

### **Раздел III. Нанотехнологии в экологии, чистая вода, ЧИСТЫЙ ВОЗДУХ**

УДК 621.315.592:539.213:539.217.5:541.64

**Т.А. Бедная, Т.В. Семенистая, В.В. Петров**

#### **СОЗДАНИЕ СЕНСОРА ГАЗА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОСЕТЕВОГО ПОДХОДА**

*Получены пленки Со-содержащего полиакрилонитрила (ПАН) и определены их значения коэффициента газочувствительности. Для получения пленок использован метод пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме. С использованием искусственных нейронных сетей проведено моделирование значений коэффициента газочувствительности по технологическим параметрам процесса получения пленок Со-содержащего ПАН. Для прогнозирования данных использована нейронная сеть в виде многослойного персептрона. Посредством нейронной сети установлены оптимальные технологические параметры создания эффективных сенсоров к диоксиду азота с чувствительным слоем в виде пленок Со-содержащего ПАН.*

*Полиакрилонитрил; ИК-отжиг; электропроводящие органические полимеры; газочувствительные материалы; нейронная сеть.*

**T.A. Bednaya, T.V. Semenistaya, V.V. Petrov**

#### **THE CREATION OF THE GAS SENSOR BASED ON COBALT-CONTAINING POLYACRYLONITRILE FILMS WITH THE USE OF NEURAL NETWORK APPROACH**

*Co-containing polyacrylonitrile (PAN) films were fabricated and their gas-sensing properties were determined. To fabricate the films method of pyrolysis under the influence of incoherent infrared radiation in a shallow vacuum was used. The value of gas-sensitivity coefficient on technological parameters of films fabrication process by using artificial neural networks is modeled. The neural network in the form of a multilayer perceptron for forecasting of the data was used. Optimal technological parameters of creation of the effective sensors to nitrogen dioxide were established by means of the neural network.*

*Polyacrylonitrile; IR-pyrolyze; electroconductive organic polymers; gas-sensing materials; neural network.*

Стремительное развитие науки и техники требует получения новых структур и материалов с качественно новыми свойствами. В последнее время уделяется особое внимание газочувствительным материалам, среди которых наиболее интересны для исследования пленки электропроводящих полисопряженных органических полимеров. Использование таких пленок в качестве чувствительного слоя сенсоров газа дает большие предпосылки для создания новых усовершенствованных газовых датчиков с учетом современных тенденций. Достоинством сенсоров на базе электропроводящих полисопряженных органических полимеров является их функционирование при нормальных условиях, что дает возможность создания неподогреваемых сенсоров газа [1].

На сегодняшний день система мониторинга окружающей среды широко применяет электрические химические сенсоры резистивного типа, принцип действия которых основан на изменении электрофизических свойств чувствительного слоя. Они имеют ряд преимуществ перед другими известными типами сенсоров газа благодаря высокой чувствительности, относительно низкой стоимости и простоте конструкции.

Разработка газочувствительных элементов сенсоров является перспективным направлением исследований микро- и нанозлектроники. В качестве таких материалов могут выступать металлополимерные композиты, представляющие собой равномерно диспергированные наночастицы металлов и их соединений в полимерной матрице. Сочетание свойств органических и неорганических веществ раскрывает широкие возможности для контролируемого получения материалов с заданными свойствами. Повышенные требования к характеристикам сенсорных устройств вызывают также необходимость поиска и разработки новых технологических процессов, позволяющих получать газочувствительные материалы с заданными характеристиками.

В данной работе для создания сенсора газа в качестве чувствительного слоя получены пленки кобальтсодержащего ПАН по разработанной технологии.

Материал чувствительного слоя сенсора формировали из плёнообразующего раствора следующего состава: ПАН (Aldrich 181315) марки «химически чистый» в качестве электропроводящего компонента, хлорид кобальта в качестве легирующего компонента для повышения избирательности и адсорбционной активности ПАН, диметилформамид (ДМФА) марки «химически чистый» в качестве растворителя обоих компонентов. Приготовленные плёнообразующие растворы наносили на подложки из поликора, которые предварительно обезжиривали кипячением в изопропиловом спирте в течение 10 минут. Затем часть полученных образцов сушили в термошкафу в течение 30 минут при температуре 160 °С. Далее образцы выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре до полного их обесцвечивания для удаления растворителя.

Метод формирования газочувствительного материала – пиролиз под действием некогерентного ИК-излучения в неглубоком вакууме [2]. Особенность ПАН заключается в том, что в зависимости от интенсивности ИК-излучения получают структуры с различными значениями электропроводности [3]. Поэтому процесс формирования нанокompозитного материала с заданными свойствами представляет собой трудоемкий процесс получения пленок Со-содержащего ПАН с варьированием процентного содержания модифицирующей добавки в плёнообразующих растворах, температурно-временных режимов ИК-отжига в два этапа для отбора образцов с наилучшими газочувствительными характеристиками.

Газочувствительность полученных образцов определяли к диоксиду азота при температуре 20 °С. Измеряемым параметром являлось сопротивление образца, величина которого изменялась в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере.

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

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

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

Как видно из табл. 1, полученные образцы пленок Со-содержащего ПАН имеют зависимость газочувствительных свойств от технологических режимов формирования структур полимерной матрицы и в целом нанокompозитного материала.

Таблица 1

**Значения коэффициента газочувствительности пленок Со-содержащего ПАН по отношению к NO<sub>2</sub> (с<sub>газа</sub> = 104 ppm) при температуре 20 °С, полученные в разных температурно-временных режимах ИК-отжига**

ω (Cu), масс. %	T <sub>1</sub> , °С	t <sub>1</sub> , мин	T <sub>2</sub> , °С	t <sub>2</sub> , мин	S, отн. ед.	ω (Cu), масс. %	T <sub>1</sub> , °С	t <sub>1</sub> , мин	T <sub>2</sub> , °С	t <sub>2</sub> , мин	S, отн. ед.
0	300	20	500	10	0	0,75	250	20	350	10	0,51
0,25	250	5	350	2	0,86	0,75	250	20	450	2	0,45
0,25	250	5	350	5	0,79	0,75	250	20	450	5	0,15
0,25	250	5	450	10	0,11	0,75	250	20	450	10	0,2
0,25	250	15	450	2	0,79	0,75	250	20	500	2	0,4
0,25	300	5	450	2	0,26	0,75	300	5	450	2	0,46
0,25	300	5	450	10	0,72	0,75	300	5	450	10	0,14
0,25	300	15	350	5	0,89	0,75	300	5	500	2	0,15
0,25	300	15	350	10	0,88	0,75	300	5	500	5	0,27
350	5	450	0,25	350	0,25	0,75	350	5	350	10	0,88
350	5	500	0,25	350	0,25	0,75	350	5	450	2	0,68
0,5	250	20	350	2	0,77	1	250	15	450	10	0,18
0,5	250	20	350	10	0,45	1	250	15	500	2	0,36
0,5	250	20	450	2	0,55	1	250	20	350	5	0,85
0,5	250	20	450	5	0,13	1	250	20	450	2	0,68
0,5	250	20	500	5	0,09	1	250	20	500	2	0,48
0,5	300	5	350	5	0,74	1	300	5	350	2	0,75
0,5	300	5	450	2	0,87	1	300	5	450	2	0,48
0,5	300	5	450	5	0,18	1	300	5	450	5	0,22
0,5	300	5	450	10	0,53	1	300	5	450	10	0,08
0,5	300	5	500	2	0,16	1	300	5	500	2	0,17
0,5	300	5	500	5	0,09	1	300	5	500	5	0,43

С целью сокращения экспериментальных исследований по выбору оптимальных технологических параметров для создания сенсоров газов с наилучшими чувствительными характеристиками возникает потребность в повышении оперативности управления процесса формирования материала пленок с заданной химической структурой, которая управляется за счет интенсивности и продолжительности ИК-воздействия, а также концентрации модифицирующей добавки.

В связи с этим предлагается использовать альтернативный подход, основанный на принципах моделирования газочувствительных характеристик по технологическим данным. В последние годы резко повысился интерес к таким научным направлениям, как нейроидентификация, нейроуправление, нейропрогнозирование физических параметров процессов получения материалов, что объясняется тем, что нейронные сети позволяют получать довольно сложные законы управления.

Прогноз свойств может быть осуществлен с помощью нейронных сетей [4–6], представляющих собой упрощенную математическую модель обработки информации головным мозгом человека. В процессе работы нейросети осуществляется преобразование сигналов (кодирующих обрабатываемые данные) внутри нейронов и их передача между соседними нейронами.

Таким образом, при помощи нейронных сетей в данной работе решается задача нейропрогнозирования значения коэффициента газочувствительности пленок Со-содержащего ПАН на основе параметров технологического процесса, таких как температура, время ИК-отжига и т.д.

Для построения нейросетевой модели использовалась искусственная нейронная сеть, содержащая 5 входных и выходной нейронов. Каждый входной нейрон соответствовал одному из технологических параметров, выходной – прогнозируемому свойству. Все данные для обучения нейронной сети представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Величины, формирующие входной сигнал**

Наименование величины	Обозначение	Единицы измерения	Промежуток возможных значений	Дискретность
Массовая доля кобальта	$\omega$	%	0,25–1	0,25
Температура первого этапа ИК-отжига	$T_1$	°С	250–350	25
Время первого этапа ИК-отжига	$t_1$	мин	5–20	5
Температура второго этапа ИК-этапа отжига	$T_2$	°С	350-500	25
Время второго этапа ИК-отжига	$t_2$	мин	2–10	2

Для прогнозирования данных рассматривались нейронные сети в виде многослойного персептрона с различным количеством скрытых слоев и количеством нейронов в сетях: количество слоев варьировалось от 1 до 3, нейронов от 4 до 10.

Выбор структуры осуществлялся по критерию минимума суммы квадратов отклонений между расчетными и экспериментальными значениями выходного сигнала из обучающего и тестового наборов данных. Архитектура сети представлена на рис. 1.

Выбор количества слоев нейросети и алгоритм обучения осуществляли, используя 6 методов: обратного распространения, сопряженных градиентов, Квази-Ньютона, Левенберга-Маркара, быстрого распространения, дельта-дельта-с-чертой. В результате теоретического исследования выбран метод обратного распределения ошибки, но проверены все методы обучения. Опытным путем подтверждена эффективность метода обратного распространения ошибки.

В качестве функции активации между входным слоем и 1-м скрытым выбрана линейная функция активации, между 1-м скрытым и 2-м, 2-м и выходным – гиперболическая функция.

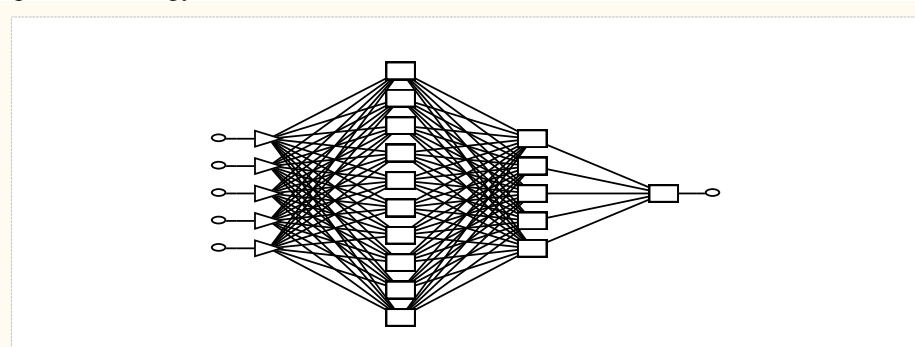


Рис. 1. Двухслойный персептрон нейронной сети

Для анализа полученных экспериментальных данных применен метод построения нейросетевой модели с использованием программного приложения Statistica Neural Networks 4.0, путем построения нейронной сети в виде двухслойного персептрона (рис. 1). Обучение нейронной сети проводили с использованием алгоритма обратного распространения. Полученные в результате обучения сети данные обрабатывали с помощью программы Statistica 6.0.

Составлено уравнение корреляционной зависимости между расчётными и экспериментальными значениями газочувствительности пленок ПАН и кобальто-содержащего ПАН:

$$S_{\text{расчёт}} = 0,926S_{\text{эксперимент}} + 0,0717.$$

Видно, что корреляционная прямая (сплошная линия) практически совпадает с графиком, который имеет тангенс угла наклона, равный единице (пунктирная линия) (рис. 2).

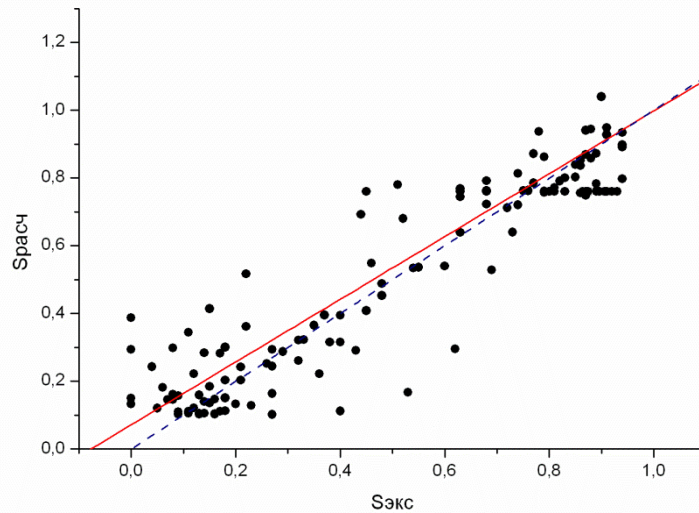


Рис. 2. Зависимость рассчитанного коэффициента газочувствительности от экспериментального (количество испытаний  $n = 131$ ;  $r^2 = 0,856$ )

Качество работы искусственной нейронной сети определялось по среднеквадратичной ошибке прогнозирования значений свойства на обучающей выборке  $s_t$ , по коэффициенту корреляции между прогнозируемыми и экспериментальными значениями свойства на обучающей выборке  $R$  и среднеквадратичной ошибке прогноза на контрольной выборке  $s_v$ :  $s_t = 0,08$ ,  $R = 0,925$ ,  $s_v = 0,14$ .

По данным моделей видно, что тестовая ошибка не значительно превышает ошибку обучения, что говорит о способности модели к обобщению. Среднеквадратическое отклонение стремится к 0, а коэффициент корреляции к 1, что говорит о возможности модели предсказывать коэффициент газочувствительности.

Полученные модели в пределах экспериментальной ошибки удовлетворительно описывают собранные данные, что позволяет с ее помощью оптимизировать химический состав и условия термообработки для получения эффективных низкотемпературных сенсоров газа.

Таким образом, можно утверждать, что применяемый метод может быть использован для предсказания значения газочувствительности образцов, что позволит сузить область поиска изначально задаваемых технологических параметров.

Установлен оптимальный набор технологических параметров  $\omega(\text{Co}) = 0,8$  мас. %,  $T_{\text{сушки}} = 160$  °С,  $t_{\text{сушки}} = 30$  минут,  $T_{\text{ИК-отжига 1 этап}} = 270$  °С,  $t_{\text{ИК-отжига 1 этап}} = 7$  минут,  $T_{\text{ИК-отжига 2 этап}} = 370$  °С,  $t_{\text{ИК-отжига 2 этап}} = 4$  минуты.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Коноваленко С.П., Бедная Т.А., Семенистая Т.В., Петров В.В., Мараева Е.В.* Разработка технологии получения неподогретых сенсоров газа на основе полиакрилонитрила для гибридных сенсорных систем // Инженерный Вестник Дона. [Электронный ресурс]. – Ростов-на-Дону: Ростовское региональное отделение Российской инженерной Академии. 2012. – № 4/2. – URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1356> – 5 с.
2. *Бедная Т.А., Коноваленко С.П., Семенистая Т.В., Петров В.В., Королев А.Н.* Изготовление газочувствительных элементов сенсора диоксид азота и хлора на основе кобальтсодержащего полиакрилонитрила // Известия вузов. Электроника. – 2012. – № 4 (96). – С. 66-71.
3. *Минько Н.И., Строчкова В.В., Жерновский И.В., Нарцев В.М.* Методы получения и свойства нанообъектов: Учеб. пособие. – М.: Флинта: Наука, 2009. – 168 с
4. *Аль-Хадрами И.С., Королев А.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Семенистая Т.В.* Исследование электропроводности ИК-пиролизованного медьсодержащего полиакрилонитрила // Материалы электронной техники. – 2008. – № 1. – С. 14-17.
5. *Хайкин С.* Нейронные сети: полный курс: Пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Изд. дом «Вильямс», 2006. – 1104 с.
6. *Афанасенко А.Г., Веревкин А.П.* Нейросетевое моделирование показателей качества процесса карбонизации // Вестник УГАТУ. Управление, ВТ и И. – 2009. – Т. 13. № 2 (35). – С. 222-225.
7. *Бахметов Н.А., Токарев С.В.* Моделирование технологических процессов с помощью нейронных сетей // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 2. – С. 139-140.

Статью рекомендовал к опубликованию к.ф.-м.н, доцент Н.Ф. Ерохин.

**Бедная Татьяна Алексеевна** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: [bednayat@mail.ru](mailto:bednayat@mail.ru); 346844, Ростовская обл., Неклиновский р-он, с. Боцманово, ул. Морская, 37; тел.: 89289561532; кафедра химии и экологии; ассистент.

**Семенистая Татьяна Валерьевна** – e-mail: [semenistaya@sfedu.ru](mailto:semenistaya@sfedu.ru); 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 89185804422; кафедра химии и экологии; к.х.н.; доцент.

**Петров Виктор Владимирович** – e-mail: [vvpetrov@sfedu.ru](mailto:vvpetrov@sfedu.ru); тел.: 88634371635; проректор по инженерному образованию ЮФУ; д.т.н.

**Bednaya Tatyana Alekseevna** – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: [bednayat@mail.ru](mailto:bednayat@mail.ru); 37, Morskaya, Neklinovskiy district, Rostov region, 346844, Russia; phone: +7289561532; the department of chemistry and ecology; assistant professor.

**Semenistaya Tatiana Valerievna** – e-mail: [semenistaya@sfedu.ru](mailto:semenistaya@sfedu.ru); phone: +78634371635; the department of chemistry and ecology; cand. of chem. sc.; associate professor.

**Petrov Victor Vladimirovich** – e-mail: [vvpetrov@sfedu.ru](mailto:vvpetrov@sfedu.ru); phone: +78634371635; vice-rector for Engineering Education SFU, dr. of eng. sc.