# 07 Нанесение пленок углеродных нановолокон для газовых сенсоров NO<sub>2</sub>

© В. Головахин,<sup>1</sup> А.А. Шишин,<sup>1</sup> А.Д. Лозбень,<sup>1</sup> А.Р. Смагулова,<sup>1</sup> Т.С. Гудыма,<sup>1</sup> Е.А. Максимовский,<sup>2</sup> П.Б. Курмашов,<sup>1</sup> А.Г. Баннов<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия
 <sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, 630090 Новосибирск, Россия e-mail: golovaxin-valera@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2024 г. В окончательной редакции 3 октября 2024 г. Принято к публикации 3 октября 2024 г.

Рассмотрен подбор оптимальных параметров нанесения и исследования пленок углеродных нановолокон для газовых сенсоров NO<sub>2</sub>. Изучено влияние времени ультразвукового диспергирования суспензии, массы углеродных нановолокон, объема растворителя для проведения нанесения суспензии нановолокно-этанол на подложку сенсора методом drop casting. Получены регрессионные уравнения, определяющие область рациональных параметров, в которых необходимо проводить нанесения покрытия для получения более высокой относительной чувствительности сенсора.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, газовые сенсоры, матрица планирования эксперимента, пленки углеродных материалов.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59859.300-24

# Введение

Развитие мировой промышленности и рост числа автомобилей приводят к увеличению выброса вредных газов в атмосферу [1,2]. Воздействие таких газов даже при малых концентрациях негативно влияет на организм человека. В связи с этим растет необходимость в создании эффективных методов быстрого и селективного детектирования токсичных и пожароопасных газов [3,4]. Несмотря на наличие большого перечня физико-химических методов для определения веществ в газовой фазе, разработка устройств для мониторинга состояния окружающей среды и воздуха промышленных зон является актуальной задачей. К числу одного из таких направлений относится создание газовых сенсоров [5-12]. Газовая сенсорика — это одна из областей потенциального применения углеродных наноматериалов (УНМ) [9-11], наряду с применениями в качестве электродов суперконденсаторов [9,10], наполнителей для мембран [7,8] в композитах с металлами [13,14] и многих других. Если рассматривать сенсоры на их основе, то в научной литературе наиболее часто встречаются два основных типа: хеморезистивные сенсоры (chemiresistors) и сенсоры на эффекте полевой эмиссии (FET-sensors). Помимо этого, существуют еще емкостные сенсоры (chemicapacitive) [15], сенсоры на поверхностных акустических волнах (surface acoustic wave) [16], оптические (optic fiber) [17] и сенсоры на базе кварцевых микровесов (quartz crystal microbalance) [18], но вопросам применения углеродных наноматериалов для сенсоров пока уделяется недостаточно внимания. В последнее время все большее внимание уделяется именно хеморезистивным сенсорам, как более функциональным, дешевым и простым. В настоящее время хеморезистивные сенсоры выполняются на основе полупроводников и отличаются сравнительно невысоким откликом (относительной газовой чувствительности) по отношению к газам. Также их недостатком является условие эксплуатации при температурах материала выше 200°С-250°С [19], что является весьма неэффективным, особенно в направлении интеграции в мобильные/портативные устройства и анализаторы, которые требуют низкого потребления энергии (в том числе для задач анализа выдыхаемого воздуха [20]). Более того, существуют некоторые проблемы, связанные с необходимостью такой высокой температуры, которые повышают взрыво- и пожароопасность подобных устройств. Новым подходом является создание сенсоров на базе УНМ (углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен, восстановленный оксид графена и др.). Если рассматривать диапазон работы сенсоров (температура активного слоя материала) на базе УНМ, то полагают, что они стабильны в диапазоне 25°C-250°C [21], но наиболее часто подобные материалы используются как room temperature sensors (сенсоры, работающие при комнатной температуре) [22,23]. Считается, что газовые сенсоры на базе большинства УНМ обладают значительно более высоким быстродействием по сравнению с полупроводниковыми [24] и пределом обнаружения, который в некоторых случаях может достигать уровней десятков и сотен ppb [25].

К основным газам, на которые могут быть ориентированы вышеуказанные устройства, относятся NH<sub>3</sub> [26–33], NO<sub>2</sub> [34,35], CH<sub>4</sub> [36,37], H<sub>2</sub> [38], H<sub>2</sub>S [39–42], CO<sub>2</sub> [43] и другие. Наиболее перспективной областью является создание газовых датчиков обнаружения ряда ключевых опасных соединений: аммиака, углеводородов, диоксида азота, летучих органических соединений. Именно поэтому контроль состояния окружающей среды с помощью таких датчиков позволяет идентифицировать утечки и локализовать опасные воздействия данного газа. Одним из таких газов является NO2. Повышение его концентрации в воздухе промышленных предприятий может приводить к летальным последствиям и появлению ряда заболеваний персонала. Кроме того, диоксид азота является коррозионно-активным газом, который может приводить к повреждениям элементов оборудования и снижению уровня промышленной безопасности. Задачи мониторинга концентрации диоксида азота в воздухе окружающей среды (городской среды) также немаловажны. Поэтому важной задачей является создания датчика, относительная чувствительность которого будет максимально высокой в сочетании со всеми другими характеристиками (низкое время срабатывания, низкий предел обнаружения, высокая селективность и т.п.).

Среди перспективных УНМ для газовых сенсоров NO<sub>2</sub> можно выделить углеродные нановолокна (УНВ), которые имеют широкий спектр применений благодаря их структуре и свойствам [44–49]. Использование УНВ в качестве активного материала в хеморезистивных газовых сенсорах является актуальной задачей в виду более высокого выхода при их производстве и низкой стоимости по сравнению с углеродными нанотрубками (УНТ), а также возможности получения материала в форме гранул [15–17].

УНВ в сенсорах могут быть нанесены на подложки в виде пленок методами spin coating (спиннапыление) [18-20], drop casting (капельное литье, капельное осаждение покрытий) [21-24], а также при их нанесении на диэлектрические подложки CVD (химическое осаждение из газовой фазы) и PECVD (плазмохимическое осаждение из газовой фазы) методами [50-54]. Большинство исследований в данном направлении сконцентрировано на использование новых активных материалов газовых сенсоров [24], в то время как оптимизации параметров нанесения углеродного материала на диэлектрическую подложку сенсоров уделено мало внимания. Для масштабированного производства сенсоров с пленками УНВ в качестве активного слоя необходим анализ параметров нанесения материала на подложку сенсоров и их газочувствительных свойств. Работы, посвященные исследованию вклада параметров нанесения УНТ и УНВ, практически отсутствуют [55].

В настоящей работе было проведено исследование процесса нанесение пленок методом drop casting. Для оценки области рациональных параметров проведения нанесения использовался регрессионный анализ. Были получены уравнения регрессии, которые указывают на область параметров, которые целесообразно использовать для нанесения. Показано, что не только вид углеродного материала можно менять при создании сенсора, но и саму методику его нанесения на диэлектрические подложки, поскольку это достаточно дешевый и быстрый способ оптимизации относительной чувствительности сенсоров по отношению к диоксиду азота.

# 1. Материалы и методы

## 1.1. Исходные образцы УНВ

Для приготовления активного слоя сенсора использовали образцы УНВ, полученные каталитическим разложением метана (расход газа 550 l/h, температура процесса — 550 °C) на катализаторе 90 % Ni/10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пилотном реакторе виброожиженного слоя. Более полно процесс получения рассмотрен в работе [56]. Особенностью процесса является получения УНВ в форме гранул, которые образуются при использовании виброожижения на катализаторе с высоким содержанием активного компонента, обеспечивающего повышение скорости роста углерода на наночастицах Ni. Эти факторы приводят к формированию не порошкового материала, а гранул, состоящих из плотно переплетенных УНВ.

## 1.2. Методика получения пленок на базе УНВ

Для создания газовых сенсоров образец УНВ не подвергали никакой специальной химической обработке, поэтому вклад материала в сенсорные свойства формируется именно его исходными физико-химическими свойствами и методикой его нанесения на подложки. Задачи поиска рациональных параметров нанесения УНВ на подложку из текстолита для сенсора диоксида азота были решены с использованием планирования эксперимента и регрессионного анализа [57]. В настоящей работе исследовалось влияние трех факторов на относительную чувствительность газовых датчиков в диапазоне концентраций анализируемого газа 10-50 ррт. Была составлена матрица планирования типа 2<sup>3</sup> и произведены эксперименты по плану полного факторного эксперимента [57,58]. Следует отметить, что каждый эксперимент по получению пленки воспроизводился три раза для получения статистически значимого значения. Все производимые расчеты, необходимые для поиска оптимальных условий, были выполнены согласно работе [58]. Поскольку перебор всех параметров нанесения приводит к большому числу опытов, планирование позволило снизить число экспериментов и получить регрессионные уравнения, связывающие относительную чувствительность сенсоров и параметры его нанесения.

В настоящей работе на относительную чувствительность ( $\Delta R/R_0$ , %) газовых датчиков по отношению к



**Рис. 1.** Фотографии подложки газового сенсора: *a* — отполированная подложка; *b* — трафарет, частично покрывающий медные контакты; *c* — пленка УНВ, полученная методом drop casting.

NO<sub>2</sub> оказывали влияние такие факторы, как (интервалы варьирования обозначены  $x_i^+, x_i^-$ ):

•  $x_1$  — время ультразвукового диспергирования суспензии ( $\tau$ , min),  $x_i^+ = 30$ ,  $x_i^- = 10$ ;

•  $x_2$  — macca YHB (*m*, g),  $x_i^+ = 0.08$ ,  $x_i^- = 0.04$ ;

$$x_3$$
 — объем растворителя (V, ml),  $x_i^+ = 20$ ,  $x_i^- = 10$ .

Матрицы планирования показаны в Приложении.

Методика нанесения УНВ на подложку сенсора была следующей. Для приготовления активного слоя сенсора NO<sub>2</sub> предварительно отбиралась навеска УНВ фракцией менее  $80 \,\mu$ m и постоянной массой, которая подвергалась ультразвуковому диспергированию в ванне УЗВ-3/200 (РЭЛТЕК, Россия) с мощностью облучения 85 W при частоте 22 kHz в течение 10–30 min в этаноле (97%).

Методом drop casting (капельное осаждение) готовую суспензию наносили на поверхность предварительно разогретой подложки при температуре нагрева 80 °С. Подложка газового сенсора представляла собой основание из текстолита с нанесенными по краям верхней стороны медными контактами. Подложки были механически отполированы наждачной бумагой и очищены раствором этанола. Для получения пленок одной геометрии при капельном осаждении суспензии был использован трафарет  $5 \times 5$  mm, частично покрывающий медные контакты. Фотографии подложки газового сенсора представлены на рис. 1.

### 1.3. Методика измерения

Относительная чувствительность газовых сенсоров была исследована с помощью установки динамического типа. Подробное описание приведено в работе [46]. Данная установка состояла из пяти газовых каналов. Для измерения значения отклика газовых сенсоров в качестве газа-носителя использовался синтетический воздух (79 % N<sub>2</sub>, 21 % O<sub>2</sub>), а в качестве анализируемого газа — NO<sub>2</sub>. Основным параметром является относительная чувствительность датчика (%):

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100\%,$$

где R — сопротивление сенсора при воздействии анализируемого газа, ( $\Omega$ );  $R_0$  — сопротивление сенсора при воздействии газа-носителя, ( $\Omega$ ). Относительная чувствительность определялась при температуре 25 ± 2 °C.

Исследования проводились в ячейке двухконтактным методом (Keithley 2401 Source Meter). Сбор данных осуществлялся компьютерной программой KickStart.

Перед началом измерения пустую закрытую ячейку продували газом-носителем в течение 5 min со скоростью потока газа 200 ml/min. Для проведения десорбции молекул газа с поверхности углеродного материала образец помещали в ячейку, и в течение 30 min подавали газ-носитель со скоростью потока 100 ml/min и температуре нагрева сенсора 70°С. После дегазации ячейку с образцом охлаждали в течение 30 min при следующих скоростях потока газа: первые 25 min — со скоростью 500 ml/min и оставшиеся 5 min — со скоростью 100 ml/min. Поскольку электрическое сопротивление сенсора в воздушной среде менялось, была измерена базовая линия  $R(\tau)$  для последующего ее вычитания из экспериментальных данных при подаче диоксида азота. Далее следовало измерение базовой линии при подаче газа-носителя в течение 60 min и скорости 100 ml/min. После измерения базовой линии в течение 10 min в ячейку подавали анализируемый газ (NO<sub>2</sub> в воздухе с определенной концентрацией), а затем в течение 10 min — чистый газ-носитель для продувки системы и восстановления сенсора. Таким образом, подавали три цикла смеси NO<sub>2</sub>/воздух, которые разделяли циклами подачи газа носителя (воздуха).

Исследования реакции сенсоров на воздействие NO<sub>2</sub> в воздушной среде проводились при комнатной температуре  $(25 \pm 2 \,^{\circ}\text{C})$  в диапазоне концентраций 10–50 ppm (относительная влажность воздуха  $2 \pm 0.5 \,\%$ ).

#### 1.4. Свойства УНВ

Образец УНВ был исследован с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 kV и разрешении сетки 0.14 nm. Определение текстурных характеристик УНВ проводили на



Рис. 2. ПЭМ микрофотографии структуры образцов УНВ.

адсорбционной установке Quantachrome NOVA 1000е по методике низкотемпературной адсорбции азота (77 K). Парциальное давление газа-адсорбата ( $P/P_0$ ) находилось в диапазоне 0.005—0.9995. Для удаления адсорбционных газов и влаги из образцов перед проведением анализа УНВ вакумировали при 130 °C в течение 12 h.

Морфологию пленок УНВ на подложке оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе с высоким разрешением марки JSM-6460 LV (JEOL).

# 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Физико-химические свойства УНВ

ПЭМ микрофотографии УНВ приведены на рис. 2. Исходный образец УНВ представляет собой материал со структурой вложенных конусов с диаметром 15–100 nm. Длина исследуемых нановолокон достигает порядка нескольких микрометров. Удельная поверхность исследуемого образца методом низкотемпературной адсорбции азота составила 119 m<sup>2</sup>/g с преимущественным вкладом мезопор (удельная поверхность микропор — 3 m<sup>2</sup>/g). Средний размер пор составлял 8.9 nm. Средний диаметр нановолокон, определенный по анализу микрофотографий, составил 37.0  $\pm$  5.9 nm.

СЭМ микрофотографии пленок УНВ на текстолитовой подложке показаны на рис. 3.

По результатам СЭМ толщина слоя пленок УНВ варьируется в диапазоне  $128-180 \,\mu$ m. Исходя из рис. 3, можно заметить, что на снимках (рис. 3, *b*, *d*) пленки имеют более плотный слой, а на снимках (рис. 3, *a*, *c*) — неравномерный слой. Разницу можно объяснить тем, что при более длительном времени диспергирования суспензии УНВ размер получаемых частиц гораздо меньше и, как следствие, частицы упаковываются более плотно при нанесении суспензии на подложку.

# 2.2. Планирование эксперимента и регрессионные уравнения

Типичные зависимости относительной чувствительности газовых сенсоров по отношению к NO<sub>2</sub> качественно показали вклад условий нанесения в изменение электрического сопротивления сенсоров при контакте с диоксидом азота при комнатной температуре (рис. 4).



**Рис. 3.** СЭМ снимки пленок УНВ (параметры: масса УНВ, время диспергирования суспензии, объем растворителя): *a* — 40 mg, 10 min, 10 ml; *b* — 40 mg, 30 min, 10 ml; *c* — 80 mg, 10 min, 20 ml; *d* — 80 mg, 30 min, 10 ml.



**Рис. 4.** Зависимости относительной чувствительности пленок УНВ от 10, 25, 50 ppm NO<sub>2</sub> при  $(25 \pm 1)$  °C (продолжительность цикла подачи смеси NO<sub>2</sub>-воздух — 10 min; циклы между собой разделены подачей чистого воздуха продолжительностью 10 min): *a* — отклик пленок УНВ первой серии экспериментов; **b** — отклик пленок УНВ второй серии экспериментов; *c* — отклик пленок УНВ третьей серии экспериментов.

Механизм адсорбции NO<sub>2</sub> углеродным материалом можно представить следующим образом [59]:

$$O_2(ras) \rightarrow O_2(agc),$$
 (1)

$$O_2(agc) + e^- \to O_2^-(agc),$$
 (2)

$$O_2^-(agc) + e^- \to 2O^-(agc),$$
 (3)

$$2O^{-}(agc) + e^{-} \rightarrow O^{2-}(agc),$$
 (4)

$$NO_2(газ) \rightarrow NO_2(адс),$$
 (5)

Журнал технической физики, 2025, том 95, вып. 3

№ опыта	Факторы			Отклик, %										
	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>3</sub>	1	серия опыт	гов	2	серия опыт	гов	3 серия опытов				
	t, min	<i>m</i> , g	V,ml	10 ppm	25 ppm	50 ppm	10 ppm	25 ppm	50 ppm	10 ppm	25 ppm	50 ppm		
1	30	0.08	20	-2.568	-16.065	-37.324	-3.483	-13.975	-36.684	-2.595	-15.389	-38.087		
2	10	0.08	20	-1.949	-15.421	-34.447	-2.025	-13.366	-35.983	-1.88	-14.491	-33.916		
3	30	0.04	20	-2.356	-18.191	-37.335	-3.388	-15.565	-38.223	-2.272	-16.828	-36.545		
4	10	0.04	20	-2.226	-19.666	-37.727	-2.126	-18.757	-35.971	-2.249	-19.972	-38.321		
5	30	0.08	10	-3.112	-16.241	-37.621	-4.016	-14.873	-36.849	-3.04	-15.879	-37.221		
6	10	0.08	10	-1.905	-10.654	-31.394	-2.013	-9.293	-33.285	-1.853	-12.343	-30.474		
7	30	0.04	10	-2.948	-19.128	-39.485	-3.006	-17.569	-40.362	-2.921	-20.437	-38.846		
8	10	0.04	10	-2.933	-18.167	-37.962	-2.938	-17.337	-38.396	-2.861	-17.926	-36.432		

Таблица 1. Матрица планирования для обработки результатов

Уравнение (1) описывает взаимодействие кислорода из подаваемого воздуха с углеродом. Уравнения (2)-(4)показывают перенос электронов из зоны проводимости к кислороду с образованием отрицательно заряженных ионов кислорода. Уравнение (5) описывает взаимодействие диоксида азота с углеродом. Далее уравнение (6) показывает, как адсорбированный NO<sub>2</sub> взаимодействует с отрицательно заряженным ионом кислорода и электронами из проводящего слоя. Уравнение (7) показывает взаимодействие детектируемого газа с ранее образованными ионами кислорода с образованием NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

В ходе проведения расчетов было составлено уравнение регрессии (с учетом всех взаимодействий факторов), выполнено исследование дисперсии на ее однородность по критерию Кохрена, произведена проверка полученной модели на адекватность. Матрицы планирования и результаты опытов приведены в Приложении.

Электрическое сопротивление газовых сенсоров, которые были исследованы, снижалось при контакте с диоксидом азота. Подобное поведение типично для углеродных материалов при контакте с электронноакцепторным газом [60]. При адсорбции диоксида азота на поверхности углерода происходит снижение концентрации электронов в поверхностном слое материала и концентрация носителей заряда в УНВ (дырки) повышается, вызывая падение электрического сопротивления [61,62]. Относительная чувствительность газовых сенсоров  $\Delta R$  варьировалась от 2% при 10 ppm до 40 % при 50 ррт. Чувствительность подобных сенсоров выше по сравнению с сенсорами на базе различных материалов, включая полипиролл [63], озонфункционализированный графен [64], восстановленный оксифторированный графит [65], пленки фторированного графена [66] и др.

Далее рассмотрим планирование эксперимента и его результаты. Для каждого фактора находится центр плана  $x_i^0$  (середина диапазона между нижним и верхним интервалами варьирования  $x_i^+$  и  $x_i^-$ ) и интервал варьирования  $\lambda_i$ :

$$x_i^0 = \frac{x_i^+ + x_i^-}{2},\tag{8}$$

где  $x_i^+$  — верхний уровень фактора;  $x_i^-$  — нижний уровень фактора.

$$\lambda_i = \frac{x_i^+ - x_i^-}{2}.\tag{9}$$

Результаты расчета для остальных факторов приведены в табл. 1.

Рассмотрим влияние варьирования параметров оптимизации отдельно для каждой концентрации (10, 25, 50 ppm) подаваемого в ячейку анализируемого газа NO<sub>2</sub>.

Ниже показан пример расчета для данных, полученных при относительной чувствительности при 10 ppm. Для приведенных (см. Приложение, табл. 2) результатов измерения отклика концентрации 10 ppm находили средние значения относительной чувствительности:

$$\overline{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i,j=1}^{n} y_{ji}, \qquad (10)$$

где *n* — число параллельных опытов; *y*<sub>*ji*</sub> — результат отдельного опыта (*i*-го опыта в *j*-м эксперименте).

Результаты расчета для остальных концентраций приведены в табл. 3 и 4 Приложения. Модель линейного уравнения регрессии с учетом парных взаимодействий различных факторов имеет следующий вид:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3.$$
(11)

		Факторы			Взаимо	одействия	ł	Отклик, %			
№ опыта	<i>x</i> <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>3</sub>		<i>x</i> <sub>1</sub> <i>x</i> <sub>3</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub> <i>x</i> <sub>3</sub>	<i>x</i> <sub>1</sub> <i>x</i> <sub>2</sub> <i>x</i> <sub>3</sub>	10 ppm	10 ppm	10 ppm	$\overline{y}$
	t, min	<i>m</i> , g	V, ml	л <sub>1</sub> л2							
1	(+) 30	(+) 0.08	(+) 20	+	+	+	+	-2.568	-3.483	-2.595	-2.882
2	(-) 10	(+) 0.08	(+) 20	-	_	+	-	-1.949	-2.025	-1.88	-1.951
3	(+) 30	(-) 0.04	(+) 20	-	+	-	-	-2.356	-3.388	-2.272	-2.672
4	(-) 10	(-) 0.04	(+) 20	+	-	-	+	-2.226	-2.126	-2.249	-2.200
5	(+) 30	(+) 0.08	(-) 10	+	_	-	—	-3.112	-4.016	-3.04	-3.389
6	(-) 10	(+) 0.08	(-) 10	—	+	_	+	-1.905	-2.013	-1.853	-1.924
7	(+) 30	(-) 0.04	(-) 10	-	-	+	+	-2.948	-3.006	-2.921	-2.958
8	(-) 10	(-) 0.04	(-) 10	+	+	+	_	-2.933	-2.938	-2.861	-2.911

Таблица 2. Матрица планирования для обработки результатов 10 ppm

Таблица З. Матрица планирования для обработки результатов 25 ppm

		Взаимодействия				Отклик,%					
№ опыта	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>3</sub>	<i>x</i> <sub>1</sub> <i>x</i> <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>1</sub> <i>x</i> <sub>3</sub>		<i>x</i> <sub>1</sub> <i>x</i> <sub>2</sub> <i>x</i> <sub>3</sub>	25 ppm	25 ppm	25 ppm	<u>y</u>
	t, min	<i>m</i> , g	V, ml			x 2x 3					
1	(+) 30	(+) 0.08	(+) 20	+	+	+	+	-16.065	-13.975	-15.389	-15.143
2	(-) 10	(+) 0.08	(+) 20	-		+	_	-15.421	-13.366	-14.491	-14.426
3	(+) 30	(-) 0.04	(+) 20	_	+	_	_	-18.191	-15.565	-16.828	-16.861
4	(-) 10	(-) 0.04	(+) 20	+	-	_	+	-19.666	-18.757	-19.972	-19.465
5	(+) 30	(+) 0.08	(-) 10	+	_	_	_	-16.241	-14.873	-15.879	-15.664
6	(-) 10	(+) 0.08	(-) 10	-	+	_	+	-10.654	-9.293	-12.343	-10.763
7	(+) 30	(-) 0.04	(-) 10	-	-	+	+	-19.128	-17.569	-20.437	-19.045
8	(-) 10	(-) 0.04	(-) 10	+	+	+	_	-18.167	-17.337	-17.926	-17.810

Коэффициенты данного уравнения были найдены методом наименьших квадратов:

$$b_0 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^{N} \overline{y_j},\tag{12}$$

$$b_i = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^{N} x_{ji} \overline{y_j},\tag{13}$$

$$b_{q,p} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^{N} x_{jq} x_{jp} \overline{y_j}, \qquad (14)$$

где N — число экспериментов;  $X_{j(i,q,p)}$  — векторстолбец (j — номер эксперимента и i, q, p — номер опыта);  $\overline{y_j}$  — среднее значения отклика в j-м эксперименте. Результаты расчета для остальных коэффициентов уравнения регрессии приведены в табл. 2.

Средние значения относительной чувствительности приведены в табл. 3.

Результаты статистических расчетов приведены в табл. 4.

Сравнение экспериментальных и табличных значений критерия Кохрена для всех трех концентраций NO<sub>2</sub> подтверждает гипотезу об однородности дисперсии, поскольку экспериментальные значения не превышали табличных. Сравнение величин критерия Фишера Fс их табличными значениями при уровне значимости  $\alpha = 0.05$  показало, что расчетное значение меньше табличного и все три приведенных ниже уравнения регрессии адекватны. Для всех трех уравнений регрессии незначимые коэффициенты были исключены, если их значения *b* были меньше произведения коэффициента

No опыта		Взаимодействия				Отклик, %					
	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>3</sub>	× . × .	<i>x</i> <sub>1</sub> <i>x</i> <sub>3</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub> <i>x</i> <sub>3</sub>	<i>x</i> 1 <i>x</i> 2 <i>x</i> 3	50 ppm	50 ppm	50 ppm	$\overline{y}$
	t, min	<i>m</i> , g	V, ml	$\lambda_1 \lambda_2$							
1	(+) 30	(+) 0.08	(+) 20	+	+	+	+	-37.324	-36.684	-38.087	-37.365
2	(-) 10	(+) 0.08	(+) 20	_	_	+	_	-34.447	-35.983	-33.916	-34.782
3	(+) 30	(-) 0.04	(+) 20	_	+	_	_	-37.335	-38.223	-36.545	-37.368
4	(-) 10	(-) 0.04	(+) 20	+	-	-	+	-37.727	-35.971	-38.321	-37.340
5	(+) 30	(+) 0.08	(-) 10	+	_	_	_	-37.621	-36.849	-37.221	-37.230
6	(-) 10	(+) 0.08	(-) 10	_	+	_	+	-31.394	-33.285	-30.474	-31.718
7	(+) 30	(-) 0.04	(-) 10	_	_	+	+	-39.485	-40.362	-38.846	-39.564
8	(-) 10	(-) 0.04	(-) 10	+	+	+	—	-37.962	-38.396	-36.432	-37.597

Таблица 4. Матрица планирования для обработки результатов 50 ррт

Стьюдента на среднеквадратическое отклонение  $t \cdot S_{coef}$ . Таким образом, были получены три регрессионных уравнения, которые связывают относительную чувствительность  $\Delta R/R_0$  и параметры нанесения материала (для концентрации 10 ppm). Поскольку коэффициенты  $b_2$ ,  $b_{1,3}, b_{2,3}, b_{1,2,3} < 0.151$  (это произведение коэффициента Стьюдента на среднеквадратическое отклонение коэффициентов), они принимались как незначимые и не входили в уравнения регрессии. Для концентрации 10 ppm имеем:

$$\Delta R/R_0 = -2.611 - 0.364\tau + 0.185V - 0.235\tau m.$$

Проводя анализ полученного уравнения при концентрации 10 ppm NO<sub>2</sub>, можно заметить, что при уменьшении времени ультразвукового диспергирования суспензии ниже 20 min и взаимодействия времени ультразвукового диспергирования с массой УНВ, отклик газовых датчиков будет возрастать (так как коэффициенты при  $\tau$  и  $\tau \cdot m$  парного взаимодействия — отрицательны). Увеличение объема растворителя выше 15 ml приведет к возрастанию отклика, а его падение — к убыванию (так как коэффициент при  $x^3$  положительный). Область рациональных параметров будет находиться в пределах: время диспергирования — 10 – 20 min; объем растворителя — 15–20 ml (фактор массы УНВ не является значимым по сравнению с другими параметрами).

Для концентрации 25 ppm уравнение принимает вид

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -16.147 - 0.531\tau + 2.148m - 0.873\tau m + 1.003\tau V.$$

Аналогично коэффициенты  $b_2$ ,  $b_{2,3}$ ,  $b_{1,2,3}$ , меньшие 0.469, были исключены из уравнения, как незначимые.

Проводя анализ полученного уравнения при концентрации 25 ppm NO<sub>2</sub>, можно заметить, что при увеличении параметров времени ультразвукового диспергирования суспензии и взаимодействия времени ультразвукового диспергирования с массой УНВ отклик газовых датчиков будет возрастать (так как коэффициенты при  $\tau$ и  $\tau \cdot m$  — отрицательны). Увеличение массы УНВ выше 60 mg и времени взаимодействия ультразвукового диспергирования с объемом растворителя приведет к возрастанию отклика. Область рациональных параметров будет находиться в пределах: время диспергирования — 10 - 20 min; масса УНВ — 60-80 mg (объем растворителя, как отдельный фактор, не оказывает значимого влияния).

Для концентрации 50 ppm уравнение принимает вид

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -36.620 - 1.261\tau + 1.347m - 0.763\tau m$$
$$+0.609\tau V - 0.707mV.$$

Аналогично коэффициенты  $b_3$ ,  $b_{1,2,3}$ , меньшие 0.424, были исключены из уравнения, как незначимые.

Следует заметить, что при снижении параметров времени ультразвукового диспергирования суспензии (ниже 10 min), времени взаимодействия ультразвукового диспергирования с массой УНВ и массы УНВ с объемом растворителя, отклик газовых датчиков по отношению к диоксиду азота будет возрастать (так как коэффициенты при  $\tau$ ,  $\tau \cdot m$  и  $x_2x_3$  отрицательные). Увеличение параметров массы УНВ выше 80 mg и факторов времени взаимодействия ультразвукового диспергирования с объемом растворителя приведет к возрастанию отклика, а их увеличение к убыванию (так как коэффициенты при m и  $\tau \cdot V$  — отрицательные). Область рациональных параметров будет находиться в пределах: время диспергирования — 10 – 20 min; масса УНВ — 60-80 mg (объем растворителя, как отдельный фактор, не оказывает значимого влияния).

Таким образом, общим параметром для повышения относительной чувствительности диспергирования яв-

ляется продолжительность ультразвукового диспергирования, которая должна составить 10 - 20 min. Более короткие времена диспергирования приводят, очевидно, к мягкому воздействию на агрегаты УНВ. Более высокая масса УНВ приводит к получению вязкости суспензии и к формированию пленок более высокой толщины, т.е. длительное диспергирование приводит к образованию тонких пленок, что нежелательно для повышения относительной чувствительности. Факторы повышения массы УНВ и снижения объема растворителя приводят к повышенной концентрации суспензии, что закономерно приводит к образованию пленок толщиной ( $\sim 150 \pm 25 \,\mu m$ , рис. 3, d) по сравнению с более тонкими пленками (рис. 3, *a*-*c*; например, для рис. 3, *a*, *b* толщина покрытия не превышает 75 – 125 µm). Несмотря на более высокое электрическое сопротивление подобных слоев УНВ, относительная чувствительность подобных пленок будет выше по сравнению со слоями малой толщины в силу того, что покрытие является пористым, и газ проникает в него, за счет этого большая поверхность задействуется для адсорбции.

В табл. 5 приведено сравнение относительной чувствительности сенсоров с опубликованными данными, показывающее эффективность сенсоров при очень простой методике приготовления покрытий УНВ, без модификации поверхности материала.

В заключение стоит сказать, что такой простой и дешевый инструмент управления относительной чувствительностью сенсоров, как методика их нанесения, можно использовать для некоторой оптимизации их характеристик. В настоящей работе был получен и проанализирован большой объем образцов (24 сенсора), и значительное количество измерений дали возможность получить статистически адекватные регрессионные уравнения для описания параметров нанесения УНВ на подложки из текстолита методом drop casting. Относительную чувствительность материала можно повысить, принимая во внимание, что при этом не меняется тип чувствительного материала сенсора, не используется химическая обработка и другие способы повышения показателей датчиков.

## Заключение

Для приготовления газовых датчиков были подобраны следующие параметры: масса УНВ (40 mg, 80 mg), объем растворителя (10 ml, 20 ml), время ультразвукового диспергирования (10 min, 30 min), по которым была составлена матрица планирования полного факторного эксперимента 23. Было установлено, что влияния параметров нанесения УНВ на подложки неодинаково для различных концентраций NO<sub>2</sub>, которые необходимо определять. Результаты планирования показали, что для концентрации NO<sub>2</sub> 10 ppm при снижении параметров времени ультразвукового диспергирования

суспензии (10-20 min) и повышении объема растворителя (15-20 ml), отклик газовых датчиков будет возрастать. Для концентрации NO<sub>2</sub> 25–50 ppm при снижении времени ультразвукового диспергирования суспензии (10-20 min) и повышении массы УНВ в суспензии (60-80 mg) отклик газовых датчиков будет возрастать. Было показано, что параметры нанесения углеродного материала на подложку позволяют управлять относительной чувствительностью газового сенсора. Подобный подход не требует замены активного материала сенсора и отличается относительной простотой, не требует обработки углеродного материала или любых других воздействий.

#### Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (FSUN-2023-0008).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- R.M. Usmanova, N.A. Sattarova, N.N. Boyko. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., **1079**, 062040 (2021). DOI: 10.1088/1757-899X/1079/6/062040
- [2] I.D. Williams, M. Blyth. Sci. Total Environ., 858, 159987 (2023). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159987
- [3] E. Llobet. Sensors and Actuators B: Chem., 179, 32 (2013).
   DOI: 10.1016/j.snb.2012.11.014
- [4] R.B. Onyancha, K.E. Ukhurebor, U.O. Aigbe, O.A. Osibote, H.S. Kusuma, H. Darmokoesoemo, V.A. Balogun. Sensing and Bio-Sensing Research, 34, 100463 (2021).
   DOI: 10.1016/j.sbsr.2021.100463
- [5] S. Freddi, M. Vergari, S. Pagliara, L. Sangalettiet. Sensors., 23 (2), 882 (2023). DOI: 10.3390/s23020882
- [6] M.A. Hejazi, O. Eksik, Ç. Taşdelen-Yücedağ, C. Ünlü, L. Trabzon. Emergent Mater., 6, 45 (2023).
   DOI: 10.1007/s42247-023-00454-7
- [7] S. Shahzad, H. Wang, W. Li, Y. Sun, D. Xie, T. Ren. Chemosensors, 10 (3), 119 (2022).
   DOI: 10.3390/chemosensors10030119
- [8] L. Fu, A.M. Yu. Rev. Adv. Mater. Sci., 36, 40 (2014).
- B. De, S. Banerjee, T. Pal, K. D. Verma, A. Tyaga, P.K. Manna, K.K. Kar. Spr. Ser. Mat. Sc., 302, 353 (2020).
   DOI: 10.1007/978-3-030-52359-6 14
- [10] D.K. Maurya, S. Angaiah. Electrospun Nanofibers based Electrodes and Electrolytes for Supercapacitors. In: A. Vaseashta, N. Bölgen (eds). Electrospun Nanofibers (Springer, Cham., 2022), DOI: 10.1007/978-3-030-99958-2\_13
- [11] Y. Zhao, H. Bin, Y. Ji, Y. Yu, X. Gao, Zh. Zhang, H.-F. Fei. ACS Appl. Mater. Interfaces, 15 (4), 5644 (2023). DOI: 10.1021/acsami.2c19696

- Y. Wang, J. Cui, Q. Qu, W. Ma, F. Li, W. Du, K. Liu, Q. Zhang, S. He, Ch. Huang. Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., **329**, 111545 (2022).
   DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111545
- [13] C. Vincent, J.M. Heintz, J.F. Silvain, N. Chandra. Open J. Compos. Mater., 1, 1 (2011).
   DOI: 10.4236/ojcm.2011.11001
- [14] I. Sharafeldin, S. Garcia-Rios, N. Ahmed, M. Alvarado, X. Vilanova, N.K. Allam. J. Environ. Chem. Eng. Elsevier Ltd., 9 (1), 104534 (2021). DOI: 10.1016/j.jece.2020.104534
- [15] S. Kim, K.-H. Lee, J.Y. Lee, K.K. Kim, Y.-H. Choa, J.-H. Lim. Electron. Mater. Lett., 15, 12 (2019). DOI: 10.1007/s13391-019-00177-0
- [16] Q.B. Tang, Y.J. Guo, Y.L. Tang, G.D. Long, J.L. Wang, D.J. Li, Xi.-T. Zu, J.Y. Ma, L. Wang, H. Torun, Y.Q. Fu. J. Mater. Sci., 54, 11925 (2019). DOI: 10.1007/s10853-019-03764-6
- [17] C. Yu, Y. Wu, X. Liu, F. Fu, Y. Gong, Y. Rao, Y. Chen. Sensors Actuators, B Chem., 244, 107 (2017).
   DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.126
- [18] X. Li, C. Xiangdong, Y. Yao, Li Ning, C. Xinpeng. Sensors Actuators B: Chem., **196**, 183 (2014).
   DOI: 10.1016/j.snb.2014.01.088
- [19] M. Meyyappan. Small, 12 (16), 2118 (2016).DOI: 10.1002/smll.201502555
- [20] M. Kaloumenou, E. Skotadis, N. Lagopati, E. Efstathopoulos, D. Tsoukalas. Sensors., 22 (3), 1238 (2022).
   DOI: 10.3390/s22031238
- [21] L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, S. Santucci. Appl. Phys. Lett., 82, 961 (2003).
   DOI: 10.1063/1.1545166
- [22] F. Usman, K.H. Ghazali, R. Muda, J.O. Dennis, K.H. Ibnaouf, O.A. Aldaghri, A. Alsadig, N.H. Johari, R. Jose. Chemosensors, **11** (2), 119 (2023). DOI: 10.3390/chemosensors11020119
- [23] S. Deng, V. Tjoa, H.M. Fan, H.R. Tan, D.C. Sayle, M. Olivo,
   S. Mhaisalkar, J. Wei, C.H. Sow. J. Am. Chem. Soc., 134 (10),
   4905 (2012). DOI: 10.1021/ja211683m
- [24] R.G. Mendes, P.S. Wróbel, A. Bachmatiuk, J. Sun, Th. Gemming, Zh. Liu, M.H. Rümmeli. Chemosensors, 6 (4), 60 (2018). DOI: 10.3390/chemosensors6040060
- [25] F. Zhang, Q. Lin, F. Han, Z. Wang, B. Tian, L. Zhao, T. Dong, Z. Jiang. Microsystems Nanoeng., 8, Art. Num. 40 (2022). DOI: 10.1038/s41378-022-00369-z
- [26] L. Randeniya, P.J. Martin, A. Bendavid, J. McDonnell. Carbon, 49 (15), 5265 (2011).
   DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.044
- [27] X. Feng, S. Irle, H. Witek, K. Morokuma, R. Vidic, E. Borguet.
   J. Am. Chem. Soc., **127** (30), 10533 (2005).
   DOI: 10.1021/ja042998u
- [28] R. Mangu, S. Rajaputra, P. Clore, D. Qian, R. Andrews, V. Singh. Mater. Sci. Eng. B, **174** (1-3), 2 (2010).
   DOI: 10.1016/J.MSEB.2010.03.003
- [29] F. Rigoni, S. Tognolini, P. Borghetti, G. Drera, S. Pagliara, A. Goldonid, L. Sangalett. Analyst. 138 (24), 7392 (2013).
   DOI: 10.1039/c3an01209c
- [30] E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, M.E. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine, R.C. Haddon. J. Phys. Chem. B., 108 (51), 19717 (2004). DOI: 10.1021/jp0471857
- [31] R.M. Sidek, F.A.M. Yusof, F.M. Yasin, R. Wagiran, F. Ahmadun. Electrical response of multi-walled carbon nanotubes to ammonia and carbon dioxide, 2010 IEEE

Intern. Conf. Semiconductor Electron. (ICSE2010) (Malacca, Malaysia, 2010), p. 263–266. DOI: 10.1109/SMELEC.2010.5549502

- [32] J. Kombarakkaran, C.F.M. Clewett, T. Pietraß. Chem. Phys. Lett., 441 (4–6), 282 (2007).
   DOI: 10.1016/j.cplett.2007.05.015
- [33] J.-W. Han, B. Kim, B. Kim, J. Li, M. Meyyappan. RSC Adv., 4, 549 (2014). DOI: 10.1039/c3ra46347h
- [34] A. Sharma, M. Tomar, V.J. Gupta. Mater. Chem., 22, 23608 (2012). DOI: 10.1039/C2JM35172B
- [35] S. Peng, K. Cho, P. Qi, H. Dai. Chem. Phys. Lett., 387 (4–6), 271 (2004). DOI: 10.1016/j.cplett.2004.02.026
- [36] Z. Li, J. Li, X. Wu, S. Shuang, C. Dong, M.M.F. Choi. Sensors Actuators B Chem., **139** (2), 453 (2009). DOI: 10.1016/j.snb.2009.03.069
- [37] X. Li, J. Liu, C. Zhu. Various characteristic of Carbon nanotubes film methane Gas sensor, 1st IEEE Intern. Conf. on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (Zhuhai, China, 2006), p. 1453–1456. DOI: 10.1109/NEMS.2006.334805
- [38] P. Samarasekara. Chinese J. Phys., 47 (3), 361 (2009).
- [39] H. Dai, P. Xiao, Q. Lou. Phys. Status Solidi., 208 (7), 1714 (2011). DOI: 10.1002/pssa.201026562
- [40] H. Li, J. Zhang, G. Li, F. Tan, R. Liu, T. Zhang, H. Jin, Q. Li. Carbon, 66, 369 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.012
- [41] J. Mäklin, T. Mustonen, N. Halonen, G. Toth, K. Kordás, J. Vähäkangas, H. Moilanen, A. Kukovecz, Z. Kónya, H. Haspel, Z. Gingl, P. Heszler, R. Vajtai, P.M. Ajayan. Phys. Status Solidi Basic Res., 245 (10), 2335 (2008). DOI: 10.1002/pssb.200879580
- [42] F. Mendoza, D. Hernández, V. Makarov, E. Febus, B. Weiner,
   G. Morell. Sensors Actuators B: Chem., 190, 227 (2014).
   DOI: 10.1016/j.snb.2013.08.050
- [43] K.G. Ong, C. Grimes. Sensors, 1 (6), 193 (2001).DOI: 10.3390/s10600193
- [44] V. Desmaris, M.A. Saleem, S. Shafiee. IEEE Nanotechnol. Mag., 9 (3), 33 (2015). DOI: 10.1109/MNANO.2015.2409394
- [45] Z. Wang, S. Wu, J. Wang, A. Yu, G. Wei. Nanomaterials, 9 (7), 1045 (2019). DOI: 10.3390/nano9071045
- [46] A.G. Bannov, N.I. Lapekin, P.B. Kurmashov, A.V. Ukhina A. Manakhov. Chemosensors, 10 (12), 525 (2022).
   DOI: 10.3390/chemosensors10120525
- [47] P. Dariyal, S. Sharma, G.S. Chauhan, B.P. Singh, S.R. Dhakate. Nanoscale Adv. Royal Society Chem., 3, 6514 (2021).
   DOI: 10.1039/D1NA00707F
- [48] M. Clausi, M.G. Santonicola, S. Laurenzi. Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf., 88, 86 (2016).
- DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.026
  [49] R.K. Yonkoski, D.S. Soane. J. Appl. Phys., 72, 725 (1992).
  DOI: 10.1063/1.351859
- [50] T. Ohara, Y. Matsumoto, H. Ohashi. Phys. Fluids A., 1, 1949 (1989). DOI: 10.1063/1.857520
- [51] C.J. Venegas, S. Bollo, P. Sierra-Rosales. Micromachines, 14 (9), 1752 (2023). DOI: 10.3390/mi14091752
- [52] W. Boumya, N. Taoufik, M. Achak, N. Barka. J. Pharm. Anal., 11 (2), 138 (2021). DOI: 10.1016/j.jpha.2020.11.003
- [53] O. Kanoun, C. Müller, A. Benchirouf, A. Sanli, T.N. Dinh,
   A. Al-Hamry, L. Bu, C. Gerlach, A. Bouhamed. Sensors,
   14 (6), 10042 (2014). DOI: 10.3390/s140610042
- [54] A.G. Bannov, O. Jašek, J. Prášek, J. Buršík, L. Zajíčková.
   J. Sensors, 2018, 7497619 (2018).
   DOI: 10.1155/2018/7497619

- [55] J.T.W. Yeow, Y. Wang, J. Sensors, 2009, 493904 (2009).
   DOI: 10.1155/2009/493904
- [56] П.Б. Курмашов, В.В. Максименко, А.Г. Баннов, Г.Г. Кувшинов. Горизонтальный пилотный реактор с виброожиженным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода. Химическая технология (БГТУ, Минск, 2013), с. 635–640.
- [57] N.R. Draper, H. Smith. Applied Regression Analysis (Wiley, 1998)
- [58] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий (Наука, М., 1976), с. 280.
- [59] S. Drewniak, Ł. Drewniak, T. Pustelny. Sensors, 22 (14), 5316 (2022). https://doi.org/10.3390/s22145316
- [60] A. Mukherjee, L.R. Jaidev, K. Chatterjee, A. Misra. Nano Express, 1, 010003 (2020). DOI: 10.1088/2632-959X/ab7491
- [61] Y. Zhou, C. Gao, Y. Guo. J. Mater. Chem. A, 6, 10286 (2018). DOI: 10.1039/C8TA02679C
- [62] Y. Masuda. Sensors Actuators B: Chem., 364, 131876 (2022).
   DOI: 10.1016/j.snb.2022.131876
- [63] S.T. Navale, M.A. Chougule, V.B. Patil, A.T. Mane. Synth. Met., 189, 94 (2014). DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.01.002
- [64] M.G. Chung, D.H. Kim, H.M. Lee, T. Kim, J.H. Choi, D.K. Seo, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T.J. Kang, Y.H. Kim. Sensors Actuators B: Chem., 166–167, 172 (2012). DOI: 10.1016/j.snb.2012.02.036
- [65] V.I. Sysoev, A. Okotrub, I. Asanov, P. Gevkov, L. Bulusheva. Carbon, 118, 225 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.03.026
- [66] V.I. Sysoev, M.O. Bulavskiy, D.V. Pinakov, G.N. Chekhova, I.P. Asanov, P.N. Gevko, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub. Materials, 13 (16), 3538 (2020). DOI: 10.3390/ma13163538