

Раздел II. Нанотехнологии, микроэлектроника и микроэлектронная техника

УДК 54.057: 54.06: 546.831:547:681

Т.А. Моисеева, Т.Н. Мясоедова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА

Освещена актуальность использования новых материалов при создании суперконденсаторов. Показано, что наиболее перспективным материалом является полианилин (ПАНИ) и композиты на его основе. Установлено, что наилучшим методом получения композитного материала на основе ПАНИ является химический синтез. Данный метод позволяет получать большие количества электропроводящих порошков, а также наносить электропроводящие покрытия на различные материалы и готовить электропроводящие композиционные системы. В качестве компонента в композитный материал на основе ПАНИ был выбран кремний. Соединения на его основе имеют высокую удельную площадь поверхности, большие поры, перестраиваемую пористость и высокую химическую стойкость. Методом химического окисления анилина без добавления кислоты были получены композитные материалы на основе ПАНИ с различным содержанием Si. На основе поливинилового спирта были сформированы гибкие электроды с различным содержанием композитных материалов: ПАНИ(Si)-5/ПВС, ПАНИ(Si)-10/ПВС, ПАНИ(Si)-30/ПВС и ПАНИ(Si)-50/ПВС. Для исследования электрохимических характеристик были сняты циклические вольтамперограммы в диапазоне от -1 до 1 В при скоростях сканирования 25–100 мВ/с в 0,5М растворе КОН. Установлено, что в образцах происходят окислительно-восстановительные реакции, связанные с переходами между полупроводниковой формой полианилина (лейкоэмеральдин)/поляронной эмеральдин формой и фарадеевой трансформацией эмеральдин-пернигранилин. По полученным циклическим вольтамперограммам был проведен расчет удельной емкости. Было установлено, что чем меньше скорость сканирования, тем выше удельная емкость. Наибольшей удельной емкостью (98 мФ/2) обладают образцы ПАНИ(Si)-5/ПВС при скорости сканирования 25 мВ/с.

Полианилин; композитный материал; кремний; электрод; суперконденсатор; химический синтез; удельная емкость; лейкоэмеральди; эмеральдин; пернигранилин.

T.A. Moiseeva, T.N. Myasoedova

STUDY OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYANILINE

A relevance of the using of new materials to creation supercapacitors is shown. It is shown, that the most promising material is polyaniline (PANI) and its composites. It is found, that the best method for obtaining of composite material based on chemical synthesis of PANI is chemical synthesis. This method allows to produce large quantities of conductive powder and to obtain conductive coating on different materials and to prepare conductive composite system. Silicon was selected as component in a composite material based on PANI due to its high specific surface area, large pore tunable porosity and high chemical resistance. Composite material based on PANI with different contents of Si were obtained by chemical oxidation of aniline without acid. Samples of electrodes PANI (Si) -5 / PVS, PANI (Si) -10 / PVS, PANI (Si) -30 / PVS, PANI (Si) -50 / PVS were formed on the basis of the composite material. Cyclic voltammograms were obtained in the range from -1 to 1 V at a scan rate of 25–100 mV / s in 0.5 M KOH solution for study the electrochemical

characteristics. It was found, that the redox reactions, associated with transitions between solid form (leucoemeraldine) / polaronic emeraldine form and Faraday's transformation emeraldine-pernigraniline, occur in samples. Specific capacity was calculated for obtained cyclic voltammogram. It was found, that than lower the scanning speed, that higher the specific capacity. Samples PANI (Si) -5 / PVS at scan rate of 25 mV / s have maximum specific capacity (98 mF / g).

Polyaniline; composite material; silicon; electrode; supercapacitor; chemical synthesis; specific capacity; leucoemeraldine; emeraldine; pernigraniline.

Введение. В настоящее время большой интерес проявляется к альтернативным (возобновляемым) источникам энергии, способным накапливать большое количество энергии. Наиболее эффективными источниками энергии являются батареи, аккумуляторы и новые устройства накопления энергии – суперконденсаторы.

В суперконденсаторах используются наноструктурированные материалы, которые обладают большой эффективной площадью поверхности электродов. Типичный суперконденсатор заряжается в течение нескольких секунд (для перезаряжаемых аккумуляторов характерное время перезарядки составляет минуты или часы). Отсутствие химических реакций в суперконденсаторах делает их более стабильными по сравнению с перезаряжаемыми аккумуляторами, а время их жизни практически бесконечно [1].

Материалы, обладающие большим отношением площади поверхности к объему, а также особой морфологией поверхности, способны заметно увеличить и плотность мощности, и плотность энергии, и скорость зарядки/перезарядки. Так большим интересом пользуются органические вещества, применимые в качестве электродного материала суперконденсаторов, к таким относится ПАНИ [2–4].

ПАНИ представитель класса органических высокомолекулярных полупроводников – электропроводящих полимеров. Макромолекулы ПАНИ формируют систему полисопряжения в результате строгого чередования бензольных колец и атомов азота, находящихся в основной полимерной цепи. Носители заряда – положительные поляроны – вводятся в полимер путем его химического или электрохимического окисления. В зависимости от состояния окисления и степени протонирования кислотами ПАНИ может существовать в различных формах [5].

ПАНИ может быть получен относительно простыми методами электрохимического и химического синтеза. При этом химический синтез, в отличие от электрохимического, обладает большей универсальностью, позволяя получать большие количества электропроводящих порошков, а также наносить электропроводящие покрытия на различные материалы и готовить электропроводящие композиционные системы. Основные ограничения электрохимического метода связаны с тем, что количество и размер получаемого проводящего полимера лимитируется размерами электрода. Кроме того, электрохимическим способом можно наносить покрытия только на субстраты, уже обладающие электропроводностью, в то время как химический метод позволяет придавать электропроводность материалам, изначально ею не обладающим [6]. В связи с этим для получения композитных материалов был выбран химический синтез.

Особое внимание следует уделить композитным материалам на основе ПАНИ. Включив компоненты в ПАНИ, такие как металлы [7–8], оксиды металлов [9–12] или органические молекулы [13–15] в полимер часто используется, чтобы улучшить селективность и чувствительность химических взаимодействий. В качестве неорганического материала, диоксид кремния имеет широкое применение из-за его высокой удельной площади поверхности, больших пор, перестраиваемой пористости и высокой химической стойкости. Таким образом, электрод, сформированный на основе кремния и ПАНИ обладает хорошей электрохимической активностью и относительно большой удельной площадью поверхности, что повышает производительность суперконденсаторов [16].

Другой важной задачей, требующей решения, является снижение массогабаритных размеров при сохранении высокой удельной емкости существующих химических источников тока, в том числе и суперконденсаторов. Создание гибких проводящих электродов позволяет сделать шаг в сторону решения данной задачи.

В данной работе разработаны гибкие электроды на основе композиционных материалов состава ПАНИ/Si с различным содержанием кремния и рассмотрены их циклические вольтамперограммы, электродов, позволяющие оценить емкостные свойства.

Методика исследования. При получении композитного материала на основе ПАНИ был использован метод химического окисления анилина без добавления какой-либо кислоты. Данный метод является альтернативным методом, позволяющим получать композитный материал на основе ПАНИ без использования специальных высококислотных реактивов, обладающих коррозионной стойкостью и аммиака для нейтрализации полимера, что уменьшает трудоемкость данного способа и делает его более безопасным для окружающей среды [17].

Для получения композитного материала на основе ПАНИ с содержанием частиц Si (ПАНИ(Si)) персульфат калия растворяли в дистиллированной воде и перемешивали в течение 15 минут. Анилин добавляли по каплям при постоянном перемешивании. В полученную реакционную смесь вносили тетраэтоксисилан (ТЭОС) в объеме 5, 10, 30 и 50 см³. Далее проводили термостатирование при температуре 60 °С в течение 4 часов. ПАНИ(Si) осаждали, погружая реакционную смесь в дистиллированную воду. После осадок фильтровали через фильтр «Желтая лента» и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Технологическая схема получения представлена на рис. 1.

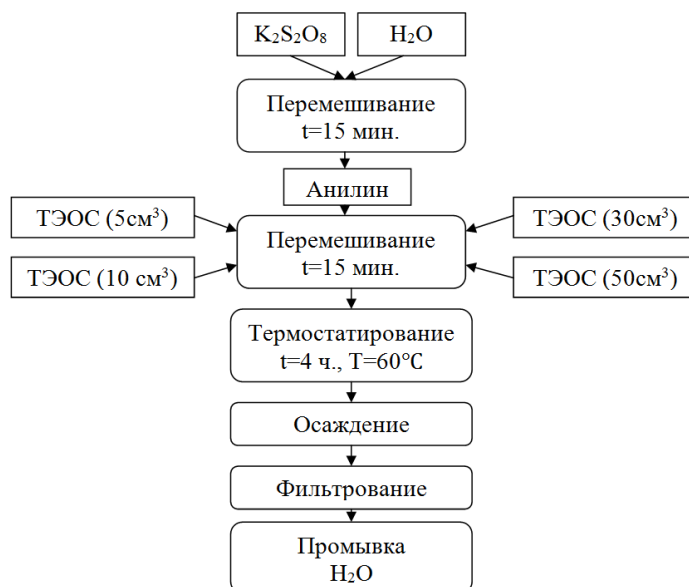


Рис. 1. Технологическая схема получения композитов ПАНИ(Si)-5, ПАНИ(Si)-10, ПАНИ(Si)-30 и ПАНИ(Si)-50

Электроды на основе композитных материалов получали по следующей технологии. При нагревании и одновременном перемешивании ПВС растворяли в дистиллированной воде в соотношении 1:9 по массе и охлаждали до комнатной температуры 20±5 °С. После охлаждения в раствор добавляли пасту в соотноше-

нии 1:20 по массе и перемешивали до образования однородной массы. Наносили смесь ПАНИ(Si)/ПВС на очищенную стеклянную поверхность методом полива, а затем оставляли при $20\pm 5^\circ\text{C}$ до полного высыхания. После высушивания формировали образцы размером $1\times 1,5$ см и использовались в качестве гибких электродов.

В результате были получены образцы на основе композитных материалов состава ПАНИ(Si)-5/ПВС, ПАНИ(Si)-10/ПВС, ПАНИ(Si)-30/ПВС и ПАНИ(Si)-50/ПВС (цифра указывает на количество ТЭОСа при приготовлении композита).

Для исследования электрохимических характеристик полученных материалов использовали метод циклической вольтамперометрии на Потенциостате Р-301, по трехэлектродной схеме, где графит использовался в качестве анода, исследуемый электрод – катодом, а Ag/AgCl в качестве электрода сравнения в растворе 0,5 М КОН.

Были получены циклические вольтамперограммы образцов: ПАНИ(Si)-5/ПВС (рис. 2), ПАНИ(Si)-10/ПВС (рис. 3), ПАНИ(Si)-30/ПВС (рис. 4) и ПАНИ(Si)-50/ПВС (рис. 5) в диапазоне от -1 до 1 В при скоростях сканирования 25–100 мВ/с в 0,5 М растворе КОН. Измерения производились при температуре $20\pm 5^\circ\text{C}$.

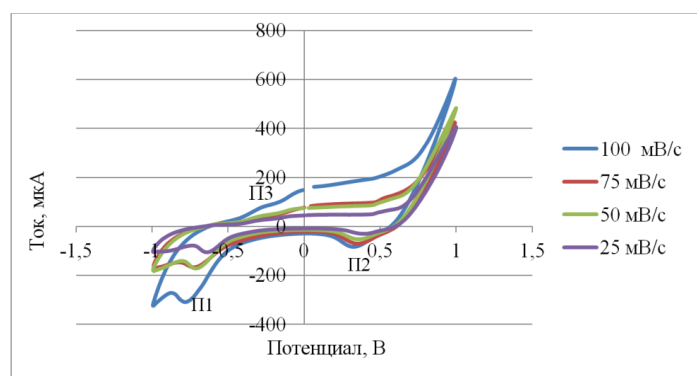


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы ПАНИ(Si)-5/ПВС в растворе 0,5М КОН при различных скоростях сканирования

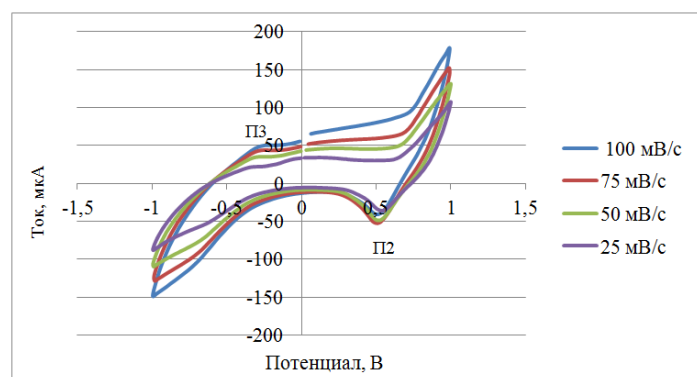


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы ПАНИ(Si)-10/ПВС в растворе 0,5М КОН при различных скоростях сканирования

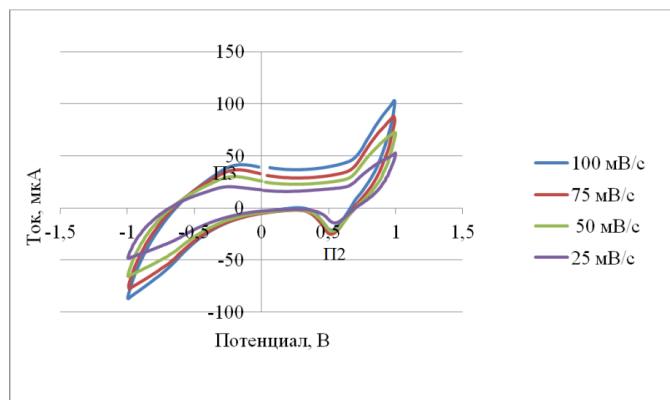


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы ПАНИ(Si)-30/ПВС в растворе 0,5М КОН при различных скоростях сканирования

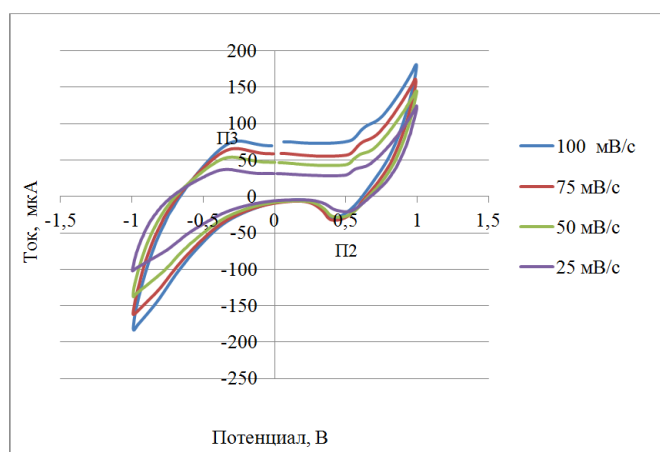


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы образца ПАНИ(Si)-50/ПВС в растворе 0,5М КОН при различных скоростях сканирования

Результаты и обсуждения. При анализе циклических вольтамперограмм было установлено, что для всех образцов пиковый ток поднимается с увеличением скорости сканирования, это говорит о том, что в структуре полученных образцов хорошо протекают окислительно-восстановительные реакции. Для образцов ПАНИ(Si)-5/ПВС на циклической вольтамперограмме наблюдаются окислительно-восстановительные пики, П1 и П3, связанные с окислительно-восстановительными переходами между полупроводниковой формой (лейкоэмеральдин) и поляронной формой эмеральдин, а пик П2 связан с фарадеевой трансформацией эмеральдин-пернигранилин (рис. 2) [18]. При этом на циклических вольтамперограммах образцов ПАНИ(Si)-10/ПВС (рис. 3), ПАНИ(Si)-30/ПВС (рис. 4) и ПАНИ(Si)-50/ПВС (рис. 5) наблюдается отсутствие П1 и смещение П3 в область 0,5 В, что может быть связано с превращением низкомолекулярных олигомеров, процессам деградации полимера или присутствию ортозамещенных фрагментов в полимерной матрице и поперечной сшивке молекул [19]. Кроме того площадь циклических вольтамперограмм постепенно увеличивается с увеличением скорости сканирования для всех образцов, подразумевая, идеальное емкостное поведение.

Удельная емкость полученных образцов рассчитывали по формуле:

$$C = \int IdV / 2M\Delta V\nu, \quad (1)$$

где C – удельная емкость, Ф/г; $\int IdV$ – интегрированная площадь циклической вольтамперограммы; M – масса активного материала, г; ΔV – окно потенциала, В и ν скорость сканирования, мВ/с [20, 21].

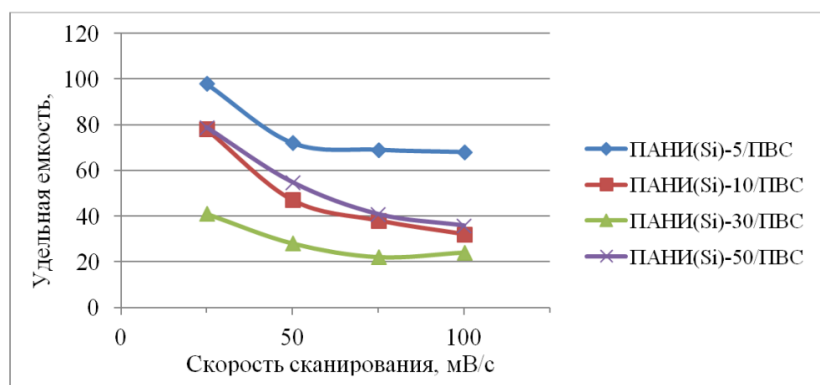


Рис. 6. Зависимость удельной емкости от скорости сканирования

По рассчитанным значениям удельной емкости в зависимости от скорости сканирования (рис. 6.) очевидно, что чем меньше скорость сканирования, тем выше удельная емкость. Максимальная удельная емкость достигает 98, 78, 41 и 79 мФ/г для образцов ПАНИ(Si)-5/ПВС, ПАНИ(Si)-10/ПВС, ПАНИ(Si)-30/ПВС и ПАНИ(Si)-50/ПВС, соответственно, при скорости сканирования 25 мВ/с.

Заключение. Таким образом, в данной работе была описана технология получения композитных материалов и сформированы гибкие электроды состава ПАНИ(Si)-5/ПВС, ПАНИ(Si)-10/ПВС, ПАНИ(Si)-30/ПВС и ПАНИ(Si)-50/ПВС.

Были проведены исследования электрохимических характеристик полученных образцов. При анализе циклических вольтамперограмм было установлено, что в образцах происходят окислительно-восстановительные реакции, связанные с переходами между полупроводниковой формой (лейкоэмеральдин)/поляронной эмеральдин формой и фарадеевой трансформацией эмеральдин-пернигранилин.

По полученным циклическим вольтамперограммам был проведен расчет удельной емкости. Было установлено, что чем меньше скорость сканирования, тем выше удельная емкость, наибольшей удельной емкостью (98 мФ/г) обладает образец ПАНИ(Si)-5/ПВС при скорости сканирования 25 мВ/с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сычёв В.В. Нанотехнологии для энергосбережения: прогноз наиболее значимых областей исследования // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LI, № 6.
2. Vinay Gupta, Norio Miuraa. Electrochemically Deposited Polyaniline Nanowire's Network A High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitor // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2005. – No. 8 (12). – P. A630-A632.
3. Kwang Sun Ryu, Kwang Man Kim, Nam-Gyu Park, Yong Joon Park, Soon Ho Chang. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes // Journal of Power Sources. – 2002. – Vol. 103, No. 2. – P. 305-309.
4. Sunghun Cho, Kyoung-Hwan Shin, Jyongsik Jang. Enhanced Electrochemical Performance of Highly Porous Supercapacitor Electrodes Based on Solution Processed Polyaniline Thin Films // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – No. 5 (18). – P. 9186-9193.

5. Шишов М.А. Самоорганизующиеся слои полианилина и их применение в электронике // Молодой ученый. – 2012. – № 11. – С. 4-13.
6. Смирнов М.А. Электроактивные композиты на основе полипиррола, полианилина и пористых пленок полиэтилена: дисс. ... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2007. – 149 с.
7. Kazemi S.H., Kiani M.A., Mohamadi R., Eskandarian L. Metal-polyaniline nanofibre composite for supercapacitor applications // Bulletin of Materials Science. – 2014. – Vol. 37, No. 5. – P. 1001-1006.
8. Phadnis V.G., Jagdeo K.R. Synthesis of Cd doped Polyaniline for supercapacitor // International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES). – 2014. – Vol. 3, No. 7. – P. 09-13.
9. Tingting Liu, Guangjie Shao, Mingtong Ji, Guiling Wang. Polyaniline/MnO₂ Composite With High Performance as Supercapacitor Electrode via Pulse Electrodeposition // Polymer Composites. – 2014. – Vol. 36, No. 1. – P.113-120.
10. Deshmukh P.R., Bulakhe R.N., Pusawale S.N., Sartale S. D., Lokhande C.D. Polyaniline–RuO₂ composite for high performance supercapacitors: chemical synthesis and properties // RSC Adv. – 2015. – No. 5. – P. 28687-28695.
11. Benxue Zou, Shengchen Gong, Yan Wang, Xiaoxia Liu. Tungsten Oxide and Polyaniline Composite Fabricated by Surfactant-Templated Electrodeposition and Its Use in Supercapacitors // Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials. – 2014. – Vol. 2014. – P. 9.
12. Ming-Hua Bai, Tian-Yu Liu, Feng Luan, Yat Li, Xiao-Xia Liu. Electrodeposition of vanadium oxide–polyaniline composite nanowire electrodes for high energy density supercapacitors // J. Mater. Chem. A. – 2014. – No. 2. – P. 10882-10888.
13. Xiaomiao Feng, Ningna Chen, Jinhua Zhou, Yi Li, Zhendong Huang, Lei Zhang, Yanwen Ma, Lianhui Wang, Xiaohong Yan. Facile synthesis of shape-controlled graphene–polyaniline composites for high performance supercapacitor electrode materials // New J. Chem. – 2015. – No. 39. – P. 2261-2268.
14. Li J., Xie H., Li Y., Wang J. Fabrication of graphene/polyaniline composite for high-performance supercapacitor electrode // J. Nanosci Nanotechnol. – 2013. – Vol. 13, No. 2. – P. 1132-1135.
15. Seul-Yi Lee, Ji-I Kim, Soo-Jin Park. Activated carbon nanotubes/polyaniline composites as supercapacitor electrodes // Energy. – 2014. – Vol. 78. – P. 298-303.
16. Lei Zu, Xiuguo Cui, Yanhua Jiang, Zhongkai Hu, Huiqin Lian, Yang Liu, Yushun Jin, Yan Li, Xiaodong Wang. Preparation and Electrochemical Characterization of Mesoporous Polyaniline-Silica Nanocomposites as an Electrode Material for Pseudocapacitors // Materials. – 2015. – No. 8. – P. 1369-1383.
17. Моисеева Т.А., Мясоедова Т.Н., Шишляникова Е.Н. Синтез и исследование свойств цирконий содержащего полианилина // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2014. – № 9 (158). – С. 111-117.
18. Fei Xiao, Shengxiong Yang, Zheyang Zhang, Hongfang Liu, Junwu Xiao, Lian Wanl, Jun Luo, Shuai Wang, Yunqi Liu. Scalable Synthesis of Freestanding Sandwich-structured Graphene/Polyaniline/Graphene Nanocomposite Paper for Flexible All-Solid-State Supercapacitor // SCIENTIFIC REPORTS. – 2015. – No. 5. – P. 1-8.
19. Васильев С.Ю. Туннельная микроскопия/спектроскопия гетерогенных электродных и электроосажденных материалов: дисс. ... д-ра хим. наук. – М., 2010. – 421 с.
20. Zhongkai Hu, Lei Zu, Yanhua Jiang, Huiqin Lian, Yang Liu, Zhenzi Li, Fei Chen, Xiaodong Wang, Xiuguo Cui. High Specific Capacitance of Polyaniline/Mesoporous Manganese Dioxide Composite Using KI-H₂SO₄ Electrolyte // Polymers. – 2015. – Vol. 7 (10). – P. 1939-1953.
21. Yang Lu, Xianming Liu, Weixiao Wang, Jinbing Cheng, Hailong Yan, Chengchun Tang, Jang-Kyo Kim, Yongsong Luo. Hierarchical, porous CuS microspheres integrated with carbon nanotubes for high-performance supercapacitors // Sci Rep. – 2015. – No. 5. – P. 1-11.

REFERENCES

1. Sychev V.V. Nanotekhnologii dlya energosberezheniya: prognoz naibolee znachimykh oblastey issledovaniya [Nanotechnology for energy: a forecast of the most significant areas of study], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2008, Vol. LII, No. 6.
2. Vinay Gupta, Norio Miuraa. Electrochemically Deposited Polyaniline Nanowire's Network A High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitor, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, No. 8 (12), pp. A630-A632.

3. Kwang Sun Ryu, Kwang Man Kim, Nam-Gyu Park, Yong Joon Park, Soon Ho Chang. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *Journal of Power Sources*, 2002, Vol. 103, No. 2, pp. 305-309.
4. Sunghun Cho, Kyoung-Hwan Shin, Jyongsik Jang. Enhanced Electrochemical Performance of Highly Porous Supercapacitor Electrodes Based on Solution Processed Polyaniline Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, No. 5 (18), pp. 9186-9193.
5. Shishov M.A. Samoorganizuyushchiesya sloi polianilina i ikh primeneniye v elektronike [Layers of self-organized polyaniline and their use in electronics], *Molodoy uchenyy* [Young Scientist], 2012, No. 11, pp. 4-13.
6. Smirnov M.A. Elektroaktivnye kompozity na osnove polipirrola, polianilina i poristyykh plenok polietilena: diss. ... kand. khim. nauk [The electroactive composites based on polypyrrole, polyaniline and porous films of polyethylene. Cand. of chem. sc. diss.]. Sankt-Peterburg, 2007, 149 p.
7. Kazemi S.H., Kiani M.A., Mohamadi R., Eskandarian L. Metal-polyaniline nanofibre composite for supercapacitor applications, *Bulletin of Materials Science*, 2014, Vol. 37, No. 5, pp. 1001-1006.
8. Phadnis V.G., Jagdeo K.R. Synthesis of Cd doped Polyaniline for supercapacitor, *International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES)*, 2014, Vol. 3, No. 7, pp. 09-13.
9. Tingting Liu, Guangjie Shao, Mingtong Ji, Guiling Wang. Polyaniline/MnO₂ Composite With High Performance as Supercapacitor Electrode via Pulse Electrodeposition, *Polymer Composites*, 2014, Vol. 36, No. 1, pp. 113-120.
10. Deshmukh P.R., Bulakhe R.N., Pusawale S.N., Sartale S. D., Lokhande C.D. Polyaniline–RuO₂ composite for high performance supercapacitors: chemical synthesis and properties, *RSC Adv.*, 2015, No. 5, pp. 28687-28695.
11. Benxue Zou, Shengchen Gong, Yan Wang, Xiaoxia Liu. Tungsten Oxide and Polyaniline Composite Fabricated by Surfactant-Templated Electrodeposition and Its Use in Supercapacitors, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 2014, Vol. 2014, pp. 9.
12. Ming-Hua Bai, Tian-Yu Liu, Feng Luan, Yat Li, Xiao-Xia Liu. Electrodeposition of vanadium oxide–polyaniline composite nanowire electrodes for high energy density supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2014, No. 2, pp. 10882-10888.
13. Xiaomiao Feng, Ningna Chen, Jinhua Zhou, Yi Li, Zhendong Huang, Lei Zhang, Yanwen Ma, Lianhui Wang, Xiaohong Yan. Facile synthesis of shape-controlled graphene–polyaniline composites for high performance supercapacitor electrode materials, *New J. Chem.*, 2015, No. 39, pp. 2261-2268.
14. Li J., Xie H., Li Y., Wang J. Fabrication of graphene/polyaniline composite for high-performance supercapacitor electrode, *J. Nanosci Nanotechnol*, 2013, Vol. 13, No. 2, pp. 1132-1135.
15. Seul-Yi Lee, Ji-I Kim, Soo-Jin Park. Activated carbon nanotubes/polyaniline composites as supercapacitor electrodes, *Energy*, 2014, Vol. 78, pp. 298-303.
16. Lei Zu, Xiuguo Cui, Yanhua Jiang, Zhongkai Hu, Huiqin Lian, Yang Liu, Yushun Jin, Yan Li, Xiaodong Wang. Preparation and Electrochemical Characterization of Mesoporous Polyaniline-Silica Nanocomposites as an Electrode Material for Pseudocapacitors, *Materials*, 2015, No. 8, pp. 1369-1383.
17. Moiseeva T.A., Myasoedova T.N., Shishlyanikova E.N. Sintez i issledovanie svoystv tsirkoniy soderzhashchego polianilina [Synthesis and study of zirconium-bearing polyaniline], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2014, No. 9 (158), pp. 111-117.
18. Fei Xiao, Shengxiong Yang, Zheyang Zhang, Hongfang Liu, Junwu Xiao, Lian Wan1, Jun Luo, Shuai Wang, Yunqi Liu. Scalable Synthesis of Freestanding Sandwich-structured Graphene/Polyaniline/Graphene Nanocomposite Paper for Flexible All-Solid-State Supercapacitor, *Scientific Reports*, 2015, No. 5, pp. 1-8.
19. Vasil'ev S.Yu. Tunnel'naya mikroskopiya/spektroskopiya geterogennykh elektrodnykh i elektroosazhdennykh materialov: diss. ... d-ra khim. nauk [Tunneling microscopy/spectroscopy of heterogeneous electrode and electrode deposited materials. Dr. of chem. sc. diss.]. Moscow, 2010, 421 p.

20. Zhongkai Hu, Lei Zu, Yanhua Jiang, Huiqin Lian, Yang Liu, Zhenzi Li, Fei Chen, Xiaodong Wang, Xiuguo Cui. High Specific Capacitance of Polyaniline/Mesoporous Manganese Dioxide Composite Using KI-H₂SO₄ Electrolyte, *Polymers*, 2015, Vol. 7 (10), pp. 1939-1953.
21. Yang Lu, Xianming Liu, Weixiao Wang, Jinbing Cheng, Hailong Yan, Chengchun Tang, Jang-Kyo Kim, Yongsong Luo. Hierarchical, porous CuS microspheres integrated with carbon nanotubes for high-performance supercapacitors, *Sci Rep.*, 2015, No. 5, pp. 1-11.

Статью рекомендовала к опубликованию к.х.н. М.А. Савенкова.

Моисеева Татьяна Анатольевна – Южный федеральный университет; e-mail: moiseeva.t.a.2012@inbox.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; тел.: 88634371635; кафедра техноферной безопасности, экологии и химии; аспирант.

Мысоедова Татьяна Николаевна – e-mail: tnmyasoedova@sfedu.ru; кафедра техноферной безопасности, экологии и химии; к.т.н.; доцент.

Moiseeva Tatyana Anatolyevna – Southern Federal University; e-mail: moiseeva.t.a.2012@inbox.ru; 2, Chehova street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department technospheric safety, ecology and chemistry; postgraduate student.

Myasoedova Tatyana Nikolaevna – e-mail: tnmyasoedova@sfedu.ru; the department echnospheric safety, ecology and chemistry; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 538.971

В.В. Петров, М.З. Надда, К.К. Арутюнов, В.А. Мангашов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА SiO₂SnO_x-УНТ

Сформированы пленки нанокompозитного материала состава на основе оксидов кремния (SiO₂), оксидов олова (SnO_x) и углеродных нанотрубок (УНТ). Пленки были получены золь-гель методом из спиртовых растворов на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), хлорида олова и УНТ с различным соотношением ТЭОС/УНТ и Sn/УНТ по массе. Углеродные нанотрубки при этом были модифицированы карбоксильными группами – COOH. Пленки формировались на окисленных пластинах кремния и на основе сформированных пленок были изготовлены тестовые структуры для исследования электрофизических и газочувствительных свойств. С помощью электрофизических исследований установлено, что полученные пленки состава SiO₂SnO_x-УНТ, обладают полупроводниковыми свойствами. Рассчитанная из температурных зависимостей проводимостей ширина запрещенной зоны зависела от соотношения Sn/УНТ в растворе. При определенном соотношении Sn/УНТ в растворе равном 163,8 из него формируются пленки газочувствительного материала состава SiO₂SnO_x-УНТ, обладающие наименьшими значениями ширины запрещенной зоны E_g=(0,6–0,63) эВ. Исследование газочувствительных свойств показало, что пленки чувствительны к диоксиду азота с концентрацией 10–250 ppт при температурах близких к комнатной. Максимальным значением газочувствительности при температуре 50 °C обладают образцы пленок состава SiO₂SnO_x-УНТ, сформированные из растворов ТЭОС с большими концентрациями УНТ и хлорида олова (IV) с массовым отношением Sn/УНТ, равным 163,8, имеющие наименьшее значение ширины запрещенной зоны. Увеличение количественного содержания соединений олова в исходном растворе ТЭОС до некоторого значения, из которого в дальнейшем формируются пленки газочувствительного материала, приводит к уменьшению у нее ширины запрещенной зоны, времени отклика и времени восстановления.

Газочувствительный материал; нанокompозитный материал; золь-гель метод; углеродные нанотрубки; оксид олова; газочувствительные свойства.