



Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького
Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies named after S.Z. Gzhytskyj

doi:10.15421/nvlvet6824

ISSN 2413–5550 print
ISSN 2518–1327 online<http://nvlvet.com.ua/>

УДК 539.23:621.38:541.64

Сенсорні властивості плівок поліаніліну, отриманих на оптично–прозорих носіях

Б.Р. Циж^{1,2}, О.І. Аксiментьєва³, М.Р. Ольхова¹, Ю.Ю. Горбенко³
tsizhb@ukr.net

¹Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького,
вул. Пекарська, 50, м. Львів, 79010, Україна;

²Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz, Bydgoszcz, Poland;

³Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, м. Львів, 79005, Україна

Виявлення і моніторинг газоподібного аміаку в атмосфері та промислових середовищах є необхідним у різних галузях застосування, в тому числі для контролю свіжості харчових продуктів. Чутливі елементи сенсорних пристроїв виготовляють переважно на основі неорганічних речовин, зокрема плівок токсичних і дефіцитних напівпровідників. На даний час доступна велика кількість різноманітних пристроїв для виявлення аміаку, проте більшість з них є дорогими та складними у виробництві і застосуванні, що зумовлює пошуки простішого та дешевшого способу виготовлення таких датчиків.

Стаття присвячена розробці чутливих елементів сенсорних пристроїв на основі тонких плівок електропровідного полімеру – поліаніліну (ПАН), що привертає значну увагу завдяки нескладному синтезу, низькій вартості, чутливості до різних газів при кімнатній температурі. Зміну оптичних властивостей плівок ПАН внаслідок взаємодії з молекулами газоподібного аміаку вивчали для виявлення та встановлення вмісту газу у навколишньому середовищі. Показано, що запропонований метод формування газочутливих плівок шляхом хімічного осадження ПАН на поверхні оптично–прозорих матеріалів (скло, станум оксид, поліметилметакрилат) забезпечує високу чутливість до аміаку, що проявляється у зсуві смуги пропускання і зменшенні її інтенсивності. Час встановлення адсорбційно–десорбційної рівноваги становить 30–60 с, що підтверджує швидкодю оптичного відгуку отриманих плівок.

Ключові слова: поліанілін, тонкі плівки, морфологія, прозорі підкладки, хімічне осадження, аміак, чутливість, сенсорний елемент, спектри пропускання, оптичний відгук, швидкодія.

Сенсорные свойства пленок полианилина, полученных на оптически–прозрачных носителях

Б.Р. Циж^{1,2}, Е.И. Аксiментьєва³, М.Р. Ольхова¹, Ю.Ю. Горбенко³
tsizhb@ukr.net

¹Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологий имени С. З. Гжицкого,
ул. Пекарская, 50, г. Львов, 79010, Украина;

²Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz, Bydgoszcz, Poland;

³Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, Украина
ул. Грушевского, 4, г. Львов, 79005, Украина

Выведение и мониторинг газообразного аммиака в атмосфере и промышленных средах необходимо в различных областях применения, в том числе для контроля свежести пищевых продуктов. Чувствительные элементы сенсорных устройств изготавливают преимущественно на основе неорганических веществ, в частности пленок токсичных и дефицитных полупроводников. В настоящее время существует множество устройств для обнаружения аммиака, однако большинство из них явля-

Citation:

Tsyzh, B.R., Aksimentyeva, O.I., Olhova, M.R., Horbenko, Yu.Yu. (2016). Sensory properties of polyaniline films, obtained on the optically transparent carriers. *Scientific Messenger LNUVMBT named after S.Z. Gzhytskyj*, 18, 2(68), 121–125.

ються дорогостоящими и сложными в производстве и применении, что обуславливает поиски более простого и дешевого способа изготовления таких датчиков. Статья посвящена разработке чувствительных элементов сенсорных устройств на основе тонких пленок электропроводящего полимера – полианилина (ПАН), привлекающего большое внимание благодаря неслучайному синтезу, низкой стоимости, чувствительности к различным газам при комнатной температуре. Изменение оптических свойств пленок ПАН в результате взаимодействия с молекулами газообразного аммиака изучали для выявления и определения содержания газа в окружающей среде. Показано, что предложенный метод формирования газочувствительных пленок путем химического осаждения ПАН на поверхности оптически прозрачных материалов (стекло, тантал оксид, полиметилметакрилат) обеспечивает высокую чувствительность к аммиаку, что проявляется в смещении полосы пропускания и уменьшении ее интенсивности. Время установки адсорбционно–десорбционного равновесия составляет 30–60 с, что подтверждает быстрое действие оптического отклика полученных пленок.

Ключевые слова: полианилин, тонкие пленки, морфология, прозрачные подложки, химическое осаждение, аммиак, чувствительность, сенсорный элемент, спектры пропускания, оптический отклик, быстрое действие.

Sensory properties of polyaniline films, obtained on the optically transparent carriers

B.R. Tsyzh^{1,2}, O.I. Aksimentyeva³, M.R. Olhova¹, Yu.Yu. Horbenko³
tsizhb@ukr.net

¹Lviv national university of veterinary medicine and biotechnologies named after S. Gzhytskyj,
Pekarska Str., 50, Lviv, 79010, Ukraine;

²Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz, Bydgoszcz, Poland;

³Ivan Franko National University of Lviv,
Hrushevskogo Str., 4, Lviv 79005, Ukraine

Detection and monitoring of gaseous ammonia in the atmosphere and industrial environments is essential in various fields of application, including monitoring of the food freshness. The sensing element of devices are made largely from inorganic substances, including films of toxic and deficient semiconductors. Currently a large variety of devices are available to detect ammonia, but most of them are expensive and complex to manufacture and use, which causes the search of simpler and cheaper method of manufacturing such sensors. The article is devoted to developing of the sensitive elements of devices based on thin films of conducting polymer – polyaniline (PAN), which attracted considerable attention due to the simple synthesis, low cost, sensitivity to various gases at room temperature. The changes in optical properties of PAN films, caused by interaction with molecules of gaseous ammonia, were studied to identify and establish the gas content in the environment. It is shown that the proposed method of forming the gas sensitive films by chemical deposition of PAN on the surface of optically transparent materials (glass, tin oxide, polymethylmethacrylate) provides high sensitivity to ammonia, which is manifested in the shift of the transmittance band and reducing its intensity. Time of adsorption–desorption equilibrium is 30–60 s, confirming the performance of the optical response of obtained films.

Key words: polyaniline, thin films, morphology, transparent substrates, chemical deposition, ammonium, sensitivity, sensor element, transmission spectra, optical response, rate action.

Вступ

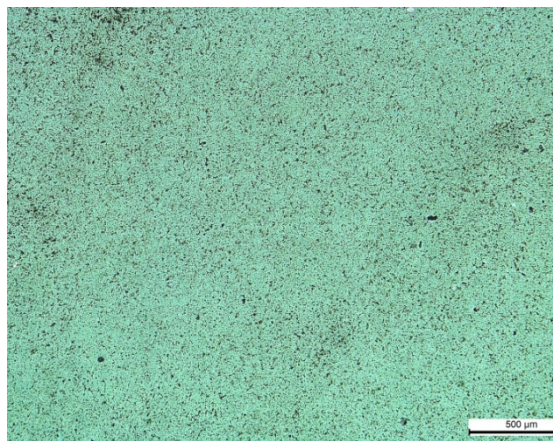
За літературними даними, чутливі елементи сенсорних пристроїв виготовляють на основі неорганічних речовин, переважно, напівпровідників, таких як SnO₂, CuO, ZnO, TiO₂, In₂O₃ та ін. Ці оксидні матеріали використовують у вигляді тонкої або товстої плівки для детектування та моніторингу вмісту парів етанолу, метанолу, аміаку, ацетону, CO₂, CO, NO, Cl₂, а також визначення рівня вологості газових середовищ (Dorozhkin and Rozanov, 2001; Wilson et al., 2007; Olenych et al., 2011; Tsizh et al., 2013). Аміак широко застосовують у холодильній, хімічній промисловості, при виробництві добрив, цей газ виділяється при втраті свіжості продуктів тваринництва в процесі їх зберігання (Timmer et al., 2005; Tsizh et al., 2008). Його токсичність зумовлює значну небезпеку для здоров'я та життя людей. Високі концентрації аміаку (≥ 1000 ppm) можуть спричинити набряк легенів, а також накопичення рідини в легенях (Timmer et al., 2005). Отже, виявлення і моніторинг газоподібного аміаку в атмосфері та промислових середовищах є необхідним у різних галузях застосування, в тому числі для контролю свіжості харчових продуктів.

На даний час доступна велика кількість різноманітних пристроїв для виявлення аміаку, проте більшість з них є дорогими та складними у виробництві та застосуванні (Dorozhkin and Rozanov, 2001; Wilson et al., 2007). Відповідно, продовжуються пошуки простішого та дешевшого способу виготовлення таких датчиків. Поліанілін (ПАН) привертає значну увагу як матеріал для виготовлення елементів сенсорних пристроїв завдяки нескладному синтезу, низькій вартості, чутливості до різних газів при кімнатній температурі і оборотності процесів адсорбції–десорбції газів, які змінюють рівень допущення полімеру (Tsizh et al., 2014; Paulraj et al., 2016; Vaghela et al., 2016). Проте, такі недоліки ПАН, як нездатність утворювати розплави та нерозчинність, обмежують методи його отримання електрохімічним осадженням (Wilson et al., 2007; Tsizh et al., 2008; Tsizh et al., 2014), яке можливе тільки на струмопровідних поверхнях і вимагає спеціального обладнання. Все це зумовлює пошук нових чи модифікацію існуючих методів отримання плівок ПАН на оптично–прозорих носіях для створення високочутливих, селективних та стабільних елементів оптичних сенсорів.

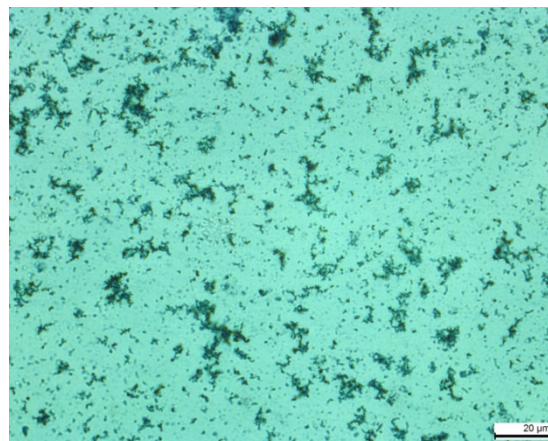
Метою роботи стало вивчення оптичних характеристик тонких плівок ПАН, отриманих методом хімічної окисної полімеризації на прозорих поверхнях та можливості їх використання для детектування та моніторингу вмісту аміаку у газових середовищах.

Матеріал та методи досліджень

Плівки ПАН отримували методом окисної полімеризації з 0,1 М розчину аніліну в 0,5 М H_2SO_4 в присутності 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ відповідно до методики (Jin et al., 2000). Як оптично-прозорі субстрати використовували пластинки скла, вкриті напівпровідниковим шаром SnO_2 , а також скла «Сorning» та органічного скла (поліметилметакрилату), які мали форму прямокутника з розмірами 10x30x0,5 мм. Очищену і знежирену пластинку занурювали у реакційну суміш на годину, після чого отримані плівки полімеру промивали дистильованою водою і висушували на повітрі протягом доби при кімнатній температурі. Товщина плівок, виміряна за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІІ-4 становила 480 ± 15 нм. Всі реактиви були отримані від AldrichCo (Німеччина) і використовувались без додаткової очистки. Оптичні спектри пропускання знімали за допомогою фотоколориметра КФК-3 за температури 291 ± 1 К. Робочий діапазон довжин хвиль – від 400 до 990 нм. На основі визначеної залежності оптичного пропускання T (%) від довжини хвилі λ (нм) отримували спектри пропускання плівок. При цьому оптичні спектри плівок, отриманих на різних субстратах, практично не відрізнялись.



a



б

Рис. 1. Мікрофотографії поверхні плівки ПАН на підкладці SnO_2 .

Збільшення: а – 50 разів, б – 1000 разів.

Типові спектри оптичного пропускання сенсорних плівок поліаніліну наведені на рисунках 2–4. Як видно з рис. 2, спектр вихідної плівки ПАН характеризується широкою «зеленою» смугою пропускання в інтервалі λ від 500 до 700 нм з максимумом при $\lambda = 550$ нм.

Дія газових молекул, зокрема, аміаку, спричиняє певні зміни у параметрах оптичних спектрів плівок ПАН. При малих парціальних тисках аміаку (0,859 кПа) вигляд спектру змінюється, а саме – спостерігається зсув максимуму пропускання від 550

Дослідження сенсорних властивостей плівок до дії аміаку проводили у герметичній кварцовій кюветі з вмонтованим у кришку–тримач зразком, яку поміщали в робочу камеру фотоколориметра. Малі парціальні тиски аміаку (P_{NH_3}) створювались в кюветі над аміачним розчином різної концентрації (від 1 до 5%), значення P_{NH_3} (в кПа) визначались за довідниковим табличними даними (Lur'e, 1962). Кінетичні дослідження чутливості плівок до дії газового середовища проводили у кварцових кюветках за зміною оптичного пропускання плівки в залежності від часу експозиції в газовому середовищі при постійній довжині хвилі, яка відповідала максимальній чутливості зразка при $T = 291$ К.

Морфологію поверхні плівок вивчали за допомогою оптичної мікроскопії – мікроскопа «Micromed» з цифровою фотокамерою «Nicon-2500», збільшення 50 і 1000 разів.

Результати та їх обговорення

Плівки поліаніліну, отримані методом хімічного осадження на поверхні скла як органічного, так і неорганічного походження, мають інтенсивний зелений колір, властивий поліаніліну (Tsizh et al., 2008; Paulraj et al., 2016) і характеризуються досить рівномірною товщиною та структурою поверхні (рис. 1, *a*). При великих збільшеннях спостерігається аморфно-кристалічна структура плівки, а саме: наявність кристалічних утворень ПАН, рівномірно розподілених в аморфній матриці полімеру. Наявність розвиненої поверхні полімерної плівки зумовлює їх високу здатність до адсорбції різноманітних газів.

(початковий) до 530 нм при дії аміаку протягом 300 с, при цьому зсув максимуму пропускання $\Delta\lambda$ зростає з часом контакту плівки з молекулами аміаку (рис. 2, *б*). Водночас при збільшенні часу витримки плівки в атмосфері NH_3 спостерігається зменшення оптичного пропускання (T) від 88 % до 78 % (рис. 2, *a*).

При збільшенні парціального тиску аміаку ($P_{\text{NH}_3} = 2,573$ кПа) максимум пропускання зсувається від 540 до 500 нм вже за 90 с, відповідна залежність наведена

на рис. 3, б. При цьому оптичне пропускання зменшується із зростанням часу витримки від 70 до 50%.

При дії на плівку ПАН аміаку ще більших концентрацій ($P > 4$ кПа) зменшення пропускання майже на 18

– 20% і зсув максимуму пропускання від 550 до 510 нм спостерігається вже протягом першої хвилини контакту плівки з молекулами газу (рис. 4, а, б).

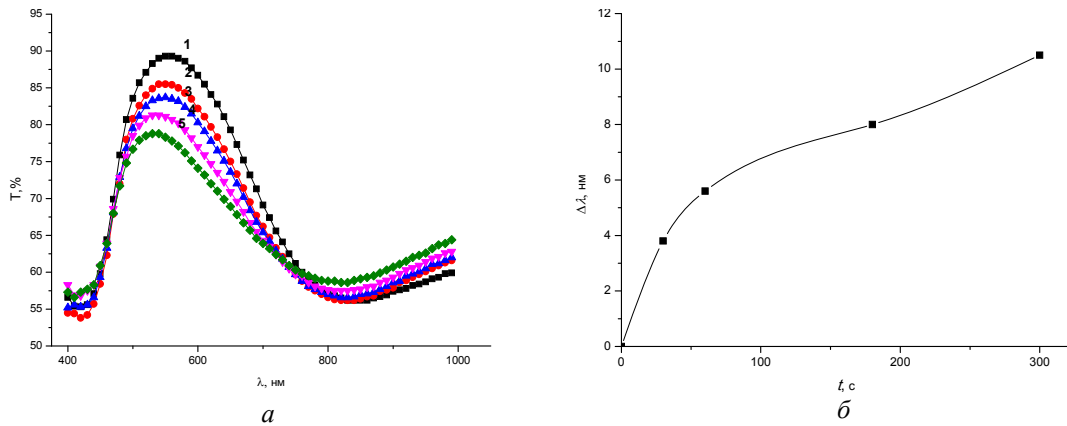


Рис. 2. (а) Оптичні спектри пропускання плівок поліаніліну без дії аміаку (1), та при дії аміаку протягом 30 с (2), 60 с (3), 180 с (4) та 300 с (5). (б) Залежність величини зсуву максимуму оптичного пропускання плівки поліаніліну від часу дії аміаку. Парціальний тиск $P_{NH_3} = 0,859$ кПа.

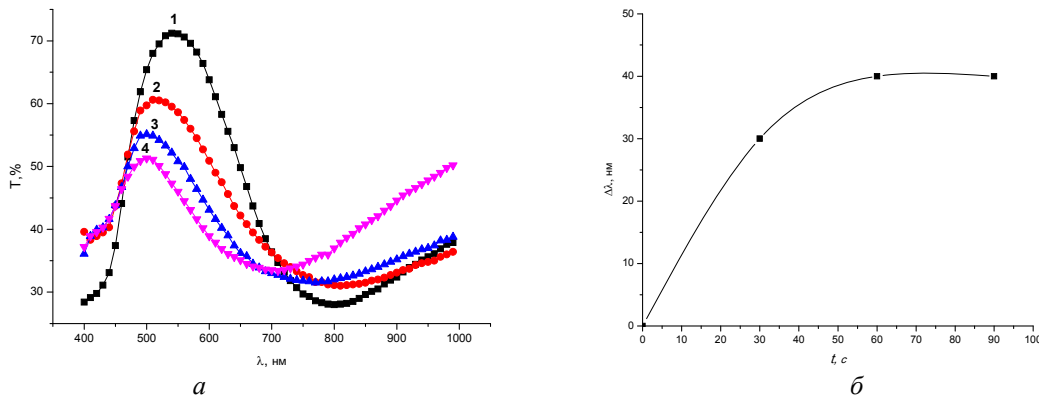


Рис. 3. (а) Оптичні спектри пропускання плівок поліаніліну без дії аміаку (1), та при дії аміаку протягом 30 с (2), 60 с (3), 90 с (4). (б) Залежність величини зсуву максимуму оптичного пропускання плівки поліаніліну від часу дії аміаку ($P_{NH_3} = 2,573$ кПа).

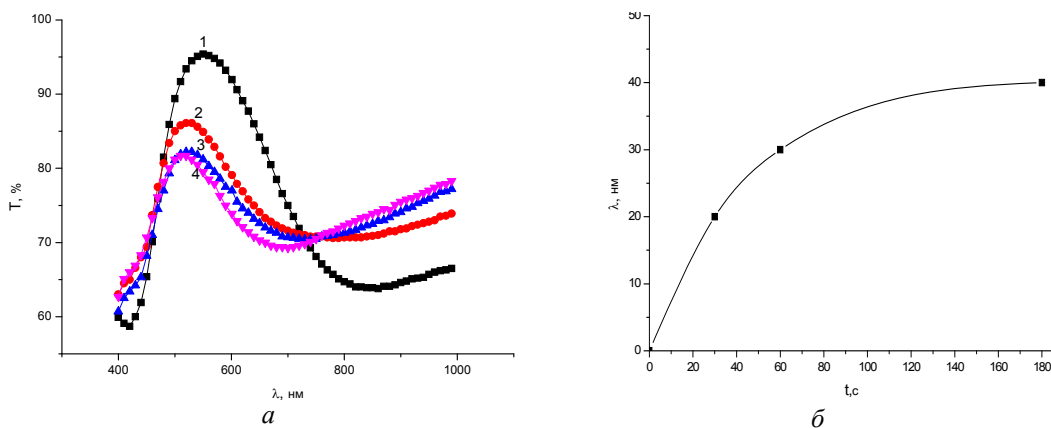


Рис. 4 (а) Оптичні спектри пропускання плівок поліаніліну без дії аміаку (1), та при дії аміаку протягом 30 с (2), 60 с (3) і 180 с (4). (б) Залежність величини зсуву максимуму оптичного пропускання плівки поліаніліну від часу дії аміаку ($P_{NH_3} = 4,429$ кПа)

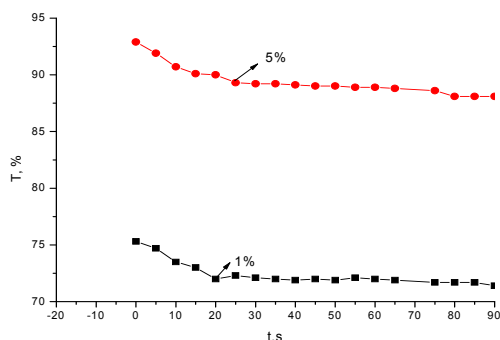


Рис. 5. Кінетика зміни оптичного пропускання плівки поліаніліну за дії аміаку при його концентраціях 1 та 5%

Такий висновок підтверджують кінетичні дослідження, наведені на рис. 5. Часова залежність оптичного пропускання в атмосфері аміаку має вигляд типової експоненційної кривої, яка виходить на «плато» вже після 30 с контакту плівки з аміаком.

Отже, на основі проведених нами досліджень можна стверджувати що швидкодія оптичного відгуку сенсорної плівки на основі хімічно осадженого ПАН є достатньо високою і становить 30 – 60 с, тоді як для більшості відомих газових сенсорів ця характеристика є на рівні 3 – 5 хвилин (Dorozhkin and Rozanov, 2001; Wilson et al., 2007).

Важливим питанням при конструюванні сенсорних пристроїв є вибір параметру, за яким найточніше можна проводити визначення концентрації газу в середовищі. Виходячи з отриманих залежностей (рис. 2–4) можна сказати, що обидва параметри – інтенсивність оптичного пропускання та величина зсуву його максимуму є досить чутливими до аміаку і можуть бути використані при створенні оптичних сенсорів. Лінійна залежність оптичних характеристик плівок ПАН (особливо параметру $\Delta\lambda$) спостерігається при значеннях парціального тиску аміаку до 3 кПа, що відповідає 1000 ppm (Lur'e, 1962). Це передбачає дуже зручне використання такого чутливого елемента при малих концентраціях аміаку. Ця обставина є важливою для детектування газу в різних галузях господарської діяльності, коли його запах ще не відчувається органолептичними методами, наприклад, для виявлення витоку аміаку на газопроводах, у холодильних установках або при зберіганні харчових продуктів, у тому числі під упаковкою м'ясних виробів.

Висновки

Запропоновано чутливий елемент сенсорного пристрою на основі тонких плівок поліаніліну на оптично прозорих носіях, отриманих методом окисної хімічної полімеризації, що дає змогу значно спростити технологію їх виготовлення та використати як напівпровідникові, так і діелектричні, у тому числі полімерні субстрати. Досліджено оптичні властивості зразків і

встановлено їх високу швидкодію та чутливість до дії аміаку за різних парціальних тисків.

Перспективи подальших досліджень. На основі отриманих даних показана можливість використання хімічно осаджених плівок поліаніліну для виготовлення сенсорів аміаку різноманітного призначення, у тому числі для контролю свіжості запакованої продукції тваринного походження. Наступним етапом досліджень стане проведення апробації синтезованих чутливих середовищ в лабораторних макетах оптичних сенсорів для визначення аміаку, а також дослідження їх сенсорної чутливості до інших газів (сірководень, оксиди нітрогену ті інші).

Робота виконана в рамках науково дослідного проекту «Розроблення нових сенсорних середовищ для аналізу газів у харчовій і переробній промисловості» (Державний реєстраційний номер 0116U004740).

Бібліографічні посилання

- Wilson, S.A., Jourdain, R.P., Zhang, Q., Dorey, R.A. (2007). New materials for micro-scale sensors and actuators. An engineering review. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 56, 1–129.
- Dorozhkin, L.M., Rozanov, I.A. (2001). *Himicheskie gazovye sensory v diagnostike okruzhajushhej sredy*. Sensor. 2, 2–9 (in Russian).
- Tsizh, B.R., Aksimientyeva, O.I., Chokhan, M.I., Lazorenko, V.Y. (2013). Structure and gas sensitivity of the ZnO sensor of ethanol. *Solid State Phenomena*. 200, 305–310.
- Olenych, I.B., Monastyr's'kyj, L.S., Aksimient'jeva, O.I., Sokolov's'kyj, B.S. (2011). Vologochutlyvi struktury na osnovi poruvatogo kremniju. *UFZh*. 56(11), 1199–1203 (in Ukrainian).
- Timmer, B., Olthuis, W., Berg, A. (2005). Ammonia sensors and their applications. *Sens. Actuators*, 107, 666–677.
- Tsizh, B.R., Chokhan, M.I., Aksimientyeva, O.I., Konopelnyk, O.I., Poliovyi, D.O. (2008). Sensors based on conducting polyaminoarenes to control the animal food freshness. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 497, 586–592.
- Paulraj, R.A., Mani, G.K., Nallathambi, L., Rayappan J.B. (2016). Room Temperature Methanol Vapour Sensor Based on Polyaniline Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 16, 8315–8321.
- Vaghela, C., Kulkarni, M., Haram, S., Karve, M., Aiyer, R. (2016). Biopolymer–polyaniline composite for a wide range ammonia gas sensor. *IEEE Sensors Journal*. DOI 10.1109/JSEN.2016.2541178.
- Tsizh, B.R., Aksimientyeva, O.I., Vertsimakha, Ya.I., Lutsyk, P., Chokhan, M.I. (2014). Effect of Ammonia on Optical Absorption of Polyaniline Films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 589, 116–123.
- Jin, Z., Su, Y., Duan, Y. (2000). An improved optical pH sensor based on polyaniline. *Sensors and Actuators*. –71, 118–122.
- Lur'e, Ju.Ju. (1962). *Spravochnik po analiticheskoj himii*. – Goshimizdat (in Russian).

Стаття надійшла до редакції 1.10.2016