

УДК 544. + 543.068.8

Олександр РЕШЕТНЯК, Ярослав КОВАЛИШИН

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІАНІЛІНУ В ХЕМОСЕНСОРИЦІ: СУЧАСНИЙ СТАН

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua; kovalyshyn@yahoo.com*

Розглянуто основні аспекти використання електроактивних полімерів загалом та поліаніліну як їх класичного представника при конструюванні хемо- та біосенсорів. На прикладі типових дослідних та промислових зразків проаналізовано архітектуру та експлуатаційні властивості хемосенсорів різних типів, їхні переваги та недоліки при аналізі як неорганічних, так і органічних субстратів. Показано перспективи використання наноструктурованого поліаніліну та композитів на його основі з нанодисперсними металічними, оксидними та мінеральними наповнювачами при конструюванні сенсорних пристроїв..

Ключові слова: поліанілін, композити, хемосенсорика.

1. Вступ

Інформація про стан будь-якої системи буде достовірною лише за наявності достовірних даних стосовно її складу в заданий момент часу. Оперативна інформація про кількісний вміст компонентів важлива для контролю над хіміко-технологічним процесом, в матеріалознавстві, охороні оточуючого середовища, медико-біологічній діагностиці, в аналізі харчових продуктів тощо. Однак в багатьох випадках експрес-аналіз або ж неперервний моніторинг багатьох хімічних чи біохімічних об'єктів методами класичної хімії практично неможливий. Тому протягом останніх років актуальність створення прямих експрес-методів визначення неорганічних та органічних (в тому числі й біологічно-активних) речовин постійно зростає. Успіхи у цій галузі пов'язані насамперед з сучасними досягненнями матеріалознавства, фізики твердого тіла, мікроелектроніки, інформаційних технологій, фізичної хімії, молекулярної біології тощо. Інтеграція цих галузей у другій половині ХХ століття призвела до виникнення самостійного напрямку наукових досліджень – сенсоріки [1]. Термін сенсоріка походить від латинського *sensus*, що означає відчуття. Тож у широкому сенсі поняття **сенсоріка** охоплює сукупність підходів скерованих на розпізнавання та кількісного визначення частинок різної хімічної природи в атмосфері, воді чи в живих організмах.

Хімічний сенсор – це чутливий елемент (фізичний пристрій) невеликих розмірів, призначений для розпізнавання та кількісного визначення нейтральних чи іонізованих органічних і неорганічних частинок. Сенсори дозволяють збирати, фіксувати, передавати, обробляти і розподіляти інформацію про стани фізико-

хімічних систем. Це може бути інформація про їхній хімічний склад, форму, будову, положення або ж динаміку [2, 3]. Найголовніша складова частина сенсора – чутливий шар, нанесений на тверду підкладку, який у разі контакту з визначуваною речовиною (субстратом) зазнає змін, що супроводжується генеруванням сигналу. В свою чергу сигнал, або інакше – відклик чутливого шару на наявність в аналіті частинок субстрату, може проявлятися, насамперед, у вигляді зміни фізичних властивостей компонентів активного шару, а саме у зміні конформації частинок, електропровідності, показника заломлення світла, в'язкості, збільшенням маси тощо. Альтернативною, у випадку хімічної взаємодії частинок субстрату з активним шаром, є генерування продуктів, кількість яких пропорційна кількості субстрату в аналіті. В обох випадках для фіксації генерованих в активному шарі фізико-хімічних змін необхідно їх надалі перетворити до вигляду, коли ними можна легко оперувати, а саме: підсилювати, порівнювати зі стандартними та, нарешті, відображати у цифровому або аналоговому вигляді. Перетворює фізико-хімічні зміни в сигнали, які піддаються вимірюванню, інша складова частиною сенсорного пристрою, яка називається **трансдюсер**. Залежно від принципу роботи та природи генерованого ним сигналу розрізняють електрохімічні, електричні, оптичні, магнітні, гравіметричні, термометричні сенсорні пристрої. Сенсор виконуватиме аналітичну функцію лише тоді, коли між величиною сигналу і кількістю частинок в аналізованій пробі існуватиме тісна кореляція. Оптимальним є випадок, коли цей взаємозв'язок є прямопропорційний.

2. Сенсорні платформи на основі ПАП

Оптичні та, головню, електричні властивості електропровідних полімерів (ЕПП) роблять їх атракційними матеріалами для різноманітних сенсорних пристроїв. Основною структурною одиницею ЕПП є лінійний ланцюг, який містить повторювальні ланки π -спряжених органічних мономерів. Такого типу системи у нейтральному стані є ізоляторами. Однак хімічне або електрохімічне допущання призводить до перетворення цих структур у провідники електричного струму. В другому випадку виникнення електричної провідності зумовлене зміною зонної структури полімеру й утворенням заряджених носіїв. Переважна більшість ЕПП належить до одновимірних провідників, оскільки електрони або дірки (у випадку n - та p -допованих ЕПП, відповідно) мігрують вздовж лінійних спряжених ланцюгів. З погляду фізики твердого тіла ЕПП трактують як широкозонні напівпровідники з плоскою забороненою зоною, бо, на відміну від металічних провідників, енергетична щілина між валентною і зоною провідності наявна вже за кімнатної температури, а з її пониженням електропровідність ЕПП зменшується.

Найчастіше у сенсорних системах ЕПП використовують у вигляді тонких плівок. Такі електрохімічно осаджені шари мають товщиною порядку нанометрів, а тому можуть класифікуватися як нанооб'єкти. Проте, їхні фізико-хімічні властивості не завжди задовольняють вимоги, які ставлять до конструктивних матеріалів для молекулярної електроніки. Причиною цього є те, що фізико-хімічні властивості ЕПП також суттєво залежать від їхньої структури, яка, в свою чергу визначається не тільки типом полімерних ланцюгів, але й способами їхньої укладки, орієнтації та щільності упаковки. Тому сьогодні при конструюванні сенсорних пристроїв акцент все більше зміщується на застосування наночастинок

ЕПП або наноструктурованих ЕПП. Розглянемо особливості матеріалів різної морфології щодо їх використання у сенсорах детальніше.

Тонкі плівки ПАН. Сенсорні платформи на основі електропровідних полімерів зазвичай створюють електрохімічно, осаджуючи полімер / олігомери на поверхню робочого електроду в результаті окиснювальної поліконденсації вихідного мономера найчастіше у вигляді тонких плівок. Найчастіше використовують потенціостатичний або гальваностатичний режими. Серед інших методів слід відзначити також потенціодинамічний (циклічна вольтамперометрія) та імпульсний потенціометричний режим синтезу. Одержаний таким чином модифікований ЕПП електрод слугує надалі сенсорним елементом. Фіксує величину кількості електрики, яка пройшла через електролізер в процесі синтезу-осадження, можна оцінити товщину осадженої плівки. Водночас за величиною кінцевого прикладеного до електрода потенціалу можна строго контролювати рівень допування ЕПП. Крім того, цей метод придатний для синтезу розчинних ЕПП, які можна використовувати надалі зокрема для плівкоутворення [4], що досягається використанням вихідних мономерів з різноманітними бічними замісниками.

Альтернативним методом виготовлення детекторів на основі ЕПП є хімічна модифікація осадженого полімера за рахунок наявних різноманітних бічних замісників. І, нарешті, детектори можна урізноманітнити за рахунок використання різного типу протиіонів для компенсації позитивного заряду у випадку *p*-допованого полімеру, який утворюється під час окиснення полімерних ланцюгів і продукує електропровідні стани полімеру. Зрештою, з того самого мономера можна отримати різноманітні за властивостями сенсорні платформи, оскільки такі властивості ЕПП як морфологія, молекулярна маса, довжина спряження, порядок з'єднання мономерних ланок (мікроструктура), електропровідність, ширина забороненої зони тощо визначається умовами полімеризації, а саме величиною потенціалу окиснення, природою оксиданта та розчинника, температурою, концентрацією електроліта та мономера тощо.

Унікальність ПАН серед електропровідних полімерів полягає в тому, що його ступінь допування можна контролювати хімічно, використовуючи процеси кислотного допування та дедопування в результаті обробки основою [5]. Більше того, змінюючи ступінь допування, можна легко контролювати величину його провідності, що має суттєве прикладне значення. Поліанілін у сенсорних пристроях може виконувати роль як активного шару так і трансдюсера. Окрім того, його добра сумісність з багатьма біологічними компонентами, зокрема ензимами, робить його незамінним при конструюванні біосенсорів.

В основу більшості сенсорів на поліаніліновій платформі покладено можливість оборотного переходу між непровідною основою (емеральдинова основа) та провідною протонізованою (емеральдинова сіль) формами ПАН. Провідність поліаніліну збільшується зі збільшенням ступеня допування (кількістю протонізованих центрів). Також в багатьох випадках спостерігається окиснення або відновлення емеральдинової форми поліаніліну з утворенням, відповідно, перніграніліну або лейкоемеральдину, які, в свою чергу також можуть перебувати як у формі основни, так і солі. Усі ці форми поліаніліну будуть відрізнятися не

лише за величиною електропровідності, але й за значенням рівноважного потенціалу, оптичними характеристиками, адсорбційною здатністю та ін.

Сенсори на основі наночастинок ПАН. Наночастинки електропровідних полімерів володіють структурною морфологією з співвідношенням сторін приблизно 1:1:1 по всіх трьох координатних осях. Як і у випадку наночастинок іншої природи, зокрема металів чи їхніх оксидів, ці матеріали мають кілька потенційних фізичних та хімічних переваг серед яких велике співвідношення площі поверхні до об'єму та високі радіуси кривизни, що різко змінює морфологію поверхні порівняно з об'ємними полімерними структурами. Цей ефект, як і у випадку інших наноструктур, може призвести до значних змін активності матеріалу в електрокаталітичних процесах. Наночастки ЕПП отримують у вигляді стабільних суспензій, які можна використовувати аналогічно як істинні розчини. Це є значною перевагою для виробництва, оскільки розчини можуть бути приготовані з попередньо сформованих полімерних матеріалів.

Підходи, реалізовані протягом останніх років, включають синтез ПАН методом *in situ*, використання сульфопохідних ПАН і синтезу водорозчинних нанодисперсій ПАН [6]. Нанодисперсії мають великі перспективи для використання в сенсоориці, завдяки тому, що вони є придатними для струменевого друку, полегшуючи цим нанесення провідного полімеру безпосередньо на підкладку. Малий розмір дискретних частинок матеріалу є суттєвою перевагою при реалізації таких процесів, оскільки зменшується імовірність засмічення сопел картриджу. Показано, що для плівок поліаніліну, нанесених методом струменевого друку, можна точно контролювати їх двовимірний малюнок, товщину і провідність, забезпечуючи належний рівень точності можливостями струменевого друку [6]. Використання цих наноматеріалів як чорнил для струменевого друку відкриває нові, легкі і економічні можливості використання полімерних друкованих матеріалів не лише в сенсоориці, а також в багатьох інших областях, таких як зберігання енергії, дисплеях, органічних світловипромінюючих діодах. Крім того, враховуючи, що струменевий друк є придатною технологією для масштабного виробництва, це робить можливим серійне виробництво таких пристроїв як сенсори для широкого спектру застосувань.

Наночастинки різних типів можуть бути синтезовані за рахунок зміни умов синтезу. Досить широко використовують міцелярні шаблони, в яких амфіфільні міцели утворюються шляхом полімеризації молекул мономера у визначених місцях. Прикладом може слугувати синтез наночастинок ПАН на міцелах додецилбензенсульфонатної кислоти (DBSA). Однак, на сьогодні описано обмежене число прикладів застосування таких наночастинок в хімічній сенсоориці. Зокрема наночастинки ПАН/DBSA, осаджені методом струменевого друку, були використані для виготовлення друкованих плівкових сенсорів і протестовані щодо їх здатності виявляти аміак у водних і газових середовищах [7]. Для виявлення у водній фазі аналізують, наприклад, амперометричний відклик сенсора у проточній коміріці [8]. Найкращий відклик отримують при значеннях рН близьких до нейтрального. Дія водного розчину аміаку призводить до появи струмового відклику при $-0,3$ В відносно Ag/AgCl електроду порівняння. Сенсор на основі наночастинок ПАН виявляє здатність детекції аміаку у промислово важливому діапазоні від 1 до

100 ppm, з межею виявлення 0,54 ppm (3,2 мМ) при точності нижче 5%. Для виявлення газоподібного аміаку, наночастинки ПАн/DBSA були використані в кондуктометричному сенсорі з гребінчастими електродами, виготовленому методом трафаретного друку [9]. Також було досліджено вплив товщини чутливого шару і робочої температури в діапазоні 1–100 ppm. Незалежно від робочої температури час відклику для плівок, отриманих одноразовим друком, становив 15 с. Однак, підвищення температури до 80°C зменшує час регенерації сенсора до 210 с при концентрації аміаку 50 ppm. Крім того було показано, що чутливість визначення зменшується зі збільшенням температури і сенсор виявляв відклик 0,24 для 100 ppm при 80 °С. Фоновий сигнал такого сенсора слабо залежав від вологості (в межах від 35 до 98%) при кімнатній температурі.

Особливості використання наноструктурованого ПАн. При одержанні наноструктурованих ЕПП регулювання морфології зразків відбувається вже на стадії матричного або, як його ще називають, темплейтного синтезу, коли матриці діють як своєрідні структурні директриси. Структурними “менеджерами” під час синтезу наноструктурованих ЕПП використовують “м’які темплейти” на зразок сурфактантів, неорганічних кислот та складних органічних допантів, які сприяють процесам самозібрання, або ж «жорсткі темплейти» – цеоліти, пористі алюміній-оксидні або полімерні мембрани, які завдяки одновимірним наноканалам програмують ріст нанотрубок або нанодротин (волокон). Так нанотрубки, одержані з поліаніліну допованого HClO_4 , характеризувались значним ступенем кристалічності. Впорядкування полімерних ланцюгів давало майже шестикратне збільшення електропровідності з 1,2 до 7,1 См/см [10].

Нанотехнології дозволяють по-новому підійти до вивчення і застосування в хімічній сенсоріці провідних полімерних матеріалів. Контроль структури і морфології провідних полімерних матеріалів на нанорівні робить можливими різноманітні удосконалення, які є неможливі у випадку традиційних матеріалів. Наноструктуровані провідні полімери мають кілька потенційних переваг порівняно з їх об’ємними аналогами. По-перше, якщо синтез є керованим на нанорівні, то завдяки покращенню впорядкованості та структурної відтворюваності поведінка матеріалу стає більш передбачуваною і відтворюваною. По-друге, наноструктуровані матеріали забезпечують набагато більше відношення реальної площі поверхні до об’єму, тим самим значно збільшуючи поверхневу область для хімічних взаємодій та електронно-транспортних процесів, при цьому долаються деякі обмеження продуктивності сенсора, зокрема пов’язані з дифузією. По-третє, наноструктурування відкриває ще ширший спектр композитних матеріалів на основі ЕПП загалом та поліаніліну зокрема, які мають нові фізичні, електричні та електрохімічні властивості в результаті великого числа нових комбінацій складових елементів. По-четверте, наноструктуровані матеріали через поверхневі структурні та квантово-механічні особливості, які виникають в процесі наноструктурування, можуть проявляти поліпшені каталітичні і електрокаталітичні властивості, якими не володіють їх об’ємні аналоги. Це повинно приводити до покращення аналітичних характеристик сенсора, а саме до пониження межі виявлення субстрату, покращення відтворюваності результатів, оборотності, чутливості та стабільності сенсора, зменшення його чутливості до домішок. І, нарешті, наноструктурування повинне

приводити до покращення технологічності отримуваних матеріалів та пристроїв, їх придатності для виробництва сенсорних пристроїв в реальних промислових умовах [11].

Зрештою, багато методів синтезу наноструктур дозволяють краще та роздільно контролювати синтез наноматеріалів та процеси їх осадження, що виявляється в поєднанні цих досягнень при виготовленні сенсорів. Проте застосування провідних полімерних наноструктурованих матеріалів для застосування в хімічній сенсоріці є відносно новою сферою досліджень, а тому багато поточних досліджень є зосереджені на загальних властивостях різних наноматеріалів для сенсоріки, а не на детальній і ретельній їх аналітичній оцінці, якої слід дотримуватися, якщо ми хочемо зрозуміти реальну цінність цих матеріалів [11].

3. Нанокompозити на основі ПАн як чутливий шар хемосенсорів

Ще один підхід, який реалізують під час конструювання сенсорів, полягає у використанні композитів поліаніліну з наночастинками металів, оксидів, напівпровідників, природних мінералів, вуглецевих матеріалів (нанотрубок, фулеренів і ін.), інших полімерів тощо. Взаємодія між різними за природою компонентами часто призводить до синергізму у таких системах, що суттєво покращує фізико-хімічні властивості таких матеріалів. При цьому полімер (зокрема ПАн) може відігравати роль як наповнювача, так і матриці. Прикладом таких матеріалів можуть бути органічно/неорганічні гібридні наноплівки ПАн/ MoO_3 [12], структура яких зображена на рис. 1, а. Провідність таких плівок є дуже чутливою до наявності легких органічних речовин. Зокрема чутливість сенсора на основі ПАн/ MoO_3 гібридного композитного шару склала 50 та 10 ppm для формальдегіду та ацетальдегіду, відповідно.

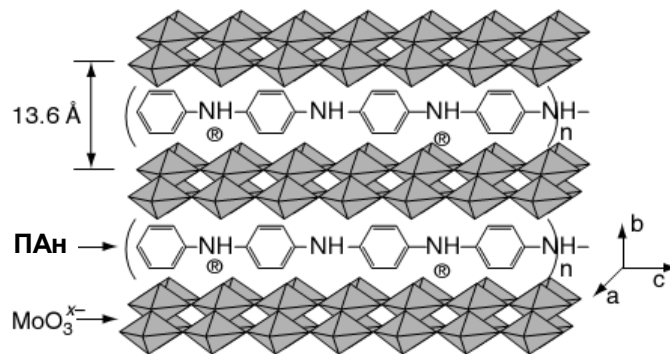
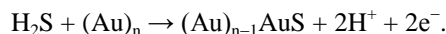


Рис. 1. Структура ПАн/ MoO_3 композиту [12]

Проте найбільш широко в сенсоріці використовуються композитні системи на основі наноструктурованих чи неструктурованих провідних полімерів і провідних матеріалів нанорозмірного ступеня дисперсності. Провідні полімери завдяки добрим плівкоутворюючим властивостям та електропровідності вже тривалий час

є широко використовують як субстрати/носії наночастинок (НЧ). Окрім того, ЕПП можуть утворювати відкриті 3-D структури, які забезпечують дифузію різноманітних частинок з розчину до поверхні з осадженими/зв'язаними наночастинами. Таким чином, композити цих двох видів поєднують властивості як ЕПП, так і НЧ, що суттєво підвищує чутливість сенсора на їхній основі. Відразу зазначимо, що на сьогодні основна увага розробників сфокусована на використанні НЧ благородних та перехідних металів завдяки їхній каталітичній активності [12]. В цьому випадку при конструюванні електрохімічних сенсорів слід обов'язково враховувати, що на каталітичні та окисно-відновні властивості металевих наночастинок, які головно визначатимуть ефективність функціонування сенсорного пристрою, впливатимуть розміри, наявність дефектів і квантово-механічні властивості наночастинок [13].

Такого типу сенсори можна легко виготовляти використовуючи методи електрохімії. Прикладом може слугувати сенсор для визначення сірководню [14], чутливим шаром якого були функціоналізовані наночастинами золота (Au-НЧ) методом циклічної вольтамперометрії поліанілінові нанодротинки діаметром 250–320 нм. Резистивні датчики на основі синтезованого композиту характеризувалися дуже низькою межею виявлення – ~0,1 ppb, широким динамічним діапазоном – 0,1–100 ppb та дуже хорошою селективністю. В основі роботи сенсора лежить взаємодія сірководню з поверхнею золотих наночастинок:



Формування AuS призводить до збільшення ступеня допування ПАН завдяки утворенню протонів під час реакції, наслідком чого є суттєве зменшення опору композиту Au-НЧ/ПАН. Окрім того, ПАН та наночастилки золота виступають, відповідно, донором і акцептором. при цьому відбувається передача електрона від *p*-допованого ПАН до частково окиснених сірководнем Au-НЧ. На поліанілінових молекулах виникають іон-радикальні центри, відповідальні за перенесення заряду, результатом чого теж є збільшення електричної провідності чутливого шару. Сенсор володіє малим часом формування відклику (<2 хв) і регенерації (<5 хв) та високою чутливістю 13,78 %/ppb. Відклик є лінійним в межах від 0,1 до 500 ppb, сенсор характеризується високою відтворюваністю результатів.

Іншим прикладом може слугувати наноккомпозит Cu-НЧ/ПАН [15], який використали для виготовлення кондуктометричного сенсора, чутливого до вмісту хлороформу у газовій фазі. Сам композит одержували методом полімеризаційного наповнення, коли попередньо одержані Cu-НЧ вносили у полімеризаційний розчин, який містив аніліну, хлоридну кислоту та окиснювач (пероксодисульфат амонію). При експозиції сенсора в парах хлороформу спостерігається зростання опору композиту. Значення чутливості ($\Delta R/R$) для концентрацій хлороформу в межах 10–100 ppm змінювалося від 1,5 до 3,5. Результати спектроскопії в далекій ІЧ області вказують на адсорбційну взаємодію хлороформу з металевими кластерами. При цьому погіршується контакт поліаніліну з міддю, що призводить до зростання опору композиту. Таким чином відклик сенсора формується головно внаслідок процесу адсорбції-десорбції хлороформу на поверхні мідних наночастинок.

Для виготовлення наноккомпозитних платформ сенсорів використовують також суттєво складніші методики. Так автори праці [16] синтезували ПАН на поверхні

мікросфер полістиролу. Після видалення полімеру розчиненням його у тетрагідрофурані, утворені порожнисті сфери поліаніліну модифікували наночастинками Au. Було виявлено суттєве підвищення електропровідності композиту порівняно з немодифікованими полімерними частинками. Модифікований синтезованим композитом скловуглецевий електрод було використано для дослідження окиснення допаміну за допомогою методу циклічної вольтамперометрії. Потенціал піку окислення зменшувався в присутності Au і амперометричний відклик значно зростав порівняно з електродами, модифікованими лише наночастинками Au або лише ПАН. Це зумовлено розподілом наночастинок Au по поверхні порожнистих сфер ПАН і, як наслідок, покращення дифузії допаміну і доступу до поверхні наночастинок Au.

Ще одним з найбільш часто використовуваних наповнювачів при виготовленні нанокомпозитів для сенсорики є вуглецеві нанотрубки (ВНТ). З часу їхнього відкриття вони стали об'єктом інтенсивного дослідження завдяки унікальним структурним електронним, механічним, оптичним і потенціальним прикладним можливостям у нанотехнологіях. Висока провідність, велика питома поверхня, можливість хімічної модифікації їхньої поверхні шляхом хімічного прищеплення різноманітних функціональних груп або полімерних ланцюгів, а також біосумісність робить їх ідеальними матеріалами у конструюванні електрохімічних сенсорів. При виготовленні сенсорів ВНТ інкорпоруєть у полімерну матрицю, зокрема поліанілінову, найчастіше шляхом механічного змішування чи полімеризаційного наповнення. При цьому використовуються хімічна, електрохімічна або фотополімеризація, осадження з парової фази та інші методики [16]. Пропонується, що полімеризація в присутності ВНТ змінює механізм процесу полімеризації, що призводить до утворення темплетних структур і орієнтації ростучих полімерних ланцюгів, результатом чого є збільшення ступеня їхньої кристалічності.

Одержані таким чином композити ілюструють істотно вищу провідність порівняно з чистим ЕПП. Зокрема ВНТ модифіковані Pd-НЧ чутливі до наявності водню в газовій фазі. Електричний опір чутливого шару стрибкоподібно зменшувався на 10–15 % при експонуванні його повітрям внаслідок адсорбції кисню [17].

З'ясовано, що дефекти на поверхні одностінних вуглецевих нанотрубок відіграють важливу роль у формуванні електричного відклику для широкого спектра парів органічних речовин і контрольованим введенням дефектів можна збільшувати чутливість і хімічну селективність сенсорного пристрою. Так окиснювальні дефекти, якими є карбоксильовані центри, можна одержати опроміненням ультрафіолетовим світлом зразка вуглецевої нанотрубки нагрітого до 120 °С в присутності озону [18]. Показано, що карбоксильовані центри на поверхні вуглецевої нанотрубки можуть взаємодіяти зокрема з молекулами ацетону в аналіті [18]. При цьому зменшується, поряд з електропровідністю, також адсорбційна ємність композиту. Сенсори з модифікованими окисненими нанотрубками чутливі також до метанолу, води, гексану, толуену, хлорбензену та ін.

Конструктивно сенсори на електропровідній полімерній платформі здебільшого аналогічні до сенсорних пристроїв з чутливими елементами з оксидів металів, тобто вони можуть бути у моно- чи мультिवаріантному виконанні. Високої чутливості і вибіркості звичайно можна досягнути, об'єднуючи моносенсори в ансамблі. Електрохімічний відклик можна багатократно підвищити, використовуючи електроди з зустрічною штирево-гребінчастою будовою.

4. Основні види хемосенсорів на основі ПАн

ПАн в електричних трансдусерних системах використовується принаймні у чотирьох типах електричних перетворювачів [19]:

- кондуктометричні з відстежуванням змін електропровідності;
- потенціометричні з фіксацією потенціалу розімкненого кола;
- амперометричні з вимірюванням сили струму при фіксованому потенціалі;
- вольтамперометричні, які ґрунтуються на моніторингу зміни струму при розгортці потенціалу в заданому режимі.

Окрім того на основі ПАн розроблено значну кількість оптичних газочутливих елементів, а також сенсорів, які реагують на зміну маси чутливого елемента. Щодо гравіметричних пристроїв, то в основу їхнього функціонування покладено п'єзоелектричний ефект або ж реєстрацію акустичних хвиль

Надалі на основі конкретних сенсорних пристроїв розглянемо загальні принципи конструювання, принципи роботи, межі застосувань, переваги та недоліки кожного з цих типів хемосенсорів на основі ПАн.

Кондуктометричні / резистивні сенсор. Кондуктометричний відклик найбільш часто використовують у сенсориці. На практиці вимірюють не саму провідність, а опір проходженню електричного струму R , відносячи його до опору у відсутності аналіта R_0 , тобто величину R/R_0 . Багато процесів, які приводять до зміни густини носіїв електричного заряду і їхньої рухливості, змінюють провідність. Провідність ПАн залежить як від ступеня окиснення головного полімерного ланцюга, так і від ступеня протонування імінних груп у ньому [20]. Тому будь-які взаємодії ПАн, результатом яких буде зміна цих параметрів, призводитимуть до зміни його провідності. Зокрема взаємодія π -спряжених полімерів з акцепторами чи донорами електронів призводить до зміни як густини носіїв і їхньої рухливості внаслідок чого значно змінюється провідність. Електричні властивості і, зокрема, опір проходженню постійного електричного струму чутливі до експозиції парами різноманітних речовин – кислот і основ, органічних сполук, водню та ін. На величину відклику сенсора впливатимуть конструкція, площа поверхні сенсора, пористість та товщина волокон поліаніліну. Зменшення пористості та зростання товщини фібрил призводять до зниження чутливості та зростання часу відклику сенсора, оскільки аналіту важче проникати в полімер на достатню глибину.

Сорбція парів ЕПП індукує фізичне набрякання матеріалу, що впливає на електронну густину полімерних ланцюгів. Тому наслідком сорбції частинок з аналізу є зміна електричної провідності $\Delta\sigma$, яка є сумою трьох складових, а саме:

$$\Delta\sigma = \left(\Delta\sigma_c^{-1} + \Delta\sigma_n^{-1} + \Delta\sigma_i^{-1} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Тут $\Delta\sigma_c$ – зміна внутрішньоланцюгової провідності ЕПП; $\Delta\sigma_n$ – зміна міжмолекулярної провідності шляхом перестрибування електронів між ланцюгами зумовлена наявністю частинок з аналізу в плівці; $\Delta\sigma_i$ – зміна іонної провідності між ланцюгами під впливом сорбції сторонніх компонентів. Більш енергетично вигідною є провідність вздовж полімерних ланцюгів, аніж між ними. Тому найбільші зміни в електропровідності будуть зумовлюватися змінами міжланцюгової компоненти електропровідності. Наприклад, високоорієнтований поліанілін характеризується вищою електропровідністю порівняно з аморфним. Зокрема значне збільшення електропровідності поліанілінової плівки допованої динонілнафталінсульфоною кислотою простежується при експонуванні у парах етанолу [21]. Очевидно, що

водневий зв'язок між етанолом і поліаніліном сприяє більшому зближенню молекул етанолу і поліанілінових ланцюгів, зменшенню енергетичного бар'єра перестрибування електронів і збільшенню рухливості носіїв заряду.

Поліанілін також здатний адсорбувати водень, хоча згідно даних різних авторів його адсорбційна ємність коливається від 1–2 до 6–8 мас. % [22, 23]. При цьому суттєво збільшується електрична провідність, що використовується при конструюванні сенсорів. Автори праці [24] запропонували два можливих механізми, які пояснюють зростання провідності в цьому випадку. Згідно з першим, водень може формувати містки між атомами нітрогену сусідніх ланцюгів або частково протонувати імінні атоми нітрогену. В результаті цих реакцій відбувається протонування атомів нітрогену в поліаніліновому ланцюзі, наслідком чого є зростання кількості делокалізованих носіїв заряду (поляронів та біполяронів) і, відповідно, провідності. Згідно з іншим, зміна опору зумовлена тим, що в процесі взаємодії водню з поліаніліном, певна частка аналіту каталітично окиснюється утворюючи воду. Наявність води полегшує перенесення заряду між поліаніліновими молекулами і сприяє зростанню провідності внаслідок зменшення опору як допованого так і недопованого поліаніліну. Сконструйований сенсор має малий час відклику (порядку 30 с) і може використовуватись для виявлення малих кількостей водню у повітрі (рис. 2.)

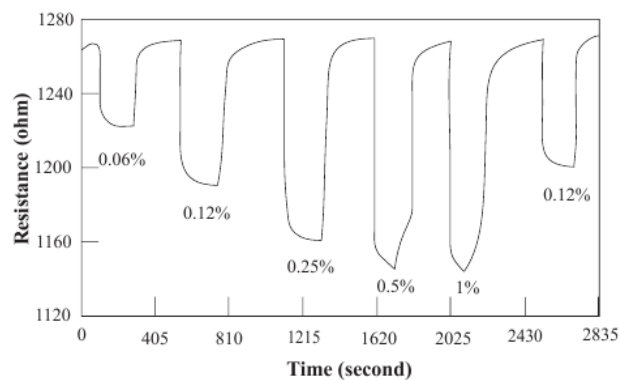


Рис. 2. Динамічний відклик кондуктометричного сенсора на основі допованих поліанілінових нановолокон за різного вмісту H_2 у повітрі [24]

Автори праці [25] повідомляють про хеморезистивні датчики, виготовлені з монодисперсних наночастинок ПАН, синтезованих за допомогою окиснювальної дисперсійної полімеризації. Полістиренсульфонова кислота була використана як стабілізатор і допуючий агент. Трансдюсери на основі наночастинок ПАН були виготовлені шляхом постадійного (пошарового) розпилення розчину, що містив різні концентрації наночастинок ПАН і багатостінних вуглецевих нанотрубок, на електроди гребінчастої структури. Цей процес дає змогу конструювати стабільні сенсори з відтворюваним відкликом під час повторних використань. Електрохімічні властивості цих датчиків були досліджені при почерговому пропусканні потоків чистого азоту та азоту, який містив леткі органічні сполуки. Цікаво, що активувати перетворювачі на основі наночастинок ПАН можна простим збільшенням вмісту ПАН або шляхом додавання лише 0,5 % багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ),

щоб досягти опору, нижчого ніж 150 Ом. Завдяки своїй оригінальній провідній архітектурі, яка була встановлена за допомогою атомно-силової мікроскопії і являє собою подвійну взаємопроникну провідну мережу, композити наночастинок ПАН з багатостінними вуглецевими нанотрубками виявляють вищу чутливість і селективність, ніж суміші інших складів, демонструючи синергізм властивостей.

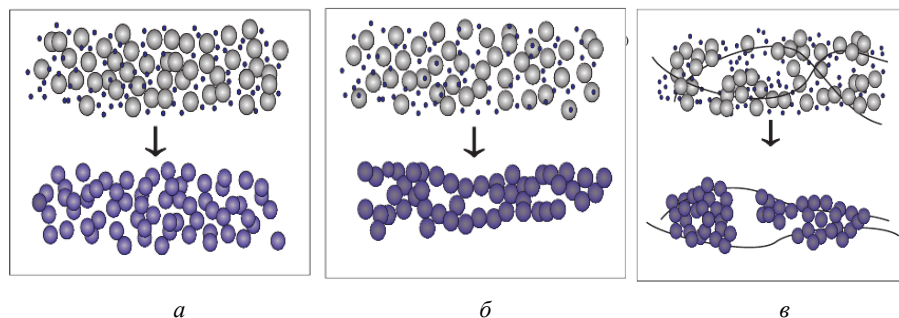


Рис. 3. Різні випадки взаємодії трансдюсера з аналітом: (а) – позитивний відклик для поліанілінових наночастинок; (б) – негативний відклик для поліанілінових наночастинок; (в) – позитивний відклик для композиту поліанілінових наночастинок з БВНТ [25]

У випадку наявності провідної мережі поліанілінових частинок, як схематично зображено на рис. 3, а, лише полімерна фаза є відповідальна як за електронну провідність так і за взаємодію з аналітами. Таким чином, ефект зростання опору (що спостерігається при відносно великих концентраціях поліаніліну) має бути результатом роз'єднання наночастинок поліаніліну, внаслідок адсорбції молекул розчинника на їх поверхні, наслідком чого є формування адсорбційного шару і утворення розривів між наночастинками. І навпаки, якщо молекули легких органічних сполук абсорбуються наночастинками поліаніліну, наслідком чого є набрякання полімеру (рис. 3, б), то це призводить до збільшення об'єму часточок, збільшення площі їх контакту і взаємної дифузії поліанілінових макромолекул на поверхні розділу фаз між наночастинками. Наслідком цього є збільшення електричної провідності трансдюсера. Крім того, відповідно до теорії, в безпосередній близькості від порога перколяції, рівень з'єднання настільки слабкий, що мережа поліанілінових частинок складається з невеликої кількості електропровідних шляхів, а більшість частинок не перебувають в тісному контакті одна з одною. У таких умовах тільки деякі електрони можуть мати достатньо енергії, щоб перейти від однієї частинки до іншої шляхом тунелювання.

Таким чином, збільшення об'єму в результаті набрякання наночастинок полімеру може зменшити середню відстань між частинками, збільшуючи провідність датчика і призводить до зменшення опору. У відповідній моделі вважається, що наночастинки поліаніліну у вигляді «гладких» сфер зливаються під час їх розширення; причому контактує не лише їх зовнішня оболонка, покрита полістиренсульфоновою кислотою, але і глибші поліанілінові шари, що дозволяє взаємно дифундувати провідним полімерним ланцюгам різних наночастинок.

Але як передбачити, чи опір буде зростати чи зменшуватись внаслідок набрякання? Це залежить від ступеня набрякання поліаніліну, який, у свою чергу, є

функцією відношення кількості молекул легкої органічної сполуки до числа макромолекул, доступних для набрякання на поверхні наночастинки. Іншими словами, за даної кількості молекул аналіту, ступінь набрякання буде обернено пропорційним до кількості поліанілінових частинок. Таким чином, в трансдюсерах з високою концентрацією поліаніліну (4–5 мас. %) молекули органічних сполук просто адсорбуються на поверхні, в той час як для систем з більш низьким вмістом поліаніліну (1–3 мас. %) відбуватиметься часткове або повне набрякання. Зрештою зміну негативного відклику сенсора на позитивний можна розглядати як перехід в інший режим вимірювання, що контролюється ступенем набрякання і, відповідно, розмірами поліанілінових частинок.

У третьому випадку спостерігається позитивний відклик сенсора, тобто опір при збільшенні концентрації аналіта зростає. На рис. 3, в схематично зображено процес, які відбуваються у трансдюсері на основі композиту поліанілінових наночастинок та багатостінних вуглецевих нанотрубок. Провідна структура композиту являє собою подвійну перколяційну мережу ПАН-НЧ та БВНТ. Легка мережа наночастинок ПАН, пронизана кількома БВНТ, розширюється внаслідок дифузії аналіту, від'єднуючи БВНТ від мережі. Наслідком цього є зростання опору системи. Аналогічні ефекти, пов'язані з розширенням поліаніліну, спостерігаються для трансдюсерів тієї ж хімічної природи, але іншої структури, наприклад у випадку БВНТ, покритих поліаніліном. Отже, таким чином можна пояснити різний вплив аналітів на провідні характеристики поліанілінових композитів, що є важливим при конструюванні кондуктометричних сенсорів на їх основі.

Потенціометричні сенсори. Потенціометричний перетворювач – найпростіший вид сенсора, в якому ПАН відіграє роль чутливої мембрани. Зміни напруги розімкнутого ланцюга фіксують як сигнал сенсора. Найпростішим потенціометричним сенсором на основі поліаніліну є сенсор для визначення кислотності середовища. Механізм впливу рН середовища на величину рівноважного потенціалу, модифікованого плівкою поліаніліну платинового електрода, пов'язаний з тим, що електрохімічне окиснення поліаніліну приводить до збільшення частки хінондиімінних фрагментів у макромолекулі поліаніліну і до зниження частки бензіндіамінних фрагментів [26]. Завдяки наявності основних аміних й імінних атомів азоту поліанілін взаємодіє з протогенними кислотами, утворюючи солі поліаніліну. В синтезованих солях емеральдину атоми азоту хінондиімінних груп зв'язані із аніонами органічних кислот з довгим або об'ємним замісником (2-нафталінсульфонова кислота, камфорсульфонова кислота тощо), які внаслідок великих розмірів та низької рухливості будуть блокувати атоми азоту. Цим зменшується можливість відновлення емеральдину до лейкоемеральдину, яке переважно відбувається при синтезі поліаніліну в присутності сильних мінеральних кислот як допантів. Як показують експериментальні дані, це приводить до поліпшення функціональних характеристик одержуваних оборотних редокс-систем, особливо при синтезі поліаніліну з органічних розчинників, очевидно, внаслідок одержання орієнтованих плівок полімеру більш впорядкованої структури.

Структура макромолекулярного ланцюга поліаніліну у формі емеральдину може бути зображена з допомогою бензендіамінних (QH₂) та хінондиімінних (Q) груп. Співвідношення кількості цих груп у макромолекулі визначає ступінь окиснення полімеру, а ступінь протонізації полімеру є функцією рН. Оскільки в окисно-відновних перетвореннях ПАН беруть участь електрони та протони, рівноважний

потенціал поліанілінового електрода є чутливим до зміни рН. Це також засвідчує, що рівноважний потенціал поліанілінового електрода є функцією константи дисоціації K_d (реакції $Q + 2H^+ \leftrightarrow QH_2^{2+}$):

$$E_{QH_2^{2+}/QH_2} = E_{QH_2^{2+}/QH_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q][H^+]^2}{K_d[QH_2]}, \quad (2)$$

В рівняння Нернста входять концентрації хінондіамінних, бензендіамінних груп і концентрація іонів водню. Всі ці чинники будуть визначати залежність потенціалу електрода від рН середовища. Введення в склад макромолекули поліаніліну стерично малорухомих аніонів органічних кислот допомагає регулювати електрохімічну активність ПАН, обмеживши її процесами переходу емеральдин \leftrightarrow пернігранілін.

Для створення потенціометричних хемосенсорів на основі електропровідних полімерів синтезовані полімерні продукти наносять на поверхню інертного робочого електрода. У модельних системах для таких цілей найчастіше використовують платинові електроди. Модифіковані плівками ПАН за різних умов платинові електроди були апробовані авторами роботи [27] як електрохімічні потенціометричні сенсори для визначення рН водних розчинів. Результати впливу рН середовища на рівноважні потенціали сформованих електродів залежно від умов синтезу наведено на рис. 4. Як свідчать отримані результати (рис. 4, *a, б*), для ПАН-модифікованого Pt-електрода зміна рівноважного потенціалу в буферних розчинах зі значеннями рН в інтервалі 1,81–7,5 характеризується прямолінійною залежністю. У випадку осадження поліаніліну з диметилсульфоксидно-водного розчину (об'ємне співвідношення ДМСО:Н₂О = 9:1) та його допування 2-нафталенсульфоновою кислотою (НСК) (рис. 4, *a*, пряма 4), відхилення значень потенціалу від апроксимованої прямої досить значні, а в області низьких значень рН електрод втрачає чутливість до концентрації іонів гідроксонію. Водночас Pt-електрод, модифікацію поверхні якого нанорозмірними плівками ПАН допованими камфорсульфоновою кислотою (КСК) проводили хімічним окисненням аніліну пероксидом бензоїлу (ПБ) (рис. 4, *б*, пряма 1) або ж електрохімічно (рис. 4, *a*, прямі 6, 7), теж характеризується рН-залежним рівноважним потенціалом, відтворюваним в інтервалі рН 4–8. Модифікація поверхні Pt електрода продуктом полімеризації N-(3-(триметоксисиліл)-пропіл)аніліну (ТМСПА) теж дає змогу використовувати цей електрод як рН-сенсор, оскільки, як видно з рис. 4, *a* (прямі 2, 3), в буферах із різним значенням рН простежується лінійна залежність між потенціалом і значенням рН-середовища. Для плівки ТМСПА, одержаної з органічного розчинника ця залежність має невеликі відхилення від прямолінійності. При цьому було зафіксовано вплив природи підкладки (електрода) на величину потенціалу сенсора (рис. 4, *a, б*). У випадку платини значення потенціалів є вищими, ніж у випадку коли поліанілінові плівки наносились на графітову поверхню (рис. 4, *a*, залежність 7; 4, *b*, залежність 2). Однак відклик сенсора при одній і тій же зміні рН є практично однаковим у всіх випадках. Отже, платиновий електрод, модифікований тонкими поліаніліновими плівками, синтезованими в присутності 2-нафталенсульфонової та камфорсульфонової кислот, характеризується рН-залежним рівноважним потенціалом, відтворюваним в інтервалі рН 1,5–8. Електроди сформовані в ході електрохімічного окиснення аніліну та його похідних є хімічними сенсорами, чутливими до зміни рН розчинів.

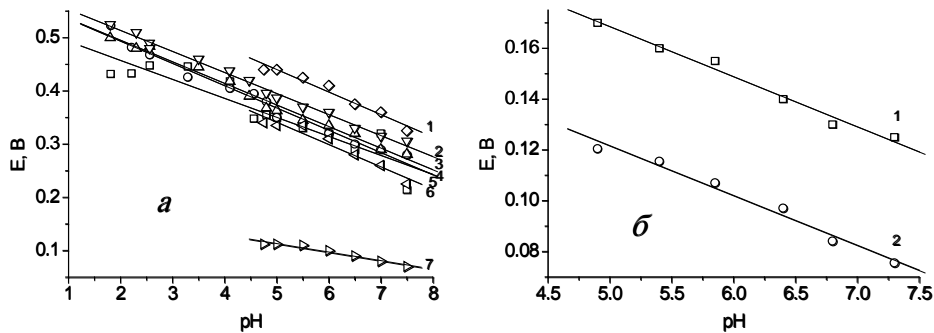


Рис. 4. Зміна потенціалу електрода модифікованого електропровідним полімером у фосфатному буферному розчині залежно від рН середовища. *Умови синтезу полімеру*

а: **1** – гальваностатичний синтез на Pt-електроді з 0,1 М An + 1 М LiClO₄ розчину в ацетонітрилі; **2** – C(ТМСПА) = 0,1 М, C(CCl₃COOH) = 1 н в ацетонітрилі; **3** – C(ТМСПА) = 0,1 М, C(H₂SO₄) = 1 н у воді; **4** – C(НСК) = 1 М, C(An) = 0,1 М, C(LiClO₄) = 1 М у розчині ДМСО:H₂O = 9:1; **5** – C(НСК) = 1 М, C(An) = 0,1 М, C(LiClO₄) = 1 М у розчині ДМСО : ацетонітрил = 1:1; **6** – (0,1 М An + 1 М LiClO₄ + 0,25 М КСК); **7** – на графітовому електроді (0,1 М An + 1 М LiClO₄ + 0,25 М КСК).

б: хімічний синтез на Pt (**1**) та графітовому (**2**) електродах з 0,25 М An + 0,25 М ПБ + 0,25 М КСК розчину [27].

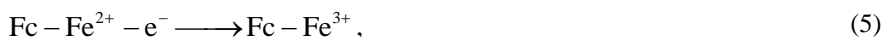
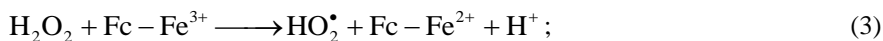
Синтезуючи поліанілін в присутності різних додатків, допуючих агентів чи мономерів можна отримати матеріали, які будуть чутливими до різноманітних аналітів, а не лише до рН. Наприклад, автори праці [28] шляхом полімеризації аніліну в присутності соляної кислоти та дифенілкарбазиду сконструювали потенціометричний сенсор для визначення Cr(VI). Сенсор виявляв лінійний відклик в напівлогарифмічних координатах ($E = f(\lg[\text{Cr(VI)}])$) в межах концентрацій від 10^{-6} до 10^{-1} М. Також на основі поліаніліну можна сконструювати потенціометричні сенсори, чутливі до наявності органічних сполук, зокрема цукрів [29], білків [30] тощо.

Амперометричні сенсори. В амперометричних сенсорах на платформі ПАн сигнал походить від зміни струму, який протікає через амперометричну чарунку залежно від концентрації аналіта за постійного потенціалу полімер-модифікованого електрода. В цьому випадку спряжений полімер відіграє активну роль, беручи участь в процесах окиснення-відновлення. Використання імпульсної техніки на зразок постійнострумової імпульсної амперометрії або імпедансної спектроскопії дає змогу визначити кінетику формування відклику.

Амперометричний варіант сенсора для визначення катехолу успішно реалізували автори роботи [31]. Сенсорний електрод був виготовлений електрохімічним осадженням співполімеру аніліну і *o*-амінофенолу на платинову фольгу розміром 3×4 мм. Співполімерний шар на платині, як з'ясувалось, проявляє електрокаталітичний ефект в окисненні катехолу. За потенціалу 0,55 В співполімер легко окиснюється до вільних радикалів, які відновлюють катехол (хімічна стадія процесу) у розчині з регенерацією співполімеру і утворенням вільнорадикальних частинок C₆H₄(ОН)O[•], які далі електрохімічно окиснюються до хінону. Остання стадія процесу також

відбувається на співполімерному електроді і її швидкість залежить від концентрації катехолу в розчині. Струм відклику фіксували за потенціалу 0,55 В, рН 5,0 і температури 20 °С. Прямолінійна залежність (з коефіцієнтом кореляції 0,997) величину струму окиснення простежується в інтервалі концентрацій катехолу 5–80 мкМ. Отже, сенсор можна використовувати для визначення вмісту катехолу в цих концентраційних межах. З'ясовано, що сенсор характеризується чутливістю не тільки до катехолу, але також до фенолу, резорцину та гідрохінону. Його ресурс становив понад 120 разів без суттєвих змін величини струму відклику, що свідчить про високу операційну стабільність.

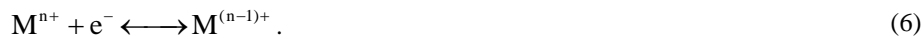
Використання фероценсульфонової кислоти (Fc-Feⁿ⁺) як допуючого агента під час синтезу поліаніліну дозволяє синтезувати полімер (ПАН-Fc), який є ефективним катализатором окиснення пероксиду водню, і сконструювати на його основі сенсор для визначення концентрації H₂O₂ [32]. Атом Феруму в фероценсульфонової кислоті може мати ступені окиснення +2 та +3. Оборотної редокс-процес між іонами Fe²⁺ і Fe³⁺ відіграє важливу роль в процесі каталітичного окиснення H₂O₂. Ефективна (аррагент) енергія активації, розрахована з нахилу залежності логарифму струму від оберненої температури, становить 6 кДж/моль. Настільки мале значення енергії активації є причиною того, що електродна реакція при 0,56 В є дуже швидкою і струмовий відклик формується за дуже малий час. При 0,56 В ПАН-Fc є в окисненому стані і ферум у фероценсульфонової кислоті також перебуває в стані з вищим ступенем окиснення Fe³⁺. Тому, коли пероксид водню контактує з Fe³⁺ в фероценсульфонової кислоті, між ними відбувається хімічна реакція з утворенням інтермедіату, який в подальшому вступає в електродну реакцію. Схему процесу каталітичного H₂O₂ окиснення можна представити наступним чином:



де Fc-Fe²⁺ і Fc-Fe³⁺ представляють два окиснені стани феруму в допуючому агенті ПАН – фероценсульфонової кислоті. При відносно високому значенні електродного потенціалу утворений під час реакції Fc-Fe²⁺ дуже швидко окиснюється на електроді до Fc-Fe³⁺. Струм відклику сенсора залежить від рН, прикладеного потенціалу і температури при заданій концентрації H₂O₂. За оптимальних умов сенсор виявляє швидкий (0,2–0,3 хв) відклик на додані кількості пероксиду водню, добру операційну стабільність, лінійний відклик в межах концентрацій H₂O₂ від 4 до 64 мкМ і малу температурну залежність струмового відклику.

Вольтамперометричні сенсори. На відміну від потенціометрії, де струм не накладається, вольтамперометричні вимірювання залежності струм – потенціал в електрохімічній чарунці проводять у нерівноважних умовах. Тому під час вольтамперометричних вимірювань інформація про цільовий аналіт надходить з визначень величини струму як функції прикладеного потенціалу, величина якого лінійно збільшується в ході експерименту. За досягнення певного значення потенціалу на робочому електроді починає відбуватися електрохімічний процес, що супроводжується протіканням струму. Величина струму відповідає швидкості

електрохімічної реакції, яка в найпростішому вигляді є напівреакцією окиснення – відновлення



Тут M^{n+} та $M^{(n-1)+}$ означають окиснену та відновлену форму електроактивної частинки M .

Вольтамперометричні сенсори, в основу роботи яких покладено детектування струму окиснення або відновлення аналіту, є високоефективними пристроями, оскільки вони селективні та високочутливі до широкого кола неорганічних і органічних речовин. Підтверджують переваги вольтамперометричного методу праці корейських дослідників, які використовували робочим електродом склографіт покритий електрохімічно нанесеним полідіамінтертіофенолом, який додатково був модифікований ковалентно прищепленою етилендіамінтетраоцтовою кислотою [33]. Поляризація електрода лінійною розгорткою потенціалу або прямокутними потенціостатичними імпульсами давала лінійний відклик струмів відновлення для іонів $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Fe(II)$ при концентраціях від 0,1 до 10 μM та для $Cu(II)$, $Hg(II)$ та $Pb(II)$ з концентрацією розчинів у межах 0,5–20 нМ. Отже, вольтамперометричні сенсори можна впевнено рекомендувати для селективного визначення слідових кількостей різних іонів важких металів у розчині.

Автори праці [34] використали два види композитів на основі поліаніліну та натрієвої солі співполімеру стиренсульфонату і малеїнової кислоти (ПССМА) для виявлення іона амонію в аналіті. Плівки першого композиту типу ПАН-ПССМА(I) готували інкорпорацією аніонів ПССМА в ПАН, попередньо електрохімічно осадженого на тонкоплівковому золотому електроді на поверхні пластинки оксиду алюмінію (Au/Al_2O_3). Інший композит ПАН-ПССМА(II) готували електрополімеризацією аніліну на ПССМА/ Au/Al_2O_3 -електроді, який готували нанесенням водного розчину ПССМА відповідної кількості та концентрації на поверхню Au/Al_2O_3 . Для обох композитів за збільшення концентрації NH_4^+ спостерігається суттєве зростання струмів катодного піку при ≈ -0.3 В (сканування потенціалу проводилось в межах (-0.4) – $(+0.4)$ В відносно $Ag/AgCl/3M NaCl$ електрода порівняння). Висока чутливість ПАН-ПССМА(I) та ПАН-ПССМА(II) зумовлена їхньою фібрильною морфологією і високою пористістю. Максимальна чутливість (12 $\mu A/mM$) спостерігалась для плівки ПАН-ПССМА(II), отриманої при нанесенні 12 μl 0,5 мас. % розчину ПССМА та нанесення ПАН в результаті 5-кратного циклічного сканування потенціалу в межах $(-0,3)$ – $(+1,0)$ В.

На сьогодні також проводяться інтенсивні дослідження щодо створення на основі ПАН вольтамперометричних сенсорів, які можна було б використовувати для аналізу біологічних об'єктів. Зокрема існує високий попит на швидкі, чутливі і доступні методи виявлення шкідливих мікроорганізмів, зокрема кишкової палички (*Escherichia coli*), яка є дуже заразним і потенційно смертельним патогеном і може траплятись у їжі і воді. У дослідженні [35] клітини *Escherichia coli* O157:H7 виділяли методом імуномагнітної сепарації (IMS) і мітили з біфункціоналізованим електроактивним поліаніліном (імпіно-ПАН). Мічені клітинні комплекси осаджували на одноразовий вуглецевий електрод трафаретним друком (SPCE) і притискали до поверхні електрода за допомогою зовнішнього магнітного поля, з метою посилення електрохімічного сигналу, генерованого поліаніліном. Метод циклічної

вольтамперометрії було використано для виявлення поліаніліну, а величина сигналу вказує на наявність або відсутність кишкової палички. Незначну кількість у 7 колонієутворюючих одиниць (CFU) штаму *Escherichia coli* O157:H7 (що відповідає оригінальній концентрації 70 CFU/мл) було успішно виявлено SPCE сенсором. Аналіз вимагає 70 хв від відбору проби до виявлення, що є великою перевагою порівняно зі стандартними методами культивування, особливо в галузях, що вимагають високопродуктивного скринінгу зразків і швидких результатів. Ще однією перевагою є те, що не потрібно жодної біологічної модифікації поверхні датчика. Метод може бути використаний для конструювання компактних портативних приладів.

Оптичні сенсори. Хоча газочутливі елементи, базовані на провідних полімерах, застосовуються з використанням передусім методів вимірювання електричних характеристик, але в літературі вже доволі давно з'явилися відомості щодо оптичних газочутливих елементів на основі ПАН [36]. Метод абсорбційної спектроскопії широко використовується для виявлення аміаку та різноманітних кислот за допомогою плівки поліаніліну. Такі оптично чутливі елементи мають швидкий відклик на аналіт і відносно легко регенерується. Якщо аміак депротонує атоми азоту імінної групи, то в присутності кислот відбувається зворотний процес їхньої протонізації, результатом чого будуть, відповідно, зменшення або збільшення питомої електропровідності ПАН, а також зміни в електронному спектрі поглинання. Цю властивість поліаніліну використовують для того, щоб створити хімічні сенсори, особливо газочутливі [37, 38].

Схему взаємодії аміаку з ПАН зображено на рис. 5. Адсорбція амоніаку на протонізованій емеральдиновій основі плівки поліаніліну спочатку має фізичну природу. Цей процес не супроводжується суттєвою зміною оптичних характеристик, але спостерігається зміна потенціалу, яка пов'язана зі зміною рухливості поляронів. Наступним етапом є хемосорбція, наслідком чого є утворення комплексу ПАН-NH₃. Останньою, найповільнішою стадією є перебудова структури полімеру, яка супроводжується депротонуванням імінних груп [39].

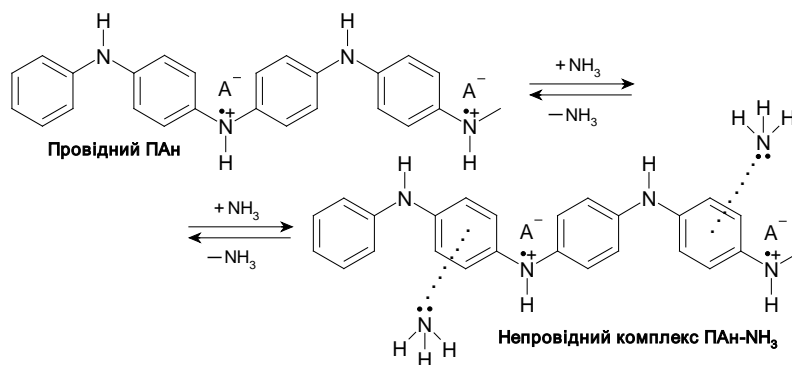


Рис. 5. Взаємодія ПАН з амоніаком [39]

Ефект впливу аміаку адсорбованого на поверхні полімеру відбивається на електронних спектрах поглинання плівок поліаніліну [38]. Плівка оброблена соляною

кислотою, набуває виразного зеленого кольору з максимумом смуги поглинання світла при 800 нм, підтверджуючи, що шар поліаніліну повністю протонований. Коли газоподібний азот, що містить аміак пропускають через чутливий елемент, покритий плівкою поліаніліну, спостерігається виразна зміна кольору від зеленого до синього, і максимум поглинання зміщується до 620 нм. Максимум смуг поглинання зі збільшенням концентрації аміаку поступово зміщується до коротшої довжини хвилі. Зміна спектру є оборотною, що вказує на можливість використовувати плівку ПАн як оптично чутливий матеріал на аміак.

Відгук чутливого поліанілінового елементу на аміак був перевірений шляхом вимірювання інтенсивностей поглинання світла в області 600 нм. Коли концентрація аміаку, збільшується з 18 до 18000 ppm, спостерігається чотирикратне збільшення інтенсивності поглинання світла. Резистентність плівки поліаніліну залежить від дифузії аміаку в плівку, яка може бути виражена наступним рівнянням [40]:

$$R = R_0 \exp[(\alpha N)^y], \quad (7)$$

де R_0 – початковий опір, N – концентрація аміаку, α та y – константи. Оскільки зміною інтенсивності поглинання світла також управляє той же самий дифузійний процес, залежність між поглинанням світла і концентрацією аміаку може бути виражена аналогічним рівнянням:

$$A = A_0 \exp[(\alpha N)^y], \text{ або } \ln \frac{A}{A_0} = (\alpha N)^y, \text{ або } \lg \left(\ln \frac{A}{A_0} \right) = y \lg \alpha + y \lg N. \quad (8)$$

Тут, A_0 – початкове поглинання світла, і A – поглинання світла при концентрації N . При використанні останнього рівняння (8) отримана калібрувальна крива характеризувалася лінійністю в інтервалі 180–18 000 ppm з коефіцієнтом лінійної регресії 0,998 [40]. Чутливий елемент сенсора перед експериментами зазвичай обробляли 0,1 М соляною кислотою, що призводить до повної регенерації чутливого елемента. Як альтернативний метод для регенерації чутливого елемента може використовуватися газоподібний азот, що містить соляну кислоту. Метод швидкий, простий і відтворюваний. Тому поліанілінові чутливі елементи на аміак, засновані на методі спектроскопії мають переваги перед елементами, заснованими на вимірюваннях питомої електропровідності не тільки у відгуку і часі регенерації, але також і в легкості регенерації чутливого елемента. Оптичні чутливі елементи є більш придатними для практичного застосування, хоч і вимагають відповідного апаратного забезпечення.

Світлопропускання поліанілінової плівки буде залежати від часу експозиції та тиску. Як результат, для різних вихідних умов час відклику сенсорів на поліаніліновій основі при експозиції газоподібним аміаком змінюється від 10 до 1000 с. Часова залежність світлопропускання A при різкій зміні тиску як правило задається сумою двох чи більше експонент [39], а саме

$$\frac{\Delta A}{A} = \sum K_{A,i} \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_i^A}\right) \right] \quad \text{та} \quad \frac{\Delta A}{A} = \sum K_{D,i} \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_i^D}\right) \right] \quad (9)$$

для адсорбції та десорбції, відповідно. Характеристичні часи τ_i для процесів адсорбції та десорбції є близькими і, залежно від тиску, можуть набувати значень, близьких до 100 та 1000 с, що можна асоціювати з двома різними адсорбційними центрами на поліаніліновій поверхні. Енергії активації цих адсорбційних центрів є близькими до 0,8 еВ. Вплив тиску на ступінь адсорбції аміаку описується, як правило, ізотермою адсорбції Ленгмюра або Фрейндліха. Загалом час відклику сенсора буде визначатись швидкістю процесів фізичної та хімічної сорбції і процесу структурної перебудови полімерних ланцюгів. Останній фактор буде залежати від морфології поліанілінової плівки.

Недопований ПАН може бути використаний при конструюванні оптичних сенсорів для визначення парів кислот, наприклад мурашиної [41]. Розроблено оптичні сенсори на основі поліаніліну для аналізу розчинів, наприклад для визначення рН [42], вмісту розчиненого кисню [43] та ін. При конструюванні оптичних сенсорів також використовують композитні матеріали на основі поліаніліну. Другий компонент композиту виконує роль каталізатора процесу, в якому визначається речовина перетворюється в кислоту чи основу. Остання, взаємодіючи з поліаніліновим шаром призводить до зміни його забарвлення та світлопоглинання. Наприклад, наночастинки золота капсульовані поліаніліном у вигляді емеральдинової основи виявляють каталітичну активність в окисненні глюкози до глюконової кислоти. Глюконова кислота доує емеральдинову основу, процес супроводжується зміною кольору поліанілінового шару з блакитного до зеленого, що було використано для колориметричного визначення глюкози в аналізі [44].

П'єзоелектричні сенсори. В п'єзоелектричних пристроях електричний сигнал виникає за рахунок коливань кристалу, як правило кварцу. Електрохімічний варіант кварцового кристалічного мікробалансу дає змогу визначити масові зміни електрода при ступенях покриття менших за моношар [45], а також досліджувати конформаційні зміни прищеплених поверхневих модифікаторів [46] тощо. Принцип дії кварцового сенсора полягає у тому, що приріст маси або товщини кварцової пластинки призводить до зменшення резонансної частоти її коливань. Зміна товщини (Δl_q) пластинки (за рахунок осадження/десорбції речовини-аналіту на/з поверхні кварцу) призводить до зміни резонансної частоти (Δf_q)

$$\Delta f_q / f_q = -\Delta l_q / l_q. \quad (10)$$

Додаткову масу (ΔM), яка однорідно розподіляється на кристалічній поверхні площею S у вигляді тонкої плівки, можна розглядати як еквівалентну зміну маси кварцової пластинки. Це можна виразити рівнянням

$$\Delta f = -2,26 \cdot 10^{-6} f_q^2 \frac{\Delta M}{S}. \quad (11)$$

Рівняння (10)–(11) справджуються для випадків, коли ΔM дуже мале. Тому гранична масова зміна ΔM безпосередньо пов'язана зі зміною частоти коливання Δf_q . Від'ємний знак у рівнянні (11) свідчить про зменшення резонансної частоти резонатора при зростанні маси, і навпаки – збільшення частоти в результаті процесів десорбції. Рівняння (11) дає найадекватніші результати для тонких і твердих шарів, тобто додана маса не повинна зазнавати жодних деформаційних зміщень протягом осциляції. Якщо ж на кристал або плівку на кристалі нанесено велику масу, то для частотних змін не спостерігатиметься лінійна залежності, передбачена цим рівнянням. Зауважимо, що інші чинники, наприклад, змочування, електричне поле і температура також впливають на резонансну частоту. Через те для кількісного визначення масових змін треба проводити калібрування пристрою для кожної серії резонаторів. Практичне використання п'єзоелектричних кварцових резонаторів як аналізаторів передбачає необхідність визначення кількісного відношення між відносною зміною резонансної частоти і доданою масою.

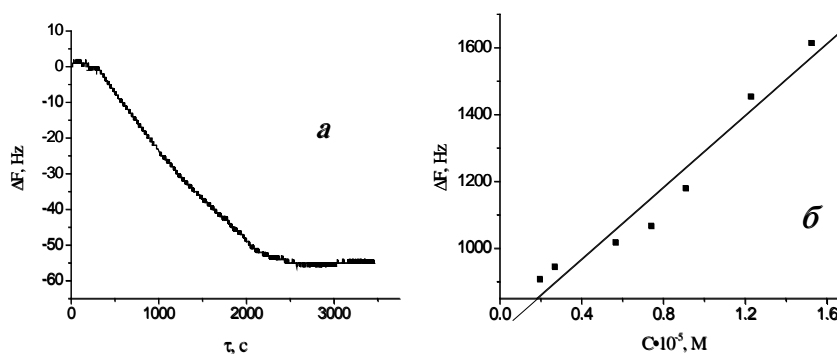


Рис. 6. Частотні відклики: п'єзоелектричного сенсора залежно від тривалості інкорпорації наночастинок золота в поліанлілінову плівку (*a*); масочутливого датчика модифікованого ПАн-плівкою з інкорпорованими наночастинками золота при збільшенні кількості аміаку в розчині (*б*)

Зокрема, суттєве зміщення резонансної частоти кварцевої пластинки, покритої шаром поліанліліну у формі емеральдинової солі, внаслідок зв'язування аміаку поліанліліновим шаром дає змогу кількісно визначати NH_3 в розчині або в газовій фазі. Обчислена на підставі експериментальних даних чутливість сенсора становить $9\,642\text{ Гц}\cdot\text{л}/\text{моль}$ [47], яку можна підвищити введенням у структуру поліанліліну наночастинок золота. Інкорацію металічних частинок в свою чергу теж можна контролювати за зменшенням резонансної частоти сенсора (див. рис. 6, *a*). Наночастинки золота, одержані відновленням HAuCl_4 за допомогою NaBH_4 в присутності додекантіолу, у вигляді дисперсії додають у чарунку з резонатором, де вони самочинно входять до поліанлілінової матриці. За вмісту інкорпорованих наночастинок Au $1,093\cdot 10^{-6}\text{ г}/\text{см}^2$ чутливість такого модифікованого сенсора становила вже $53\,124\text{ Гц}/\text{моль}\cdot\text{л}$ (рис. 6, *б*). Тобто поліанлілінові плівки модифіковані Au-НЧ та нанесені на масочутливий приймач, приблизно у п'ять разів чутливіші і характеризуються значно ширшим діапазоном лінійного відклику порівняно з немодифікованими. Причиною цього є, очевидно, рівномірніший розподіл заряду на поверхні

сенсора, що сприяє вищій адсорбції частинок субстрату, а отже, і підвищенню чутливості сенсора.

На сьогодні сконструйовано і досліджено велику кількість п'єзоелектричних сенсорів для виявлення сполук, які здатні фізично адсорбуватися на ПАН або хімічно зв'язуватися з ним, зокрема: парів мурашиної кислоти [48], CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , 1,2-дихлороетану, етилацетату, етанолу, пропанолу, гексану, бензену [49, 50].

Акустичні сенсори. Схожими до п'єзоелектричних є сенсори, принцип дії яких ґрунтується на вимірюванні поверхневих акустичних хвиль. При збудженні п'єзоелектричного кристалу на його поверхні генеруються акустичні хвилі. В сенсорах на акустичних хвилях як підкладку найчастіше використовують такі матеріали як кварц, танталат та ніобат літію [2]. Необхідним елементом сенсора є дві системи зустрічно-гребінчастих перетворювачів, одна з яких служить для збудження хвилі (трансмітер), а інша для її детекції (ресивер). Залежно від режиму поширення хвиль розрізняють сенсори на на поверхневих і об'ємних акустичних хвилях.

В статті [51] автори представляють один з можливих варіантів конструкції датчика вологості, принцип дії якого ґрунтується на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ). Сенсор сконструйовано згідно схеми подвійного резонатора–осцилятора з робочою частотою 300 МГц. Поліанілінове покриття нанесене вздовж резонатора чутливого елемента (рис. 7).

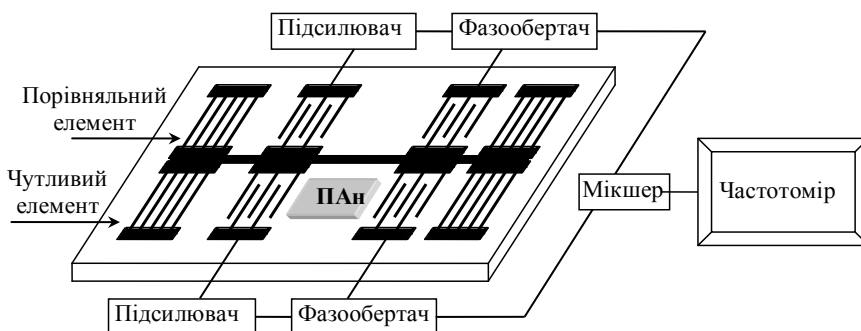


Рис. 7. Схема сенсора для визначення вологості на основі ПАХ [51]

Для забезпечення корозійної стійкості мікросхеми датчика, при формуванні ПАХ-резонаторів були використані Al/Au електроди. Два ПАХ-резонатори наносились на кварцову підкладку, і використовувались як елемент контролю частоти зі зворотнім зв'язком у електричній схемі осцилятора. Тонке ПАН покриття наносили на резонатор сенсора і воно виконувало роль чутливого матеріалу датчика для вимірювання відносної вологості. У процесі визначення вологості, внаслідок адсорбції молекул води змінюється провідність поліаніліну, наслідком чого є поява збурення у поширенні ПАХ. Сенсор виявляє високу чутливість, швидку реакцію, добру відтворюваність і стабільність при кімнатній температурі.

На сьогодні розроблено ПАХ сенсори на основі поліаніліну для визначення водню [52, 53], вологості [54], NO_2 і CO [53]. При цьому під час конструювання ПАХ-сенсорів часто використовують композити ПАН з іншими полімерами,

наприклад, полівініловим спиртом [54], неорганічними матеріалами (з наночастинками In_2O_3 [53]) тощо.

ПІДСУМКИ:

Легкість та простота синтезу тонких плівок ПАН на різноманітних провідних поверхнях, сукупність його унікальних властивостей, а саме можливість регулювати електричну провідність за рахунок зміни ступеня допування, здатність до перенесення заряду, стабільність, існування форм з різними ступенями окиснення (відповідно, різними провідностями, забарвленням) і легкість переходу тощо робить поліанілін перспективною платформою при виготовленні хемосенсорів. Перспективність та потенційна важливість цього ЕПП зростає ще більше з урахуванням можливості формування ним різноманітних наноструктур (наносфер, нанотрубок чи нановолокон), а також суттєвого покращення фізико-хімічних властивостей при введенні в ПАН-матрицю нанодисперсних частинок металів, оксидів, природних мінералів, моно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок тощо. Вже на сьогодні на основі ПАН створено значну кількість як дослідних, так і промислових зразків сенсорів хімічного, медичного, харчового та іншого призначень, у яких використано різноманітні принципи як щодо генерування та обробки аналітичного сигналу, так і щодо архітектури самих пристроїв. Проте щоденне збільшення кількості об'єктів аналізу, а також необхідність вдосконалення характеристик вже існуючих сенсорних систем, а саме їхньої чутливості, селективності, операційної стабільності тощо зумовлює інтенсивні дослідження у цій області. Тому можна спрогнозувати, що кількість робіт присвячених хемосенсоричі, в т.ч. ПАН та матеріалів на його основі лише зростатиме.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Дзядевич С.В., Солдаткін О.П.* Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів. – К.: Наук. думка, 2006.
2. *Eggins B. R.* Chemical Sensors and Biosensors. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2002.
3. Biosensors: Fundamentals and Applications / Turner A.P.F., Karube I., Wilson G.S. (Eds.). – Oxford: Oxford University Press, 1990.
4. *Ковальчук С.П., Остапович Б.Б., Ковалишин Я.С.* Хімічна і біологічна сенсорика: навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2012.
5. *Huang W.S., Humphrey B.D., MacDiarmid A.G.* Polyaniline, a novel conducting polymer: Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1986. – Vol. 82. – P. 2385–2400.
6. *Crowley K., Smyth M.R., Killard A.J., Morrin A.* Printing polyaniline for sensor applications // Chem. Papers. – 2013. – Vol. 67. – P. 771–780.
7. *Morrin A., Ngamma O., O'Malley E., Kent N., Moulton S.E., Wallace G.G., Smyth M.R., Killard A.J.* The fabrication and characterization of inkjet-printed polyaniline nanoparticle films // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 53. – P. 5092–5099.
8. *Crowley K., O'Malley E., Morrin A., Smyth M.R., Killard A.J.* An aqueous ammonia sensor based on an inkjet-printed polyaniline nanoparticle-modified electrode // Analyst. – 2008. – Vol. 133. – P. 391–399.
9. *Crowley K., Morrin A., Hernandez A., O'Malley E., Whitten P.G., Wallace G.G., Smyth M.R., Killard A.J.* Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles // Talanta. – 2008. – Vol. 77. – P. 710–717.

10. *Chen F., Tang W., Li Ch., Chen J., Liu H., Shen P., Dou S.* Conducting polyaniline nanotubes and nanofibers: controlled synthesis and application in lithium/polyaniline rechargeable batteries // *Chem. Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 3082–3088.
11. *Eftekhari A.* Nanostructured Conductive Polymers. – Chichester: Wiley, 2010.
12. *Wang J., Matsubara I., Murayama N., Woosuck S., Izu N.* The preparation of polyaniline thin film intercalated MoO₃ and its sensitivity to volatile organic compounds // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 514. – P. 329–333.
13. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces / Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas C.G. (Eds.).* – New York, Basel: Marcel Dekker, 2003.
14. *Shirsat M.D., Bangar M.A., Deshusses M.A., Myung N.V., Mulchandani A.* Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 083502 (10 p.).
15. *Sharma S., Nirkhe C., Pethkar S., Athawale A A.* Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite // *Sens. Actuators. B.* – 2002. – Vol. 85. – P. 131–136.
16. *Feng X.M., Mao C.J., Yang G., Hou W.H., Zhu J.J.* Polyaniline/Au composite hollow spheres: Synthesis, characterisation, and application to the detection of dopamine // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – P. 4384–4389.
17. *Ma X., Li G., Wang M., Cheng Y., Bai R., Chen H.* Preparation of nanowire- structured polyaniline composite and gas sensitivity studies // *Chem Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 3254–3260.
18. *Robinson J.A., Snow E.S., Bădescu S.C., Reinecke T.L., Perkins F.K.* Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors // *Nano Lett.* – 2006. Vol. 6. – P. 1747–1751.
19. *Dai L., Soundarrajan P., Kim T.* Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – Vol. 74. – P. 1753–1772.
20. *MacDiarmid A.G.* Synthetic metals: a novel role for organic polymers // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 125. – P. 11–22.
21. *Svetlicic V., Schmidt A.J., Miller L.L.* Conductometric sensors based on the hypersensitive response of plasticized polyaniline films to organic vapor // *Chem. Mat.* – 1998. – Vol. 10. – P. 3305–3307.
22. *Panella B., Kossykh L., Weglikowska U.D., Hirscher M., Zerbi G., Roth S.* Volumetric measurement of hydrogen storage in HCl-treated polyaniline and polypyrrole // *Synth. Met.* – 2005. – Vol. 151. – P. 208–210.
23. *Cho S.J., Song K.S., Kim J.W., Choo K.* Hydrogen sorption in HCl-treated polyaniline and polypyrrole: new potential hydrogen storage media / Fuel Chemistry Division, 224th National Meeting of the American Chemical Society, Boston, Aug. 18–22, 2002. Abstracts – P. 790–791.
24. *Sadek A.Z., Wlodarski W., Kalantar-Zadeh K., Baker C., Kaner R.B.* Doped and Dedoped Polyaniline Nanofiber Based Conductometric Hydrogen Gas Sensors // *Sens. Actuators. A.* – 2007. – Vol. 139. – P. 53–57.
25. *Lu J., Park B.J., Kumar B., Castro M., Choi H.J., Feller J.-F.* Polyaniline nanoparticle-carbon nanotube hybrid network vapour sensors with switchable chemo-electrical polarity // *Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 21. – P. 255501–255511.
26. *Ковальчук Є., Остапович Б., Турик З., Ковалишин Я., Годованець І.* Кінетика окиснювальної поліконденсації аніліну в розчині метилпіролідону // *Укр. хім. журн.* – 2006. – Т. 72, № 3. – С. 67–72.
27. *Ковальчук Є.П., Остапович Б.Б., Турик З.Л., Ковалишин Я.С., Гончар М.В.* Синтез та дослідження електропровідних полімерних платформ для біосенсорів // *Укр. хім. журн.* – 2006. – Т. 72, № 11. – С. 35–42.

28. *Mohammad-khah A., Ansari R., Fallah Delavar A., Mosayebzadeh Z.* Nanostructured potentiometric sensors on polyaniline conducting polymer for determination of Cr (VI) // *Bull. Corean Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 33. – P. 1247–1252.
29. *Gupta N., Sharma S., Mir I.A., Kumar D.* Advances in sensors based on conducting polymers // *J. Sci. Ind. Res. India.* – 2006. – Vol. 65. – P. 549–557.
30. *Duzgun A., Imran H., Levon K., Rius F.X.* Protein Detection with Potentiometric Aptasensors: A Comparative Study between Polyaniline and Single-Walled Carbon Nanotubes Transducers // *The Scientific World Journal.* – 2013. – Vol. 2013. – P. 282756 (8 p).
31. *Mu Sh.* Catechol sensor using poly(aniline-co-o-aminophenol) as an electron transfer mediator // *Biosens. Bioelectron.* – 2006. – Vol. 21. – P. 1237–1243.
32. *Yang Y., Mu Sh.* Determination of hydrogen peroxide using amperometric sensor of polyaniline doped with ferrocenesulfonic acid // *Biosens. Bioelectron.* – 2005. – Vol. 21. – P. 74–78.
33. *Rahman Md.A., Park D.S., Won M.-S., Park S.-M., Shim Y.-B.* Selective electrochemical analysis of various metal ions at an EDTA bonded conducting polymer modified electrode // *Electroanalysis.* – 2004. – Vol. 16. – P. 1366–1370.
34. *Luo Y.-C., Do J.-S.* Amperometric ammonium ion sensor based on polyaniline-poly(styrene sulfonate-co-maleic acid) composite conducting polymeric electrode // *Sens. Actuators. B.* – 2006. – Vol. 115. – P. 102–108.
35. *Settingington E.B., Alocilja E.C.* Rapid electrochemical detection of polyaniline-labeled *Escherichia coli* O157:H7 // *Biosens. Bioelectron.* – 2011. – Vol. 26. – P. 2208–2214.
36. *Agbor N.E., Petty M.C., Monkman A.P.* Polyaniline thin films for gas sensing // *Sens. Actuators. B.* – 1995. Vol. 28. – P. 173–179.
37. *Kukla A.L., Shirshov Y.M., Piletsky S.A.* Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films // *Sens. Actuators. B.* – 1996. – Vol. 37. – P. 135–140.
38. *Agbor N.E., Cresswell J.P., Petty M.C., Monkman A.P.* An optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-Blodgett films // *Sens. Actuators. B.* – 1997. – Vol. 41. – P. 137–141.
39. *Stamenov P., Madathil R., Coey J.M.D.* Dynamic response of ammonia sensors constructed from polyaniline nanofibre films with varying morphology // *Sens. Actuators. B.* – 2012. – Vol. 161. – P. 989–999.
40. *Krutovtsev S.A., Sorokin S.I., Zorin A.V., Letuchy Ya.A., Antonova O.Yu.* Polymer film-based sensors for ammonia detection // *Sens. Actuators. B.* – 1992. – Vol. 7. – P. 492–494.
41. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sens. Actuators. B.* – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407.
42. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* An improved optical pH sensor based on polyaniline // *Sens. Actuators. B.* – 2000. – Vol. 71. – P. 118–122.
43. *Li M., Liu W., Correia J.P., Mourato A.C., Viana A.S., Jin G.* Optical and Electrochemical Combination Sensor with Poly-Aniline Film Modified Gold Surface and Its Application for Dissolved Oxygen Detection // *Electroanalysis.* – 2014. – Vol. 26. – P. 374–381.
44. *Majumdar G., Goswami M., Sarma T.K., Paul A., Chattopadhyay A.* Au nanoparticles and polyaniline coated resin beads for simultaneous catalytic oxidation of glucose and colorimetric detection of the product // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P. 1663–1667.
45. *Oyama N., Ohsaka T.* Coupling between electron and mass transfer kinetics in electroactive polymer films – an application of the in situ quartz crystal electrode // *Prog. Polym. Sci.* – 1995. – Vol. 20. – P. 761–818.
46. *Zhang G.* Study on conformation change of thermally sensitive linear grafted poly(N-isopropylacrylamide) chains by quartz crystal microbalance // *Macromolecules.* – 2004. – Vol. 37. – P. 6553–6557.

47. Ковальчук Є., Перевізник О., Максимчук М., Макаровська Р. Електрохімічний кварц-мікробалансовий аміачний сенсор // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 290–294.
48. Yan Y., Lu D., Zhou H., Hou H., Zhang T., Wu L., Cai L. Polyaniline-Modified Quartz Crystal Microbalance Sensor for Detection of Formic Acid Gas // Water, Air & Soil Pollution. – 2012. – Vol. 223. – P. 1275–1280.
49. Ayad M.M., El-Hefnawey G., Torad N.L. Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons // Sens. Actuators. B. – 2008. – Vol. 134. – P. 887–894.
50. Shinen M.H., Essa F.O., Naji A.S. Study the Sensitivity of Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensor Coated with Different Thickness of Polyaniline for Determination Vapors of Ether, Chloroform, Carbon tetrachloride and Ethyl acetate // Chemistry and Materials Research. – 2014. – Vol. 6. – P. 7–12.
51. Wang W., Xie X., He S. Optimal Design of a Polyaniline-Coated Surface Acoustic Wave Based Humidity Sensor // Sensors. – 2013. – Vol. 13. – P. 16816–16828.
52. Sadek A.Z., Baker C.O., Powell D.A., Wlodarski W., Kaner R.B., Kalantar-Zadeh K. Polyaniline Nanofiber Based Surface Acoustic Wave Gas Sensors – Effect of Nanofiber Diameter on H₂ Response // Sensors. – 2007. Vol. 7. – P. 213–218.
53. Sadek A.Z., Wlodarski W., Shin K., Kaner R. B., Kalantar-zadeh K. A layered surface acoustic wave gas sensor based on a polyaniline/In₂O₃ nanofibre composite // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 4488–4492.
54. Li Y., Deng C., Yang M. A novel surface acoustic wave-impedance humidity sensor based on the composite of polyaniline and poly(vinyl alcohol) with a capability of detecting low humidity // Sens. Actuators. B. – 2012. – Vol. 165. – P. 7–12.

SUMMARY

Oleksandr Reshetnyak, Yaroslav KOVALYSHYN

APPLICATION OF POLYANILINE IN CHEMOSENSORS: MODERN STATE

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua; kovalyshyn@yahoo.com

The basic aspects of the electroactive polymers using in general as well as the polyaniline as classical representative of these polymers in particular under design of chemosensors has been considered. On example of typical experimental and industrial samples it was analyzed the architecture and performance properties of the chemosensors of different types, their advantages and disadvantages during the analysis both inorganic and organic substrates. It's shown the prospects of application of nanostructured polyaniline and composites on its basis with nano-dispersed metallic, oxide and mineral fillers at the design of sensor devices.

Key words: polyaniline, composites, chemosensors

Стаття надійшла 26.11.2013.
Після доопрацювання 27.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.