

УДК 547.551.1+544.72.023.2

*Юлія СТЕЦІВ*

## СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОМУ СУБСТРАТІ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: yulya\_hnisdych@ukr.net*

*Хімічним окисненням in situ 0,05 М розчину аніліну амоній пероксодисульфатом у водному 0,5 М розчині цитратної кислоти синтезовано одно- та двошарові плівки поліаніліну на поліетилентерефталатному плівковому субстраті. За допомогою скануючої електронної та атомно силової спектроскопії вивчено топологію плівок поліаніліну на поліетилентерефталатній матриці. Виявлено, що для плівки поліаніліну характерна глобулярна морфологія. Оптичні властивості поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті досліджено за допомогою ультрафіолетової та видимої спектроскопії. Показано можливість використання плівок поліаніліну для виявлення парів амоніаку. Визначено, що поліанілін, допований цитратною кислотою, дає швидкі оптичні відклики на амоніак в діапазоні концентрації від 20 до 1000 ррт. З'ясовано, що чутливість одно- та двошарової плівок поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті до газоподібного амоніаку у межах його концентрації 20–200 ррт становить  $6,31 \cdot 10^{-4}$ /ррт та  $4,41 \cdot 10^{-4}$ /ррт, відповідно, а для діапазону його концентрації 200–1000 ррт –  $0,57 \cdot 10^{-4}$ /ррт та  $0,24 \cdot 10^{-4}$ /ррт, відповідно.*

*Ключові слова: поліанілін, поліетилентерефталат, плівки, морфологія, сенсори.*

### Вступ

Як відомо, ПАн можна використовувати для конструювання оптичних сенсорних пристроїв [1, 2], оскільки в допованому стані ПАн (у формі емеральдинової солі (ЕМС)) може слугувати як оптичний сенсор для основ, а в дедопованому стані (у формі емеральдинової основи (ЕМО)) – для кислот. Перехід ПАн з одного стану в інший обумовлює зміну його електронних властивостей, що проявляється у зміщенні максимуму положення спектральної смуги [2]. Такі оптичні сенсори стосовно сенсорів, робота яких ґрунтується на вимірюванні питомої електропровідності, характеризуються швидким відкликом на аналіт і відносно легко регенеруються. Крім того, перевагою оптичних сенсорів стосовно резистивних є те, що вологість повітря має незначний вплив на електронний спектр.

Зокрема, плівки ПАн, осаджені на поверхні поліетилену, застосовано для виявлення газоподібного амоніаку з використанням методу абсорбційної спектроскопії [3]. Час відклику такого сенсора становив 15 с, час регенерації – 2 хв за кімнатної температури. Межа виявлення становила 1 ррт, з лінійним діапазоном від 180 до 18000 ррт. Автори [4] показали, що використання ПАн–НСІ, осадженого на полі-

етилентерефталатний субстрат (ПЕТ), з реєстрацією за допомогою двоканалної оптичної схеми дає можливість виявляти  $\text{NH}_3$  в межах його концентрацій 1–20000 ppm. Обробка поверхні композита ПАН–ПЕТ розчином КОН упродовж 12–48 год дає змогу отримати більш розвинуту (пористу) поверхню, що полегшує доступ молекул аналіту до кластерів ПАН і, відповідно, забезпечує швидкі, оборотні й лінійні відклики оптичного сенсора [4]. Композитні плівки поліанілін/гліцидиловий естер бісфенолу А використано для виявлення газоподібного амоніаку (90–4620 ppm) [5]. Для калібрувальної кривої  $\log(\ln(A/A_0) - \log C(\text{NH}_3))$  характерна лінійна залежність у межах концентрації  $\text{NH}_3$  від 460 до 4620 ppm з коефіцієнтом лінійної регресії 0,99 [5]. Плівки ПАН, отримані на склі, апробовано як чутливий матеріал для оптичного детектування водного розчину амоніаку (10–4000 ppm) [6]. Час відклику та регенерації такого матеріалу становив менше 10 с за кімнатної температури. Для хімічно осаджених плівок ПАН на поверхні скла та скла, вкритого напівпровідниковим шаром  $\text{SnO}_2$ , а також поліметилметакрилату виявлено високу чутливість до парів  $\text{NH}_3$  (до 1 000 ppm), що проявляється у зсуві смуги пропускання (від 550 до 510 нм) і зменшенні її інтенсивності (18–20 %). Час відклику такого матеріалу становив 30–60 с [7]. У працях [8, 9] показано, що композитні плівки ПАН/поліметилметакрилат оптично чутливі до низьких концентрацій газоподібного  $\text{NH}_3$  (10–1000 ppm). Автори [10] використали електрохімічно одержані плівки ПАН/камфорсульфонова кислота на скляному субстраті як оптичний сенсор для визначення газоподібного  $\text{NH}_3$  за довжини хвилі 1 300 нм. Для одержаних плівок ПАН властива висока чутливість на низькі концентрації  $\text{NH}_3$  (нижче 6 ppm).

Проте постійне збільшення кількості аналітів, а також необхідність покращення характеристик уже існуючих сенсорних матеріалів, зокрема, їхньої чутливості, селективності, зумовлюють інтенсивні дослідження у цій області.

Мета нашої праці – синтезувати, дослідити морфологію та визначити можливість використання плівок ПАН, осаджених методом *in situ* на гнучкий поліетилентерефталатний субстрат, як активного матеріалу оптичних сенсорів для виявлення парів амоніаку.

#### **Матеріали та методика дослідження**

Для синтезу зразків використовували анілін (Aldrich, 99,5 %), який перед використанням переганяли за пониженого тиску 4 Торр і зберігали в атмосфері аргону за  $\sim 2^\circ\text{C}$ ; амоній пероксодисульфат (АПС) та цитратну кислоту (ЦК) – х.ч., застосовували без перекристалізації. Усі розчини готували на дистильованій воді. Поліетилентерефталатним субстратом (ПЕТ) слугувала плівка марки XEROX товщиною  $\sim 90$  мкм із розмірами 4×5 см.

Плівки ПАН на ПЕТ субстраті (ПЕТ/ПАН) синтезували за допомогою хімічної поліконденсації *in situ* аніліну відповідно до методики, описаної в [11]. Для сенсора використовували зразки плівки розміром 1×4 см.

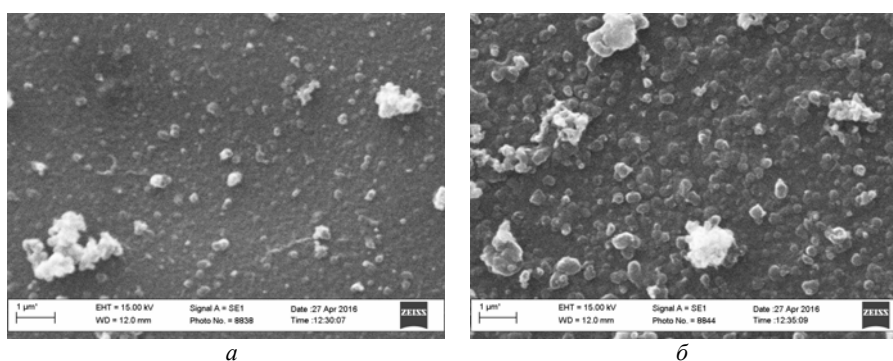
Дослідження сенсорних властивостей плівок ПАН на ПЕТ субстраті проводили шляхом їхнього витримання в парах амоніаку різних концентрацій (20–1000 ppm). Поглинання плівки ПАН вимірювали через 15 с експозиції у кожній концентрації  $\text{NH}_3$ . Після чого реєстрували електронні спектри зразків ПАН за допомогою спектрофотометра Cadas 100. Вимірювання поглинання плівок ПАН проводили безпосередньо на ПЕТ субстраті шляхом укладання зразків у кварцову кювету перпендикулярно падаючому променю. Спектри зразків в УФ-В ділянках

записували стосовно плівки ПЕТ. УФ-В спектри реєстрували в межах 270–900 нм, міжточковий інтервал становив 10 нм.

Морфологію плівок ПАН на ПЕТ субстратах досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа EVO 40XVP (Carl Zeiss) та атомно силового мікроскопа Asylum MFD-3D-BIO.

#### Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 зображено мікрофотографії ділянки поверхні плівок ПАН на ПЕТ субстраті. Як бачимо з рис. 1, *a*, одношарова плівка ПАН складається з агрегатів макромолекул ПАН, головню, сферичної та квазісферичної форми.



**Рис. 1.** СЕМ зображення плівки ПАН/ПЕТ, кількість шарів ПАН:  
*a* – 1; *б* – 2. Збільшення  $\times 3000$ .

**Fig. 1.** SEM images of PAN/PET film, the number of PAN layers:  
*a* – 1; *b* – 2. Magnification  $\times 3000$ .

На поверхні цієї плівки ПАН є невелика кількість делокалізованих нано- та мікророзмірних агрегатів ПАН, утворених злиттям агрегатів. За збільшення числа шарів кількість і розмір агрегатів макромолекул збільшується (рис. 1, *б*).

За допомогою атомно-силової мікроскопії також підтверджено гранулярну топографію поверхні плівки ПАН (рис. 2). Крім того, простежується дуже розвинена поверхня ПАН на ПЕТ субстраті, що є надзвичайно важливим елементом для сенсора.

Зокрема, така морфологія плівок ПАН на полімерних підкладках може бути корисною для їхнього застосування в оптичних сенсорах завдяки легкому і швидкому проникненню іонів чи молекул аналітів в об'єм чутливого шару активного матеріалу [12].

Виявлено, що в допованому стані ПАН, осаджений на ПЕТ, дає швидкі і відтворювані оптичні відклики в межах концентрацій амоніаку від 20 до  $\sim 1000$  ppm. На рис. 3 показано вплив різних концентрацій газоподібного амоніаку на електронні спектри одношарових плівок ПАН на ПЕТ субстраті.

Як бачимо з рис. 3, під час дії парів амоніаку відбувається дедопування ПАН в його плівках, що призводить до зміни форми УФ-В спектра, зокрема інтенсивність піка при  $\lambda = 320$  нм зростає, а також з'являється смуга з піком при  $\sim 600$  нм. Крім того, після витримання в парах амоніаку зразків простежується зменшення

інтенсивності оптичної густини спектрів поглинання ПАН (рис. 3, *a*) при  $\lambda = 850$  нм стосовно чистого ПАН.

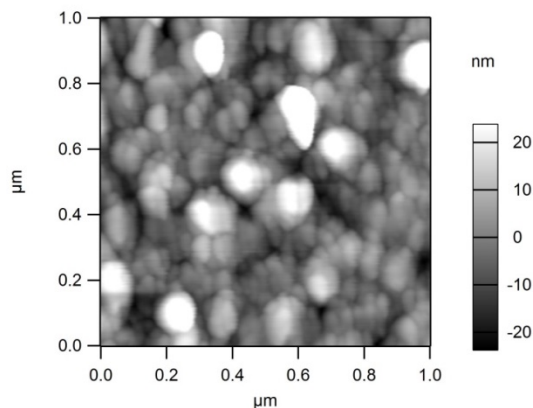


Рис. 2. АСМ зображення плівки ПАН/ПЕТ (1 шар ПАН).

Fig. 2. AFM image of PAN/PET film (1 PAN layer).

Чутливість плівок ПАН до парів амоніаку визначали з побудованої залежності  $D/D_0 - C(\text{NH}_3)$  (рис. 3, *b*): відношення оптичного поглинання ( $D$ ) при зміні концентрації парів амоніаку до оптичного поглинання ( $D_0$ ) плівки ПАН без витримки за заданої довжини хвилі ( $\lambda$ , нм) [6], результати подано у таблиці.

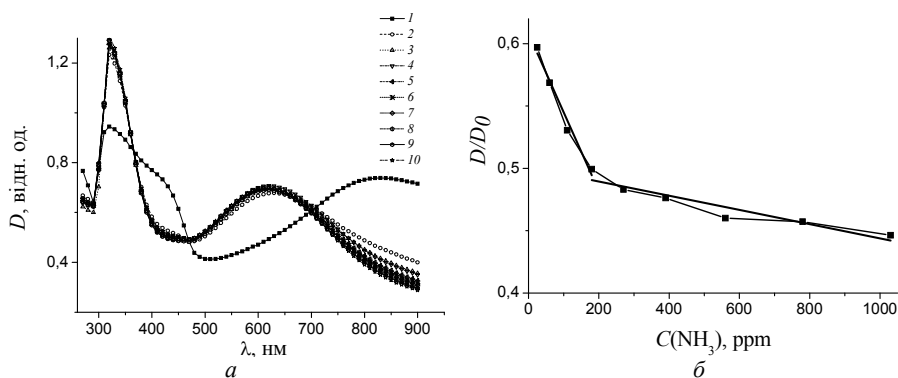
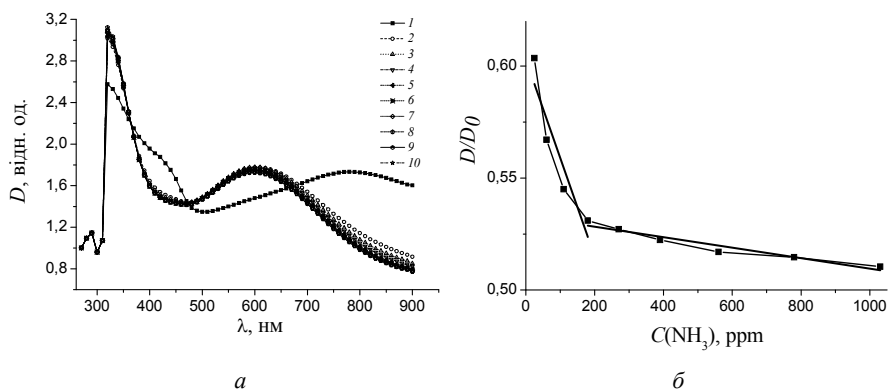


Рис. 3. УФ-В спектр плівки ПАН/ПЕТ, один шар ПАН (*a*) після витримки впродовж 15 с у парах амоніаку різної концентрації, ppm: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 60; 4 – 110; 5 – 180; 6 – 270; 7 – 390; 8 – 560; 9 – 780; 10 – 1000 та залежність оптичної чутливості при  $\lambda = 850$  нм плівки ПАН/ПЕТ від концентрації амоніаку (*b*).

Fig. 3. UV-vis spectrum of PAN/PET film, 1 PAN layer (*a*) after exposure in ammonia vapors for 15 s, ppm: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 60; 4 – 110; 5 – 180; 6 – 270; 7 – 390; 8 – 560; 9 – 780; 10 – 1 000 and dependence of optical sensitivity at  $\lambda = 850$  nm of PAN/PET film upon ammonia concentration (*b*).

Аналогічна тенденція до зниження інтенсивності оптичного поглинання при  $\lambda = 850$  нм та поява характерного для ЕМО ПАН піка при  $\lambda = 600$  нм простежувалася і для двошарової плівки ПАН, після її витримання в парах різної концентрації амоніаку (рис. 4, *а*).



**Рис. 4.** УФ-В спектри плівок ПЕТ/ПАН, два шари ПАН (*а*), витримані впродовж 15 с у парах амоніаку за різної концентрації, ppm: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 60; 4 – 110; 5 – 180; 6 – 270; 7 – 390; 8 – 560; 9 – 780; 10 – 1000, та залежність оптичної чутливості при  $\lambda = 850$  нм плівки ПАН/ПЕТ від концентрації амоніаку (*б*).

**Fig. 4.** UV-vis spectrum of PAn/PET film, 2 PAn layers (*a*) after exposure in ammonia vapors for 15 s, ppm: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 60; 4 – 110; 5 – 180; 6 – 270; 7 – 390; 8 – 560; 9 – 780; 10 – 1000 and dependence of optical sensitivity at  $\lambda = 850$  nm of PAn/PET film upon ammonia concentration (*b*).

Як бачимо з рис. 3, *б* та рис. 4, *б*, на отриманих залежностях можна виділити дві лінійні ділянки з різними нахилами в межах концентрацій 20–200 ppm та 200–1000 ppm, відповідно. Для першої лінійної ділянки в межах низьких концентрацій  $\text{NH}_3$  (20–200 ppm) характерний більший нахил кривої і, відповідно, вища чутливість, що, очевидно, відповідає відклику поверхневих кластерів ПАН, які легко доступні для молекул амоніаку. Для другої лінійної ділянки з меншим нахилом кривої у межах вищих концентрацій  $\text{NH}_3$  (200–1 000 ppm) характерна менша чутливість, внаслідок ймовірної зміни швидкості взаємодії між ПАН і  $\text{NH}_3$ . Відповідно до [9], за високих концентрацій  $\text{NH}_3$  відбувається швидке насичення поверхневого шару ПАН катіонами амонію, внаслідок чого ці катіони частково обмежують подальший рух молекул  $\text{NH}_3$  в середину шару ПАН.

Аналіз отриманих результатів показав, що дещо кращою чутливістю на пари амоніаку в досліджуваному інтервалі концентрацій володіє одношарова плівка ПАН порівняно з двошаровою, особливо це простежується в інтервалі вищих концентрацій (див. таблицю). Це можливо пов'язано з відмінністю у їхній морфології. Нанесення другого шару поліаніліну очевидно сприяє ущільненню плівки ПАН першого шару, що перешкоджає проникненню молекул  $\text{NH}_3$  всередину цього шару ПАН. Унаслідок чого адсорбція амоніаку відбувається, головню, на поверхні ПАН і чутливість, відповідно, зменшується.

Таблиця

Значення чутливості плівки ПАН на пари амоніаку

Table

The sensitivity of the PAn film to ammonia vapor

Характеристика	1 шар ПАН	2 шари ПАН
<i>Межі концентрацій 20–200 ppm</i>		
Чутливість, $10^4/\text{ppm}$	6,31	4,41
$R^2$	0,96889	0,81731
<i>Межі концентрацій 200–1 000 ppm</i>		
Чутливість, $10^4/\text{ppm}$	0,57	0,24
$R^2$	0,87626	0,9629

**Висновки**

Апробовано плівки ПАН, осаджені *in situ* на гнучкому субстраті з ПЕТ, як чутливий компонент для оптичного сенсора на пари амоніаку. З'ясовано, що завдяки розвиненій топології поверхні такі композитні плівки дають швидкі відклики на газоподібний амоніак в діапазоні його концентрацій 20–1000 ppm. Визначено, що чутливість одно- та двошарової плівки ПАН на ПЕТ субстраті до парів  $\text{NH}_3$  у межах його концентрацій 20–200 ppm становить  $6,31 \cdot 10^{-4}/\text{ppm}$  та  $4,41 \cdot 10^{-4}/\text{ppm}$ , відповідно, а в межах його концентрацій 200–1000 ppm –  $0,57 \cdot 10^{-4}/\text{ppm}$  та  $0,24 \cdot 10^{-4}/\text{ppm}$ , відповідно.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”).

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Stamenov P., Madathil R., Coey J. M. D. Dynamic response of ammonia sensors constructed from polyaniline nanofiber films with varying morphology // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2012. – Vol. 161, Is. 1. – P. 989–999.
2. Duboriz I., Pud A. Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407.
3. Jin Z., Su Y., Duan Y. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2001. – Vol. 72, Is. 1. – P. 75–79.
4. Пуд О. А., Дуборіз Є. П., Фатєєва К. Ю., Шаповал Г. С. Пристрій для реєстрації оптичного відгуку сенсорних плівкових полімерних матеріалів // Патент України. на корисну модель № 30781 Україна, заявл. 22.11.2007, опубл. 11.03.2008.
5. Airoudj A., Debarnot D., Béhec B., Poncin-Epaillard F. Development of an optical ammonia sensor based on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite // *Talanta.* – 2009. – Vol. 77. – P. 1590–1596.
6. Castrellon-Uribe J., Nicho M. E., Reyes-Merino G. Remote optical detection of low concentrations of aqueous ammonia employing conductive polymers of polyaniline // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2009. – Vol. 141, Is. 1. – P. 40–44.
7. Ціж Б. Р., Аксіментьєва О. І., Ольхова М. Р., Горбенко Ю. Ю. Сенсорні властивості плівок поліаніліну, отриманих на оптично-прозорих носіях // *Наук. вісн. ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького.* – 2016. – Т. 18, № 2. – С. 121–125.

8. *Nicho M. E., Trejo M., García-Valenzuela A. et al.* Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2001. – Vol. 76, Iss. 1–3. – P. 18–24.
9. *Hu H., Trejo M., Nicho M. E. et al.* Adsorption kinetics of optochemical NH<sub>3</sub> gas sensing with semiconductor polyaniline films // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2002. – Vol. 82, Is. 1. – P. 14–23.
10. *Christie S., Scorsone E., Persaud K., Kvasnik F.* Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2003. – Vol. 90, Iss. 1–3. – P. 163–169.
11. *Стеців Ю., Демко Х., Яцишин М., Пандяк Н.* Кінетика формування та дедопування плівок поліаніліну на полімерних підкладках-матрицях // *Праці НТШ. Хім. науки.* – 2016. – Т. XLIV. – С. 37–49.
12. *Dubal D. P., Patil S. V., Gund G. S., Lokhande C. D.* Polyaniline–polypyrrole nanograind composite via electrostatic adsorption for high performance electrochemical supercapacitors // *J. Alloy. Compound.* – 2013. – Vol. 552. – P. 240–247.

#### SUMMARY

*Yuliia STETSIV*

#### SENSOR PROPERTIES OF POLYANILINE FILMS ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATE

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: yulya\_hnisdych@ukr.net*

Single and bilayer films of polyaniline on the polyethylene terephthalate film substrate were synthesized by chemical oxidation in situ of 0.05 M aniline solution with ammonium peroxodisulfate in an aqueous solution of 0.5 M citric acid. The topology of polyaniline films on the polyethylene terephthalate matrix was studied using scanning electron and atomic force spectroscopies. It was discovered that polyaniline films are characterized by globular morphology. Optical properties of polyaniline on the polyethylene terephthalate substrate were investigated using ultraviolet and visible spectroscopy. It was shown that polyaniline films can be used to detect ammonia vapours. It was established that polyaniline doped with citric acid gives quick optical response to ammonia in the range of concentrations from 20 to 1000 ppm. It was determined that the sensitivity of single and bilayer films of polyaniline on the polyethylene terephthalate substrate to gaseous ammonia within its concentration of 20–200 ppm is  $6.31 \cdot 10^{-4}$ /ppm and  $4.41 \cdot 10^{-4}$ /ppm, respectively, and within its concentration of 200–1000 ppm –  $0.57 \cdot 10^{-4}$ /ppm and  $0.24 \cdot 10^{-4}$ /ppm, respectively.

*Keywords:* polyaniline, polyethylene terephthalate, films, morphology, sensors.

Стаття надійшла: 27.06.2017.  
Після доопрацювання: 10.08.2017.  
Прийнята до друку: 20.08.2017.