

УДК 543.27

СТРУКТУРА, ПРОВОДИМОСТЬ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2025 г. М. И. Иким^{1*}, А. Р. Ерофеева¹, Е. Ю. Спиридонова¹,
В. Ф. Громов¹, Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023

После доработки 15.11.2023

Принята в печать 20.11.2023

Исследовано влияние метода синтеза композитов $\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3$ на их структурные, проводящие и сенсорные характеристики при детектировании водорода. Использовались импрегнирование наночастиц оксида индия солью нитрата никеля и гидротермальный метод с водными растворами соответствующих солей. Показано, что в процессе импрегнирования формируется оксид никеля в виде аморфных наночастиц на поверхности оксида индия, а при гидротермальной обработке ионы никеля внедряются в структуры In_2O_3 . В импрегнированных композитах размер частиц оксида индия не зависит от состава и составляет 60 нм, в то время как в гидротермальных композитах он уменьшается от 35 до 30 нм при увеличении содержания никеля. С увеличением содержания никеля от 0 до 3 вес. % для обоих методов синтеза проводимость падает, а сопротивление для гидротермальных образцов на порядок выше, чем в импрегнированных. Практически в два раза выше оказался и сенсорный отклик.

Ключевые слова: композит, гидротермальный метод, метод импрегнирования, оксид индия, проводимость, сенсорный отклик, водород.

DOI: 10.31857/S0207401X25010105

1. ВВЕДЕНИЕ

Постоянный рост объемов выбросов в атмосферу токсичных и взрывоопасных газов приводит к необходимости разработки сенсоров для их обнаружения. Полупроводниковые сенсоры вызывают интерес ввиду их коммерческой доступности, простоты изготовления, хорошей стабильности и перспектив модернизации. Широкое применение в системах детектирования газов получили металлоксиды *n*-типа In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 (см., например, работы [1–4]). В бинарных сенсорах использование In_2O_3 связано с высокой концентрацией электронов в зоне проводимости [5–8].

Оксид индия кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: кубической и ромбоэдрической, свойства которых влияют на проводящие и сенсорные характеристики. Проводимость ромбоэдрической фазы оксида индия в 8–12 раз и сенсорный отклик в 1.5–2 раза превышают аналогичные характеристики для его кубической

фазы [6]. Добавление каталитически активного оксида к оксиду индия приводит к повышению чувствительности при детектировании различных газообразных веществ [9]. Легирование In_2O_3 ионами разной валентности также способствует улучшению селективности и чувствительности при детектировании опасных газов [4].

Одним из наиболее перспективных полупроводников *p*-типа, используемых в качестве добавки для газовых сенсоров, является оксид никеля ввиду его химической и термической стабильности, а также высокой каталитической активности. Такая добавка способствует снижению рабочей температуры и уменьшению времени отклика/восстановления [10]. Легирование оксида индия при введении 5 мольн.% NiO способствует увеличению сенсорного отклика по сравнению с чистым In_2O_3 при детектировании 200 ppm CH_4 при относительно низкой рабочей температуре [11]. Введение 2 мольн.% Ni в In_2O_3 приводит

к росту отклика на 10 ppm NO₂ в 12 раз по сравнению с чистым In₂O₃, при рабочей температуре 200 °C [12]. Кроме того, датчик показал низкий предел обнаружения оксида азота – 5 ppb.

В данной работе исследовано влияние метода синтеза на структурные характеристики, проводимость и сенсорные свойства слоев на основе наноразмерных композитов NiO–In₂O₃ при детектировании водорода в широком интервале температур. Композиты получали методом импрегнирования наночастиц порошка оксида индия солью нитрата никеля с последующей трансформацией последней в оксид и гидротермальным методом с использованием нитратов водных растворов никеля и индия.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты NiO–In₂O₃, содержащие от 0 до 3 мас.% оксида никеля, были синтезированы двумя методами: гидротермальным [13] и импрегнированием [14]. Для получения импрегнированных композитов использовался коммерческий порошок In₂O₃ марки AnalaR чистотой 99.5% производства компании BDH/Merck Ltd. (UK), а также нитрат никеля Ni(NO₃)₂·6H₂O марки “ХЧ” (ГОСТ 5106–77). Порошок оксида индия помещали в водный раствор нитрата никеля и выдерживали при комнатной температуре в течение 24–48 ч. Дальнейшее удаление воды проводили при температуре около 70–80 °C, затем нагревали образцы в течение нескольких часов до 500 °C для получения импрегнированных композитов.

Для гидротермального синтеза в качестве прекурсоров использовали нитрат индия In(NO₃)₃·4H₂O чистотой >99.5% и нитрат никеля Ni(NO₃)₂·6H₂O чистотой >99%. Для получения оксида индия 2 ммоль нитрата индия и 18 ммоль мочевины растворяли в 80 мл дистиллированной воды. Для формирования композитов в вышеописанный состав добавляли необходимые количества нитрата никеля. Синтезированные растворы выдерживали в ультразвуковой бане в течение 1 ч при температуре 30 °C. Далее их помещали в автоклав с тефлоновым покрытием объемом 100 мл для проведения гидротермальной обработки в течение 3 часов при температуре 160 °C. Полученные гидроксиды отделяли с помощью центрифugирования на протяжении 5 мин со скоростью 4500 об/мин, а затем промывали

дистиллированной водой и отжигали на воздухе при 500 °C.

Фазовый состав, структура и морфология полученных композитов были изучены методами рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре Smartlab SE производства компании Rigaku (Japan) с использованием Cu(K_α)-излучения с длиной волны 1.5406 Å и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Tecnai Osiris компании FEI (USA), снабженном системой энергодисперсионного анализа.

Для определения проводимости и сенсорных свойств синтезированные композиты смешивали с дистиллированной водой. Полученную пасту наносили на специальный чип, оснащенный нагревателем и контактами. Далее постепенно повышали температуру до 550 °C до достижения постоянного сопротивления полученной пленки.

Сенсорный отклик на H₂ исследовали с помощью разработанной установки в диапазоне температур 300–550 °C. Чип с нанесенным чувствительным слоем помещали в специальную камеру объемом около 1 см³, в которую подавался очищенный воздух или газовая смесь, содержащая 0.9% H₂. Скорость прокачки газов через камеру составляла 200 мл/мин, точность поддержания температуры находилась в пределах 1 °C. Отклик определяли как $S = R_0/R_g$, где R_0 – начальное сопротивление датчика (до подачи анализируемой смеси), а R_g – минимальное значение сопротивления датчика после введения анализируемого газа. Изменение сопротивления датчика фиксировали с помощью цифрового мультиметра производства компании Keysight Technologies, Inc. (USA), сигнал с которого передавался на компьютер.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгенофазового анализа показали, что независимо от методики синтеза, при добавлении NiO в различных концентрациях в композит регистрируются только пики, соответствующие кубической фазе оксида индия с преобладающей ориентацией (222). Отсутствие никеля или его соединений может быть связано с растворением ионов никеля в решетке In₂O₃, формированием рентгеноаморфной фазы или же малым количеством NiO.

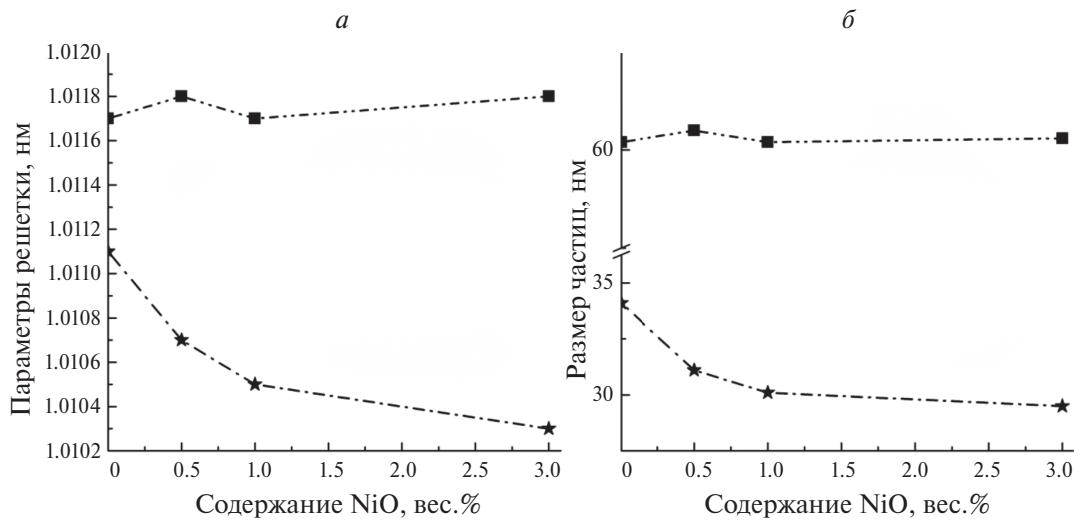


Рис. 1. Зависимость параметра решетки (*а*) и размера частиц (*б*) In_2O_3 от содержания NiO в композитах, полученных методом импрегнирования (квадраты) и гидротермальным методом (звездочки).

С увеличением содержания никеля в композитах, синтезированных гидротермальным методом, происходит смещение дифракционного угла в сторону больших значений, в то время как в импрегнированных композитах сдвиг пиков не значителен. Ионный радиус Ni^{2+} составляет 0.75 Å, что меньше этой величины для In^{3+} – 0.81 Å. Следовательно, внедрение ионов никеля в кристаллическую решетку In_2O_3 приводит к сдвигу дифракционных пиков оксида индия в сторону больших углов.

По мере введения NiO в композиты, полученные гидротермальным методом, параметр решетки уменьшается, что связано с различием ионных радиусов, а в импрегнированных образцах параметр решетки практически не зависит от содержания оксида никеля в композите (рис. 1*a*). То есть можно предположить, что для гидротермальных образцов никель внедряется в структуру оксида индия, а в импрегнированных образцах на поверхности In_2O_3 формируется рентгеноаморфный оксид никеля.

Размеры частиц были рассчитаны из данных рентгенофазового анализа с использованием уравнения Дебая–Шеррера по ширине пика на его полувысоте и составили около 60 нм в случае импрегнированных образцов и 35–30 нм для композитов, полученных гидротермальным методом (рис. 1*б*). Увеличение концентрации оксида никеля в гидротермальных композитах сопровождается уменьшением размера частиц от 35 до 30 нм, что связано с возникновением деформаций

из-за замещения индия в кристаллической решетке. Введение ионов никеля в структуру In_2O_3 препятствует росту кристаллов. В случае импрегнированных образцов, в отличие от гидротермальных, добавление оксида никеля не оказывает существенного влияния на размер частиц (рис. 1*б*).

Согласно данным ПЭМ у импрегнированных композитов $\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3$ на пористой поверхности оксида индия (размер частиц – до 100 нм) после пропитки нитратом никеля и дальнейшей термообработки формируются сферические частицы размером до 20 нм. В случае гидротермальных образцов частицы имеют кубическую форму с размером ~30 нм, что согласуется с данными РФА. Результаты энергодисперсионного анализа показали, что в гидротермальных композитах ионы никеля равномерно распределены в частицах оксида индия. В то время как у импрегнированных композитов на поверхности оксида индия наблюдаются частицы, содержащие только ионы никеля. При этом некоторое количество никеля распределено в поверхностном слое частиц оксида индия. Данные ПЭМ, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализов хорошо согласуются между собой.

Для композитов $\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3$, полученных методом импрегнирования и гидротермальным методом, были проведены исследования проводимости и сенсорных свойств в интервале температур 300–550 °C. Независимо от метода синтеза наблюдается увеличение проводимости с ростом

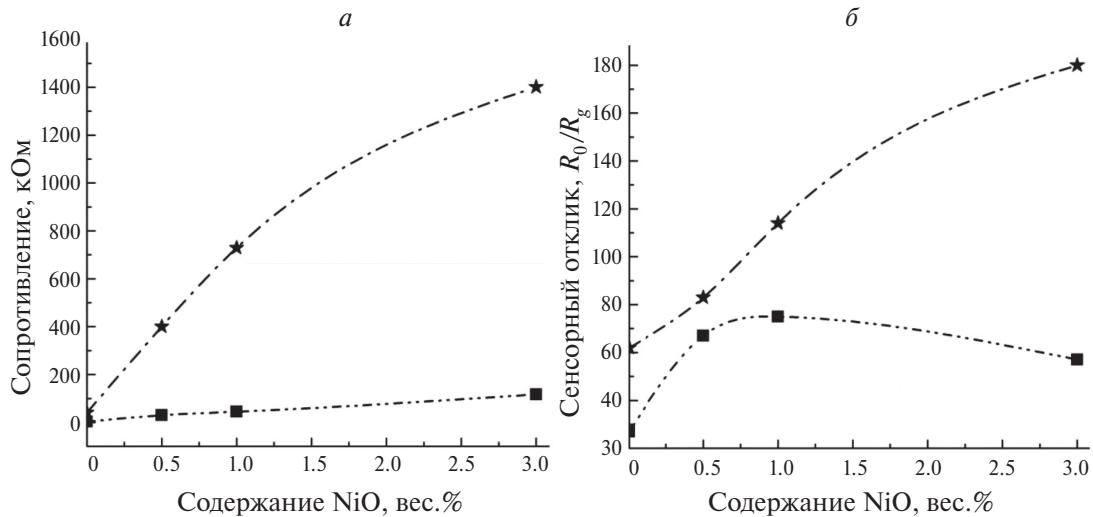


Рис. 2. Концентрационная зависимость сопротивления (а) и сенсорного отклика при детектировании 0.9% H₂ (б) композитов, полученных разными методами. Обозначения те же, что и на рис. 1.

температуры, что характерно для полупроводников *n*-типа. Зависимость сопротивления от содержания никеля для импрегнированных и гидротермальных композитов показана на рис. 2а. Видно, что с увеличением содержания никеля сопротивление растет для обоих методов синтеза.

Поскольку работа выхода электронов из NiO (5.5 эВ) больше, чем из In₂O₃ (4.3 эВ), перенос электронов происходит от наночастиц In₂O₃ к наночастицам NiO, что приводит к увеличению сопротивления композитов из-за уменьшения концентрации электронов в хорошо проводящих частицах оксида индия. В процессе гидротермального синтеза ионы никеля (Ni²⁺) внедряются в решетку In₂O₃, замещая ионы In³⁺. Одновременно с этим образуются положительно заряженные кислородные вакансии V_O⁺, что обеспечивает при замещении баланс положительных и отрицательных зарядов. Аналогичный процесс наблюдался при формировании гидротермальных композитов ZnO–In₂O₃, содержащих до 20 вес.% оксида цинка [15].

Отметим, что сопротивление гидротермальных образцов на порядок выше, чем импрегнированных композитов. Это может быть связано с тем, что число ионов In³⁺, замещенных ионами Ni²⁺ при гидротермальном синтезе композитов больше, чем при импрегнировании, когда формирование композита сосредоточено в основном в поверхностных слоях нанокристаллов.

В композитах NiO–In₂O₃ независимо от способа их синтеза температурная зависимость сенсорного отклика имеет типичный для полупровод-

никовых сенсоров вид кривой с максимумом S_{max} при определенной температуре T_{max} . Увеличение содержания оксида никеля приводит к снижению рабочей температуры в гидротермальных образцах на 60 °C, а в импрегнированных – на 20 °C. Такое снижение может быть связано с высокой катализической активностью NiO. Так, например, рабочая температура композитов, полученных сольвотермическим методом, была снижена на 60 °C при детектировании метана [16]. Сенсорный отклик гидротермальных композитов при детектировании водорода для всех составов практически в 2 раза превышает отклик образцов, полученных методом импрегнирования (рис. 2б). Причиной этого может быть малый размер наночастиц оксида индия, так как прочность связи в их решетке ослаблена, что приводит к значительному снижению энергии образования вакансий. Увеличение концентрации кислородных вакансий, являющихся центрами хемосорбции кислорода и анализируемого газа, способствует увеличению сенсорной активности гидротермальных композитов.

Способ синтеза композитов NiO–In₂O₃ существенным образом влияет на характер изменения их сенсорного отклика в зависимости от концентрации оксида никеля (рис. 2б). Для импрегнированных образцов наблюдается максимум при введении 1 мас.% NiO. Дальнейшее введение оксида никеля в композит приводит к некоторому падению сенсорного отклика в отличие от гидротермальных композитов, где введение 3 мас.% NiO вызывает резкое повышение сенсорной чувствительности. Это связано с взаимодействием

между компонентами: в гидротермальных композитах ионы никеля внедряются в решетку оксида индия, а в композитах, синтезированных методом импрегнирования, наночастицы оксида никеля формируются на поверхности наночастиц In_2O_3 [17].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования свойств композитов $\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3$ показывают, что метод их синтеза оказывает значительное влияние на структурные характеристики, проводимость и чувствительность при детектировании водорода. В случае синтеза образцов методом импрегнирования на поверхности крупных частиц оксида индия размером ~ 60 нм образуется рентгеноаморфный NiO . Образование наночастиц оксида никеля не приводит к изменению структурных характеристик и размера частиц оксида индия. Напротив, в гидротермальных образцах ионы никеля равномерно распределены по объему наночастиц In_2O_3 , размер которых уменьшается от 35 до 30 нм при увеличении концентрации никеля.

Проводимость образцов независимо от способа синтеза монотонно понижается с увеличением концентрации оксида никеля в композите. Это изменение в случае импрегнированных образцов связано с переносом электронов между наночастицами, образующими композит, а в гидротермальных образцах – с модификацией электронной структуры In_2O_3 . При этом значения сопротивления и сенсорного отклика на водород гидротермальных композитов при всех концентрациях никеля выше, чем импрегнированных.

Детальное исследование свойств композитов $\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3$, выполненное в данной работе, указывает на существенную роль взаимодействия между металлоксидными компонентами, что позволит в дальнейшем рассмотреть механизмы такого взаимодействия в сенсорном процессе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00037; <https://rscf.ru/project/22-19-00037/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Q., Zeng W., Li Y.* // *Sens. Actuators, B.* 2022. V. 359. P. 131579.
2. *Zhang C., Xu K., Liu K., Xu J., Zheng Z.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 472. P. 214758.
3. *Krishna K.G., Parne S., Pothukanuri N. et al.* // *Sens. Actuators, A.* 2022. V. 341. P. 113578.
4. *Trakhtenberg L.I., Ikim M.I., Illegbusi O.J., Gromov V.F., Gerasimov G.N.* // *Chemosens.* 2023. V. 11 № 6. P. 320.
5. *Yan S., Song W., Wu D., Jin S., Dong S., Hao H., Gao W.* // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. P. 162887.
6. *Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 71.
7. *Jimenez L.C., Mendez H.A., Paez B.A., Ramirez M.E., Rodriguez H.* // *Braz. J. Phys.* 2006. V. 36. P. 1017.
8. *Prathap P., Gowri D.G., Subbaiah Y.P.V., Ramakrishna R.K.T., Ganesan V.* // *Current Appl. Phys.* 2008. V. 8. P. 120.
9. *Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
10. *Fan X., Xu Y., He, W.* // *RSC Advances.* 2021. V. 11. № 19. P. 11215.
11. *Zhang Y., Cao J., Wang Y.* // *Vacuum.* 2022. V. 202. P. 111149.
12. *Jin Z., Wang C., Wu L. et al.* // *Sens. Actuators, B.* 2023. V. 377. P. 133058.
13. *Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 79.
14. *Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
15. *Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 1. С. 102
16. *Wang Y., Yao M., Guan R., Zhang Z., Cao J.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 854. P. 157169.
17. *Ikim M.I., Gromov V.F., Gerasimov G.N. et al.* // *Micromachines.* 2023. V. 14(9). P. 1685.

STRUCTURE, CONDUCTIVITY AND SENSOR PROPERTIES OF NiO–In₂O₃ COMPOSITES SYNTHESIS BY DIFFERENT METHODS

**M. I. Ikim^{1*}, A. R. Erofeeva¹, E. Yu. Spiridonova¹, V. F. Gromov¹,
G. N. Gerasimov¹, L. I. Trakhtenberg^{1,2}**

¹*Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

**E-mail: ikimmary1104@gmail.com*

The effect of the synthesis method of NiO–In₂O₃ composites on their structural, conductive and sensory characteristics when detecting hydrogen was studied. Impregnation of indium oxide nanoparticles with a nickel nitrate salt and a hydrothermal method with aqueous solutions of the corresponding salts were used. It has been shown that during the impregnation process, nickel oxide is formed in the form of amorphous nanoparticles on the surface of indium oxide, and during hydrothermal treatment, nickel ions are introduced into In₂O₃ structures. In impregnated composites, the particle size of indium oxide does not depend on the composition and is 60 nm, while in hydrothermal composites it decreases from 35 to 30 nm with increasing nickel content. With an increase in nickel content from 0 to 3 wt.% for both synthesis methods, the conductivity decreases, and the resistance for hydrothermal samples is an order of magnitude higher than for impregnated ones. The sensory response was almost twice as high.

Keywords: composite, hydrothermal method, impregnation method, indium oxide, conductivity, sensory response, hydrogen.

REFERENCES

1. Q. Li, W. Zeng, Y. Li. *Sens. Actuators B.* **359**, 131579 (2022).
2. C. Zhang, K. Xu, K. Liu, J. Xu, Z. Zheng, *Coord. Chem. Rev.* **472**, 214758 (2022).
3. K.G. Krishna, S. Parne, N. Pothukanuri, V. Kathirvelu, S. Gandi, D. Joshi. *Sens. Actuators A.* **341**, 113578 (2022).
4. L.I. Trakhtenberg, M.I. Ikim, O.J. Illegbusi, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov. *Chemosens.* **11**, 320 (2023).
5. S. Yan, W. Song, D. Wu, S. Jin, S. Dong, H. Hao, W. Gao, *J. Alloys Compd.* **896**, 162887 (2022).
6. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 774 (2023).
7. L.C. Jimenez, H.A. Mendez, B.A. Paez, M.E. Ramirez, H. Rodriguez. *Braz. J. Phys.* **36**, 1017 (2006).
8. P. Prathap, D.G. Gowri, Y.P.V. Subbaiah, R.K.T. Ramakrishna, V. Ganesan // *Current Appl. Phys.* **8**, 120 (2008).
9. G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, M.I. Ikim, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 1072 (2021).
10. X. Fan, Y. Xu, W. He. *RSC advances.* **11**, 11215 (2021).
11. Y. Zhang, J. Cao, Y. Wang. *Vacuum.* **202**, 111149 (2022).
12. Z. Jin, C. Wang, L. Wu, H. Song, X. Yao, J. Liu, F. Wang. *Sens. Actuators B.* **377**, 133058 (2023).
13. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1180 (2022).
14. V.F. Gromov, M.I. Ikim, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 1084 (2021).
15. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **18**, 283 (2024).
16. Y. Wang, M. Yao, R. Guan, Z. Zhang, J. Cao. *J. Alloys Compd.* **854**, 157169 (2021).
17. M.I. Ikim, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, E.Y. Spiridonova, A.R. Erofeeva, K.S. Kurmangaleev, L.I. Trakhtenberg. *Micromachines.* **14**, 1685 (2023).