

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.061:547.281.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>

Сенсор сероводорода на основе ZnO-Ag, работающий в нестационарном температурном режиме

А. В. Шапошник^{1✉}, А. А. Звягин¹, О. В. Дьяконова¹, С. В. Рябцев², Д. А. А. Гхариб²

¹Воронежский государственный аграрный университет,
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Целью работы явилось создание селективного газового сенсора сероводорода. В результате добавления аммиака к раствору ацетата цинка, центрифугирования полученного гидроксида цинка и последующего прокаливания был получен полидисперсный порошок оксида цинка с размером зерен 5–50 нм. Материал был охарактеризован с помощью рентгеновского фазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. В дальнейшем к нанопорошку оксида цинка были добавлены нитрат серебра и терпениол для образования пасты. Газочувствительный материал был получен нанесением полученной пасты на специальную диэлектрическую подложку и последующим прокаливанием, в результате чего терпениол выгорел, а нитрат серебра превратился в оксид (массовая доля серебра составила 3 %). Был подобран нестационарный температурный режим работы сенсора, при котором после быстрого нагрева сенсора до 450 °С (2 секунды) происходило медленное (13 секунд) охлаждение до 100 °С. Каждый последующий цикл нагрев-охлаждение с общим периодом 15 секунд начинался сразу после окончания предыдущего цикла. Использование нестационарного температурного режима в сочетании с подбором состава газочувствительного слоя позволяло для концентрации сероводорода 1 ppm получить отклик 200. Наряду с повышением чувствительности наблюдалось также значительное повышение селективности. Перекрестная чувствительность при определении сероводорода и других газов-восстановителей (CO, NH₃, H₂) составила более трех порядков. Таким образом, данный сенсор может быть использован для определения сероводорода даже в присутствии мешающих компонентов. Применение высокоселективных сенсоров в задачах качественного и количественного анализа позволяет значительно облегчить калибровку по сравнению с приборами типа «электронный нос». Приборы на основе высокоселективных сенсоров не требуют использования математических методов обработки массивов многомерных данных.

Ключевые слова: металлоксидные сенсоры, селективность, чувствительность, температурная модуляция

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24128.

Для цитирования: Шапошник А. В., Звягин А. А., Дьяконова О. В., Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А. Полупроводниковый металлоксидный сенсор сероводорода, работающий в нестационарном температурном режиме. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 637–643. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>

For citation: Shaposhnik A. V., Zvyagin A. A., Dyakonova O. V., Ryabtsev S.V., Ghareeb D. A. Semiconductor metal oxide hydrogen sulphide sensor operating under non-stationary temperature conditions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 637–643. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>

✉ Шапошник Алексей Владимирович, e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

© Шапошник А. В., Звягин А. А., Дьяконова О. В., Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Благодаря высокой чувствительности, компактности и дешевизне полупроводниковые газовые сенсоры часто применяются при определении токсичных и горючих веществ, однако область их возможного использования ограничена недостаточной селективностью [1]. Существует два подхода к решению этой проблемы. Первый из них связан с применением матрицы малоселективных сенсоров в мультисенсорных приборах типа «электронный нос». В этом случае математическая обработка полученных массивов многомерных данных может привести к решению задач качественного и количественного анализа. Недостатком данного подхода является сложность и трудоемкость калибровки прибора, трудоемкость перекалибровки при замене даже одного сенсора, трудность математической обработки, требующей значительных вычислительных ресурсов. Второй подход предполагает создание селективных сенсоров, перекрестная чувствительность которых к мешающим компонентам достаточно мала.

Известно, что определение сероводорода полупроводниковыми металлоксидными сенсорами отличается более высокой селективностью по сравнению с определением других газов. Это связано с тем, что сорбция сероводорода на поверхности оксидов металлов может приводить к обратимому превращению некоторых оксидов в сульфиды, обладающие высокой электропроводностью и/или другим типом проводимости, и этот процесс может давать дополнительный существенный вклад в сенсорный отклик. Например, добавки оксида меди (+2) приводят к изменению состава газочувствительного слоя при сорбции сероводорода [2, 3], превращению полупроводника *p*-типа, оксида меди, в сульфид, имеющий высокую электрическую проводимость.

Наиболее распространенным материалом для сенсоров сероводорода является диоксид олова с добавкой оксида меди (+2). Высокую чувствительность и селективность показали, в частности, полученные электроспиннингом нановолокна SnO₂, покрытые CuO [4, 5]. Были получены сенсоры на H₂S на основе нанонитей SnO₂, покрытых наночастицами CuO [6, 7], исследован механизм сенсорного отклика на сероводород тонких пленок SnO₂:CuO, полученных термическим распылением [8]. Газочувствительный материал на основе порых наносфер, покрытых CuO, успешно использовался для определения сероводорода в медицинской диагностике [9]. Многослойная структура SnO₂-CuO пока-

зала отклик более четырех порядков по отношению к 20 ppm H₂S в сочетании с низким временем отклика [10]. Было рассмотрено влияние взаимной диффузии наночастиц SnO₂ и CuO на сенсорные свойства по отношению к сероводороду [11]. Были исследованы также сенсорные свойства тонкослойных наноструктур на основе CuO/SnO₂ [12]. Однако наиболее распространенный способ изготовления нанокompозитов SnO₂/CuO – золь-гель процесс [13].

Наряду с добавками оксида меди для определения сероводорода используются сенсоры с добавкой серебра. Так же, как и оксид меди, оксид серебра способен обратимо переходить в сульфид серебра, имеющий высокую электропроводность. Переход оксида серебра в сульфид вносит большой вклад в аналитический сигнал сенсора [14, 15]. Добавление серебра к нанокристаллическому SnO₂ увеличивает отклик на сероводород [16–18].

Для определения сероводорода использовался чистый SnO₂ [19], а также SnO₂ с добавкой платины [20], или фуллеренов [21].

Оксид меди в некоторых случаях являлся не добавкой к другим металлоксидным материалам, а основой сенсора, например, высокочувствительный сенсор был получен на базе легированных палладием «наноцветков» из CuO [22]. Исследовались сенсорные свойства неспеченных нанонитей оксида меди (+2) [23].

Для определения сероводорода успешно применялись такие традиционные материалы как, например, оксид цинка без специальных добавок [24]. Добавление к оксиду цинка оксида меди (+2) обычно приводит к увеличению чувствительности по отношению к сероводороду [25–29]. Примеры, иллюстрирующие влияние состава газочувствительного слоя на величину отклика сенсора к сероводороду, приведены в табл. 1.

Известно, что переход от обычных стационарных температурных режимов к нестационарным нередко приводит к весьма значительному повышению чувствительности [22, 32, 33]. Как показано в нашей работе, использование нестационарных температурных режимов способствует также и повышению селективности анализа сероводорода.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез и характеристика газочувствительного материала

К подкисленному уксусной кислотой (pH = 5) водному раствору ацетата цинка (х.ч.) добавляли по каплям водный раствор аммиака (*w* = 25 %)

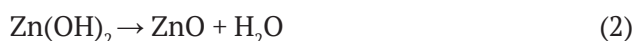
Таблица 1. Сенсорные свойства различных материалов по отношению к сероводороду

Сенсорный материал	Метод получения	Концентрация H ₂ S (ppm)	Отклик	Рабочая температура (°C)	Источник
SnO ₂	Пропитка биоматрицы раствором прекурсора с последующим прокаливанием	1	~ 5	92	[19]
SnO ₂ /CuO нановолокно	Электроспиннинг	1	23	200	[5]
SnO ₂ /CuO	Ультразвуковой спрей пиролиз	1	78	300	[9]
CuO/Pd	Осаждение из раствора (золь-гель процесс)	1	63.8	80/300 (импульсный режим)	[22]
ZnO/Ag	Осаждение из раствора (золь-гель процесс)	1	193	100/450 (импульсный режим)	Данная работа
Fe ₂ O ₃	Термическое окисление пленки железа	10	~ 5	250	[30]
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ /Ag	Осаждение из раствора (золь-гель процесс)	10	~ 100	250	[31]
ZnO/Ag	Осаждение из раствора (золь-гель процесс)	10	905	100/450 (импульсный режим)	Данная работа

до pH = 8 для образования золя и пептизации образующейся суспензии гидрата окиси цинка:



Добавление аммиака происходило при непрерывном перемешивании, реакционная смесь охлаждалась до температуры 20 °C. Образовавшийся золь гидроксида цинка осаждали при центрифугировании, сушили при 80 °C в течение 8 ч и прокаливали, в результате чего происходило образование наночастиц оксида цинка:



Прокаливание проходило в течение 8 часов при температурах 300 °C (образец 1), 400 °C (образец 2), 500 °C (образец 3), 600 °C (образец 4). Состав и структура порошка оксида цинка были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), а также с помощью рентгеновского фазового анализа (рис. 2). Основная фаза для всех образцов ZnO имеет гексагональную сингонию, в то время как отдельные рефлексы образцов 3 и 4 могут принадлежать фазе ZnO кубической модификации.

В дальнейшем порошок оксида цинка обрабатывали раствором нитрата серебра, просушивали, после чего к порошку добавляли терпениол в качестве связующего компонента. Полученную пасту наносили на диэлектрическую подложку, сделанную из оксида алюминия со специальными платиновыми электродами для измерения

электропроводности и с платиновым нагревателем. Подложка с нанесенной на нее пастой прокаливалась до температуры 750 °C, в результате чего связующий компонент выгорал, и образовывался гель ZnO с добавкой серебра.

2.2. Измерение сенсорных характеристик

Для исследования сенсорных свойств полученных материалов использовали поверочные газовые смеси «сероводород в синтетическом

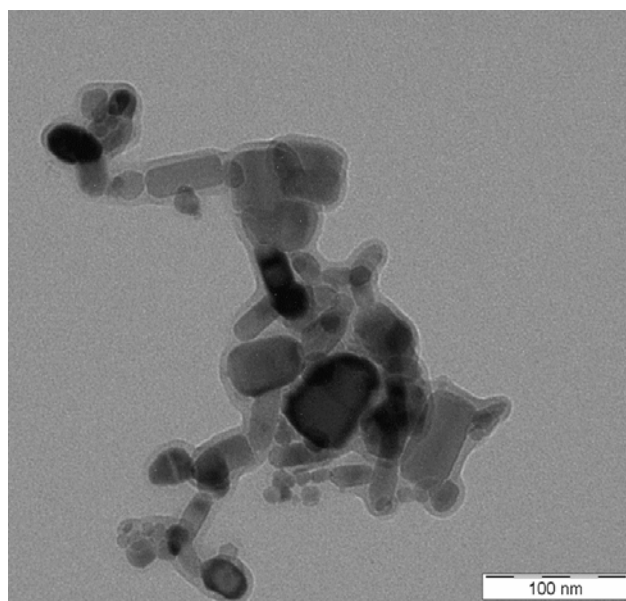


Рис. 1. Изображение порошка оксида цинка, полученное просвечивающей электронной микроскопией

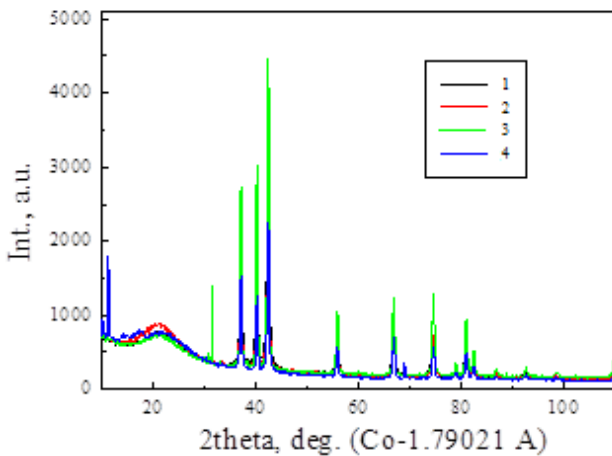


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошков оксида цинка. Образец 1 был прокален при температуре 300 °С, образец 2 – при 400 °С, образец 3 – при 500 °С, образец 4 – при 600 °С Рентгенограммы нанопорошков оксида цинка. Образец 1 был прокален при температуре 300 °С, образец 2 – при 400 °С, образец 3 – при 500 °С, образец 4 – при 600 °С

воздухе» с концентрациями 10 и 200 ppm, которые разбавляли синтетическим воздухом. Общая скорость протока составляла 250 мл/мин. Сенсор, находящийся в металлическом корпусе ТО-8, был помещен в камеру из нержавеющей стали. Его температура устанавливалась с помощью специального электронного устройства на основе известного из предварительных измерений температурного коэффициента сопротивления нагревателя.

Электрическое сопротивление газочувствительного слоя определяли с помощью специ-

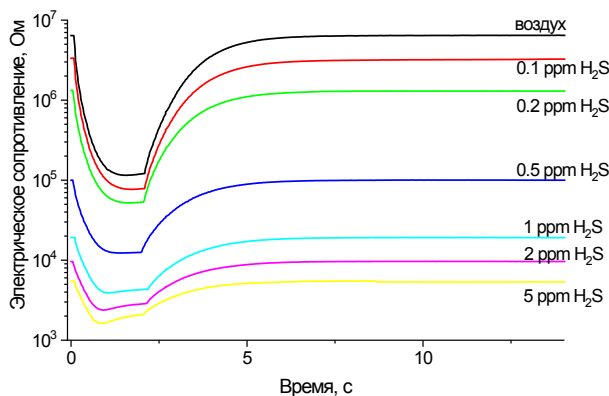


Рис. 3. Электрическое сопротивление сенсора ZnO-Ag в сероводороде различных концентраций при нестационарном температурном режиме на протяжении одного цикла измерений

ального электронного устройства с частотой до 40 Гц и записывали в виде компьютерного файла. Длительность каждого цикла измерений составляла 15 секунд, из которых 2 секунды продолжался нагрев от 100 до 450 °С, а следующие 13 секунд – охлаждение от 450 до 100 °С. Циклы нагрев-охлаждение следовали друг за другом без перерыва. Результаты измерений, полученные в первых пяти циклах, отбрасывались. Для количественного анализа использовали только одну из 575 точек цикла, соответствующую времени 14.95 секунд после начала цикла.

Отклик S вычисляли как отношение электрического сопротивления R_0 в чистом воздухе к электрическому сопротивлению R_g в исследуемой газовой среде:

$$S = R_0/R_g. \tag{3}$$

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны зависимости электрического сопротивления ZnO-Ag сенсора от времени на протяжении одного цикла измерений для разных концентраций сероводорода. Как следует из рисунка, увеличение концентрации сероводорода приводит не только к очень значительному увеличению отклика, меняется также и форма кривых.

На рис. 4 показана градуировочная зависимость при определении концентрации сероводорода сенсором ZnO-Ag в нестационарном температурном режиме. Переход от постоянной температуры к нестационарному режиму приводит не только к повышению отклика к сероводороду, но также увеличивает селективность анали-

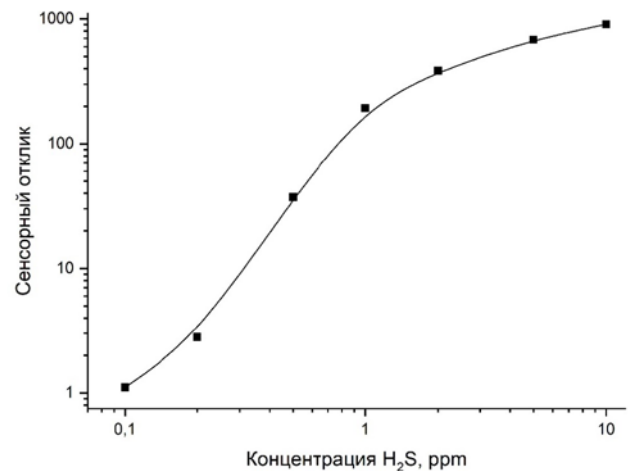
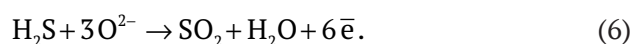
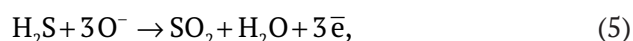
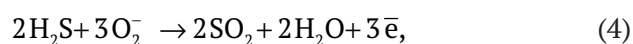


Рис. 4. Градуировочная кривая сенсора ZnO-Ag при определении сероводорода.

за. В табл. 2 приведены перекрестные чувствительности SnO₂-Ag сенсора сероводород/угарный газ, сероводород/водород, сероводород/аммиак. Как следует из табл. 2, ZnO-Ag сенсор, работающий в нестационарном режиме, можно считать высокоселективным, так как его отклики на одинаковые концентрации сероводорода и других газов-восстановителей различаются более чем на 3 порядка величины.

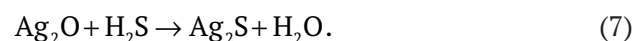
При стационарных температурных режимах перекрестная чувствительность определения сероводорода и других газов-восстановителей (водорода, угарного газа, аммиака) составляла полтора порядка, при переходе к нестационарному режиму перекрестная чувствительность превысила три порядка (табл. 2). Одной из причин повышения чувствительности и селективности при определении сероводорода является временное разделение сорбции газа-аналита и каталитической активности газочувствительного слоя. Импульсный температурный режим позволяет активировать катализатор раньше, чем произойдет десорбция газа-аналита [33]. Данный эффект, судя по всему, играет важную роль, однако не является единственным. Отклик сенсора во многом зависит от общей концентрации носителей заряда. В случае одинакового действия газа-аналита сенсорный отклик будет тем выше, чем меньше носителей заряда присутствовало в полупроводнике до напуска газа-аналита. Нестационарный температурный режим позволяет повысить сопротивление металлоксидного наноматериала на воздухе благодаря эффективной сорбции кислорода. Различные формы хемосорбированного кислорода играют важную роль во взаимодействии с сероводородом:



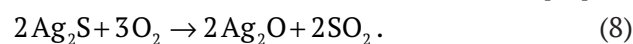
При низких температурах (например, при комнатной), хемосорбированный кислород преимущественно находится в форме O₂⁻, поэтому будет преобладать канал реакции (4). При тем-

пературах, несколько превышающих 200 °С, хемосорбированный кислород переходит в форму O⁻, и преобладать будет канал (5). Дальнейшее повышение температуры (400 °С и выше) приведет к протеканию реакции по каналу (6). Однако окислительно-восстановительный механизм взаимодействия сероводорода с поверхностью полупроводника (4–6) не позволяет проводить селективное определение газов-восстановителей, потому что аналогичные механизмы взаимодействия протекают на поверхности при хемосорбции водорода, угарного газа, аммиака, этанола и так далее.

Сенсоры на основе оксидов металлов с добавками серебра обладают некоторой селективностью к сероводороду даже в тех случаях, если они работают при стационарной температуре. Это связано с процессами обратимого превращения оксида серебра в сульфид, имеющий низкое электрическое сопротивление, в связи с чем этот переход вносит существенный вклад в донорный сенсорный отклик:



Процесс (7) является экзотермическим, и при низких температурах равновесие смещается в сторону образования сульфида серебра. При высоких температурах протекает эндотермический процесс (8) образования оксида серебра [17]:



4. Заключение

В нашей работе были исследованы сенсорные характеристики материала, полученного при добавлении к нанопорошку ZnO оксида серебра (3 % по массе), по отношению к сероводороду и к другим газам-восстановителям (H₂, CO, NH₃). Сенсор был изготовлен по классической золь-гель технологии. Главной задачей работы было сравнение характеристик сенсора в двух режимах: при стационарной температуре и при температурной модуляции. Было показано, что использование режима, при котором сенсор быстро нагревался до 450 °С (2 секунды) и после этого охлаждался до 100 °С (13 секунд), приводило не только к существенному повышению чувствительности, но также и к заметному повышению селективности. Перекрестная чувствительность при определении сероводорода и при определении других газов-восстановителей (водорода, угарного газа, аммиака) составляла примерно три порядка, что позволяет считать данный сенсор высокоселективным.

Таблица 2. Отклики сенсора ZnO+Ag к различным газам

Отклик к 10 ppm H ₂ S	Отклик к 10 ppm CO	Отклик к 10 ppm NH ₃	Отклик к 10 ppm H ₂
905	0.21	0.44	0.87

Таким образом, сенсор на основе ZnO-Ag при работе в импульсном температурном режиме имеет высокую селективность и может быть использован для определения сероводорода в присутствии мешающих компонентов, а также в смесях сероводорода с другими целевыми газами.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991;5(1–4): 7–19. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80213-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80213-4)
2. Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Sensing behavior of CuO-loaded SnO₂ element for H₂S detection. *Chemistry Letters*. 1991;20(4): 575–578. <https://doi.org/10.1246/cl.1991.575>
3. Tamaki J., Maekawa T., Miura N., Yamazoe N. CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1992;9(3): 197–203. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80216-k](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80216-k)
4. Choi S.-W., Zhang J., Akash K., Kim S. S. H₂S sensing performance of electrospun CuO-loaded SnO₂ nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;169: 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.054>
5. Zhao Y., He X., Li J., Gao X., Jia J. Porous CuO/SnO₂ composite nanofibers fabricated by electrospinning and their H₂S sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;165(1): 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.020>
6. Shao F., Hoffmann M. W. G., Prades J. D., Zamani R., Arbiol J., Morante J. R., ... Hernández-Ramírez F. Heterostructured p-CuO (nanoparticle)/n-SnO₂ (nanowire) devices for selective H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;181: 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.067>
7. Hwang I.-S., Choi J.-K., Kim S.-J., Dong K.-Y., Kwon J.-H., Ju B.-K., Lee J.-H. Enhanced H₂S sensing characteristics of SnO₂ nanowires functionalized with CuO. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009;142(1): 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.052>
8. Katti V. R., Debnath A. K., Muthe K. P., Kaur M., Dua A. K., Gadkari S. C., ... Sahni V. C. Mechanism of drifts in H₂S sensing properties of SnO₂:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003; 96(1–2): 245–252. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(03\)00532-x](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(03)00532-x)
9. Choi K.-I., Kim H.-J., Kang Y. C., Lee J.-H. Ultrasensitive and ultrasensitive detection of H₂S in highly humid atmosphere using CuO-loaded SnO₂ hollow spheres for real-time diagnosis of halitosis. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;194: 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.111>
10. Verma M. K., Gupta V. A highly sensitive SnO₂-CuO multilayered sensor structure for detection of H₂S gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;166–167: 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.076>
11. Vasiliev R. B., Romyantseva M. N., Podguzova S. E., Ryzhikov A. S., Ryabova L. I., Gaskov A. M. Effect of interdiffusion on electrical and gas sensor properties of CuO/SnO₂ heterostructure. *Materials Science and Engineering: B*. 1999;57(3): 241–246. [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(98\)00432-2](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(98)00432-2)
12. Vasiliev R., Romyantseva M., Yakovlev N., Gaskov A. CuO/SnO₂ thin film heterostructures as chemical sensors to H₂S. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998;50(3): 186–193. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(98\)00235-4](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(98)00235-4)
13. Malyshev V. V., Pislyakov A. V. SnO₂-based thick-film-resistive sensor for H₂S detection in the concentration range of 1–10 mg m⁻³. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998;47(1–3): 181–188. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00021-5)
14. Lantto V., Mizsei J. H₂S monitoring as an air pollutant with silver-doped SnO₂ thin-film sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991;5(1–4): 21–25. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80214-5](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80214-5)
15. Harkoma-Mattila A., Rantala T. S., Lantto V., Leppävuori, S. Sensitivity and selectivity of doped SnO₂ thick-film sensors to H₂S in the constant- and pulsed-temperature modes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1992;6(1–3): 248–252. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80063-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80063-4)
16. Gong J., Chen Q., Lian M.-R., Liu N.-C., Stevenson R. G., Adami F. Micromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006;114(1): 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.04.035>
17. Ngoc T. M., Duy N. V., Hung C. M., Hoa N. D., Nguyen H., Tonezzer M., Hieu N. V. Self-heated Ag-decorated SnO₂ nanowires with low power consumption used as a predictive virtual multisensor for H₂S-selective sensing. *Analytica Chimica Acta*. 2019;1069: 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.04.020>
18. Kolhe P. S., Koinkar P. M., Maiti N., Sonawane K. M. Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;524: 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.056>
19. Song B.-Y., Zhang M., Teng Y., Zhang X.-F., Deng Z.-P., Huo L.-H., Gao S. Highly selective ppb-level

H₂S sensor for spendable detection of exhaled biomarker and pork freshness at low temperature: Mesoporous SnO₂ hierarchical architectures derived from waste scallion root. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020;307: 127662. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127662>

20. Sberveglieri G., Gropelli S., Nelli P., Perego C., Valdré G., Camanzi A. Detection of sub-ppm H₂S concentrations by means of SnO₂(Pt) thin films, grown by the RGTO technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1993;15(1–3): 86–89. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85032-6](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85032-6)

21. Keshtkar S., Rashidi A., Kooti M., Askarieh M., Pourhashem S., Ghasemy E., Izadi N. A novel highly sensitive and selective H₂S gas sensor at low temperatures based on SnO₂ quantum dots-C60 nanohybrid: Experimental and theory study. *Talanta*. 2018;88: 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.099>

22. Hu X., Zhu Z., Chen C., Wen T., Zhao X., Xie L. Highly sensitive H₂S gas sensors based on Pd-doped CuO nanoflowers with low operating temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017;253: 809–817. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.183>

23. Hu Q., Zhang W., Wang X., Wang Q., Huang B., Li Y., ... Zhang Z. Binder-free CuO nanoneedle arrays based tube-type sensor for H₂S gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021;326: 128993. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128993>

24. Diao K., Zhou M., Zhang J., Tang Y., Wang S., Cui X. High response to H₂S gas with facile synthesized hierarchical ZnO microstructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;219: 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.116>

25. Kim S.-J., Na C. W., Hwang I.-S., Lee J.-H. One-pot hydrothermal synthesis of CuO-ZnO composite hollow spheres for selective H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;168: 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.045>

26. Na H.-B., Zhang X.-F., Zhang M., Deng Z.-P., Cheng X.-L., Huo L.-H., Gao S. A fast response/recovery ppb-level H₂S gas sensor based on porous CuO/ZnO heterostructural tubule via confined effect of absorbent cotton. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;297: 126816. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126816>

27. Wang L., Kang Y., Wang Y., Zhu B., Zhang S., Huang W., Wang S. CuO nanoparticle decorated ZnO nanorod sensor for low-temperature H₂S detection. *Mater. Sci. Eng. C*. 2012;32(7): 2079–2085. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.05.042>

28. Shewale P. S., Yun K. S. Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO/RGO nanocomposites for room-temperature H₂S gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;837: 155527. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155527>

29. Wang X., Li S., Xie L., Li X., Lin D., Zhu Z. Low-temperature and highly sensitivity H₂S gas sensor based on ZnO/CuO composite derived from bimetal metal-organic frameworks. *Ceramics International*. 2020;46(10): 15858–15866. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.133>

30. Balouria V., Kumar A., Samanta S., Singh A., Debnath A. K., Mahajan A., ... Gupta S. K. Nanocrystalline Fe₂O₃ thin films for ppm level detection of H₂S. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;181: 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.013>

31. Natkaeo A., Phokharatkul D., Hodak J. H., Wisitsoraat A., Hodak S. K. Highly selective sub-10 ppm H₂S gas sensors based on Ag-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;260: 571–580. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.134>

32. Liang X., Kim T.-H., Yoon J.-W., Kwak C.-H., Lee J.-H. Ultrasensitive and ultrasensitive detection of H₂S using electrospun CuO-loaded In₂O₃ nanofiber sensors assisted by pulse heating. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;209: 934–942. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.130>

33. Shaposhnik A., Moskalev P., Sizask E., Ryabtsev S., Vasiliev A. Selective detection of hydrogen sulfide and methane by a single MOX-sensor. *Sensors*. 2019;19(5): 1135. <https://doi.org/10.3390/s19051135>

Информация об авторах

Шапошник Алексей Владимирович, д. х. н., профессор кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>.

Звягин Алексей Алексеевич, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: a.a.zviagin@rambler.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0002-9299-6639>.

Дьяконова Ольга Вячеславовна, к. х. н., Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dyakol@yandex.ru.

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>.

Гхариб Диана, аспирант, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8794-2791>.

Поступила в редакцию 13.08.2021; одобрена после рецензирования 01.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.