеличение сенсорного отклика исследуемых материалов при детектировании NO_2 в условиях фотоактивации, не получает экспериментального обоснования в выбранных условиях. Напротив, УФ-активация ускоряет образование $\text{NO}_{3(\text{ads})}^-$ на поверхности ZnO. УФ-активация материалов на основе ZnO не может увеличить сенсорный отклик при детектировании NO_2 за счёт обеспечения обратимости хемосорбции NO_2 , а также не может увеличить долговременную стабильность материала. Фотоактивируемую десорбцию адсорбатов NO_2 удалось наблюдать только для нанокомпозитов при условии насыщения поверхности NO_2 , что обусловлено способностью продуктов диссоциативной адсорбции NO_2 десорбироваться с поверхности модификатора под действием УФ-облучения по механизму «горячих электронов». Исследуемые нанокомпозиты являются хорошими фотокатализаторами разложения NO_2 , но характеризуются низкими значениями

сенсорного отклика в условиях фотоактивации, т. к. продукт фотокаталитического разложения NO_2 — NO — является газом-восстановителем и конкурентно подавляет формирование сенсорного отклика к NO_2 . Установлено, что для получения нанокompозита с максимальным сенсорным откликом к NO_2 , требуется подбор полупроводникового оксида и модификатора так, чтобы при рабочей температуре материала происходил спилловер $\text{O}_{(\text{ads})}^-$, образующегося в ходе диссоциативной адсорбции NO_2 , на поверхность полупроводника. Полупроводниковый оксид должен обладать достаточной концентрацией свободных носителей заряда, чтобы в условиях ионсорбции NO_2 не реализовался механизм транспорта носителей заряда по Пулу-Френкелю. При проведении измерений в темновых условиях этим критериям удовлетворяет $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pd}$, однако при УФ-активации с поверхности модификатора способен фотодесорбироваться не только NO , но и $\text{O}_{(\text{ads})}^-$, что уменьшает величину сенсорного отклика.

Сенсорный отклик к ацетону материалов на основе ZnO увеличивается в условиях фотоактивации за счёт фотоактивируемого окисления газа-аналита на поверхности материалов. Обнаружено, что кроме фотоактивируемого окисления существенный вклад в формирование сенсорного сигнала вносит фотодесорбция газа-аналита, которая происходит с участием электронов полупроводникового оксида. Причём вклад фотодесорбции тем выше, чем ниже рабочая температура материала, что негативно сказывается на сенсорных свойствах материалов при комнатной температуре. Таким образом, для эффективного детектирования ацетона в условиях фотоактивации требуется разработка материалов, не только обеспечивающих фотоактивируемое окисление ацетона на поверхности, но и не допускающих его фотодесорбции.

Взаимодействие NH_3 с поверхностью полупроводниковых оксидов включает процессы адсорбции и частичного окисления с образованием N_2O и поверхностного нитрата аммония. Установлено, что введение в материал Pd и Pt приводит к каталитическому окислению NH_3 на поверхности частиц модификатора. Однако, это не приводит к уменьшению величины сенсорного отклика из-за снижения вовлечения полупроводникового оксида в процесс окисления. Продукты каталитического окисления NH_3 , как и сам NH_3 , являются газами-восстановителями и могут быть перенесены на поверхность полупроводника за счёт поверхностной диффузии или десорбции и реадсорбции, внося положительный вклад в формирование сенсорного отклика к NH_3 . Показано, что, как и в случае взаимодействия с ацетоном, УФ-активация материалов на основе ZnO приводит к фотоокислению газа-аналита.

Принимая во внимание данные (рис. 13) о взаимодействии материалов на основе ZnO, In₂O₃ и SnO₂ с NO₂, ацетоном и NH₃, можно сделать вывод, что способность к фотоактивируемому окислению газов-восстановителей, а также к образованию устойчивых поверхностных нитрат-анионов при взаимодействии с NO₂, при комнатной температуре преимущественно определяется энергией связи М-О в оксиде, что свидетельствует об участии в этих процессах кислорода кристаллической структуры оксида. Широкозонные полупроводниковые оксиды с низкой энергией связи М-О, такие как ZnO, можно использовать для детектирования газов-восстановителей в воздушной среде при комнатной температуре в условиях фотоактивации. В то же время, для детектирования NO₂ более подходящим выбором являются материалы на основе In₂O₃ и SnO₂, работающие при повышенной температуре (50-100 °С) в темновых условиях или при комнатной температуре в условиях фотоактивации, ввиду меньшей интенсивности процесса образования поверхностных нитрат-анионов, приводящего к инактивации поверхности материала и снижению его газовой чувствительности.

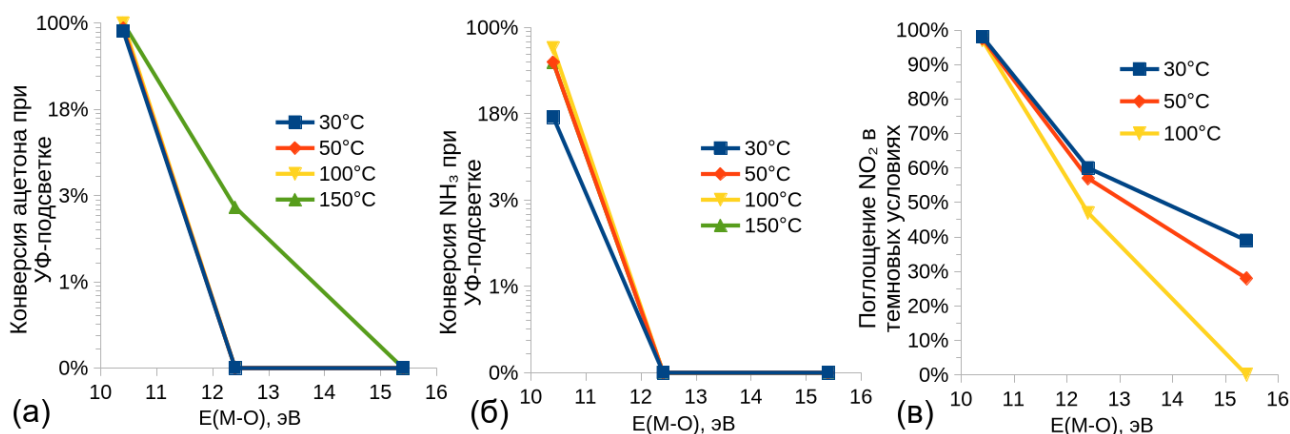


Рисунок 13 – Диаграмма корреляции с температурой и энергией связи М-О: конверсии ацетона (а) и NH₃ (б) в реакции фотоокисления на поверхности ZnO, In₂O₃, SnO₂; темнового поглощения NO₂ в in-situ масс-спектрометрическом эксперименте (в)

Полученные результаты могут быть использованы в разработке чувствительных материалов для полупроводниковых газовых сенсоров на основе широкозонных полупроводниковых оксидов, работающих в режиме фотоактивации в диапазоне температур 30-150 °С.

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что модификаторы PdO_x и PtO_x присутствуют на поверхности полупроводниковых оксидов в виде частиц размером 6-13 нм и 1-6 нм, соответственно. Доля модификатора в металлическом состоянии коррелирует с соотношением работ выхода электрона из полупроводникового оксида (Φ_{Ox}) и модификатора (Φ_M) и увеличивается с ростом величины $\Phi_M - \Phi_{Ox}$.

2. Выявлено, что характер взаимодействия материалов на основе широкозонных полупроводниковых оксидов с газами-окислителями и газами-восстановителями зависит от энергии связи М-О в оксиде. Как фотоактивируемое окисление газов-восстановителей, так и фотоадсорбция NO_2 , характерны для материалов на основе ZnO , обладающего наименьшей энергией связи М-О.

3. Модифицирование полупроводниковых оксидов ZnO , In_2O_3 , SnO_2 приводит к появлению новой активной поверхности, а именно поверхности частиц PtO_x , PdO_x , на которой реализуются: спилловер O_2 ; ионсорбция и диссоциативная адсорбция NO_2 , с образованием NO и $\text{O}_{(\text{ads})}^-$, которые десорбируются с поверхности модификатора под действием УФ-излучения; каталитическое окисление NH_3 с образованием N_2O .

4. Вклад УФ-активации в формирование сенсорного отклика к O_2 существенно зависит от диапазона детектирования: в области малых концентраций (< 1 об. %), реализуется фотоадсорбция O_2 , что увеличивает сенсорный отклик. При содержании $\text{O}_2 \sim 20\%$, УФ-облучение не приводит к увеличению сенсорного отклика, вследствие высокой степени покрытия поверхности хемосорбированным кислородом.

5. При детектировании NO_2 на поверхности материалов образуются нитрат-анионы и нитрит-анионы, которые не удаляются с поверхности в условиях УФ-облучения. В случае нанокмполитов реализуется фотокаталитическое разложение NO_2 на поверхности модификаторов, приводящее к уменьшению величины сенсорного отклика. Максимальный сенсорный сигнал при детектировании NO_2 проявляет $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ в темновых условиях при температуре 100°C . Этот эффект может быть обусловлен спилловером кислорода, образовавшегося при диссоциативной адсорбции NO_2 на поверхности модификатора. УФ-активация уменьшает максимальный сенсорный сигнал нанокмполитов при детектировании NO_2 в диапазоне температур $30\text{--}150^\circ\text{C}$.

6. На примере детектирования газов-восстановителей (NH_3 , ацетон) чувствительными материалами на основе ZnO показано, что УФ-активация позволяет существенно (в 2-20 раз) увеличить величину сенсорного отклика. При взаимодействии с ацетоном в условиях УФ-активации реализуются следующие процессы: фотоокисление ацетона на поверхности материалов на основе ZnO , обеспечивающее увеличение сенсорного отклика по сравнению с темновыми условиями, и фотодесорбция ацетона с поверхности материалов на основе In_2O_3 и SnO_2 , приводящая к снижению сенсорного отклика.

7. При детектировании NH_3 происходит как его молекулярная адсорбция на льюисовских кислотных центрах, так и его частичное окисление с образованием нитратов и нитритов, которые могут быть удалены с поверхности нагреванием до 100-150 °С. УФ-активация приводит к ускорению окисления NH_3 на поверхности материалов на основе ZnO с образованием N_2O , который удаляется с поверхности при нагревании до 150°С в атмосфере, не содержащей NH_3 .

8. Установлено, что накопление на поверхности материала продуктов диссоциативной адсорбции NO_2 или окисления NH_3 , обладающих донорно-акцепторными свойствами, противоположными свойствам детектируемого газа, может приводить к инверсии сенсорного сигнала при детектировании NO_2 и NH_3 .

9. Для всех исследуемых материалов в условиях УФ-активации обнаружена фотодесорбция CO_2 с поверхности, что может положительно влиять на способность материалов детектировать широкий диапазон газов (в особенности ЛОС), а также на их долговременную стабильность.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Научные статьи по теме диссертации, опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.15 Химия твёрдого тела:

1. UV-activated NO_2 gas sensing: Photoactivated processes on the surface of metal oxides / **P. Kutukov**, D. Kurtina, S. Maksimov, M. Rumyantseva // *Nanomaterials*. — 2025. — Vol. 15, no. 23. — P. 1795. EDN: PTKHUI. DOI: 10.3390/nano15231795. Импакт-фактор: 4.3 (JIF); 2,7 п.л; вклад автора: 70%.

2. Highly active nanocrystalline ZnO and its photo-oxidative properties towards acetone vapor / A. Chizhov, **P. Kutukov**, A. Gulin, A. Astafiev, M. Rumyantseva // *MICROMACHINES*. — 2023. — Vol. 14, no. 5. — P. 912. EDN: MZNEZB. DOI: 10.3390/mi14050912. Импакт-фактор: 3.0 (JIF); 2,3 п.л; вклад автора: 30%.

3. Photoactivated processes on the surface of metal oxides and gas sensitivity to oxygen / A. Chizhov, **P. Kutukov**, A. Astafiev, M. Rumyantseva // *Sensors*. — 2023. — Vol. 23, no. 3. — P. 1055. EDN: LNKFDT. DOI: 10.3390/s23031055. Импакт-фактор: 3.5 (JIF); 2,0 п.л; вклад автора: 40%.

4. UV-activated NO_2 gas sensing by nanocrystalline ZnO : Mechanistic insights from mass spectrometry investigations / A. Chizhov, **P. Kutukov**, A. Gulin, A. Astafiev, M. Rumyantseva // *Chemosensors*. — 2022. — Vol. 10, no. 4. — P. 147. DOI: 10.3390/chemosensors10040147. EDN: AXWSXT. Импакт-фактор: 3.7 (JIF); 2,5 п.л; вклад автора: 45%.