

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ

Л.С. Семко, Е.И. Кручек, Ю.А. Шевляков, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев*

Разработана серия композиционных материалов на основе поливинилхлорида и нанокристаллического никеля, чувствительных к воздействию паров растворителей (ацетона, толуола, этанола) и аммиака. Изучены структура, электрические и сенсорные свойства полученных материалов. Установлено, что порог перколяции в системе поливинилхлорид – никель составляет 0,095 объемной доли. Показано, что разработанные сенсорные композиционные материалы наиболее чувствительны к аммиаку и ацетону.

A series of composite materials sensitive to an influence of vapors of solvents (acetone, toluene, ethanol) and ammonium based on polyvinylchloride and nanocrystalline nickel has been prepared. The structural, electrical, and gas-sensing properties of composite materials have been studied. It is determined that a percolation threshold values (Θ_c) of obtained system is 0.095 volume parts. It is shown that sensory of composite materials is more sensitive to an influence of ammonium and acetone.

Введение

В настоящее время значительный интерес вызывают вопросы создания и исследования композиционных материалов (КМ) для получения газосенсорных систем и сенсорных устройств [1, 2]. Для разработки сенсоров используют полупроводниковые оксиды металлов, оксиды, легированные металлами, материалы типа полимер – металл, полимер – оксид, углеродные нанотрубки и др. [3 – 5].

Перспективными материалами для чувствительных элементов сенсоров (ЧЭ), работающих при нормальных температурах, являются КМ на основе полимеров (полиэтилена, политетрафторэтилена, поливинилхлорида (ПВХ)) и различных форм графита, а также добавок (оксидов титана и кремния) [6, 7]. В [1, 2, 5, 6] нами было показано, что КМ на основе полимеров и терморасширенного графита (ТРГ) работают при нормальных температурах, обладают стабильными характеристиками, малым временем адсорбционного отклика, обратимостью процессов адсорбции-десорбции, многократностью использования. Каждый материал проявляет селективность к определенным газообразным соединениям (парам растворителей, аммиаку). Тем не менее, материалы типа полимер – графит мало чувствительны к таким соединениям, как пропан, окись азота, водород и др. Поэтому проблема создания новых сенсорных материалов требует дальнейшего развития. Перспективным подходом к проблеме создания селективных сенсорных устройств является использование мультисенсорных систем, представляющих собой наборы сенсорных материалов, характеризующихся различной чувствительностью к разнообразным соединениям [8]. Банк данных таких материалов позволяет создать «адсорбционные портреты» различных газов.

Одним из важных направлений создания газосенсорных систем является использование наноматериалов, позволяющих значительно уменьшить размеры сенсорных устройств и получать уникальные сенсоры [9]. Ранее [10] нами показано, что использование наноразмерных и нанокристаллических частиц металлов дает возможность изготавливать однородные нанокомпозиты с комплексом ценных полифункциональных характеристик (с высокой электропроводностью, магнитными свойствами, чувствительностью к воздействию различных газообразных соединений). Тем не менее, сенсорные свойства нанокомпозитов типа полимер – металл недостаточно изучены. Нет четких представлений, касающихся механизмов адсорбции-десорбции газообразных соединений на поверхности нанокомпозитов. Вопрос разработки нанокомпозитов с наперед заданной селективностью к определенным газообразным соединениям также остается не решенным.

Целью данной работы является получение и исследование структуры, электрических и сенсорных свойств композиционных материалов в системе поливинилхлорид (ПВХ) – нанокристаллический никель.

Для создания сенсорных КМ в качестве полимера использовали ПВХ – полимер промышленного производства, а как электропроводный компонент – нанокристаллический никель, синтезированный в лаборатории.

Существует множество методов получения металлических наноразмерных частиц (НРЧ) [9]. Эти методы позволяют получать НРЧ металлов разного уровня дисперсности с разными физико-химическими свойствами. Из многих методов получения НРЧ мы выбрали метод химического восстановления Ni из растворов его солей. Этот метод менее энергоемкий и привлекает своей доступностью и достаточно высокой скоростью реакции восстановления. Процесс синтеза можно представить следующей схемой:

соль переходного металла (хлорид или сульфат) + восстановитель (гипофосфит, гидразин) + донор лигандов (лимонная, винная кислоты и их соли, амины) + буферный раствор (pH = 8...10) (при нагревании) → нанокристаллический никель.

Нанокристаллический никель получали путем восстановления его соли NiCl₂ гипофосфитом натрия в щелочной среде (pH = 8,5...9) в присутствии лиганда – цитрат-иона. В общем случае реакция протекает по уравнению:



Раствор 1 (NiCl₂ 6H₂O + NH₄Cl + Na₃C₆H₅O₇ 5H₂O) наливали в стакан и нагревали на водяной бане до 368 К. После этого к нему добавляли раствор 2 (гипофосфит натрия – Na₂PO₂) и раствор 3 (водный раствор аммиака) в таком количестве, чтобы значение pH раствора было в пределах 8,5 – 9,0. После синтеза образовавшийся осадок нанокристаллического никеля промывали дистиллированной водой 5 раз и высушивали при 393 К до постоянной массы.

КМ изготавливали по специальной методике, используя совместное перемешивание порошков Ni и ПВХ в растворителе с дальнейшим высушиванием и последующим прессованием пластинок при нагреве. Толщина пластинок КМ составляла 0,5 ± 0,05 мм. Массовая доля нанокристаллического никеля в КМ изменялась от 0 до 95 % (0 – 0,74 объемной доли).

Для определения среднего размера частиц Ni и его кластеров, а также для исследования структуры полученных наноматериалов использовали оптическую и электронную микроскопию. Средний размер кристаллитов Ni определяли, используя рентгеноструктурный анализ. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении медного анода (λ = 1,54178 Å) с никелевым фильтром в отраженном пучке и геометрией съемки по Бреггу-Брентано [11]. Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_{КМ}) в продольном направлении образца (перпендикулярно оси

прессования) электропроводящих КМ ($\rho_{\text{КМ}} < 10^6$ Ом·м) определяли стандартным четырехзондовым потенциометрическим методом при постоянном токе по ГОСТ 6433.14-71. Значения $\rho_{\text{КМ}}$ высокоомных образцов КМ определяли с помощью тераомметра Е6-13А.

Чувствительность КМ к воздействию паров газообразных соединений определяли на специальных, разработанных и описанных ранее, макетах сенсоров [7]. Для идентификации определенного газообразного соединения газосенсорный материал размещали между электродами, фиксировали и помещали в камеру (газоконтролируемый объем). Как информационные параметры выбраны такие показатели: R_0 – начальное электрическое сопротивление; R_x – электросопротивление в определенный момент времени; ΔR_x – изменение электросопротивления ($R_x - R_0$); R_{max} – электросопротивление, соответствующее максимальной адсорбции газообразного соединения; $\Delta R_x/R_0$ – относительное изменение электросопротивления; t – время воздействия газообразного соединения. Перед началом подачи в камеру газообразных соединений проводили измерение R_0 и его компенсацию. Затем в камеру подавали газообразное соединение и регистрировали зависимость изменения сопротивления (ΔR_x) от времени воздействия газообразного соединения t . После достижения максимального значения адсорбции камеру продували воздухом для удаления паров соединений и регистрировали процесс десорбции (падение $\Delta R_x = f(t)$). Для определения влияния паров растворителей (толуола, ацетона, этилового спирта), озона, пропана и аммиака на ЧЭ сенсора использовали образцы КМ с разным содержанием никеля. В результате были получены кривые адсорбционного отклика чувствительного элемента (ЧЭ) сенсора $R_x = f(t)$ для разных газообразных соединений.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1–3. На рис. 1, *а* представлена электронная микрофотография образца порошка нанокристаллического никеля при увеличении в 5000 раз, на рис. 1, *б* – микрофотография фрагментов структуры КМ с содержанием Ni 0,13 объемной доли. На рис. 2 – зависимость удельного объемного электрического сопротивления КМ ($\rho_{\text{КМ}}$) на основе ПВХ и нанокристаллического никеля от его содержания. На рис. 3 – зависимости изменения относительного электрического сопротивления КМ от времени воздействия газообразных соединений.

С помощью указанных методов было установлено, что полученные порошки нанокристаллического Ni имеют следующие характеристики: средний размер кластеров 2,5 мкм, нанокристаллитов – 25 нм, удельная поверхность составляет $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как видно из микрофотографий, представленных на рис. 1, *а*, частицы никеля в порошке существуют в виде агломератов. С помощью электронной микроскопии установлено, что в зависимости от содержания никеля в КМ происходит изменение макро-структуры КМ (рис. 1, *б*). Эти изменения хорошо коррелируют с данными по электросопротивлению образцов КМ.

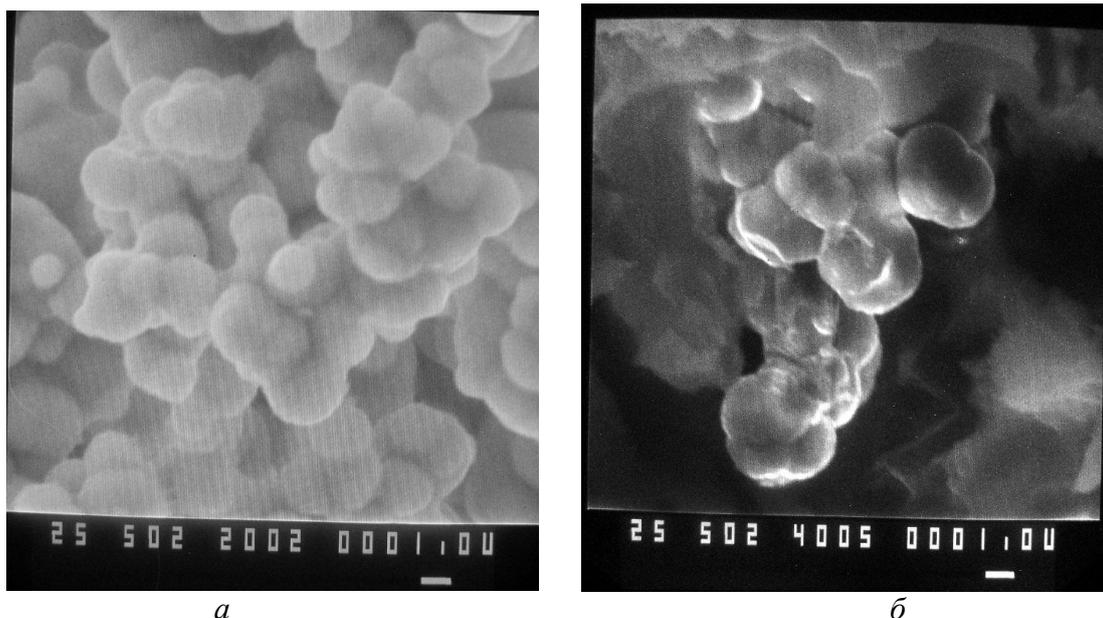


Рис. 1. Микрофотографии образцов порошка никеля (*а*) и КМ ПВХ-Ni (*б*) с содержанием никеля $\Theta=0,13$ объемной доли (увеличение 5 000 раз).

Как видно из рис. 2, зависимость $\rho_{\text{КМ}}(\Theta)$ имеет скачкообразный характер. Нами установлено, что система ПВХ – Ni имеет порог перколяции при $\Theta = \Theta_{\text{С}} = 0,095$ объемной доли Ni (массовая доля 42 %). При критической концентрации $\Theta = \Theta_{\text{С}}$ исчезает электропроводность в образце КМ. Как подтверждают данные электронной микроскопии, в области $0 < \Theta < \Theta_{\text{С}}$ нанокристаллический Ni образует изолированные кластеры в матрице из ПВХ. Скачкообразное уменьшение $\rho_{\text{КМ}}$ образцов КМ в области $\Theta > \Theta_{\text{С}}$ связано с образованием непрерывного самоподобного мультифрактального кластера из частиц нанокристаллического никеля, который проходит через весь образец и обуславливает его электропроводность. Дальнейшее увеличение содержания никеля приводит к разветвлению мультифрактального кластера и уменьшению электро-сопротивления в образце КМ.

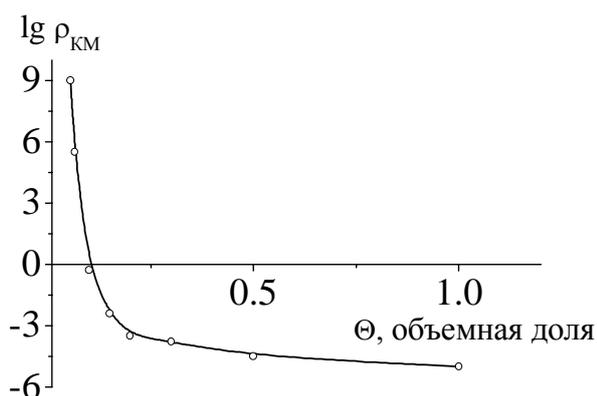


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного объемного электрического сопротивления КМ ($\lg \rho_{\text{КМ}}$) от содержания никеля.

В соответствии с результатами предыдущих работ [6] сделано предположение, что именно структура КМ в области $\Theta > \Theta_{\text{С}}$ является наиболее чувствительной к воздействию газообразных соединений. Детальное исследование сенсорных характеристик КМ в области концентраций $\Theta_{\text{С}} < \Theta < 1$ показало, что наибольшая

чувствительность к воздействию газообразных соединений (ацетон, толуол, этиловый спирт, аммиак) проявляется при $\Theta = 0,11 \dots 0,18$ объемной доли Ni, т.е. несколько выше порога перколяции.

Следует отметить, что при содержании Ni 0,11 объемной доли в КМ (в слабопроводящей области) образцы имеют малую чувствительность к газообразным соединениям. Наибольшая чувствительность проявляется к ацетону, наименьшая – к аммиаку, а к парам пропана и озона КМ не чувствителен. При этом значения $\Delta R_x/R_0$ для паров соединений уменьшаются в таком порядке: ацетон → толуол → этанол → аммиак и соответственно составляют 1,0; 0,07; -0,08; -0,11 %. Тем не менее, для вышеуказанного КМ характерна достаточно большая скорость процессов адсорбции-десорбции газообразных соединений. Так величины t_{\max} для ацетона, толуола, этанола и аммиака соответственно составляют 3; 1,5; 1,1; 2 мин.

При увеличении содержания Ni в КМ до 0,13 объемной доли (50 %) (рис. 3) увеличивается чувствительность КМ к соединениям аммиаку и ацетону. При такой концентрации Ni значения $\Delta R_{\max}/R_0$ уменьшаются для ряда соединений в направлении: аммиак → ацетон → толуол → этанол и составляют 9,2; 7,2; 0,2; 0,1 %, а значения t_{\max} – 4; 12; 4; 8 мин соответственно (рис. 3). При дальнейшем увеличении содержания никеля до 0,18 объемной доли (60 %) наблюдается существенное изменение селективной способности КМ к воздействию газообразных соединений. Образцы КМ наиболее чувствительны к ацетону, однако селективная способность к другим соединениям резко изменяется. Так, значения $\Delta R_{\max}/R_0$ уменьшаются в ряду соединений: ацетон → аммиак → толуол → этанол и составляют 2,85; 2,6; 0,1; -0,95. Дальнейшее увеличение содержания никеля в КМ ($\Theta > 0,18$) приводит к снижению сенсорных характеристик образцов. Необходимо подчеркнуть, что в зависимости от содержания Ni в КМ величина $\Delta R_x/R_0$ может иметь как положительные, так и отрицательные значения. Например, при концентрации 0,13 объемной доли Ni величина $\Delta R_x/R_0$ при воздействии аммиака имеет отрицательное значение, а в области $\Theta = 0,13 \dots 0,18$ – положительное.

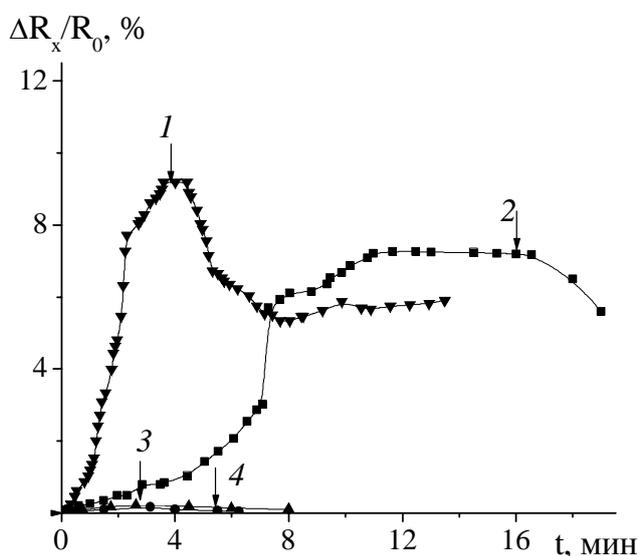


Рис. 3. Зависимость изменения относительного электросопротивления КМ на основе ПВХ и никеля от времени воздействия паров газообразных соединений: 1 – аммиак; 2 – ацетон; 3 – толуол; 4 – этанол. ↓ – начало процесса десорбции). Содержание никеля $\Theta = 0,13$ объемной доли.

Полученные данные свидетельствуют о том, что каждая кривая зависимости электрического сопротивления от времени ($\Delta R_x = f(t)$, или $\Delta R_x/R_0 = f(t)$), соответствующая процессам адсорбции-десорбции газообразных соединений, характерна только для данного соединения и отличается от других соединений такими параметрами: временем, необходимым для адсорбционного отклика (t_0), скоростью роста электросопротивления, временами для достижения равновесного значения $R_x =$

R_{\max} (насыщение), значением R_{\max} (величина эквивалентная адсорбции при насыщении), временем десорбции и др. Максимальный отклик сенсорного материала ($\Delta R_{\max}/R_0$), время необходимое для достижения этого значения (t_{\max}) и другие сенсорные характеристики зависят от химической природы газообразного соединения.

Чтобы выяснить, как влияет тип электропроводящего компонента на сенсорные свойства КМ, сравним сенсорные характеристики нанокompозита ПВХ – никель и полученного ранее КМ ПВХ – терморасширенный графит [7]. Сравнительный анализ показывает, что сенсорные характеристики этих материалов существенно отличаются, несмотря на использование одного и того же типа полимера. Так, КМ, содержащий 0,08 объемной доли ТРГ, имеет повышенную селективную способность к парам ацетона и толуола ($\Delta R_x/R_0$ 4,0 и 3,0 % соответственно) и малую чувствительность к аммиаку. В отличие от КМ на основе ПВХ и ТРГ нанокompозит ПВХ – никель проявляет наибольшую чувствительность к парам аммиака. Такое различие объясняется, в частности, сродством никеля к аминному азоту и аммиаку.

Таким образом, анализ полученных данных свидетельствует, что даже небольшое изменение в составе нанокompозита приводит к изменению селективной способности материала к разным соединениям, скорости адсорбции и десорбции, максимальных значений ΔR_{\max} , времени адсорбции и десорбции и других сенсорных характеристик. В зависимости от состава КМ изменяется вид кривых адсорбционного отклика, скорость процессов адсорбции-десорбции, селективность ЧЭ сенсора к действию разных газообразных соединений.

Рассмотрим основные причины изменения электросопротивления КМ при воздействии газообразных соединений. В [1] показано, что электросопротивление проводящего образца КМ в области содержаний $Ni \Theta_C \leq \Theta < 1$ можно представить в таком виде: $R_{KM} = R_1 + R_2 + R_3$, где R_1 – суммарное электросопротивление частиц Ni , R_2 – сопротивление, обусловленное непосредственным контактом частиц Ni между собой, R_3 – сопротивление, возникающее при протекании электрического тока через зазор между частицами.

Согласно экспериментальным данным в области концентраций $Ni \Theta \gg \Theta_C$ значения электросопротивления образца КМ $R_{KM} \sim R_1$. В этом случае чувствительность КМ к воздействию газообразных соединений будет определяться в основном взаимодействием газообразных соединений с частицами Ni , расположенными на поверхности КМ. Известно, что электропроводность в никеле осуществляется за счет электронов. Поэтому адсорбционное взаимодействие вызывает изменение количества носителей заряда на поверхности никеля и их подвижности за счет оттяжки электронов от поверхности. Вследствие этого изменяется концентрация носителей зарядов в объеме Ni , что приводит к изменению электросопротивления образца КМ. Отметим, что при большом содержании Ni в КМ образцы имеют низкое удельное сопротивление ($\rho_{KM} = 10^{-3} \dots 10^{-5}$ Ом·м) и изменение сопротивления за счет взаимодействия газообразных соединений с поверхностью Ni небольшое. Это приводит к низкой чувствительности КМ к воздействию газообразных соединений в области концентраций $Ni \Theta \gg \Theta_C$. Установлено, что в области концентраций $\Theta_C \leq \Theta \ll 1$ для систем ПВХ – Ni (вблизи порога перколяции при подходе справа) значения $R_{KM} \gg R_1$, поэтому $R_{KM} \approx R_2 + R_3$. Контактное сопротивление R_2 и величина зазора между частицами Ni при воздействии газообразных соединений могут изменяться. Наиболее существенно контактное сопротивление и зазор между фрактальными структурами Ni изменяют вблизи порога перколяции Θ_C , при образовании НБК из Ni , который проходит через весь образец КМ. Это объясняет существенное увеличение скорости роста электросопротивления вблизи порога перколяции ($\Theta > \Theta_C$) образцов КМ при воздействии газообразных соединений.

Отметим, что селективная способность КМ к воздействию газообразных соединений в значительной мере зависит от сродства этих соединений к полимеру, электропроводящему компоненту и модифицирующей добавке. Известно [7], что ацетон и толуол имеют большое сродство к ПВХ. Однако этот полимер стойкий к воздействию водных растворов аммиака и этанола. Так как ПВХ является изолятором, то адсорбционное взаимодействие с кластерами ПВХ, расположенными на поверхности КМ, не может непосредственно изменить электросопротивление образца. Тем не менее, можно предположить, что адсорбция газообразных соединений на поверхности ПВХ приводит к небольшому расширению приповерхностного слоя полимера и, как следствие, к изменению линейных размеров других составляющих и образца в целом. В [12] показано, что в результате адсорбции газообразных соединений на поверхности пористых тел могут изменяться линейные размеры образца. Обычно адсорбция газообразных соединений вызывает расширение образца, однако возможно и сокращение образца (например, при адсорбции аммиака на стекле) [12]. В том случае, когда адсорбция газообразных соединений на поверхности КМ вызывает расширение образца, увеличивается зазор между фрактальными структурами и уменьшается площадь контактного пятна между частицами Ni. При этом увеличивается контактное сопротивление R_1 и R_2 и значения R_{KM} . В том случае, когда в результате адсорбции зазор между фрактальными структурами уменьшается и наблюдается уменьшение контактного сопротивления и значения R_{KM} , отклик сенсорного материала становится отрицательным ($\Delta R_X/R_0 < 0$). Таким образом, суммарный отклик сенсора зависит от влияния газообразных соединений на все уровни структуры КМ. Большинство разработанных газосенсорных материалов работают при нормальных условиях (температура 283 – 303 К), имеют начальный отклик менее 1 с, малое время адсорбции-десорбции, для них характерны полная обратимость процессов адсорбции-десорбции, стабильность эксплуатационных характеристик и селективная способность к определенным газообразным соединениям. Полученные результаты могут быть использованы для создания чувствительных элементов современных сенсоров и сенсорных систем для детектирования аммиака.

Заключение

Получена серия композиционных материалов на основе ПВХ и нанокристаллического Ni, чувствительных к воздействию паров растворителей (ацетона, толуола, этанола) и аммиака. Установлены закономерности изменения структуры, электрических и сенсорных свойств КМ в зависимости от содержания никеля. Показано, что система ПВХ – нанокристаллический Ni имеет порог перколяции ($\Theta_c = 0,095$ объемной доли). Электропроводящие материалы с содержанием никеля 0,11 – 0,18 объемной доли проявляют наибольшую чувствительность к воздействию паров газообразных соединений. Полученные газосенсорные материалы работают при нормальных условиях, имеют начальный отклик 4 с, им присуща стабильность эксплуатационных характеристик и обратимость процессов адсорбции-десорбции.

Литература

1. Семко Л.С., Кручек Я.И., Горбик П.П. Газосенсорные материалы на основе графитов, полимеров, оксидов титана и кремния // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур: – К.: Наук.думка, 2007. – Т. 2. – С. 159 – 191.
2. Влияние диоксида титана на электросопротивление и сенсорные свойства композиционных материалов на основе поливинилхлорида и терморасширенного графита / Л.С. Семко, Я.И. Кручек, Ю.А. Шевляков, П.П. Горбик, Е.И. Оранская // Неорг. материалы. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 420 – 426.

3. Полупроводниковые и твердо-электролитные сенсоры / П.М. Таланчук, Б.А. Шматко, Л.С. Заика, О.Е. Цветкова – Киев: Техника, 1992. – 224 с.
4. Сенсоры в контрольно-измерительной технике / П.М. Таланчук, С.П. Голубков, В.П. Маслов и др. – Киев: Техника, 1991. – 175 с.
5. Електрофізичні і сенсорні властивості композитів на основі політетрафторетилену і графітів / Я.І. Кручек, Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, І.І. Гаращенко // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 156 – 160.
6. Взаємозв'язок між структурою, електрофізичними і сенсорними властивостями композиційних матеріалів на основі полівінілхлориду та терморозширеного графіту / Л.С. Семко, Я.І. Кручек, Ю.А. Шевляков, Л.С. Дзюбенко, П.П. Горбик, О.О. Чуйко // Фізика і хімія тверд. тіла. – 2005. – Т. 6, № 4. – С. 685 – 691.
7. Вплив газоподібних сполук на електричні властивості вуглецьнаповнених полімерних композиційних матеріалів / Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, Я.І. Кручек, О.О.Чуйко, П.П. Горбик // Доп. НАН України. – 2004. – № 6. – С. 100 – 106.
8. Куприянов Л.Ю. Возможности нанотехнологий для создания новых типов высокочувствительных химических сенсоров // Новости науки. – 2004. – № 1. – С. 30 – 35.
9. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфланд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.– М.: Химия, 2000. – 672 с.
10. Газосенсорні нанокompозити на основі поліетилену і нанокристалічного нікелю / Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, О.О.Чуйко, П.П. Горбик // Металлофізика и новейшие технологии. – 2006. – Т. 28, № 6. С.729 – 737.
11. Гинье.А. Рентгенография кристаллов. – М.: Физматгиз. – 1961. – 394 с.
12. Литтл. Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.–М.: Мир, 1969. – 514 с.