

НАНОВОЛОКНА LaFeO_3 КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

© 2024 г. В. Б. Платонов^{1,*}, Н. М. Малинин¹, И. В. Сапков¹, М. Н. Румянцева¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: platonovvb@my.msu.ru

Поступило в редакцию 5 мая 2024 г.

После доработки 21 января 2025 г.

Принято к печати 23 января 2025 г.

Нановолокна LaFeO_3 получены методом электроспиннинга из полимерных прекурсор-наполненных растворов, охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, инфракрасной спектроскопией и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Исследованы газочувствительные свойства материалов при детектировании CO , NH_3 , ацетона и метанола. Синтезированные волокна LaFeO_3 проявляют высокий сенсорный отклик по отношению к летучим органическим соединениям.

Ключевые слова: газовые сенсоры, электроспиннинг, феррит лантана, перовскиты, полупроводниковые материалы

DOI: 10.31857/S0044460X24110079, **EDN:** QXNUOP

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие энергетики, химической и металлургической промышленности, использование энергетических установок, работающих на биотопливе и на основе высокотемпературных процессов переработки и сжигания отходов, приводит к повышению загрязнения окружающей среды. Для контроля качества воздуха в жилых и производственных зонах необходимо создание селективных, стабильных, высокочувствительных газовых сенсоров. Традиционные полупроводниковые газовые сенсоры на основе нанокристаллических оксидов $\text{MO}_x = \text{ZnO}$, SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , WO_3 имеют ряд серьезных недостатков для количественного определения концентрации токсичных примесей в воздухе, прежде всего из-за низкой селективности и дрейфа параметров, вызванного низкой стабильностью микроструктуры при длительной эксплуатации при температуре 400–500°C [1–3]. В связи с этим возникает задача, заключающаяся в разработке

высококачественных и эффективных материалов, подходящих для создания газовых сенсоров. Проблема стабильности сенсорных материалов может быть решена путем создания материалов, обладающих высокими газочувствительными показателями и работающих при пониженных температурах.

Рост требований к материалам, применяемым в качестве чувствительного элемента в газовых сенсорах, приводит к необходимости разработки новых и усовершенствования существующих методов синтеза. Наибольшее распространение для получения нанокристаллических пористых структур получили методы соосаждения или раздельного химического осаждения наночастиц полупроводниковых материалов из водных растворов с последующим отжигом в диапазоне температур 300–500°C. Основными недостатками таких методов является многоступенчатость процессов и наличие гидратно-гидроксильного слоя на поверхности наночастиц. Альтернативой таким методам выступает метод электроспиннинга – про-

цесс формирования нановолокон из электрически заряженного полимерного раствора или расплава под действием электростатических сил [4]. Данный метод позволяет за меньшее количество стадий получать высокодисперсные материалы сложного состава из неводных полимерных растворов в виде волокон, в которых в процессе синтеза и термического отжига формируется пористая структура. Детектирование газов-аналитов хеморезистивными сенсорами связано с процессами, протекающими на поверхности твердого тела, таким образом, доступность поверхности для адсорбции на ней детектируемых газов является важным параметром, напрямую влияющим на эффективность работы материала. Бимодальное распределение пор, характерное для материалов, синтезированных методом электроспиннинга, способствует улучшению сенсорных свойств материалов за счет образования многочисленных разветвленных каналов в массиве образца, по которым диффузия молекул анализируемого газа и продуктов реакции проходит быстрее, чем, например, в спеченных порошках. В связи с этим электроспиннинг получил широкое распространение в синтезе полупроводниковых оксидов и материалов на их основе [5–9]. Анализ литературных данных показывает, что электроспиннинг является уникальным методом синтеза, который позволяет получать в одну стадию нановолокна высокопористых нанокристаллических оксидов металлов и композиты различного состава на их основе [10–12].

В качестве газочувствительного материала особый интерес представляет феррит лантана LaFeO_3 – тернарное соединение, принадлежащее к классу ортоферритов, имеющих структуру искаженного орторомбического перовскита. Феррит лантана является полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны 2.1–2.6 эВ. В литературе сообщается об успешном синтезе нановолокон LaFeO_3 и материалов на его основе методом электроспиннинга [13–15]. Однако на данный момент сенсорные свойства феррита лантана изучены слабо и по отношению к ограниченному числу газов-аналитов [16, 17]. К основным недостаткам LaFeO_3 можно отнести высокое сопротивление при температурах, близких к комнатной, а также меньший сигнал по сравнению с оксидами *n*-типа проводимости [18].

Цель работы – синтез нановолокон LaFeO_3 со структурой перовскита и исследование влияния

температуры отжига на параметры микроструктуры, электрофизические свойства, адсорбционные свойства и реакционную способность материалов при взаимодействии с газами. Создание на основе полученных нановолокон прототипов газовых сенсоров и исследование их газочувствительных свойств по отношению к основным загрязнителям воздуха с концентрацией на уровне ПДК рабочей зоны. В настоящей работе методом электроспиннинга синтезированы поликристаллические нановолокна феррита лантана с высокоразвитой пористой морфологией, определена зависимость свойств и состава поверхности полученных волокон от температуры отжига полимерных волокон. Выявлены высокие газочувствительные свойства по отношению к летучим органическим соединениям по сравнению с такими газами-восстановителями, как CO и NH_3 .

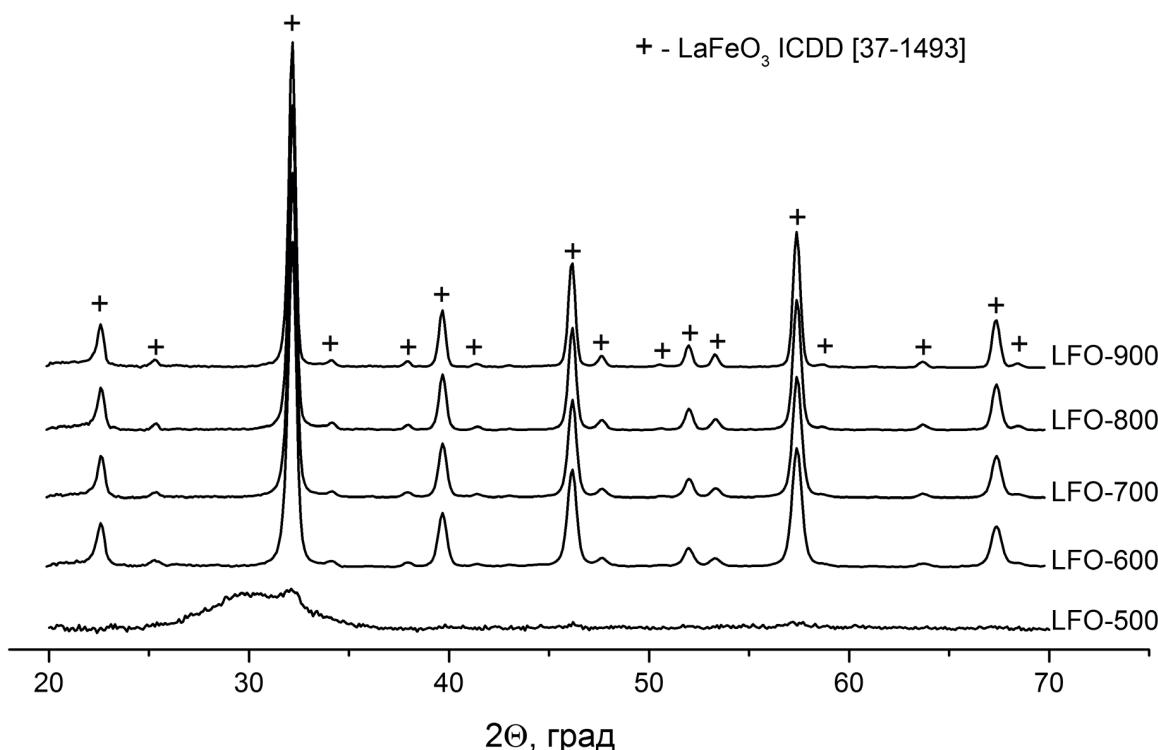
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нановолокна LaFeO_3 (табл. 1) синтезированы методом электроспиннинга, заключающемся в формировании из жидкого прекурсор-наполненного полимерного раствора тонких волокон под действием сильного электростатического поля. В качестве прекурсоров использовали девятиводный нитрат лантана и ацетилацетонат железа. В качестве полимера выбран поливинилпирролидон, в качестве растворителей – этиловый спирт и диметилформамид.

Исследование фазового состава серии образцов из чистого LaFeO_3 показало, что формирование фазы со структурой перовскита (ICDD [37-1493]) завершается в ходе отжига при 600 °C (рис. 1), дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению области когерентного рассеяния (ОКР) LaFeO_3 , рассчитанной по формуле Шерпера (табл. 2). Это свидетельствует об укрупне-

Таблица 1. Список синтезированных нановолокон.

Образец	Прекурсоры	Температура отжига, °C
LFO-500		500
LFO-600		600
LFO-700	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	700
LFO-800	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	800
LFO-900		900

Рис. 1. Рентгенограммы полученных нановолокон LaFeO_3 .

нии размера зерен при увеличении температуры отжига, что объясняется интенсификацией субирательной рекристаллизации оксида. Вместе с тем увеличение температуры отжига до 900°C не приводит к появлению дополнительных рефлексов на дифрактограммах, из чего можно заключить, что синтезированные материалы однофазны и не претерпевают разложения при повышенных температурах. Образцы, отожженные при 600 , 700 , 800 и 900°C в своем составе имеют единственную кристаллическую фазу – феррита лантана с орторомбической

кристаллической решеткой (ICDD 37-1493). Из дифрактограммы образца, отожженного при 500°C , видно, что данной температуры недостаточно для полного удаления полимера и образования целевой фазы LaFeO_3 , что подтверждается присутствием аморфных гало при малых углах рассеяния и отсутствием явно выраженных пиков, характерных для кристаллических фаз.

Таким образом, в ходе отжига полимерных волокон, сформированных в процессе электротиннинга,

Таблица 2. Фазовый состав и параметры микроструктуры синтезированных нановолокон.

Образец	Материал	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Фазовый состав	$d_{\text{OKP}} \pm 10\%$, нм	$S_{\text{уд}} \pm 5\%$, $\text{м}^2/\text{г}$
LFO-500	LaFeO_3	500	Аморфный	–	–
LFO-600	LaFeO_3	600	Феррит	17	2
LFO-700	LaFeO_3	700	лантана	18	4
LFO-800	LaFeO_3	800	LaFeO_3	19	5
LFO-900	LaFeO_3	900	(ICDD [37-1493])	22	3

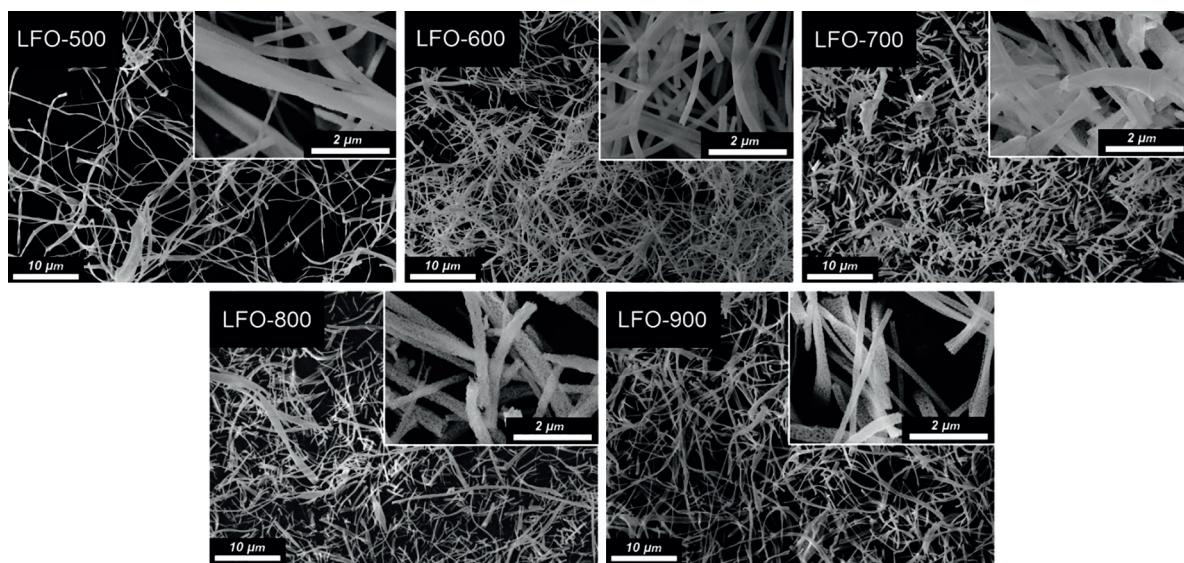


Рис. 2. Микрофотографии полученных образцов LaFeO_3 .

фаза со структурой первовскита гарантированно формируется при 600°C .

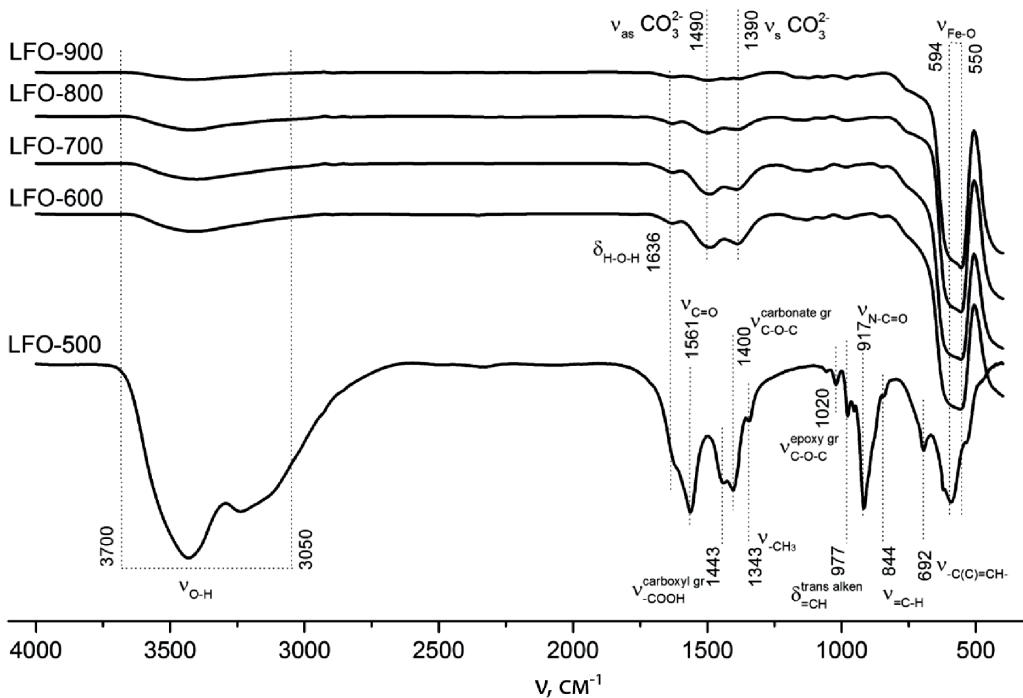
Удельная площадь поверхности материалов LaFeO_3 составила $2\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$ и не зависит от температуры отжига в пределах погрешности (табл. 2).

Морфология синтезированных материалов показана на рис. 2. Исследования методом растровой электронной микроскопии показали, что индивидуальные волокна LaFeO_3 представляют собой поликристаллические волокна со средним диаметром $250\pm20 \text{ нм}$, размер кристаллита составляет $20\text{--}50 \text{ нм}$, что согласуется с расчетами размера областей когерентного рассеяния. Массив волокон формирует трехмерную губчатую структуру в случае всех синтезированных материалов. Несмотря на малую удельную площадь поверхности, присущую материалам, синтезированным методом электропиннинга, волокнистая структура с множеством разветвленных каналов может обеспечить более эффективный транспорт газов-аналитов к активным центрам и ускорить десорбцию продуктов реакции, что в свою очередь повысит вероятность поверхностных реакций, ведущих к значительному улучшению сенсорных свойств.

Исследование состава поверхности серии образцов чистого феррита лантана методом ИК-Фурье-спектроскопии подтвердило неполное раз-

ложение полимера в ходе отжига при 500°C , что согласуется с анализом фазового состава образца LFO-500. Наблюдаются большое количество полос поглощения, относящихся к различным органическим группам – остаткам от неполного разложения полимера и прекурсоров (рис. 3). ИК спектры образцов, отожженных при больших температурах, кроме колебаний связей $\text{Fe}-\text{O}$, характерных для феррита лантана, имеют полосы поглощения различных функциональных групп, связанных с адсорбцией на поверхности материалов молекулярной воды H_2O , различных гидроксильных групп, также наблюдаются полосы поглощения, отвечающие симметричным и асимметричным колебаниям карбонатных групп. Образование карбонатных групп на поверхности материалов может быть связано с высокой концентрацией продуктов разложения полимера, входящего в состав сформированных в ходе электропиннинга волокон.

Следует отметить, что с увеличением температуры отжига материалов LaFeO_3 происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, отвечающих как карбонатным группам, так и молекулярной воде и гидроксильным группам. Для оценки данного эффекта, ИК спектры нормировали на колебание $\text{Fe}-\text{O}$ при 550 см^{-1} , после чего считали отношение максимумов полос поглощения для OH^- 3410 см^{-1} , H_2O 1630 см^{-1} , а также для колебаний при 1490 и

Рис. 3. ИК спектры синтезированных образцов LaFeO_3 .

1385 cm^{-1} в случае карбонатов к колебанию Fe–O 550 cm^{-1} . В табл. 3 приведены рассчитанные значения.

Снижение концентрации поверхностных групп с увеличением температуры отжига материалов можно связать со снижением количества активных центров адсорбции в связи отжигом поверхностных дефектов и снижением эффективной площади поверхности в ходе роста кристаллов при собирательной рекристаллизации оксида.

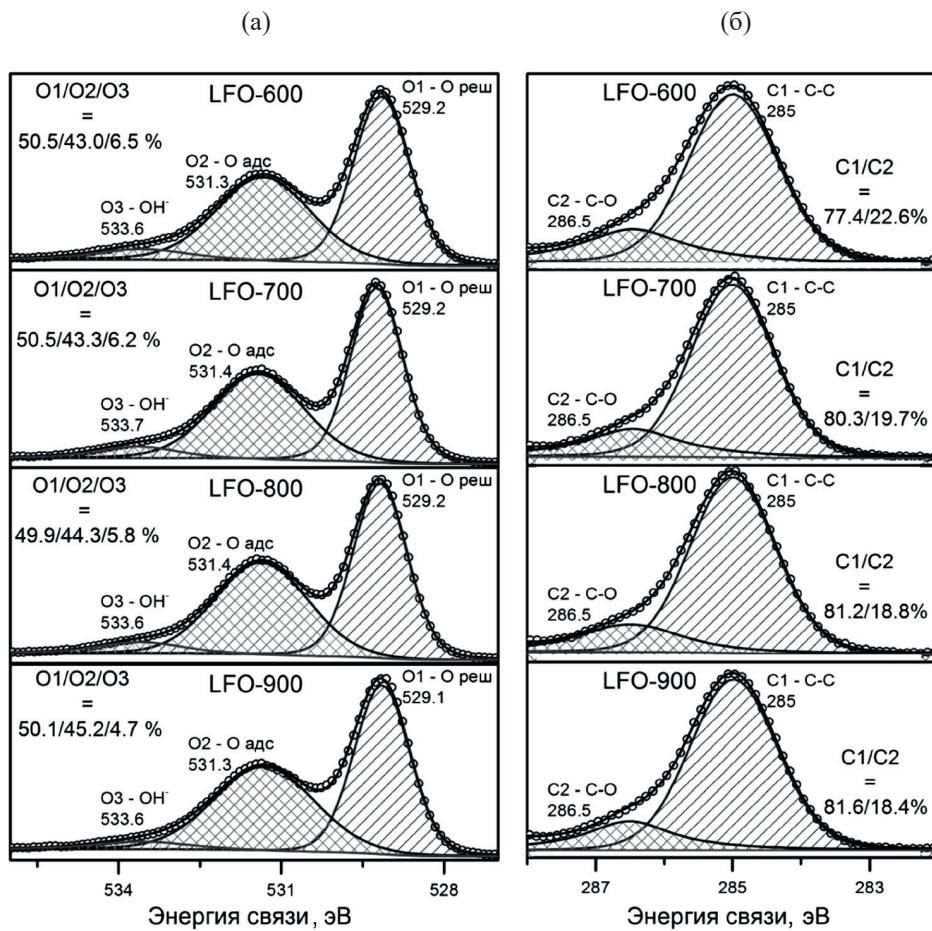
На рис. 4 представлены РФЭ спектры регионов, относящихся к кислороду O1s и углероду C1s, полученных образцов. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают

снижение количества карбонатов, молекулярной воды и гидроксильных групп на поверхности синтезированных волокон. Так, компонента O3 на спектрах региона O1s, отвечающая присутствию молекул H_2O и гидроксогрупп OH^- на поверхности материалов, имеет тенденцию к снижению с увеличением температуры отжига, рост интенсивности компоненты O2, которую обычно относят к различным хемосорбированным формам кислорода [19], может быть связан с образованием на поверхности карбоната лантана во время отжига в среде продуктов пиролиза полимера, входящего в состав волокон [20]. Интегральная интенсивность компоненты C2 на спектрах региона C1s, отвечающая присутствию карбонатов на поверхности, так же уменьшается. В табл. 4 приведены рассчитанные отношения интенсивностей компонент.

Сенсорные свойства нановолокон LaFeO_3 исследованы по отношению к CO , NH_3 , метанолу и ацетону. Концентрация всех газов-аналитов в составе газовой фазы составляла 20 млн^{-1} . Измерения проводили в режиме периодического изменения состава газовой фазы (15 мин чистый воздух, 15 мин воздух

Таблица 3. Результаты исследования материалов LaFeO_3 методом ИК спектроскопии.

Образец	I_{3410}/I_{550}	I_{1630}/I_{550}	I_{1490}/I_{550}	I_{1385}/I_{550}
LFO-600	0.40	0.41	0.33	0.35
LFO-700	0.38	0.40	0.32	0.34
LFO-800	0.34	0.35	0.32	0.34
LFO-900	0.31	0.32	0.31	0.32

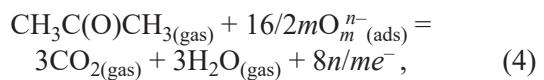
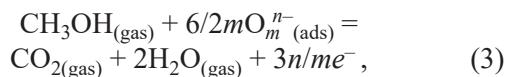
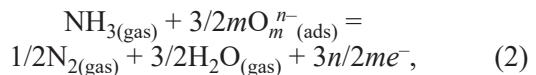
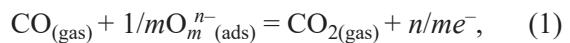
Рис. 4. РФЭ спектры синтезированных нановолокон LaFeO₃.

с газом-загрязнителем) в температурном интервале 50–500°C. В присутствии газов-восстановителей проводимость образцов уменьшалась, что характеризуется *p*-типов проводимости феррита лантана LaFeO₃. При продувке сенсорной камеры чистым воздухом сопротивление материалов уменьшается и воспроизводимо достигает исходного значения.

Таблица 4. Результаты исследования материалов LaFeO₃ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Образец	O адс/O реш	OH ⁻ /O реш	C-O/C-C
LFO-600	0.85	0.13	0.29
LFO-700	0.86	0.12	0.25
LFO-800	0.89	0.12	0.23
LFO-900	0.90	0.09	0.23

Формирование сенсорного отклика материалов на основе полупроводниковых оксидов обусловлено протеканием реакции окисления газов-аналитов хемосорбированным на поверхности кислородом:



где CO_(gas), NH_{3(gas)} – молекулы в газовой фазе, O_mⁿ⁻ – частица хемосорбированного кислорода (m = 1 или

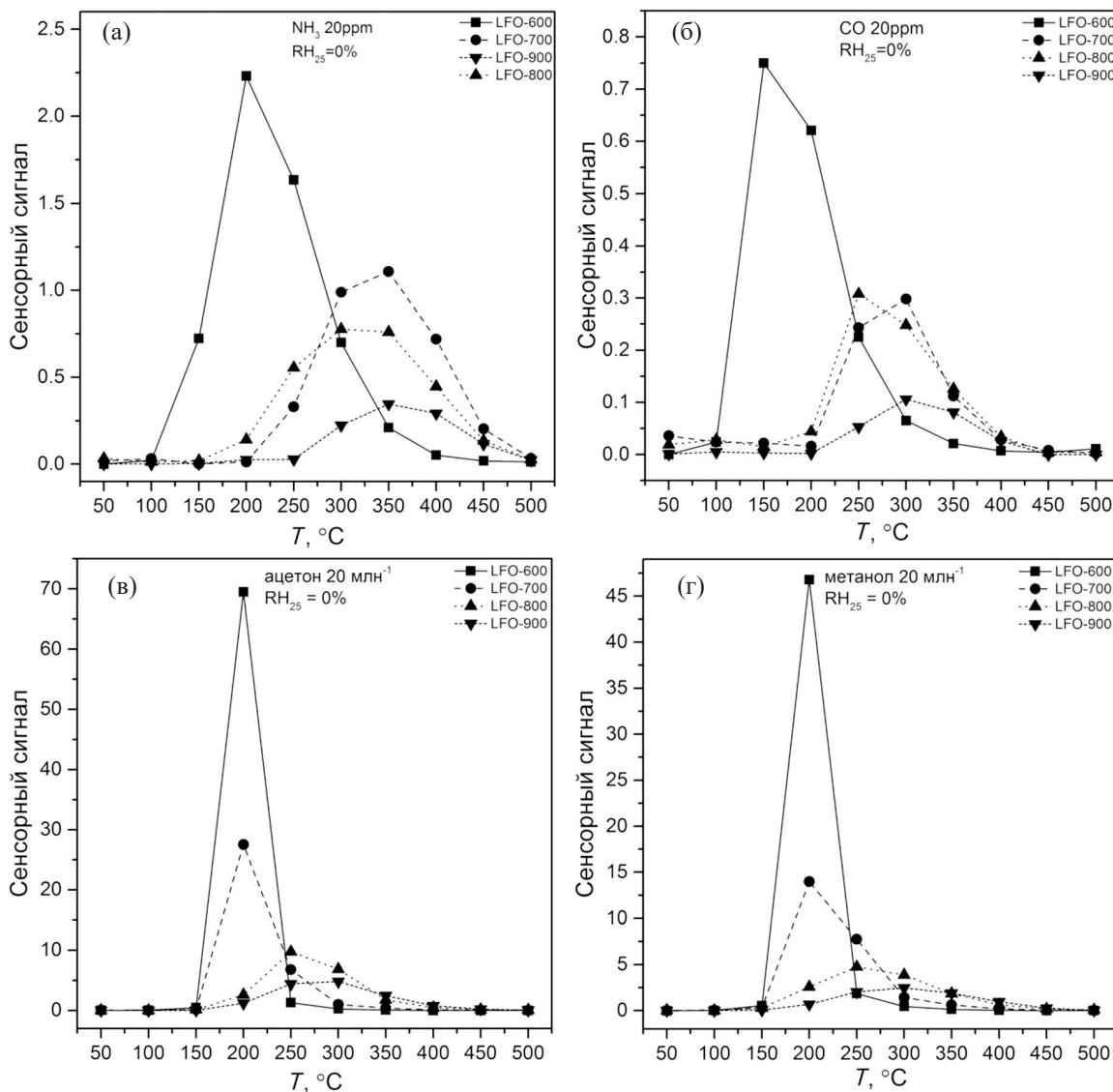


Рис. 5. Температурные зависимости сенсорного сигнала LaFeO_3 при детектировании (а) NH_3 (20 млн^{-1}), (б) CO (20 млн^{-1}), (в) ацетона (20 млн^{-1}), (г) метанола (20 млн^{-1}).

$2, n = 1$ или 2), e^- – электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции, $\text{CO}_{2(\text{gas})}$, $\text{N}_{2(\text{gas})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})}$ – молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Увеличение концентрации электронов в зоне проводимости полупроводника p -типа приводит к росту его сопротивления.

На рис. 5 показаны температурные зависимости сенсорного сигнала материалов LaFeO_3 , синтезированных при различных температурах отжига, при детектировании 20 млн^{-1} CO , NH_3 , метанола и

ацетона [величины сенсорных сигналов рассчитаны по формуле (5)].

$$S = (R_{\text{gas}} - R_{\text{air}})/R_{\text{air}} = (R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}) - 1. \quad (5)$$

Наилучшие сенсорные свойства демонстрируют нановолокна феррита лантана с температурой отжига 600°C – образец LFO-600 имеет наибольший сенсорный отклик и более низкую температуру детектирования в отношении всех газов-аналитов. Для образцов, синтезированных при больших тем-

пературах, наблюдается значительное снижение сенсорного отклика, а также смещение температуры максимального сигнала в область повышенных температур.

Стоит отметить значительно больший сенсорный отклик при детектировании летучих органических соединений по сравнению с CO и NH₃. С одной стороны, данный эффект можно объяснить «много-электронностью» процесса окисления молекул летучих органических соединений (ЛОС) на поверхности сенсорного материала хемосорбированным кислородом [уравнения (1)–(4)]. Чем больше в ходе окисления молекулы газа-аналита задействуется молекул хемосорбированного кислорода, тем больше высвободившихся в ходе реакции электронов инжектируется в зону проводимости, что приводит к большему изменению проводимости материала и, соответственно, большему сенсорному отклику. С другой стороны, данный эффект можно объяснить высокой каталитической активностью центров на поверхности, в роли которых выступают координационно-ненасыщенные катионы железа. Как известно, оксиды железа применяются в качестве катализа для окисления метанола и ацетона. В дополнение, высокий сенсорный отклик по отношению к ацетону и мета-

Таблица 5. Энергии диссоциации связей в молекулах газов-аналитов [21].

Молекула	Связь	ΔH_{dis} , кДж/моль
CO	C≡O	1075
Ацетон	C=O	749
	C–H	337
	C–C	340
Метанол	C–O	384
	C–H	337
	O–H	428

нолу может быть обусловлен более низкой энергией диссоциации связей в молекулах ЛОС относительно угарного газа или углеводородов (табл. 5).

Сравнение величин сенсорных откликов при детектировании ацетона для материалов, полученных в настоящей работе, с литературными данными приведено в табл. 6. Большинство работ посвящено исследованиям феррита лантана в виде порошка; работ, посвященных синтезу LaFeO₃ методом электротиннинга крайне мало [27, 28].

Проведенные сенсорные измерения выявили селективную чувствительность серии образцов из LaFeO₃ к летучим органическим соединениям по

Таблица 6. Сенсорные свойства LaFeO₃ при детектировании ацетона.

Метод синтеза	$T_{\text{отжига}}$, °C	Морфология	Концентрация газа, млн^{-1}	$T_{\text{измерений}}$, °C	Сенсорный сигнал	Ссылка
Золь-гель	800	Наночастицы	1	200	1.2	[22]
Золь-гель	900	Тонкие пленки	2	25	3.27	[23]
Гидро-термальный	800	Микросфера	50	260	14.2	[24]
Темплатный	600	Тонкие пленки	5	400	21	[25]
Золь-гель	450	Тонкие пленки	0.5 г/л	300	0.41	[26]
Электро-спиннинг	600	Нанотрубки	100	160	4.3	[27]
Электро-спиннинг	600	Нановолокна	40	120	46.4	[28]
Метод Печини	750	Тонкие пленки	80	350	30	[29]
Импульсное лазерное осаждение	570	Тонкие пленки	4	303	3.75	[30]
Золь-гель	800	Толстые пленки	0.5	260	2.1	[31]
Электро-спиннинг	600	Нановолокна	20	200	70.5	Настоящая работа

сравнению с другими газами-восстановителями CO и NH_3 . При этом наилучшие результаты продемонстрировал образец LFO-600, показав наибольший отклик ко всем газам-аналитам при наименьшей рабочей температуре.

ВЫВОДЫ

Таким образом, методом электроспиннинга из полимерных прекурсор-наполненных растворов получены поликристаллические нановолокна феррита лантана LaFeO_3 с размером кристаллических зерен 20–50 нм и диаметром волокон 250 ± 20 нм, удельной площадью поверхности $2\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$. Определено, что оптимальной температурой отжига для формирования кристаллической фазы является 600°C . Материалы, синтезированные при данной температуре, характеризуются наименьшим размером кристаллического зерна и высокой концентрацией активных центров адсорбции на поверхности, что в совокупности с развитой пористой морфологией обеспечивает высокий сенсорный отклик при детектировании газов-восстановителей. Значительно больший отклик при детектировании летучих органических соединений объясняется большим количеством электронов, вовлеченных в процесс окисления газа-аналита хемосорбированным кислородом на поверхности материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ферритов лантана. В смеси этилового спирта (25 мл) и диметилформамида (25 мл) растворяли 0.003 моль (1.2987 г) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.003 моль (1.0595 г) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. После полного растворения солей к полученному раствору добавляли поливинилпирролидон (4.5 г) и перемешивали до полного растворения полимера и гомогенизации раствора.

Для осуществления процесса электроспиннинга полученный полимерный раствор помещали в медицинский шприц, который фиксировали в шприцевом инфузионном насосе BYZ-810. Раствор подавали со скоростью 1 мл/ч через металлическую иглу калибра G21 с внутренним диаметром 510 мкм. Формирование полимерных волокон осуществлялось на металлическом коллекторе под действием разности потенциалов 10–11 кВ и при расстоянии в 120–130 мм между иглой и коллектором. Для определения оптимальной температуры отжига

получаемые полимерные волокна отжигали при 500 , 600 , 700 , 800 и 900°C в течение 5 ч, скорость нагрева составила 1 К/мин.

Исследование образцов. Фазовый состав материалов определяли с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции (РФА). Рентгенограммы регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-0.7 (Буревестник, Россия) (излучение $\text{Cu}K_\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 20\text{--}70^\circ$ с шагом 0.1° и скоростью 1 град/мин. Съемку проводили при комнатной температуре. Идентификацию фаз в образцах проводили с применением баз данных PDF-1 и PDF-2. Обработку рентгенограмм проводили с помощью программного комплекса STOE WinXPOW (Version 1.06). По уширениям рефлексов на дифрактограммах проводили оценку размеров областей когерентного рассеяния в соответствии с формулой Шерера:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (6)$$

где d_{XRD} – средний размер области когерентного рассеяния, β – ширина соответствующего дифракционного пика на половине высоты, λ – длина волны используемого излучения, θ – дифракционный угол, k – безразмерный коэффициент сферичности частиц ($k = 0.9$).

Определение величины β производили по формуле (7):

$$\beta^2 = \beta_{\text{обр}}^2 + \beta_{\text{эт}}^2, \quad (7)$$

где $\beta_{\text{обр}}$ – ширина дифракционного пика образца на половине высоты, $\beta_{\text{эт}} = 0.085$ – ширина дифракционного пика эталона с размером кристаллитов выше 200 нм на половине высоты. Расчет размеров кристаллитов проводили с помощью программы STOE WinXPOW (Version 1.06).

Удельную площадь поверхности материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics, США) с использованием программного обеспечения Chemisoft. При расчете площади поверхности, доступной для адсорбции молекул, использовали модель BET. Порошкообразный порошок массой около 100 мг помещали в проточный кварцевый реактор. С целью удаления с поверхности матери-

алов молекул, адсорбировавшихся при контакте с атмосферным воздухом (CO_2 , H_2O), производили прокаливание образца в течение 30 мин при 300°C в токе гелия с чистотой 99.999% (поток составлял 50 мл/мин). Затем через реактор со скоростью 12 мл/мин пропускали поток газовой смеси N_2 – He (30 об% N_2). После установления постоянного значения на детекторе анализатора хемосорбции образец охлаждали до температуры 77 К и регистрировали поглощение N_2 из азот–гелиевой смеси. Количество азота, адсорбировавшегося на поверхности материала, рассчитывалось по изменению теплопроводности азот–гелиевой смеси.

Микроструктуру и морфологию нановолокон исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Zeiss Supra 40 FE-SEM (Carl Zeiss, Inc., Германия) с внутрилинзовым детектором вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и апертуре 30 мкм.

Состав поверхности и зарядовое состояние атомов образцов исследовали методами инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. ИК спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} в режиме пропускания на спектрометре Frontier (PerkinElmer, США). Съемку производили из таблеток бромида калия ($d = 7$ мм), содержащих 1% по массе исследуемого образца. Таблетки подготавливали путем тщательного перетирания KBr совместно с образцом с последующим прессованием под давлением 50 бар в специальной пресс-форме.

Исследования зарядового состояния элементов проводили на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания) с монохроматическим $\text{Al}K_\alpha$ -излучением ($h\nu = 1486.7$ эВ, 150 Вт) в вакууме не ниже 10^{-9} Торр. Зарядовый сдвиг корректировали по пику основного состояния C1s с энергией связи 285 эВ. Для всех образцов были получены обзорные спектры в диапазоне 1300–0 эВ с шагом 0.5 эВ. Спектры областей Fe2p, La3d, O1s и C1s записывали с шагом 0.05 эВ. Для обработки спектров применяли программу Unifit 2014, фон описывали методом Ширли, спектры аппроксимировали смешанными функциями Гаусса–Лоренца.

Электрофизические и сенсорные свойства синтезированных материалов исследовали *in situ* методом измерения электропроводности толстых пленок.

Пленки наносили на микроэлектронный чип из Al_2O_3 с платиновыми контактами из заранее подготовленной пасты на основе терpineола. Чипы с нанесенными пленками сушили при 50°C в течение 5 ч, затем нагревали со скоростью 2 град/мин до 550°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч для полного удаления связующего. Контроль температуры пленки осуществляли по сопротивлению встроенного в микроэлектронный чип платинового нагревателя. Скорость нагрева 2 град/мин при термической обработке пленок необходима для предотвращения ее разрушения в связи с различными коэффициентами температурного расширения керамической подложки и нанесенного материала.

Измерения электропроводности волокон проводили в режиме стабилизированного напряжения при постоянном токе с помощью автоматизированной проточной ячейки. Для создания заданных стабильных потоков и получения газовых смесей с заданным парциальным давлением кислорода использовали электронные газовые расходомеры РРГ-12 (Элточприбор, Россия). Для контроля влажности использовали измеритель влажности и температуры ИВТМ-7 (ЭКСИС, Россия). В качестве источников газов использовали поверочные газовые смеси: 2540 млн^{-1} CO в N_2 , 1960 млн^{-1} NH_3 в N_2 , 1020 млн^{-1} метанола в N_2 , 1460 млн^{-1} ацетона в N_2 и сухой воздух (генератор чистого воздуха ГЧВ-2.0-3.5, НПП Химэлектроника, Россия).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Платонов Вадим Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2151-9592>

Малинин Николай Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2685-7826>

Сапков Иван Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6621-7881>

Румянцева Марина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3354-0885>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Программе развития Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова за поддержку в предоставлении доступа к рентгеновскому фотоэлектронному спектрометру. В работе использовалось оборудование

Учебно-методического центра литографии и микроскопии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01093).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Galstyan V., Moumen A., Kumarage G.W.C., Comini E.* // Sensors and Actuators (B). 2022. Vol. 357. P. 131466. doi 10.1016/j.snb.2022.131466
2. *Staerz A., Weimar U., Barsan N.* // Sensors and Actuators (B). 2022. Vol. 358. P. 131531. doi 10.1016/j.snb.2022.131531
3. *Yamazoe N., Shimano K.* // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2020. P. 3. doi 10.1016/B978-0-08-102559-8.00001-X
4. *Doshi J., Reneker D.* // J. Electrostat. 1995. Vol. 35. P. 151. doi 10.1016/0304-3886(95)00041-8
5. *Li H., Chu Sh., Ma Q., Li H., Che Q., Wang J., Wang G., Yang P.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11. P. 31551. doi 10.1021/acsami.9b10410
6. *Huang B., Zhang Zh., Zhao Ch., Cairang L., Bai J., Zhang Y., Mu X., Du J., Wang H., Pan X., Zhou J., Xie E.* // Sensors and Actuators (B). 2018. Vol. 255. P. 2248. doi 10.1016/j.snb.2017.09.022
7. *Le Kh., Toperczer F., Ünlü F., Paramasivam G., Mathies F., Nandayapa E., List-Kratochvil E.J.W., Fischer Th., Lindfors K., Mathur S.* // Adv. Eng. Mater. 2023. P. 2201651. doi 10.1002/adem.202201651
8. *Ichangi A., Shvartsman V.V., Lupascu D.C., Lê Kh., Grosch M., Schmidt-Verma A.K., Bohr Ch., Verma A., Fischer T., Mathur S.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Vol. 41. P. 7662. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.010
9. *Bohr Ch., Pfeiffer M., Öz S., Toperczer F., Lepcha A., Fischer T., Schütz M., Lindfors K., Mathur S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11. P. 25163. doi 10.1021/acsami.9b05700
10. *Samantaa P., Bagchi S., Mishra S.* // Mater. Today. Proceed. 2015. Vol. 2. P. 4499. doi 10.1016/j.matpr.2015.10.061
11. *Kima J.-H., Mirzaib A., Kimb H.W., Kim S.S.* // Sensors and Actuators (B). 2019. Vol. 284. P. 628. doi 10.1016/j.snb.2018.12.120
12. *Laia T.-Y., Fanga T.-H., Hsiaob Y.-J., Chan C.-A.* // Vacuum. 2019. Vol. 166. P. 155. doi 10.1016/j.vacuum.2019.04.061
13. *Fan H., Zhang T., Xu X., Lu N.* // Sensors and Actuators (B). 2011. Vol. 153. P. 83. doi 10.1016/j.snb.2010.10.014
14. *Fang F., Feng N., Wang L., Meng J., Liu G., Zhao P., Gao P., Ding J., Wan H., Guan G.* // Appl. Catal. (B). 2010. Vol. 216. P. 184. doi 10.1016/j.apcatb.2018.05.030
15. *Lee W.-Y., Joong H. Y., Yoon J.-W.* // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 583. P. 320. doi 10.1016/j.jallcom.2013.08.191
16. *Alharbi A., Sackmann A., Weimar U., Barsan N.* // Sensors and Actuators (B). 2020. Vol. 303. P. 127204. doi 10.1016/j.snb.2019.127204
17. *Hu J., Chen X., Zhang Y.* // Sensors and Actuators (B). 2021. Vol. 349. P. 130738. doi 10.1016/j.snb.2021.130738
18. *Hübner M., Simion C.E., Tomescu-Stănoiu A., Pokhrel S., Barsan N., Weimar U.* // Sensors and Actuators (B). 2011. Vol. 153. P. 347. doi 10.1016/j.snb.2010.10.046
19. *Thiruppathi K. P., Nataraj D.* // Mater. Adv. 2020. Vol. 1. P. 2971. doi 10.1039/D0MA00602E
20. *Arshad M.F., Kasmi A. El, Waqas M., Tian Z.-Y.* // Appl. Energy Combust. Sci. 2021. Vol. 5. P. 100021. doi 10.1016/j.jaecs.2020.100021
21. *Dean J.A., Lange N.A.* Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill, 1992. 1466 p.
22. *Wang X., Qin H., Pei J., Chen Y., Li L., Xie J., Hu J.* // J. Rare Earths. 2016. Vol. 34. N 7. P. 704. doi 10.1016/S1002-0721(16)60082-0
23. *Ali F.A., Nayak R., Achary P.G.R., Mishra D.K., Sahoo S.K., Singh U.P., Nanda B.* // Mater. Today Proceed. 2023. Vol. 74. P. 993. doi 10.1016/j.matpr.2022.11.351
24. *Xiao H., Xue C., Song P., Li J., Wang Q.* // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 337. P. 65. doi 10.1016/j.apsusc.2015.02.064
25. *Dai Zh., Lee Ch.-S., Kim B.-Y., Kwak Ch.-H., Yoon J.-W., Jeong H.-M., Lee J.-H.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. N 18. P. 16217. doi 10.1021/am504386q
26. *Koli P.B., Kapadnis K.H., Deshpande U.G., More B.P., Tupe U.J.* // Mat. Sci. Res. India. 2020. Vol. 17. N 1. P. 70. doi 10.13005/msri/170110
27. *Zhang Y., Duan Z., Zou H., Ma M.* // Mater. Lett. 2018. Vol. 215. P. 58. doi 10.1016/j.matlet.2017.12.062
28. *Shingange K., Swart H.C., Mhlongo G.H.* // Physica (B). 2020. Vol. 578. P. 411883. doi 10.1016/j.physb.2019.411883
29. *Zhang Z., Ji H.M., Gu Y.F., Chen X.D., Yu D.Y.* // Key Eng. Mater. 2007. Vol. 336–338. P. 684. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.684
30. *Cyza A., Cieniek L., Moskalewicz T., Maziarz W., Kusinski J., Kowalski K., Kopka A.* // Catalysts. 2020. Vol. 10. N 9. P. 954. doi 10.3390/catal10090954
31. *Chen Y., Qin H., Wang X., Li L., Hu J.* // Sensors and Actuators (B). 2016. Vol. 235. P. 56. doi 10.1016/j.snb.2016.05.059

LaFeO₃ Nanofibers as Materials for Gas Sensors

V. B. Platonov^{1,*}, N. M. Malinin¹, I. V. Sapkov¹, and M. N. Rumyantseva¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: platonovvb@my.msu.ru

Received May 5, 2024; revised January 21, 2025; accepted January 23, 2025

LaFeO₃ nanofibers were prepared by electrospinning from polymer precursor-filled solutions and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption, infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The gas-sensing properties of the materials were studied in detecting CO, NH₃, acetone and methanol. The synthesized LaFeO₃ fibers exhibit a high sensory response to volatile organic compounds.

Keywords: gas sensors, electrospinning, lanthanum ferrite, perovskites, semiconductor materials