



DOI: <https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2016.4.4>

УДК 574.6
ББК 30.11

**СЕНСОРНОЕ УСТРОЙСТВО
НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**

Ирина Владимировна Запороцкова

Доктор физико-математических наук, профессор,
директор института приоритетных технологий,
Волгоградский государственный университет
prigi@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Никита Андреевич Аникеев

Ассистент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Наталья Павловна Борознина

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. Исследования взаимодействия молекулы углекислого газа с поверхностью одно- и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила ППАН для пяти вариантов расположения молекул над различными по атомному составу гексагонами ППАН установили, что взаимодействие молекулы углекислого газа реализуется только для случая двухслойного ППАН при ориентации молекулы на центр гексагона или середину связи С-С. Полученные результаты доказывают возможность использования ППАН в качестве элемента электронного сенсорного устройства для фиксации наличия и идентификации углекислого газа в атмосфере, причем установленный факт

реализации физической адсорбции определяет возможность многократного использования такого сенсора.

Ключевые слова: пиролизованный полиакрилонитрил, сенсор, адсорбция, наноэлектроника, квантово-механический эффект.

Введение

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки и техники (физика, химия, материаловедение, биология, медицина и т. д.). Изменения характеристик наноструктур обусловлены не только уменьшением размеров структурных элементов, но и проявлением квантово-механических эффектов, волновой природой процессов переноса и доминирующей ролью поверхностей раздела. Управляя размерами и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики, резко отличающиеся от характеристик обычных материалов. Это может обеспечить прогресс практически во всех существующих областях деятельности – от автомобилестроения и компьютерной техники до принципиально новых методов лечения и т. д.

Особые ожидания связывают с применением наносистем при создании приборов твердотельной наноэлектроники. Возможно добиться большего прогресса в конструировании, изготовлении и сборке наноустройств только после того, как будут ясны принципы их работы, определяющиеся особенностями физико-химических свойств материалов, из которых они изготовлены, и методы получения таких материалов. Современная электроника характеризуется быстрым технологическим прогрессом, который приводит к уменьшению размеров объектов по экспоненциальному закону и развитию нанотехнологии, имеющей дело с объектами нанометровых размеров. Современная твердотельная электроника активно использует новые материалы, в том числе наноматериалы. Развитие науки, потребности производства и потребления требуют создания новых приборов, в основе работы которых лежат новые принципы и технологии, основанные на квантовых эффектах. Все это заставляет активно вести поиск новых материалов, обладаю-

щих необходимыми характеристиками и демонстрирующих новые эффекты, которые составят основу приборов современной твердотельной электроники.

К числу новых углеродных наноматериалов можно отнести наноматериалы на основе пиролизованного полиакрилонитрила (далее – ППАН). Полиакрилонитрил является широко распространенным полимером, весьма интересным по возможным областям его применения. Для модифицирования химических свойств полиакрилонитрила и получения его нанобразований был предложен механизм самоорганизации структуры при взаимодействии полимера с ИК-излучением. В результате был получен так называемый ППАН, обладающий графитоподобной слоистой структурой. Экспериментально установлен атомарный состав ППАН, включающий углерод, водород и азот, причем содержание азота в системе зависит от условий пиролиза [5; 9]. К настоящему времени выполнены теоретические исследования чистого ППАН, а именно установлена его оптимальная пространственная конфигурация, определены основные электронно-энергетические характеристики и адсорбционные свойства в отношении простых газофазных атомов и молекул [1; 3; 6; 7; 12].

Уже сейчас ППАН применяют в микроэлектронике, вакуумной электронике при создании дисплеев, где его используют для изготовления катода как более дешевого материала с более высоким током при более низких напряжениях и вакууме по сравнению с металлами [19]. ППАН имеет перспективные свойства для применения в оптоэлектронике. Кроме того, его применяют в полупроводниковой технологии для изготовления и обработки полупроводников, а также в качестве исходного материала для получения алмазоподобных пленок [10]. Композит ПАН/C₆₀ может служить в качестве предшественника для получения нитрида углерода. Комплексообразующие свойства нитрильных групп полиакрилонитрила используют для изготовления

металлокомпозитов типа Ag/ППАН, Fe/ППАН, (Au/Co)/ППАН, FeCo/C и NiCo/C на основе полиакрилонитрила [7; 11; 14; 16; 21; 22]. Пиролизированный полиакрилонитрил обладает наиболее стабильными среди органических полупроводников электрофизическими свойствами ($R < 10^{-4} K^{-1}$ в диапазоне от -100 до 600 °C) [15]. Преимущества нового органического полупроводника на основе ППАН – регулирование проводимости, низкая себестоимость и простая технология синтеза.

В числе возможных применений ППАН можно назвать использование его в качестве элемента сенсорного устройства для идентификации различных газов в среде. Был синтезирован металлокомпозит на основе системы ППАН/Co как неподогреваемый сенсор, обладающий газочувствительными характеристиками при комнатной температуре. Установлено, что максимальные коэффициенты газочувствительности к CO (при 200 ppm) достигаются при использовании в качестве газочувствительного слоя пленки кобальтсодержащего ПАН ω (Co) = 0,75 масс. % [13].

В работе [8] были представлены результаты экспериментальных исследований сенсорной активности углеродного нанокристаллического материала ППАН, подвергнутого термообработке при различных температурах, в отношении углекислого газа. Сенсорные свойства ППАН на присутствие углекислого газа в газовой атмосфере можно использовать для изготовления противопожарного датчика на основе ППАН.

Несмотря на имеющиеся экспериментальные результаты по эффективности ППАН в отношении углекислого газа, детальных теоретических исследований механизма этого эффекта в настоящее время не проводилось. Представленная работа посвящена изучению особенностей взаимодействия ППАН с молекулой углекислого газа для объяснения механизма сенсорного отклика ППАН при адсорбции молекулы на поверхности полимера.

Основным расчетным методом для изучения адсорбционного взаимодействия в данной работе является неэмпирическая расчетная схема DFT (Density Functional Theory – теория функционала плотности) [17]. Выбор расчетного метода обусловлен рядом факторов: замена многоэлектронной волновой фун-

кции электронной плотностью приводит к тому, что погрешность метода мала по сравнению со всеми ранее известными полуэмпирическими схемами расчета; сравнительно малые затраты машинного счетного времени; данный метод весьма эффективен для современных персональных компьютеров.

Адсорбция молекулы углекислого газа на поверхности ППАН

В работе [8] экспериментально было установлено, что при присутствии CO₂ сопротивление ППАН увеличивается. Максимальное сопротивление R_{\max} и относительное изменение δ удельного сопротивления наблюдается у наноматериала, обработанного при 750 °C (табл. 1). Сопротивление обратимо возвращается к исходному значению при удалении CO₂ в течение 5 минут.

Таблица 1

Изменение сопротивления углеродного нанокристаллического материала от присутствия CO₂ в атмосфере

№ п/п	T , °C	R_0 , кОм	R_{\max} , кОм	δ , %
1	600	19,54	21,34	9,2
2	700	0,45	0,47	4,4
3	750	230,00	256,50	11,5

Примечание. T – температура обработки полиакрилонитрила, R_0 – удельное сопротивление, R_{\max} – максимальное сопротивление, δ – относительное изменение удельного сопротивления.

Можно предположить, что основным механизмом, объясняющим сенсорную активность ППАН в отношении углекислого газа, является адсорбция молекулы углекислого газа на поверхности полимера. Для доказательства возможности реализации предложенного механизма нами были выполнены теоретические исследования процесса адсорбционного взаимодействия молекулы CO₂ с поверхностью ППАН. В качестве объекта исследования выбран монослой ППАН, содержащий, помимо углерода, 20 % атомов азота поверхности (от общего числа атомов в кластере) (см. рис. 1). Расстояние между атомами в слое составляет 1,4 Å. Исследована перпендикулярная ориентация молекулы CO₂. Рассмотрены различные варианты расположения

молекулы относительно поверхности ППАН: 1) над атомом углерода монослоя, 2) над атомом азота монослоя, 3) над центром связи C-C, 4) над центром углеродного гексагона полимера. Схематично положения центров адсорбции изображены на рисунке 2.

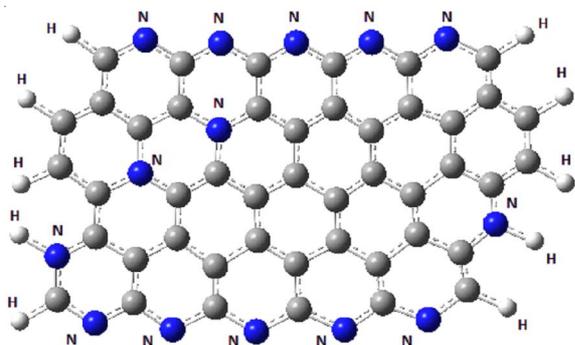


Рис. 1. Молекулярный кластер монослоя ППАН

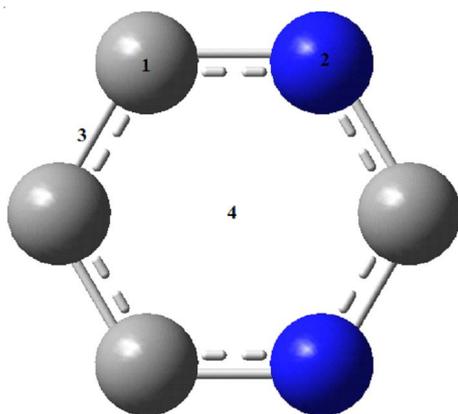


Рис. 2. Варианты расположения молекулы углекислого газа относительно поверхности монослоя ППАН при ее перпендикулярной ориентации (выделен один гексагон монослоя)

В первых двух случаях процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы к выбранному атому слоя вдоль перпендикуляра к поверхности, проведенного через выбранные атомы. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии процессов, изображенные на рисунках 3, а и 3, б. Анализ энергетических кривых установил, что молекула углекислого газа не адсорбируется на поверхности ППАН, что иллюстрируется отсутствием минимума на кривых.

Аналогично моделировались процессы адсорбции для вариантов 3 и 4 ориентации мо-

лекулы относительно поверхности ППАН. Молекула пошагово приближалась к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи C-C, либо над центром гексагона. На энергетических кривых взаимодействия молекулы CO₂ и ППАН (см. рис. 3, в, 3, г) также отсутствуют минимумы, что свидетельствует о невозможности адсорбции на монослое полимера.

Далее был смоделирован и изучен процесс адсорбции молекулы углекислого газа для случая параллельной ориентации молекулы относительно слоя ППАН. Рассмотрены различные варианты расположения молекулы относительно поверхности:

1. Атом С молекулы углекислого газа ориентирован на атом углерода поверхности ППАН, и молекула располагается перпендикулярно связи C-C (положение 1 на рисунке 2).

2. Атом С молекулы углекислого газа ориентирован на середину связи C-C монослоя, и молекула параллельна связи (положение 2 на рисунке 2).

3. Атом С молекулы углекислого газа ориентирован на атом углерода поверхности ППАН, и молекула располагается параллельно связи C-C (положение 3 на рисунке 2).

4. Атом С молекулы углекислого газа ориентирован на центр гексагона, при этом атомы кислорода находятся над атомами углерода монослоя (положение 4 на рисунке 2).

5. Атом С молекулы углекислого газа ориентирован на середину связи C-C монослоя, и молекула перпендикулярна связи (см. положение 2 на рисунке 2).

Выполненные расчеты позволили построить графики профилей поверхности потенциальных кривых процессов адсорбции для каждого случая, анализ которых также не обнаружил наличия минимумов на них, свидетельствующих о возникновении взаимодействия.

Далее были исследованы процессы адсорбции молекулы углекислого газа на одной из поверхностей двухслойного ППАН (см. рис. 4). Рассмотрены варианты 1–5 расположения молекулы, описанные выше. Выполненные расчеты позволили построить графики профилей поверхности потенциальных кривых процессов адсорбции для каждого случая, представленные на рисунке 5. Анализ кривых обнаружил наличие минимумов на кривых, иллюстрирующих варианты 4 и 5 рас-

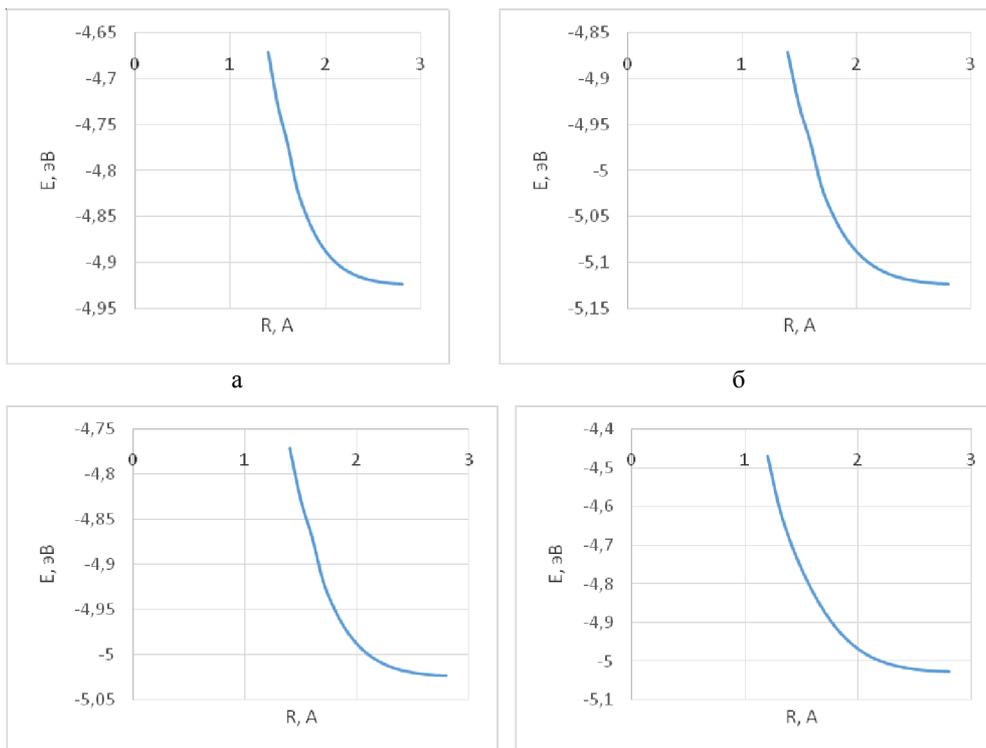


Рис. 3. Профили поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции молекулы CO_2 на монослой ППАН для различных вариантов расположения:

молекула расположена: *a* – над атомом углерода монослоя; *б* – над атомом азота; *в* – над центром связи C-C; *г* – над центром гексагона

положения молекулы CO_2 относительно поверхности двухслойного ППАН. Расстояние, соответствующее этим минимумам, для обоих вариантов одинаково и равно $2,55 \text{ \AA}$, что свидетельствует о реализации физического взаимодействия компонентов адсорбционной системы «двухслойный ППАН + CO_2 ». Энергии взаимодействия составляют $4,8 \text{ эВ}$ для варианта 4 и $5,2 \text{ эВ}$ для варианта 5 ориентации. Подобный факт доказывает возможность использования ППАН в качестве газового сенсора на определение содержания углекислого газа в атмосфере, экспериментально описанного в работе [8], причем наличие физической адсорбции определяет возможность многократного использования такого сенсора. На рисунке 6 изображены одноэлектронные спектры адсорбционного комплекса «двухслойный ППАН – молекула углекислого газа». Сенсорный отклик может быть зафиксирован изменением потенциала в системе при возникновении взаимодействия ППАН с молекулой. Этот отклик будет обусловлен изменением проводимости получен-

ного комплекса, что иллюстрируется увеличением величины ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН (см. рис. 6) и связанным с этим увеличением сопротивления, экспериментально зафиксированным и описанным в работе [8]. В таблице 2 представлены основные рассчитанные характеристики процессов адсорбции молекулы CO_2 на поверхности двухслойного ППАН для всех рассмотренных вариантов.

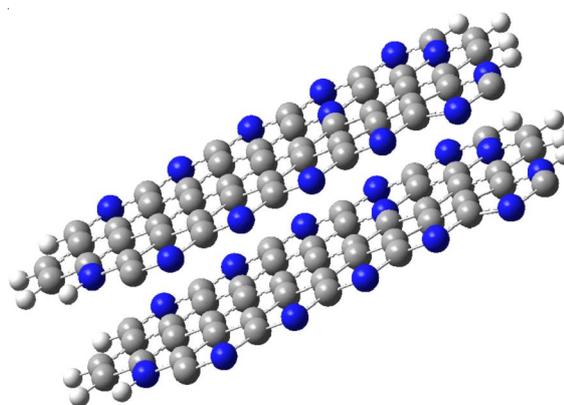


Рис. 4. Модель двухслойного ППАН

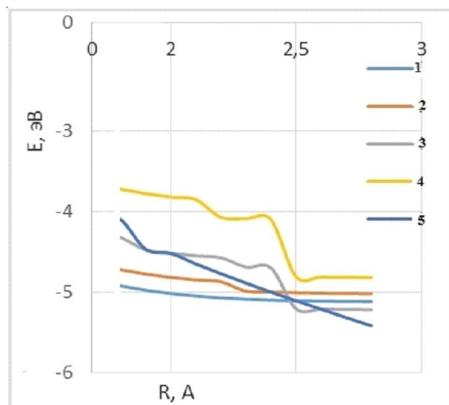


Рис. 5. Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции молекулы углекислого газа с поверхностью двухслойного ППАН для различных вариантов 1–5 расположения молекулы относительно поверхности

Заключение

Исследования взаимодействия молекулы углекислого газа с поверхностью одно- и двухслойного ППАН для пяти вариантов рас-

положения молекул над различными по атомному составу гексагонами ППАН установили, что взаимодействие молекулы углекислого газа реализуется только для случая двухслойного ППАН при ориентации молекулы на центр гексагона или середину связи С-С. Полученные результаты доказывают возможность использования ППАН в качестве элемента электронного сенсорного устройства для фиксации наличия и идентификации углекислого газа в атмосфере, причем установленный факт реализации физической адсорбции определяет возможность многократного использования такого сенсора. Сенсорный отклик может быть зафиксирован изменением потенциала в системе при возникновении взаимодействия ППАН даже с единичной молекулой, что доказывает чрезвычайную чувствительность такой сенсорной системы на основе ППАН. Сенсорные свойства последнего на присутствие углекислого газа в газовой атмосфере можно использовать для изготовления противопожарного датчика на основе ППАН.

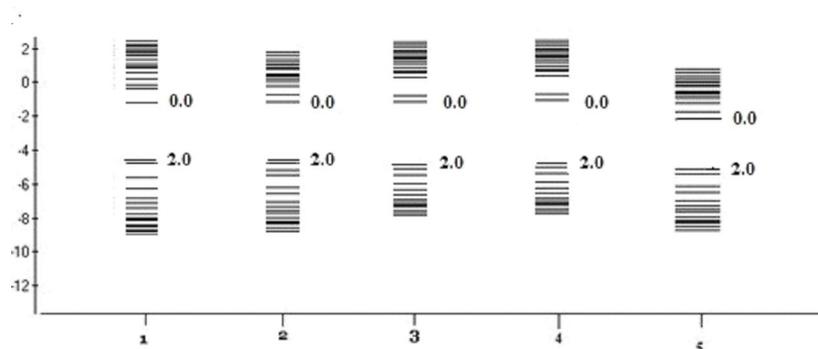


Рис. 6. Одноэлектронные спектры наносистем «двухслойный ППАН – молекула углекислого газа»: цифрами 1, 2, 3, 4 обозначены спектры наносистем для различных вариантов расположения молекулы относительно поверхности ППАН, 5 – одноэлектронный спектр чистого ППАН; 2,0 – энергетический уровень, соответствующий дважды заполненному состоянию на границе валентной зоны; 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

Таблица 2

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы углекислого газа на поверхность двухслойного ППАН

Варианты	$r, \text{Å}$	$E_{\text{адс}}, \text{эВ}$	$\Delta E_{\text{г}}, \text{эВ}$
1	–	–	–
2	–	–	–
3	2,5	5,16	3,74
4	2,5	4,75	3,95
5	–	–	–

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давлетова, О. А. Теоретические исследования процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила / О. А. Давлетова, Н. А. Аникеев, И. В. Запороцкова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10, Инновационная деятельность. – 2013. – № 1 (8). – С. 72–78.
2. Запороцкова, И. В. Квантово-химические расчеты процессов адсорбции простых газофазных молекул на поверхность пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, Н. А. Аникеев // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10, Инновационная деятельность. – 2013. – № 1 (8). – С. 22–27.
3. Запороцкова, И. В. Структура и свойства композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов / И. В. Запороцкова. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2015. – 440 с.
4. Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, Н. А. Аникеев, А. В. Попкова // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2013. – № 3. – С. 34–38.
5. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ((C₃H₃N)_n) / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапухин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2007. – № 3. – С. 26.
6. Квантово-химические расчеты процессов адсорбции простых газофазных молекул на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила / Н. А. Аникеев, И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия «Физика и химия». – 2013. – № 1. – С. 8–16.
7. Металлоуглеродные нанокompозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, Н. А. Аникеев, О. А. Давлетова, Д. Г. Муратов, А. В. Попкова, Е. В. Якушко // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2014. – № 2. – С. 34–36.
8. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костикова, А. В. Попкова // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2012. – № 3. – С. 59–67.
9. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43. – С. 23.
10. Пат. 2552454 Российская Федерация. Способ синтеза металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C / Кожитов Л. В., Муратов Д. Г., Козлов В. В., Костишин В. Г., Попкова А. В., Якушко Е. В. ; опубл. 08.10.2013.
11. Перспективные свойства нанокompозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, Е. А. Скрылева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2006. – № 4. – С. 43–46.
12. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / И. В. Запороцкова, В. В. Козлов [и др.] // Материалы электронной техники. – 2008. – № 1. – С. 59–65.
13. Разработка технологии получения неподогреваемых сенсоров газа на основе полиакрилонитрила для гибридных сенсорных систем / С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная, Т. В. Семенистая, В. В. Петров, Е. В. Мараева // Инженерный вестник Дона. – 2012. – № 4. – С. 23.
14. Формирование нанокompозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения / Е. В. Якушко, Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, М. А. Пушкарев // Известия ВУЗов: Материалы электронной техники. – 2013. – № 1. – С. 61–65.
15. Co-carbon nanocomposites based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile / G. P. Karpacheva, K. A. Bagdasarova, G. N. Bondarenko, L. M. Zemtsov, D. G. Muratov, N. S. Perov // Polymer Science. – 2009. – Vol. 51, № 11–12. – P. 1297–1302.
16. Features of formation of the nanoparticles of alloys in metal-carbon nanocomposites FeCo/C and NiCo/C on based polyacrylonitrile / D. G. Muratov, V. G. Kostishin, F. G. Savchenko, I. V. Schetinina, A. V. Popkova, E. V. Yakushko, L. M. Chervjakov // Journal of Nano and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, № 3. – P. 03038 (1)–03038(4).
17. Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // Rev. Mod. Phys. – 1989. – Vol. 61. – P. 689.
18. Metal-carbon nanocomposites based on pyrolysed polyacrylonitrile / L. V. Kozhitov, N. A. Anikeev, O. A. Davletova, A. V. Popkova, D. G. Muratov, E. V. Yakushko // Modern Electronic Materials. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.moem.2015.11.004>.
19. Obraztsov, A. N. Application of nano-carbon cold cathodes for lighting elements / A. N. Obraztsov // Nanotechnology. – 2003. – Vol. 2. – P. 234.

20. The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of Fe and Ni salts and polyacrylonitrile under IR-heating / L. V. Kozitov, A. V. Kostikova, V. V. Kozlov, M. Bulatov // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2012. – № 7. – P. 419–422.

21. The magnetic properties of nanocomposites Fe-Co/C based on polyacrylonitrile / L. V. Kozitov, D. G. Muratov, G. P. Karpacheva, A. V. Popkova // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2014. – Vol. 9. – P. 1–6.

22. The structure and magnetic properties metal-carbon nanocomposites FeCo/C on based of polyacrylonitrile / D. G. Muratov, V. G. Kostishin, A. G. Savchenko, I. V. Schetinina, V. A. Tarala, A. V. Popkova, L. M. Chervyakov // Journal of Nano and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, № 3. – P. 03040(4).

23. Theoretical studies of the structure of the metal-carbon composites on the base of acryle-nitrile nanopolymer / N. A. Anikeev, I. V. Zaporotskova, L. V. Kozhitov, O. A. Davletova, A. V. Popkova // Journal of Nano and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, № 3. – P. 03035–03036.

REFERENCE

1. Davletova O.A., Anikeev N.A., Zaporotskova I.V. Teoreticheskie issledovaniya protsessov gidrogenizatsii odnosloynogo i dvukhsloynogo pirolizovannogo poliakrilonitrila [Theoretical Study of Hydrogenation Process of One- and Two-Layer Pyrolyzed Polyacrylonitrile]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10, Innovatsionnaya deyatelnost* [Science Journal of Volgograd State University. Technology and Innovations], 2013, no. 1 (8), pp. 72-78.

2. Zaporotskova I.V., Anikeev N.A. Kvantovokhimicheskie raschety protsessov adsorbtsii prostykh gazofaznykh molekul na poverkhnost pirolizovannogo poliakrilonitrila [Quantum-Chemical Calculations of Adsorption Processes in Simple Gas-Phase Molecules on the Surface of Pyrolyzed Polyacrylonitrile]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10, Innovatsionnaya deyatelnost* [Science Journal of Volgograd State University. Technology and Innovations], 2013, no. 1 (8), pp. 22-27.

3. Zaporotskova I.V. *Stroenie i svoystva kompozitnykh uglerodo- i borosoderzhashchikh nanomaterialov* [Structure and Properties of Composite Carbon and Boron Nanomaterials]. Volgograd, Izd-vo VolGU, 2015. 440 p.

4. Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Anikeev N.A., Popkova A.V. Issledovanie protsessov gidrogenizatsii odnosloynogo i dvukhsloynogo pirolizovannogo poliakrilonitrila [The Study of the

Process of Hydrogenation of Single-Layer and Double-Layer Pyrolyzed Polyacrylonitrile]. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki*, 2013, no. 3, pp. 34-38.

5. Muratov D.G., Kozlov V.V., Krapukhin V.V., Kozhitov L.V., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P. Issledovanie elektroprovodnosti i poluprovodnikovyykh svoystv novogo uglerodnogo materiala na osnove IR-pirolizovannogo poliakrilonitrila (S3H3N)n [The Study of Electrical Conductivity and Semiconductor Properties of the New Carbon Material Based on IR- Pyrolyzed Polyacrylonitrile (C3H3N)n]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Materialy elektronnoy tekhniki*, 2007, no. 3, p. 26.

6. Anikeev N.A., Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Kvantovo-khimicheskie raschety protsessov adsorbtsii prostykh gazofaznykh molekul na poverkhnosti pirolizovannogo poliakrilonitrila [Quantum-Chemical Calculations of Adsorption Processes in Simple Gas-Phase Molecules on the Surface of Pyrolyzed Polyacrylonitrile]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Fizika i khimiya»*, 2013, no. 1, pp. 8-16.

7. Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Anikeev N.A., Davletova O.A., Muratov D.G., Popkova A.V., Yakushko E.V. Metallouglerodnye nanokompozity na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila [Metal-Carbon Nanocomposites Based on Pyrolyzed Polyacrylonitrile]. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki*, 2014, no. 2, pp. 34-36.

8. Kozhitov L.V., Kozlov V.V., Kostikova A.V., Popkova A.V. Novye metallouglerodnye nanokompozity i uglerodnyy nanokristallicheskiy material s perspektivnymi svoystvami dlya razvitiya elektroniki [New Metal-Carbon Nanocomposites and Carbon Nanocrystalline Material with Perspective Properties for the Development of Electronics]. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki*, 2012, no. 3, pp. 59-67.

9. Kozlov V.V., Karpacheva G.P., Petrov V.S., Lazovskaya E.V. Osobennosti obrazovaniya sistemy polisopryazhennykh svyazey poliakrilonitrila v usloviyakh vakuuma pri termicheskoy obrabotke [Features of Formation of the System of Adjacent Relations of Polyacrylonitrile under Vacuum Conditions during Thermal Processing]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2001, vol. 43, p. 23.

10. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kozlov V.V., Kostishin V.G., Popkova A.V., Yakushko E.V. *Pat. 2552454 Rossiyskaya Federatsiya. Sposob sinteza metallouglerodnogo nanokompozita FeCo/C* [Patent 2552454. Russian Federation. The Method of Synthesis of Metal-Carbon Nanocomposite FeCo/C]. Published on October 8, 2013.

11. Kozlov V.V., Kozhitov L.V., Krapukhin V.V., Karpacheva G.P., Skryleva E.A. Perspektivnye

svoystva nanokompozita Cu/C, poluchennogo s pomoshchyu tekhnologii IK-otzhiga [Promising Properties of the Nanocomposite Cu/C Obtained by Using the IR-Annealing]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Materialy elektronnoy tekhniki*, 2006, no. 4, pp. 43-46.

12. Zaporotskova I.V., Kozlov V.V., et al. Protonnaya provodimost uglerodnykh nanostruktur na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila i ee prakticheskoe primeneniye [Proton Conductivity of Carbon Nanostructures on the Basis of Pirolized Polyacrylonitrile and Its Practical Application]. *Materialy elektronnoy tekhniki*, 2008, no. 1, pp. 59-65.

13. Konovalenko S.P., Bednaya T.A., Semenistaya T.V., Petrov V.V., Maraeva E.V. Razrabotka tekhnologii polucheniya nepodogrevnykh sensorov gaza na osnove poliakrilonitrila dlya gibridnykh sensorykh sistem [The Development of Technology for Non-Heat Gas Sensors Based on Polyacrylonitrile for Hybrid Sensor Systems]. *Inzhenernyy vestnik Dona*, 2012, no. 4, p. 23.

14. Yakushko E.V., Muratov D.G., Kozhitov L.V., Popkova A.V., Pushkarev M.A. Formirovaniye nanokompozitov Ni/C na osnove poliakrilonitrila pod deystviem IK-izlucheniya [The Formation of Nanocomposite Ni/C on Based on Polyacrylonitrile under the Action of IR Radiation]. *Izvestiya VUZov: Materialy elektronnoy tekhniki*, 2013, no. 1, pp. 61-65.

15. Karpacheva G.P., Bagdasarova K.A., Bondarenko G.N., Zemtsov L.M., Muratov D.G., Perov N.S. Co-Carbon Nanocomposites Based on IR-Pyrolized Polyacrylonitrile. *Polymer Science*, 2009, vol. 51, no. 11-12, pp. 1297-1302.

16. Muratov D.G., Kostishin V.G., Savchenko F.G., Shchetinin I.V., Popkova A.V., Yakushko E.V., Chervyakov L.M. Features of Formation of the

Nanoparticles of Alloys in Metal-Carbon Nanocomposites FeCo /S and NiCo/C Based on Polyacrylonitrile. *Journal of Nano and Electronic Physics*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03038 (1)-03038(4).

17. Jones R.O., Gunnarsson O. The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, vol. 61, p. 689.

18. Kozhitov L.V., Anikeev N.A., Davletova O.A., Popkova A.V., Muratov D.G., Yakushko E.V. Metal-Carbon Nanocomposites Based on Pyrolized Polyacrylonitrile. *Modern Electronic Materials*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.moem.2015.11.004>.

19. Obratsov A.N. Application of Nano-Carbon Cold Cathodes for Lighting Elements. *Nanotechnology*, 2003, vol. 2, p. 234.

20. Kozhitov L.V., Kozlov V.V., Bulatov M. The FeNi₃/C Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2012, no. 7, pp. 419-422.

21. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Karpacheva G.P., Popkova A.V. The Magnetic Properties of Nanocomposites Fe-Co/C Based on Polyacrylonitrile. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2014, vol. 9, pp. 1-6.

22. Muratov D.G., Kostishin V.G., Savchenko A.G., Shchetinin I.V., Tarala V.A., Popkova A.V., Chervyakov L.M. The Structure and Magnetic Properties Metal-Carbon Nanocomposites FeCo/C on Based of Polyacrylonitrile. *Journal of Nano and Electronic Physics*, 2014, vol. 6, no. 3, p. 03040(4).

23. Anikeev N.A., Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Davletova O.A., Popkova A.V. Theoretical Studies of the Structure of the Metal-Carbon Composites on the Base of Acryle – Nitrile Nanopolimer. *Journal of Nano and Electronic Physics*, 2014. vol. 6, no. 3, pp. 03035-03036.

SENSORY DEVICE BASED ON PYROLYZED POLYACRYLONITRILE FOR CARBON DIOXIDE TEST

Irina Vladimirovna Zaporotskova

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
Director of Institute of Priority Technologies,
Volgograd State University
priori@volsu
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Nikita Andreevich Anikeev

Assistant, Department of Judicial Expertise and Physical Material Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Natalya Pavlovna Boroznina

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher,
Department of Judicial Expertise and Physical Material Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. Modern electronics is characterized by rapid technological progress which leads to reduction of the sizes of objects according to the exponential law and the development of nanotechnologies that deal with nanometer size objects. Modern solid-state electronics is actively using new materials, including nanomaterials. The development of science, the needs of production and consumption require the creation of new devices based on new principles and new technologies with quantum effects. These factors make scientists actively search for new materials possessing the necessary characteristics and demonstrating the new effects, which will form the basis of modern solid state electronics devices.

The studies of the interaction between carbon dioxide molecules and the surface of one- and two-layer pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN) for five locations of the molecules over the different atomic hexagons of PPAN let reveal that the interaction of a molecule of carbon dioxide is implemented only for the case of two-layer PPAN when the orientation of the molecules at the center of a hexagon or middle connection S-S. The results demonstrate the possibility of using PPAN as part of the electronic sensory devices for fixing of the availability and identification of carbon dioxide in the atmosphere, and the established fact of implementation of physical adsorption determines the reusability of this sensor.

Touch response can be recorded by changing the potential in the system when PPAN interaction, even with a single molecule that shows extraordinary sensitivity of such a sensor system based on PPAN. Sensory properties of PPAN in the presence of carbon dioxide in the gas atmosphere can be used for the manufacture of fire-based sensor PPAN.

Key words: pyrolyzed polyacrylonitrile, sensor, adsorption, nanoelectronics, quantum mechanical effect.