

06.1

Влияние влажности воздуха на диэлектрический отклик нанокompозитов поли-*n*-ксилилен/оксид титана

© А.Ю. Хныков, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, А.М. Лотонов,
П.С. Воронцов, С.Н. Чвалун

Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я. Карпова, Москва
Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: Khnykov@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2013 г.

Исследована зависимость параметров диэлектрической релаксации нанокompозитов поли-*n*-ксилилен/оксид титана от относительной влажности воздуха. Предложена модель существования трех различных механизмов диэлектрического отклика в исследуемых системах. Показана возможность создания влагометрических сенсоров на основе синтезированных нанокompозитов.

В последнее десятилетие значительный интерес вызывают газовые химические сенсоры — приборы типа „электронный нос“. Они широко используются при решении таких актуальных задач, как экологический мониторинг, охрана здоровья человека на производстве и т.д. Потребность в газочувствительных датчиках есть и в сфере научных исследований [1,2]. Одним из распространенных типов газовых сенсоров являются полупроводниковые сенсоры [1]. Их недостатками являются высокая рабочая температура и старение приборов. Возможное решение указанных проблем заключается в переходе от массивных чувствительных элементов к наноразмерным [3], что часто приводит к улучшению рабочих характеристик. Следующим шагом являются сенсоры на основе нанокompозитов полимер/металл (полупроводник) [3–5]. Проводящий наполнитель в таких пленках имеет очень большую удель-

ную поверхность, что приводит к высокой активности рабочего слоя. Важным свойством нанокompозитов является также огромная объемная доля межфазного граничного слоя, что определяет их специфическое поведение [3–6]. Одним из возможных путей совершенствования газовых датчиков является переход от такого измеряемого параметра, как проводимость, к параметрам рабочего слоя на переменном токе разных частот, например анализ годографа импеданса нанокompозитов (геометрическое место точек на комплексной плоскости) при наличии в окружающей атмосфере разных газов. Примером зависимости диэлектрического отклика от атмосферы является описанное в работе [7] воздействие газов на характеристики пленки анатаза.

В настоящей работе впервые сделана попытка выявить влияние влажности воздуха на характеристики годографа диэлектрического модуля (обратной комплексной диэлектрической проницаемости), такие как: α — параметр Коул-Коула, характеризующий ширину распределения времен диэлектрической релаксации, отношение низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 к оптической ϵ_∞ , среднее эффективное время релаксации τ . Были исследованы импедансные спектры синтезированных нанокompозитов поли-*n*-ксилилен/ TiO_2 , содержащих 8 vol.% оксида титана. Методика синтеза тонкопленочных нанокompозитов и особенности их строения были описаны ранее [4]. Исследованные образцы представляли собой пленки толщиной около $1\ \mu\text{m}$ с наночастицами оксида титана, имеющими размер от 1 до 10 nm. Пленки характеризуются значительной пористостью [4]. Это следует из того, что наночастицы титана быстро окисляются (судя по тому, что они из непрозрачных быстро становятся прозрачными, а их сопротивление непосредственно после синтеза растет в разы за время порядка минут после выноса из вакуума на воздух). В сухом воздухе измерения проводили в диапазоне частот $0.1\text{--}10^7$ Hz с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha-A и диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 mm. Частотные зависимости сопротивления и емкости образца в воздухе влажностью 33–93% были получены с помощью измерителя иммитанса LCR-821 фирмы INSTRON (Taiwan).

Измеренный годограф диэлектрического модуля образца представлен на рис. 1. На врезке приведены частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрического модуля. Видно, что при частоте около 300 Hz наблюдается максимум диэлектрических потерь. На рис. 2

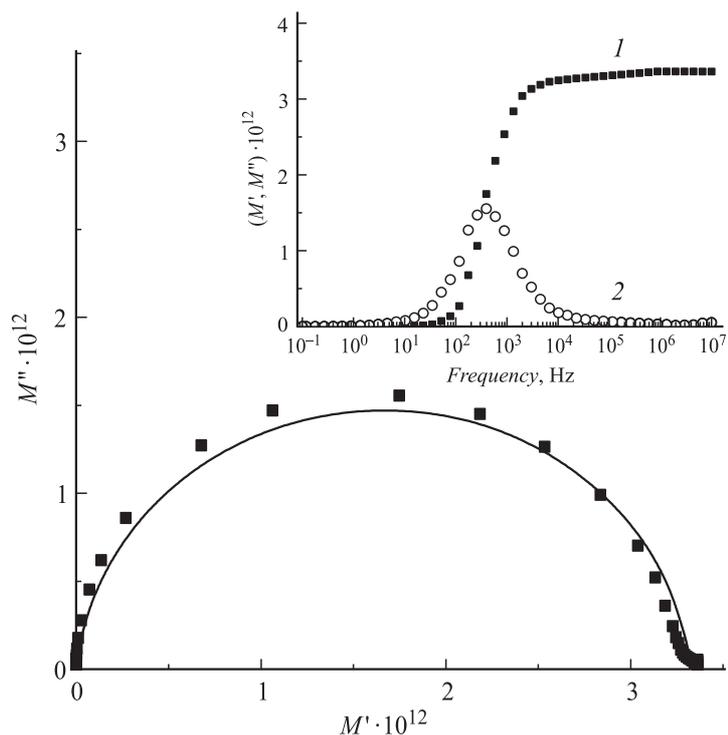


Рис. 1. Годограф диэлектрического модуля (обратной комплексной диэлектрической проницаемости) для образца, содержащего 8 vol.% оксида титана в сухом воздухе (квадраты) и его аппроксимация законом Коул-Коула (сплошная линия); на врезке — частотные зависимости действительной M' (1) и мнимой M'' (2) частей диэлектрического модуля.

приведен годограф обратной комплексной емкости, полученный при влажности 33%, причем сквозная проводимость на постоянном токе много меньше, чем полная проводимость на переменном токе. Максимум потерь в этом случае наблюдается при частоте около 20 кГц. Для больших влажностей годографы построить не удалось, так как времена диэлектрической релаксации становились слишком малы по сравнению с обратной верхней границей диапазона частот. Графики построенных

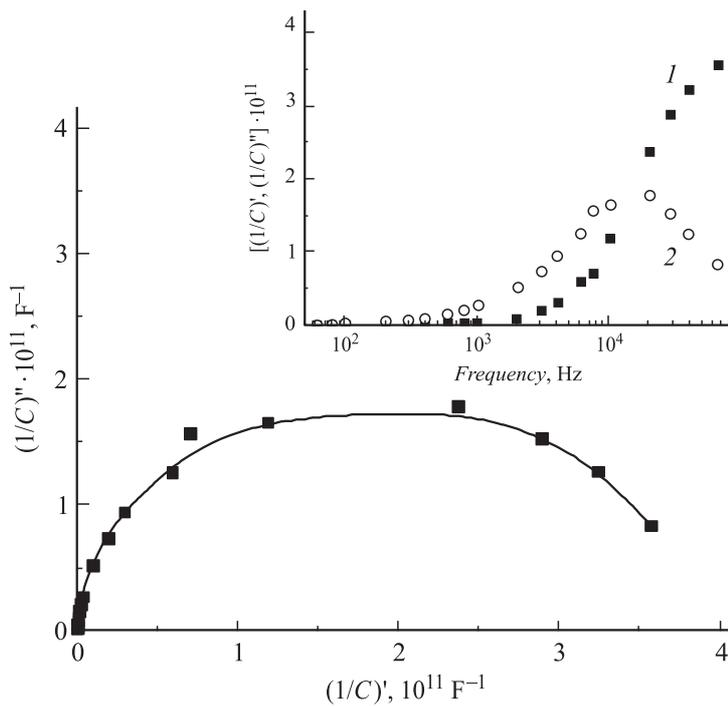


Рис. 2. Годограф обратной комплексной емкости (квадраты) и его аппроксимация законом Коул-Коула (сплошная линия) для образца в воздухе влажностью 33%, на врезке — частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей обратной комплексной емкости.

годографов были проанализированы путем их аппроксимации законом Коул-Коула [8]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость. Обратная комплексная емкость $(1/C)$ прямо пропорциональна диэлектрическому модулю, поэтому $\varepsilon_0/\varepsilon_{\infty} = C_0/C_{\infty}$, значения τ и α для емкости совпадают с таковыми для проницаемости.

Для интерпретации полученных данных было предположено, что в исследуемых системах основную роль играют три процесса диэлектрической релаксации с различными характерными временами [9]. Наиболее быстрый процесс — ориентационная поляризация физически адсорбированной воды. Более медленная релаксация — это перезарядка поверхностных состояний на границе матрица/наночастица, образованных хемосорбированными гидроксогруппами. Время релаксации, соответствующее этому процессу, слабо варьируется вокруг среднего значения. И наконец, самый медленный процесс — поляризация, связанная с формированием поверхностных зарядов на межфазных границах электронами проводимости, т.е. явления Максвелла–Вагнера [10]. Образец можно представить как совокупность резисторов и конденсаторов, соединенных случайным образом, параметры этих элементов зависят от наногеографии образцов, что и приводит к значительному разбросу во временах релаксации для объемной поляризации.

Поляризация в исследуемом диапазоне частот осуществляется преимущественно по второму и третьему механизмам. Медленные процессы объемной поляризации протекают похожим образом при обоих значениях влажности, так как адсорбция воды не меняет наногеографию композита, поэтому относительная доля медленных процессов больше в сухом воздухе, где на поверхностях наночастиц есть только биографические состояния. При нулевой влажности вклад объемной поляризации в диэлектрический отклик доминирует, следовательно, время релаксации на несколько порядков больше, чем во влажном воздухе (соответственно $5.2 \cdot 10^4$ s и 0.019 s). Во влажном воздухе относительный вклад процессов перезарядки поверхностных состояний больше, чем вклад процессов Максвелла–Вагнера, поэтому α выше в сухом воздухе ($6.3 \cdot 10^{-2}$), чем во влажном ($2.3 \cdot 10^{-2}$), и отношение низкочастотной проницаемости к оптической в сухом воздухе ($4.2 \cdot 10^7$) на 4 порядка больше, чем во влажном ($1.53 \cdot 10^3$). Наблюдаемая разница между значениями α , полученными в работе [9] для порошка оксида титана при влажности 33%, равными 0.14, и вычисленными в настоящей работе, может быть объяснена тем, что зерна порошка на порядки крупнее, чем наночастицы в исследуемом композите поли-*n*-ксилилен/TiO₂.

Частотные зависимости емкости были проанализированы на основе закона Дебая [9]

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}. \quad (2)$$

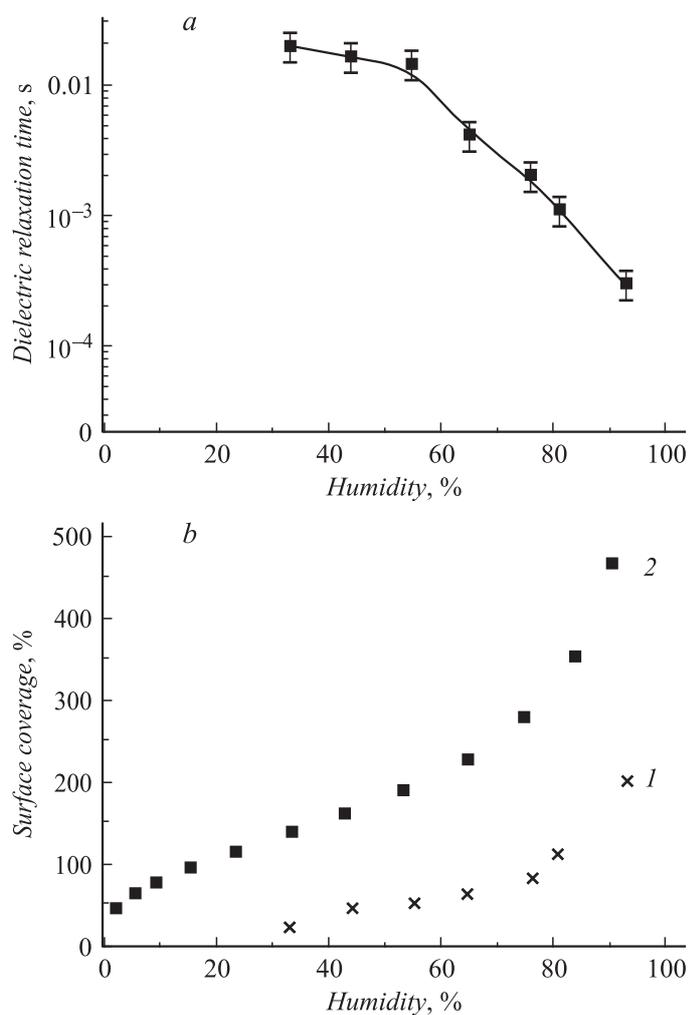


Рис. 3. Зависимость времени диэлектрической релаксации от влажности для образца, содержащего 8 vol.% оксида титана (a). Изотерма адсорбции на наночастицах в образце нанокompозита, содержащего 8 vol.% оксида титана (1), и в порошке оксида титана (2) (b).

Методом регрессии получены эффективные времена релаксации для разных значений влажности воздуха (рис. 3, *a*). При росте влажности от 33 до 93% время релаксации снижается более чем на 2 порядка. Этот факт можно объяснить по меньшей мере двумя способами: во-первых, увеличением относительной доли быстрых процессов при более высокой влажности, что и приводит к уменьшению эффективного времени релаксации; во-вторых отклик образца на переменное внешнее поле можно представить как отклик двух последовательно соединенных слоев с проводимостями σ_1 и σ_2 , толщинами d_1 и d_2 и проницаемостями ε_1 и ε_2 , соответствующих двум фазам. При $\sigma_1 \ll \sigma_2$ время релаксации выражается соотношением [9]

$$\tau = 2\pi\varepsilon_0 \frac{\left[\left(\frac{d_2}{d_1} \right) \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \right]}{\sigma_2}. \quad (3)$$

При росте влажности σ_2 растет, что и вызывает снижение времени τ .

Таким образом, установлено, что диэлектрический отклик исследуемых систем определяется адсорбцией воды на наночастицах. Из сравнения зависимостей времен релаксации от влажности для синтезированного нанокompозита и порошка оксида титана [10], для которого была установлена взаимосвязь между временами релаксации и изотермой адсорбции, можно построить изотерму адсорбции воды и на наночастицах исследуемого композита (рис. 3, *b*). Видно, что из-за гидрофобности полимерной матрицы заполнение поверхности θ достигает единицы при влажности 80%, в то время как для порошка это происходило при 16% влажности [9].

Подводя итог, можно сказать, что параметры диэлектрической релаксации синтезированных нанокompозитов поли-*n*-ксилилен/TiO₂ значительно отличаются при различных значениях влажности окружающей атмосферы, что открывает возможность использования этого материала в качестве рабочего элемента для влагометрических сенсоров.

Список литературы

- [1] Мясников И.А., Сухарев В.Я., Курьянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 328 с.

- [2] *Chemical and biochemical sensors* / Eds W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, I. Lundström and T. Seiyama. V. 2; „Sensors — A Comprehensive Survey“ / Eds W. Göpel, J. Hesse and J.N. Zemel. VCH Weinheim, 1991.
- [3] *Dongfang Yang*. // *Advances in nanocomposites — synthesis, characterization and industrial applications* / Eds Boreddy S.R. Reddy Rijeka. Croatia: In Tech, 2011. P. 857–882
- [4] *Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* // *Российские нанотехнологии*. 2006. № 1. С. 46–58.
- [5] *Godovski D.Yu.* // *Advances in polymer science*. V. 119. P. 79.
- [6] *Godovsky D., Volkov A., Sukharev V., Moskvina M.* // *Analyst*. V. 118. N 8. P. 997.
- [7] *Ponce M.A., Parra R., Savu R., Joanni E., Bueno P.R., Cilense M., Varela J.A., Castro M.S.* // *Sensor & Actuators B: Chemical*. 2009. V. 139. P. 447–452.
- [8] *Cole K.S., Cole R.H.* // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9. P. 341.
- [9] *Morimoto T., Iwaki T.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1987. V. 83. P. 943–956.
- [10] *Blythe A.R., Bloor D.* *Electrical properties of polymers*. Cambridge: University Press, 2005. 492 p.