08

Влияние морфологии, структуры и химического состава на газочувствительные свойства термически модифицированных композитов $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$

© Д.В. Соколов[1], С.Н. Несов[1], Ю.А. Стенькин[1], В.В. Болотов[1], К.Е. Ивлев[1], И.В. Муромцев[2]

[1] Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия
[2] Центр новых химических технологий института катализа СО РАН,
Омск, Россия

E-mail: classicsub-zero@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Путем термического разложения нитратов Fe, Co, Ni получены композиты состава $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ с последующей термической обработкой для модифицирования морфологии, структуры и химического состава. С ростом температуры отжига обнаружено увеличение среднего размера зерна от 0.11 до 1.00 μm и изменение соотношения концентраций CoO, NiO и шпинелей с содержанием Fe, Co, Ni. Исследование чувствительности к неорганическим газам и органическим парам для полученных композитов с различной температурой отжига показало селективность при комнатной температуре к насыщенным парам ртути, 500 ppm H_2S и SO_2.

Ключевые слова: оксиды переходных металлов, термическая обработка, газовый отклик, пары ртути.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62432.8002k-25

Смешанные оксиды переходных металлов актуальны для газовых сенсоров с управляемой селективностью к токсичным и горючим газам. Наиболее перспективными являются оксиды железа, кобальта и никеля, обладающие высокой каталитической активностью при адсорбции летучих паров [1], что позволяет повышать итоговую чувствительность к некоторым газам при добавлении к другим сенсорным материалам [2–4]. Предыдущие исследования схожих многокомпонентных оксидных систем состава $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ [1], $Co_{1-2x}Ni_xMn_xFe_{2-y}Ce_yO_4$ [5] и $Ni_xCo_{3-x}O_4$ [6] показали чувствительность к различным газам при повышенных температурах, а системы, содержащие оксид Co_3O_4, также проявляют чувствительность к парам ртути [7].

Термическая обработка (ТО) позволяет модифицировать состав и структуру оксидных систем, что обеспечивает возможность повысить их чувствительность к газам и селективность. Среди оксидов Fe, Co, Ni только в оксиде кобальта при термической обработке выше 600 °C происходят обратимые переходы между CoO и Co_3O_4 [8–10]:

$$6CoO + O_2 \leftrightarrow 2Co_3O_4 \quad (1)$$

При нагреве до 905−925 °C оксид кобальта распадается [8,10]:

$$2Co_3O_4 \rightarrow 6CoO + O_2 \quad (2)$$

Данные оксиды кобальта имеют различную электропроводность при адсорбции газов, а значит и чувствительность к газам. Следовательно, регулированием температуры отжига можно получить определенное соотношение оксидов Co_3O_4/CoO с наибольшей чувствительностью и селективностью. В настоящей работе представлены результаты исследования морфологии, структуры и чувствительности к неорганическим и органическим газам при комнатной температуре композитов состава $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ после термической обработки при 650, 920 и 1000 °C.

Оксидные композиты были получены на ситалле путем термического разложения смеси насыщенных растворов нитратов железа, кобальта и никеля в массовом соотношении 1:1:1 при 120 °C на воздухе в течение 120 min для испарения воды. Для трех серий образцов ТО проводилась на воздухе в течение 60 min при следующих температурах: 650, 920 и 1000 °C.

Морфология композитов исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6610 LV с использованием энергодисперсионного анализатора (ЭДА) Inca-X-act для определения концентрации элементов. Идентификация кристаллической структуры образцов выполнялась по результатам рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker) с излучением Cu Kα (длина волны 0.154 nm) в диапазоне углов 2θ от 5° до 80°. Химический состав композитов определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке Surface Science Center (Riber) с использованием немонохроматического излучения Al Kα (энергия фотонов $\sim$ 1487 eV).

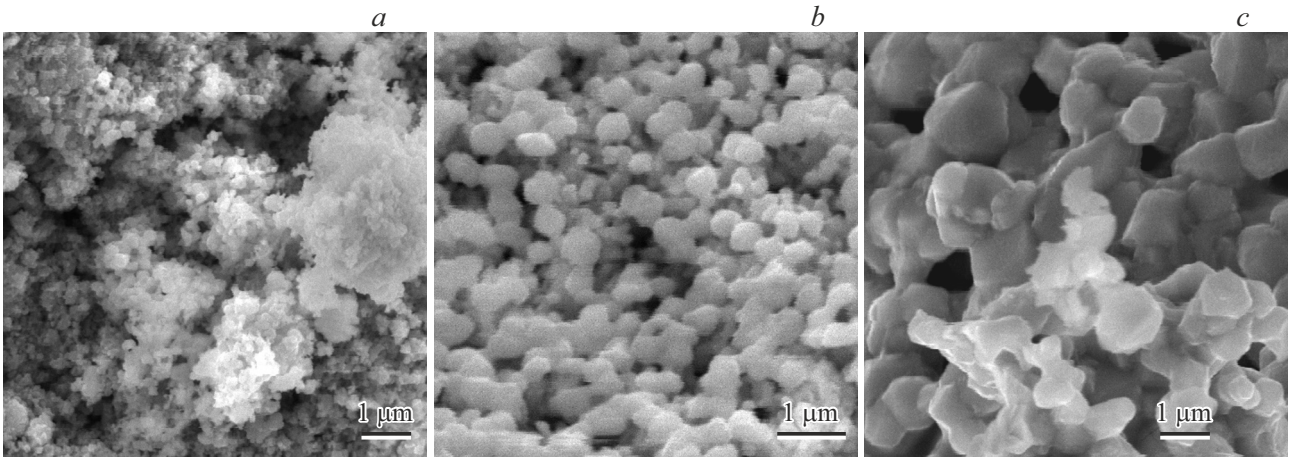


Рис. 1. РЭМ-изображения композитов $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ с различной температурой ТО: 650 °C (*a*), 920 °C (*b*) и 1000 °C (*c*).

Продольные вольт-амперные характеристики (ВАХ) композитов измерялись с помощью прецизионного измерителя импеданса LCR Meter Agilent E4980A с расстоянием между двумя позолоченными контактами 2 mm. Сенсорный отклик S определялся при комнатной температуре (19–20 °C) путем регистрирования изменения сопротивления образца в среде следующих анализируемых газов с концентрацией 500 ppm: диоксид азота (NO_2), аммиак (MH_3), гидразин (N_2H_2), водород (H_2), сероводород (H_2S), сернистый газ (SO_2), а также пары этанола (C_2H_5OH), бензола (C_6H_6), фенола (C_6H_6OH), муравьиной кислоты (HCOOH), формальдегида (HCHO), ацетальдегида (CH_3COH), ацетона (CH_3COCH_3) и метилциана (CH_3CN). Измерения продольного сопротивления проводились в герметичной ячейке объемом 250 ml в потоке сухого азота с анализируемым газом (скорость 0.5–1.0 ml/s, относительная влажность 5–8 %) с помощью цифрового прибора ZT219. В случае изучения влияния ртути образцы устанавливались в ячейку с насыщенными парами Hg концентрацией 600 pm. Величина отклика к газам определялась как $S = \mathrm{sgn}(R - R_0) \cdot (R/R_0)^{\mathrm{sgn}(R-R_0)}$, где R_0 и R — установившееся сопротивление образца до и после напуска газа, соответственно, $\mathrm{sgn}(R - R_0) = \pm 1$, если R больше/меньше R_0.

Поверхность композитов $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ имеет пористую гранулированную структуру со средним диаметром зерна 0.11 ± 0.02, 0.35 ± 0.04 и $1.00 \pm 0.30\,\mu$m в случае ТО при 650, 920 и 1000 °C, соответственно (рис. 1). Так как при температурах 920 °C оксид кобальта Co_3O_4 распадается согласно (2), то увеличение размеров зерен с ростом температуры ТО [10] может сопровождаться увеличением доли оксида CoO [9]. По данным ЭДА, концентрация элементов в композитах с различной ТО изменяется в пределах погрешности метода (таблица).

Согласно результатам РСА (рис. 2, *a*), в объеме композитов присутствуют кристаллические оксиды в

Результаты анализа количественного элементного состава для $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ при различной температуре ТО

Метод определения состава	ТО, °C	Концентрация, ат.%			
		Fe	Co	Ni	O
ЭДА	650	10.0	23.0	26.0	41.0
	920	11.8	21.4	24.0	42.8
	1000	7.6	26.3	24.5	41.6
РФЭС	650	2.0	8.4	27.7	61.9
	920	3.8	15.0	10.5	70.7
	1000	1.8	15.9	15.1	67.2

виде следующих фаз: ромбоэдрический NiO, кубический CoO, кубическая шпинель кобальтит никеля $NiCo_2O_4$ и кубическая шпинель феррит никеля (треворит) $NiFe_2O_4$. Рефлексы оксида NiO присутствуют только на рентгенограмме образца, прошедшего ТО при 650 °C, а при более высоких температурах данный оксид образует соединения с оксидами Co_2O_3 и Fe_2O_3. Оксид Fe_2O_3 связывается с оксидом NiO уже при ТО при 650 °C с образованием $NiFe_2O_4$, рефлексы которого также наблюдаются на рентгенограммах образцов с более высокой температурой ТО. Рефлексы оксида CoO наблюдаются только на рентгенограммах образцов, прошедших ТО при 920 и 1000 °C.

На рентгенограммах образцов с температурой ТО 920 °C и выше наблюдается значительное увеличение интенсивности рефлексов CoO (311), (222), (220) и (200) (рис. 2, *a*). Оксид кобальта Co^{3+} находится только в фазе $NiCo_2O_4$, о чем свидетельствует наличие рефлексов (111), (220), (311). Отсутствие дифракционных пиков фазы $NiCo_2O_4$ с рефлексами (222), (400), (440), (422) и (511) в случае ТО при 920 °C и 1000 °C может

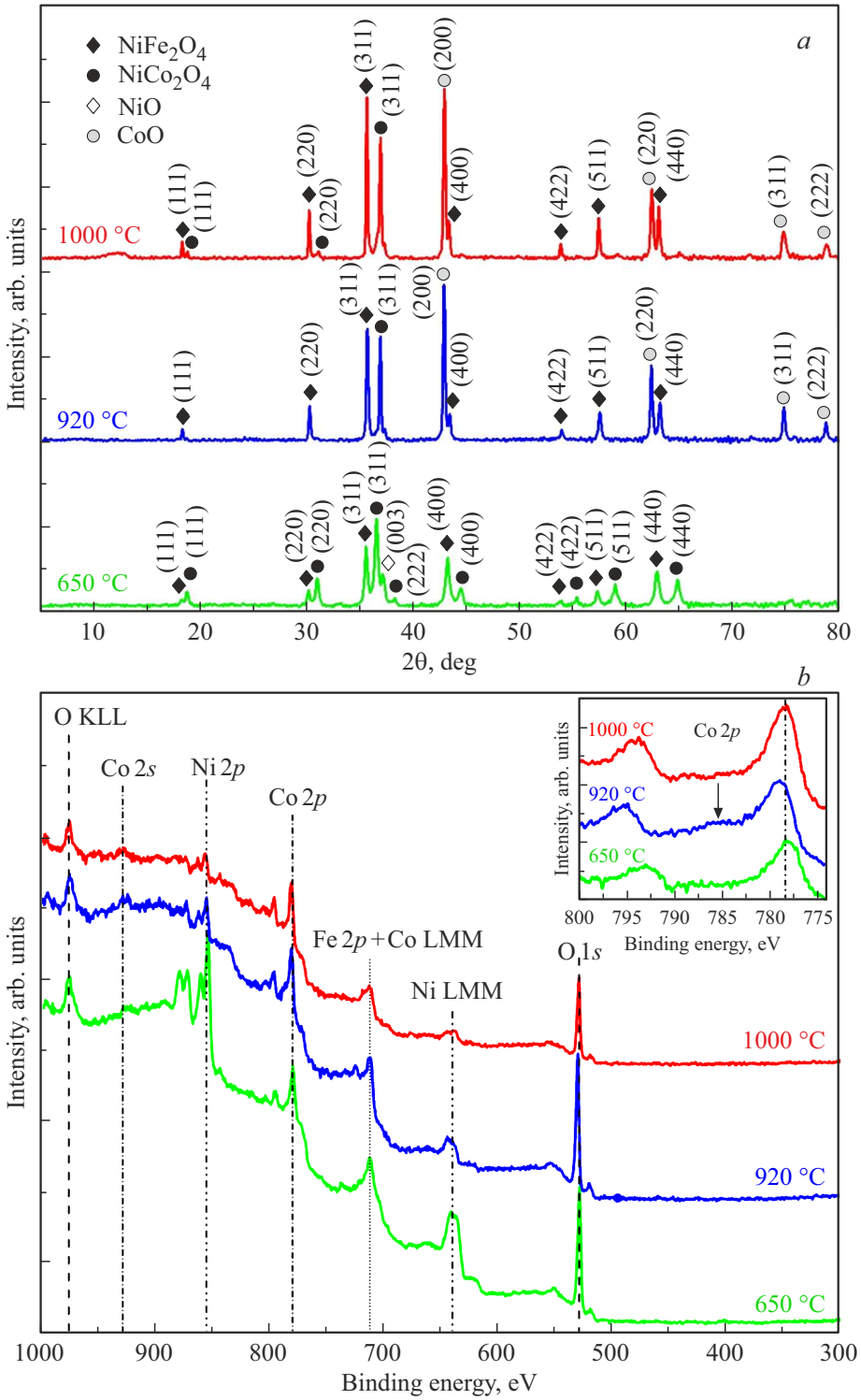


Рис. 2. Результаты анализа структуры и состава образцов $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ после ТО при различных температурах: *a* — спектры РСА; *b* — обзорные спектры РФЭС (на вставке представлены спектры Co 2*p*).

быть обусловлено уменьшением размеров поликристаллов и увеличением степени аморфизации. Таким образом, в объеме $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ после высокотемпературных ТО преобладает CoO и уменьшается количество Co_3O_4, что соответствует реакциям (1) и (2).

В обзорных спектрах РФЭС композитов с увеличением температуры ТО наблюдается заметное снижение относительной интенсивности линий никеля (рис. 2, *b*), что указывает на снижение его концентрации. Положение и форма линии Ni 2*p* соответствует зарядовому состоянию

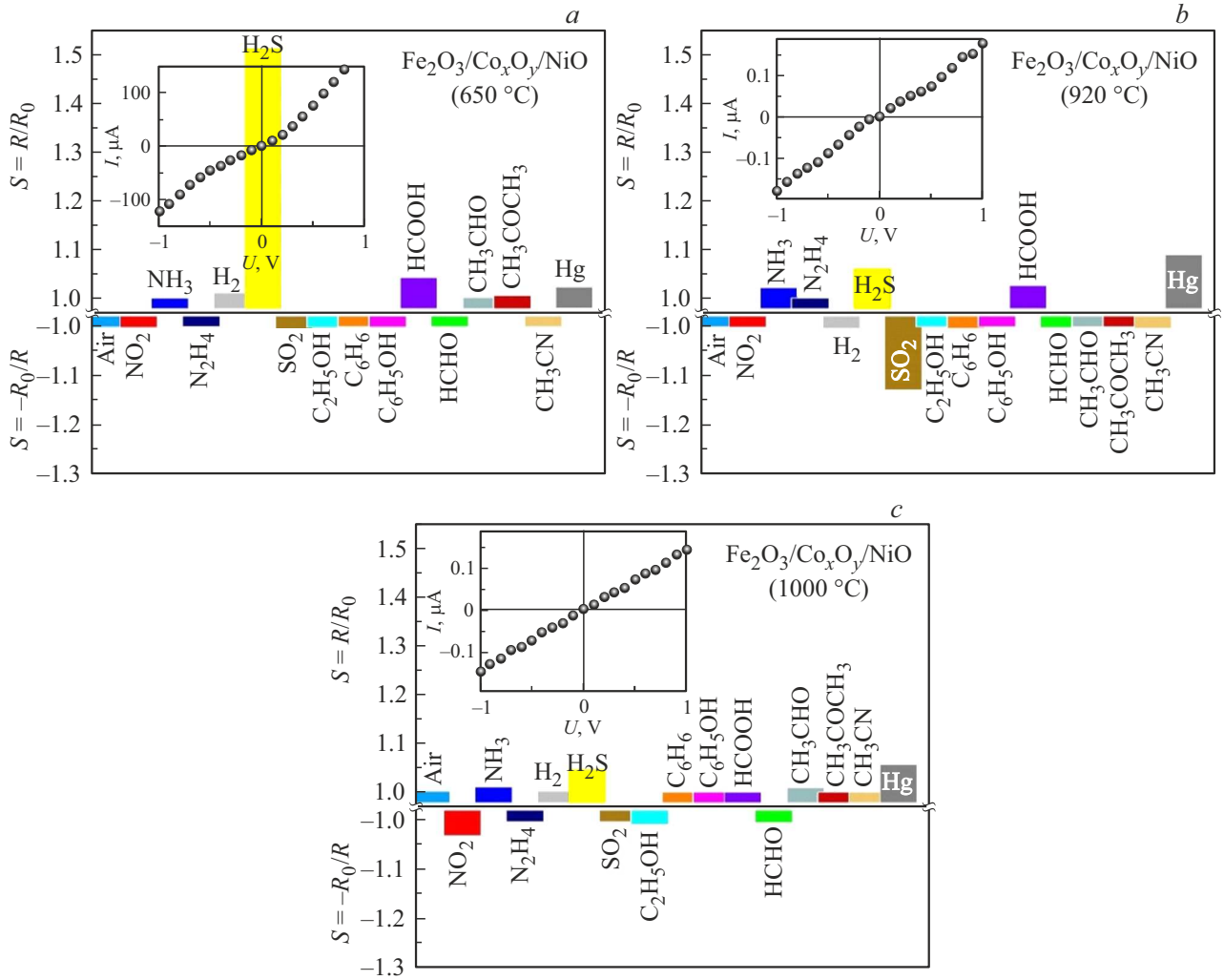


Рис. 3. Диаграммы газового отклика композитов $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ с различной температурой ТО: 650 °C (*a*), 920 °C (*b*) и 1000 °C (*c*); на вставках — соответствующие ВАХ.

Ni^{2+}, что указывает на присутствие в поверхностном слое всех образцов оксида NiO и шпинелей $NiCo_2O_4$, $NiFe_2O_4$.

Положение максимума и форма спектра Co 2*p* для композита после ТО при 650 °C может соответствовать состоянию Co^{3+}, что в совокупности с данными РСА отвечает шпинели $NiCo_2O_4$ (рис. 2, *b*, вставка). В спектре Co 2*p* образца после ТО при 920 °C наблюдается сдвиг максимума в область низких энергий связи, а также характерный сателлит (обозначен стрелкой на рисунке), что свидетельствует о наличии состояний Co^{2+}. Это указывает на формирование оксида CoO согласно реакции (2). При этом форма спектра Co2p композита после ТО при 1000 °C указывает на наличие состояний Co^{2+} и Co^{3+} [11]. Это может быть обусловлено частичным окислением кобальта ($Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$) при взаимодействии с адсорбированным на поверхности кислородом согласно реакции (1).

Результаты количественного элементного анализа по данным РФЭС (таблица) указывают на значительное различие концентрации элементов в поверхностном слое композитов с различной температурой ТО. Для образцов после ТО при 920 и 1000 °C наблюдается снижение концентрации никеля (в 1.8 и 2.6 раз соответственно) и увеличение концентрации кобальта (в 1.8 и 1.9 раз соответственно) относительно образца после ТО при 650 °C. Различие результатов количественного элементного анализа, полученных методами ЭДА и РФЭС (таблица), обусловлено глубиной регистрации для каждого из них, которая составляет несколько микрометров и нанометров, соответственно.

Полученные ВАХ для композитов $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ являются практически линейными (рис. 3, вставки). Слабая нелинейность ВАХ композита после ТО при 650 °C указывает на возможное туннелирование свободных носителей заряда через энергетические барьеры между оксидными компонентами, а также между проводящими контактами и поверхностью образца. Продольное сопротивление образцов $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$ в среднем составляет 8.45, $6.25 \cdot 10^3$ и $7.10 \cdot 10^3$ kΩ после ТО при

650, 920 и 1000 °C, соответственно. Вследствие наличия высокоомных фаз Fe_2O_3 и NiO, суммарное сопротивление будет определяться протеканием тока в проводящем Co_xO_y через энергетические барьеры в гетеропереходах между оксидами [12].

Диаграмма газового отклика указывает на *p*-тип проводимости композитов — при воздействии типичного газа–окислителя (NO_2) для всех образцов наблюдается уменьшение сопротивления (рис. 3), в то время как адсорбция типичных газов-восстановителей (MH_3, H_2S) ведет к увеличению сопротивления [1,6].

Композит после ТО при 650 °C обладает значительной селективностью к H_2S ($S \approx 1.50$), что соответствует результатам других работ [3,10]. К остальным газам для данного композита отклик составляет не более 1.05. Для композита после ТО при 920 °C отклик к H_2S снижается до 1.06, а к SO_2, напротив, увеличивается с 1.01 до 1.13. Стоит отметить, что данный композит обладает наибольшим откликом к парам Hg ($S \approx 1.09$). Обработка при 1000 °C не приводит к заметному улучшению сенсорных характеристик композита: общая чувствительность ко всем газам заметно снижается, максимальный газовый отклик не превышает 1.06. Вероятное изменение характера чувствительности к газам обусловлено увеличением размеров зерен и изменением соотношения Co^{2+}/Co^{3+}.

Механизм чувствительности к H_2S при комнатной температуре может происходить посредством взаимодействия газа с адсорбированными молекулами кислорода O_2^- в ходе следующей реакции [3]:

$$2H_2S_{(ads)} + 3O^-_{2(adc)} \rightarrow 2SO_{2(ads)} + 2H_2O + 3e^-. \quad (3)$$

Большая концентрация образованных свободных электронов компенсирует основные носители заряда в композитах (дырки) [3,4], в результате чего происходит значительное увеличение сопротивления композита, по сравнению с адсорбцией других газов. Максимальный отклик на H_2S для композита после ТО при 650 °C может быть связан с наибольшим содержанием в нем, согласно результатам РСА и РФЭС (рис. 2, таблица), оксида NiO, который может служить катализатором реакции (3). К тому же данный композит содержит зерна наименьшего размера, а значит, имеет более развитую поверхность.

При адсорбции паров ртути сопротивление композитов увеличивается за счет диффузии электронов в поверхностном слое образца ($Hg^0 \rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$) и их дальнейшей рекомбинации с дырками. Уменьшение сопротивления композитов при адсорбции SO_2 может быть обусловлено реакциями, при которых происходит захват электронов из поверхностного слоя образца, образуя область пространственного заряда, обогащенную дырками [1,5]. Как следствие, сопротивление композита с *p*-типом проводимости уменьшается. Катализатором таких реакций может являться CoO, формирующийся после термообработки при температуре выше 920 °C. Наибольший отклик к SO_2 и парам ртути для композита после ТО при 920 °C, по-видимому, достигается посредством выполнения оптимальных условий для адсорбции — средние размеры гранул (в три раза меньшие по сравнению с композитом после ТО при 1000 °C) и достаточное количество CoO (рис. 2, таблица).

В работе исследовано влияние температуры ТО на морфологию, структуру, химический состав и газочувствительные свойства системы с составом $Fe_2O_3/Co_xO_y/NiO$. Было установлено, что характер изменения чувствительности к газам при комнатной температуре определяется размером зерна, соотношением оксидов Co^{2+} и Co^{3+} и концентрацией никеля на поверхности зерен.

Показано, что ТО при 650 °C позволяет получить структуру с высокой чувствительностью к H_2S, обусловленной высоким содержанием в поверхностном слое соединений NiO, $NiCo_2O_4$ и $NiFe_2O_4$, выступающих в качестве катализатора распада сероводорода. Повышение чувствительности к SO_2 и парам ртути для композита после ТО при 920 °C обеспечивается оптимальным размером гранул, а также достаточным количеством CoO, который определяет изменение проводимости композита при адсорбции данных газов. Низкая чувствительность композита после ТО при 1000 °C связана со снижением удельной площади поверхности вследствие увеличения размера зерна. Представленные в работе результаты могут быть использованы при разработке сенсорных материалов с высокой селективностью при комнатной температуре.

Благодарности

Исследование выполнено на оборудовании Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации 121021600004-7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Joshi, V.B. Kamble, M. Kumar, A.M. Umarji, G. Srivastava. J. Alloys Compd. **654**, 460 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.119.

[2] V. Bagul, G. Bhagure, B. Langi, D. Tayde. Chem. Rev. Lett. **7**, 433 (2024). DOI: 10.22034/crl.2024.447531.1307.

[3] L. Liu, M. Yang, S. Gao, X. Zhang, X. Cheng, Y. Xu, H. Zhao, L. Huo, Z. Major. ACS Appl. Nano Mater. **2**, 5409 (2019). DOI: 10.1021/acsanm.9b01038.

[4] S. Moon, N.M. Vuong, D. Lee, D. Kim, H. Lee, D. Kim, S.-K. Hong, S.-G. Yoon. Sens. Actuators B: Chem. **222**, 166 (2016). DOI: 10.1016/j.snb.2015.08.072.
[5] S.A. Ogundipe, C.L. Ndlangamandla, M.M. Diale, M. Jozela, H.C. Swart, D.E. Motaung, S.S. Nkosi. Coatings 2023, **13**, 1771. DOI: 10.20944/preprints202308.2198.v1.
[6] M. Govindhan, B. Sidhureddy, A. Chen. ACS Appl. Nano Mater. **1**, 6005 (2018). DOI: 10.1021/acsanm.8b00835.
[7] Z. Liu, X. Xia, H.-K. Guan, Q. Liu, S.-S. Zhao, X.L. Cheng, Q.Q. Xu, S.S. Li. Chem. Eng. J. 435, **2**, 134950 (2022). DOI: 10.1016/j.cej.2022.134950.
[8] Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. Химические свойства неорганических веществ: учеб, пособие. ИНФРА-М, М. (2019). С. 426.
[9] L.J. Cardenas-Flechas, P.T.C. Freire, E.C. Paris, L.C. Moreno, M.R. Joya. Materialia **18**, 101155 (2021). DOI: 10.1016/j.mtla.2021.101155.
[10] T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, I.S. Vlasov, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. Chemosensors **11**, *3*, 166 (2023). DOI: 10.3390/chemosensors11030166.
[11] Table of Elements. X-ray photoelectron spectroscopy of atomic elements. https://www.xpsfitting.com/2012/01/cobalt.html (accessed 2025).
[12] L. Wang, B. Hong, H.D. Chen, J.C. Xu, Y.B. Han, H.X. Jin, D.F. Jin, X.L. Peng, H.L. Ge, X.Q. Wang. J. Mater. Chem. C **8**, 3855 (2020). DOI: 10.1039/c9tc06614d.

Редактор Е.Ю. Флегонтова