Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

J Chem Good Trad Med, Volume 4, Issue 4, 2025 Chemistry of Goods

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ И МЕТАЛЛООКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Отабек Артикович Кучкаров

Самаркандский государственный педагогический институт, Исполняющий обязанности доцента кафедры химии, доктор химических наук

https://orcid.org/0000-0002-6692-9352

E-mail: o-kuchkarov2018@mail.ru

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss4.2025.548

Ключевые слова:

Полианилин, оксид вольфрама, оксид олова, триэтиламин, полупроводник, газочувствительный материал, сенсор

Аннотация

Методом химического синтеза с использованием процесса окисления-восстановления анилина в присутствии персульфата аммония (ПСА) в качестве окислителя и HCl были получены гибкие пленки гибридных нанокомпозитов полианилин-металлооксид. Подтверждено, что нанокомпозит PANI/WO_3 образован из оксида WO_3 моноклинной сингонии. При сравнении рентгеновского спектра нанокомпозита PANI/SnO_2 со стандартной рентгеновской дифрактограммой оксида SnO_2 наблюдалось относительное уширение пиков. Установлено, что большая часть характерных пиков оксида SnO2 обладает аморфной природой благодаря матрице PANI. Определено, что композитный материал PANI/(WO_3+SnO_2) является газочувствительным материалом для сенсора на триэтиламин.

Как цитировать

Кучкаров, О. А. (2025). СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ И МЕТАЛЛООКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ. Журнал химии товаров и народной медицины, 4(4), 66-86. https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss4.2025.548

Введение. Проводящие полимеры являются одними из наиболее перспективных материалов, которые могут использоваться в производстве полупроводниковых сенсоров. Производство пленок из них является недорогим, а сами пленки могут изготавливаться легко, что удобно для приготовления сенсоров. В основном полимеры используются в виде тонких пленок, основная задача которых заключается в повышении чувствительности сенсорного устройства [1]. В целом, полимеры могут использоваться в сенсорах всех типов, способных работать при комнатной температуре. Изменяя тип и количество легирующей добавки, можно получать полимеры с широким спектром электрических свойств от изоляторов до полупроводников [2].

Такие электропроводящие полимеры, как полипиррол (PPy), полианилин (PANI), политиофен (PTh) и их производные, используются в качестве чувствительных слоев в газовых сенсорах с начала 1980-х годов [3]. Использование проводящих полимеров для газоанализаторов уже давно является важной темой исследований. Простота синтеза этих полимеров и их чувствительность при комнатной температуре повышают преимущества сенсора [4].

Принцип работы газовых сенсоров на основе полупроводящих полимеров в основном основан на измерении электропроводности. Электропроводность пленок полианилина в

газовой среде зависит от концентрации газообразного аммиака. Они являются хорошими материалами для разработки химических или электрохимических сенсоров [5].

Металлооксидные газовые сенсоры обладают такими преимуществами, как сравнительно низкая стоимость, прочность, легкость, долговечность и быстрота сигнала. Обнаружение газов с помощью металлооксидных сенсоров имеет большое значение в настоящее время. Однако необходимость работы при высоких температурах (300–500 °C) часто ограничивает использование сенсоров этого типа [6]. Таким образом, комбинация наноразмерных металлооксидов и проводящих полимеров является эффективным подходом к решению вышеуказанных проблем. Благодаря нанометровым размерам наполнителя, нанокомпозиты демонстрируют значительно улучшенные свойства по сравнению с чистыми полимерами или их традиционными композитами. К ним относятся увеличенные модуль упругости и прочность, улучшенные барьерные свойства, повышенная растворимость и термическая стабильность [7].

Можно заключить, что синтез проводящих полимеров и металлооксидных нанокомпозитных материалов для газовых сенсоров является малоизученной областью. Поэтому изучение закономерностей создания сенсоров на основе вольфрама, титана, полианилина и металлооксидов, а также анализ их рентгеновских дифрактограмм имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Приготовление наночастиц оксида вольфрама золь-гель методом.

К 35 мл 0,15 М раствора вольфрамата натрия (Na_2WO_4) при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки по каплям добавляли 25 мл 3 М раствора азотной кислоты (HNO_3). Образовавшийся желтый осадок выдерживали в течение 30 суток при 25 °C.

Для получения наночастиц WO_3 использовавшийся гель сушили при 100 °C в течение 24 часов, а затем подвергали термической обработке при 400–500 °C (рис. 1).

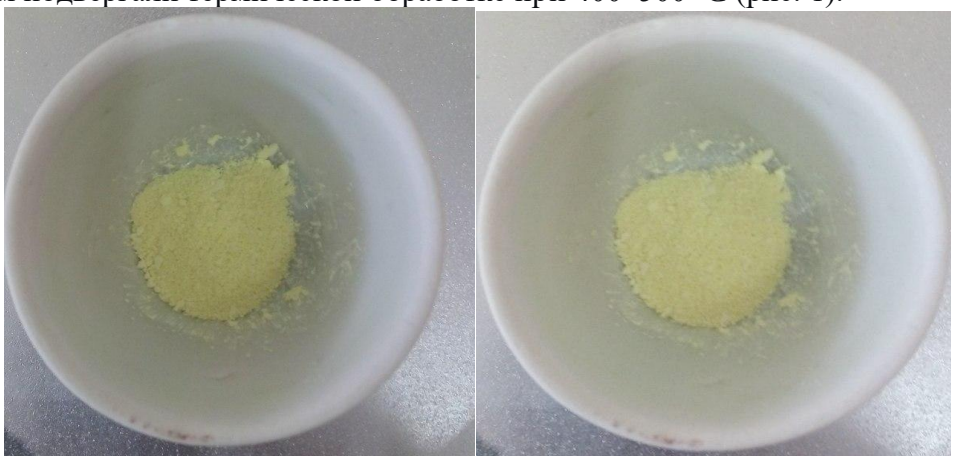


Рис. 1. Наночастицы WO_3, полученные после термической обработки геля при 400–500 °C.

Синтез пленки нанокомпозита PANI-WO_3. Наночастицы полианилина были синтезированы из мономеров анилина методом химической полимеризации окислением. К 25 мл 1 М раствора HCl добавили 0.46 мл анилина (перегнанного перед использованием) и оксид вольфрама(VI) (WO_3) в различных массовых соотношениях (масс. % = 10, 20, 30, 40 и 50). Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут и обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут. Параллельно, 0.005 моль персульфата аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$) растворяли в определенном количестве раствора HCl при интенсивном перемешивании в течение 30 минут для получения раствора $(NH_4)_2S_2O_8$/HCl. Затем этот раствор $(NH_4)_2S_2O_8$/HCl добавили

к полученной ранее смеси и выдерживали при комнатной температуре в течение 48 часов, после чего провели фильтрование.

Изготовление сенсорных пленок полианилин-WO_3-SnO_2 (PANI/WO_3-SnO_2). Синтезированные наночастицы WO_3 смешивали с наночастицами SnO_2 для получения гомогенной смеси с различными мольными соотношениями WO_3:SnO_2 (5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75 и 30:70). Наконец, PANI ввели в композитный раствор WO_3:SnO_2 в соотношении 2 моль PANI на 1 моль (0.5 WO_3 : 0.5 SnO_2). Затем полученные композитные растворы наносили центрифугированием на стеклянные подложки (Corning), сохраняя толщину тонкой пленки 300 нм для всех растворов. Приготовленные пленки подвергали пиролизу при 100 °C для удаления летучих предшественников. Впоследствии полученные пленки стабилизировали путем термообработки при 300 °C в течение 3 часов.

На **рис. 2** представлен РФ-спектр нанокомпозита PANI/WO_3 на основе полианилина и WO_3. Из рисунка видно наличие интенсивных пиков, соответствующих углам 2θ = 23.1°, 23.6°, 24.3°, 26.6°, 28.8°, 33.9°, 34.1°, 35.5°, 41.8°, 47.2°, 48.3°, 49.9°, 53.4°, 54.8° и 62.3°, с индексами Миллера (002), (020), (200), (120), (112), (022), (220), (222) (карты JCPDS №71-2141, №83-0950), что подтверждает, что полученный нанокомпозит PANI/WO_3 образован из оксида WO_3 моноклинной сингонии [8-9].

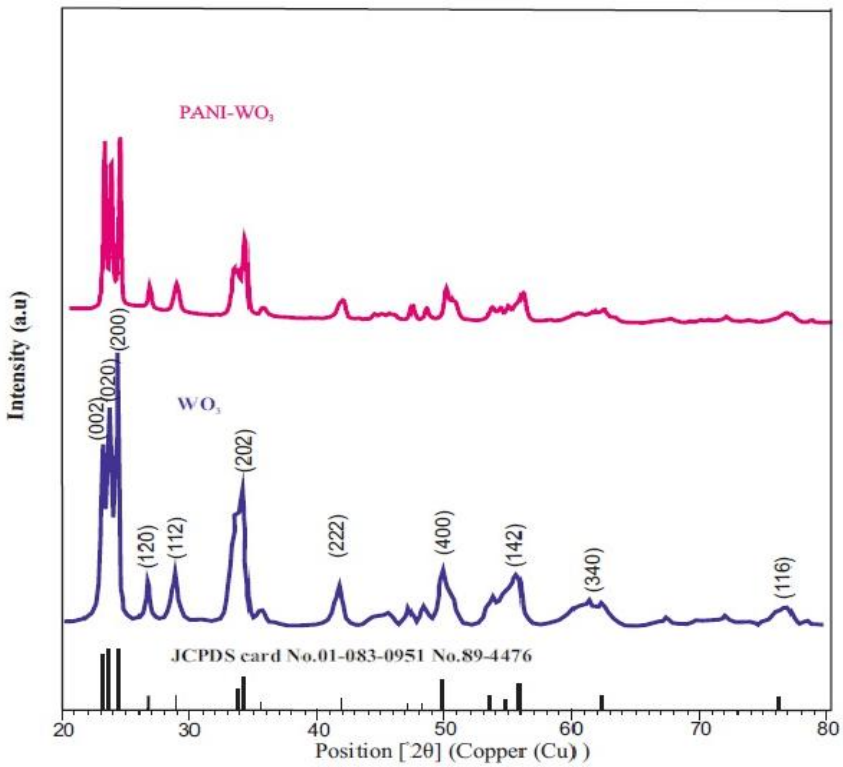


Рис. 2. Рентгенограммы PANI/WO_3 и WO_3.

В ходе исследований в процессе получения наночастиц WO_3 образец прокаливали в течение 3 часов при температуре 400–500 °C. Установлено, что повышение температуры прокаливания выше 450 °C приводит к образованию стабильной моноклинной структуры [8]. Средний размер кристаллитов является важным параметром, влияющим на свойства металлооксидных наноструктур, и рассчитывается по формуле Дебая-Шеррера:

$$\mathbf{D = k\lambda / (\beta\cos\theta)} \quad (1)$$

где:

D - размер кристаллитов, нм;

K = 0,9 (константа Шеррера);

λ = 0,15406 нм (длина волны источника рентгеновского излучения);

β - FWHM (полная ширина на половине максимума) в радианах;

θ - угол дифракции в градусах.

На основе основных пиков, наблюдавшихся в рентгеновском (XRD) спектре нанокомпозита полианилина и WO_3 при 23,1° (002), 23,6° (020), 24,3° (200) и 26,6° (120), были рассчитаны средние размеры кристаллитов, представленные в Таблице 1. Из таблицы видно, что средние размеры кристаллитов, соответствующие основным пикам, составляют 35,67; 36,82; 40,42 и 21,27 нм, соответственно.

Таблица 1.

Средние размеры кристаллитов, рассчитанные по основным пикам, наблюдаемым в рентгеновском (XRD) спектре нанокомпозита полианилина и WO_3.

Угол дифракции Pos. [°2θ]	Полуширина пика дифракции FWHM [°2θ]	Средний размер D, нм
23.1	0.2373	35.67
23.6	0.2301	36.82
24.3	0.2099	40.42
26.6	0.4007	21.27

Из таблицы видно, что средние размеры кристаллитов составляют 35,67, 36,82, 40,42 и 21,27 нм, что соответствует основным выявленным пикам. В спектре, представленном на рис. 3, видны пики (110), (101) и (211), соответствующие областям 2θ = 26,2°, 33,9°, 51,6° нанокомпозита (карточка JCDPD № 41-1445). Это подтверждает простую тетрагональную структуру кристалла.

Однако мы наблюдали относительно уширенный пик в рентгеновском спектре нанокомпозита PANI/SnO_2 по сравнению с рентгеновской дифрактограммой стандартного оксида SnO_2 [133; 103738 b]. Это указывает на присутствие оксида олова в матрице полианилина, а также было обнаружено, что большинство характерных пиков оксида SnO_2 имеют аморфную природу из-за матрицы ПАНИ.

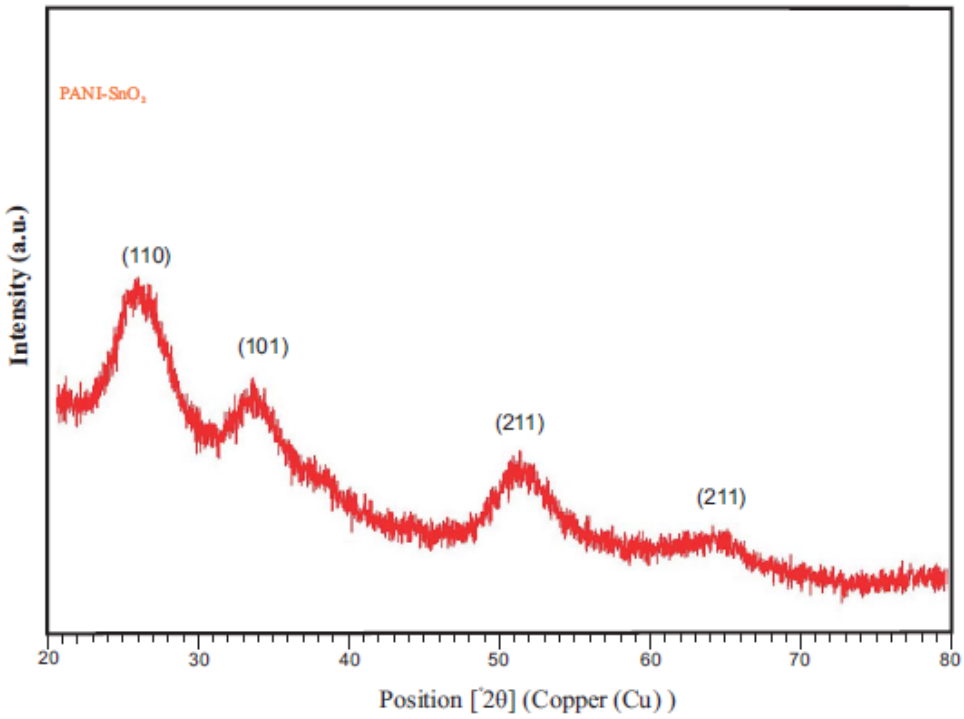


Рисунок 3. Рентгеновская дифракционная картина ПАНИ/SnO2

Кроме того, средний размер кристаллов, определенный с использованием уравнения Шеррера (1), составил 4,87, 5,07 нм (таблица 2).

Таблица 2

Средний размер кристаллов ПАНИ/SnO_2, определенный с использованием уравнения Шеррера (1)

Угол дифракции Pos. [°2θ]	Полуширина пика дифракции FWHM [°2θ]	Средний размер D, нм
26.2	1.75	4.87
33.9	1.7	5.07

Зависимость характеристик сенсора от состава газочувствительного материала для определения триэтиламина представлена в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость характеристик сенсора от состава газочувствительного материала для определения триэтиламина n=5, P=0,95.

T/r	Gazsezgir materialning tarkibi	TEA uchun sensor signali, (mV)	Dinamik parametrlar, s		Sezgirlik koeffisiyenti (S)
			Signal		

		x ±Δx	S	Sr*10^2	(t_{90})	Qaytatik-lanish (t_{10})	
1	PANI	6±0,02	0,016	0,27	171	205	1,0
2	PANI+WO_3	27±0,04	0,032	0,12	134	188	5,3
3	PANI+SnO_2	37±0,05	0,04	0,11	89	151	2,4
4	PANI+TiO_2	16±0,03	0,024	0,15	109	163	4,3
5	PANI/(WO_3+SnO_2)	55±0,06	0,048	0,09	51	78	7,9
6	PANI/(WO_3+TiO_2)	42±0,05	0,04	0,10	29	101	8,2
7	PANI/(SnO_2+TiO_2)	49±0,04	0,032	0,07	42	95	7,3

Из данных таблицы следует, что сенсоры для обнаружения ТЭА располагаются в следующем порядке чувствительности: ПАНИ+WO3+SnO2 > ПАНИ+SnO2+TiO2 > ПАНИ+WO_3+TiO_2 > ПАНИ+SnO_2 > ПАНИ+WO_3 > ПАНИ+TiO_2 > ПАНИ. (Сенсоры расположены в порядке убывания чувствительности для обнаружения аминов при комнатной температуре 20-30 ^{0}C). Исходя из этих данных, сенсор на основе ПАНИ/(WO_3+SnO_2) характеризуется наилучшими параметрами для обнаружения триэтиламина. Поэтому в дальнейших экспериментах в качестве газочувствительного материала для сенсора на триэтиламин был выбран нанокомпозит ПАНИ/(WO_3+SnO_2).

Выводы

Гибкие пленки гибридных нанокомпозитов полианилин-оксид металла были химически синтезированы с использованием окислительно-восстановительного процесса анилина в присутствии персульфата аммония (АПС) и HCl в качестве окислителя. Подтверждено, что нанокомпозит PANI/WO3 образован из моноклинного оксида WO3. Рентгеновский спектр нанокомпозита PANI/SnO2 показал относительно уширенную картину пиков по сравнению с рентгеновской дифрактограммой стандартного оксида SnO2. Было обнаружено, что большинство характерных пиков оксида SnO_2 имеют аморфную природу благодаря матрице PANI. Установлено, что газочувствительным материалом триэтиламинового сенсора был композитный материал PANI/(WO_3+SnO_2).

Разработанные сенсоры ТЭА не уступают известным зарубежным аналогам по точности и воспроизводимости и рекомендуются для обнаружения ТЭА в широком диапазоне концентраций в составе воздуха и технологических газов при комнатной температуре. Сенсор полностью соответствует требованиям ГОСТ, предъявляемым к устройствам данной категории.

Литература

1. Giselle Jiménez-Cadena, Jordi Riu and F. Xavier Rius, Gas sensors based on nanostructured materials, Analyst, 2007, 132, – P. 1083–1099

2. Ekarat Detsri, Stephan Thierry Dubas, Interfacial Polymerization of Water- Soluble Polyaniline and Its Assembly Using the Layer-By-Layer Technique, Journal of Metals, Materials and Minerals. Vol.19. -2009. No.1 – P. 39-44,

3.Hua Bai and Gaoquan Shi, Gas Sensors Based on Conducting Polymers, Sensors -2007, 7, – P 267-307.

20. Ghenadii Korotcenkov, Chemical Sensors Comprehensive Sensor Technologies: Volume 4 Solid State Devices, “Chap. 1 - //Introduction to Chemical Sensor Technologies// 2011.– P 1-38.

4. Hatchett DW, Josowicz M., Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials, Chem Review, Volume: 108, Issue: 2, -2008. – P 746-769.

5. George F. Fine, Leon M. Cavanagh, Ayo Afonja and Russell Binions, Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring, Sensors 2010, -P. 5469-5502.

6. Arunkumar Lagashetty and A. Venkataraman, Polymer Nanocomposites, Resonance: Volume 10, Number 7 (2005), – P. 49-57.

7. Séverin N'goran EROI, Aimé Serge Ello, Donourou Diabate, Diby Benjamin Ossonon and Jocelin Martial YaO_3, Catalytic activity of using tungsten oxide with hydrogen peroxide for methyl orange degradation, African Journal of Pure and Applied Chemistry, Vol. 14(4), -P. 69-80, DOI: 10.5897/AJPAC2019.0827

8. R.Hatel, M. Baitoul, Nanostructured Tungsten Trioxide (WO_3): synthesis, structural and morphological investigations, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, 1292 (2019) 012014 doi:10.1088/1742-6596/1292/1/012014

9. Abdurakhmanov I. E., Kuchkarov O. A., Abdurakhmanov E. Gas sensitivityspeed of ammonia semiconductor sensors based on metal –oxide films SiO_2/TiO_2+ Fe_2O_3 //Rasayan Journal of chemistry. Vol.13. №. 3. 2020. pp. 1486-1490.doi.org/10.31788/RJC.2020. 1335718.

10. Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine, Vol. 1, Iss. 4 , P. 52-69.

11. Zhai, C.B.; Zhu, M.M.; Jiang, L.N.; Yang, T.Y.; Zhao, Q.; Luo, Y.; Zhang, M.Z. Fast triethylamine gas sensing response properties of nanosheets assembled WO_3 hollow microspheres. Appl. Surf. Sci. 2019, 463, -P. 1078–1084.

12. Ma, Q.; Chu, S.S.; Liu, Y.; Chen, Y.; Song, J.C.; Li, H.; Wang, J.P.; Che, Q.D.; Wang, G.; Fang, Y. Construction of SnS2 /ZIF-8 derived flower-like porous SnO_2/ZnO heterostructures with enhanced triethylamine gas sensing performance. Mater. Lett. 2019, 263, -P. 452–455