

## Исследование металлоуглеродных нанокомпозитов на основе пиролизованного полиакрилонитрила для получения газочувствительных сенсоров

С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная, А. В. Лебедеенко

*Изготовлены образцы металлосодержащих плёнок полиакрилонитрила. Проведён сравнительный анализ характеристик образцов чувствительных элементов на основе металлосодержащего полиакрилонитрила с различными легирующими добавками (медь, серебро, кобальт) к диоксиду азота. Введение легирующей добавки в углеродную матрицу нанокомпозита приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым полиакрилонитрилом. Результаты исследования ширины запрещенной зоны позволяют получить материал с заданными проводящими характеристиками металлокомпозита, что, в свою очередь, определяет газочувствительные свойства системы. Изучены процессы адсорбции диоксида азота на поверхности металлосодержащего полиакрилонитрила. Установлено, что увеличение интенсивности ИК-излучения приводит к ухудшению его адсорбционной активности.*

*Ключевые слова:* наноматериалы, пиролизованный полиакрилонитрил, газочувствительность, энергия активации, адсорбция.

**Ссылка:** Коноваленко С. П., Бедная Т. А., Лебедеенко А. В. // Прикладная физика. 2020. № 1. С. 42.

**Reference:** S. P. Konovalenko, T. A. Bednaya, and A. V. Lebedenko, Applied Physics, No. 1, 42 (2020).

### Введение

В последние несколько лет проявляется значительный интерес к композитным нано-

материалам как основы для создания приборов и сенсоров твердотельной электроники. Одним из видов таких композиционных материалов являются наноматериалы, в основе матрицы которых находятся органические материалы, но в наноразмерном состоянии присутствуют и неорганические компоненты [1]. Уникальность физико-химических свойств (электропроводность, термостойкость, фото-чувствительность, магнитные свойства и др.) связана с включением в их структуру полисопряженных систем.

Металлоуглеродные композитные материалы обладают комплексом свойств, определяемых как специфической электронной структурой полисопряженной системы, так и природой металла. Исследование формирования композитных материалов, физико-химических свойств и функциональных характеристик таких материалов является важной задачей, ибо позволяет управлять структурой нанокомпозитов и, как следствие, прогнозировано менять их свойства [2, 3].

Коноваленко Светлана Петровна<sup>1</sup>, доцент, к.т.н.

Бедная Татьяна Алексеевна<sup>2</sup>, доцент, к.т.н.

Лебедеенко Алексей Владимирович<sup>3</sup>, ст. преподаватель.

<sup>1</sup> Таганрогский институт им. А. П. Чехова,

филиал «РГЭУ (РИНХ)».

Россия, 347936, Ростовская область, г. Таганрог,

ул. Инициативная, 48.

E-mail: svetlana\_s12@mail.ru

<sup>2</sup> Политехнический институт, филиал «ДГТУ»

в г. Таганроге.

Россия, 347904, Ростовская область, г. Таганрог,

ул. Петровская, 109-а.

E-mail: bednayat@mail.ru

<sup>3</sup> Институт радиоэлектроники и информационной безопасности «Севастопольский государственный университет».

Россия, 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 33.

E-mail: avlebedenko@sevsu.ru

Статья поступила в редакцию 17 декабря 2019 г.

© Коноваленко С. П., Бедная Т. А., Лебедеенко А. В., 2020

Целью данной работы являлось изучение металлсодержащих плёнок полиакрилонитрила (ПАН) в интересах создания образцов элементов-сенсоров, чувствительных к диоксиду азота  $\text{NO}_2$ . Одна из главных задач исследования состояла в проведении сравнительного анализа характеристик образцов газочувствительных сенсоров на основе ПАН с различными легирующими добавками (медь, серебро, кобальт).

### Постановка работы

Металлоуглеродные композиты на основе металлсодержащего ПАН получены методом ИК-пиролиза. Метод синтеза металлоуглеродных нанокompозитов на основе ИК-пиролизованного ПАН путем химической активации при низкой концентрации активирующего агента позволяет одновременно формировать углеродную структуру и активировать ее в течение пиролиза полимера под действием ИК-излучения, в результате чего значительно сокращается время активации [4, 5]. В процессе пиролиза ПАН получается углеродный материал, обладающий перспективными физическими, химическими и механическими свойствами. Заметим, что ранее в ряде работ уже предложен эффективный способ производства металлоуглеродных нанокompозитов на основе ПАН с помощью интенсивного ИК-нагрева [6, 7].

В присутствии соединений металлов процессы химических превращений в ПАН претерпевают ряд изменений, что выражается в снижении температур образования циклической структуры полимера, а в дальнейшем – в формировании наночастиц металла, равномерно распределенных и включенных в структуру углеродной матрицы.

### Эксперимент

Металлоуглеродные нанокompозиты были синтезированы методом ИК-пиролиза композиций-предшественников (прекурсоров) «соль  $\text{Me}$  – полиакрилонитрил». Прекурсоры получали из совместного раствора в диметилформамиде (ДМФА) ПАН, исходных солей металлов ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ) с последующим удалением растворителя при  $t = 160^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

Пиролиз прекурсоров проводили в ИК-камере лабораторной установки. Процесс непрерывный, проводимый в несколько этапов в неглубоком вакууме ( $8 \times 10^{-2}$  мм рт. ст.): выдержка при температуре  $250\text{--}350^\circ\text{C}$  в течение 5–20 мин. при каждой температуре и основная стадия – при температурах 350, 450 и  $500^\circ\text{C}$ . Время экспозиции при финальной температуре составляло 2–10 мин. Предварительная выдержка при температурах  $250\text{--}350^\circ\text{C}$  проводилась с целью удаления связанного с полимером растворителя и первоначальной циклизации ПАН.

Рентгенофазовыми исследованиями подтверждено, что в структуре образцов пленок медьсодержащего ПАН содержатся кристаллические включения  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  [6]. Проведенные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследования показали, что размеры соединений меди находятся в диапазоне от 3 до 19 нм и обладают кристаллической упорядоченностью [8, 9].

Для изучения газочувствительности образцов измеряли сопротивление на тераомметре Е6-13А. Чувствительность пленок оценивали с помощью коэффициента чувствительности  $S$ , который рассчитывается по формуле:

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

где  $R_o$  – значение сопротивления пленки на воздухе;  $R_g$  – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

Изучали основные газочувствительные характеристики полученных образцов, а именно, время отклика  $t_{\text{откл}}$  и время восстановления  $t_{\text{восст}}$ . Время отклика  $t_{\text{откл}}$  определяли как время, необходимое для изменения сопротивления плёнки на величину, составляющую 90 % от максимального изменения. Время восстановления  $t_{\text{восст}}$  – как время, необходимое для 90 % восстановления сопротивления плёнки по сравнению с исходным до подачи детектируемого газа.

### Результаты и их обсуждение

Получены образцы пиролизованного ПАН и металлсодержащего ПАН ( $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ) с использованием разных температурно-

временных режимов ИК-отжига. Изучены электрофизические свойства и определены газочувствительные характеристики полученных образцов по отношению к диоксиду азота. Реакция образцов нанокompозитов наблюдалась в пределах 1–2 секунды после поступления детектируемого газа  $\text{NO}_2$  в измерительную камеру.

Процессы адсорбции молекул и атомов из газовой фазы на поверхности полупроводникового материала приводят к изменению его электрических свойств. Характер изменения сопротивления материала определяется окислительно-восстановительной природой газа: воздействие на газочувствительный элемент сенсора газа-окислителя приводит к уменьшению сопротивления пленки.

Анализ значения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  [10] для исследуемых образцов позволяет отнести полученные нанокompозиты к классу полупроводников. Измерение ширины запрещенной зоны пиролизованного ПАН и металлсодержащего ПАН (Co, Cu, Ag) показало, что внедрение атомов металла приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ПАН, что отражено в таблице. Изменение ширины запрещенной зоны позволяет прогнозировать изменять проводящие характеристики металлокомпозита, что может оказать влияние на газочувствительные свойства системы.

Для демонстрации характеристик газочувствительных элементов в таблице представлены образцы со схожими технологическими режимами их формирования.

Таблица

*Характеристики образцов чувствительных элементов к  $\text{NO}_2$*

№ п/п	Состав плёнки	$\omega$ (Me), масс. %	$S$ , отн. ед.	$\Delta E_g$ , эВ
1	ПАН	0	0,44	3,4
2	ПАН/Co	0,5	0,91	0,35
3	ПАН/Cu	0,5	0,77	0,55
4	ПАН/Ag	0,05	0,68	0,26

Образцы, полученные в различных технологических режимах, демонстрируют зависимость газочувствительности от режимов ИК-отжига и от процентного содержания металла в них. Интенсивность и продолжитель-

ность ИК-отжига оказывает влияние на электрофизические свойства органической матрицы, которая определяет свойства формируемого газочувствительного материала. Интенсивность второго этапа ИК-отжига, соответствующая температуре ниже  $350^\circ\text{C}$ , является недостаточной для формирования необходимой структуры органической матрицы. При этом, даже несмотря на увеличение сопряжения в молекуле, наблюдается снижение газочувствительности.

Повышение массового содержания модифицирующей добавки Cu приводит к увеличению значения коэффициента газочувствительности только для образцов, изготовленных при температуре второго этапа ИК-отжига  $500^\circ\text{C}$ . Увеличение интенсивности ИК-излучения при синтезе материала ПАН/Cu приводит к ухудшению его адсорбционной активности. Образцы на основе ПАН/Ag более чувствительны к воздействию  $\text{NO}_2$  при концентрациях его в два раза меньших, чем образцы на основе ПАН/Cu.

Образцы на основе ПАН/Co демонстрируют лучшие газочувствительные характеристики в достаточно широком диапазоне массового содержания модифицирующей добавки. Но увеличение процентного содержания кобальта в образце приводит к увеличению значений времени отклика и времени восстановления сенсора.

Таким образом, необходимо отметить, что массовое содержание модифицирующей добавки в образце не может являться определяющим фактором при моделировании параметров технологий формирования материалов с целью регулирования их селективности и адсорбционной активности. Наибольший коэффициент газочувствительности к детектируемому газу достигается для образцов ПАН/Co. Серебросодержащие образцы ПАН не демонстрируют повышение адсорбционной активности газочувствительного материала.

## Выводы

В работе проведён сравнительный анализ характеристик образцов чувствительных элементов на основе металлсодержащего полиакрилонитрила с различными легирующими добавками (медь, серебро, кобальт) к диоксиду азота.

Установлено, что введение атомов металлов (медь, кобальт, серебро) в матрицу пиролизованного ПАН оказывает влияние на физико-химические свойства и функциональные характеристики (ширина запрещенной зоны, электропроводность, газочувствительность, адсорбционная активность).

Отмечено, что введение металла приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (например, для чистого ПАН величина ширины запрещенной зоны на порядок выше, чем металлсодержащего ПАН). Это связано с каталитическим действием металлов и с изменением механизма проводимости в полисопряженном полимере при комплексообразовании металлов с нитрильными группами полимера или кристаллизацией этих металлов в полимерной матрице.

Для создания сенсоров диоксида азота наиболее оптимальным набором функциональных характеристик являются кобальтсодержащие образцы ПАН. Сенсорные элементы на основе кобальтсодержащего ПАН показывают высокие значения коэффициента газочувствительности по отношению к диоксиду азота ( $S = 0,86-0,96$ ). Время отклика кобальтсодержащих образцов ПАН меньше по сравнению с ПАН/Cu и ПАН/Ag.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Елисейев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. – М.: Физматлит, 2010.
2. Alonso F., Riente P., Rodriguez-Reinoso F., Ruiz-Martinez J., Sepulveda-Escribano A., Yus M. // Chem. Cat. Chem. 2009. Vol. 1. No. 1. P. 75.
3. Ефимов М. Н., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Терещенко Г. Ф., Дзидзигури Э. Л., Сидорова Е. Н. // Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2008. Т. 3. № 1. С. 66.
4. Королев А. Н., Аль-Хадрами И. С., Семенистая Т. В., Карпачева Г. П., Земцов Л. М., Логинова Т. П., Петров В. В., Назарова Т. Н. Способ получения газочувствительного материала для сенсора диоксида азота: РФ патент RU 2415158 от 14.05.2009; опубл. 27.03.2011. Бюл. 9.
5. Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Ефимов М. Н., Муратов Д. Г., Багдасарова К. А. // Высокомолекулярные соединения. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 977.
6. Коноваленко С. П., Бедная Т. А. // Прикладная физика. 2017. № 2. С. 50.
7. Коноваленко С. П., Бедная Т. А. // Перспективные материалы. 2017. № 3. С. 33.
8. Королев А. Н., Семенистая Т. В., Аль-Хадрами И. С., Логинова Т. П., Брунс М. // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 52.
9. Бедная Т. А., Коноваленко С. П., Семенистая Т. В., Королев А. Н. // Перспективные материалы. 2012. № 5. С. 39.
10. Запороцкова И. В., Кожитов Л. В., Анисеев Н. А., Давлетова О. А., Муратов Д. Г., Попкова А. В., Якушко Е. В. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17. № 2 (66). С. 134.

PACS: 73.61.-r, 68.37-p, 68.55.Ln

## Study of carbon-carbon nanocomposites based on pyrolyzed polyacrylonitrile to obtain gas-sensitive elements of gas sensors

S. P. Konovalenko<sup>1</sup>, T. A. Bednaya<sup>2</sup>, and A. V. Lebedenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Taganrog Branch of Rostov State University of Economics  
48 Inicativnaya st., Taganrog, 347936, Russia

<sup>2</sup>Taganrog Branch of Don State Technical University  
109-a Petrovskaya st., 347904, Taganrog, Russia

<sup>3</sup>Sevastopol State University  
33 Universitetskaya st., 299053, Sevastopol, Russia

Received December 17, 2019

*Samples of metal-containing polyacrylonitrile films were made. A comparative analysis of the characteristics of samples of sensitive elements based on metal-containing polyacrylonitrile*

*with various alloying additives (copper, silver, cobalt) to nitrogen dioxide is carried out. The introduction of a dopant into the carbon matrix of a nanocomposite leads to a decrease in the band gap in comparison with pure polyacrylonitrile. The results of the study of the band gap allow one to obtain a material with specified conductive characteristics of the metal composite, which, in turn, determines the gas-sensitive properties of the system. The processes of nitrogen dioxide adsorption on the surface of metal-containing polyacrylonitrile were studied. It was established that an increase in the intensity of IR radiation leads to a deterioration in its adsorption activity.*

**Keywords:** nanomaterials, pyrolyzed polyacrylonitrile, gas sensitivity, activation energy, adsorption.

## REFERENCES

1. A. A. Eliseev and A. V. Lukashin, *Functional nanomaterials* (Fizmatlit, Moscow, 2010) [in Russian].
2. F. Alonso, P. Riente, F. Rodriguez-Reinoso, J. Ruiz-Martinez, A. Sepulveda-Escribano, and M. Yus, *Chem. Cat. Chem.* **1** (1), 75 (2009).
3. M. N. Efimov, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, M. M. Ermilova, N. V. Orekhova, G. F. Tereshchenko, E. L. Dzidziguri, and E. N. Sidorova, *Vestn. MITHT im. M. V. Lomonosova* **3** (1), 66 (2008).
4. A. N. Korolev, I. S. Al-Hadrami, T. V. Semenistaya, G. P. Karpacheva, L. M. Zemtsov, T. P. Loginova, V. V. Petrov, and T. N. Nazarova, RF patent No. RU 2415158.
5. L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, M. N. Efimov, D. G. Muratov, and K. A. Bagdasarova, *Visokomolek. soed. A.* **48** (6), 977 (2006).
6. S. P. Konovalenko and T. A. Bednaya, *Prikl. Fiz.*, No. 2, 50 (2017).
7. S. P. Konovalenko and T. A. Bednaya, *Perspektivnie materialy*, No. 3, 33 (2017).
8. A. N. Korolev, T. V. Semenistaya, I. S. Al Hadrami, T. P. Loginova, and M. Bruns, *Perspektivnie materialy*, No. 5, 52 (2010).
9. T. A. Bednaya, S. P. Konovalenko, T. V. Semenistaya, and A. N. Korolev, *Perspektivnie materialy*, No. 5, 39 (2012).
10. I. V. Zaporotskova, L. V. Kozhitov, N. A. Anikeev, O. A. Davletova, D. G. Muratov, A. V. Popkova, and E. V. Yakushko, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Mat. elektr. tekhn.* **17** (2), 134 (2014).