Фанина Е. А., канд. техн. наук, доц., Кальчев Д. Н., соискатель

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТОВ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТИТАНАТА БАРИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ\*

## evgfanina@rambler.ru

Изучены температурные закономерности электрической проводимости композитов на основе углеграфитовых материалов и сегнетоэлектрика — титаната бария. Показано, что электрические свойства гетерогенных систем на основе дисперсий графитов и титаната бария зависят от нескольких основных параметров. Важными из них являются такие как степень агрегации электропроводящих частиц, электрическая проводимость и энергия активации перехода носителей электрического тока в зону проводимости.

Установлено, что концентрация графита в области 0,18-0,2 масс. в композиционных покрытиях строительного назначения позволяет получать системы с автоматической регуляцией мощности тепловых потоков, которые отвечают требованиям оптимальных параметров микроклимата.

**Ключевые слова:** температурные закономерности удельной электрической проводимости, сегнетоэлектрики, цепочечные структуры дисперсий графита, энергия активации электрической проводимости.

Среди исследований новых композиционных материалов, применяемых в строительстве, большой интерес вызывают материалы, обладающие функциональными электрическими свойствами и характеристиками. Их применяют для создания надежных, безопасных, экономичных технологий строительного назначения (тепловые экраны, обогревательные панели, устройства защиты от электромагнитных излучений и т.д.). К таким относят электропроводящие композиционные покрытия с положительным температурным коэффициентом сопротивления.

Так, резистивные электропроводящие композиты имеют широкую значимость по конструктивным показателям и позволяют достигать комфортных микроклиматических условий в помещениях. Достаточно отметить, что различные виды инфракрасного отопления являются одним из прогрессивных методов отопления больших и малых площадей производственных и жилых помешений.

Основой создания электропроводящих материалов и изделий является углеродный компонент [1, 2, 5, 6], поэтому в данной работе для создания надежной и безопасной технологии микроклимата предлагается применять композиционный состав на основе графита и сегнетоэлектрика — титаната бария. Применяя добавки сегнетоэлектрика, можно изменять электрические характеристики изделий и материалов в зависимости от внешних воздействий, например, температуры окружающей среды. Действительно, регулируя температурный коэффициент электрического сопротивления, можно создавать

системы с автоматической мощностью тепловых потоков.

Более того, электропроводящие материалы и изделия с положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления способны выдерживать высокое и длительное воздействие электрического тока и температуры, что не нарушает целостности электрических контактов гетерогенной системы, обеспечивая устойчивую работу системы микроклимата.

Цель данной работы заключается в исследовании температурных зависимостей электропроводности покрытий на основе метасиликата натрия (ГОСТ 13078-81), графита марки ГЛ-1 Завальевского месторождения дисперсностью 60 мкм и титаната бария (ТУ 6-09-3963-84). Для измерения удельного электрического сопротивления образцов использовали автоматический измеритель LCR Е7-8 переменного тока при фиксированной частоте 1000 Гц. Микроскопические исследования аншлифов проводили с помощью цифрового микроскопа Levenhuk D 320 L. Покрытия формировали путем перемешивания всех компонентов в заданных концентрациях с последующим обжигом при температуре 625 К в течении 2 ч.

Электропроводность, как физическая величина характеризующая способность материала проводить электрический ток — является количественным показателем, позволяющий нам оценивать влияние компонентов смеси на технические характеристики конечного продукта.

На рис. 1 представлены зависимости удельной электропроводности x, от процентного со-

держания графита в композиционных покрытиях

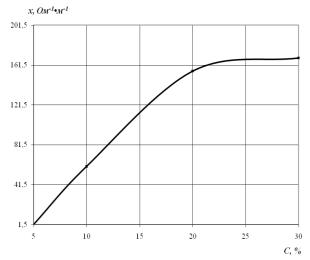


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности x от процентного содержания графита, T = 120 °C

Из графика видно, что значительное изменение удельной электропроводности происходит при концентрациях до 20 %. Дальнейшее увеличение концентрации графита незначительно влияет на электрические характеристики покрытий. Это связано с образованием цепочечных структур в гетерогенных системах, [3, 4, 7]. Исследования структуры композитов, выполненные методом микроскопии, подтверждают наличие агрегатов в гетерогенной системе. На микрофотографиях видны цепочные структуры из агрегатов графита, проводящие электрический ток, рис. 2.

В работе исследовали композиционные материалы с концентрацией 0,18-0,2 масс., где происходит изменение механизма электропроводности дисперсных систем. Электропроводность влияет на доменную структуру титаната бария. В частности, получение однодоменных кристаллов обусловлено конкуренцией между скоростью роста сегнетоэлектрической фазы и изменением концентрации свободных носителей заряда при переходе кристалла в сегнетоэлектрическую область. Если при этом поверхностный заряд граничных диполей может быть скомпенсирован свободными зарядами, то создаются необходимые условия для образования однодоменного кристалла.

У титаната бария при кратковременном приложении электрического поля наблюдаются пропеллерообразные петли, что связывают с натеканием свободных носителей заряда к границам доменов и с соответствующей компенсацией поля деполяризации.

Динамика движения доменов при наложении внешнего электрического поля также связана с концентрацией носителей заряда, т.е. с электропроводностью титаната бария и графита.

Как видно из графика (рис. 3, *a*), удельная электропроводность композиционного материала практически не зависит от температуры, а энергия активации значительно снижается (рис. 3, б). В композитах на основе графита и титаната бария электропроводность имеет электронный характер в весьма широком интервале температур.

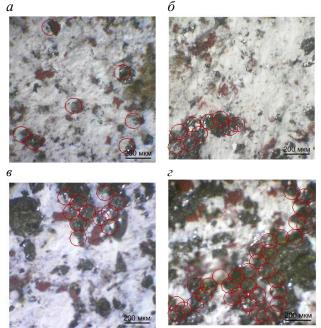


Рис. 2. Микрофотографии частиц графита в композиционных покрытиях при их содержании: a-2-0.03; 0.05; 0.1; 0.2 (мас.) соответственно

Температурные закономерности электрической проводимости удовлетворительно интерполируются линейной зависимостью в координатах лагарифм электрической проводимости — обратная температура (1/T). Коэффициент корреляции равен 0,96—0,98. Таким образом, зависимость удельной электропроводности от температуры отображается уравнением:

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\Delta E_1/2RT} + \sigma_2 e^{-\Delta E_2/2RT}.$$

Здесь  $\sigma$  — удельная электрическая проводимость системы,  $\mathrm{Om}^{\text{-1}}\cdot\mathrm{m}^{\text{-1}}$ ;  $\sigma_{l}$  — собственная удельная электропроводность;  $\sigma_{2}$  — примесная электропроводность;  $\Delta E_{l}$ ,  $\Delta E_{2}$  — энергия активации собственной и примесной проводимости; R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·град; T — абсолютная температура, K.

Первое слагаемое этого выражения отражает характер температурной зависимости собственной проводимости, а второй — примесной. При низких и сравнительно невысоких температурах проявляется, в основном, примесная проводимость. Поэтому первое слагаемое выражения мало отличается нуля.

При высоких температурах существенна лишь собственная проводимость, и зависимость от температуры определяется только первым членом.

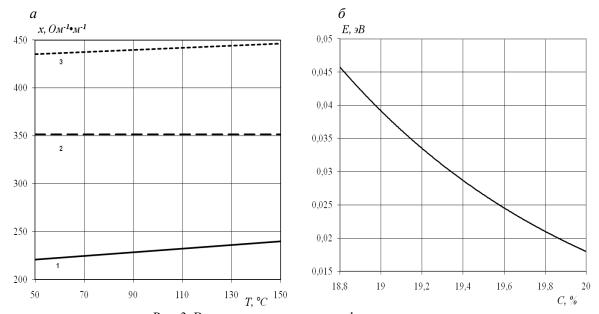


Рис. 3. Влияние концентрации графита на величины: a – удельной электропроводности (1 – 0,18; 2 –0,19; 3 – 0,2 масс.);  $\delta$  – энергии активации

Энергия активации электрической проводимости составляет около 2 эВ, а оптическая ширина запрещенной зоны 3 эВ, [8]. Для графита величина запрещенной зоны составляет порядка 7 эВ. Такое снижение энергии активации связано с увеличением свободных зарядов, а поляризация титаната бария приводит к снижению удельной электропроводности.

Полученные концентрации и условия образования электропроводящего композиционного материала с добавками титаната бария, являются основой для создания резистивных композитов с положительным температурным коэффициентом сопротивления для создания функциональных безопасных систем регулирования энергетических потоков в технологических процессах и производствах.

\*Работа выполнена в рамках реализации мероприятий Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012-2016 годы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Jian Quan Qi. Dielectric properties of barium titanate ceramic / Jian Quan Qi, Wan Ping Chen, Yu Wang // Journal of applied physic. 2004. № 11. P.6937-6939.
- 2. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков // УФН. 1995. Вып.1, т.62.
- 3. Фанина Е.А. Моделирование электрической проводимости дисперсий антрацита и графита в электролитах / Е.А. Фанина, А.Н. Лопанов // Химия твердого топлива. №. 4. 2012. pp. 66—69.
- 4. Lopanov A.N. Modeling of the Electrical Conductivity of Graphite Dispersions in Electro-

- lytes / A.N. Lopanov, E.A. Fanina, I.V. Prushkovsky // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. V.2. N2. 2012. P.p.28-31 doi:10.4236/jsemat.2012.21005 Published Online January.
- 5. Лопанов А.Н. Электропроводящие композиты на основе портландцемента и углеродных материалов / А.Н. Лопанов, А.Ю. Семейкин, Е.А. Фанина // Цемент и его применение. 2010. N 4. C. 107-110.
- 6. Лопанов А.Н. Экологические и технологические аспекты создания отопительных систем на основе углеродных электропроводящих цементов / А.Н. Лопанов, А.И. Шершнёв // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2004. N 8 (Ч.5). С. 196-197.
- 7. Лопанов А.Н. Влияние неоднородностей двойного электрического слоя антрацитов на константу адсорбционного равновесия. / А.Н. Лопанов // Химия твердого топлива  $N \ge 2$ , 2005. С. 16-21.
- 8. Горелов, Б.М. Структура, оптические и диэлектрические свойства наночастиц титаната бария, полученных механохимическим методом. / Б.М. Горелов // Журнал технической физики. 2011. Вып.1, том 82. С.87-94.