

УДК 539.217.5:547.022.1: 547.491.6

## РАЗРАБОТКА ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК Cd-СОДЕРЖАЩЕГО ПАИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ H<sub>2</sub>S В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ\*

*Т.В. Семенистая, А.В. Иваненко*

Южный федеральный университет. Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения  
Россия, 347922, Ростовская обл., г. Таганрог, ул. Шевченко, 2

*Для формирования пленок Cd-содержащего полиакрилонитрила применен метод пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения при невысоком вакууме. Выполнен анализ научно-технической литературы, посвященной созданию и исследованию материалов, чувствительных к сероводороду. Представлены данные имеющихся сенсоров с чувствительным слоем в виде Cd-содержащих материалов с целью выявления оригинальности исследований в выбранном направлении. В результате исследований установлено, что материалы на основе пленок Cd-содержащего ПАИ с достаточно высокой степенью сопротивления ( $10^7$ - $10^{10}$  Ом) обладают чувствительностью к H<sub>2</sub>S ( $S=0,2-0,9$  отн.ед.) при рабочих низких температурах ( $18 \div 46$  °C) и низких концентрациях детектируемого газа. Определены основные условия эксплуатации предлагаемого сенсора H<sub>2</sub>S и его основные технические характеристики.*

**Ключевые слова:** *нанокомпозитные материалы, ПАИ, металлоорганические пленки, ИК-отжиг, газочувствительные материалы, H<sub>2</sub>S.*

### Введение

В настоящее время к числу вредных веществ, содержащихся в атмосфере, относится сероводород. Этот газ занимает первое место в списке отравляющих веществ при добыче, перекачке и переработке нефти и газа. В природе встречается в составе нефтяных, природных и вулканических газов, образуется при гниении белков и скапливается в низких, непрветриваемых местах. Сероводород ядовит, огнеопасен, поражает слизистые оболочки, дыхательные органы. Даже невысокая концентрация сероводорода в воздухе опасна для человека и может привести к летальному исходу.

Разработка и исследование новых материалов, обладающих высокой селективной чувствительностью к определенным газам, и создание на их основе новых, более эффективных и чувствительных измерительных приборов является одним из перспективных направлений исследований. Использование органических полупроводниковых материалов в качестве газочувствительных слоев открывает широкие возможности для создания датчиков нового поколения с улучшенными функциональными и метрологическими характеристиками. Неоспоримыми преимуществами указанного класса соединений являются их химическая и термическая стабильность и способности к обратимому присоединению (экстраординации) различных молекул.

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета, грант № ВнГр-07/2017-21. Результаты получены с использованием оборудования НОЦ «Микросистемная техника и мультисенсорные мониторинговые системы».

*Татьяна Валерьевна Семенистая (к.х.н.), доцент кафедры техносферной безопасности и химии.*

*Анастасия Васильевна Иваненко, лаборант-исследователь кафедры техносферной безопасности и химии.*

Существует большое разнообразие органических полимеров, но для нас наибольший интерес представляют полимеры с системой сопряженных связей, которые имеют комплекс физико-химических свойств, отличающих их от других органических полимеров. Объектом наших исследований является полиакрилонитрил (ПАН), относящийся к замещенным полиолефинам, первичная структура которого не имеет сопряженных  $\pi$ -связей, что соответствует диэлектрическому состоянию вещества.

Проблема получения функциональных материалов с оптимальными характеристиками с использованием заданных технологических параметров для их формирования является актуальной для современной микро- и нанoeлектроники. Использование органических полисопряженных материалов позволяет управлять их свойствами при формировании благодаря способности таких полимеров при термообработке изменять электропроводность.

### **Перспективы применения**

Применение пленок металлсодержащего ПАН в качестве газочувствительного элемента сенсора базируется на адсорбционно-резистивном эффекте, состоящем в изменении сопротивления при селективном поглощении молекул газа [1, 2]. Оптимизация адсорбционно-резистивных свойств ПАН может достигаться в результате введения в ПАН солей переходных металлов в небольших концентрациях либо путем управления надмолекулярной структурой за счет различных методов формирования пленок материала [1, 3–10].

При температурной и ИК-обработке ПАН протекает ряд термохимических реакций, что приводит к образованию карбонизированного соединения. Электрофизические свойства ПАН наиболее стабильны в диапазоне температур от 100 до 600 °С, что делает этот полимер перспективным материалом среди органических полупроводников для оптоэлектроники, микро- и нанoeлектроники, для использования в качестве сенсоров и биосенсоров, для вакуумной электроники при создании дисплеев [1, 2]. ПАН находит применение в изготовлении эффективных электромагнитных экранов в качестве дисперсного компонента электромагнитного экрана и катализатора для роста углеродных нанотрубок (материалы на основе нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C) [3]. Нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного ПАН и соединений Fe, Co, Gd перспективны для получения магнитных нанопорошков, контрастных материалов для магниторезонансной томографии [4]. ПАН в виде двухслойных композиционных мембран наряду с полиэтиленовыми пленками перспективен для использования в составе компактных элементов ультрафильтрации для водоподготовки, биотехнологии и регенерации отработанных растворов [5]. Термообработанный ПАН и композиты Cu/C, Fe/C, Co/C, представляющие собой углеродные нанокристаллические материалы, использованы для получения материала рН-электрода с повышенной электропроводностью, что позволило создать электрод с повышенной помехоустойчивостью к электростатическим полям [6].

В данной работе с целью повышения селективности пленок ПАН в пленкообразующие растворы вводили соединения кадмия (II) в качестве модифицирующей добавки газочувствительного материала. Соединения кадмия широко используются в качестве модифицирующих добавок при создании газочувствительных материалов [11–14].

В работе [11] представлены результаты исследований сенсора сероводорода с чувствительным слоем на основе CdGeON. Показано, что сопротивление об-

разцов при 200 °С составляет  $10^6$  Ом, а также установлено, что наличие влаги не оказывает существенного влияния ни на проводимость, ни на чувствительность к  $H_2S$ . Известны также другие Cd-содержащие материалы с сенсорными свойствами. Так, пленки  $Cd(NO_3)_2 \cdot (AAM)_4 \cdot 2H_2O$  и CdS/полиакриламид [12] чувствительны к сжиженному нефтяному газу (пропан-бутановая фракция). Максимальный отклик датчика на основе CdS/полиакриламида и датчика на основе  $Cd(NO_3)_2 \cdot (AAM)_4 \cdot 2H_2O$  составил 580 и 14000 с соответственно. В работе [13] представлен датчик влажности на основе нановолокон титаната кадмия, который был протестирован при относительной влажности воздуха от 40 до 90 %. Время отклика датчиков на основе нановолокон  $CdTiO_3$  ~4 с, время восстановления ~6 с. В работе [14] серия иерархических наноструктур Cd-легированного  $SnO_2$  была синтезирована с помощью недорогого гидротермального метода. Из всех Cd-легированных  $SnO_2$  датчиков один, с 3,0 масс. % Cd, показал высокий отклик на 10 ppm  $H_2S$  и рабочей температуре 275 °С, что в 22 раза выше, чем у датчика на основе чистого  $SnO_2$ . В работе [15] показано, что пленки на основе нанокompозитов PANi-CdS (50 масс. %) чувствительны к широкому спектру газов:  $H_2S$  (20 ppm) и  $CH_3-OH$ ,  $C_2H_5-OH$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$  (100 ppm) при комнатной температуре. Таким образом, показана перспективность использования пленок на основе Cd-содержащих органических материалов в качестве чувствительного слоя в мультисенсорных устройствах для решения технологических задач контроля загрязняющих веществ в окружающей среде.

В данной работе разработаны сенсорные элементы с чувствительным слоем на основе пленок Cd-содержащего ПАН для сенсора сероводорода резистивного типа, функционирующего в диапазоне комнатных температур. С учетом сенсорных свойств пленок Cd-содержащего ПАН и их ожидаемых результатов производительности наиболее перспективным направлением их использования является создание газоаналитических сенсоров на их основе.

### **Методика исследования**

Для формирования пленок кадмийсодержащего ПАН был применен метод пиролиза под воздействием ИК-излучения. Электропроводящие пленки получены из пленкообразующих растворов ПАН с содержанием модифицирующей добавки водного хлорида кадмия ( $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ ) от 0 масс. % до 1,0 масс. % в диметилформамиде. Добавление модифицирующей добавки улучшает функциональные свойства композитов. ПАН — органический полупроводник, обладающий уникальными свойствами, которые могут сильно изменяться в зависимости от состава пленкообразующего раствора, способа получения и выбора модифицирующих добавок. Введение в пленки ПАН соединений переходных металлов приводит к сокращению времени и снижению температуры обработки, вследствие чего меняется характер химических превращений ПАН [1, 6, 8].

Приготовленный пленкообразующий раствор наносили на подложки из поликора методом центрифугирования. Подложки предварительно обезжировали кипячением в изопропиловом спирте. Метод центрифугирования дает возможность формировать сравнительно однородные тонкие пленки. Затем полученные образцы выдерживали в термошкафу при  $T = 160$  °С в течение 30 мин. Температурно-временные режимы ИК-отжига были подобраны экспериментальным путем [1, 8, 10], поскольку интенсивность и продолжительность воздействия ИК-излучением дает возможность управлять свойствами материала пленок, изменяя молекулярную структуру полимера [1, 2, 6].

Интенсивность излучения на первом этапе ИК-отжига соответствовала температуре 250 °С в течение 20 мин, а интенсивность излучения на втором этапе ИК-отжига – 350 °С в течение 5 мин. Электропроводящие свойства ПАН проявляются в результате термической обработки полимера. Далее пленки остывали 40–60 мин. Технологическая схема получения пленок состава ПАН/ $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  представлена на рис. 1.

Для проведения исследований электрофизических свойств на поверхности пленок формировались электропроводящие серебряные контакты диаметром  $d = 100$  мкм. Расстояние между контактами – 1 мм (рис. 2).

В качестве электрофизических свойств пленок ПАН и Cd-содержащего ПАН определяли температурные зависимости электропроводности. Измерения сопротивления полученных образцов пленок проводили на тераомметре Е6-13А. Исследование чувствительности пленок Cd-содержащего ПАН к детектируемому газу определяли при температуре от 18 до 100 °С. Измеряемым параметром являлось электрическое сопротивление материала пленки, величина которого изменялась в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере.

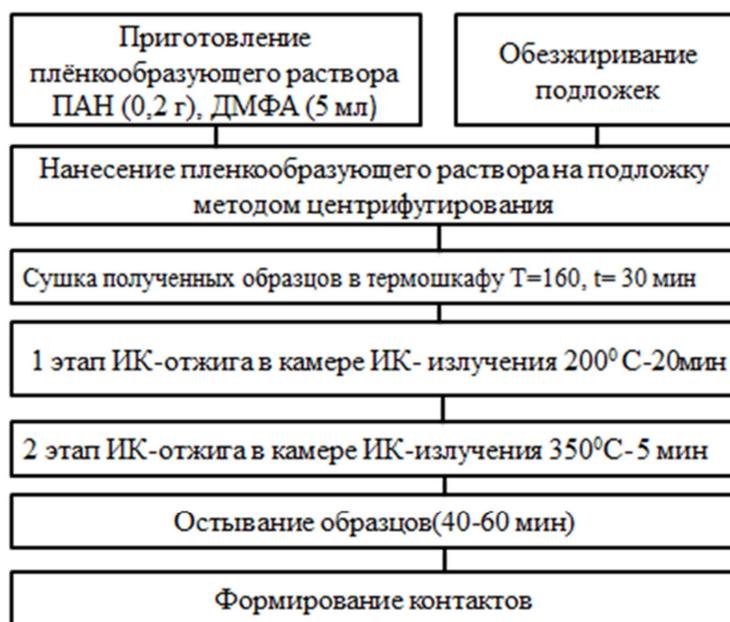


Рис. 1. Схема получения пленок состава ПАН/ $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Измеренные значения сопротивлений полученных образцов находятся в интервале  $10^7 \div 10^{10}$  Ом. Такой диапазон изменения значений сопротивления исследуемых пленочных материалов достигается благодаря уникальной структуре ПАН, которая изменяется под воздействием высоких температур отжига. Таким образом, использование различных температурных режимов ИК-отжига при формировании материала пленок приводит к образованию пленок ПАН с различной химической структурой полимерной цепи.

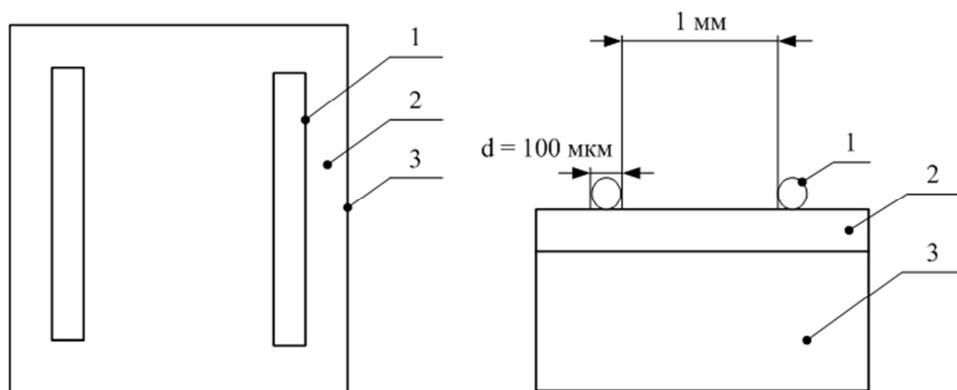


Рис. 2. Схема испытываемого образца сенсора:  
 1 – контактные площадки сенсора; 2 – слой газочувствительного материала;  
 3 – подложка из поликора

Проведены исследования газочувствительности полученных пленок по отношению к различным газам и установлено, что пленки Cd-содержащего ПАН проявляют газочувствительность к газу-восстановителю  $H_2S$ . Газочувствительность пленок к другим газам не обнаружена. При проведении лабораторных испытаний экспериментальных образцов сенсоров  $H_2S$  оценивали следующие их характеристики: рабочий диапазон концентраций детектируемого газа сенсоров, их рабочие температуры, влажность, время отклика и восстановления сенсора, зависимость сопротивления от концентрации газа. Для определения рабочей температуры сенсоров  $H_2S$  исследовали влияние температуры нагрева сенсора на газочувствительность материала пленок Cd-содержащего ПАН в диапазоне температур 18–100 °С.

### Результаты и обсуждение

При нагреве исследуемых образцов сенсоров на основе Cd-содержащего ПАН наблюдалось уменьшение значения сопротивления по экспоненциальному закону для всех образцов, что говорит об их полупроводниковой природе.

Графическая зависимость по экспериментальным данным  $\ln R - \frac{1}{T}$  является линейной (рис. 3). Все полученные пленки обладают полупроводниковыми свойствами вне зависимости от режима ИК-отжига и массового содержания легирующей добавки в образце.

Также установлено, что максимальные значения коэффициента газочувствительности достигаются при комнатной температуре, а затем происходит снижение значений сопротивления и резкое уменьшение коэффициента газочувствительности (рис. 4). При температурах выше 40 °С образцы пленок демонстрируют слабые отклики на газ. На рис. 4 видно, что с увеличением количества модифицирующей добавки в пленкообразующем растворе газочувствительность образцов ухудшается. Пленки на основе ПАН без модифицирующей добавки демонстрируют сравнительно низкую чувствительность к сероводороду.

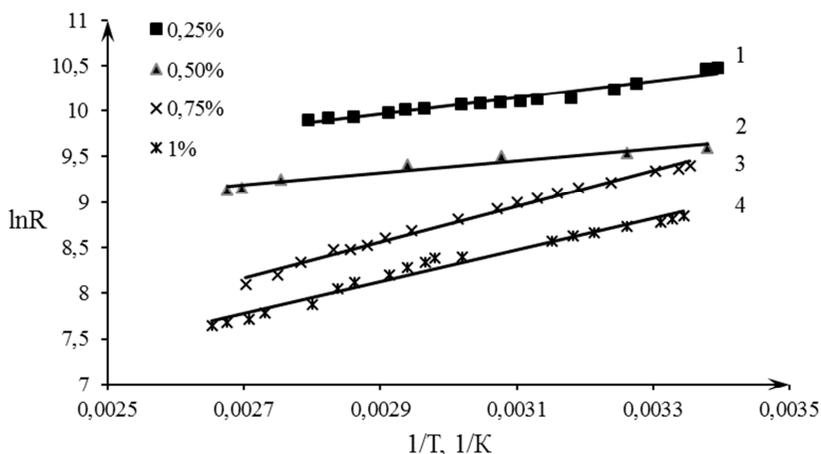


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления пленок ПАН/ $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (в координатах Аррениуса), полученных ИК-отжигом при одинаковых технологических условиях: 1 – 0,25 масс. %; 2 – 0,5 масс. %; 3 – 0,75 масс. %; 4 – 1,0 масс. % содержанием Cd в пленкообразующем растворе

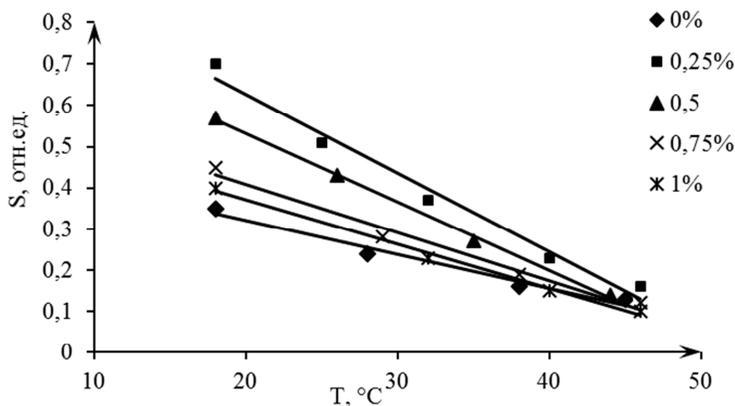


Рис. 4. Зависимость газочувствительности от температуры нагрева образцов пленок ПАН/ $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  с различным содержанием кадмия, полученных при одинаковых технологических режимах при 2 ppm детектируемого газа

## Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований изготовлен сенсорный элемент сероводорода с чувствительным слоем на основе пленок Cd-содержащего ПАН. Исследования показали, что лабораторные образцы сенсорных элементов дают возможность определения малых концентраций анализируемого газа. Сенсорный элемент на основе Cd-содержащего ПАН предназначен для эксплуатации при температуре окружающей среды, близкой к комнатной, для концентрации определяемого компонента в воздухе ( $\text{H}_2\text{S}$ ) на уровне нескольких ppm. Важным преимуществом полученного сенсорного элемента является его селективность в сравнении с известными, что открывает возможность и перспективу создания неподогретых сенсоров сероводорода.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Семенистая Т.В., Петров В.В. Металлсодержащий полиакрилонитрил: состав, структура, свойства: монография. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2015. – 169 с.
2. 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.
3. Kozhitov L.V., Kostikova A.V., Kozlov V.V., Bulatov M.Ph. The FeNi<sub>3</sub>/C Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating // *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*. – 2012. – № 7. – P. 419–422.
4. Karpacheva G.P., Zemtsov L.M., Bagdasarova K.A., Efimov M.N., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Muratov D.G. Nanostructured carbon materials based on IR-pyrolized polyacrylonitrile // *NATO security through science series – A: chemistry and biology. Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials*. Springer. – 2007. – P. 577–586.
5. Олифиренко А.С., Розова Е.Ю., Сапрыкина Н.Н., Митилинеос А.Г., Ельяшевич Г.К. Композиционные мембраны, полученные фазоинверсионным методом нанесения полиакрилонитрила на пористые пленки полиэтилена // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82. – № 8. – С. 1347–1355.
6. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Efimov O.N., Kozlov V.V., Bagdasarova K.A., Muratov D.G. Structure and Properties of Infra-Red-Irradiated Polyacrylonitrile and Its Composites // *Chemine tehnologija*. – 2005. – № 1 (35). – P. 25–28.
7. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Kalazhokov Kh.Kh., Kalazhokov Z.Kh., Karamurzov B.S., Kushkhov Kh.V., Konovalenko S.P. Study of the properties of nanocomposite cobalt-containing IR-pyrolyzed polyacrylonitrile films // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2015. – Vol. 51. – No. 1. – P. 9–17.
8. Semenistaya T.V. Polyacrylonitrile-based materials: Properties, Methods and Applications // *Springer Proceedings in Physics*. – 2016. – Vol. 175. – P. 61–77.
9. Yalovega G., Semenistaya T. Chemical Bonding Specifics of Hybrid Metal-Polymer Nanocomposites Based on Cobalt Nanoparticles and Polyacrylonitrile: X-Ray Spectroscopy Investigation // *Solid State Phenomena*. – 2017. – Vol. 257. – P. 175–178.
10. Semenistaya T.V., Ivanenko A.V. Electro-physical properties of thin films based on metal-containing polyacrylonitrile for application in low temperature gas sensors // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – V. 220 (1). – P. 14–18.
11. Merdrignac-Conanec O., Bernicot Y., Guyader J. Humidity effect on baseline conductance and H<sub>2</sub>S sensitivity of cadmium germanium oxynitride thick film gas sensors // *Sensors and Actuators B*. – 2000. – Vol. 63. – P. 86–90.
12. Singh S., Singh M., Yadav B.C., Tandon P., Pomogailo S.I., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. Experimental investigations on liquefied petroleum gas sensing of Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(AAm)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CdS/polyacrylamide synthesized via frontal polymerization // *Sensors and Actuators B*. – 2011. – Vol. 160. – P. 826–834.
13. Imran Z., Batoola S.S., Jamil H., Usman M., Israr-Qadir M., Shah S.H., Jamil-Rana S., Rafiq M.A., Hasan M.M., Willander M. Excellent humidity sensing properties of cadmium titanate nanofibers // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 457–462.
14. Sun P., Zhou X., Wang Ch., Wang B., Xua X., Lu G. One-step synthesis and gas sensing properties of hierarchical Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Vol. 190. – P. 32–39.
15. Raut B.T., Godse P.R., Pawar S.G., Chougule M.A., Bandgar D.K., Patil V.B. Novel method for fabrication of polyaniline-CdS sensor for H<sub>2</sub>S gas detection // *Measurement*. – 2012. – Vol. 45. – P. 94–100.

*Статья поступила в редакцию 7 апреля 2017 г.*

## DEVELOPMENT OF SENSOR BASED ON Cd-CONTAINING PAN FILMS FOR H<sub>2</sub>S CONTROL IN ATMOSPHERE

*T. V. Semenistaya, A. V. Ivanenko*

Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering  
2, ul. Shevchenko, Taganrog, Rostov Region, 347922, Russian Federation

*The pyrolysis method under the influence of incoherent IK-radiation at low vacuum has been applied to fabricate the Cd-containing polyacrylonitrile films. Analysis of the scientific and technical literature devoted to the creation and study of materials sensitive to hydrogen sulphide was carried out. The data of existing sensors with a sensitive layer in the form of Cd-containing materials are presented in order to reveal originality of studies in the chosen direction. As a result of the research, it has been established that materials based on Cd-containing PAN films with a sufficiently high degree of resistance ( $10^7$ – $10^{10}$  Ohm) have a sensitivity to H<sub>2</sub>S ( $S = 0.2$ – $0.9$  r.u.) at low operating temperatures ( $18 \div 46$  °C) and low concentrations of the detected gas. The main operating conditions of the proposed H<sub>2</sub>S sensor and its main technical characteristics are determined.*

**Keywords:** *nanocomposite materials, PAN, organometallic film, IR-annealing, gas-sensitive materials, H<sub>2</sub>S.*

---

*Tatiana V. Semenistaya (Ph.D. in Chemistry), Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Chemistry.*

*Anastasiya V. Ivanenko, research assistant of the Department of Technosphere Safety and Chemistry.*