

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72+546.26

КОМПОЗИЦИЯ ОКСИДА ИНДИЯ С ГРАФЕНОМ, ПОЛУЧЕННАЯ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, И ОДНОЭЛЕКТРОДНЫЕ
ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ

© 2023 г. Ю. С. Гайдук^{а, *}, А. Е. Усенко^а, Л. С. Рутковская^а, Р. П. Голодок^б,
А. С. Тимоненкова^а, В. В. Паньков^а

^аБелорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

^бИнститут порошковой металлургии им. Академика О.В. Романа НАН Беларуси,
ул. Платонова, 41, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: haidukys@bsu.by

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Золь-гель методом получены композиты оксида индия с графеном (содержание графена 0–6.0 мас. %). Исследованы фазовый состав, микроструктура и газочувствительные свойства полученных материалов. Композиты состоят из обособленных фаз In_2O_3 и графена, при этом графен преимущественно адсорбируется на поверхности зерен оксида (размер кристаллитов оксида индия 8–11 нм). Нанокompозиты характеризуются повышенной газовой чувствительностью к газам как восстановительной (CH_4 , ацетон), так и окислительной (NO_2) природы. Повышение сенсорного отклика к газам окислительной природы проявляется в заметно большей степени. Можно предположить, что основными факторами, влияющими на сенсорные свойства композиции, являются высокая дефектность фаз In_2O_3 и графена, возрастание удельной поверхности композитов по сравнению с индивидуальным In_2O_3 , вероятное формирование p – n -переходов в зоне контакта оксида индия и графена. Введение добавки графена в состав оксида индия способно улучшить основные эксплуатационные свойства одноэлектродных полупроводниковых сенсоров (сенсорный отклик, время срабатывания и восстановления).

Ключевые слова: полупроводниковый газовый сенсор, оксид индия, графен, диоксид азота, золь-гель синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22601365, EDN: GWAMEI

ВВЕДЕНИЕ

Газовые сенсоры получили широкое распространение в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, медицины и экологии. Возрастающие требования к функциональным характеристикам газовых сенсоров стимулирует поиск новых газочувствительных материалов. Начиная с 2010-х гг. появляется все возрастающее количество публикаций, посвященных изучению сенсорных свойств графена и композиций на его основе.

По принципу действия газовые сенсоры можно разделить на несколько видов: резистивные, на полевых транзисторах, чувствительные к частоте колебаний, изготовленные по МЭМС-технологии [1]. Резистивные сенсоры являются наиболее распространенными. Концентрация целевого газа в смеси определяется с их помощью по изменению электрического сопротивления. Резистивный сенсор обычно представляет собой

диэлектрическую подложку с сформированными на ее поверхности нагревательным и двумя измерительными электродами, поверх которых нанесен слой графена или его композиции с другими материалами [2–4]. Независимо от принципа действия, к газовым сенсорам предъявляется широкий ряд функциональных требований, включающий в качестве основных характеристик чувствительность, селективность, стабильность показаний, воспроизводимость, предел обнаружения и рабочую температуру [1]. При этом сенсорный отклик для простых газоздушных смесей (S) определяется как отношение измеряемого сигнала (например, электрического сопротивления) в газовой среде к сигналу на воздухе. В качестве газочувствительного материала исследуются графен [5–12], функционализированные графеновые материалы [13–18], композиции графена с полимерами [19–23] и композиции графена с полупроводниковыми оксидами металлов [24–36]. Графен в чистом ви-

де также обладает газосенсорными свойствами. И хотя они проявляются даже при комнатной температуре, чувствительность полупроводниковых сенсоров из индивидуальных графена или оксида графена низкая. Это связано с малой дефектностью материала и небольшим количеством свободных (ненасыщенных) связей, необходимых для физической и химической адсорбции молекул газов. Напротив, наличие графена и графеноподобных материалов в составе оксидных композиций способно существенно усилить сенсорные свойства материала [24–36]. Помимо графена, для газосенсорных приложений интересны оксид графена и другие варианты функционализованного графена как материалы с более высокой газосорбционной активностью [37]. Исследований по влиянию добавки графена на свойства одноэлектродных керамических сенсоров на основе оксида индия в литературе не обнаружено.

В традиционных двухэлектродных сенсорах в качестве сенсорного отклика принято считать изменение сопротивления чувствительного слоя, нанесенного поверх двух измерительных электродов. В одноэлектродных сенсорах измеряется изменение общего сопротивления сенсора (R_s), которое включает в себя сопротивление платиновой спирали R_{Pt} и сопротивление нанесенной на спираль керамической капсулы R_{MeO} . Таким образом, металлический резистор в одноэлектродных сенсорах является одновременно нагревателем и измерительным электродом [38].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известны различные методы получения графена, в частности, микромеханическое отслаивание, химическое осаждение из газовой фазы, эпитаксиальный рост и окислительно-восстановительные методы [39]. В настоящей работе использовали графен, произведенный в государственном научно-практическом объединении “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению” по низкотемпературной методике синтеза [40].

Для получения золя $In(OH)_3$ к 0.38 М водному раствору нитрата индия $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ по каплям добавляли 9.24 М водный раствор аммиака. Добавление осадителя продолжали до прекращения выпадения осадка (рН 9) с последующим перемешиванием на протяжении 30 мин. Золь отмывали декантацией, после чего частичным испарением воды получали гель гидроксида индия, в который добавляли необходимое количество графена (в мас. % в пересчете на In_2O_3). Полученные смеси обрабатывали в ультразвуковой ванне на протяжении 2 мин, перед формированием сенсоров гель разбавляли водой до подходящей консистенции.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.179026$ нм). Идентификацию фаз проводили по набору межплоскостных расстояний (d). Параметры кристаллической решетки рассчитывали при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP 3.3.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера) по формуле:

$$D = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ – длина монохроматической волны рентгеновского излучения, b – ширина пика на половине высоты линии, θ – угол дифракции.

Рентгеновскую плотность порошков рассчитывали по формуле:

$$d_x = \frac{16M}{N_A a^3}, \quad (2)$$

где M – формульная масса, N_A – число Авогадро, a – параметр кристаллической решетки.

Для оценки степени кристалличности использовали соотношение:

$$\left(1 - \frac{I_{\text{фон}}}{I_{222}}\right) \times 100\%, \quad (3)$$

где I_{222} – интенсивность рефлекса оксида индия, соответствующего кристаллическому направлению 222, $I_{\text{фон}}$ – интенсивность фоновой линии рентгенограммы.

Плотность дислокаций δ (число линий на 1 м^2) оценивали по формуле:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (4)$$

где D – размер ОКР, рассчитываемый по формуле (1).

Метод сканирующей электронной микроскопии применяли для изучения структуры поверхности образцов. Образцы изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

ИК-спектры поглощения записывали на ИК-Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker, ФРГ) в области волновых чисел (ν) $4000\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ с точностью $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили смешением соответствующих порошков с KBr (ос. ч.) в соотношении 1 : 20 (мас.) с последующей их гомогенизацией в агатовой ступке.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света измеряли при комнатной температуре на модернизированном спектрометре Ramanog U1000 (Jobin Yvon, Франция) с микроскопом Nikon Eclipse LV150.

Порошок графена исследовали при помощи синхронного термического анализатора Netzsch STA-449c “Jupiter” в температурной области 20–750°C при скорости нагрева 5 град./мин на воздухе.

Удельную поверхность порошков определяли многоточечным методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) на приборе для измерения удельной поверхности и пористости Sorbi-MS (компания “Мета”, Россия).

Одноэлектродные сенсоры изготавливали по стандартной технологии. Для получения чувствительного элемента сенсора на спираль из Pt-проволоки диаметром 2×10^{-5} м наносили отмеренное количество золя. Сушку и термолиз золя осуществляли путем нагрева спирали постоянным током (120 мА, ~370°C), затем проводили стабилизационный отжиг сенсора (ток 140 мА, ~450°C).

Параметры сенсоров изучали на измерительном стенде в проточной камере со скоростью газового потока ~2 л/ч (CH_4 , SO_2) и в стационарном режиме (NO_2 , ацетон). Диоксид азота получали по методике [41]. Рабочий ток подавали от источника питания постоянного тока Б5-49, условия измерения и параметры сенсоров контролировали амперовольтметром В7-40/4.

Выходной сигнал одноэлектродных сенсоров определяли по формулам:

$$\Delta U = U_0 - U_g, \quad (5)$$

$$\Delta U = U_g - U_0, \quad (6)$$

где U_g и U_0 – напряжение на сенсорах в газовой смеси и на воздухе при неизменном значении тока нагревателя.

Температуру чувствительных элементов сенсоров измеряли при помощи лазерного пирометра с микроцелеуказателем Impras IN140 (Luma Sense Technologies). Пирометр позволял определять температуру точечных источников излучения от 200°C и выше. Отклик сенсоров измеряли в интервале 80–160 мА (~220–500°C).

Потребляемую мощность сенсоров определяли по формуле:

$$P = IU_0, \quad (7)$$

где I – рабочий ток, U_0 – напряжение на сенсоре на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограмма, КР- и ИК-спектры исходного порошка графена, который использовали для получения композиций с оксидом индия. На дифрактограмме графена присутствуют два пика: узкий и интенсивный при 30.8° и значительно более слабый (6% интенсивности основного пика) при 64.41°. Полученная

дифрактограмма близка к таковым для графена, известным из литературных источников.

Спектры КР, наряду с электронной микроскопией высокого разрешения, являются наиболее надежными способами идентификации графена и графеноподобных материалов. Они позволяют уверенно регистрировать двойные и сопряженные углеродные связи, которые формируют интенсивные пики в соответствующей области спектра. При увеличении толщины слоя положение полосы смещается в сторону более низкой энергии, что представляет собой небольшое размягчение связей с каждым добавлением графенового слоя. Эмпирически положение полосы можно соотнести с количеством присутствующих атомных слоев следующим соотношением:

$$\omega_G = 1581.6 + 11(1 + n^{1.6}), \quad (8)$$

где ω_G – положение полосы в волновых числах, а n – количество слоев, присутствующих в образце [42].

По данным дифференциального термического анализа, термическое разложение графена начинается выше 550°C, и после нагрева до 750°C остаточная масса составляет ~14%.

ИК-спектр графена (рис. 1в) содержит широкие слабые полосы поглощения в области 1000–1600 см^{-1} и соответствует спектрам, известным из литературы.

Согласно данным сканирующей микроскопии, использованный в работе материал состоит преимущественно из тонких углеродных слоев толщиной от единиц до 20–40 нм, беспорядочно ориентированных друг относительно друга. Такая структура материала (графена, или “расширенно-го графита”) описана в работе [40].

В выбранных условиях обжига ксерогеля гидроксида индия (450°C, 2 ч, на воздухе) образуется оксид индия кубической сингонии (пр. гр. /a3) (PDF 6-416). На рис. 2 представлены дифрактограммы порошков композиции оксида индия и графена, содержащие 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 и 6.0 мас. % графена.

После сушки и обжига при 450°C (2 ч, на воздухе) смеси геля гидроксида индия и графена образуется двухфазная гетерокомпозиция, содержащая $\text{C-In}_2\text{O}_3$ и графен. Характеристический пик графена вблизи 30° присутствует на всех дифрактограммах, представленных на рис. 2. Интенсивность основного пика возрастает с увеличением содержания добавки и является максимальной для 6.0 мас. % графена. На всех дифрактограммах наблюдается формирование хорошо закристаллизованной кубической структуры оксида индия. Дифракционные рефлексы отличаются высокой интенсивностью и малым уширением, что свидетельствует о формировании высокоупорядочен-

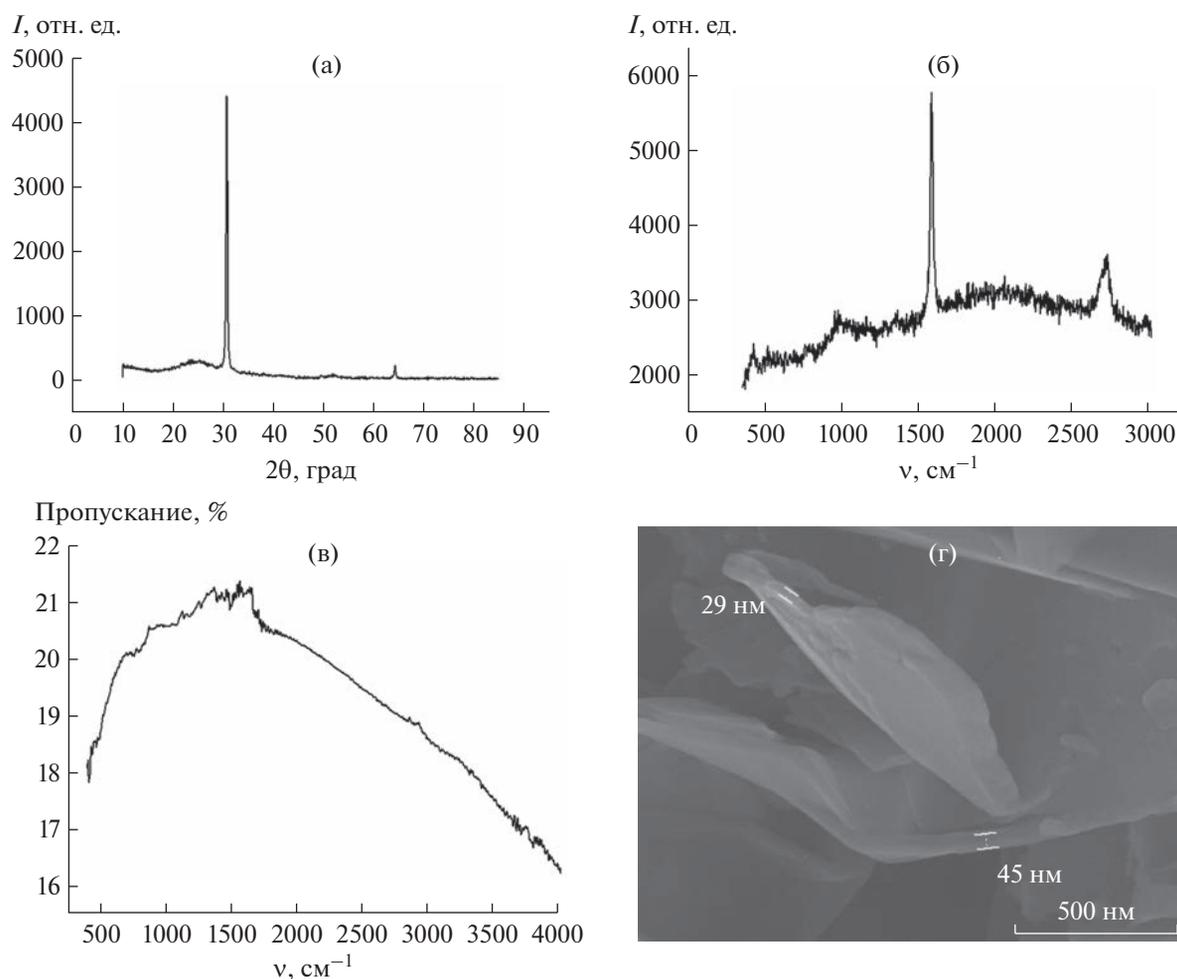


Рис. 1. Дифрактограмма (а), КР- (б) и ИК-спектры (в), СЭМ-изображение (г) графена.

ной кристаллической решетки. Структурные параметры кристаллической решетки исследованных порошков приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, увеличение содержания графена приводит к снижению размеров кристаллитов, незначительному снижению степени кристалличности и существенному увеличе-

нию плотности дислокаций. Снижение размеров кристаллитов является одной из причин возрастания удельной поверхности материалов. Вероятно, графен выполняет функцию центров зарождения кристаллитов In_2O_3 с последующим формированием тесно связанных между собой нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Gr}$.

Таблица 1. Структурные параметры кристаллической решетки порошков композиции $\text{In}_2\text{O}_3/\text{графен}$: постоянная решетки a , размер областей когерентного рассеяния D , объем элементарной ячейки V , плотность дислокаций δ , рентгеновская плотность d_x , степень кристалличности d_c

Состав	a , Å	V , нм ³	D , нм	$\delta \times 10^3$, нм ⁻²	d_x , г/см ³	d_c , %
In_2O_3	10.134	1.041	10.76	8.63	7.089	90
$\text{In}_2\text{O}_3 + 1.0$ мас. % Gr	10.113	1.034	8.81	12.88	7.136	84
$\text{In}_2\text{O}_3 + 2.0$ мас. % Gr	10.113	1.034	9.70	10.65	7.136	78
$\text{In}_2\text{O}_3 + 3.0$ мас. % Gr	10.108	1.033	8.81	12.89	7.143	87
$\text{In}_2\text{O}_3 + 4.0$ мас. % Gr	10.101	1.031	8.81	12.89	7.157	83
$\text{In}_2\text{O}_3 + 6.0$ мас. % Gr	10.117	1.035	8.07	15.34	7.130	81

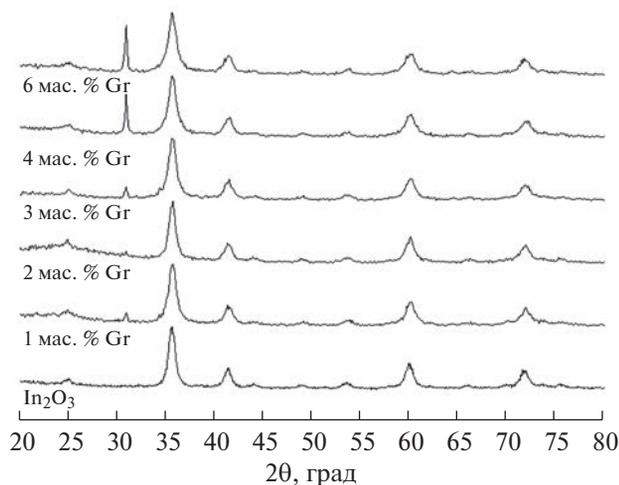


Рис. 2. Дифрактограммы композиций оксида индия с графеном.

Наличие дислокаций существенно влияет на механические и другие физические свойства твердого тела, включая газовую чувствительность материала сенсоров, поскольку дислокации являются одним из типов дефектов, на которых могут происходить газадсорбционные процессы. Исходя из увеличения дефектности порошков композиций, можно ожидать их более высокой газадсорбционной активности по сравнению с индивидуальным оксидом индия.

На рис. 3 представлены фрагменты СЭМ-микрофотографий порошков In_2O_3 и порошков композиции In_2O_3 с графеном. Все исследованные порошки представляют собой агломераты первичных частиц размером 10–30 нм. Агломераты

размером >1 мкм возникают либо за счет свойств поверхности частиц, либо за счет спекания частиц в данных условиях термообработки.

На рис. 4 показаны ИК-спектры порошков оксида индия и композиции In_2O_3 с графеном. Колебания в области $485\text{--}500\text{ см}^{-1}$ являются характеристическими колебаниями связи $\text{In}\text{--}\text{O}$ и хорошо выражены на всех представленных спектрах.

В области колебаний $780\text{--}1153\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям связи $\text{In}\text{--}\text{OH}$, поглощение почти отсутствует, что свидетельствует о незначительной концентрации OH -групп после термообработки ксерогеля при 450°C . Достаточно заметно выражено поглощение в области $1428\text{--}1545\text{ см}^{-1}$. Поглощение около 1500 см^{-1} обусловлено колебаниями связи $\text{In}\text{--}\text{O}$ [42, 43]. Полосы поглощения вблизи 1385 и 1640 см^{-1} , вероятно, следует отнести к колебаниям связей в нитрат-ионе и к деформационным колебаниям воды соответственно. Полученные результаты согласуются с литературными данными [44–48].

Характеристические пики In_2O_3 , а также полосы поглощения молекул и групп, адсорбированных на поверхности, имеются во всех спектрах, но интенсивность и форма соответствующих пиков изменяются в зависимости от содержания в композитах графена. Структурное различие оксида индия с разным содержанием добавки графена можно обнаружить по различию формы и интенсивности пиков в области $450\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Наличие графена в композициях приводит к изменению формы и интенсивности полос поглощения в указанной области. Подобные изменения могут быть связаны с изменением длины некоторых связей $\text{In}\text{--}\text{O}$, с образованием структурных

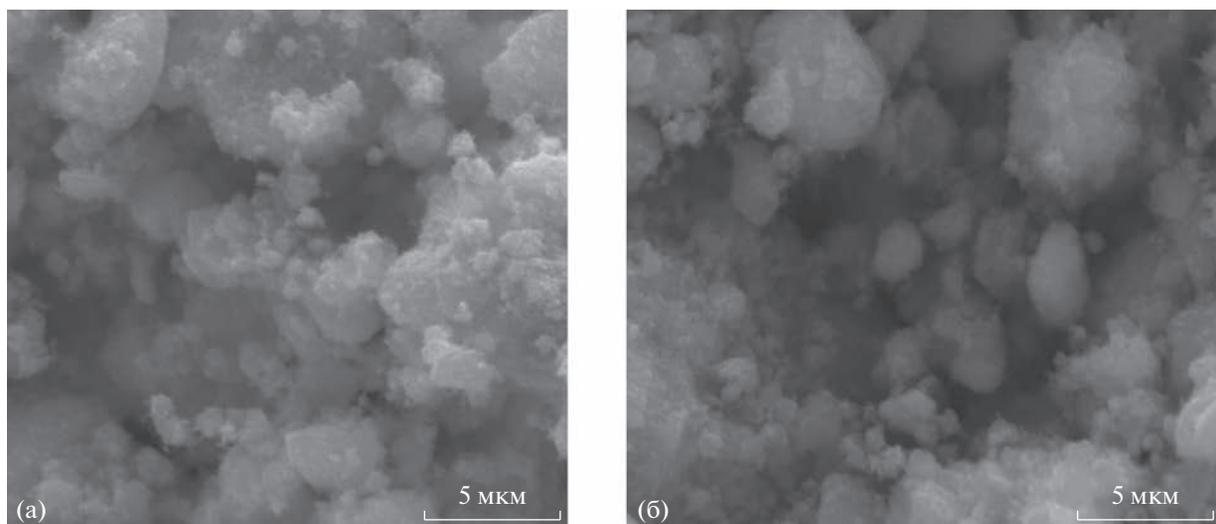


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии порошков композиции In_2O_3 с графеном: а – In_2O_3 + 2.0 мас. % Gr, б – In_2O_3 + 4.0 мас. % Gr.

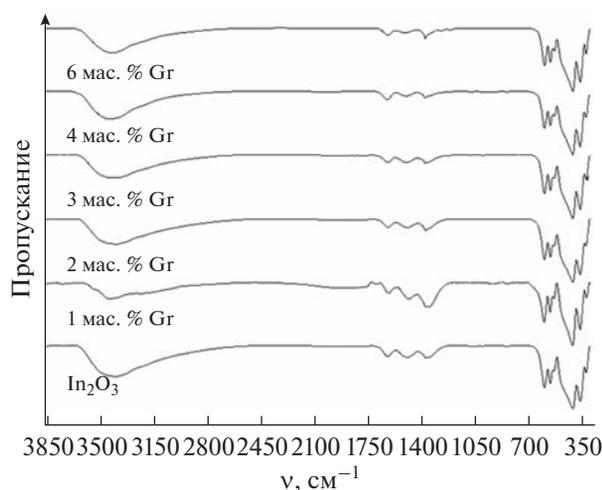


Рис. 4. ИК-спектры порошков композиции In_2O_3 с графеном.

дефектов и дополнительных кислородных вакансий.

Полоса поглощения вблизи 1652 см^{-1} соответствует колебаниям $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, полоса при 3430 см^{-1} – валентным колебаниям $\nu(\text{O}-\text{H})$. Различие в интенсивности данной полосы свидетельствует о разном количестве адсорбированной воды в разных образцах.

При изучении ИК-спектров оксидных композиций в контексте газовой чувствительности интерес представляет оценка величины поглощения в области $900\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, к которой относятся симметричные и асимметричные колебания $\text{O}-\text{H}$ координационно связанной воды, колебания $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды, а также колебания связей $\text{In}-\text{OH}_2$ и ряда других. Как следует из рис. 4, поглощение в данной области для образцов с различным содержанием графена выражено примерно в одинаковой степени. Однако то, что поглощение выражено для всех образцов достаточно заметно, свидетельствует о достаточно большом количестве поверхностных OH -групп (кислотных центров по Бренстеду). Считается, что их наличие способствует адсорбции и окислению газов восстановительной природы [48].

Удельная поверхность порошков приблизительно одинакова независимо от содержания добавки (1.0–6.0 мас. %) и составляет $\sim 79\text{--}81\text{ м}^2/\text{г}$. В целом измеренные значения удельной поверхности в несколько раз выше, чем для порошков других оксидных композиций, также полученных золь-гель методом (например, $10\text{--}47\text{ м}^2/\text{г}$ для порошков композиции $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ [49] или $3\text{--}11\text{ м}^2/\text{г}$ для порошков композиции $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$ [50]). Такое значительное увеличение удельной поверхности связано, вероятно, с исключительно высокой

удельной поверхностью графена по сравнению с удельной поверхностью оксидов металлов.

Тот факт, что значения удельной поверхности исследованных порошков композиции $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Gr}$ близки между собой, а величины сенсорных откликов, особенно для окислительных газов, существенно отличаются друг от друга, свидетельствует о том, что величина удельной поверхности не является определяющим фактором при объяснении обнаруженных различий в газовой чувствительности.

На рис. 5 представлены кривые, отражающие величину отклика одноэлектродных сенсоров к ряду газоздушных смесей в зависимости от содержания добавки графена (рабочий ток нагрева 130 мА , или $\sim 400^\circ\text{C}$). Из рис. 5 следует, что добавка графена в количестве 1.0–3.0 мас. % незначительно увеличивает сенсорный отклик к газоздушной смеси, содержащей 2110 ppm метана (газ восстановительной природы). Более заметно выглядит увеличение чувствительности к NO_2 и SO_2 (газы окислительной природы), а также к парам ацетона. При этом максимальный отклик для SO_2 и паров ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) наблюдается для сенсора, содержащего 2.0 мас. % графена, а для NO_2 – 4.0 мас. % графена. Дальнейшее увеличение содержания графена приводит к снижению сенсорного отклика.

Согласно рис. 5, при детектировании газоздушной смеси, содержащей 46 ppm NO_2 в воздухе, наблюдается увеличение сенсорного отклика при содержании графена 2.0, 3.0, 4.0 мас. %. При содержании графена 6.0 мас. % в области малых токов нагрева отклик близок к отклику сенсора без добавки, а в области высоких токов нагрева – выше, чем сенсор на основе In_2O_3 . Время срабатывания и восстановления сенсоров (τ_{90}) при наличии добавки графена не изменяется и составляет $\sim 15\text{--}20$ и $15\text{--}30\text{ с}$ соответственно. В случае детектирования метана время срабатывания и восстановления снижается вдвое (табл. 2).

Из рис. 6 видно, что в области токов нагрева $121\text{--}141\text{ мА}$ ($\sim 370\text{--}470^\circ\text{C}$) сенсоры с содержанием графена 2.0 мас. % демонстрируют высокий сенсорный отклик к различным концентрациям диоксида азота, позволяя обнаруживать диоксид азота в суб-ppm-диапазоне (это следует из экстраполяции прямой на рис. 6в). При этом по сравнению с сенсором из In_2O_3 без добавки отклик к 46 ppm NO_2 значительно выше (~ 250 вместо $\sim 50\text{ мВ}$) для сенсора, содержащего 2.0 мас. % добавки графена (рис. 5).

Потребляемая мощность всех исследованных сенсоров не превышает 200 мВт (при токе нагрева 130 мА), что соответствует современным требованиям. При этом с увеличением содержания добавки графена потребляемая мощность снижает-

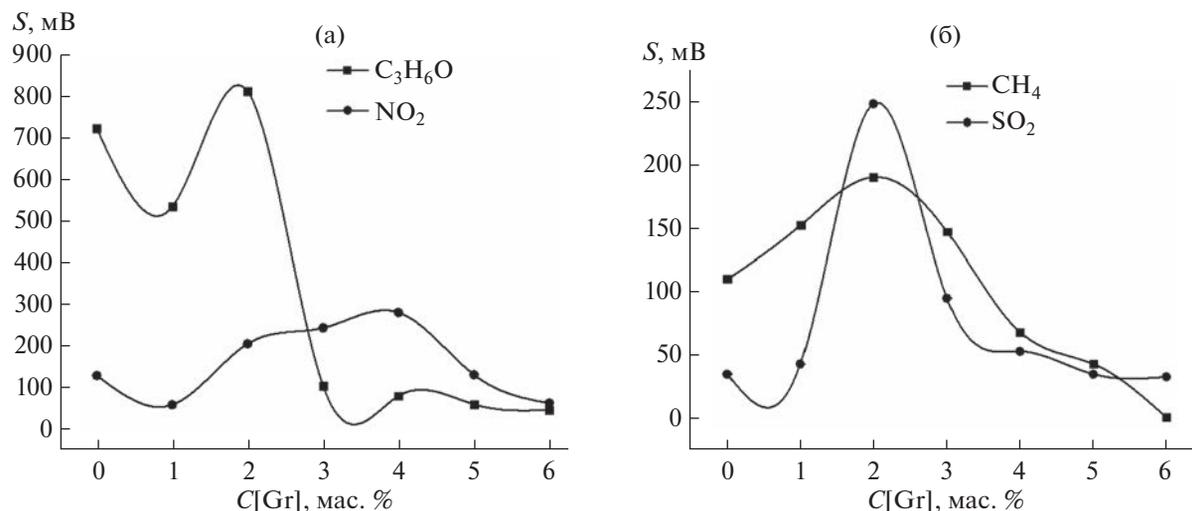


Рис. 5. Отклик одноэлектродных сенсоров к газовой смеси в зависимости от содержания добавки графена: а – NO_2 (46 ppm), пары ацетона (7000 ppm); б – CH_4 (2100 ppm), SO_2 (100 ppm).

ся (195 мВ для In_2O_3 и 117 мВ для композита, содержащего 6 мас. % графена).

Таким образом, введение добавки графена в состав оксида индия способствует улучшению основных эксплуатационных свойств одноэлектродных полупроводниковых сенсоров.

Ведение в гель гидроксида индия добавки графена позволяет контролировать размер и морфологию частиц оксида индия. Добавка графена увеличивает электропроводность оксида индия, что способствует быстрому переносу электронов от поверхности оксида, где протекает реакция с молекулами газа, к электроду.

Можно сделать вывод, что сенсорный отклик композиции с увеличением содержания добавки первоначально возрастает, причем в большей степени к окислительным газам. Возможно, эффект связывания графена с оксидом повышает восстановительные свойства смеси: ионы кислорода связываются с матрицей графена, и связь $In-O$ становится более ионной. При высоких концентрациях графена In^{n+} -центры могут облегчать перенос электрона с графена на молекулу газ-окислителя через мостиковый кислород, что приводит к понижению сопротивления при действии газ-окислителя.

В настоящее время нет общепринятого описания механизма газовой чувствительности композиций полупроводникового оксида и графена. В качестве одной из возможных причин повышения отклика и снижения рабочей температуры материала по сравнению с индивидуальным оксидом предлагается рассмотреть синергетический эффект вследствие образования $p-n$ -переходов на границах зерен In_2O_3 и графена между проводящей поверхностью n -типа In_2O_3 и приповерхностными

слоями и проводящим графеном p -типа. В этом случае перенос электронов от оксида к графену приводит к образованию пространственно разделенных положительно и отрицательно заряженных областей (образование $p-n$ -перехода), что способствует перераспределению концентрации электронов в отдельных фазах [36, 51]. Далее стабильность различных адсорбированных ионов кислорода (O^- , O^{2-} и O_2^-) с разной реакционной способностью зависит от природы полупроводникового оксида и рабочей температуры. Добавление дефектного графена может увеличить скорость образования адсорбированных ионов кислорода на поверхности полупроводника, способствуя повышению газовой чувствительности. Кроме того, листы графена с большой площадью поверхности создают иерархическую наноструктуру, тем самым облегчая диффузию молекул газа [36, 52]. В наибольшей степени увеличение откликов связано с формированием межфазной границы In_2O_3 с

Таблица 2. Время срабатывания и время восстановления показаний сенсоров при детектировании метана в воздухе

Параметр	In_2O_3		$In_2O_3 + 3 \text{ мас. \% Gr}$	
	ток нагрева, мА			
	131	151	131	151
$U_{\text{возд.}}$, мВ	1604	1734	1545	1604
$U_{\text{газ}}$, мВ	1398	1576	1397	1398
ΔU , мВ	206	158	148	206
$\tau_{\text{ср}}$, с	4	4	1	1
$\tau_{90\text{восст.}}$, с	6	6	2	2

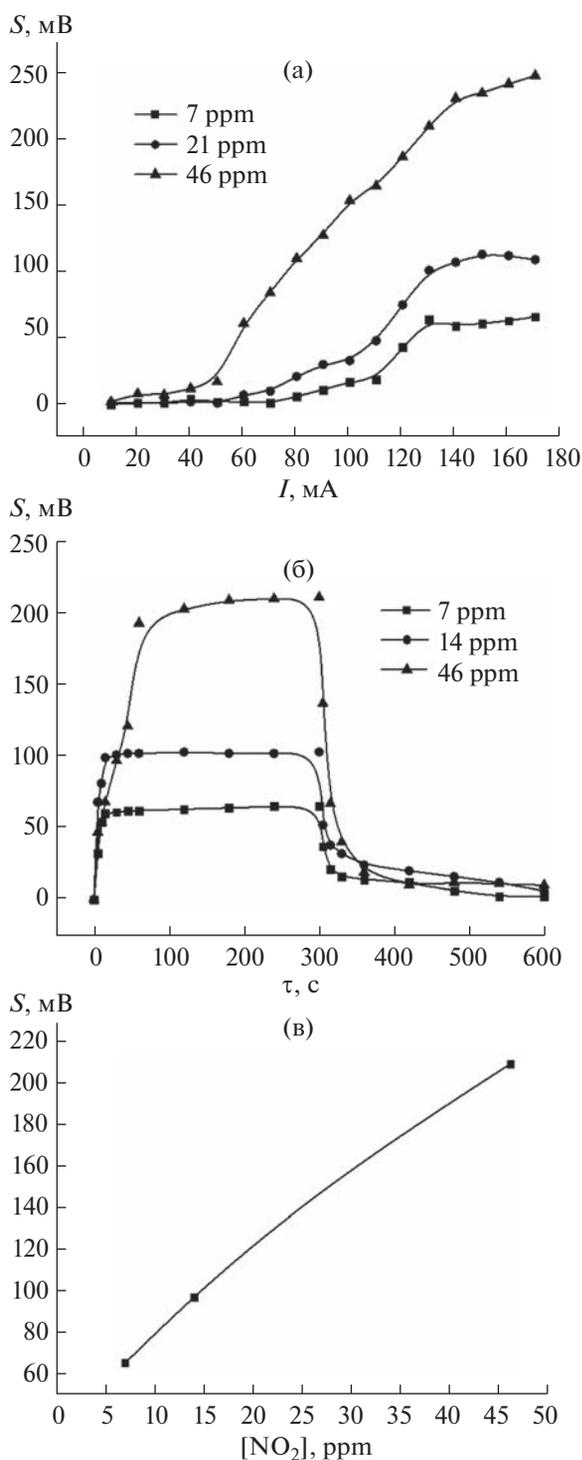


Рис. 6. Отклик одноэлектродного сенсора на основе $\text{In}_2\text{O}_3 + 2.0$ мас. % графена к различным концентрациям диоксида азота в зависимости от тока нагрева (а) и времени подачи газовой смеси (б), концентрации NO_2 в газовой смеси при токе нагрева 131 мА.

n -типом проводимости и графена с p -типом, увеличивая сигнал оксида по n -типу. По мере увеличения содержания в композиции фазы графена

она начинает вносить собственный вклад в электропроводность и сенсорный отклик, так что результирующий сигнал начинает снижаться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом получены композиты оксида индия с графеном с содержанием модифицирующей добавки 0–6.0 мас. %. Исследованы фазовый состав, микроструктура и газочувствительные свойства полученных материалов.

Полученные композиты представляют собой нанокристаллический In_2O_3 с размерами кристаллитов оксида индия 8–11 нм, при этом графен преимущественно адсорбируется на поверхности зерен оксида.

Применение композиций в качестве материала чувствительного элемента одноэлектродных газовых сенсоров показало возрастание откликов к газам как восстановительной (CH_4 , ацетон), так и окислительной (NO_2) природы. При этом повышение сенсорного отклика к газам окислительной природы проявляется в заметно большей степени.

Предлагаемый подход к синтезу также можно использовать для получения широкого спектра наноматериалов и композиций с контролируемым фазовым составом и микроструктурой, а также при модификации других оксидов и оксидных композиций, применяемых в производстве одноэлектродных сенсоров, например SnO_2 и $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовом содействии Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (договор X21MC-012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian W., Liu X., Yu W. // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 1118. <https://doi.org/10.3390/app8071118>
2. Pearce R., Iakimov T. // Sens. Actuators, B: Chem. 2011. V. 155. P. 451. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.046>
3. Sun D., Luo Y., Debliquy M. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 2832. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.264>
4. Мокрушин А.С., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1336. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21090063>

5. Wu J., Feng S. // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 7462.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201603598>
6. Schedin F., Novoselov K.S., Morozov S.V. et al. // *Nat. Mater.* 2006. V. 6. P. 652.
<https://doi.org/10.1038/nmat1967>
7. Chen C.W., Hung S.C. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 243502.
<https://doi.org/10.1063/1.3668105>
8. Yu K., Wang P., Lu G. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. P. 537.
<https://doi.org/10.1021/jz200087w>
9. Dutta D., Hazra A., Hazra S.K. et al. // *Meas. Sci. Technol.* 2015. V. 26. P. 115104.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/26/11/115104>
10. Yun J., Lim Y., Jang G.-N. et al. // *Nano Energy.* 2015. V. 19. P. 401.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.023>
11. Yavari F., Castillo E. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 203120.
<https://doi.org/10.1063/1.4720074>
12. Hwang S., Lim J., Park H.-G. et al. // *Curr. Appl. Phys.* 2012. V. 12. P. 1017.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.12.021>
13. Zhang Y.H., Chen Y.B. // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. № 18. P. 185504.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/18/185504>
14. Dai J., Yuan J. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 232105.
<https://doi.org/10.1063/1.3272008>
15. Salehikhajin A., Esreada D., Lin K.P. et al. // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. P. 53.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102663>
16. Zhang X., Yu L., Gui Y. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 367. P. 259.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.168>
17. Zhang H., Fan L., Dong H. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 8652.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11872>
18. Ricciardella F., Vollebregt S. // *Nanoscale.* 2017. V. 9. P. 6085.
<https://doi.org/10.1039/C7NR01120B>
19. Lu Y., Dan Y. // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 1472.
<https://doi.org/10.1021/nl8033637>
20. Zhang L., Li C. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 8438.
<https://doi.org/10.1039/C2JM16552J>
21. Huang X., Hu N., Gao R. et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 22488.
<https://doi.org/10.1039/C2JM34340A>
22. Zou Y., Wang Q., Xiang C. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 5396.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.023>
23. Simon I., Haiduk Yu., Mühlaupt R. et al. // *Nano Materials Sci.* 2021. V. 3. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.004>
24. Zhang Z., Zou R. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 17360.
<https://doi.org/10.1039/C1JM12987B>
25. Yi J., Lee J.M. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2011. V. 155. P. 264.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.033>
26. Liu S., Yu B., Zhang H. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2014. V. 202. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.086>
27. Wang C., Zhu J., Liang Sh. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 18635.
<https://doi.org/10.1039/C4TA03931A>
28. Singkammo S., Wisitsoraat A., Sriprachuabwong Ch. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 3077.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b00161>
29. Han M., Liu W., Qu Y. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 16973.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7619-6>
30. Karaduman I., Er E., Çelikkan H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 722. P. 569.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.152>
31. Kim H.W., Kwon J.Y., Mirzaei A. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2017. V. 249. P. 590.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.149>
32. Wang T., Sun Z., Huang D. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2017. V. 252. P. 284.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.162>
33. Zhou Y., Lin X., Wang Y. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2017. V. 240. P. 870.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.064>
34. Bhati V.S., Ranwa S., Rajamani S. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 11116.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b17877>
35. Ye Z., Tai H., Guo R. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 419. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.251>
36. Haiduk Yu., Khort A., Lapitskaya V. et al. // *Nano-Structures Nano-Objects.* 2022. V. 29. № 2. P. 100824.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100824>
37. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // *Журн. общ. химии.* 2020. Т. 90. № 10. С. 1601.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20100157>
38. Korotcenkov G. // *Sens. Actuators, B.* 2007. V. 121. P. 664.
<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2006.04.092>
39. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906.
<https://doi.org/10.1002/adma.201090156>
40. Новиков В.П., Кирик С.А. // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. С. 44. <https://journals.ioffe.ru/articles/view-PDF/12591>
41. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Мишекин А.А. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2008. Т. 74. № 1. С. 21.
42. Wall M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Lazer Thickness. Thermo Fisher Scientific, 2011. https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN52252_E%201111%20LayerThickness_H_1.pdf

43. Gurlo A., Ivanovskaya M., Barsan N. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 1997. V. 44. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00199-8)
44. Marezio M. // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. P. 72.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X66001749>
45. Ivanovskaya M.I., Ovodok E.A., Kotsikau D.A. // Glass Phys. Chem. 2011. V. 37. № 5. P. 560
<https://doi.org/10.1134/S1087659611050051>
46. Поротников Н.В. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 653.
47. Sobotta H., Neumann H., Kiin G., Riede V. // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. P. 61.
<https://doi.org/10.1002/crat.2170250112>
48. Liu Y., Ma X., Wang Sh., Gong J. // Appl. Catal. B. 2007. V. 77. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.011>
49. Haiduk Yu.S., Khort A.A., Lapchuk N.M. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 273. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.023>
50. Гайдук Ю.С., Савицкий А.А., Хорт А.А. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 594.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19060072>
51. Choi S.J., Jang B.-H., Lee S.-J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 2588.
<https://doi.org/10.1021/am405088q>
52. Dey A. // Mater. Sci. Eng., B. 2018. V. 229. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>