

4. *Сергиенко Д.В., Петров В.В., Мясоедова Т.Н., Коробкова А.И.* Разработка технологии получения высокочувствительных сенсоров газов на основе оксида циркония для гибридных сенсорных систем // Инженерный вестник Дона. – 2012. – № 4/2.
5. *Zhuykov S.* Electrochemistry of zirconia gas sensors. Printed by Taylor & Francis Group, LLC, 2008. – P. 297.
6. *Козик В.В., Борило Л.Н., Чернов Е.Б., Лыскова Е.А.* Синтез и изучение свойств тонких пленок на основе двойных оксидов системы  $ZrO_2-GeO_2$  // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 2. – С. 117-121.
7. *Плуготаренко Н.К., Петров В.В., Гапоненко Н.В., Милешко Л.П.* Поверхностные свойства пленок нанокompозитных материалов. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2012. – 100 с.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н. С.К. Баленко.

**Сергиенко Дмитрий Владимирович** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: mother143@yandex.ru; 347922, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; комн. 210; тел.: 88634371624; аспирант.

**Петров Виктор Владимирович** – e-mail: vvp2005@inbox.ru; тел.: 88634371635; проректор по инженерному образованию ЮФУ; д.т.н.

**Мясоедова Татьяна Николаевна** – e-mail: tnyasoedova@sfedu.ru; тел.: 88634371624; к.т.н.; доцент.

**Плуготаренко Нина Константиновна** – e-mail: plugotarenko@mail.ru; к.т.н.; доцент.

**Sergienko Dmitry Vladimirovich** – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: mother143@yandex.ru; Chekhova 2 – 210, Taganrog, 347922, Russia; phone: +78634371624; postgraduate student.

**Petrov Victor Vladimirovich** – e-mail: vvp2005@inbox.ru; phone: +78634371635; vice-rector for Engineering Education SFU, dr. of eng. sc.

**Myasoedova Tatyana Nikolaevna** – e-mail: tnyasoedova@sfedu.ru; phone: +78634371624; cand. of eng. sc.; associate professor.

**Plugotarenko Nina Konstantinovna** – e-mail: plugotarenko@mail.ru; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 539.217.5:546.28

**М.Р. Стасенко, Т.В. Семенистая**

### **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ДЛЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА**

*Получены пленки Си-содержащего ПАН в разных температурно-временных режимах термообработки с модифицирующей добавкой  $Si(NO_3)_2$  методом пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме по разработанной технологии. Исследовано влияние процентного содержания модифицирующей добавки и технологических режимов формирования пленок Си-содержащего ПАН на их электрофизические и газочувствительные свойства. Проведены АСМ-исследования морфологии поверхности полученных пленок. Определены газочувствительные характеристики полученных образцов пленок. Экспериментально установлены технологические режимы для формирования материала чувствительного слоя полученных сенсоров  $NO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ .*

*ИК-пиролизированный полиакрилонитрил; ИК-отжиг; электропроводящие органические полимеры; газочувствительные материалы; атомно-силовая микроскопия.*

M.R. Stasenko, T.V. Semenistaya

**FUNCTIONAL POLYMERIC MATERIALS BASED ON IR-PYROLIZED  
COPPER-CONTAINING POLYACRYLONITRILE FOR APPLICATION  
IN MULTISENSOR GAS ANALYZER**

*Cu-containing PAN films with modifying additive  $Cu(NO_3)_2$  have been fabricated by pyrolysis under the influence of incoherent infrared radiation under low vacuum conditions under different temperature and time of heat treatment according to the developed technology. The influence of the percentage of the modifying additive and of the technological modes of Cu-containing PAN films formation on the films electrical and gas sensitive properties have been investigated. AFM-investigation of the films surface morphology has been fulfilled. Gas-sensing characteristics of the films samples have been defined. The technological modes for the formation process of the sensitive layer material for the obtained  $NO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$  sensors have been revealed experimentally.*

*IR-pyrolized polyacrylonitrile; IR-pyrolize; electroconductive organic polymers; gas-sensing materials; atomic force microscopy.*

Известно, что полимеры с системой сопряженных связей обладают комплексом физико-химических свойств, отличных от других органических полимеров. ИК-пиролизированный полиакрилонитрил (ПАН) обладает уникальными свойствами, которые могут сильно изменяться в зависимости от состава пленкообразующего раствора, способа получения и выбора модифицирующих добавок. С одной стороны, ИК-пиролизированный ПАН обладает наиболее стабильными среди органических полупроводников электрофизическими свойствами (в диапазоне от  $-100$  до  $600$  °C) [1], что делает этот полимер перспективным материалом для применения в оптоэлектронике, в микро- и нанoeлектронике, в качестве сенсоров и биосенсоров, в вакуумной электронике для создания дисплеев. С другой стороны, при термоокислительной деструкции ПАН выделяется горючие продукты: пропилен, цианистый водород, акрилонитрил и др., которые образуются в результате отщепления атомов и групп основной цепи макромолекул линейного полимера и внутримолекулярной перестройки. Для снижения горючести ПАН необходимо инициировать процессы циклизации, что обеспечит снижение выхода летучих горючих продуктов в газах пиролиза [2].

В связи с вышесказанным в настоящей работе электропроводящую форму ПАН получали с помощью пиролиза под действием ИК-облучения в неглубоком вакууме. Преимущества использования этого метода получения органического полупроводника на основе ПАН – регулирование проводимости, низкая стоимость и простая технология изготовления. Также этот метод использует принцип самоорганизации материи и решает важную экологическую проблему ввиду того, что полимеры обладают высокой стойкостью к воздействию окружающей среды и сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени [1, 3, 4].

Пленки Cu-содержащего ПАН были получены ранее [5, 6] методами термического отжига и ИК-отжига. Термообработка материала проводилась на воздухе в термошкафу при температуре  $200$  °C в течение 840 мин. ИК-отжиг проводился в камере ИК-излучения в атмосфере аргона при температурах до  $800$  °C. Известно, что пленки на основе ПАН, полученные этими методами обладают различными электрическими и сенсорными свойствами.

При термообработке на воздухе выше  $220$  °C процессы деструкции полимера протекают с потерями в весе и выделением газообразных продуктов распада (винилацетонитрила, акрилонитрила, пропилена, этилена, цианистый водород)  $H$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CNH$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  [7, 8].

Целью настоящей работы является исследование влияния температурно-временных режимов технологического процесса формирования нанокompозитного полимерного материала пленок на основе Cu-содержащего ПАН на их электросопротивление и газочувствительные характеристики.

По разработанной технологии формирования газочувствительного материала методом ИК-отжига в неглубоком вакууме в разных температурно-временных режимах было получено 40 образцов органических пленок ПАН из пленкообразующих растворов с разным содержанием ( $\omega(\text{Cu}) = 0,25; 0,5; 0,75; 1$  масс. %) модифицирующей добавки в виде нитрата меди (II) –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Чувствительность пленок оценивали с помощью коэффициента газочувствительности  $S$ , который рассчитывается как:

$$S = R_g/R_0, \text{ при } R_0 > R_g, \quad (1)$$

где  $R_0$  – значение сопротивления плёнки на воздухе,  $R_g$  – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

Исследование морфологии поверхности образцов на основе пленок Cu-содержащего ПАН проводили в НОЦ «Нанотехнологии» Южного федерального университета (г. Таганрог) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT) в полуконтактном режиме в областях размером  $20 \times 20$  мкм<sup>2</sup>. Статистические параметры морфологии поверхности определялись с помощью программы Image Analysis NT-MDT.

Численные значения сопротивления материала полученных образцов пленок находятся в диапазоне  $10^{10} \div 10^{11}$  Ом. Повышение температуры и увеличение длительности ИК-отжига пленок ПАН/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  приводит к возрастанию значений сопротивления в среднем на 38 % для образцов, прошедших предварительную сушку, и понижению значений сопротивления на 21 % для образцов, полученных без использования сушки на воздухе.

С целью обнаружения селективности к определенным газам полученные образцы пленок испытывали на ряд газов и паров соединений органической и неорганической природы:  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  (ацетонитрил),  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{O}_3$  и др.

Выявлено, что пленки Cu-содержащего ПАН чувствительны как к газам-окислителям ( $\text{NO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ), так и к газу-восстановителю ( $\text{NH}_3$ ) (рис. 1). На другие газы реакции не обнаружено.

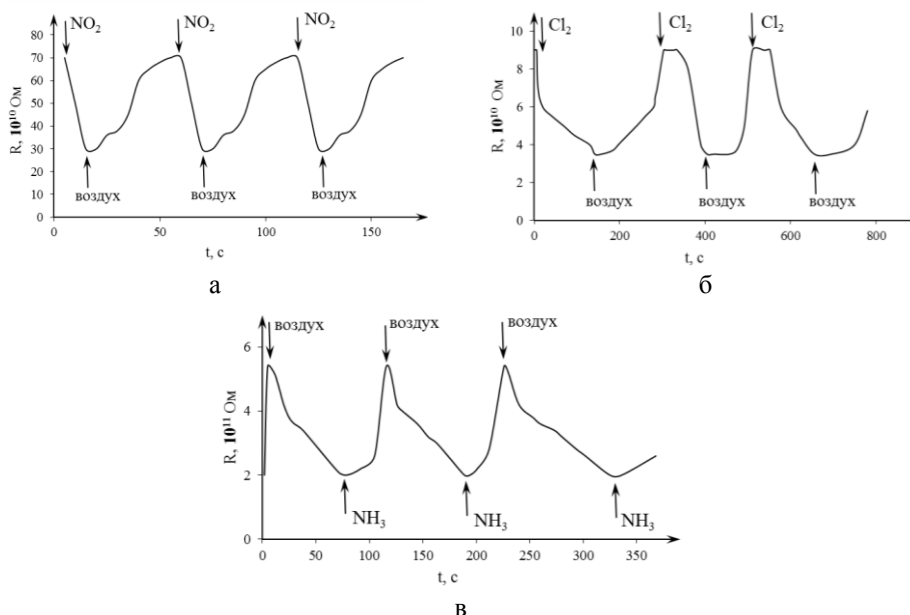


Рис. 1. Характерные отклики образцов пленок ПАН/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  при периодическом воздействии детектируемых газов: а –  $\text{NO}_2$ ; б –  $\text{Cl}_2$ ; в –  $\text{NH}_3$

Из полученных 40 образцов нанокompозитного материала, модифицированного нитратом меди (II), отобраны 12 пленок Cu-содержащего ПАН с наилучшими значениями коэффициента газочувствительности, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Технологические параметры формирования газочувствительного материала и численные значения коэффициента газочувствительности лучших образцов пленок ПАН/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

№№	ω (Cu), масс. %	T <sub>1</sub> , °C – t <sub>1</sub> , мин	T <sub>2</sub> , °C – t <sub>2</sub> , мин	S (отн. ед.) при воздействии детектируемого газа с указанной концентрацией (ppm)					
				NO <sub>2</sub>		Cl <sub>2</sub>		NH <sub>3</sub>	
				68	102	68	102	68	102
<b>3</b>	0,25	300-5	350-2	1,93	1,2	1,76	0,58	1,44	1,3
<b>8</b>	0,5	300-5	350-2	2,27	1,53	2,13	0,5	1,52	0,88
<b>11</b>	0,75	300-20	350-2	2,15	1,8	1,43	1,34	1,43	0,98
<b>14</b>	0,75	250-10	350-10	3,54	2,64	1,87	1,25	0,89	0,92
23	0,25	300-5	350-2	6,1	1,2	2,11	1,48	0,78	0,83
25	0,25	300-15	350-5	4,2	1,85	1,14	0,72	0,99	0,97
26	0,5	300-20	350-2	1,3	1,09	1,9	0,75	1,33	0,86
28	0,5	300-5	350-2	1,06	2,23	2,63	0,6	1,16	1
29	0,5	250-10	350-10	2,8	1,97	1,31	1,08	1,53	0,85
31	0,75	300-20	350-2	14,1	1,54	1,3	0,86	1,16	1,46
37	1	250-20	350-2	1,79	1,84	1,22	0,58	1,91	1,06
39	1	250-10	350-10	1,64	1,56	1,43	1,3	0,88	0,83

*Примечание:* **3, 14** – образцы, не подверженные сушке в термошкафу.

Из таблицы видно, что сушка образцов приводит к увеличению чувствительности пленок ПАН/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в среднем в 1,5–2 раза по отношению к детектируемым газам. Установлено, что для образцов, полученных при одинаковых технологических режимах, повышение массового содержания нитрата меди в пленкообразующем растворе приводит к увеличению значения S пленок при детектировании NO<sub>2</sub> на 54 %, Cl<sub>2</sub> на 81 %, NH<sub>3</sub> на 63 %.

Проведенные исследования показали, что применение различных температурно-временных режимов формирования полимерной нанокompозитной пленки и модифицирование ее переходным металлом с разной концентрацией приводит к существенному изменению морфологии их поверхности (рис. 2).

На рис. 2 (а–г) представлены АСМ-изображения морфологии поверхности пленок ПАН/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Как видно, с уменьшением содержания нитрата меди (II) в пленкообразующих растворах морфология поверхности пленки обретает однородный характер.

АСМ-исследования позволили определить зависимость значения среднеквадратичной шероховатости R<sub>q</sub> от процентного содержания меди в пленкообразующих растворах и влияние их на чувствительность материала пленок Cu-содержащего ПАН (рис. 3).

Определено, что адсорбционная способность нанокompозитного материала ПАН/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> улучшается при возрастании значений параметра шероховатости пленок, которые возрастают с повышением содержания модифицирующей добавки в составе материала пленок.

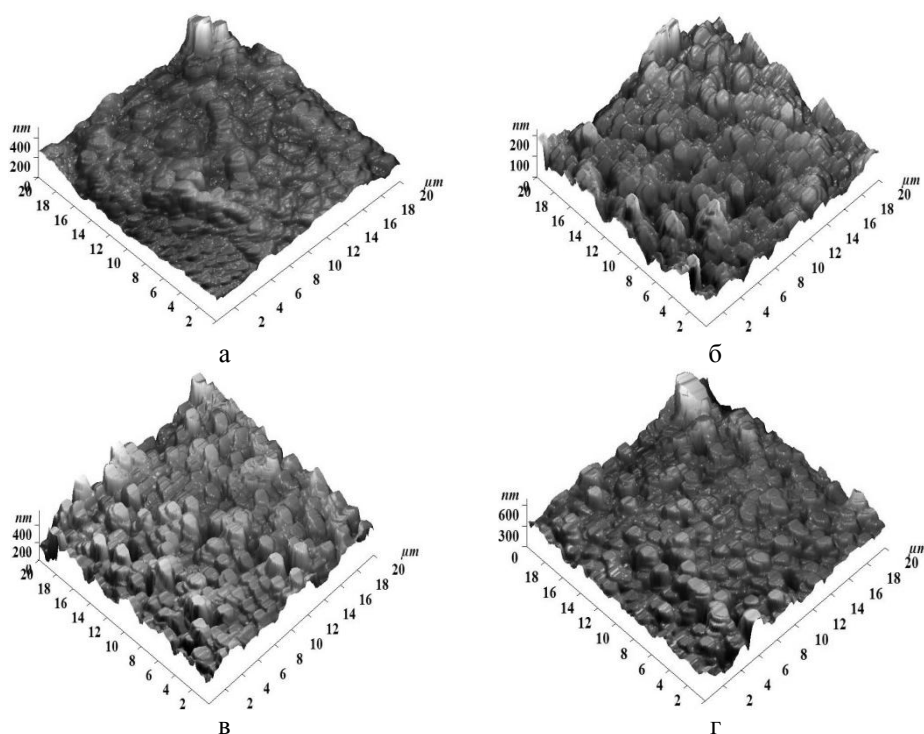


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности плёнок Си-содержащего ПАН, полученных при разных температурно-временных технологических режимах ИК-отжига ( $T_{\text{сушки}}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{сушки}}=30\text{ мин}$ ): а – 0,25 мас. %,  $T_1=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=5\text{ мин}$ ,  $T_2=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_2=2\text{ мин}$ ; б – 0,5 мас. %,  $T_1=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=20\text{ мин}$ ,  $T_2=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_2=2\text{ мин}$ ; в – 0,75 мас. %,  $T_1=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=10\text{ мин}$ ,  $T_2=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_2=10\text{ мин}$ ; г – 1 мас. %,  $T_1=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=20\text{ мин}$ ,  $T_2=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_2=2\text{ мин}$

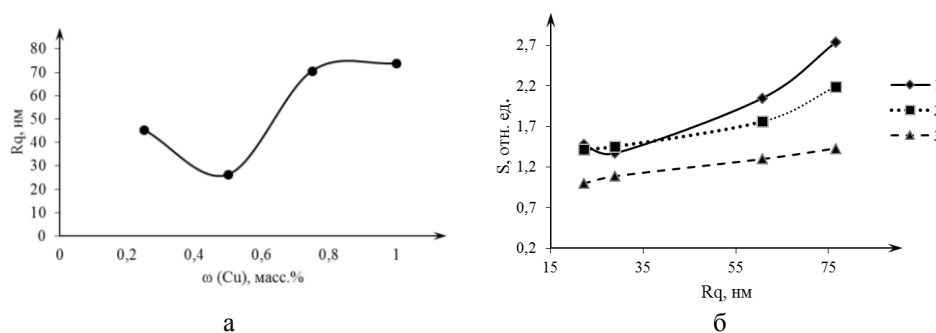


Рис. 3. Зависимость шероховатости плёнок Си-содержащего ПАН: а – от концентрации модифицирующей добавки; б – от параметра шероховатости при детектировании  $\text{NO}_2$  (1),  $\text{Cl}_2$  (2) и  $\text{NH}_3$  (3)

Модифицирование газочувствительных слоев сенсоров соединениями переходных металлов и использование различных комбинаций температурно-временных режимов при формировании материала плёнок ПАН оказывает влияние на их отклик при воздействии детектируемых газов (табл. 2).

Таблица 2

Значения времени отклика и времени сенсоров  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_3$  ( $c_{\text{газа}} = 68 \text{ ppm}$ ) с чувствительным слоем пленок Cu-содержащего ПАН, полученных в разных температурно-временных условиях ИК-отжига

№	Технологические режимы получения пленок ПАН/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			Детектируемые газы								
				NO <sub>2</sub>			Cl <sub>2</sub>			NH <sub>3</sub>		
	ω (Cu), мас. %	T <sub>1</sub> , °C – t <sub>1</sub> , мин	T <sub>2</sub> , °C – t <sub>2</sub> , мин	t <sub>откл.</sub> , мин	t <sub>вос.</sub> , мин.	S, отн. ед.	t <sub>откл.</sub> , мин	t <sub>вос.</sub> , мин	S, отн. ед.	t <sub>откл.</sub> , мин	t <sub>вос.</sub> , мин	S, отн. ед.
3	0,25	300-5	350-2	1,66	3,38	1,93	14,2	17,3	1,76	1,9	2,72	1,44
8	0,5	300-5	350-2	1,13	3,65	2,27	5,1	6,6	2,13	2,51	3,78	1,52
11	0,75	300-20	350-2	1,83	3,68	2,15	2,3	3,55	1,43	2	2,7	1,43
14	0,75	250-10	350-10	2,28	3,1	3,54	1,38	2,8	1,87	2,2	5,3	0,89
23	0,25	300-5	350-2	0,78	4,66	6,1	1,8	4,61	2,11	2,96	7	0,78
25	0,25	300-15	350-5	2,75	5,93	4,2	4,06	5,71	1,14	1,11	1,75	0,99
26	0,5	300-20	350-2	2,66	5,06	1,3	2,33	2,45	1,9	1,25	2	1,33
28	0,5	300-5	350-2	1,45	2,25	1,06	2,73	3,66	2,63	0,78	1,36	1,16
29	0,5	250-10	350-10	1,7	3,11	2,8	1,25	2,33	1,31	1,26	2,2	1,53
31	0,75	300-20	350-2	2,63	7,21	14,1	1,33	2,11	1,3	2,16	2,75	1,16
37	1	250-20	350-2	1,16	2,5	1,79	1,58	2,16	1,22	2,33	3,52	1,91
39	1	250-10	350-10	3,78	6,51	1,64	1,66	4,3	1,43	1,26	2,05	0,88

Примечание: 3-14 – образцы, не подверженные сушке в термошкафу.

Из данных табл. 2 видно, что время восстановления сенсоров  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_3$  в среднем в 1,4–2,2 раза больше, чем время отклика соответственно.

Проведены исследования влияния влажности воздуха на эффективность работы полученных сенсоров. Установлено, что в пределах значений влажности от 44 до 86 % не происходит существенного изменения газочувствительности сенсоров (рис. 4).

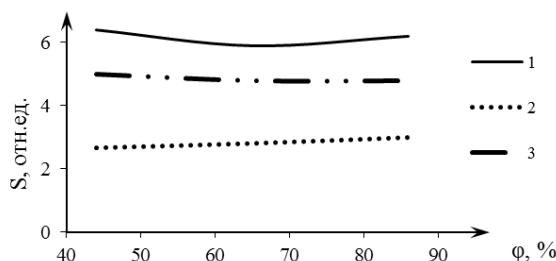


Рис. 4. Зависимость газочувствительности сенсоров  $\text{NO}_2$  (1),  $\text{NH}_3$  (2) и  $\text{Cl}_2$  (3) от влажности воздуха. Материал чувствительного слоя сенсоров сформирован при одинаковых температурно-временных режимах ИК-отжига:  $T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_1 = 5 \text{ мин.}$ ,  $T_2 = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 2 \text{ мин}$

Таким образом, использование разных температурно-временных режимов при формировании материала пленок Cu-содержащего ПАН дает возможность управлять свойствами полученных материалов и открывает перспективу создания мультисенсорного устройства с чувствительным слоем на основе одного материала (табл. 3).

Таблица 3

**Наиболее эффективные температурно-временные режимы формирования материала чувствительного слоя на основе пленок ПАН/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> сенсоров NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>**

Детектируемый газ	$\omega$ (Cu), масс.%	T <sub>1</sub> , °C – t <sub>1</sub> , мин	T <sub>2</sub> , °C – t <sub>2</sub> , мин
NO <sub>2</sub>	0,75	300 – 20	350 – 2
Cl <sub>2</sub>	0,75	300 – 20	350 – 2
	1	300 – 5	350 – 2
NH <sub>3</sub>	0,5	300 – 5	350 – 2
	0,75	300 – 20	350 – 2
	1	250 – 10	350 – 10

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. *Запорожкова И.В., Козлов В.В., Кожитов Л.В., Крапухин В.В., Давлетова О.А., Муратов Д.Г.* Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение // *Материалы электронной техники.* – 2008. – № 1. – С. 59-65.
2. *Щербина Н.А., Бычкова Е.В., Панова Л.Г.* Модифицирование полиакрилонитрильного волокна с целью снижения горения // *Хим. волокна.* – 2008. – № 6. – С. 17-19.
3. *Макеева Н.А., Пин Лу, Иванец В.А., Семенистая Т.В., Плуготаренко Н.К., Королев А.Н.* Прогнозирование величины отклика на диоксид азота газочувствительного материала на основе полиакрилонитрила с помощью методов теории самоорганизации // *Известия ЮФУ. Технические науки.* – 2011. – № 4 (117). – С. 149-156.
4. *Пин Лу, Иванец В.А., Семенистая Т.В., Плуготаренко Н.К.* Исследование влияния структуры пленок серебросодержащего ПАН на их газочувствительность с применением теории самоорганизации, теории информации и атомно-силовой микроскопии // *Нано- и микросистемная техника.* – 2012. – № 5. – С. 21-28.
5. *Макеева Н.А., Семенистая Т.В.* Получение электропроводящего материала на основе медьсодержащего полиакрилонитрила для химических сенсоров газов // *Известия ЮФУ. Технические науки.* – 2009. – № 6 (95). – С. 202-208.
6. *Королев А.Н., Аль-Хадрами И.С., Семенистая Т.В., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Логина Т.П., Петров В.В., Назарова Т.Н.* Способ получения газочувствительного материала для сенсора диоксида азота // *Бюл. 9. RU 2415158 C2.* 27.03.2011 г.
7. *Surianarayanan M., Vijayaraghavan R., Raghavan K.V.* Spectroscopic investigations of polyacrylonitrile thermal degradation // *J. of polymer science.* – 1998. – Vol. 36. – P. 2503-2512.
8. *Chatterjee N., Basu S., Palit S.K., Maiti M.M.* An XRD characterization of the thermal degradation of polyacrylonitrile // *J. of polymer science: Part B: Polymer physics.* – 1995. – Vol. 33. – P. 1705-1712.

Статью рекомендовала к опубликованию д.х.н., профессор Т.Б. Бойцова.

**Семенистая Татьяна Валерьевна** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: semenistaya@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 89185804422; кафедра химии и экологии; к.х.н.; доцент.

**Стасенко Марина Романовна** – e-mail: marina\_stasenko@mail.ru; тел.: 89081873382; кафедра химии и экологии; магистрант.

**Semenistaya Tatiana Valerievna** – Federal State-Owned Autonomous Educational Establishment of Higher Vocational Education «Southern Federal University»; e-mail: semenistaya@sfedu.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: 88634371635; the department of chemistry and ecology; cand. of chem. sc.; associate professor.

**Stasenko Marina Romanovna** – e-mail: marina\_stasenko@mail.ru; phone: 89081873382; the department of chemistry and ecology; undergraduate student.