

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ І СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ ТА ГРАФІТІВ

Я.І. Кручек, Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, І.І. Гаращенко

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680, Київ-164*

Досліджено вплив структури і природи поверхні різних типів графітів на процеси перколяції, електрофізичні та сенсорні властивості композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену. Встановлено залежність порогу перколяції та селективності до різних газів від типу графіту.

An effect has been studied of structure and surface nature of various graphites on percolation processes, electrophysical and sensory properties of composite materials based on polytetrafluorinethylene. A dependence has been justified of the percolation threshold and selectivity towards different gases on the graphite kind.

Вступ

Розробка нових матеріалів, чутливих до дії газоподібних сполук, та ефективних сенсорних систем є актуальною проблемою [1, 2]. До складу чутливих елементів (ЧЕ) деяких сенсорів входять вуглецеві компоненти (сажа, фулерени) [1, 2]. Проте розроблені на сьогодні ЧЕ сенсорів мають ряд недоліків, деякі з яких можна усунути при застосуванні композиційних матеріалів (КМ) на основі полімерів і спеціальних форм вуглецю [2].

В роботі використано сучасні підходи до формування полімерних композицій на основі теорії перколяції і уявлень про формування структур фракталів компонентів системи [3]. Зокрема, при збільшенні вмісту електропровідного компонента при досягненні порогу перколяції (Θ_c) в системі ізолятор – провідник відбувається утворення нескінченного неперервного кластера (ННК) провідника, що супроводжується стрибкоподібним зменшенням питомого об'ємного опору КМ ($\rho_{км}$) [3–5]. Адсорбція певних газів (донорів або акцепторів електронів та ін.) може істотно (на декілька порядків) змінити електроопір зразка в області перколяційного переходу [2]. Цей ефект раціонально застосувати при створенні газових сенсорів.

Дана робота присвячена вивченню впливу структури і природи поверхні графітів на перколяційні процеси, електрофізичні та сенсорні властивості КМ в системі інертний полімер - графіт.

Експериментальна частина

Як інертне зв'язуюче обрано політетрафторетилен (ПТФЕ). Для створення КМ на його основі використано серію графітів промислового виробництва (марок ГАК-2, ГСМ-1, С-О) та синтезований нами терморозширений графіт (ТРГ), який мав такі характеристики: середній розмір частинок – 0,475 мкм, насипна густина – 8 кг/м³, питома поверхня – 30 м²/г. Ці характеристики визначали аналогічно роботі [4]. Процес одержання КМ на основі ПТФЕ і графітів відбувається в три стадії. Спочатку змішували порошки ПТФЕ і графітів до одержання однорідних сумішей. Далі пресували ці суміші з наступним спіканням

зразків КМ при $375 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 2 год. та повільним охолодженням. Концентрацію графітів в одержаних КМ варіювали від 0 до 100 мас.% (Θ). Товщина зразка становила $0,50 \pm 0,05$ мм.

Питомий об'ємний електричний опір електропровідних КМ в напрямку, паралельному площині зразка, визначали за ГОСТ 6433.14-71. Електроопір високоомних зразків вимірювали тераомметром Е6-13А. Сенсорні властивості КМ до газів визначали на спеціальних макетах, аналогічних описаним в [1]. Для ідентифікації газу сенсорний матеріал розташовували між електродами, фіксували в електроізоляційному утримувачі і розміщували в камері (газоконтрольованому об'ємі). За інформаційні параметри для індикації процесів адсорбції–десорбції газоподібних сполук обрано такі показники: R_0 – початковий електричний опір; R_X – електричний опір за певного часу; $\Delta R_X = (R_X - R_0)$ – зміна електроопору; R_{\max} – електроопір, що відповідає максимальній адсорбції газу; $\Delta R_X/R_0$ – відносна зміна електроопору; t – час дії газу; $d(\Delta R_X/R_0)/dt$ – швидкість відносної зміни електроопору. Перед подачею в камеру газу вимірювали і компенсували початковий опір за допомогою моста УПІП-60М (при $22 \pm 1^\circ\text{C}$ і вологості повітря $65 \pm 5\%$). Далі подавали газ і реєстрували залежність зміни електроопору (ΔR_X) від часу дії газу (t). Після досягнення максимальної адсорбції, газ видаляли із камери продуванням сухого повітря і реєстрували процес десорбції, тобто спадання $\Delta R_X = f(t)$. Для визначення впливу насичених парів толуолу, бензолу, ксилолу, бензину, ацетону, етилового спирту та хлористого водню на ЧЕ сенсора використовували зразки КМ з різним вмістом графітів.

Результати та їхнє обговорення

На рис. 1 зображено залежності об'ємного електричного опору КМ ($\rho_{\text{КМ}}(\Theta)$) на основі ПТФЕ і різних форм графіту (ГАК-2, ГСМ-1, С-О і ТРГ) від вмісту графіту при $22 \pm 1^\circ\text{C}$. На рис. 2 схематично показано особливості макроструктури КМ в різних областях концентрацій ТРГ, а на рис. 3, 4 подано сенсорні характеристики одержаних КМ в залежності від часу дії газів.

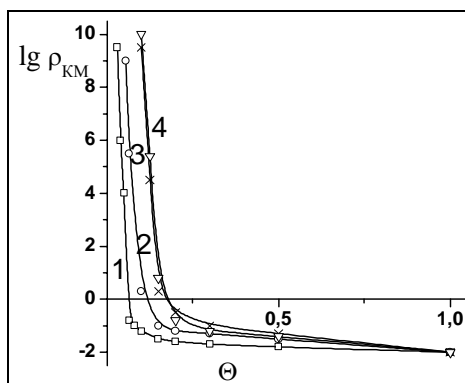


Рис. 1. Залежність логарифма питомого об'ємного електричного опору ($\lg \rho_{\text{КМ}}$) від вмісту графіту Θ (об'ємна частка) для повздовжнього напрямку для систем на основі ПТФЕ і графітів: 1 – ТРГ; 2 – С-О; 3 – ГСМ-1; 4 – ГАК-2.

На всіх кривих (рис. 1) концентраційних залежностей $\rho_{\text{КМ}}(\Theta)$ для систем ПТФЕ–графіт в області порогу перколяції спостерігається один стрибкоподібний спад при $\Theta = 0,04$ та $0,09$ для систем ПТФЕ–ТРГ та С-О відповідно, та $0,14$ для КМ на основі ПТФЕ і ГСМ-1 та ГАК-2. Системи на основі ПТФЕ і графітів мають один поріг перколяції. Для всіх розглянутих систем утворення ННК графіту при $\Theta \geq \Theta_c$ (рис. 2, б) викликає стрибкоподібне зменшення значень $\rho_{\text{КМ}}$ на декілька порядків. Так, при зміні вмісту ТРГ від $0,04$ до $0,20$ об'ємної частки $\rho_{\text{КМ}}$ зменшується з $\sim 10^4$ до $0,02$ Ом·м. Подальше збільшення вмісту ТРГ не призводить до істотної зміни значень $\rho_{\text{КМ}}$ зразків КМ. Це явище подібне до фазового переходу другого роду, хоча фазових змін в ТРГ не відбувається, а лише утворюється неперервна структура. Відомо [2], що в області концентрацій $0 < \Theta < \Theta_c$ структура систем ПТФЕ–графіт являє собою матрицю з кластерів полімера з включеннями

ТРГ (рис. 2, а). А за умови $\Theta \geq \Theta_c$ утворення ННК графіту супроводжується зникненням ННК ПТФЕ і при вмісті графіту $\Theta_c < \Theta < 1$ існує лише ННК графіту і ізольовані кластери полімера (рис. 2, в).

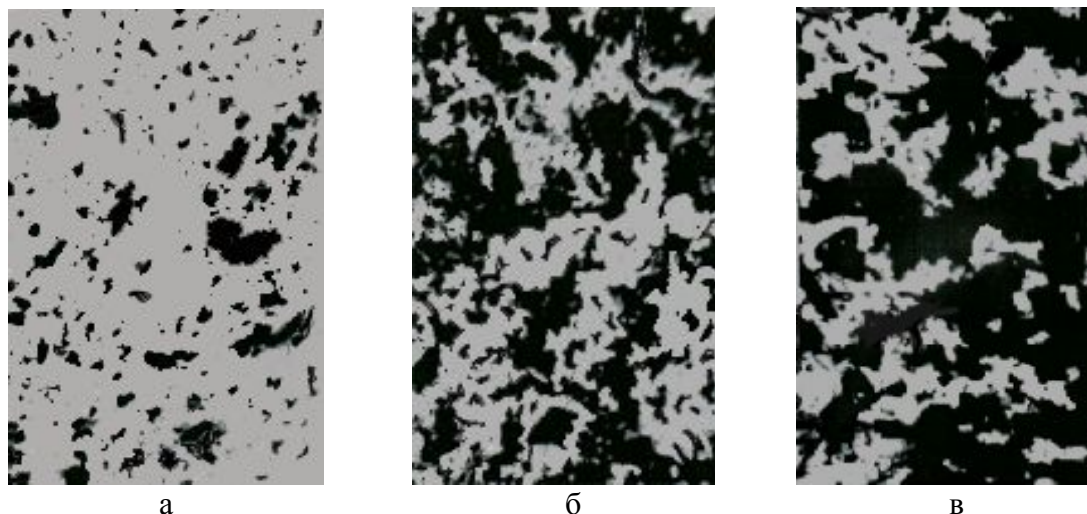


Рис. 2. Схематичне зображення процесів кластероутворення в системі ПТФЕ–графіт.

З аналізу вищенаведених даних видно, що використання інертного полімера (ПТФЕ) і структуроутворюючого компонента (ТРГ) сприяє одержанню систем з достатньо низькими значеннями порогів перколяції. Встановлено, що в системах ПТФЕ–графіт порогові перколяції зменшуються в порядку ГАК-2 > ГСМ-1 > С-О > ТРГ (рис. 1).

Розглянемо причини зменшення електроопору і порогів перколяції в системі ПТФЕ-ТРГ у порівнянні з системою ПТФЕ–нерозширений графіт. На відміну від інших типів графіту, частинки ТРГ мають червоподібну форму та дефектну сотову структуру поверхні. Поверхня графіту може містити такі кисеньвмісні функціональні групи: карбоксильні, фенольні, карбоксильні хінонного типу, лактонні, циклічні пероксидні. При виготовленні ТРГ (окиснення, інтеркалювання та термоудар) збільшується кількість активних центрів на його поверхні у порівнянні з його попередником (кристалічним графітом) [6–8]. Автори [8] вважають, що поверхня ТРГ має слабкокислий характер за рахунок сорбованих на ній молекул CO_2 і SO_2 . Деяке зростання теплот змочування поверхні зразків ТРГ може бути обумовлене домішками, що містять хром. Домішки SiO_2 також можуть призвести до появи функціональних груп на поверхні. У [6] показано, що ТРГ, одержаний розкладанням бісульфіту графіту, містить 0,24–0,50% сірки, яка присутня у вигляді фізично сорбованого SO_2 і в складі поверхневих сполук.

Залежності відносного електричного опору КМ від часу адсорбції насиченої пари ацетону для КМ на основі ПТФЕ з різним вмістом графітів мають вигляд кривих з насиченням (рис. 3). Найбільша швидкість наростання електричного опору спостерігається для зразків КМ на основі ПТФЕ, що містять 0,10 об'ємної частки ТРГ та 0,15 об'ємної частки ГСМ-1, тобто поблизу порогу перколяції Θ_c . Збільшення вмісту графітів призводить до зменшення швидкості зростання ΔR_x і $\Delta R_x/R_0$, а також до істотного зменшення швидкості десорбції. Аналіз залежності $\Delta R_x = f(\Theta)$ та $\Delta R_x/R_0 = f(\Theta)$ для КМ на основі ПТФЕ і ГАК-2 або С-О при дії парів розчинників також свідчить, що саме поблизу порога перколяції Θ_c спостерігається значне збільшення значень $\Delta R_x/R_0$. Крім того, спостерігається повна оборотність процесів адсорбції–десорбції.

Для оцінки селективності одержаних КМ до адсорбції різних сполук проаналізуємо залежності $\Delta R_x/R_0 = f(t)$ (рис. 4, а, б). Кожна крива залежності від часу t електричного опору $\Delta R_x = f(t)$, або $\Delta R_x/R_0 = f(t)$, що відповідає процесу адсорбції–десорбції газів, характерна лише для даної сполуки і відрізняється від інших такими параметрами: часом,

необхідним для адсорбційного відгуку (t_0), швидкістю зростання електроопору, часом для досягнення рівноважного значення $R_X = R_{\max}$ (насичення), значенням R_{\max} (величина, що відповідає адсорбції при насиченні), часом десорбції та іншими характеристиками.

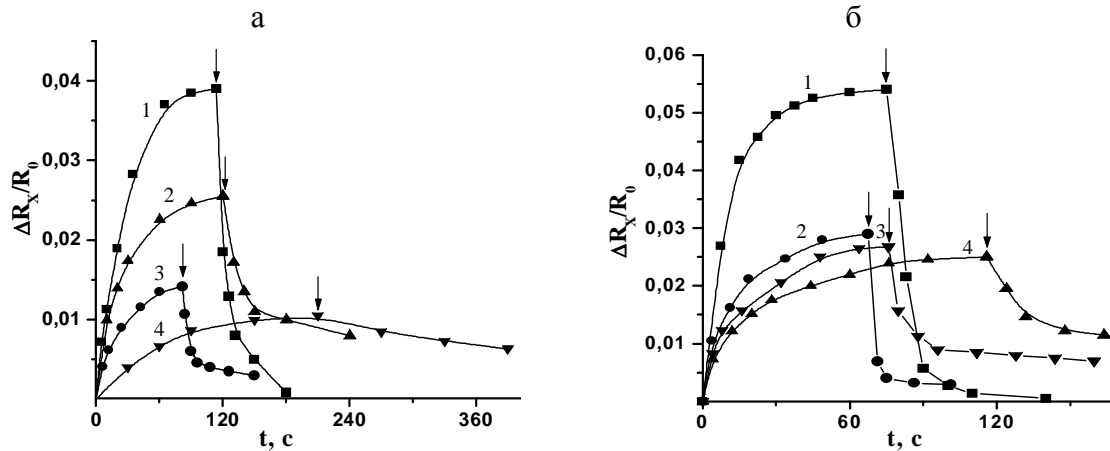


Рис. 3. Залежності відносного електричного опору ($\Delta R_X/R_0$) від часу адсорбції насиченої пари ацетону для КМ на основі ПТФЕ і графітів ТРГ з об'ємною часткою 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 (а, криві 1-4 відповідно) або ГСМ-1 з об'ємною часткою 0,15, 0,30, 0,50, 0,70 (б, криві 1-4). Стрілками позначено початок десорбції.

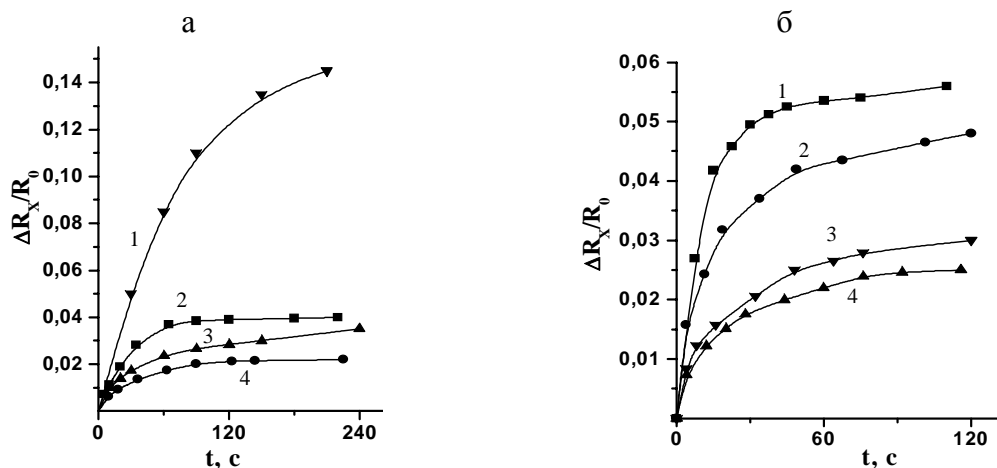


Рис. 4. Залежність відносного електричного опору ($\Delta R_X/R_0$) від часу адсорбції насичених парів для КМ на основі ПТФЕ і графітів ТРГ (а, об'ємна частка 0,10) та ГСМ-1 (б, об'ємна частка 0,15). Сполуки: (а) 1 –амоніак (над 10% розчином), 2 –ацетон, 3 –толуол, 4 –етанол; (б) 1 –ацетон, 2 –толуол, 3 –етанол, 4 –амоніак.

Встановлено, що КМ на основі ПТФЕ і ТРГ більш чутливі до парів амоніаку, ніж до інших сполук. При цьому за умови однакового часу адсорбції (наприклад, 2 хв.) цих сполук, значення $\Delta R_X/R_0$ зменшується в такому порядку: амоніак>ацетон>толуол>етанол (рис. 4, а). КМ на основі ПТФЕ і ГСМ-1 або ГАК-2 найбільш чутливі до парів ацетону: ацетон>толуол>етанол>амоніак (рис. 4, б). Враховуючи відомі дані про хімію поверхні графітів, можна припустити, що наявність більшої кількості кислотних груп на поверхні ТРГ, порівняно з нерозширеними графітами (ГСМ-1, ГАК-2), призводить до підвищення чутливості КМ на основі ПТФЕ і ТРГ до дії парів амоніаку.

Згідно з уявленнями, наведеними в [3], ННК з частинок електропровідного компонента в області його вмісту в КМ $\theta_C \leq \theta < 1$ складається із скелета, що забезпечує електропровідність, та "мертвих" кінців (рис. 2, б, в). Скелет ННК поблизу порогу

перколяції ($\theta \geq \theta_c$) містить потовщення, що з'єднанні між собою тонкими перемичками (рис. 2, б) з максимальним електроопором. Загальний електроопір зразка КМ в цій області обумовлений безпосереднім контактом частинок електропровідного компонента (графіту), та електроопором проміжків між цими частинками (за умови тунелювання або іншого механізму провідності). При дії газів найбільш істотно опір може змінюватися поблизу порогу перколяції, коли утворюється ННК з електропровідного компонента, що проходить через увесь зразок КМ. Ця обставина пояснює істотне збільшення швидкості наростання електричного опору поблизу порогу перколяції ($\theta \geq \theta_c$) зразків КМ при дії газів. Проте вплив газів не обмежується їхньою дією на міжконтактні проміжки в кластерах електропровідного компонента. Вони можуть по-різному впливати як на полімер, так і на електропровідний компонент в залежності від характеристик КМ та хімічної природи газів. Під впливом вказаних чинників виникає різний відгук сенсорного матеріалу.

Розроблені сенсорні КМ працюють за нормальних умов (температурі від +10 до +30°C), мають початковий відгук менш ніж 1 с, малий час адсорбції та десорбції, їм притаманна повна оборотність процесів адсорбції-десорбції.

Висновки

Встановлено, що пороги перколяції в системах ПТФЕ-графіт зменшуються для різних графітів в такому порядку: ГАК-2 > ГСМ-1 > С-О > ТРГ, що може бути пов'язано з відповідним збільшенням кількості хінонних та гідрохінонних груп на поверхні графітів, які сприяють активному структуроутворенню в полімерному зв'язуючому. Найбільша чутливість одержаних КМ до дії газів спостерігається саме поблизу порогу перколяції. Максимальна чутливість до дії парів амоніаку притаманна КМ на основі ПТФЕ і ТРГ, що обумовлено більшою кількістю кислотних груп на поверхні ТРГ порівняно з нерозширеним графітом. Одержані дані можуть бути використані для створення чутливих елементів газових сенсорів.

Література

1. Таланчук П.М., Шматко Б.А., Заика Л.С., Цветкова О.Е. Полупроводниковые и твердо-электролитные сенсоры. – Киев: Техніка, 1992. – 224 с.
2. Семко Л.С., Шевляков Ю.А., Кручек Я.И., Гарашенко И.И. Особенности структурной релаксации в сенсорных системах, чувствительных к адсорбции газообразных соединений // Матер. Межд. конф. “Структурная релаксация в твердых телах” (Винница, 13–15 мая 2003 г.). – Винница, 2003. – С.210–212.
3. Семко Л.С. Сучасні підходи до створення макроструктури полімерних композиційних систем // Хім. пром. України. – 1997. - № 4. – С.46–50.
4. Вплив деяких характеристик терморозширеного графіту на електричні властивості композиційних матеріалів на його основі / Л.С. Семко, І.Г. Черныш, Р.Е. Попов, В.Ф. Гриценко // Хім. пром. України. – 1995. - № 5. – С.5–10.
5. Термо-ЭДС композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита / Л.Л. Вовченко, Л.С. Семко, И.Г. Черныш, Л.Ю. Мацуй // Неорган. матер. – 1993. – Т. 29, № 7. – С.428–432.
6. Физико-химические свойства графита и его соединений / И.Г. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай. – Киев: Наук. думка, 1990. – 200 с.
7. Потенциодинамические исследования на поверхности термически расщепленного графита / И.И. Карпов, Г.П. Приходько, Д.Б. Черный, Л.С. Семко, И.Г. Черныш // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 8. – С.848–851.
8. Взаимодействие некоторых электролитов с поверхностью терморасширенного графита / И.Г. Черныш, С.В. Паховчишин, В.Ф. Гриценко, И.Д. Бурая // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 11. – С.2580–2582.