11,08,12

Резистивные газовые сенсоры на основе полиен-полииновой структуры с внедренными наночастицами TiO_2

© И.Ф. Нуриахметов, О.А. Стрелецкий, А.В. Павликов, Н.Ф. Савченко, А.А. Татаринцев, А.А. Хайдаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: islam.nuriakhmetov@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 28 ноября 2025 г.
Принята к публикации 4 декабря 2025 г.

Представлены результаты исследований газовых сенсоров на основе полиен-полииновых углеродных форм с внедренными наночастицами TiO_2. Образцы получены методом растворения поливинилиденфторида в N,N-диметилформамиде с последующим их дегидрогалогенированием при различной концентрации наночастиц TiO_2. Структура пленок изучалась методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Показано, что полученные образцы представляют собой пористые пленки на основе полиен-полииновых цепочек, в матрице которых расположены наночастицы TiO_2. Исследования сенсорных свойств, проведенные для различных концентраций паров этанола, ацетона и гидроксида аммония продемонстрировали возрастание чувствительности к этанолу и ацетону при увеличении концентрации наночастиц TiO_2 в образцах и выявили максимальное значение чувствительности к парам гидроксида аммония.

Ключевые слова: полиен-полииновые цепочки, дегидрогалогенирование, наночастицы TiO_2, композиты.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62421.320-25

1. Введение

Разработка надежных и высокочувствительных газовых сенсоров является актуальной задачей для создания эффективных датчиков контроля ядовитых, взрывоопасных и легковоспламеняющихся газов, которые используются на различных производствах, в сельском хозяйстве, в фармацевтической и пищевой промышленностях.

Контроля концентрации газов в атмосфере, на производстве, как правило, требуют только конкретные газы, такие как метан, аммиак, кислород, углекислый и угарный газ, что позволяет использовать относительно дешевые датчики, измеряющие инфракрасное (ИК) излучение, изменение теплопроводности, электрическое сопротивление и т.д. Особый интерес представляют резистивные газовые сенсоры из-за их низкой стоимости, простоты в изготовлении, высокой стабильности и чувствительности [1]. К недостаткам такого типа сенсоров относятся низкая селективность и относительно высокая рабочая температура. Эти проблемы могут быть устранены благодаря использованию материалов нового типа, таких как модифицированные углеродные материалы [2].

Определение содержания аммиака в атмосфере — важная задача, поскольку аммиак является токсичным веществом и сильно загрязняет окружающую среду [3]. Сбои в технологических процессах, при которых образуются пары аммиака, представляют значительную угрозу и для здоровья человека, и для природы, поэтому разработка новых, надежных методов контроля концентрации аммиака — первоочередная задача как для науки, так и для промышленности.

В работах [4,5] был предложен способ получения углеродного материала на основе дегидрофторированного поливинилиденфторида (d-PVDF), показавший высокие значения по сенсорному отклику, для создания высокочувствительных резистивных газовых сенсоров. Синтез углеродного материала путем дегидрогалогенирования прекурсора приводит к образованию пор и химически активных участков [6], формирует структуру на основе *sp*-гибридизованных атомов углерода, что обеспечивает его высокие сенсорные характеристики.

В работах [4,7] полученные углеродные материалы определены как „полиен-полииновые“, что указывает на цепочечную структуру, состоящую как из *sp*-гибридизированных (полииновых), так и из sp^2-гибридизованных (полиеновых) линейных фрагментов. Также материалы представляют особый интерес для различных применений, благодаря ряду свойств: взаимосвязи длины линейного фрагмента и ширины запрещенной зоны [8], высокой теплопроводности и высокой механической прочности [9], спин-поляризованному переносу электронов [10], баллистической [11] и туннельной [12] проводимости.

Исходя из того, что углеродный материал на основе d-PVDF обладает высокой селективностью в отношении паров, содержащих аммиак [4], и того, что наночастицы на основе TiO_2 обладают хорошим сенсорным откликом по отношению к аммиаку [13], в настоящей работе сделана попытка модифицировать материал на основе пленок

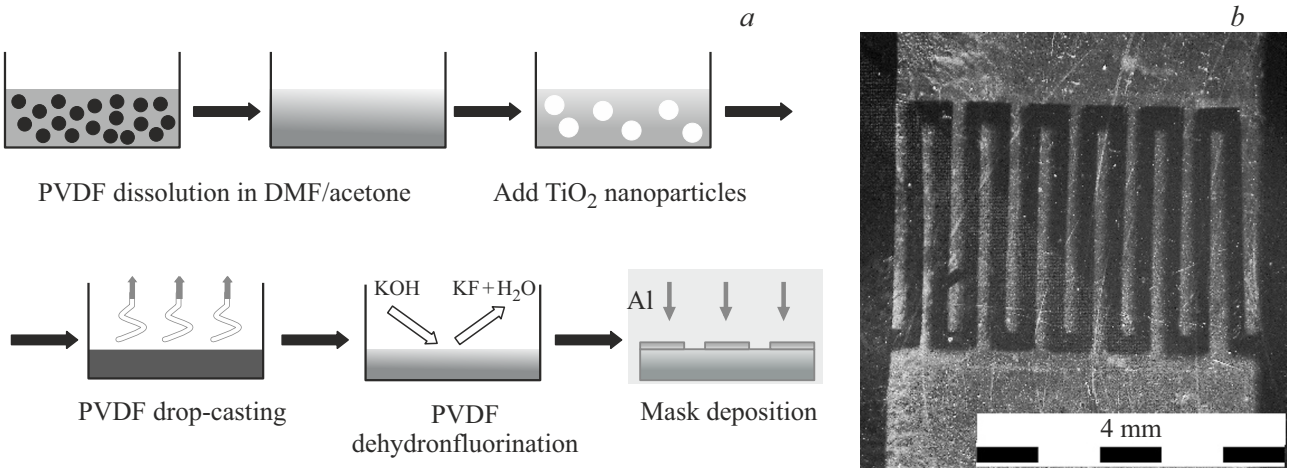


Рис. 1. *a*) Схема изготовления сенсора, *b*) пленка с напыленными контактами.

дегидрогалогенированного PVDF наночастицами TiO_2 в различных концентрациях, с целью оптимизации его свойств, увеличения чувствительности и селективности.

Проведены исследования модифицированного материала, структура изучалась методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, измерены газочувствительные свойства по отношению к парам этанола, ацетона и гидроксида аммония.

2. Методика и материалы

2.1. Подготовка материала

Процесс изготовления образцов проходит в несколько этапов (рис. 1, *a*). В качестве прекурсора используется порошок PVDF (ООО „ХимМед“, Москва, Россия). На первом этапе проводится растворение 100 mg порошка PVDF в 25 ml смеси N,N-диметилформамида (DMF) (ООО „Русхим“, Москва, Россия) и ацетона (ООО „ХимМед“, Москва, Россия) в соотношении 7 : 3 при температуре 60 °C. В полученный раствор добавляется нанодисперсный порошок из частиц TiO_2 (компания Sigma-Aldrich) в количестве 0.5, 1.0, 5.0 mg для разных образцов. Средний размер частиц составляет 30 nm. Затем раствор переливается в стеклянную чашку Петри диаметром 9 cm (ООО „МЛС Клин“, Москва, Россия) и высушивается до полного испарения растворителя. После высыхания на дне чашки Петри образуется тонкая пленка готового материала. Таким образом были получены тонкие полупрозрачные пленки PVDF с различными массовыми долями содержания наночастиц TiO_2. Толщина готовой пленки составляла порядка 1 μm. В дальнейшем название образцов будет записываться следующим образом: PVDF-TiO_2.

На втором этапе изготовления образцов проводилась химическая реакция дегидрофторирования пленок PVDF-TiO_2 при комнатной температуре. Для проведения реакции был приготовлен раствор гидроксида калия KOH (ООО „ЛАБТЕХ“, Москва, Россия) в метаноле CH_3OH (ООО „ЛАБТЕХ“, Москва, Россия). Для этого в метаноле растворяли кристаллы KOH до образования пересыщенного раствора. Далее в полученный раствор добавлялся ацетон CH_3COCH_3 в соотношении 1 : 9, сопровождаясь тщательным перемешиванием. Затем в раствор KOH-CH_3OH-CH_3COCH_3 помещали пленки PVDF-TiO_2 до полного погружения в раствор.

При взаимодействии KOH и PVDF-TiO_2 происходила реакция дегидрогалогенирования [14]:

$$(n+m)(-CH_2-CF_2-)+2(n+m)KOH \rightarrow (-CH=CF-)_n + (-C\equiv C-)_m + 2(n+m)H_2O + 2(n+m)KF.$$

Реакция проходила при комнатной температуре в течение 24 h. В результате реакции внешний вид пленки изменился с полупрозрачного на непрозрачно-черный.

В дальнейшем из полученных образцов удаляли остаточные продукты путем очистки их в ультразвуковой ванне (корпорация Wahluen Electronic Tools, Шантоу, Китай), заполненной дистиллированной водой, в течение 15 min. После ультразвуковой очистки пленку высушили и подготовили образцы с размерами 5×5 mm. Были получены четыре образца с различными массовыми долями содержания наночастиц TiO_2: d-PVDF (дегидрогалогенированная пленка PVDF без добавления наночастиц TiO_2), d-PVDF-TiO_2-0.5 (дегидрогалогенированная пленка PVDF с добавлением 0.5% от массы PVDF наночастиц TiO_2), d-PVDF-TiO_2-1.0 (дегидрогалогенированная пленка PVDF с 1.0% содержанием TiO_2), d-PVDF-TiO_2-5.0 (дегидрогалогенированная пленка PVDF с 5.0% содержанием TiO_2).

На третьем этапе на поверхности образцов с помощью магнетронного осаждения наносились алюминиевые ме-

таллические контакты. С целью затенения рабочей области сенсора сверху на образцах устанавливались специальные титановые маски. Образцы с установленными масками размещались в высоковакуумной камере с последующей откачкой до давления $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Далее в рабочую камеру впускался газ аргон до давления $1 \cdot 10^{-2}$ Pa, и начинался процесс магнетронного осаждения алюминиевого покрытия. Алюминиевые пленки осаждались при помощи высокочастотного магнетронного источника (13.56 MHz) с рабочей мощностью 100 W. Толщина осаждаемого покрытия контролировалась при помощи кварцевого датчика толщины (корпорация „Инфикон“, Москва, Россия). На рис. 1, *b* представлено изображение углеродной пленки с напыленными контактами. Ширина рабочей поверхности равна 0.2 mm, а общая длина составила 39 mm.

2.2. Исследование материала

Исследование поверхности образцов проводилась при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP (компания Carl Zeiss, Йена, Германия). Ускоряющее напряжение составляло 10 kV. Регистрация вторичных электронов проводилась с использованием детектора Эверхарта–Торнли. Обработка результатов растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводилась при помощи программного обеспечения Gwyddion для определения поверхностных концентраций и средних размеров пор и частиц.

Спектроскопия КР света проводилась с использованием спектрометра Sunshine GE-Raman (компания Changchun New Industries Optoelectronics Tech (CNI), Чанчунь, Китай), сопряженного с металлографическим микроскопом Leitz Wetzlar (корпорация Ernst Leitz, Вецлар, Германия). Возбуждающая длина волны составляла 532 nm, мощность 1 mW, разрешение 6 cm^{-1}. Для каждого образца проводилась серия изменений с 3–5 областей на поверхности. Наиболее характерные спектры были выбраны для иллюстрации на приводимых графиках. Обработка результатов сканирования проводилась в программном пакете MagicPlot.

ИК-спектроскопия проводилась на спектрометре Brucker IFS-66v/S FTIR (компания Bruker Optics, Карлсруэ, Германия). Разрешение ИК-спектрометра составляло 4 cm^{-1}.

Рентгенодифракционный анализ проводился с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2500 с излучением CuK_α в диапазоне от 10 до 60°.

2.3. Измерение сенсорного отклика

Измерение сенсорных свойств проводилось на установке, расположенной в перчаточном боксе (компания Plas-Labs, Лансинг, США). Образцы устанавливались в перчаточном боксе и подсоединялись к блоку питанию Б5-50 (завод „РИАП“, Нижний Новгород, Россия) и наноамперметру, сопряженному с компьютером Tektronix DMM4050 (корпорация National Instruments, Бевертон, США). Измерения проводились при комнатной температуре. Оценка относительного сенсорного отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ выполнялось с помощью уравнения

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}, \qquad (1)$$

где σ_0 — проводимость образца в условиях окружающей среды, σ — максимальная проводимость образца, при взаимодействии с детектируемым газом, $\Delta\sigma$ — сенсорный отклик.

Длительность времени реакции оценивалась как время, необходимое для изменения электропроводности от σ_0 до $\sigma_0 - 0.9\Delta\sigma$. Длительность времени релаксации сенсора оценивалась как время, необходимое для изменения проводимости от σ до $\sigma + 0.9\Delta\sigma$.

3. Результаты

3.1. Растровая электронная микроскопия

На рис. 2 представлены изображения образцов, полученных в РЭМ. Морфологические особенности поверхности образца, полученного без добавления наночастиц TiO_2, проявляются в виде пор с характерными размерами от 18 до 86 nm и поверхностной концентрацией 62.3 μm^{-1}. Добавление наночастиц TiO_2 с массовой долей 0.5% приводит к увеличению размеров пор, и некоторые из них начинают заполняться наночастицами. По-видимому, наночастицы TiO_2 стимулируют образование пор с большими размерами, в диапазоне от 24 до 118 nm. Поверхностная концентрация наночастиц TiO_2 составляет 8.46 μm^{-2}, а среднее расстояние между ними — 344 nm. Поверхностная концентрация пор — 68.4 μm^{-1}.

С увеличением концентрации наночастиц TiO_2 свободные поры заполняются наночастицами, и их размеры вследствие этого уменьшаются. Так, для образца d-PVDF-TiO_2-1.0 размеры пор составляют от 26 до 110 nm, поверхностная концентрация достигает 29.2 μm^{-2}, а расстояние между ними равно 185 nm. Поверхностная концентрация пор — 13.1 μm^{-1}. Для образца d-PVDF-TiO_2-5.0 размеры пор составляют от 27 до 82 nm, поверхностная концентрация достигает 35.4 μm^{-2}, а расстояние между ними равно 168 nm. Поверхностная концентрация пор — 4.1 μm^{-1}. Также, с увеличением концентрации наночастиц TiO_2 появляются их агломераты с размерами порядка 200 nm.

Таким образом, добавление наночастиц TiO_2 способствует увеличению размеров пор на поверхности образцов, однако также происходит заполнение этих пор наночастицами TiO_2, что уменьшает диапазон размеров пор на поверхности образцов.

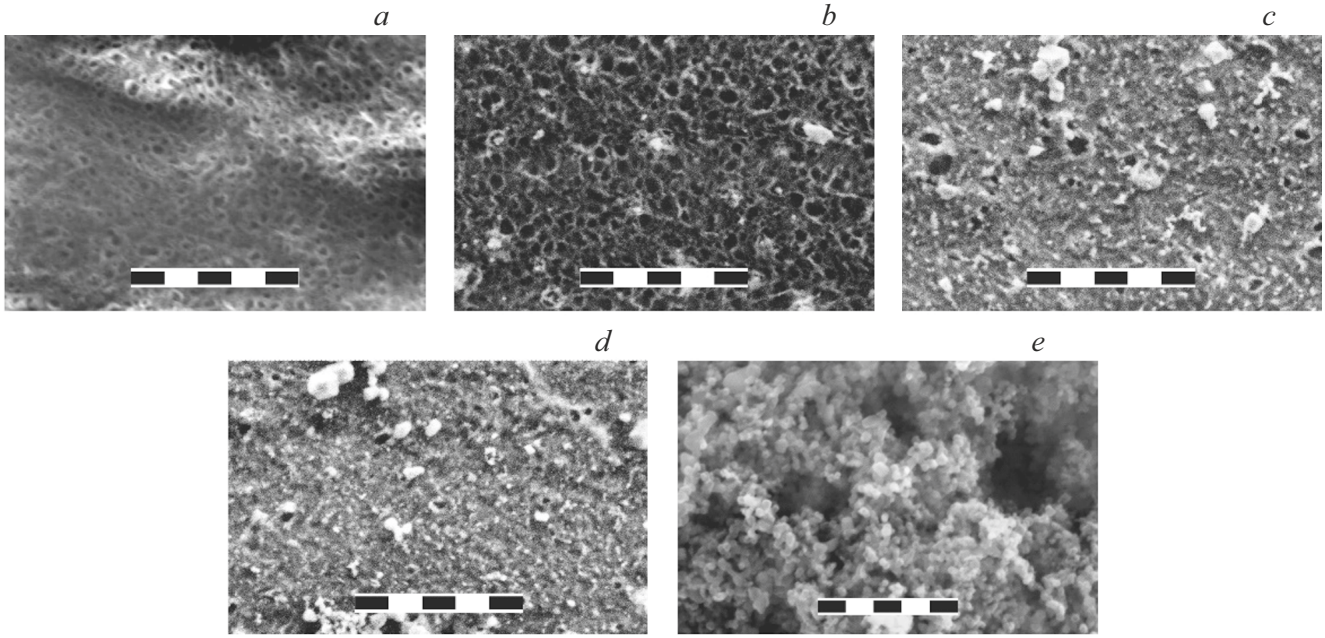


Рис. 2. *a*) РЭМ изображения d-PVDF, *b*) d-PVDF-TiO_2-0.5, *c*) d-PVDF-TiO_2-1.0, *d*) d-PVDF-TiO_2-5.0, *e*) TiO_2. Размер масштабной метки 1 μm (*a*–*d*), 500 nm (*e*).

Таблица 1. Элементный состав образцов

Образец	C, at.%	F, at.%	O, at.%	K, at.%	Примеси, at.%
d-PVDF	61.49 ± 0.17	25.17 ± 0.50	13.07 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.31 ± 0.01
d-PVDF-TiO_2-0.5	62.43 ± 0.54	24.61 ± 0.56	12.68 ± 0.24	0.20 ± 0.55	0.08 ± 0.01
d-PVDF-TiO_2-1.0	59.09 ± 4.09	26.88 ± 4.90	13.30 ± 1.70	0.30 ± 0.44	0.42 ± 0.30
d-PVDF-TiO_2-5.0	63.55 ± 0.78	23.20 ± 1.52	13.04 ± 0.80	0.12 ± 0.02	0.09 ± 0.01
PVDF	49.69 ± 2.11	50.29 ± 2.09	–	–	–

3.2. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

В табл. 1 приведен элементный состав исходного прекурсора PVDF, полученного в виде пленки, дегидрогалогенированного образца d-PVDF и композитов d-PVDF-TiO_2 с различной массовой долей TiO_2 (0.5, 1 и 5%).

Для исходного прекурсора PVDF соотношение $C:F = 0.99 \pm 0.06$. В целом, все образцы содержат менее 1.5% примесей (K, Na, Ca, Al, Si), присутствие которых может быть объяснено неполным удалением реагента KOH или наличием остаточных примесей. Дегидрогалогенированные образцы в целом содержат меньшее количество атомов F по сравнению с прекурсором PVDF, а при добавлении наночастиц TiO_2 существенных изменений в соотношении фаз не наблюдалось.

Кроме того, дегидрогалогенированные образцы демонстрируют значительное окисление, при котором доля атомов O составляет 13%. Эти результаты согласуются с результатами работы [15], которые указывают на то, что образование OH происходит во время и после дегидрогалогенирования, при атмосферных условиях.

3.3. Инфракрасная спектроскопия

На рис. 3 представлены ИК-спектры образцов d-PVDF, d-PVDF-TiO_2-0.5, d-PVDF-TiO_2-1.0 и d-PVDF-TiO_2-5.0.

Полосы поглощения от 410 до 480 cm^{-1} характерны для структуры PVDF [16,17]. Область частот в диапазоне от 850 до 1550 cm^{-1} соответствует линиям различных углеродных, полимерных и полимероподобных структур. Более детальное описание линий, входящие в эту область для образца d-PVDF, представлено в работе [4]. Для большинства вышеописанных линий с увеличением концентрации наночастиц TiO_2 в структуре d-PVDF происходит их уширение, возможно, связанное с увеличением степени разупорядочивания материала в этих структурах. Линии на частотах 870 и 970 cm^{-1} отвечают колебаниям C–H [18,19].

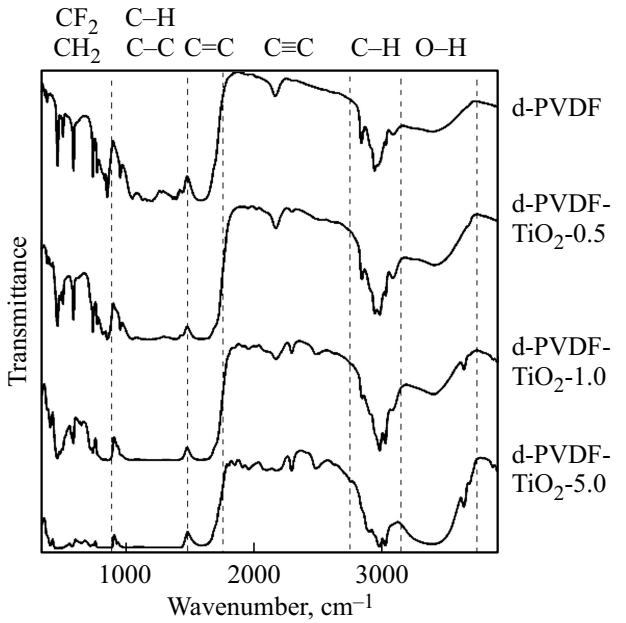


Рис. 3. ИК-спектр.

Также для колебаний C−H на изгиб характерна частота 1390 cm^{-1} на которую накладывается колебание C−C на растяжение [20].

Линии на частотах 1060 и 1210 cm^{-1} относятся к колебаниям групп C−C, C−O и C−O−C [18,21].

При добавлении наночастиц TiO_2 в спектре проявляются линии с максимумами на 434 и 656 cm^{-1} [22]. Также при добавлении наночастиц на спектрах появляется линия при 511 cm^{-1}, которая соответствует β-фазе PVDF [16].

Линия на частоте 1600 cm^{-1} соответствует колебаниям на растяжение C=C [18]. Наличие данной линии указывает на то, что материал PVDF не был полностью дегидрофторирован во время химической обработки. В результате происходит образование дополнительного полиенового компонента типа $(-CH=CF-)_n$, который может участвовать в качестве отдельного фрагмента в построении полииновой цепи. Форма данной линии для всех образцов оставалась постоянной, поэтому можно говорить об одинаковом характере неполного дегидрогалогенирования для всех образцов.

Линия поглощения при 2170 cm^{-1} характеризуется колебаниями на растяжение связей C≡C. Данное колебание характерно для длинных полииновых цепей [23]. Также стоит отметить, что данная линия характерна и для структур с единичными тройными связями в структуре полимерной цепи [24]. По всей видимости, исследуемая структура представлена в виде совокупности фрагментов полиенового и полиинового типа [25].

Область частот 2840 и 2950 cm^{-1} связана с колебаниями алифатических групп [26,27]. Можно сделать вывод, что структура представлена в виде длинных молекулярных цепей. Также стоит отметить линию на частоте 3390 и 3630 cm^{-1}, связанную с OH-группами, что вызвано процессами окисления и гидрирования поверхности образцов при атмосферных условиях [18,28].

При изменение весовой доли наночастиц TiO_2 в изготовленных образцах наблюдается сильное изменение линий в диапазоне частот от 1800 до 2700 cm^{-1}. Так, проявляется увеличение вклада линий на частотах 1963, 2025 и 2300 cm^{-1}, которые также проявляются в спектрах исходного d-PVDF, но имеющие низкую интенсивность [4]. Появление данных линий, по всей видимости, связано с увеличением степени разупорядоченности исходного прекурсора при введении наночастиц TiO_2. Помимо перечисленных линий, наблюдается появление новых линий при 1814, 1919, 2083, 2106, 2216 cm^{-1} [29], связанных с формированием линейных фрагментов на основе sp-гибридизированного углерода на основе связей C≡C. Стоит отметить, что область частот в диапазоне 2700−3200 cm^{-1}, связанных с колебаниями на растяжение связей C−H, не претерпевает изменений, что свидетельствует о сохранении линейной конфигурации молекулярной структуры образцов.

Таким образом, можно выделить основные особенности ИК-спектров:

1. Наблюдается разупорядочивание общей структуры дегидрогалогенированного PVDF [30] и появление линии поглощения наночастиц TiO_2.

2. Появление в структуре образцов цепочек на основе полииновых и полиеновых фрагментов различных длин, при сохранении линейного вида молекулярных цепей.

3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

На рис. 4 представлены спектры КР света d-PVDF и композитов d-PVDF-TiO_2 с различными массовыми долями содержания наночастиц TiO_2. Все

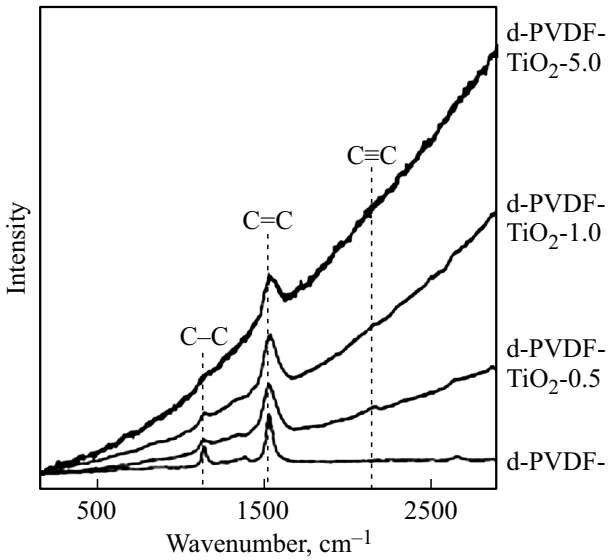


Рис. 4. КР-спектр с фоном.

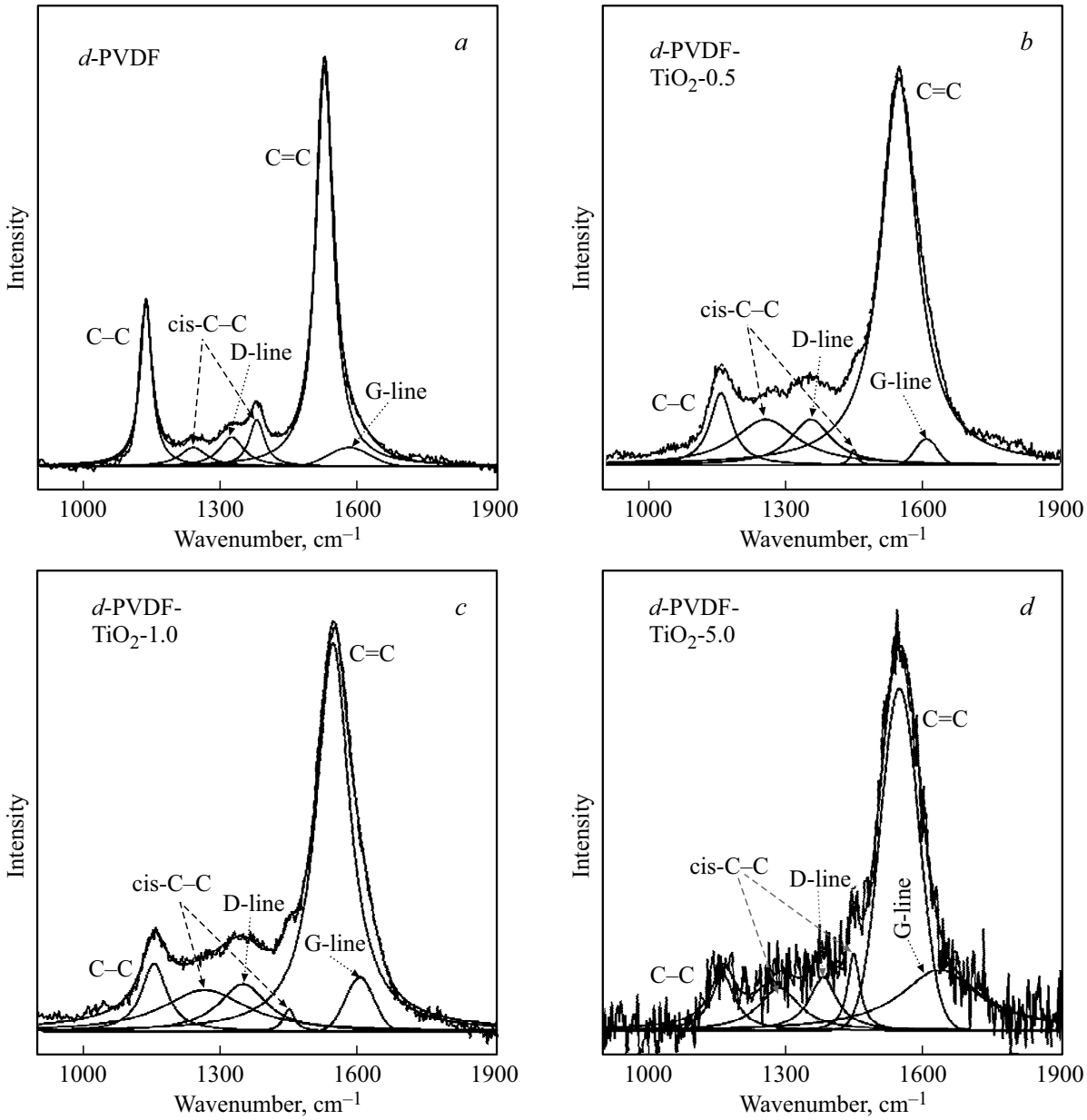


Рис. 5. *a*) КР-спектры d-PVDF, *b*) d-PVDF-TiO_2-0.5, *c*) d-PVDF-TiO_2-1.0, *d*) d-PVDF-TiO_2-5.0, апроксимированные гаусс–лоренцевскими компонентами.

представленные спектры аппроксимировались пятью гаусс–лоренцовскими компонентами. Для анализа изменения структуры материала в зависимости от массовой доли содержания наночастиц TiO_2 были оценены параметры фитирования спектров КР (рис. 5). Данные представлены в табл. 2.

Фитирование проводилось для линий КР, фон которых был вычтен программным пакетом MagicPlot с использованием инструмента user-defined spline.

На представленных спектрах можно выделить ряд особенностей. Пик в диапазоне частот 1130–1160 cm^{-1} [31] связан с колебаниями C–C линейной компоненты в структуре образца. Также, пик в диапазоне частот 1230–1260 cm^{-1} соответствует цис-изомерной структуре C–C [32]. Диапазон частот 1340–1380 cm^{-1} связан с дыхательной модой графитовых колец, которая обозначается как D-линия [33], а пик на частотах 1520–1550 cm^{-1} связан с C=C-колебаниями на растяжение в полимерных цепочках [34]. Диапазон частот 1580–1590 cm^{-1} связан с колебаниями графитоподобной компоненты и обозначается в литературе как G-линия [35]. В сочетании, D- и G-линии отвечают за аморфную углеродную компоненту в образце.

При добавлении наночастиц TiO_2 в образце происходит увеличение доли аморфной компоненты, а также изменение в структуре цепочек (рис. 6).

Таблица 2. Параметры фитирования спектров КР. Представлены положения (k_{max}), полуширины на полувысоте (HWHM) и относительные интенсивности (I_{rel}) линий

	Line	k_{max}, cm^{-1}	HWHM, cm^{-1}	I_{rel}, %		Line	k_{max}, cm^{-1}	HWHM, cm^{-1}	I_{rel}, %
d-PVDF	C−C	1134.5	15.4	17.0	d-PVDF−TiO_2-1.0	C−C	1154.7	33.4	8.0
	C=C	1524.3	22.7	61.1		C=C	1543.4	43.2	58.7
	cis-C−C	1237.8	35.5	4.6		cis-C−C	1264.3	112.2	16.6
	cis-C−C	1376.3	20.0	6.3		cis-C−C	1448.0	14.9	1.2
	D	1321.5	32.7	6.4		D	1347.2	64.6	10.8
	G	1577.8	53.7	4.6		G	1601.0	36.7	4.8
d-PVDF-TiO_2-0.5	C−C	1153.2	29.1	7.7	d-PVDF-TiO_2-5.0	C−C	1161.0	31.4	7.0
	C=C	1543.9	47.5	66.9		C=C	1547.7	48.9	45.3
	cis-C−C	1251.3	84.1	14.0		cis-C−C	1283.9	53.7	9.3
	cis-C−C	1444.5	9.0	0.5		cis-C−C	1447.4	16.1	5
	D	1350.7	54.3	9.1		D	1380.3	36.8	7.9
	G	1603.8	28.2	1.8		G	1634.7	105.4	25.6

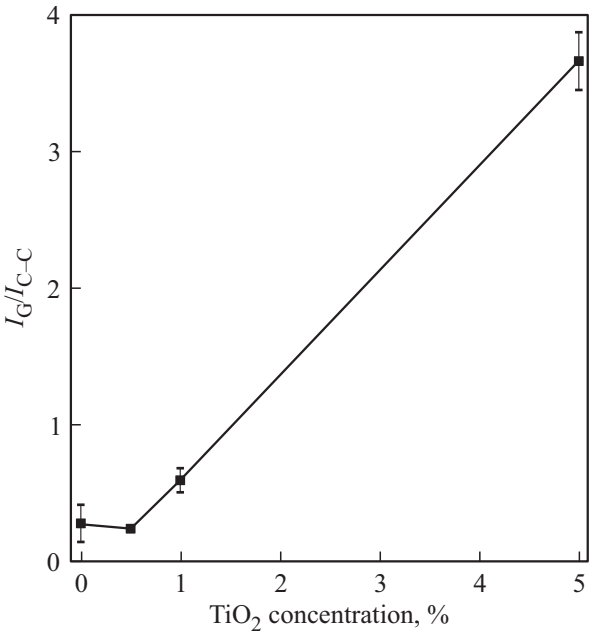


Рис. 6. Зависимость интегральных отношений G-линии к линии связи C=C от массовой доли содержания наночастиц TiO_2.

При добавлении наночастиц TiO_2 в КР-спектрах образцов наблюдается резкое смещение линий, связанных с колебаниями C−C линейной компоненты и с колебаниями C=C на растяжение в полимерных цепочках (рис. 7), к бóльшим волновым числам. Такое поведение свидетельствует об укорачивании линейных фрагментов и образовании сшивок с ростом концентрации наночастиц TiO_2. Укорачивание и сшивка линейных фрагментов, возможно, происходит из-за формирования связей Ti−O−C и большого количества дефектов при дегидрогалогенировании пленки PVDF-TiO_2 [36]. Но начиная с 0.5%, изменение в положении линий происходит не столь резко и соответствует линейному росту.

По всей видимости, наличие наночастиц TiO_2 приводит к нарушению механизма формирования цепочек в процессе дегидрогалогенирования; также, по всей видимости, наночастицы служат начальным центров формирования новых линейных структур вследствие дегирогалогенирования. Кроме того, данные структуры могут быть локализованы вблизи наночастиц, форми-

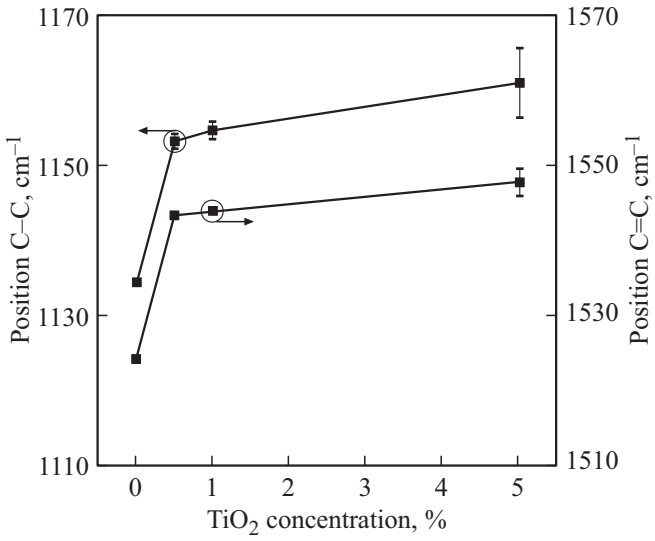


Рис. 7. Зависимость положения линий КР-спектра от концентрации наночастиц TiO_2.

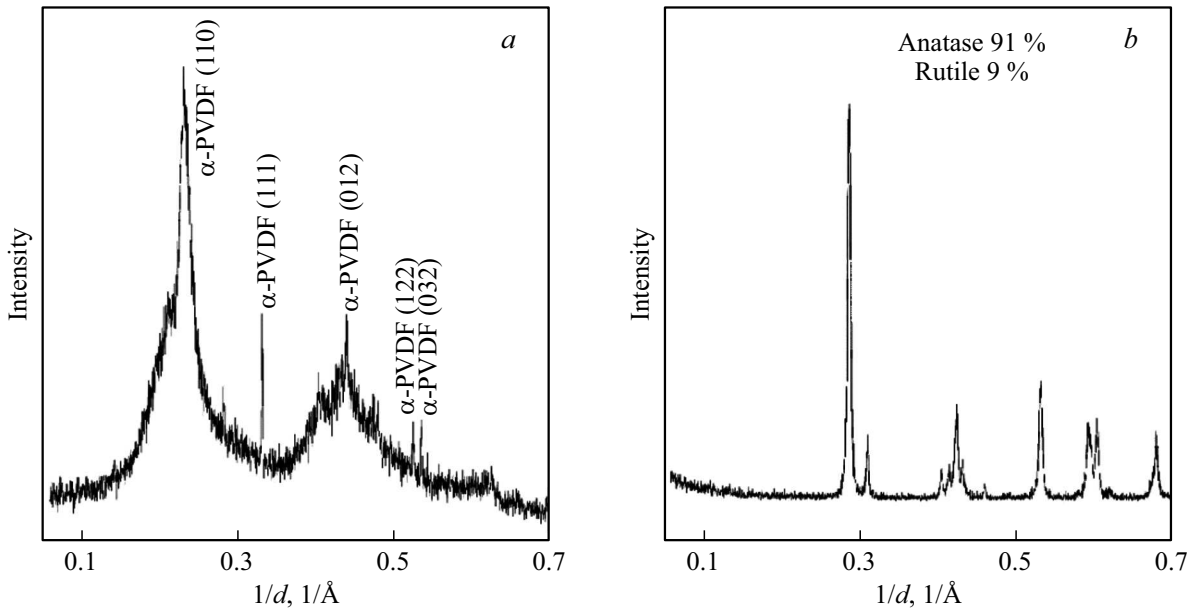


Рис. 8. РФА для *a*) d-PVDF-TiO_2-0.5 и *b*) TiO_2.

руя измененную фазу окружающую наночастицы, что, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности общего фона люминесценции и укорачиванию линейных фрагментов.

Также стоит отметить, что с увеличением массовой доли содержания наночастиц TiO_2 в образце d-PVDF-TiO_2 происходит не только изменение соотношения фаз, но и увеличение общего фона люминесценции, что, по-видимому, связано с увеличением степени разупорядочивания структуры и формирования дефектов.

Примечательно, что линия связи, связанная с полиновыми цепочками и характеризующая колебания растяжения связей C≡C [37], при $2140-2170\,cm^{-1}$ не наблюдалась для образца d-PVDF. Данное поведение может быть связано с пиком люминесценции, который попадает в данный диапазон частот [4]. Кроме того, линия связи C≡C может не наблюдаться в КР-спектрах из-за правил отбора по частотам, вследствие которого при колебании цепочек не меняются компоненты матрицы поляризации, а также вследствие укорочения длины цепочек, что приводит к уменьшению интенсивности КР-сигнала [23]. При добавлении наночастиц TiO_2 наблюдается появление низкоинтенсивного пика при $2147\,cm^{-1}$. К нарушению правил отбора для линии связи C≡C, по-видимому, приводит добавление наночастиц TiO_2. Данное объяснение согласуется с результатами, полученными при помощи ИК, где наблюдаются линии поглощения вблизи $2147\,cm^{-1}$. При дальнейшем увеличении массовой доли содержания наночастиц TiO_2 в пленке d-PVDF-TiO_2 происходит уменьшение интенсивности линии $2147\,cm^{-1}$, что может быть связано с существенным увеличением фона люминесценции образцов и увеличении степени разупорядочивания структуры.

Изменения в спектрах КР света являются результатом фазовых перестроек в образцах и не являются результатом появления в этой области линий связей наночастиц TiO_2, так как линии связи находятся в области низких волновых чисел (менее $1000\,cm^{-1}$) [38].

При добавлении наночастиц TiO2 происходит небольшое увеличение значений HWHM для линий связи C−C, C=C, cis-C−C и D-линии, что свидетельствует о разупорядочении при добавлении наночастиц. Положение линий связей C−C и C=C смещается в сторону более высоких волновых чисел при увеличении массовой доли содержания наночастиц TiO_2 в пленке d-PVDF, что свидетельствует об укорочении полиеновых цепочек.

3.5. Рентгенофазовый анализ (РФА)

На рис. 8 представлены типичные дифрактограммы образцов d-PVDF-TiO_2 и чистого порошка из наночастиц TiO_2. Рентгенограмма наночастиц TiO_2 состоит из 11 относительно узких пиков. Используемые в данной работе наночастицы TiO_2 существуют в двух полиморфных структурных модификациях: анатаз [39] и рутил [40]. Пики, которые соответствуют межплоскостным расстояниям 3.51 Å (101), 2.42 Å (103), 2.36 Å (004), 2.32 Å (112), 1.88 Å (200), 1.69 Å (105), 1.66 Å (211), 1.47 Å (204), определяют анатаз (91%); пики, которые соответствуют межплоскостным расстояниям 3.23 Å (110), 2.48 Å (101), 2.19 Å (111), определяют рутил (9%). Таким образом, в нашей работе наночастицы в основном представлены в виде анатаза. Фитирование дифрактограмм гауссовыми линиями с последующей оценкой долей фаз осуществлялось в программном пакете MagicPlot.

Дифрактограммы образцов, содержащие наночастицы TiO_2, практически не отличаются от дифрактограммы d-PVDF, и выделить фазу, отвечающую наночастицам в образцах, не представляется возможным. На рис. 8 изображена рентгенограмма образца d-PVDF-TiO_2. Она состоит из 8 линий. Пики, которым соответствуют межплоскостные расстояния 3.02 Å (111), 1.91 Å (122), 1.87 Å (032), определяют α-модификацию PVDF, которая оставалась после химической обработки пленок. Пики, которым соответствуют межплоскостные расстояния 4.76, 4.37, 2.46, 2.28 и 2.10 Å характеризуют две фазы: α-модификацию PVDF [41] для плоскостей (020), (110), (200), (012), (102), а также фазу, характерную для разупорядоченных углеродных цепочек [42]. Наблюдение кристаллитов PVDF в структуре образцов свидетельствует об остаточном материале исходного прекурсора. Также на дифрактограммах наблюдаются более широкие пики с межплоскостными расстояниями 7.3, 4.1 и 2.3 Å. Данные положения дифракционных максимумов отвечают полимерной и полиеновой компоненте в структуре материала [15]. Для образцов d-PVDF характерны межплоскостные расстояния в 4–5 Å [43], что отвечает наличию *sp*-углеродных структур.

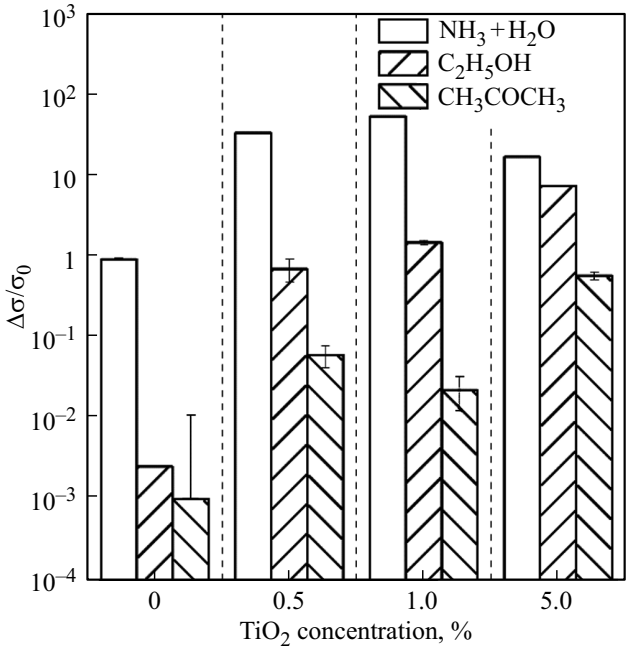


Рис. 9. Зависимость относительного изменения электропроводности от массовой доли наночастиц TiO_2 для NH_3+H_2O, C_2H_5OH, CH_3COCH_3.

3.6. Сенсорные свойства

На рис. 9 показана зависимость $\Delta\sigma/\sigma_0$ от массовой доли содержания наночастиц TiO_2; при этом концентрации взаимодействующих газов были постоянными. Для гидроксида аммония, этанола и ацетона концентрация составляла 30 kppm. В качестве „источника" NH_3 был выбран гидроксид аммония, т.к. в гидроксиде аммония лишь небольшое количество частиц образует ионы $HN_4^+ + OH^-$, и в основном NH_3 находится в виде растворенного газа в жидкости HN_3+H_2O [44].

Электропроводность образца d-PVDF увеличивается при взаимодействии с газами. Данный эффект, который обязан переносу заряда между адсорбированным газом и самой высокой занятой молекулярной орбиталью (HOMO) или самой низкой незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) молекул образца, был рассмотрен в работе [4]. Отсюда можно сделать вывод, что образец d-PVDF является полупроводником *n*-типа, как и в работах [4,7], т.к. при взаимодействии с молекулами донорами, такими как NH_3, NH_3+H_2O, C_2H_5OH, проводимость образца увеличивается.

Добавление в образец d-PVDF наночастиц TiO_2 привело к существенному увеличению отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ на пары NH_3+H_2O, C_2H_5OH, CH_3COCH_3. Данный эффект может быть связан с увеличением размеров пор при добавлении наночастиц TiO_2 в количестве 0.5% от общей массы. В разд. 3.1 было показано, что на поверхности образца d-PVDF-TiO_2-0.5 происходит значительное увеличение размеров пор, в сравнении с размерами пор исходного образца d-PVDF. Увеличение размеров пор приводит к увеличению площади поверхности, на который возможен процесс адсорбции молекул газа. Это, в свою очередь, приводит к увеличению количества процессов зарядового обмена между адсорбированной молекулой и образцом, вследствие чего возрастает отклик на пары веществ [45]. Кроме того, по результатам исследований ИК-спектроскопии и спектроскопии КР света можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации TiO_2 происходят фазовые изменения в составе образца, которые также могут давать вклад в увеличение отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ на пары веществ [46]. Также на увеличение отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ на пары CH_3COCH_3 могут повлиять сами наночастицы TiO_2, поскольку сами наночастицы обладают высокой чувствительностью к парам CH_3COCH_3 [47].

Увеличение массовой доли содержания наночастиц TiO_2 в пленках до 1.0% приводит к относительно небольшому увеличению отклика на пары NH_3+H_2O, C_2H_5OH и небольшому уменьшению отклика на пары CH_3COCH_3. Как было видно из результатов исследования в разд. 3.1, увеличение массовой доли содержания наночастиц TiO_2 до 1.0% от общей массы приводит к уменьшению диапазона размеров пор на поверхности образца — а следовательно, к уменьшению площади поверхности для адсорбции молекул газа. Поэтому данное изменение не способствует увеличению отклика на пары веществ. Более вероятно влияние фазового состава на значение отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ [46]. По результатам исследований в разделе ИК-спектроскопии было показано, что добавление наночастиц в пленки в количестве 1.0% от общей массы приводит к существенным изменениям фазового состава образца, что выражается в изменении относительных интенсивностей исходных линий связи, а также в появлении новых линий связи.

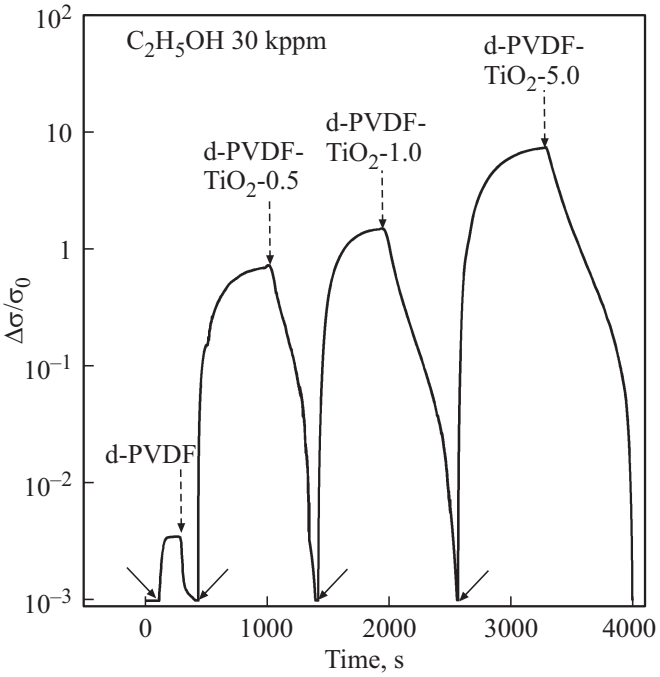


Рис. 10. Временна́я зависимость относительного изменения электропроводности для различных образцов (d-PVDF, d-PVDF-TiO_2-0.5, d-PVDF-TiO_2-1.0, d-PVDF-TiO_2-5.0) на 30 kppm этанола.

При максимальной массовой доле содержания наночастиц TiO_2 (5.0% от общей массы) происходит уменьшение значения отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ на пары NH_3+H_2O и увеличение на пары C_2H_5OH, CH_3COCH_3. Данное явление может быть объяснено тем, что увеличение массовой доли содержания наночастиц TiO_2, которое приводит к закупорке пор на поверхности, значительно уменьшает площадь поверхности для адсорбции молекул. Вследствие этого возможно уменьшение значения отклика на пары, однако это значение все же больше значение отклика для изначального образца. Это может быть вызвано тем, что в значение отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ на пары NH_3+H_2O есть вклад наночастиц TiO_2, а также новых фаз в составе пленки. Однако отклики на пары C_2H_5OH, CH_3COCH_3 не уменьшались, а наоборот, увеличились. По-видимому, вклад изменения фазового состава более весомым оказался для отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ на пары C_2H_5OH. В основном, поведение изменения отклика $\Delta\sigma/\sigma_0$ на пары CH_3COCH_3 определяются наличием наночастиц TiO_2 в пленке, поскольку, как уже было сказано, наночастицы обладают высокой чувствительностью к парам CH_3COCH_3 [47].

На рис. 10 показана типичная динамика $\Delta\sigma/\sigma_0$ при одной концентрации этанола в зависимости от времени для четырех образцов с различной концентрацией наночастиц TiO_2. Начало увеличения (сплошные стрелки) значения $\Delta\sigma/\sigma_0$ показывает момент подачи газа, а начало уменьшения (пунктирные стрелки) — на момент закрытия подачи газа. При рассмотрении времен реакции и релаксации на пары этанола значения этих времен с увеличением массовой доли содержания наночастиц TiO_2 увеличиваются. Время реакции на пары этанола для образца d-PVDF составляет 0.8 min, для d-PVDF-TiO_2-0.5 — 6.4 min, для d-PVDF-TiO_2-1.0 — 6 min, для d-PVDF-TiO_2-5.0 — 8.65 min. Время релаксации на пары этанола для образца d-PVDF составляет 0.7 min, для d-PVDF-TiO_2-0.5 — 4 min, для d-PVDF-TiO_2-1.0 — 4.7 min, для d-PVDF-TiO_2-5.0 — 5.8 min. Однако при рассмотрении времени реакции и релаксации на пары гидроксида аммония (30 kppm) значение этих времен с увеличением массовой доли содержания наночастиц TiO_2 меняется немонотонным образом. Время реакции на пары гидроксида аммония для образца d-PVDF составляет 2.8 min, для d-PVDF-TiO_2-0.5 — 11.2 min, для d-PVDF-TiO_2-1.0 — 11.2 min, для d-PVDF-TiO_2-5.0 — 5.7 min. Время релаксации на пары гидроксида аммония для образца d-PVDF составляет 1.5 min, для d-PVDF-TiO_2-0.5 — 5.4 min, для d-PVDF-TiO_2-1.0 — 5.2 min, для d-PVDF-TiO_2-5.0 — 6.4 min. Полученные времена реакции и релаксации данных материалов на пары гидроксида аммония оказались больше, чем у нанотрубок [48]. Время реакции на пары ацетона для образца для d-PVDF-TiO_2-0.5 — 2.9 min, для d-PVDF-TiO_2-1.0 — 3.7 min, для d-PVDF-TiO_2-5.0 — 8.3 min. Время релаксации на пары ацетона для образца для d-PVDF-TiO_2-0.5 — 1.0 min, для d-PVDF-TiO_2-1.0 — 2.2 min, для d-PVDF-TiO_2-5.0 — 4.95 min.

На рис. 11 представлена зависимость $\Delta\sigma/\sigma_0$ от концентрации паров гидроксида аммония, этанола и ацетона для четырех образцов. Данные зависимости представляют собой изотермы адсорбции Ленгмюра, которые демонстрируют постепенное уменьшение наклона соответствующих кривых при больших концентрациях газов [49]. Заметное насыщение наблюдалось на пары ацетона. Насыщение на пары гидроксида аммония, по-видимому, наблюдается при концентрациях, превышающих те, которые использовались в описанных экспериментах.

Селективность образцов к парам показана на рис. 9. Концентрация гидроксида аммония, этанола и ацетона составляет 30 kppm. Для образца d-PVDF соотношения откликов на различные пары составляет $\Delta\sigma(NH_3+H_2O)/\Delta\sigma(C_2H_5OH) = 363$ и $\Delta\sigma(NH_3+H_2O)/\Delta\sigma(CH_3COCH_3) = 916$. При добавлении наночастиц TiO_2 снижается селективность на пары гидроксида аммония. Так, для 0.5% наночастиц TiO_2 отношения откликов составили

$$\Delta\sigma(NH_3 + H_2O)/\Delta\sigma(C_2H_5OH) = 48$$

$$\text{и } \Delta\sigma(NH_3 + H_2O)/\Delta\sigma(CH_3COCH_3) = 555,$$

$$\text{для 1.0\% } - \Delta\sigma(NH_3 + H_2O)/\Delta\sigma(C_2H_5OH) = 39$$

$$\text{и } \Delta\sigma(NH_3 + H_2O)/\Delta\sigma(CH_3COCH_3) = 2377,$$

$$\text{для 5.0\% } - \Delta\sigma(NH_3 + H_2O)/\Delta\sigma(C_2H_5OH) = 2$$

$$\text{и } \Delta\sigma(NH_3 + H_2O)/\Delta\sigma(CH_3COCH_3) = 29.$$

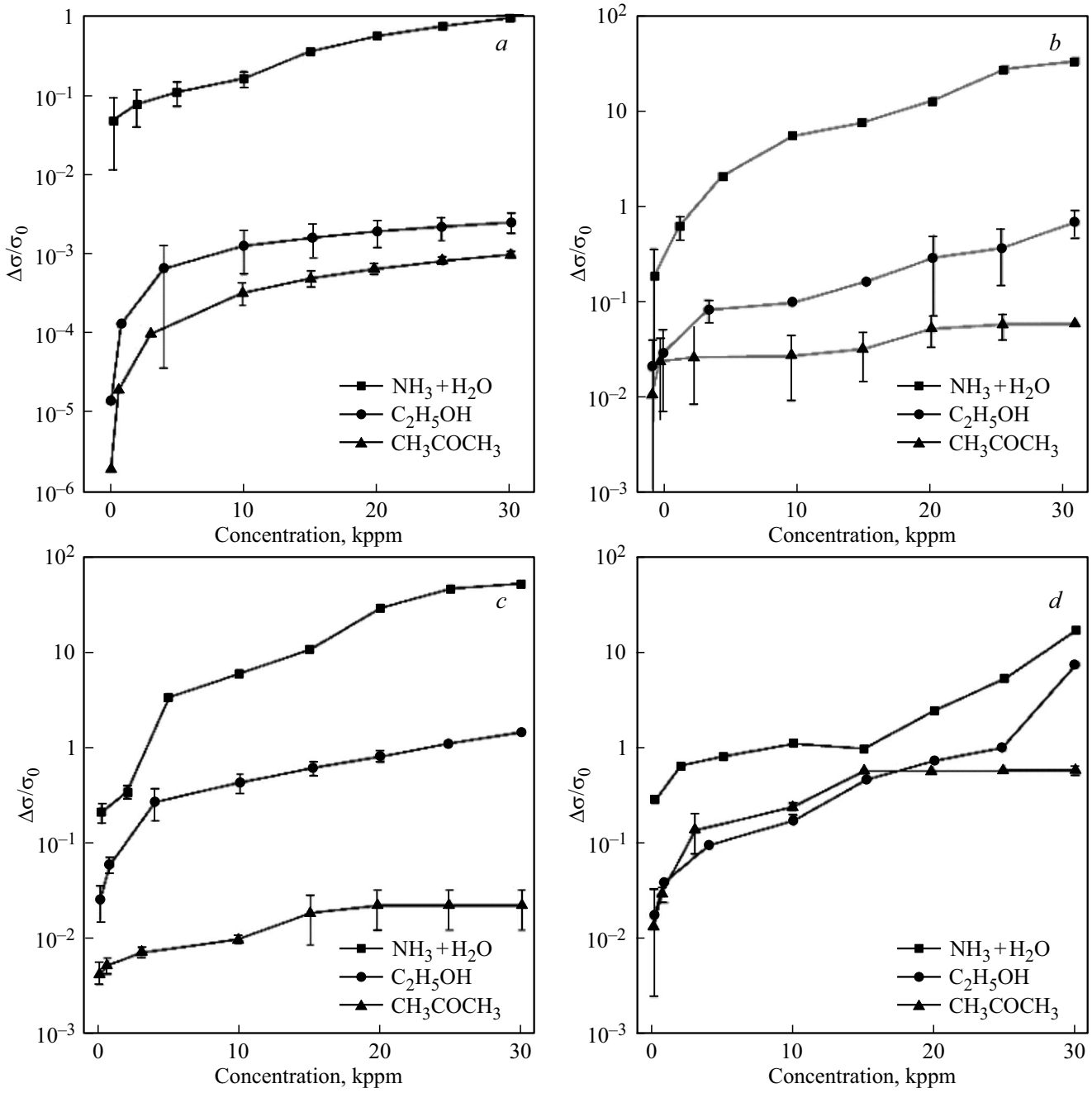


Рис. 11. Зависимость относительного изменения электропроводности от концентрации молекул газа для *a*) d-PVDF, *b*) d-PVDF-TiO_2-0.5, *c*) d-PVDF-TiO_2-1.0, *d*) d-PVDF-TiO_2-5.0.

4. Заключение

Проведены исследования углеродных структур на основе полиен-полиина, состоящих из цепочек с полиеновыми (sp^2-углеродный полимер) и полииновыми (*sp*-углеродный полимер) фрагментами, при добавлении наночастиц TiO_2. Исследуемый материал был создан методом drop-casting пленки PVDF-TiO_2 и последующей обработки KOH при комнатной температуре. Добавление наночастиц TiO_2 приводит к изменению фазового состава, а также морфологии поверхности пленки.

Для образца d-PVDF наблюдается относительно селективный отклик на пары NH_3+H_2O при комнатной температуре: $\Delta\sigma(NH_3+H_2O)/\Delta\sigma(C_2H_5OH) = 363$ и $\Delta\sigma(NH_3+H_2O)/\Delta\sigma(CH_3COCH_3) = 916$. Добавление наночастиц TiO_2 приводит к снижению селективного отклика на пары NH_3+H_2O. Более того, существует оптимальная массовая доля содержания наночастиц TiO_2, при которой отклик на пары NH_3+H_2O максимален. Увеличение массовой доли содержания наночастиц TiO_2 приводит к увеличению чувствительности на пары этанола и ацетона.

Результаты проведенных исследований показали перспективность использования полученного углеродного материала для создании эффективных газовых сенсоров нового поколения, возможность повысить их чувствительность при анализе многокомпонентных газовых сред, регулировать сенсорные свойства материала, необходимые для решения требуемых задач.

Благодарность

Мы благодарим Т.В. Филиппову за проведение РФА-измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Z. Wang, L. Zhu, S. Sun, J. Wang, W. Yan. Chemosensors **9**, *8*, 198 (2021).
[2] N. Musayeva, H. Khalilova, B. Izzatov, G. Trevisi, S. Ahmadova, M. Alizada. C **9**, *1*, 25 (2023).
[3] V. Chaudhary, A. Gautam, Y.K. Mishra, A. Kaushik. Nanomater. **11**, *10*, 2496 (2021).
[4] I.A. Zavidovskiy, O.A. Streletskiy, I.F. Nuriahmetov, O.Y. Nishchak, N.F. Savchenko, A.A. Tatarintsev, A.V. Pavlikov. J. Compos. Sci. **7**, *4*, 156 (2023).
[5] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, I.F. Nuriahmetov, O.Y. Nishchak, A.V. Pavlikov, N.F. Savchenko. C **9**, *3*, 82 (2023).
[6] D.A. Giannakoudakis, T.J. Bandosz. ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, *13*, 14678 (2020).
[7] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, I.F. Nuriahmetov, A.A. Khaidarov, A.V. Pavlikov, K.F. Minnebaev. J. Compos. Sci. **7**, *7*, 264 (2023).
[8] B. Pan, J. Xiao, J. Li, P. Liu, C. Wang, G. Yang. Sci. Adv. **1**, *9*, e1500857 (2015).
[9] A.L. Eaton, M. Fielder, A.K. Nair. MRS Bull. **47**, *10*, 1001 (2022).
[10] Z. Zanolli, G. Onida, J.-C. Charlier. ACS Nano. **4**, *9*, 5174 (2010).
[11] M. Wang, S. Lin. Sci. Rep. **5**, *1*, 18122 (2015).
[12] Y. Prazdnikov. J. Modern Phys. **6**, *4*, 396 (2015).
[13] E.A. Nunes Simonetti, T. Cardoso de Oliveira, E. do Carmo Machado, A.A. Coutinho Silva, A. Silva dos Santos, L. de Simone Cividanes. Ceram. Int. **47**, *13*, 17844 (2021).
[14] A.J. Dias, T.J. McCarthy. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **23**, *4*, 1057 (1985).
[15] V.E. Zhivulin, L.A. Pesin, E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, N. Zlobina, M. Brzhezinskaya. Polym. Degrad. Stab. **172**, 109059 (2020).
[16] X. Cai, T. Lei, D. Sun, L. Lin. RSC Adv. **7**, *25*, 15382 (2017).
[17] Y Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, E. Bormashenko. Polym. Test. **23**, *7*, 791 (2004).
[18] V. Tucureanu, A. Matei, A.M. Avram. Crit. Rev. Anal. Chem. **46**, *6*, 502 (2016).
[19] K. Prabakaran, S. Mohanty, S.K. Nayak. J. Solid State Electrochem. **19**, *8*, 2465 (2015).
[20] N. Dahmouchéne, S. Coppée, M. Voué, J. De Coninck. Physica Status Solidi C **5**, *5*, 1210 (2008).
[21] E. Pamuła, M. Błazewicz, C. Paluszkiewicz, P. Dobrzynski. J. Mol. Struct. **596**, *1–3*, 69 (2001).
[22] N. Lagopati, E.P. Tsilibary, P. Falaras, P. Papazafiri, E.A. Pavlatou, E. Kotsopoulou, P. Kitsiou. Int. J. Nanomed. **9**, *1*, 3219 (2014).
[23] A. Lucotti, M. Tommasini, D. Fazzi, M. Del Zoppo, W.A. Chalifoux, M.J. Ferguson, G. Zerbi, R.R. Tykwinski. J. Am. Chem. Soc. **131**, *12*, 4239 (2009).
[24] T.X. Leong, B.K. Collins, S.D. Baksi, R.T. Mackin, A. Sribnyi, A.L. Burin, J.A. Gladysz, I.V. Rubtsov. J. Phys. Chem. A **126**, *30*, 4915 (2022).
[25] В.Е. Живулин, В.М. Чернов, А.А. Осипов, М.В. Штенберг, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин. ФТТ **59**, *7*, 1387 (2017). [V.E. Zhivulin, V.M. Chernov, A.A. Osipov, M.V. Shtenberg, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin. Phys. Solid State **59**, *7*, 1414 (2017).]
[26] C. Ehrendorfer, H. Neugebauer, A. Neckel, P. Bäuerle. Synth. Met. **55**, *1*, 493 (1993).
[27] L. Guo, S. Wu, F. Zeng, J. Zhao. Eur. Polym. J. **42**, *7*, 1670 (2006).
[28] O.A. Streletskiy, O.Y. Nishchak, I.A. Zavidovskiy, K.I. Maslakov, A.V. Pavlikov. Thin Solid Films **739**, 138993 (2021).
[29] F. Hu, C. Zeng, R. Long, Y. Miao, L. Wei, Q. Xu, W. Min. Nature Methods **15**, *3*, 194 (2018).
[30] A. Ujcic, M. Nevoralova, J. Dybal, A. Zhigunov, J. Kredatusova, S. Krejcikova, I. Fortelny, M. Slouf. Front. Mater. **6**, 284 (2019).
[31] B.H. Stuart. Vib. Spectrosc. **10**, *2*, 79 (1996).
[32] L. Palomo, R. Rodríguez, S. Medina, E. Quiñoá, J. Casado, F. Freire; F.J. Ramírez. Angew. Chem. **132**, *23*, 9165 (2020).
[33] O. Streletskiy, E. Perevedentseva, I. Zavidovskiy, A. Karmenyan, V. Sychev, V. Sadykova, A. Kuvarina, C.-L. Cheng. Magnetochem. **8**, *12*, 171 (2022).
[34] L.F. Maia, V.E. De Oliveira, H.G.M. Edwards, L.F.C. De Oliveira. Chem. Phys. Chem. **22**, *3*, 231 (2021).
[35] P. Sharma, G. Sharma, R. Punia. Appl. Phys. A **127**, *5*, 319 (2021).
[36] A. Safri, A.J. Fletcher. Gels **9**, *6*, 468 (2023).
[37] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Yu. Nischak, A.V. Pavlikov. Thin Solid Films **671**, 31 (2019).
[38] K.M. Lee, C.F. Kait, J.W. Lim, G.B. Teh. Proceed. 6th Int. Conf. Fundamental. Appl. Sci. 85 (2020).
[39] S.S. El-Deen, A.M. Hashem, A.E. Abdel Ghany, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Mauger, C.M. Julien. Ionics **24**, *10*, 2925 (2018).
[40] S. Kityakarn, A. Worayingyong, A. Suramitr, M.F. Smith. Mater. Chem. Phys. **139**, *2–3*, 543 (2013).
[41] B.A. Newman, C.H. Yoon, K.D. Pae, J.I. Scheinbeim. J. Appl. Phys. **50**, *10*, 6095 (1979).
[42] О.А. Стрелецкий, И.А. Завидовский, О.Ю. Нищак, А.А. Хайдаров, Н.Ф. Савченко, А.В. Павликов. ЖЭТФ **162**, *6*, 881 (2022). [O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Y. Nischak, A.A. Khaidarov, N.F. Savchenko, A.V. Pavlikov. JETP **135**, *6*, 844 (2022).]

[43] Yu.P. Kudryavtsev, S.E. Evsyukov, V.G. Babaev, M.B. Guseva, V.V. Khvostov, L.M. Krechko. Carbon **30**, *2*, 213 (1992).
[44] W. Lang, T.M. Blöck, R. Zander. Clinica Chimica Acta **273**, *1*, 43 (1998).
[45] G.-G. Lee, S.-J.L. Kang. Sensors. Actuators B Chemical **107**, *1*, 392 (2005).
[46] M. Wang, T. Hou, Z. Shen, X. Zhao. Sensors. Actuators B: Chemical **292**, 171 (2019).
[47] N. Jayasaranya, R. Ezhil Pavai, L. Balu, C. Manoharan. J. Mater Sci.: Mater. Electronics **35**, *3*, 208 (2024).
[48] T. Pandhi, A. Chandnani, H. Subbaraman, D. Estrada. Sensors **20**, *19*, 5642 (2020).
[49] S. Gomri, J.-L. Seguin, J. Guerin, K. Aguir. Sensors. Actuators B Chemical **114**, *1*, 451 (2006).

Редактор Е.В. Толстякова