

УДК 546.72 : 543.26 : 543.272.61 : 543.272.32  
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-65-74

## Наноразмерные никельсодержащие порошки для использования в газовых датчиках CO и NO<sub>2</sub>

© 2020 г. **М.В. Кузнецов, А.В. Сафонов, Д.А. Бобрешов, О.В. Белоусова, Ю.Г. Морозов**

Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (федеральный центр науки и высоких технологий) МЧС России (ВНИИ ГОЧС (ФЦ)), г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 22.11.19 г., подписана в печать 30.12.19 г.

Исследованы физико-химические характеристики, а также механизмы газовой чувствительности оксида никеля (NiO) и феррита никеля (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), полученных методом левитационно-струйного синтеза. Свойства синтезированных материалов изучены с помощью различных спектроскопических методов. По данным РФЭС присутствие ионов Ni<sup>3+</sup> в образцах значительно снижается с ростом удельной поверхности порошков и уменьшением среднего диаметра их частиц. В связи с этим можно сделать вывод о том, что количество нескомпенсированных вакансий Ni<sup>2+</sup> в таких образцах также снижается, а концентрация O<sup>2-</sup>-вакансий, напротив, существенно увеличивается. В спектрах комбинационного рассеяния наноразмерного NiO отсутствовала магнонная полоса, которая обычно наблюдается при  $\nu = 1500 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в спектре наноферритового образца присутствовала ярко выраженная 2M-полоса, что говорит о повышении спиновой корреляции. Анализ УФ-спектров полученных образцов показал, что для крупных наночастиц наблюдается рост значений отражающей способности с увеличением длины волны по сравнению с соответствующими значениями для частиц малого размера. В связи с этим нами было сделано предположение о том, что оксидные наночастицы на основе Ni являются полупроводниковыми, с косвенным переходом к энергии запрещенной зоны, и это резко контрастирует с данными, полученными ранее другими исследователями. Газочувствительность наноразмерных порошков была изучена применительно к монооксиду углерода и диоксиду азота при рабочих температурах 350–500 °С. Оценка полученных результатов позволила сделать вывод о том, что эксплуатационные характеристики предлагаемых нами датчиков по ряду параметров превосходят аналогичные характеристики датчиков, изготовленных из коммерческих порошков, а также порошков, полученных с помощью других синтетических методов.

**Ключевые слова:** левитационно-струйный синтез, наночастицы, оксид никеля, феррит никеля, газочувствительные свойства, датчики газов, монооксид углерода, диоксид азота.

**Кузнецов М.В.** – докт. хим. наук, гл. науч. сотр. 9-го научно-исследовательского центра Всероссийского научно-исследовательского института по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (федерального центра науки и высоких технологий) МЧС России (ВНИИ ГОЧС (ФЦ)) (121352, г. Москва, ул. Давыдовская, 7). E-mail: maxim1968@mail.ru.

**Сафонов А.В.** – ст. науч. сотр. 4-го научно-исследовательского центра ВНИИ ГОЧС (ФЦ). E-mail: safa2004@mail.ru.

**Бобрешов Д.А.** – ст. науч. сотр. 4-го научно-исследовательского центра ВНИИ ГОЧС (ФЦ). E-mail: bobreshovdenis@yandex.ru.

**Белоусова О.В.** – инженер-исследователь лаборатории № 8 Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН им. А.Г. Мерджанова (ИСМАН) (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: belous@ism.ac.ru.

**Морозов Ю.Г.** – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. лаборатории № 14 ИСМАН. E-mail: morozov@ism.ac.ru.

**Для цитирования:** Кузнецов М.В., Сафонов А.В., Бобрешов Д.А., Белоусова О.В., Морозов Ю.Г. Наноразмерные никельсодержащие порошки для использования в газовых датчиках CO и NO<sub>2</sub>. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 65–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-65-74.

*Kuznetsov M.V., Safonov A.V., Bobreshov D.A., Belousova O.V., Morozov Iu.G.*

### **Nanoscale nickel containing powders for use in CO and NO<sub>2</sub> gas sensors**

The study covers physicochemical characteristics and gas sensitivity mechanisms of nickel oxide (NiO) and nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) obtained by levitation-jet synthesis. The properties of synthesized materials were studied using various spectroscopic methods. XPS showed that the presence of Ni<sup>3+</sup> ions in samples decreased significantly with an increase in the specific surface area of the powders and decrease in the average diameter of their particles. In this regard, it can be concluded that the number of uncompensated Ni<sup>2+</sup>

vacancies in such samples also decreases, and concentration of  $O^{2-}$  vacancies, on the contrary, increases significantly. The Raman spectra of nanoscale NiO lacked the magnon band, which is usually observed at  $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$ , whereas the spectrum of nanoferrite sample had a pronounced 2M band, which indicates an increase in spin correlation. According to the analysis of UV spectra of the samples obtained, there is an increase in reflectivity values with an increase in wavelength for large nanoparticles compared to the corresponding values for small particles. In this regard, we assumed that Ni-based oxide nanoparticles are semiconductors with an indirect transition to band gap energy, and this is in sharp contrast to the data obtained earlier by other researchers. Gas sensitivity of nanoscale powders was investigated in relation to carbon monoxide and nitrogen dioxide at operating temperatures of 350–500 °C. Evaluation of the obtained results allowed us to conclude that the operating characteristics of sensors proposed by us are superior in a number of parameters to the similar characteristics of sensors made of commercial powders, as well as of powders obtained by other synthetic methods.

**Keywords:** levitation-jet synthesis, nanoparticles, nickel oxide, nickel ferrite, gas-sensing properties, gas sensors, carbon monoxide, nitrogen dioxide.

**Kuznetsov M.V.** – Dr. Sci. (Chem.), principal research scientist of the 9-th Research-Scientific Centre of the All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia (121352, Russia, Moscow, Davydovskaya str., 7). E-mail: maxim1968@mail.ru.

**Safonov A.V.** – research scientist of the 4-th Research-Scientific Centre of the All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia. E-mail: safa2004@mail.ru.

**Bobreshov D.A.** – research scientist of the 4-th Research-Scientific Centre of the All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia. E-mail: bobreshovdenis@yandex.ru.

**Belousova O.V.** – engineer-researcher of Laboratory No. 8 of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: belous@ism.ac.ru.

**Morozov Iu.G.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), leading research scientist of Laboratory No. 14 of ISMAN. E-mail: morozov@ism.ac.ru.

**Citation:** Kuznetsov M.V., Safonov A.V., Bobreshov D.A., Belousova O.V., Morozov Iu.G. Nanoscale nickel containing powders for use in CO and NO<sub>2</sub> gas sensors. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 65–74 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-65-74.

## Введение

В последние десятилетия газовые датчики, созданные на базе металлооксидных полупроводников (МОП) с помощью различных лабораторных или промышленных технологий, были предметом интенсивных исследований с целью их возможного применения для контроля и управления производственными процессами, а также при оценке качества окружающей среды [1]. Кроме того, такие датчики были использованы во многих технологических процессах, в том числе имеющих коммерческое приложение [2]. Однако существует определенное ограничение, связанное с их низкой селективностью к воздействию газов, в случае применения датчиков в виде объемных конструкций [3]. Повышению их селективности служат различные методы, включая прецизионный контроль температуры и использование определенных поверхностных добавок [4]. Одним из наиболее эффективных способов в этом направлении является применение в качестве рабочих материалов нанопорошков [5].

Оксид никеля (NiO), а также ферриты (такие, как NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) относительно недавно начали ис-

пользоваться в качестве материалов для газочувствительных датчиков с целью обнаружения потенциально опасных газов различных типов [6–8]. В последнее время при проведении исследований наноразмерных магнитных структур большое внимание уделяется именно контролируемому синтезу наноразмерных ферритов, так как распределение катионов и полученные в результате магнитные свойства порошков существенно различаются по сравнению с их массивными аналогами [5, 9].

Для синтеза наноразмерных порошков шпинельного феррита никеля (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) были разработаны следующие методики: соосаждение [10], золь-гель метод [11], ударно-волновой синтез [12], механическое легирование [13] и др. Однако до настоящего времени не были разработаны альтернативные и относительно простые методы синтеза нанокристаллического NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который в настоящее время получают в результате достаточно сложных многостадийных синтетических подходов. В этом ряду метод левитационно-струйного синтеза (ЛСС) обладает реальными преимуществами, так как он позволяет обеспечить одновременный

контроль размера, формы и степени окисления синтезируемых наночастиц [14].

Цель настоящей работы — синтез нанопорошков Ni/NiO и NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> методом ЛСС; изучение морфологии, фазового состава и оптико-спектроскопических характеристик полученных наночастиц; изготовление газовых датчиков на их основе и исследование их газочувствительности в присутствии следовых концентраций монооксида углерода и диоксида азота.

## Экспериментальная часть

### Материалы, оборудование и методики исследований

#### Синтез наноматериалов

Наночастицы никельсодержащих оксидов были синтезированы с помощью модифицированного левитационно-струйного метода Гена—Миллера [15—18]. В этом методе капля металла (сплава) подвешивается внутри кварцевой трубки определенного размера и нагревается до температуры плавления и начала парообразования посредством электромагнитного поля, создаваемого с помощью высокочастотного генератора. Левитирующая капля обдувается регулируемым потоком инертного газа He/Ar при нормальном давлении. Для формирования и испарения левитирующей капли используются проволоки из чистых металлов, обеспечивающие непрерывную подпитку металлом высокотемпературной зоны реакции. Для синтеза наночастиц оксидов в основной газовый поток вводилось необходимое количество газообразного кислорода/воздуха.

#### Методы исследований синтезированных материалов

Кристаллическую структуру и фазовый состав соответствующих нанопорошков изучали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>- или FeK<sub>α</sub>-излучение) производства НПП «Буревестник» (г. Санкт-Петербург). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программ «Crystallographica SearchMatch» и «PowderCell» и базы данных PDF2. Морфологию порошков исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-1200 EX II (Jeol, Япония) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) — микроскоп LEO 1450 (Carl Zeiss, Германия). Электронные микрофотографии

были проанализированы посредством программы обработки изображений «AxioVision» с целью определения среднего размера частиц. Удельную поверхность наночастиц изучали 4-точечным методом БЭТ на приборе СОРБИ-М (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск). Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры были получены с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра «Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectrometer» (США) с монохромным источником AlK<sub>α</sub> (1486,6 эВ). УФ-спектры в видимом диапазоне фиксировали на спектроколориметре «Lambda 950» (Perkin Elmer Inc., США) со встроенным сферическим детектором. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали при комнатной температуре с помощью прибора «InVia Raman» компании «Renishaw».

#### Изготовление газовых датчиков

Полученные нанопорошки смешивали со специальным составом для приготовления суспензии в соответствии с отработанной ранее методикой [19]. Эти суспензии наносили непосредственно на золотые электроды, расположенные на поверхностях алундовых пластинок размером 3×3 мм методом трафаретной печати. Затем их прокаливали в печи при  $t = 600$  °С в течение 1 ч [20, 21]. Эксперименты по определению газовой чувствительности проводили на установке, описанной ранее [20], при постоянной рабочей температуре в диапазоне  $t = 300\div 500$  °С. Были исследованы отклики разработанных нами датчиков к воздействию ряда газов, а именно — монооксида углерода и диоксида азота в экологически значимых концентрациях [1]. Конкретные характеристики материалов газовых датчиков, созданных на основе синтезированных нанопорошков, приведены в табл. 1.

## Результаты и их обсуждение

### Результаты РФА

На рис. 1 представлены рентгеновские дифракционные картины образцов N1—N6. Для образца N1 в качестве основной фазы была определена фаза кубического никеля (карточка JCPDS 04-0850) с параметром  $a = 0,3524$  нм. Дифракционные картины образцов N2—N5 подтверждают присутствие в данных образцах в качестве основной фазы чистого ромбоэдрического NiO (карта JCPDS 44-1159) с параметрами элементарной ячейки  $a = 0,2955$  нм и

Таблица 1. Условия синтеза и некоторые физико-химические характеристики никельсодержащих наночастиц, полученных методом ЛСС

Образец	Условия синтеза	$d$ , нм	NiO, об.%	$E_g$ , эВ	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
N1	500 л/ч He; 1 г/ч Ni	23	17	2,22	29,8
N2	1000 л/ч He; 200 л/ч O <sub>2</sub> ; 1 г/ч Ni	8	100	2,72	103,0
N3	1000 л/ч He; 100 л/ч O <sub>2</sub> ; 0,4 г/ч Ni	7	100	3,28	117,0
N4	NiO (ТУ 6-09-5095-83)	230	100	3,18	3,77
N5	NiO (Aldrich 6-67)	37 мкм	100	1,50	23,6
N6	500 л/ч He; 9 л/ч воздуха; 2 г/ч Ni; 3,5 г/ч Fe	31	0	—	36,3

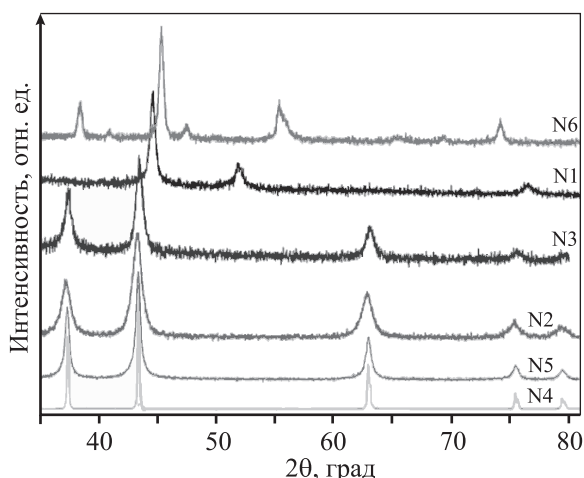


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов нанопорошков, полученных в режиме ЛСС. Номера образцов соответствуют номенклатуре, представленной в табл. 1

$c = 0,7228$  нм. Другие примесные фазы в образцах обнаружены не были. Порошковая дифракционная картина образца N6 соответствовала структуре наноферрита никеля NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 44-1485) со структурой шпинели с  $a = 0,8339$  нм [22].

### Результаты электронно-микроскопических исследований и изучения показателей удельной поверхности порошков

Микрофотографии наночастиц никельсодержащих порошков, полученные с использованием просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов (рис. 2), подтвердили наличие кубической морфологии со средним размером частиц  $d < 100$  нм во всех образцах Ni/NiO. Исключением был коммерческий материал N6, частицы порошка которого имели овальную форму и  $d > 10$  мкм. Морфология образца NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (N6) (рис. 2, e) значительно отличается от таковой у N1–N5.

Форма частиц у N6 была преимущественно гексагональной. Значения площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) для исследованных порошков указаны в табл. 1.

### Результаты исследований порошков с помощью РФЭ-спектроскопии

Разнообразные практически значимые физические свойства наночастиц на основе Ni обусловлены доминирующим вкладом в их дефектную структуру вакансий катионов (Ni<sup>2+</sup>) и анионов (O<sup>2-</sup>), которые являются основными источниками дефектов в NiO [23]. Наличие каждой из вакансий Ni<sup>2+</sup> в их структуре приводит к превращению двух соседних ионов Ni<sup>2+</sup> в ионы Ni<sup>3+</sup> для обеспечения нейтральности заряда, тем самым вызывая искажение решетки. Наличие ионов Ni<sup>3+</sup> в образцах было подтверждено с помощью РФЭС, результаты которой приведены на рис. 3. Два ярко выраженных пика при  $U = 854,0$  и  $872,7$  эВ в спектре Ni 2p соответствуют дублету Ni 2p<sub>3/2</sub> и Ni 2p<sub>1/2</sub> (см. рис. 3, a).

В результате протекания в образцах процессов перемешивания, в их спектрах также присутствуют пики при  $U = 879,4$  и  $861,0$  эВ [24]. В спектрах O 1s (рис. 3, б) образца N2 пики при  $U = 529,5$  и  $532,0$  эВ соответствуют наличию в его структуре ионов O<sup>2-</sup>, связанных с Ni<sup>2+</sup> и Ni<sup>3+</sup> соответственно. Для образца N3 соответствующие пики были зарегистрированы при  $U = 529,7$  и  $533,5$  эВ соответственно. После сравнения интенсивностей соответствующих пиков в этих двух образцах стало ясно, что присутствие Ni<sup>3+</sup> в образце N3 значительно уменьшилось [23]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в образце N3, по сравнению с N2, нескомпенсированных вакансий Ni<sup>2+</sup> меньше, а концентрация вакансий O<sup>2-</sup> существенно больше, как и в образце феррита (N6).

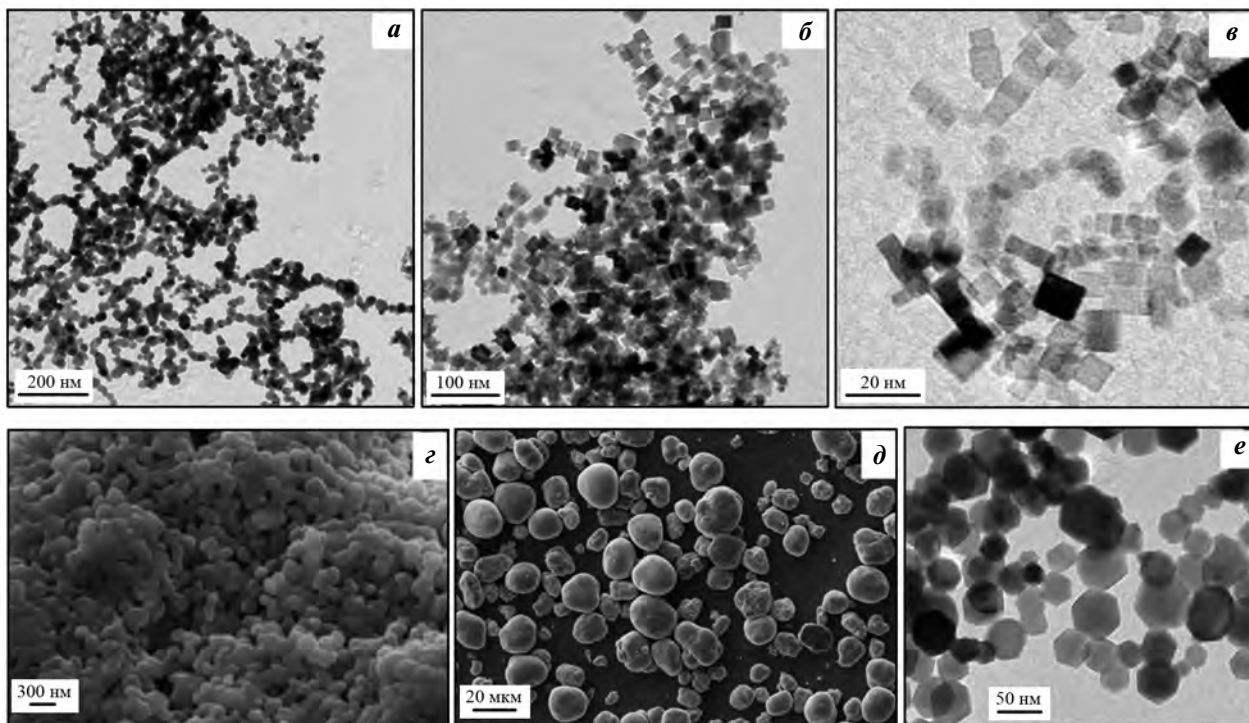


Рис. 2. Микрофотографии образцов нанопорошков, полученные с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии

*a* – N1, *б* – N2, *в* – N3, *з* – N4, *д* – N5, *е* – N6

Номера образцов и параметры синтеза приведены в табл. 1

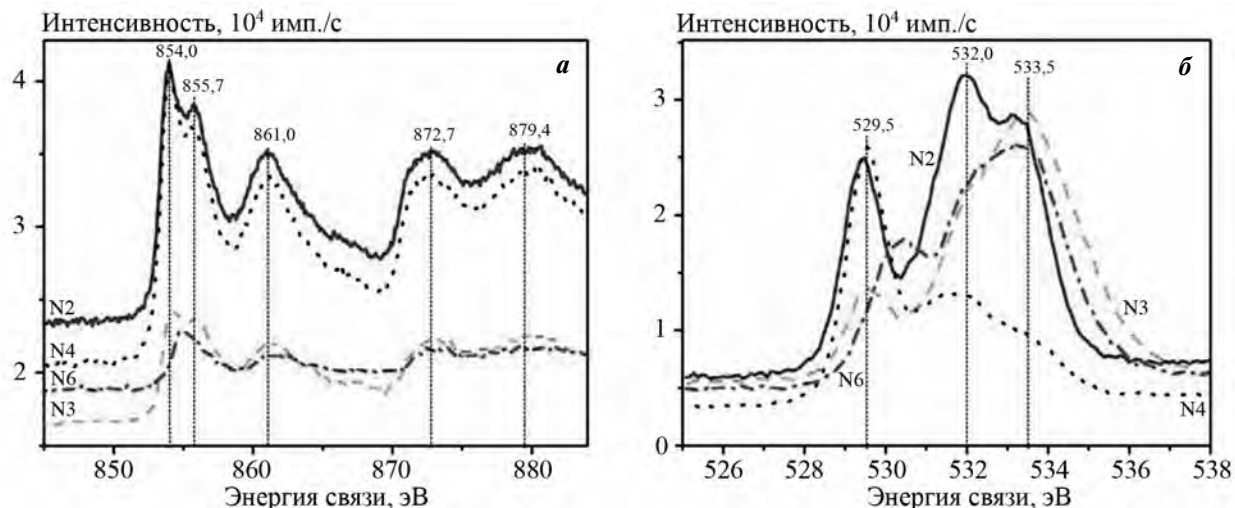
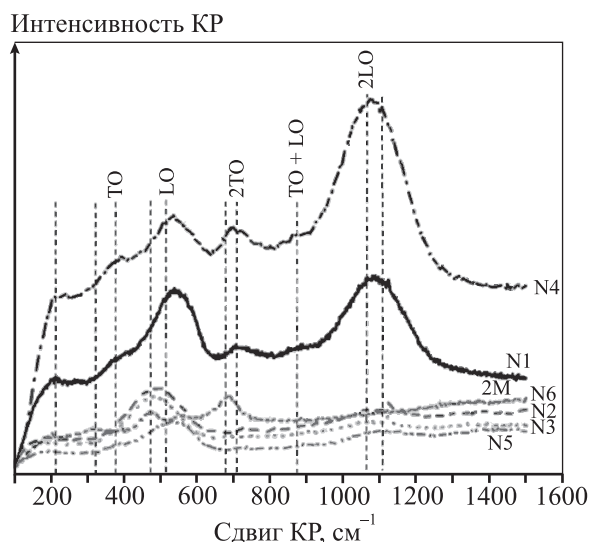


Рис. 3. РФЭ-спектры Ni 2p (*a*) и O 1s (*б*) исследованных Ni-содержащих нанопорошков

### Результаты исследований порошков с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) очень чувствительна к состоянию микроструктуры нанокристаллических ма-

териалов. КР-спектр чистого NiO, полученный при комнатной температуре, состоит из нескольких полос: пяти колебательных полос однофононной (1P) моды TO (при  $\sim 400\div 440\text{ см}^{-1}$ ) и LO (при  $\sim 560\text{ см}^{-1}$ ), двухфононной (2P) моды 2TO (при  $\sim 740\text{ см}^{-1}$ ), TO + LO (при  $\sim 925\text{ см}^{-1}$ ) и 2LO (при  $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ ) и двухмагнонной



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния порошков наноразмерных материалов, полученных методом ЛСС

(2M) полосы при  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$  [25]. Большинство спектров полученных образцов NiO (рис. 4) демонстрируют наличие полос комбинационного рассеяния, расположенных при 380, 520, 710, 880 и  $1080 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Эти сдвиги в спектрах соответствуют структуре наноразмерного NiO [26]. Было отмечено, что интенсивности двух КР-полос ( $520$  и  $1080 \text{ см}^{-1}$ ) увеличиваются с ростом среднего размера наночастиц. В спектре комбинационного рассеяния наших образцов отсутствовала магنونная полоса, которая обычно наблюдается при  $1500 \text{ см}^{-1}$ . Од-

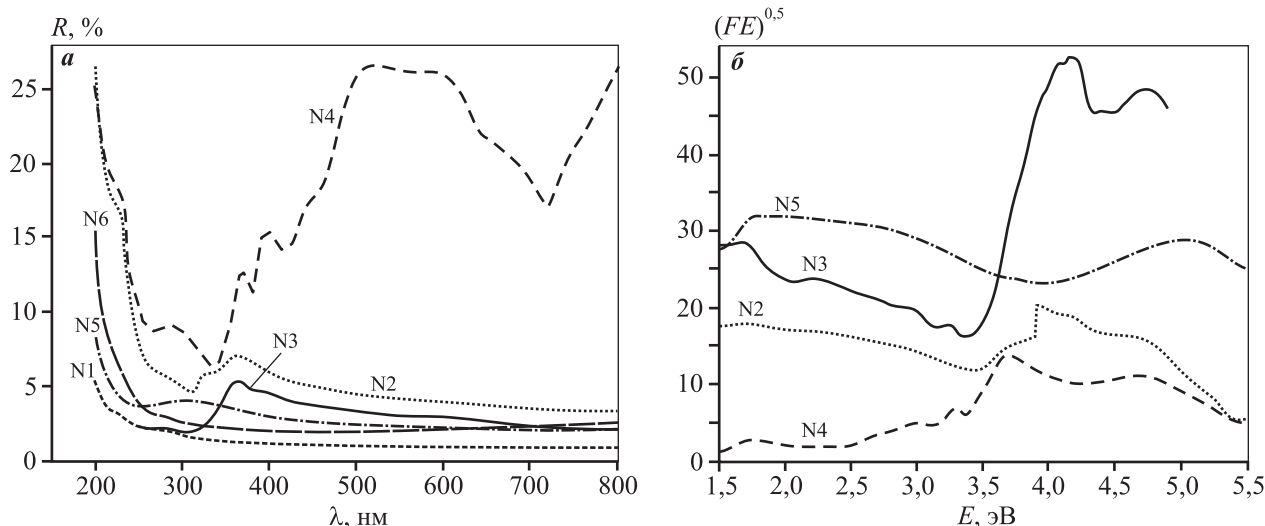
нако исследование спектра ферритового образца (N6) продемонстрировало наличие ярко выраженной 2M-полосы, тогда как другие полосы были менее выраженными.

### Результаты исследований порошков с помощью УФ-спектроскопии в видимом диапазоне

УФ-спектры диффузного отражения для некоторых образцов представлены на рис. 5, а. Анализ рис. 5, а показал, что для крупных наночастиц наблюдается повышение значений отражающей способности с увеличением длины волны по сравнению с соответствующими значениями для частиц малого размера, что является следствием рассеянного излучения кластеров наночастиц NiO. Все спектры были проанализированы с использованием функции Кубелки—Мунка  $F(R)$  [27], связанной с диффузным отражением следующим выражением:

$$F = (1 - R)^2 / (2R). \quad (1)$$

Здесь  $R$  — абсолютная отражательная способность,  $F$  — коэффициент, эквивалентный коэффициенту поглощения. Наиболее эффективным подходом при анализе таких спектров является определение полосы перехода для щели  $E_g$ , которая была оценена путем построения графика  $(FE)^{0,5}$  как функции энергии фотона  $E$  (рис. 5, б) [28]. Линейные части соответствующих кривых были экстраполированы до нуля с целью определения значения запрещенной зоны [29].



**Рис. 5.** УФ-спектры диффузного отражения в видимой области (а) и значения ширины запрещенной зоны в спектрах ряда наночастиц, определенные с использованием функции (1) (б)

### Исследование газочувствительности датчиков на основе никельсодержащих порошков

В данной работе были исследованы газочувствительные свойства датчиков, созданных на основе нанопорошков NiO и NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученных методом ЛСС. Кроме того, было проведено сравнение полученных результатов с газочувствительностью датчиков на основе коммерческих порошков NiO. Датчики были исследованы в условиях воздействия различных концентраций газов при определенных рабочих температурах с целью установления оптимальных экспериментальных условий для каждого конкретного прибора.

Известно, что МОП-датчики в основном оцениваются с точки зрения их максимальной чувствительности при воздействии тестируемого газа и нагреве до температур, обычно находящихся в диапазоне 200–500 °С [30]. При этом принято считать, что изменение электросопротивления датчика имеет место либо из-за наличия пространственного заряда, эффектов и поверхностных колебаний, вызванных ионсорбированными газообразными примесями, или в результате изменения кислородной стехиометрии используемого газочувствительного материала [31]. Обычно полупроводниковые материалы *n*-типа реагируют на присутствие в атмосфере газа-восстановителя уменьшением сопротивления датчика и, соответственно, увеличением электрического сопротивления  $R/R_0$  при подаче газа-окислителя [3]. Полупроводниковые материалы *p*-типа демонстрируют противоположное поведение. NiO является полупроводниковым материалом *p*-типа и достаточно широко применяется в качестве рабочего материала для датчиков различных газов. Наличие удовлетворительных газочувствительных характеристик шпинельного феррита (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) также было подтверждено в исследованиях других авторов [32]. Обычно это полупроводник *p*-типа, поведение которого обусловлено наличием дырок между Ni<sup>2+</sup> и Ni<sup>3+</sup> в октаэдрических узлах соответствующих решеток [33].

В нашем исследовании датчик, созданный на базе коммерческих порошков NiO, а также датчики, изготовленные с использованием нанопорошков NiO — продуктов ЛСС, продемонстрировали наличие *p*-типа проводимости, тогда как датчик на основе феррита никеля (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) харак-

теризовался *n*-типом проводимости, поэтому его отклик определяли как  $R_0/R$ .

#### Поведение газовых датчиков в присутствии монооксида углерода

Изготовленные датчики были исследованы в присутствии монооксида углерода в концентрациях от 50 до 500 ppm, а также при различных температурах (в диапазоне 300–500 °С). Датчики продемонстрировали незначительную реакцию на эти тестовые концентрации в исследуемой области температур (табл. 2). Аналогичные результаты были получены в работе [34] при воздействии концентрации CO < 500 ppm на газовый датчик,

Таблица 2. Отклики датчиков, созданных на основе материалов – продуктов ЛСС, на температуру (*t*) и концентрацию (*c*) монооксида углерода

<i>t</i> , °С	<i>c</i> , ppm	$R/R_0 (R_0/R)$					
		N1	N2	N3	N4	N5	N6
300	50	0,021	0,029	0,016	0,024	0,031	0
	100	0,034	0,043	0,031	0,034	0,052	0
	200	0,043	0,057	0,034	0,041	0,063	0
	300	0,05	0,065	0,035	0,045	0,075	0
	500	0,057	0,072	0,035	0,046	0,087	0
350	50	0,077	0,144	0,044	0,087	0,107	0
	100	0,033	0,064	0,006	0,035	0,081	0,008
	200	0,037	0,065	0,002	0,031	0,103	0
	300	0,044	0,073	0	0,03	0,121	0,008
	500	0,056	0,081	0,001	0,034	0,143	0,033
400	50	0,092	0,141	0,089	0,103	0,107	0
	100	0,054	0,079	0,041	0,053	0,107	0
	200	0,065	0,099	0,039	0,055	0,142	0,003
	300	0,078	0,114	0,042	0,06	0,165	0,014
	500	0,095	0,127	0,042	0,067	0,195	0,032
450	50	0,05	0,068	0,066	0,054	0,055	0,014
	100	0,059	0,089	0,046	0,052	0,093	0,02
	200	0,081	0,102	0,054	0,063	0,128	0,033
	300	0,096	0,117	0,054	0,073	0,154	0,033
	500	0,116	0,144	0,057	0,181	0,087	0,042
500	50	0,092	0,127	0,184	0,114	0,049	0
	100	0,062	0,075	0,107	0,061	0,069	0
	200	0,089	0,109	0,115	0,076	0,102	0,006
	300	0,107	0,135	0,123	0,089	0,128	0,01
	500	0,130	0,169	0,127	0,106	0,162	0,008

созданный на базе  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Значения откликов датчиков несколько увеличились при проведении экспериментов с концентрациями  $\text{CO}$ , превышающими 1000 ppm [34].

### Поведение газовых датчиков в присутствии диоксида азота

При относительно невысоких концентрациях  $\text{NO}_2$  (уровня ppb) поведение датчиков было следующим: в датчиках *n*-типа в присутствии  $\text{NO}_2$  повышалось электросопротивление, а в тех, которые изначально принадлежали к датчикам *p*-типа, электросопротивление снижалось.

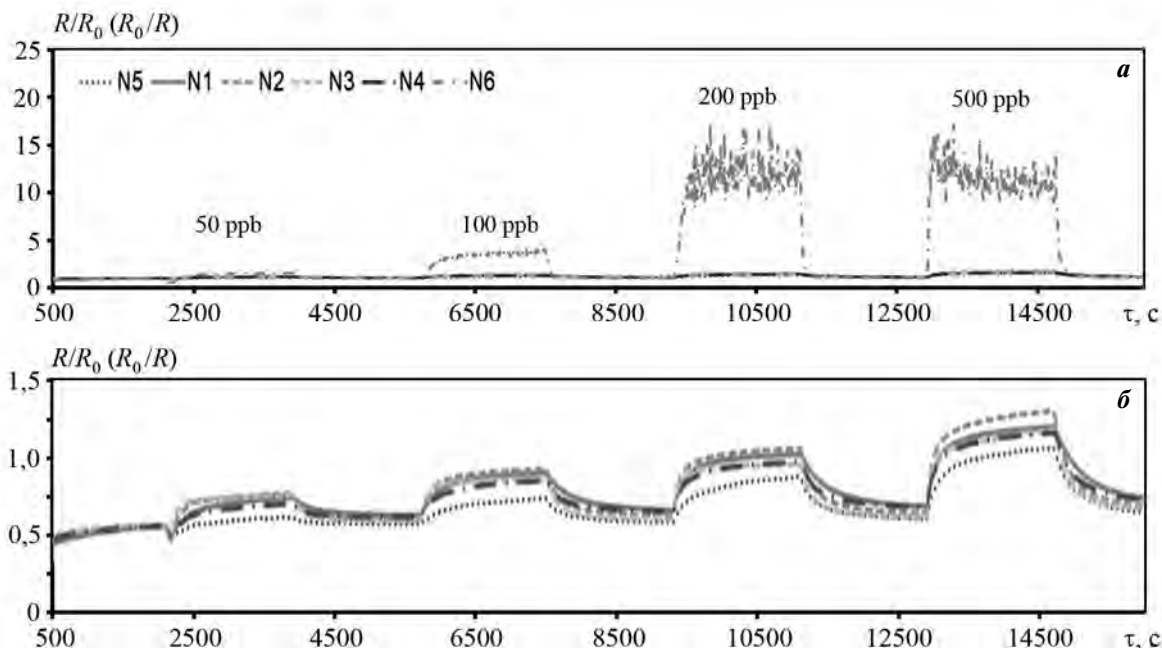
Датчики в основном демонстрировали достаточно слабую реакцию на присутствие  $\text{NO}_2$ , за одним исключением — датчика на базе феррита никеля (рис. 6). Последний при  $t = 350^\circ\text{C}$  начал проявлять отклик в присутствии  $\text{NO}_2$  в концентрации 50 ppb, который значительно увеличился при снижении температуры до  $300^\circ\text{C}$ . При подаче газа в концентрации 500 ppb величина максимума пика на графике отклика датчика уменьшалась, что могло быть обусловлено рядом приповерхностных обменных реакций.

Следует особо отметить повышение уровня отклика датчика N6, созданного на базе феррита никеля, к присутствию в атмосфере  $\text{NO}_2$  в концентрации 500 ppb более чем на порядок в срав-

нении с аналогичными показателями датчиков, изготовленных на основе коммерческого оксида никеля. Повышение уровня отклика также было существенным в сравнении с другими датчиками, созданными на базе наночастиц NiO, полученных в режиме ЛСС.

В аналогичных исследованиях других авторов сообщалось о газочувствительности наночастиц на основе NiO к  $\text{NO}_2$ . В них были обнаружены похожие эффекты, подтверждающие, что эти материалы были слабо чувствительны к присутствию в атмосфере  $\text{NO}_2$ , даже при уровне его концентрации на уровне 10 ppm [35, 36]. Таким образом, созданный нами газовый датчик на основе порошка феррита никеля, демонстрировал высокую стабильность работы при воздействии незначительных концентраций исследуемых газов, что говорит о хороших перспективах его использования с точки зрения селективности.

Следует также отметить, что газочувствительность датчика на базе феррита никеля, полученного в режиме ЛСС, была гораздо лучше, чем других датчиков на основе наночастиц, полученных в режиме ЛСС (NiO), приготовленных в этом исследовании, а также по отношению к характеристикам датчика, созданного с использованием коммерческих порошков NiO. Датчики N1 и N2 также представляются перспективными для проведения те-



**Рис. 6.** Отклики датчиков N1–N6 на присутствие в атмосфере диоксида азота в различных концентрациях (50–500 ppb) при рабочей температуре  $300^\circ\text{C}$  (а) и увеличенный масштаб графика, представленного на рис. 6, а, для откликов датчиков N1–N5 (б)



стовых испытаний в атмосферах различных газов. Интересно отметить, что, хотя датчики N2 и N3 имеют сходные микроструктуры и морфологию частиц, они реагируют на присутствие исследуемых газов по-разному. Это может быть результатом определенных отличий в условиях проведения ЛС-синтеза и/или результатом влияния спекания материалов уже на этапах непосредственного изготовления датчика. Возможно, это сказалось и на микроструктуре газочувствительных материалов таким образом, что доступ газов через приповерхностные слои был несколько ограничен (например, для датчика N3).

## Заключение

Для контролируемого (с точки зрения морфологии и размеров наночастиц) синтеза нанопорошков оксидов металлов на основе никеля (в том числе и сложного оксидного материала — шпинельного феррита никеля) с целью оценки их возможного использования в качестве основы для создания газочувствительных датчиков был использован метод левитационно-струйного синтеза (ЛСС). Материалы, синтезированные в режиме ЛСС, и датчики на их основе в сравнении с датчиками, созданными на основе коммерческого материала (NiO), демонстрируют более высокую производительность. Газовый датчик на основе NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> давал самый сильный отклик на присутствие исследуемых газов, в том числе и в предельно низких их концентрациях, несмотря на наличие вместе с ним в блоке других датчиков, которые обладали даже более развитыми поверхностями рабочих материалов. Более того, данный датчик проявлял различную степень чувствительности по отношению к исследуемым газам, демонстрируя тем самым высокий потенциал с точки зрения селективности. Таким образом, подтверждается перспективность метода ЛСС для производства простых и сложных оксидных материалов с одновременным обеспечением точного управления размерами, формой и составом наночастиц, что, в свою очередь, дает возможность повышения производительности газовых датчиков, создаваемых на основе ЛСС-материалов. Датчики данного типа являются перспективными для будущих экологических и коммерческих приложений, предусматривающих проведение непрерывного анализа состава, качества и уровня загрязненности окружающего воздуха, даже при длительной их эксплуатации.

## Литература/References

1. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье Т. Наноконпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров. *Рос. хим. журн.* 2007. Т. LI. No. 6. С. 61—70.  
*Rumyantseva M.N., Kovalenko V.V., Gas'kov A.M., Pagnier T.* Metal-oxide based nanocomposites as materials for gas sensors. *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. No. 5. P. 1081—1092. DOI: dx.doi.org/10.1134/S1070363208050411.
2. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B.* 2018. Vol. 229. P. 206—217. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036.
3. Williams D.E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sens. Actuators, B: Chem.* 1999. Vol. 57. No. 1—3. P. 1—16. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00133-1.
4. Binions R., Afonja A., Dungey S., Lewis D.E., Parkin I.P., Williams D.E. Discrimination effects in zeolite modified metal oxide semiconductor gas sensors. *IEEE Sens. J.* 2011. Vol. 11. No. 5. P. 1145—1151. DOI: dx.doi.org/10.1109/JSEN.2010.2084079.
5. Lee P.Y., Ishizaka K., Suematsu H., Jiang W., Yatsui K. Magnetic and gas sensing property of nanosized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders synthesized by pulsed wire discharge. *J. Nanopart. Res.* 2006. Vol. 8. No. 1. P. 29—35. DOI: dx.doi.org/10.1007/s11051-005-5427-z.
6. Ju D., Xu H., Xu Q., Gong H., Qiu Z., Guo J. High triethylamine-sensing properties of NiO/SnO<sub>2</sub> hollow sphere P—N heterojunction sensors. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2015. Vol. 215. P. 39—44. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.015.
7. Arshak K., Gaidan I. NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymer thick films as room temperature gas sensors. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 495. No. 1—2. P. 286—291. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.298.
8. Darshane S.L., Suryavanshi S.S., Mulla I.S. Nanostructured nickel ferrite: A liquid petroleum gas sensor. *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35. No. 5. P. 1793—1797. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.013.
9. Ortega D., Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Belousova O.V., Parkin I.P. Thermal relaxation and collective dynamics of interacting aerosol-generated hexagonal NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. No. 48. P. 20830—20838. DOI: dx.doi.org/10.1039/c3cp53981d.
10. Chen N.-S., Yang X.-J., Liu E.-S., Huang J.-L. Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cu, Zn, Cd and Mg). *Sens. Actuators, B: Chem.* 2000. Vol. 66. No. 1—3. P. 178—180. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00368-3.
11. Chen D.-H., He X.-R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. No. 7—8. P. 1369—1377. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00620-1.
12. Liu J., He H., Jin X., Hao Z., Xu Z. Synthesis of nanosized nickel ferrites by shock waves and their magnetic proper-

- ties. *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. No. 3—14. P. 2357—2363. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00722-X.
13. Suematsu H., Ishizaka K., Kinemuchi Y., Suzuki T., Jiang W., Yatsui K. Novel critical temperature resistor of sintered Ni—Fe—O nanosized powders. *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. No. 4. P. 1011—1014. DOI: dx.doi.org/10.1557/JMR.2004.0131.
  14. Ortega D., Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Belousova O.V., Parkin I.P. Thermal relaxation and collective dynamics of interacting aerosol-generated hexagonal NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. No. 48. P. 20830—20838. DOI: dx.doi.org/10.1039/c3cp53981d.
  15. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов. *Поверхность*. 1983. No. 2. С. 150—154.  
Gen M.Ya., Miller A.V. Levitation method of producing ultrafine metal powders. *Poverkhnost'*. 1983. No. 2. P. 150—154 (In Russ.).
  16. Кондратьева Т.А., Морозов Ю.Г., Чернов Е.А. Влияние условий получения на свойства ультрадисперсного порошка никеля. *Порошк. металлургия*. 1987. Т. 26. No. 10. С. 19—22.  
Kondrat'eva T.A., Morozov Y.G., Chernov E.A. Effect of conditions of manufacture on the properties of ultrafine nickel powder. *Soviet. Powder Metallurgy Metal. Ceram.* 1987. Vol. 26. No. 10. P. 793—795. DOI: 10.1007/BF00794359.
  17. Krasnov A.P., Morozov Y.G., Chernov E.A. Characteristic features of the vaporization mechanism in the crucible-free production of aerosol particles. *Powder Technol.* 1994. Vol. 81. No. 1. P. 93—98. DOI: dx.doi.org/10.1016/0032-5910(94)02871-0.
  18. Morozov Y.G., Belousova O.V., Kuznetsov M.V., Ortega D., Parkin I.P. Electric field-assisted levitation-jet aerosol synthesis of Ni/NiO nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. No. 22. P. 11214—11223. DOI: dx.doi.org/10.1039/c2jm31233f.
  19. Binions R., Davies H., Afonja A., Dungey S., Lewis D., Williams D.E., Parkin I.P. Zeolite-modified discriminating gas sensors. *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156. No. 3. P. J46—J51. DOI: dx.doi.org/10.1149/1.3065436.
  20. Peveler W.J., Binions R., Hailes S.M.V., Parkin I.P. Detection of explosive markers using zeolite modified gas sensors. *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. No. 17. P. 2613—2620. DOI: dx.doi.org/10.1039/c2ta01027e.
  21. Tarttelin Hernández P., Naik A.J.T., Newton E.J., Hailes S.M.V., Parkin I.P. Assessing the potential of metal oxide semiconducting gas sensors for illicit drug detection markers. *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. No. 23. P. 8952—8960. DOI: dx.doi.org/10.1039/c4ta00357h.
  22. Costa A.C.F.M., Lula R.T., Kiminami R.H.G.A., Gama L.F.V., de Jesus A.A., Andrade H.M.C. Preparation of nanostructured NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts by combustion reaction. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. No. 15. P. 4871—4875. DOI: dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0048-1.
  23. Madhu G., Biju V. Nanostructured amorphous nickel oxide with enhanced anti-oxidant activity. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 637. P. 62—69. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.157.
  24. Biju V. Ni 2p X-ray photoelectron spectroscopy study of nanostructured nickel oxide. *Mater. Res. Bull.* 2007. Vol. 42. No. 5. P. 791—796. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.10.009.
  25. Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Sildos I., Pärs M. Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide. *Cent. Eur. J. Phys.* 2011. Vol. 9. No. 4. P. 1096—1099. DOI: dx.doi.org/10.2478/s11534-010-0130-9.
  26. Tadic M., Panjan M., Markovic D., Stanojevic B., Jovanovic D., Milosevic I., Spasojevic V. NiO core—shell nanostructure with ferromagnetic-like behavior at room temperature. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. Suppl. 1. P. S322—S325. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.166.
  27. Simmons E.L. Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories. *Appl. Opt.* 1975. Vol. 14. No. 6. P. 1380—1386. DOI: dx.doi.org/10.1364/AO.14.001380.
  28. Rehman S., Mumtaz A., Hasanain S.K. Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 2011. Vol. 13. No. 6. P. 2497—2507. DOI: dx.doi.org/10.1007/s11051-010-0143-8.
  29. Lin H., Huang C.P., Li W., Ismat Shah S., Tseng Y.-H. Size dependency of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Appl. Catal., B: Environ.* 2006. Vol. 68. No. 1—2. P. 1—11. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.018.
  30. Jaaniso R., Kian Tan O. (Eds.). Semiconductor gas sensors. 1-st ed. Oxford: Woodhead Publishing, 2013.
  31. Gurlo A., Riedel R. In situ and operando spectroscopy for assessing mechanisms of gas sensing. *Angew. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 3826—3848. DOI: dx.doi.org/10.1002/anie.200602597.
  32. Chu X., Dongli J., Chenmou Z. The preparation and gas-sensing properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocubes and nanorods. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2007. Vol. 123. No. 2. P. 793—797. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.020.
  33. Sutka A., Gross A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2016. Vol. 222. P. 95—105. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.027.
  34. Yang L., Xie Y., Zhao H., Wu X., Wang Y. Preparation and gas-sensing properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> semiconductor materials. *Solid State Electron.* 2005. Vol. 49. No. 6. P. 1029—1033. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.sse.2005.03.022.
  35. Choi J., Byun J., Sub S. Chemical Influence of grain size on gas-sensing properties of chemiresistive p-type NiO nanofibers. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2016. Vol. 227. P. 149—156. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.014.
  36. Kruefu V., Wisitsoraat A., Phokharatkul D., Tuantranont A., Phanichphant S. Chemical enhancement of p-type gas-sensing performances of NiO nanoparticles prepared by precipitation with RuO<sub>2</sub> impregnation. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2016. Vol. 236. No. 2. P. 466—473. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.028.