

Арутюнов Кирилл Карэнович – e-mail: kir.arut@gmail.com; тел.: +79185978697; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; аспирант.

Petrov Victor Vladimirovich – Southern Federal University; e-mail: vvpetrov@sfnedu.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; director of the Institute of management in economic, environmental and social systems; dr. of eng. sc.

Vorobev Evgeniy Valerievich – e-mail: vorobevev@sfnedu.ru; phone: +79054322888; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; cand. of chem.; associate professor.

Arutunov Kirill Karenovich – e-mail: kir.arut@gmail.com; phone: +79185978697; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; postgraduate student.

УДК 621.315.592:539.217.5:541.64:519.25

Т.А. Бедная, Т.В. Семенистая

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕНСОРА ДИОКСИДА АЗОТА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Проведено нейросетевое моделирование зависимости коэффициента газочувствительности от технологических параметров процесса получения пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила (ПАН). Посредством математического моделирования с использованием многослойного перцептрона доказано, что при формировании пленок кобальтсодержащего ПАН повышение температуры второго этапа ИК-отжига приводит к появлению максимальных значений коэффициента газочувствительности к диоксиду азота у образцов, полученных из растворов с меньшим содержанием соединений кобальта в пленкообразующем растворе. Установлены оптимальные технологические параметры формирования нанокompозитных пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила и изготовлены лабораторные образцы сенсора диоксида азота, превосходящие по ряду функциональных характеристик известные в литературе. Качество работы искусственной нейронной сети определялось по среднеквадратичной ошибке прогнозирования значений свойства на обучающей выборке s_t , по коэффициенту корреляции между прогнозируемыми и экспериментальными значениями свойства на обучающей выборке R и среднеквадратичной ошибке прогноза на контрольной выборке s_v ; $s_t = 0,14$, $R = 0,89$, $s_v = 0,16$.

Полиакрилонитрил; нейросетевое моделирование; электропроводящие органические полимеры; газочувствительный материал; технологические параметры; сенсор газа.

T.A. Bednaya, T.V. Semenistaya

NITROGEN DIOXIDE SENSOR PRODUCTION ENGINEERING BASED ON COBALT-CONTAINING POLYACRYLONITRILE

Neural network modeling of the relationship between gas-sensitivity coefficient and technological parameters of cobalt-containing polyacrylonitrile (PAN) films process is run. Mathematical simulation using a multilayer perceptron contributes to prove that within the cobalt-containing PAN film formation rising of the IR-annealing point of the second stage results in the maximum gas-sensitivity coefficient to nitrogen dioxide for the solution-produced samples with low content cobalt compounds in the films forming solution. Optimal technological formation parameters for cobalt-containing PAN nanocomposite films are determined. Laboratory samples of nitrogen dioxide sensors over-performing the ones mentioned in the references are produced. Artificial neural network operating quality is defined by a mean square prediction error of property values within the training set s_t , by the correlation coefficient between predicted and experimental property values within the training sample R and a mean square prediction error within the control set s_v ; $s_t = 0,14$; $s_v = 0,16$; $R = 0,89$.

Polyacrylonitrile; neural network modeling; electrically-conductive organic polymers; gas-sensitivity material; technological parameters; gas sensor.

Введение. Проблемы анализа состава атмосферного воздуха и технологических сред находятся в области экологического контроля, а именно проблемы контроля над выбросами загрязняющих веществ, и контроля технологических процессов. В решении этих проблем большую роль играет создание сенсоров газов. В последнее время разрабатываются сенсоры газов резистивного типа, в которых в качестве газочувствительного элемента используются тонкие полупроводниковые пленки органических и неорганических материалов. Как правило, оптимальный состав газочувствительных материалов определяют экспериментально путем изменения содержания компонентов в материале и режимов технологического процесса их формирования. Однако экспериментальный поиск оптимальных параметров технологического процесса может привести к нежелательным материальным и временным затратам.

В связи с этим предлагается использовать альтернативный подход, основанный на моделировании зависимости газочувствительных характеристик сенсоров газов от технологических параметров формирования пленок газочувствительного материала [1].

Методика исследования. В данной работе для создания сенсора газа в качестве чувствительного материала получены пленки нанокompозитного кобальтсодержащего полиакрилонитрила (ПАН) по описанной в [2] технологии.

Сенсор газа представляет собой пленку нанокompозитного газочувствительного материала на основе полиакрилонитрила, нанесенную на поликорковую подложку. Поверх пленки формировались металлические контакты. Для формирования пленок ПАН в пленкообразующий раствор (ПАН, растворенный в диметилформамиде) вводили некоторое количество (0,25 ÷ 1 масс.%) хлорида кобальта CoCl_2 [3]. Приготовленные пленкообразующие растворы наносили на подложки из поликора, которые обезжиривали кипячением в течение 10 мин в изопропиловом спирте. Затем полученные образцы сушили в термошкафу в течение 30–60 мин при температуре 160–200 °С. Для удаления растворителя образцы выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре до полного их обесцвечивания. Далее при воздействии некогерентного ИК-излучения различной интенсивности формировалась структура пленок металлсодержащего ПАН с различными значениями электропроводности [4].

ИК-отжиг образцов проводился в два этапа: этап предварительного структурирования ПАН при температуре 250–350 °С и отжиг при температуре 350–500 °С, при которых образуются –С=С–связи с образованием полисопряженной цепи полимера [5]. Время воздействия при каждой температуре ИК-излучения варьировали (2÷20 мин).

Газочувствительность полученных образцов к диоксиду азота определяли при температуре 22 °С. Измеряемым параметром являлось удельное сопротивление образца пленки, величина которого изменялась в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере.

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

$$S = G_g/G_o, \text{ при } G_g > G_o,$$

где G_o – значение удельной проводимости пленки на воздухе, G_g – значение удельной проводимости пленки в атмосфере детектируемого газа концентрацией C . Проводимость определяется $G = 1/\rho$, где ρ – удельное сопротивление пленки.

В присутствии молекул диоксида азота удельные сопротивления пленок падают. Последующая продувка камеры чистым воздухом, не содержащим детектируемого газа, возвращает сопротивление к исходному значению.

Зависимость коэффициента газочувствительности полученных образцов пленок ПАН к диоксиду азота от массовой доли легирующего компонента представлена на рис. 1.

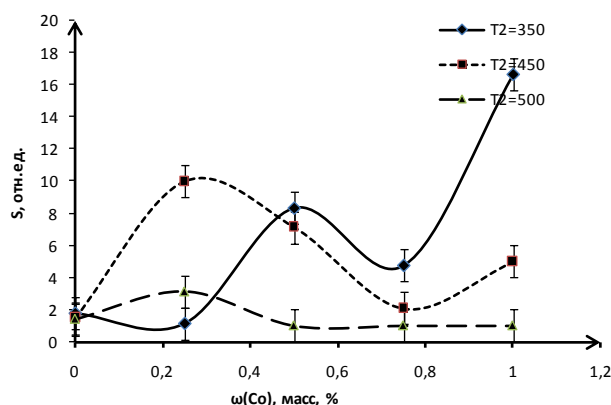


Рис. 1. Зависимость коэффициента газочувствительности Co -содержащего ПАН к диоксиду азота от содержания соединений кобальта в пленкообразующем растворе

Для моделирования газочувствительных свойств металлсодержащего полиакрилонитрила использовались искусственные нейронные сети [6], позволяющие получать довольно сложные законы управления.

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

Выбор структуры осуществлялся по критерию минимума суммы квадратов отклонений между расчетными и экспериментальными значениями выходного сигнала из обучающего и тестового наборов данных.

Выбор количества слоев нейросети (рис. 2) и алгоритм обучения осуществляли из 6 методов: обратного распространения, сопряженных градиентов, Квази-Ньютона, Левенберга-Маркара, быстрого распространения, дельта-дельта-с-чертой. В результате теоретического исследования выбран метод обратного распределения ошибки. Опытным путем подтверждена эффективность метода обратного распространения ошибки.

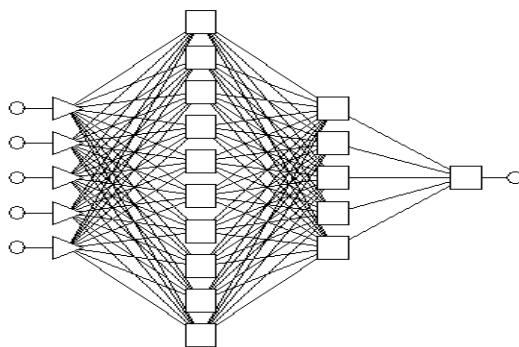


Рис. 2. Архитектуры сетей для прогнозирования коэффициента газочувствительности Co -содержащих пленок ПАН

В качестве функции активации между входным и первым скрытым слоем выбрана линейная функция активации, а между первым скрытым и вторым, вторым и выходными слоями – гиперболическая функция активации.

При обучении нейронных сетей все множество образцов автоматически делится на три части (табл. 1).

Таблица 1

Разбиение набора данных на обучающую, тестовую и контрольную выборки

	Всего	N обучения	N теста	N контроля
Нейронная сеть	143	71	36	36

Обучающее множество составляет 50 % от общего количества. Второе множество (контрольная выборка) предназначено для верификации степени обучения сети и состоит из 25 % общего числа входных данных. Оставшиеся 25 % множества предназначены для проверки способности обучаемой сети к обобщению. Минимум суммы квадратов отклонений между расчетными и экспериментальными значениями выходного сигнала достигается для сетей с двумя скрытыми слоями по 10 и 5 нейронов соответственно (рис. 1).

Для проверки работоспособности сетей необходимо сравнить экспериментальные и теоретические данные выходов сетей, т.е. коэффициента газочувствительности. В табл. 2 приведены данные статистической обработки данных нейронных сетей.

Таблица 2

Статистическая обработка данных НС моделей

Статистический параметр	
Среднеквадратическое отклонение	0,018
Ошибка обучения	0,14
Контрольная ошибка	0,16
Тестовая ошибка	0,20
Коэффициент корреляции	0,89

На рис. 3 представлены теоретические зависимости и экспериментальные результаты измерений S от массовой доли легирующего компонента при прочих равных параметрах технологического процесса.

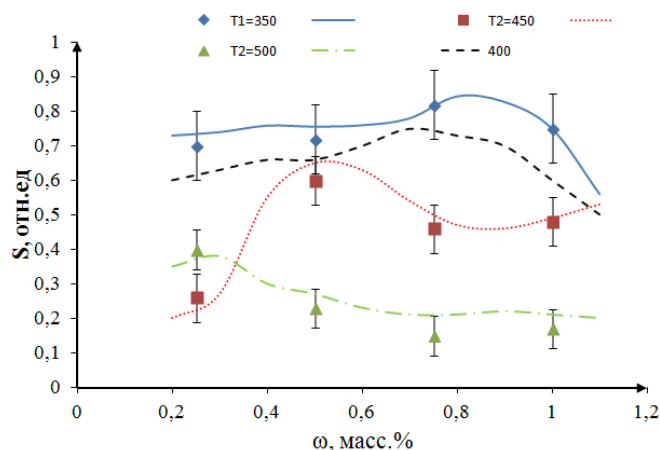


Рис. 3. Зависимость коэффициента газочувствительности сенсоров NO_2 на основе пленок кобальтсодержащего ПАН от массовой доли кобальта в пленкообразующем растворе при $T_1 = 300^\circ C$, $t_1 = 5$ мин, $t_2 = 2$ мин (линии – теоретический расчет, точки – эксперимент)

Результаты и обсуждение. Установлено, что при формировании сенсоров газов на основе пленок кобальтсодержащего ПАН повышение температуры второго этапа ИК-отжига (T_2) приводит к появлению максимальных значений коэффициента газочувствительности к диоксиду азота у образцов, полученных из растворов с меньшим содержанием соединений кобальта в пленкообразующем растворе.

Для тестирования регрессионных моделей составлена выборка, не входящая в обучающий массив данных.

На рис. 4 представлена зависимость экспериментальных и расчетных значений коэффициента газочувствительности кобальтсодержащего полиакрилонитрила.

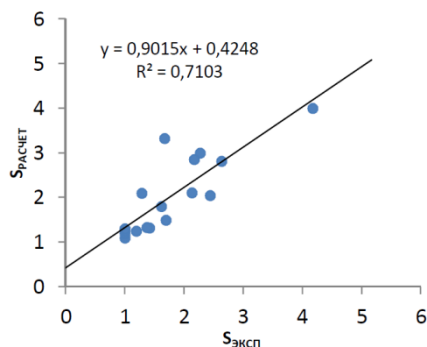


Рис. 4. Зависимость между экспериментальными и расчетными значениями коэффициента газочувствительности Co-содержащих пленок ПАН

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

Результаты тестирования модели свидетельствует о ее удовлетворительном качестве, что позволило оптимизировать с ее помощью химический состав и условия термообработки кобальтсодержащего полиакрилонитрила как сенсора газов.

В результате анализа нейросетевой модели установлены оптимальные параметры для создания сенсора диоксида азота, обладающего положительными характеристиками: (ω (Me) = 0,4 масс.%, данные ИК – отжига: $T_1 = 270$ °C, $t_1 = 6$ мин, $T_2 = 440$ °C, $t_2 = 3$ мин, сушка на воздухе $T = 160$ °C, $t = 30$ мин).

В табл. 3 представлены технические характеристики сенсора диоксида азота, изготовленные по данным нейросетевого моделирования.

Таблица 3

Газочувствительные характеристики сенсорных элементов на основе металлсодержащего ПАН к диоксиду азота

Параметр	Исследуемый сенсор NO ₂	Известный сенсор NO ₂	
		[7, 8]	[9]
Рабочая температура, °C	16–32	16–32	20–40
Время отклика $t_{\text{откл}}$, с	25	100	360
Время восстановления $t_{\text{восст.}}$, мин	3,5	7	26
Коэффициент газочувствительности S , отн. ед.	3	13	5,5
Габаритные размеры, мм ²	8x8	8x8	10x13

В отличие от сенсоров, представленных в работах [7–9], исследуемый элемент обладает меньшими временами отклика и восстановления.

Заключение. Таким образом, представленная математическая модель позволяет прогнозировать технологические параметры для создания неподогреваемых сенсоров газа, обладающих высоким коэффициентом газочувствительности, селективностью и стабильностью отклика.

Использование нейронных сетей дает возможность повысить точность предсказания и дать удовлетворительный прогноз физико-химических свойств органических материалов. Синтезированы нейросетевые модели для прогнозирования значений коэффициента газочувствительности пленок металлосодержащего ПАН.

Проведена структурная и параметрическая идентификация полученных нейронных сетей. Выполнена верификация моделей: использованы линейные регрессионные уравнения связи между измеренными и модельными значениями коэффициента газочувствительности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Торопов А.А.* QSPR моделирование температур стеклования полиариленоксилов // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 741-747.
2. *Коноваленко С.П., Бедная Т.А., Семенистая Т.В., Петров В.В., Мараева Е.В.* Разработка технологии получения неподогреваемых сенсоров газа на основе полиакрилонитрила для гибридных сенсорных систем // Инженерный Вестник Дона [Электронный ресурс]. – 2012. – № 4/2. – URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1356>. – С. 5.
3. *Семенистая Т.В., Петров В.В., Бедная Т.А.* Энергоэффективные сенсоры газов на основе нанокompозитных органических полупроводников. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2013. – 120 с.
4. *Муратов Д.Г., Багдасарова К.А., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Крапухин В.В.* Исследование электрических свойств ИК-пиролизованного полиакрилонитрила // Труды IV Российско-Японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники». – Астрахань, 2006. – С. 331-336.
5. *Козлов В.В., Карпачева Г.П., Петров В.С., Лазовская Е.В.* Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2001. – Т. 43, № 1. – С. 1-7.
6. *Круглов В.В., Борисов В.В.* Искусственные нейронные сети. Теория и практика. – М.: Горячая линия-Телеком, 2001. – 382 с.
7. *Бедная Т.А., Коноваленко С.П., Семенистая Т.В., Петров В.В., Королев А.Н.* Газочувствительные элементы сенсора диоксида азота и хлора на основе кобальтсодержащего полиакрилонитрила // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2012. – № 4 (96). – С. 66-71.
8. *Коноваленко С.П.* Разработка технологии изготовления и исследование характеристик неподогреваемых сенсоров газов на основе кобальт- и медьсодержащего полиакрилонитрила: Дис. ... канд. техн. наук. – Таганрог, 2013.
9. *Лу Пин.* Разработка технологии изготовления и исследование характеристик сенсоров диоксида азота и хлора на основе пленок полиакрилонитрила: Дис. ... канд. техн. наук. – Таганрог, 2012.

REFERENCES

1. *Toropov A.A.* QSPR modelirovaniye temperatur steklovaniya poliarilenoksidov [QSPR modeling of the glass transition temperatures of polyaminoacids], *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of structural chemistry], 2004, Vol. 45, No. 4, pp. 741-747.
2. *Konovalenko S.P., Bednaya T.A., Semenistaya T.V., Petrov V.V., Maraeva E.V.* Razrabotka tekhnologii polucheniya nepodogrevnykh sensorov gaza na osnovе poliakrilonitrila dlya gibridnykh sensorykh sistem [The development of technology for nepokorenykh gas sensors based on polyacrylonitrile for hybrid sensor systems], *Inzhenernyy Vestnik Dona* [Journal of Engineering Don], 2012, No. 4/2, pp. 5. Available at: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1356>.

3. *Semenistaya T.V., Petrov V.V., Bednaya T.A.* Energoeffektivnye sensory gazov na osnove nanokompozitnykh organicheskikh poluprovodnikov [Energy efficient gas sensors based on nano-composite organic semiconductors]. Taganrog: Izd-vo YuFU, 2013, 120 p.
4. *Muratov D.G., Bagdasarova K.A., Karpacheva G.P., Zemtsov L.M., Krapukhin V.V.* Issledovanie elektricheskikh svoystv IK-pirolizovannogo poliakrilonitrila [Study of electrical properties of IR-paralizovannoj polyacrylonitrile], Trudy IV Rossiysko-Yaponskogo seminarina «Perspektivnye tekhnologii i oborudovanie dlya materialovedeniya, mikro- i nanoelektroniki» [Proceedings of the IV Russian-Japanese workshop "advanced technologies and equipment for materials science, micro- and nanoelectronics"]. Astrakhan, 2006, pp. 331-336.
5. *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 the education system of conjugated ties polyacrylonitrile in vacuum conditions during heat treatment], *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [High-molecular Compounds. Series A], 2001, Vol. 43, No. 1, pp. 1-7.
6. *Kruglov V.V., Borisov V.V.* Iskusstvennye neyronnye seti. Teoriya i praktika [Artificial neural network. Theory and practice]. Moscow: Goryachaya liniya-Telekom, 2001, 382 p.
7. *Bednaya T.A., Konovalenko S.P., Semenistaya T.V., Petrov V.V., Korolev A.N.* Gazochuvstvitel'nye elementy sensora dioksida azota i khloro na osnove kobal'tsoderzhashchego poliakrilonitrila [Gas sensitive elements of the sensor nitrogen dioxide and chlorine-based cobalt containing polyacrylonitrile], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Elektronika* [News of higher educational institutions. Electronics], 2012, No. 4 (96), pp. 66-71.
8. *Konovalenko S.P.* Razrabotka tekhnologii izgotovleniya i issledovanie kharakteristik nepodogrevnykh sensorov gazov na osnove kobal't- i med'soderzhashchego poliakrilonitrila: Dis. ... kand. tekhn. nauk [Development of manufacturing technology and research characteristics nepokorenykh gas sensors based on cobalt- and copper-containing polyacrylonitrile. Cand. eng. sc. diss.]. Taganrog, 2013.
9. *Lu Pin.* Razrabotka tekhnologii izgotovleniya i issledovanie kharakteristik sensorov dioksida azota i khloro na osnove plenok poliakrilonitrila: Dis. ... kand. tekhn. nauk [The development of technology and the study of the characteristics of the sensors of nitrogen dioxide and chlorine-based films of polyacrylonitrile. Cand. eng. sc. diss.]. Taganrog, 2012.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.В. Ковалев.

Бедная Татьяна Алексеевна – Южный федеральный университет; e-mail: bednatat@mail.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 89289561532; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; ассистент.

Семенистая Татьяна Валерьевна – e-mail: semenistaya@sfedu.ru; тел.: 89185804422; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; к.х.н.; доцент.

Bednaya Tatiana Alekseevna – Southern Federal University; e-mail: bednatat@mail.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +7289561532; the department of technospheresafety, ecology and chemistry; assistant.

Semenistaya Tatiana Valerievna – e-mail: semenistaya@sfedu.ru; phone: +79185804422; the department of technospheresafety, ecology and chemistry; cand. of chem. sc.; associate professor.