

УДК 681.587.712.002:66.017

*К.М. Сухий, М.П. Сухий, Я.М. Козлов, О.В. Коломієць, В.І. Кравець, О.В. Лещенко,
О.А. Беляновська, М.М. Томило*

СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ СОРБЕНТІВ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ
Хіміко-економічний ліцей, м. Дніпропетровськ

Одержані неорганічні та органо-неорганічні протонопровідні матеріали з використанням методу золь-гель синтезу, провідність в яких реалізується за рахунок протонів, що утворюються з рухливого водню фосфорнокислотних груп, які містяться у складі гібридного органо-неорганічного нанокompозиту та рухливих протонів кислотних груп, що містяться в його органічних складових.

Вступ

Силікофосфати, для яких характерні високі рівні протонної провідності, є перспективними матеріалами для електроактивних елементів сенсорів вологості та електрохімічних сенсорів [1]. Однак, їх практичне використання обмежується низькими показниками механічних властивостей та гідролітичної стійкості [2], тому доцільно визначити оптимальний склад мембранних матеріалів такого типу. Відповідні мембрани повинні характеризуватись високими (до 10^{-2} – 10^{-4} См/см) рівнями протонної провідності та оптимізованими величинами міцності та еластичності.

Силікофосфатні золь-гель матеріали є нанокompозитами, до складу яких входять силікатна матриця та насичуючий її іонпровідний компо-

нент – ортофосфорна кислота, та можуть мати в своєму складі модифікуючі органічні низько- або високомолекулярні добавки різної природи. Матеріали такого типу зазвичай структуруються у вигляді фрактально-агерованих наноструктур. Рівні іонної провідності останніх залежать від типу фрактальної агрегації та кількісних параметрів фрактальної структури [3]. Тому для контролю процесу створення мембранних матеріалів необхідне проведення моніторингу їх структурно-морфологічних особливостей і властивостей іонної (протонної) провідності з використанням методів малокутового розсіяння рентгенівських променів (МКРП) [4] та імпедансної спектроскопії.

Здійснені раніше дослідження [5] свідчать про фрактальний характер морфології сформова-

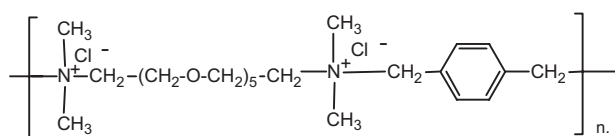
них нанокompозитів, тобто наявність в них як масово- так і поверхнево-фрактальних агрегатів. Фрактальні структури є багаторівневими. Кількісні характеристики фрактальної агрегації, такі як: значення фрактальної розмірності, розміри фрактальних агрегатів і ступінь агрегації частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах вищого рівня залежать від співвідношення неорганічних компонентів ($\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$), молекулярної структури, вмісту органічних модифікаторів і типу аніонів.

Органо-неорганічні силікофосфатні нанокompозитні матеріали з використанням полімерних четвертинних амонієвих солей (полііоненів) демонструють високі рівні протонної провідності (10^{-2} – 10^{-3} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при кімнатній температурі) [5], що робить перспективним їх використання у якості матриць для виготовлення сенсорів вологості [6–11].

Метою даного дослідження є створення сенсорів вологості, в якості матеріалу активного шару яких використовували органо-неорганічні силікофосфатні нанокompозитні матеріали та вивчення їх протонпровідних характеристик у діапазоні частот від 0,01 до 100 кГц в умовах контрольованої температури і вологості.

Експериментальна частина

У роботі золь-гель методом на основі тетраетоксисилану та ортофосфорної кислоти синтезовано два види силікофосфатних нанокompозитів з органічною (ОНСН) та без органічної (СН) складової. У якості органічної складової використана полімерна четвертинна амонієва сіль наступної хімічної будови:



Склади вихідних розчинів та характеристики силікофосфатних нанокompозитів наведені в [12]. Використання полііонену в синтезі силікофосфатних нанокompозитів призводить до утворення матеріалів з більш високою механічною міцністю та еластичністю у порівнянні з вихідними силікофосфатними нанокompозитами. Внаслідок реакцій гідролізу та поліконденсації сформовано нанопоруватий композитний матеріал, який складався з SiO_2 -каркаса, що утворює систему мікро- і мезопор, заповнених протонпровідним електролітом – ортофосфорною кислотою.

Для виготовлення лабораторних зразків сенсорів вологості використано пластинки із ситалу марки С-50-1-06 з розмірами 15×6 мм 2 . На їх поверхню методом напилення нанесено зустрічно-штиреві електроди, відстань між якими складала 400 мкм. Металізація електродів двошарова:

нижній шар ~0,1 мкм Cr, верхній – ~0,3 мкм Ni.

На всю поверхню пластинки з використанням золей на основі тетраетоксисилану було нанесено шари органо-неорганічних силікофосфатних нанокompозитних матеріалів товщиною ~50 мкм.

Для вимірювання імпедансних характеристик сенсорів вологості виготовлений дослідний стенд. Сенсор було зафіксовано в затискачі з електричними виводами, які забезпечують підключення сенсора до входу діелектричного спектрометра. Затискач конструктивно використовувався як кришка мінібюкса, у якому внаслідок наявності перенасичених розчинів солей підтримувались задані рівні відносної вологості у діапазоні від 23,5% до 96,5% при 303 К (23,5% RH – NH_4NO_3 + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 59,4% RH – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 84,0% RH – KCl, 96,5% RH – K_2SO_4). На рис. 1 наведено вигляд затискача з досліджуваним сенсором та конструкції вимірювальної комірки в зборі.



Рис. 1. Сенсор вологості в затискачі

Ширококутові (ШК) і малокутові (МК) рентгенівські дослідження нанокompозитів проводили з використанням методів, описаних в [13]. Обробка даних ШК и МК розсіяння проводилась з використанням програм, описаних в [13]. Для отримання кількісних характеристик фрактальних структур криві МК розсіяння моделювали з використанням методу глобальних уніфікованих функцій Бьюкейджа (G. Veaucaje) [14,15].

Цей метод дозволяє проводити ефективну діагностику наносистем різного типу шляхом моделювання розсіяння багаторівневими фрактальними структурами [11]. В результаті підгонки модельних кривих до експериментальних можна визначати такі структурні параметри, як: тип фрактальних агрегатів (масові або поверхневі), фрактальну розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Рівняння, що описує довільне число взаємозв'язаних структурних рівнів, має вигляд [15]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n \left(G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g(i+1)}^2 / 3) \times \left[\left[\text{erf} \left(q R_{g_i} / 6^{1/2} \right) \right]^3 \right]^{P_i} \right)$$

де G_i – коефіцієнт при співвідношенні Гінье для i -го рівня; B_i – коефіцієнт при члені Порода для степенної залежності логарифма інтенсивності від логарифму хвильового вектора; P_i – експонента, що визначає фрактальну розмірність агрегатів i -го рівня (для поверхневих фракталів $4 > P_i > 3$, для масових фракталів $P_i < 3$).

Фрактальна розмірність масового фрактала $D_m = P_i$, а фрактальна розмірність поверхневого фрактала $D_s = 6 - P_i$; R_g – радіус обертання фрактального агрегату i -го рівня.

Діелектричні характеристики та рівні протонної провідності сенсорів вологості з нанокompозитним силікофосфатним чутливим шарів досліджувались при температурі 303 К з використанням методу діелектричної спектроскопії. Для таких вимірювань використовували діелектричний спектрометр в діапазоні частот від 0,1 до 100 кГц.

Вимірювальну комірку з досліджуванним сенсором розміщено в термостаті, який монтується на ємності Дьюара зі зрідженим азотом. Досягнення заданого рівня температури вимірювань забезпечується шляхом обдуву зразка струменем азоту з контрольованою температурою. Така система термостатування забезпечує варіювання і стабілізацію температури вимірювань у діапазоні від 200 до 413 К.

Результати та їх обговорення

Всі криві ШК рентгенівського розсіяння досліджуваних нанокompозитів характеризуються наявністю в ширококутовому діапазоні кутів розсіяння (від 2 до 40°) одного дифузного максимуму. Це свідчить про аморфний характер ближньої впорядкованості досліджуваних нанокompозитів. Останнє спостерігається для багатьох золь-гель матеріалів [11,12].

Криві МК розсіяння досліджуваних нанокompозитів представлені на рис. 2, 3. Ці криві наведені в форматі: $\log(I) = f(\log(q))$ (I – абсолютна інтенсивність, $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$, q – половина кута розсіяння, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання). Відповідно, $l = \frac{2\pi}{q}$ є мірою ха-

рактеристичної довжини.

Криві МК розсіяння як для вихідного силікофосфатного нанокompозиту, так і для органо-неорганічного силікофосфатного нанокompозиту характеризуються наявністю трьох лінійних ділянок. Це свідчить про формування трирівневої (в порядку зростання 1 – нижчий, середній і вищий рівні) фрактальної структури в даних нанокompозитах.

Суцільними лініями на рис. 2, 3 позначені розраховані криві, які моделюють розсіювання багаторівневою фрактальною структурою. Лінійні ділянки кривих відповідають ділянкам скейлінгової поведінки, а цифри над ними вказують величини нахилів таких ділянок.

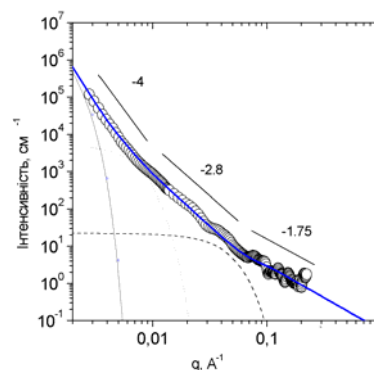


Рис. 2. Крива малокутового розсіяння силікофосфатного нанокompозиту (СН)

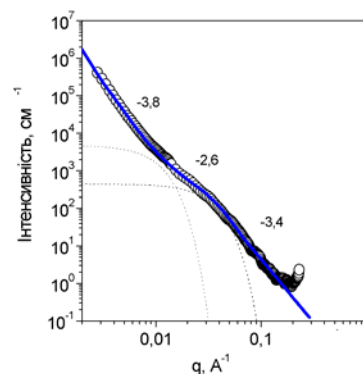


Рис. 3. Крива малокутового розсіяння органо-неорганічного силікофосфатного нанокompозиту (ОНСН)

Параметри фрактальної структури силікофосфатних нанокompозитів

Код зразка	Структурний рівень	Нахил лінійної ділянки	Тип фрактального агрегату	Фрактальна розмірність	R_{g_i} , нм*	$D_{сф}$, нм**
СН	1	1,75	Масовий	1,75	4,2	11
	2	2,80	Масовий	2,80	27,0	70
	3	4,00	Поверхневий	2,00	130,0	340
ОНСН	1	3,40	Поверхневий	2,60	5,5	14
	2	2,60	Масовий	2,60	18,0	50
	3	3,80	Поверхневий	2,20	150,0	400

Примітка: * R_{g_i} – радіус обертання фрактального агрегату; ** $D_{сф}$ – діаметр еквівалентної сфери, яка описує просторові розміри фрактального агрегату

Нахили лінійних ділянок рис. 2, 3 та характеристики структурної організації досліджуваних нанокompозитів наведені в таблиці.

З рис. 2, 3 видно, що криві МК розсіяння всіх досліджуваних матеріалів демонструють наявність трьох лінійних ділянок, що є свідченням трирівневої фрактальної агрегації досліджуваних систем. Але при переході від неорганічних силікофосфатів до органо-неорганічних структурна організація зазнає суттєвих змін. При утворенні вихідного силікофосфатного композиту спочатку формуються досить пухкі агрегати зі структурою масового фракталу, що на більш високому масштабі формують іншу, більш щільну сітку неорганічного полімеру. Нарешті, на третьому рівні ієрархії відбувається переформування цієї структури з утворенням поверхнево-фрактальних кластерів з дуже гладкою поверхнею.

Для органо-неорганічних нанокompозитів первинним елементом структури є поверхневий фрактал (або суцільна частинка). На другому рівні структури формуються масово-фрактальні утворення, які характеризуються шорсткатою поверхнею. І, нарешті, третій рівень структури характеризується, як і у випадку неорганічного композиту, утворенням кластерів з гладкою поверхнею.

На рис. 4 наведена схема багаторівневої фрактальної агрегації досліджуваних нанокompозитів.

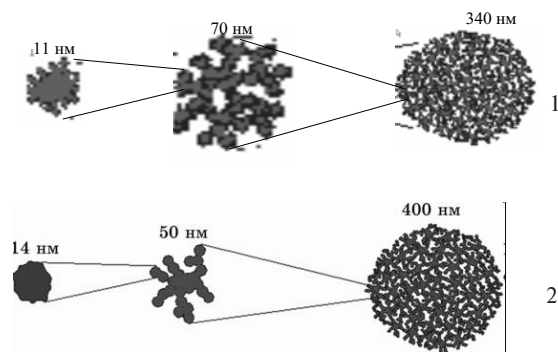


Рис. 4. Схематичне представлення особливостей багаторівневої фрактальної впорядкованості досліджуваних нанокompозитів: 1 – базовий силікофосфатний нанокompозит СН; 2 – органо-неорганічний силікофосфатний нанокompозит ОНСН

На рис. 5 наведені залежності провідності на змінному струмі від відносної вологості отримані для досліджуваних зразків сенсорів вологості при 303 К та частоті 1 кГц у напівлогарифмічних координатах. Складна багаторівнева структура силікатного каркасу забезпечує утримання протонпровідного електроліту – ортофосфорної кислоти в досліджуваних композитах. Рівні іонної провідності є високими і досягають 10^{-2} – 10^{-3} Ом⁻¹см⁻¹ при кімнатній температурі.

Значення провідності на змінному струмі демонструють варіації даної характеристики ($\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$) для сенсорів вологості у дослідженому

діапазоні відносної вологості в на 3–4 порядки. Однак, для органо-неорганічного нанокompозиту залежність провідності від вологості більш лінійна, а рівень провідності на порядок більш високий у порівнянні з вихідним силікофосфатним нанокompозитом.

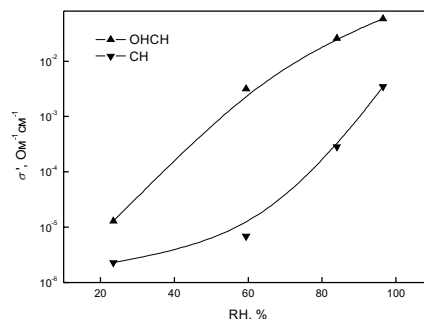


Рис. 5. Залежності питомої провідності на змінному струмі при температурі 303 К та частоті 1 кГц від відносної вологості для досліджуваних нанокompозитів

Рівні значень протонної провідності та діапазон змін даної характеристики для досліджених зразків сенсорів вологості при варіюванні вологості середовища є достатнім для застосування досліджених нанокompозитних матеріалів у якості активного середовища резистивних сенсорів вологості.

Висновки

Використання полімерної компоненти забезпечує можливість отримувати задовільні механічні характеристики і рівні провідності нанокompозитів з метою оптимізації їх експлуатаційних характеристик, що дозволяє використовувати такі нанокompозити у якості матеріалу активного середовища резистивних і електрохімічних сенсорів.

Виготовлено лабораторні зразки сенсорів вологості на основі підкладок, які містять взаємопроникні електроди з нанесеними на них чутливими шарами отриманих за золь-гель методом силікофосфатних матеріалів. Встановлено, що при варіюванні значень відносної вологості середовища від 23,5 до 96,5% значення провідності змінного струму зростають на 3–4 порядки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Transparent Anatase Nanocomposite Films by the Sol-Gel Process at Low Temperatures* / Hirata K., Matsuda A., Hirata T., Tatsumisago M. and Minami T. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* – 2000. – № 17(1). – С.61-69.
2. *Proton Conductivity at Medium Temperature Range and Chemical Durability of Phosphosilicate Gels Added with a Third Component* / Matsuda A., Nono Y., Tadanaga K., Minami T., Tatsumisago M. // *Solid State Ionics.* – 2003. – № 162-163. – С.253-259.
3. *Zook L.A., Leddy J. Experimental studies of diffusion*

- on fractal surfaces // *J. Phys Chem.* – 1998. – № 102. – С.10013-10019.
4. *Диагностика* наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры / А.П. Шпак, В.В. Шилов, О.А. Шилова, Ю.А. Куницкий. – К.: Академперіодика, 2004. – Ч.ІІ. – 112 с.
5. *Вплив* складу та умов синтезу органо-неорганічних полііоненвмістних золь-гель нанокмполімерів на особливості їх фрактальної структури та протонної провідності / Шпак А.П., Куницький Ю.А., Гомза Ю.П., Несін С.Д., Сухий К.М., Сперкач С.О., Леонов Д.С. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2005. – Т.3. – № 4. – С.963-974.
6. *Sakai Y., Sadaoka Y., Ikeuchi K.* Humidity sensors composed of grafted copolymers // *Sensors and Actuators.* – 1986. – № 9. – С.125-132.
7. *Randin J.P., Ziillig F.* Relative humidity measurements using a coated piezoelectric quartz crystal sensor // *Sensors and Actuators.* – 1987. – № 11. – С.319-328.
8. *Sakai Y., Sadaoka Y.* Humidity-sensitive and water-resistant polymeric materials // *Sensors and Actuators.* – 1988. – № 13. – С.243-250.
9. *Sakai Y., Sadaoka Y., Matsuguchi M.* A humidity sensor using cross-linked quaternized polyvinylpyridine // *J. Electrochem. Soc.* – 1989. – № 136. – С.171-174.
10. *A humidity sensor using polytetrafluoroethylene-graft-quaternized polyvinylpyridine / Sakai Y., Sadaoka Y., Matsuguchi M., Kanakura Y., Tamura M.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – № 138. – С.2474-2478.
11. *Шилова О.А., Шилов В.В.* Нанокмполімерні оксидні та гібридні органо-неорганічні матеріали, отримані золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение // *Наносистеми. Наноматеріали. Нанотехнології.* – 2003. – Т.1. – № 1. – С.9-83.
12. *Синтез*, фрактальна структура та параметри протонної провідності органо-неорганічних золь-гель нанокмполімерів / Бурмістр М.В., Гомза Ю.П., Сухий К.М., Клепко В.В., Несін С.Д., Бурмістр Є.М. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2007. – № 2. – С.126-133.
13. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science. The Physics and chemistry of Sol-Gel Process. – San Diego: Academic Press, 1990. – 908 с.
14. *Лупатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – К.: Наук. думка, 1982. – 295 с.
15. *Beaucage G.* Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering // *J. Appl. Crystallogr.* – 1995. – № 28. – С.717-728.
16. *Beaucage G.* Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – № 29. – С.134-146.

Надійшла до редакції 10.06.2013