

ВИТАЛИЙ БОРИСОВИЧ ПИКУЛЕВ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
pikulev@petrsu.ru

ПАВЕЛ ФЕДОРОВИЧ ПРОКОПОВИЧ

аспирант кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
proxy88@petrsu.ru

ВАЛЕРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ГУРТОВ

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
vgurt@petrsu.ru

ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА ЗАРЯДОПЕРЕНОС В МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ*

Исследованы эффекты зарядопереноса в микро- и нанокристаллической целлюлозе при воздействии озона, проинтерпретированы механизмы зарядопереноса в диэлектрике в рамках модели перколяционной проводимости. Показано, что ток через контакт «медь – целлюлоза» в условиях атмосферы квазилинейно возрастает при постоянной величине потока озона вблизи поверхности целлюлозы, а при прекращении озонового воздействия релаксирует к исходно малому значению. Высказано предположение, что данный эффект связан с генерацией озоном дополнительного количества ионов гидроксония на сетке водяных мостиков, с увеличением концентрации воды в порах, а также с нейтрализацией избыточных протонов при диссоциации молекулы озона вблизи отрицательно заряженного медного электрода. Полученные результаты позволяют использовать данный эффект для обнаружения озона, начиная с его естественной атмосферной концентрации.

Ключевые слова: газовый сенсор, перколяционная проводимость, ион гидроксония

Хорошо известно, что озон является для человека чрезвычайно важным соединением: в больших количествах он используется как окислитель в микроэлектронике, бумагоделательном производстве и других отраслях промышленности; атмосферный озон формирует условия жизнедеятельности человека и сохраняет биосферу Земли. Формально не являясь радикалом, озон имеет одно из наиболее высоких значений стандартного редокс-потенциала (после атома фтора, атома кислорода и гидроксильного радикала), в связи с чем он, как и продукты его распада, выступает в качестве окислителя для многочисленных классов органических и неорганических материалов [1], [2]. С другой стороны, озон является опасным для здоровья газом при несоблюдении технологических норм и превышении допустимых концентраций. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$ (см. ГОСТ № 12.1.005–88).

Детекторы озона, используемые в настоящее время, достаточно разнообразны по принципам работы: оптические, химические, электрохимические, абсорбционные. К последним можно отнести ряд широкозонных полупроводниковых

соединений, в которых адсорбция молекул озона приводит к изменению электропроводности. Как стационарные, так и компактные детекторы технологически сложны в изготовлении и эксплуатации и, следовательно, дороги. При этом по селективности и стабильности портативные датчики значительно уступают референсной спектроскопической методике [1], [5].

Суть представленного в данной работе исследования состоит в обнаружении эффекта увеличения электрического тока, проходящего через таблетку пористого полимера, в присутствии озоновых молекул, начиная с концентраций, существенно меньших ПДК. Образцы получены нами методом прессования либо химически чистой микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), либо полученной из нее нанокристаллической целлюлозы (НКЦ, степень кристалличности $70 \pm 5 \%$) под давлением 26 МПа в нормальных условиях. Способ приготовления и свойства НКЦ были подробно рассмотрены нами в работе [6].

Плотность полученного материала таблеток, подвергнутого вакуумной сушке без нагрева, не превышала $1,40 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$, что, в сравнении с предельной плотностью молекул целлюлозы

1,57 г/см³, позволило оценить нижнюю границу пористости образцов в 14 %. В эту оценку не входит кристаллизационная вода и вода в закрытых порах, качественно наблюдаемая на ИК-спектрах. Гравиметрический анализ показал, что при нормальных условиях ~35 % открытых пор занято водой, что позволяет оценить естественную влажность образца в 5 ± 2 %.

Для исследования электрических свойств полученных материалов была сконструирована измерительная ячейка, в которой контактами к таблетке служили два медных цилиндрических электрода, один из которых был сделан полым для обеспечения доступа газа к поверхности полимера (рис. 1). Измерительная ячейка была смонтирована в камере вакуумной установки, что одновременно решало проблемы защиты от электрических помех, обезвоживания и напуска контролируемого количества газа. В качестве измерителя тока использовался управляемый от компьютера прецизионный пикоамперметр Keithley 6485, установка стабилизированного напряжения осуществлялась программно с помощью лабораторных источников APS 7151 и АКПП 1111. Для генерации озона были использованы либо две ультрафиолетовые лампы TUV-15W, либо высоковольтный генератор барьерного разряда, помещаемые в закрытую емкость с принудительным отводом газа.

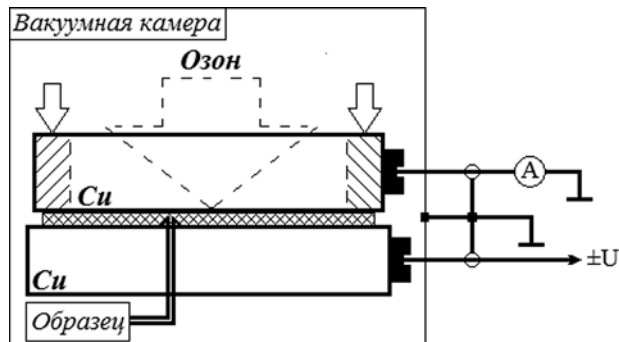


Рис. 1. Схема эксперимента

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) для образцов наноцеллюлозы, подвергнутых сначала вакуумированию, а затем обработке в парах воды, приведены на рис. 2. При измерениях контролировалась релаксация тока для каждого значения напряжения. Проявленный квазилинейный характер ВАХ является сверткой существенно нелинейных эффектов поляризации и зарядопереноса как на границе «металл – полимер», так и в объеме материала.

Вакуумная сушка образцов приводила к тому, что вода испарялась из открытых пор полимерной матрицы, при этом было зафиксировано уменьшение массы на величину порядка 1 %. Обработка в парах воды в течение 15 мин. увеличивала массу образца на 2–3 %. После пребывания образца в нормальных условиях в течение

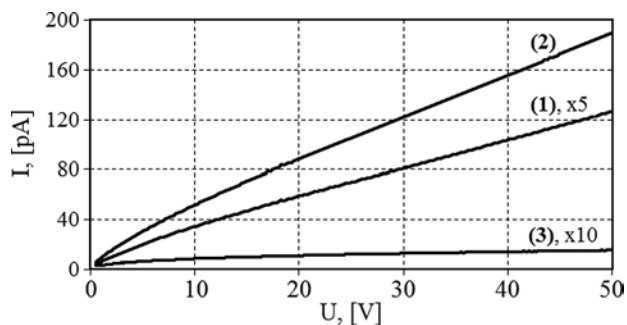


Рис. 2. Влияние влажности на токи в наноцеллюлозе. Цифрами обозначены ВАХ: 1 – в нормальных условиях (атмосфера); 2 – после 15 мин. обработки парами воды при атмосферном давлении; 3 – после 1,5 часа в вакууме при 3 мПа. Измерения проводились при комнатной температуре

нескольких дней, первоначальная масса образца восстанавливалась как в случае сушки, так и в случае увлажнения.

В качестве механизма, объясняющего протекание токов в сформированном из целлюлозы пористом материале, в согласии с точкой зрения [3] и [4], нами рассматривается перенос ионов водорода по водяной сетке, сформированной как кристаллизационной, так и подвижной водой в порах исследуемого материала (рис. 3). Предполагается, что при указанной выше плотности вещества молекулы воды могут формировать в структуре целлюлозы квазинепрерывную трехмерную сетку, по которой могут перемещаться протоны, связанные с молекулами воды (ионы гидроксония). На электрическое поле внутри образца оказывает влияние и сама матрица целлюлозы, состоящая из полярных молекул, способных к некоторой переориентации в пространстве. Наши эксперименты свидетельствуют, что зарядоперенос и эффекты поляризации более выражены у МКЦ, подвергнутой химической и механической деградации, что легко объяснить уменьшением в этом случае степени полимеризации молекул целлюлозы.

Ввиду ионного характера проводимости целлюлозной матрицы медные контакты являются контактами блокирующего типа, что, в свою очередь, приводит к накоплению заряда вблизи электродов и возникновению приэлектродной, миграционной поляризации. Вектор напряженности поля, обусловленного данным типом поляризации, направлен навстречу тянущему полю, что приводит к возникновению обратного диффузионного тока и в связи с этим к уменьшению измеряемого тока со временем при приложении напряжения. Очевидно, достигая контакта, ионы гидроксония нейтрализуются, уменьшая тем самым величину объемного заряда в приэлектродной области. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению потенциального барьера вблизи контакта «медь – целлюлоза» и определяет минимальную (при заданном напряжении и температуре) величину ионного тока.

На релаксацию тока, протекающего через образец, также оказывает влияние переориентация звеньев целлюлозных цепочек. Именно изменением пространственного положения молекул целлюлозы может быть объяснена наблюдаемая нами длительная (до нескольких часов) релаксация токов. Перемещение целлюлозных молекул, наряду с абсорбцией паров воды, оказывает влияние, в свою очередь, на целостность водяных мостиков и, соответственно, на величину тока, протекающего через образец.

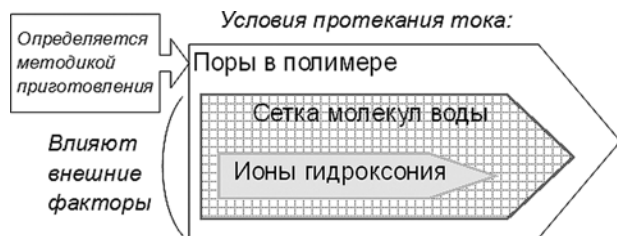


Рис. 3. Предположительный механизм зарядопереноса в МКЦ и НКЦ

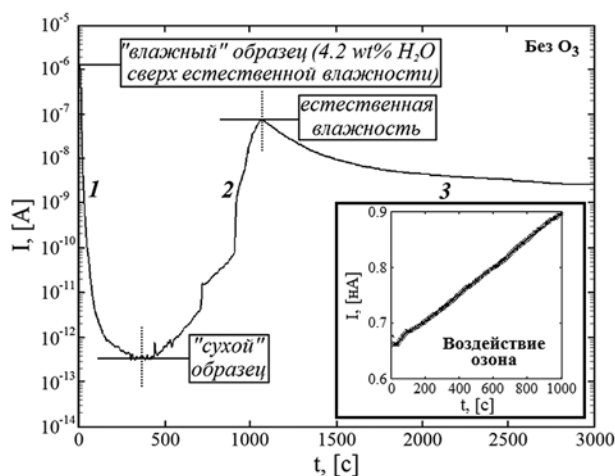


Рис. 4. Кинетика релаксации тока для контакта НКЦ – медь в условиях вакуума (1) и в атмосферном воздухе с влажностью 65 % (3). Участок 2 соответствует напуску воздуха в вакуумную камеру. На врезке показан эффект роста тока при постоянном темпе подвода молекул озона при комнатной температуре, естественной влажности и постоянном приложенном напряжении (25 В)

При отсутствии озонового воздействия кинетика релаксации тока при постоянном напряжении на контактах структуры показана на рис. 4 (области 1 и 3). Следует отметить, что в зависимости от предыстории зарядки образца целлюлозы, особенностей его изготовления и прессования, материала проводящих контактов вид функции релаксации может варьироваться в широких пределах, однако общей тенденцией во всех случаях является уменьшение величины тока со временем.

Характерный участок кинетики роста тока при озоновом воздействии показан на врезке к рис. 4. Поток воздуха, содержащего озон, пода-

вался в камеру с образцом с постоянной скоростью в течение всего времени эксперимента. На начальной стадии озонового воздействия, в силу компенсации эффекта релаксации тока, кривая проходит через минимум, при этом время выхода на линейный рост определяется в первую очередь проводимостью образца и интенсивностью озонолиза. Далее рост тока при различных величинах потока озона аппроксимируется линейной функцией, при этом тангенс угла наклона пропорционален скорости подвода озона к поверхности образца. Диапазон концентраций озона, при которых наблюдался вышеупомянутый эффект, простирался от естественных природных концентраций озона в атмосфере (аналогичных возникающим при близком грозовом разряде) до нескольких ПДК.

Возможность использования контакта «медь – целлюлоза» для детектирования озона в периодическом режиме продемонстрирована на рис. 5. На первых тридцати секундах завершалось высушивание образца в потоке воздуха. Вплоть до 1200-й секунды шел озонолиз, затем до 2000-й секунды проводилась продувка образца атмосферным воздухом. Начиная с 2000-й секунды вновь был включен генератор озона. Представленные на рис. 5 результаты показывают, что в исследованном временном интервале эффект воспроизводим: с помощью озонирования можно поднять ток, с помощью продувки – вновь вернуть образец в исходное состояние, при этом изменения угла наклона линейной части кинетики после восстановления образца не наблюдается.

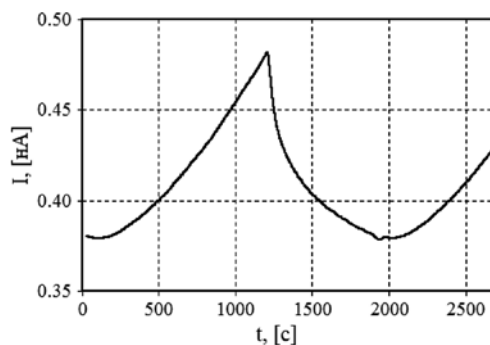


Рис. 5. Кинетика изменения электрического тока через образец наноцеллюлозы при периодическом воздействии потока озона (при постоянном напряжении 30 В)

Базируясь на предположениях о характере проводимости в целлюлозной матрице, можно считать, что эффект усиления тока при озоновом воздействии возникает (1) из-за появления дополнительного количества воды в порах и (2) из-за генерации дополнительного количества протонов на водяной сетке. В [2] предложен путь: $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$; $O_3 + H_2O + e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$, что приводит к увеличению количества воды и катионов гидроксильных групп. Однако катионы OH^- , по нашему предположению, не участвуют в пере-

носе заряда. Продолжение цепочки реакций рассмотрено в [5]: $O_3 + OH^- = O_2^- + HO_2^-$, затем $HO_2^- \rightarrow O_2^- + H^+$, то есть, в конечном итоге, увеличивается количество протонов. Учитывая высокую экзотермичность реакции распада молекул озона, возможно образование различных радикалов, поэтому здесь указаны лишь наиболее значимые пути.

Взаимодействие озона с протонами, приводящее к увеличению содержания воды в порах приэлектродной области, способствует дополнительной нейтрализации ионов гидроксония на границе раздела «медь–целлюлоза» и, таким образом, ведет к уменьшению времени релаксации и увеличению абсолютной величины тока, протекающего через систему. Действительно, напуск озона при отрицательной полярности полого медного электрода приводит к токовому отклику системы на ~10 % большему, чем в случае положительной полярности.

Проведенные нами измерения ИК-спектров образцов НКЦ в НПВО-ячейке при непосред-

ственном воздействии озона показывают рост широкого пика в диапазоне от 3000 до 3500 см^{-1} , а также пиков в районе 1400 см^{-1} , что наиболее естественно объяснить ростом количества –ОН-групп в целлюлозе. При этом образующаяся слабосвязанная вода при продувке образца воздухом может легко десорбироваться и вернуться в атмосферу, что позволяет детектору многократно восстанавливать свою работоспособность.

Таким образом, нами установлен и описан эффект влияния озона на проводимость системы «медь – целлюлоза». Данный эффект может найти применение при конструировании компактных и недорогих датчиков озона. Используемый диапазон значений токов вполне доступен для широко применяемых современных операционных усилителей, что не создает проблем с анализом сигнала. Гораздо более серьезной технологической задачей будет являться периодическая автоматическая калибровка датчика с учетом температуры и влажности воздуха.

* Исследования проведены в рамках реализации Программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин В., Попович М., Ткаченко С. Физическая химия озона. М.: МГУ, 1998. 480 с.
2. Beltran F. J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. CRC Press, 2003. 384 p.
3. Nilsson M., Strømme M. Electrodynamic Investigations of Conduction Processes in Humid Microcrystalline Cellulose Tablets // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 5450–5455.
4. Nilsson M., Frenning G., Gräsjo J., Alderborn G., Strømme M. Conductivity Percolation in Loosely Compacted Microcrystalline Cellulose: An in Situ Study by Dielectric Spectroscopy during Densification // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 20502–20506.
5. O'Donnell C., Tiwari B. K., Cullen P. J., Rice R. G. Ozone in Food Processing. Wiley, 2012. 300 p.
6. Pikulev V., Loginova S., Gurtov V. Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite // Nanoscale Research Letters. 2012. Vol. 7. P. 426:1–6.

Pikulev V. B., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Prokopovich P. F., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Gurtov V. A., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

INFLUENCE OF OZONE ON CHARGE TRANSFER IN MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

Effects of the charge transfer in micro- and nano-crystalline cellulose under the ozone influence were studied. In the frames of the percolation conductivity model an interpretation of mechanisms promoting the charge transport in dielectrics was suggested. The experiment showed that the electric current through the “copper-cellulose” contact under atmospheric conditions demonstrates a quasi-linear increase at constant ozone flux over the surface of a cellulose tablet. Upon ozone exposure termination the current relaxes to the initial small value. We believe that this effect is caused by the generation of extra amounts of hydronium ions on the grid of water bridges under ozone exposure, and is also induced by the increase of water concentration in the pores. It is also associated with neutralization of excess protons during dissociation of ozone molecules near the negatively charged copper electrode. The obtained results allow using this effect for ozone detection starting from small atmospheric concentration of ozone.

Key words: gas sensor, percolation conductivity, hydronium ion

REFERENCES

1. Lunin V., Popovich M., Tkachenko S. *Fizicheskaya khimiya ozona* [Physical chemistry of ozone]. Moscow, MSU Publ., 1998. 480 p.
2. Beltran F. J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. CRC Press, 2003. 384 p.
3. Nilsson M., Strømme M. Electrodynamic Investigations of Conduction Processes in Humid Microcrystalline Cellulose Tablets // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 5450–5455.
4. Nilsson M., Frenning G., Gräsjo J., Alderborn G., Strømme M. Conductivity Percolation in Loosely Compacted Microcrystalline Cellulose: An in Situ Study by Dielectric Spectroscopy during Densification // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 20502–20506.
5. O'Donnell C., Tiwari B. K., Cullen P. J., Rice R. G. Ozone in Food Processing. Wiley, 2012. 300 p.
6. Pikulev V., Loginova S., Gurtov V. Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite // Nanoscale Research Letters. 2012. Vol. 7. P. 426:1–6.

Поступила в редакцию 29.12.2014