



## Ориентированные волокна оксида никеля для использования в газочувствительных сенсорах

Э.М. Лебедева<sup>1\*</sup>, Г.Р. Низамеева<sup>1,2</sup>, Р.Р. Гайнуллин<sup>1</sup>, И.Р. Низамеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» ул. Академика Арбузова, 8, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, Россия

\*E-mail: [elgina.lebed@mail.ru](mailto:elgina.lebed@mail.ru)

**Аннотация.** Диоксид азота при выделении в атмосферный воздух наносит большой вред окружающей среде. Поэтому необходимо мониторинговое исследование и определение концентрации NO<sub>2</sub> в воздухе газочувствительными сенсорами быстрого реагирования. За последние годы сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов привлекают постоянно растущее внимание. Этот интерес в основном связан с их свойствами (магнитные, оптические, электрические и каталитические). В настоящей работе представлена методика получения ориентированных волокон оксида никеля для использования в качестве активного элемента сенсора диоксида азота. Получение ориентированных волокон оксида никеля было проведено двухстадийным синтезом при температуре 70°C, путем восстановления хлорида никеля NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O в щелочной среде в присутствии магнитного поля с последующим термоокислением в среде воздуха. В качестве основы активного элемента была использована кремниевая подложка. Внешний вид ориентированных волокон оксида никеля изучался с помощью конфокального микроскопа.

**Ключевые слова:** диоксид азота, газочувствительный сенсор, оксид никеля, ориентированные волокна оксида никеля, кремниевая подложка.

## Oriented nickel oxide fibers for use in gas sensitive sensors

E.M. Lebedeva<sup>1\*</sup>, G.R. Nizameeva<sup>1,2</sup>, R.R. Gainullin<sup>1</sup>, I.R. Nizameev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center «Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences», Academician Arbuzov st., 8, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 68, Kazan, Russia

\*E-mail: [elgina.lebed@mail.ru](mailto:elgina.lebed@mail.ru)

**Abstract.** Nitrogen dioxide causes great harm to the environment when it released into the atmospheric air. Therefore, it is necessary to monitor and determine the concentration of NO<sub>2</sub> in the air with fast response gas sensors. In recent years, sensors based on semiconductor metal oxides have attracted ever-increasing attention. This interest is mainly related to their properties (magnetic, optical, electrical and catalytic). In this paper, we present a technique for obtaining oriented nickel oxide fibers for use as an active element in a nitrogen dioxide gas sensor. Obtaining oriented nickel oxide fibers was carried out by two-stage synthesis at a temperature of 70°C by reducing nickel chloride NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O in an alkaline medium in the presence of a magnetic field. The process was followed by thermal oxidation in air. A silicon substrate was used as the basis of the active element. The appearance of oriented nickel oxide fibers was studied using a confocal microscope.

**Keywords:** nitrogen dioxide, gas sensitive sensor, nickel oxide, oriented nickel oxide fibers, silicon substrate.

## 1. Введение

В настоящее время из-за постоянного развития сельского хозяйства, промышленности, автотранспорта важной проблемой человечества является загрязнение окружающей среды вредными и токсичными газами. Среди таких газов особое место занимает диоксид азота ( $\text{NO}_2$ ).  $\text{NO}_2$  в основном выделяется в атмосферный воздух при сгорании топлива, в результате выбросов выхлопных газов транспортных средств. Диоксид азота в атмосфере вступает в реакцию с водой, кислородом и другими химическими веществами, образуя кислотные дожди, которые в свою очередь наносят большой ущерб почве, растительному, животному миру и здоровью человека [1]. Таким образом, своевременное обнаружение и мониторинг  $\text{NO}_2$  является актуальной задачей для обеспечения экологической безопасности. Для эффективного обнаружения газов используются сенсоры-газоанализаторы, способные детектировать низкие концентрации газа  $\text{NO}_2$ . Широкое применение получили сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов p-типа [1]. Принцип работы таких сенсоров основан на изменении электропроводности в результате адсорбции при взаимодействии поверхности оксида металла с молекулами токсичного газа.

Часто встречаются работы [1, 2, 3], в которых описываются сенсоры на основе квазиодномерных структур полупроводниковых оксидов металлов, такие как нановолокна, наностержни и т.д. В отличие от пленок оксидов металлов, такие структуры позволяют значительно снизить предел обнаружения токсичных газов. Однако в этих работах используются хаотически расположенные на поверхности подложки волокна оксидов металлов или наностержни. В настоящее время для уменьшения количества используемого материала и уменьшения порога перколяции, при котором возникает проводимость между волокнами, целесообразно использовать ориентированные массивы волокон оксидов металлов [4].

Среди полупроводниковых оксидов металлов большой интерес представляет оксид никеля ( $\text{NiO}$ ) благодаря своим магнитным, оптическим, электрическим и каталитическим свойствам [5].  $\text{NiO}$  также обладает высокой проводимостью и химической стойкостью.

## 2. Цель исследования

Целью настоящей работы выступает синтез ориентированных волокон оксида никеля для применения в качестве активного элемента газового сенсора  $\text{NO}_2$ .

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Синтез волокон никеля;
2. Выбор соответствующей подложки, которая будет служить в качестве основы активного элемента сенсора;
3. Ориентирование синтезированных волокон никеля на поверхности выбранной подложки;
4. Окисление ориентированных массивов волокон никеля.

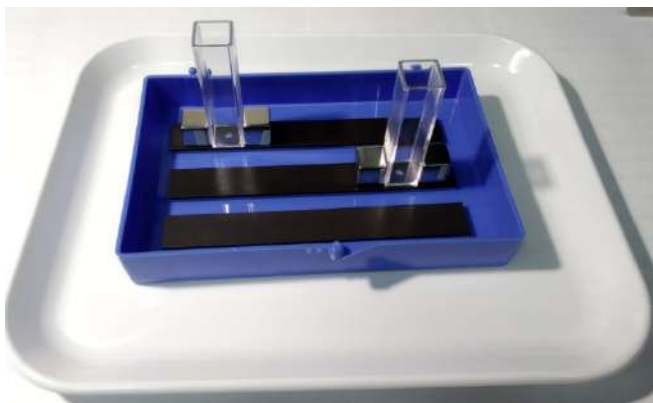
## 3. Методы и материалы исследования

Для синтеза ориентированных волокон оксида никеля использовали метод химического осаждения металла из жидкой фазы. В качестве прекурсора металла был использован хлорид никеля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а в качестве восстановителя - гидразин гидрат  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Синтез проводился в щелочной среде в присутствии этиленгликоля (ЭГ). Для реакции восстановления никеля из жидкой фазы предварительно были приготовлены растворы хлорида никеля, гидроксида натрия и гидразина гидрата в этиленгликоле в необходимых концентрациях (рисунок 1).



**Рисунок 1.** Слева направо: раствор гидразина гидрата в ЭГ, раствор хлорида никеля в ЭГ, раствор гидроксида натрия в ЭГ.

Синтез проводился при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 6 часов в присутствии однородного магнитного поля. Для создания магнитного поля использовали постоянные магниты. Кюветы с реакционной смесью в однородном магнитном поле представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2.** Кюветы с реакционной смесью в магнитном поле.

По окончании синтеза полученные субмикронные волокна никеля многократно промывались изопропиловым спиртом.

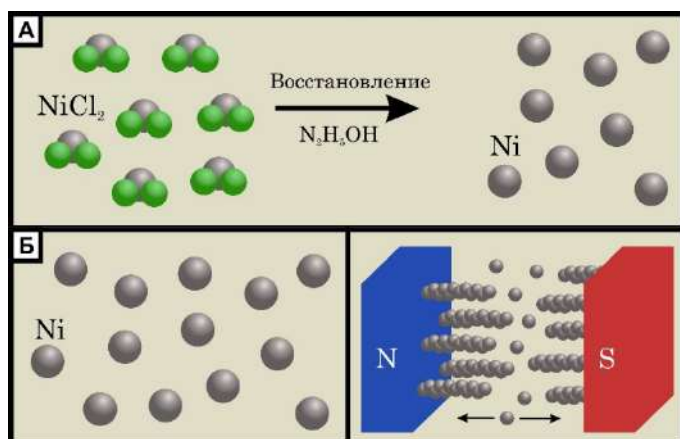
Внешний вид синтезированных волокон никеля исследовался с помощью конфокального микроскопа Leica DCM 3D.

Термогравиметрические исследования подложек, которые выступают в качестве основы газового сенсора и на поверхность которых наносятся полученные субмикронные волокна никеля для последующего окисления, проводились на дифференциальном термоанализаторе SDT-Q600 со скоростью нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 4. Полученные результаты

Получение ориентированных полупроводниковых волокон оксида никеля состоит из нескольких этапов. В первую очередь необходимо синтезировать волокна никеля. Следующим этапом является окисление полученных волокон и нанесение их на соответствующую подложку, которая служит основой сенсора.

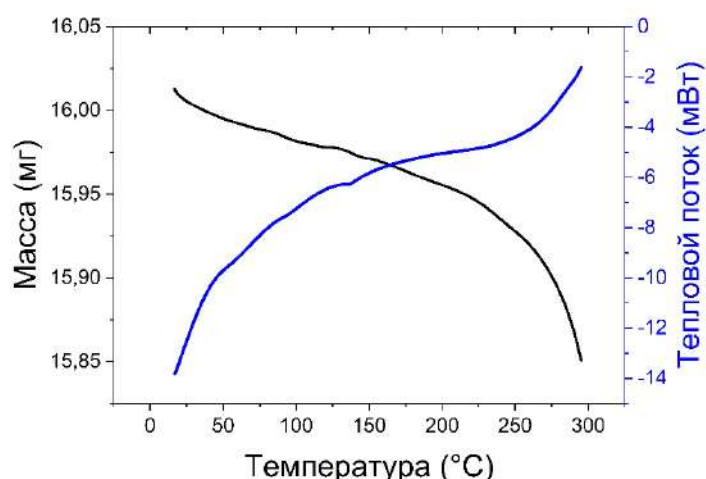
Синтез волокон никеля (Ni) проводился при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  методом химического восстановления хлорида никеля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из жидкой фазы в щелочной среде в присутствии магнитного поля. В качестве восстановителя использовался гидразин гидрат  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Сам синтез состоит из 2-х стадий. Первая стадия включает образование наночастиц никеля в ходе восстановления ионов никеля из раствора (рисунок 3А). На второй стадии образовавшиеся наночастицы Ni под действием внешнего магнитного поля срастаются вдоль силовых линий магнитного поля, образуя при этом волоконную структуру (рисунок 3Б). Образование волокон никеля из наночастиц никеля схематично представлено на рисунке 3.



**Рисунок 3.** Схематическая иллюстрация процесса синтеза волокон никеля: А) образование наночастиц никеля; Б) образование волокон никеля под действием магнитного поля.

Следующим этапом работы является нанесение синтезированных волокон никеля на поверхность подложки с токопроводящими электродами для последующего высокотемпературного окисления. Экспериментально было установлено, что наиболее эффективно окисление волокон никеля протекает при температуре  $600^\circ\text{C}$ .

В работе [6] в качестве подложки был рассмотрен стеклотекстолит, на поверхность которого предварительно методом фотолитографии были нанесены медные электроды. Однако в ходе исследований температурных свойств стеклотекстолита методом термогравиметрического анализа (ТГА) было установлено, что процесс плавления стеклотекстолита начинается при температуре  $250^\circ\text{C}$  (рисунок 4). Соответственно, данная подложка не выдерживает требуемых температур.



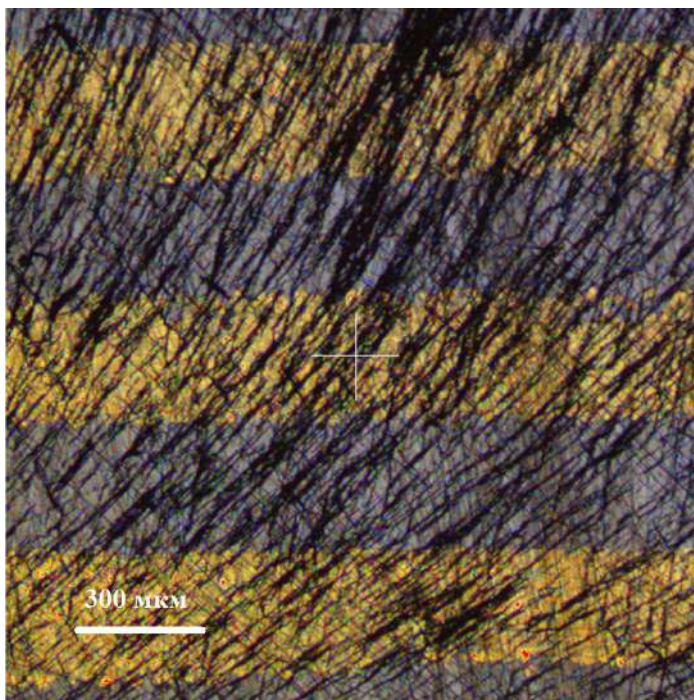
**Рисунок 4.** ТГА кривая стеклотекстолитовой подложки.

В связи с этим, в силу высокой температуры плавления, в качестве подложки было принято решение использовать кремниевые (Si) пластины. Предварительно на



поверхность кремниевой подложки методом фотолитографии были нанесены золотые электроды.

Далее синтезированные волокна Ni, в присутствии внешнего магнитного поля были нанесены на кремниевую подложку с электродами. Предварительно подложка была очищена и обезжирена. Магнитное поле использовалось для формирования ориентированных массивов волокон. Далее пластина-подложка с ориентированными волокнами Ni выдерживалась в печи при температуре 600°C в течение 2 ч. В результате на поверхности кремния были получены ориентированные волокна оксида никеля (NiO). Полученный массив волокон на поверхности Si-подложки был изучен методом конфокальной микроскопии. Результаты микроскопических исследований представлены на рисунке 5.



**Рисунок 5.** Оптический снимок ориентированных массивов волокон NiO на поверхности кремния.

На рисунке 5 можно увидеть формирование равномерно распределенных массивов волокон NiO по всей поверхности золотых электродов и кремниевой подложки. Диаметр полученных волокон NiO составляет примерно 1 мкм, а длина достигает 100 мкм.

### 3. Выводы

Таким образом, в ходе данной работы методом химического восстановления металла из жидкой фазы были получены волокна никеля. Была подобрана соответствующая подложка, которая служит основой газового сенсора и выдерживает высокие температуры. Таким критериям соответствует подложка на основе кремния. Путём осаждения синтезированных волокон никеля на поверхность выбранной кремниевой подложки в виде ориентированных массивов и термообработки при температуре 600°C были получены ориентированные волокна оксида никеля, способные обнаруживать диоксид азота и менять свою проводимость, адсорбируя NO<sub>2</sub>.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

### Список литературы

1. Gomaа, M.M. Gas sensing performance of sprayed NiO thin films toward NO<sub>2</sub> gas / M.M. Gomaа, M.H. Sayed, V.L. Patil [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 885. – P. 160908.
2. Kaur, N. Shelf life study of NiO nanowire sensors for NO<sub>2</sub> detection / N. Kaur, D. Zappa, E. Comini // Electronic Materials Letters. – 2019. – V.15. – №. 6. – P. 743-749.
3. Liu, B. Synthesis and enhanced gas-sensing properties of ultralong NiO nanowires assembled with NiO nanocrystals / B. Liu, H. Yang, H. Zhao [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – V. 156. – №. 1. – P. 251-262.
4. Nizameev, I.R. Oriented nanonetworks and submicron fibres of nickel as a conducting coating / I.R. Nizameev, M.V. Morozov, G.R. Nizameeva [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1695. – №. 1. – P. 012004.
5. Danjumma, S.G. Nickel oxide (NiO) devices and applications: a review / S.G. Danjumma, Y. Abubakar, S. Suleiman // International Journal of Engineering Research & Technology. – 2019. – V. 8. – P. 12-21.
6. Низамеева, Г. Разработка токосъемных носителей-подложек для активных элементов газовых сенсоров / Г. Низамеева, И. Низамеев, Р. Гайнуллин, М. Кадиров // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. - №. 10. – С. 51-55.