

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Senzorické vlastnosti tenkých polyanilinových vrstev

**vedoucí práce: Ing. Robert Vik, Ph.D.
autor: Bc. Václav Svoboda**

2014

Originál (kopie) zadání DP

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na chování polyanilinu jako senzorického elementu a jeho reakce na vybrané analyty a vlhkost. Popisuje přípravu a nanosení vrstvy polyanilinu na substráty z korundu s interdigitálními elektrodami, za použití oxidační polymerace a mezifázové polymerace. Výsledné senzorické vrstvy byly ve formě emeraldinové soli nebo emeraldinové báze. U chemirezistorů se měřila změna impedance vrstvy v závislosti na koncentraci analytu v okolním prostředí. Nejlepší reakce bylo u PANI-ES dosaženo na amoniaku a u PANI-EB na chlorovodíku.

Klíčová slova

Polyanilin, oxidační polymerace, mezifázová polymerace, analyt, polymer, senzor

Abstract

This master thesis is focused on behavior polyaniline as a sensor element and its reaction on chosen analytes and humidity. It describes the preparation and application of a thin layer of polyaniline on corundum substrate with interdigital electrodes using oxidative polymerization and interfacial polymerization. The sensor layers were in the form of emeraldine salt or an emeraldine base. The chemistors were measured for the changes of the impedance in the layer depending on the concentration of the analyte in the surrounding environment. The best reaction was achieved in an environment with PANI-ES on ammonia and with PANI-EB on hydrogen chloride.

Key words

Polyaniline, oxidative polymerization, interfacial polymerization, analyte, polymer, sensor

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 12.5.2014

Václav Svoboda

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Robertu Víkovi, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

Obsah

OBSAH.....	8
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD.....	11
1 VODIVÉ POLYMERY.....	12
1.1 STRUKTURA VODIVÝCH POLYMERŮ.....	12
1.2 VODIVOSTNÍ MECHANISMY U VODIVÝCH POLYMERŮ	13
1.3 NOSIČE NÁBOJE A ZAKÁZANÝ PÁS VODIVÝCH POLYMERŮ.....	14
1.4 DOPOVÁNÍ VODIVÝCH POLYMERŮ	15
2 POLYANILIN	17
2.1 STRUKTURA POLYANILINU.....	19
2.1.1 Nanostruktura polyanilinu.....	19
2.2 SENZORICKÉ VYUŽITÍ POLYANILINU.....	21
3 SENZORICKÉ VLASTNOSTI TENKÝCH POLYANILINOVÝCH VRSTEV	25
3.1 PŘÍPRAVA SENZORICKÝCH ELEMENTŮ	25
3.1.1 Příprava substrátů za použití oxidační polymerace.....	26
3.1.2 Příprava senzorů za použití mezifázové polymerace	27
3.2 METODIKA MĚŘENÍ SENZORICKÝCH VLASTNOSTÍ PANI VRSTEV.....	29
3.2.1 Příprava a způsob měření senzorických elementů	30
3.3 ANALYTY POUŽITÉ PŘI MĚŘENÍ.....	30
3.4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....	32
3.4.1 Vlhkost.....	32
3.4.2 Amoniak	34
3.4.3 Etanol.....	37
3.4.4 Chlorovodík.....	39
3.4.5 Chlór.....	41
3.4.6 Oxid dusičitý.....	43
3.4.7 Sulfan.....	45
3.4.8 Toluén.....	47
4 ZÁVĚR	50
SEZNAM LITERATURY	52

Seznam symbolů a zkratek

(COOH) ₂	Kyselina štavelová
Ag	Stříbro (argentum)
Au	Zlato (aurum)
Bi	Bismut (bismuthum)
CL ₂	Chlór (chlorium)
CO	Oxid uhelnatý (carboii monoxidum)
Cu	Měď (cuprum)
DMSO	dimethylsulfoxid
EB	Emeraldinová báze
ES	Emeraldinová sůl
Fe	Železo (ferrum)
H	Vodík (hydrogenium)
H ₂ S	Sulfan (hydrogenii sulfidum)
HCl	Kyselina chlorovodíková (acidum hydrochloricum)
HNO ₃	Kyselina dusičná (acidum nitricum)
Mn	Mangan (manganum)
MP	Mezifázová polymerace
N ₂ O ₃	Oxid dusitý
N ₂ O ₄	Oxid dusičitý
N ₂ O ₅	Oxid dusičný
Na ₂ S	Sulfid sodný
NH ₃	Amoniak
NH ₄ OH	Hydroxid amonný
Ni	Nikl (niccolum)
NO	Oxid dusnatý
NO ₂	Oxid dusičitý
O	Kyslík (oxygenium)
OP	Oxidační polymerace
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PANI	Polyanilin
Pd	Palladium
PEL	Permissible exposure limit
ppb	Parts per billion
ppm	Parts per million
Pt	Platina (platinum)
PVA	Polyvinilalkohol
REL	Recommended exposure limit
RFID	Radio frequency identification
RH	Relativní vlhkost
SnO ₂	Oxid cíničitý

STEL	Occupational safety & health administration
Ta	Tantal (tantalum)
TiO ₂	Oxid titaničitý
TWA	Time weighted average
WO ₃	Oxid wolframový
Zn	Zinek (zincum)

Úvod

Současné využití polymerů v elektronice je velmi široké. Polymery byly obecně považovány za izolanty. Výzkum, hledání nových možností a využití těchto materiálů přinesl nespočet různých druhů polymerů. Postupem času se ukázalo, že polymery v elektronice můžeme využívat konvenčně jako izolanty, ale lze je použít jako polovodivé nebo dokonce i vodivé materiály. Takovéto polymery nabízejí nadějně uplatnění pro současné, ale především i pro budoucí součásti elektronických zařízení. Důvodem slibného využití jsou vlastnosti polymerů, jako je nízká cena (oproti konvenční anorganické elektronice), mechanická flexibilita, transparentnost, nízká hmotnost, protikorozi odolnost atd. U prototypových výrobků se předpokládá vyšší cena, ale s využitím vysokoobjemové výroby a levných materiálů, by se tato cena měla ustálit a stát se mnohem atraktivnější než u konkurenční anorganické elektroniky. Nejzářnějšími odvětvími elektroniky, které by v budoucnu měly nabídnout zařízení pracující s organickými materiály jsou především osvětlení, fotovoltaika, zobrazovací jednotky, el. komponenty (baterie, RFID, paměti, senzory atd.). Tento fakt předurčuje organické materiály jako možnou alternativu anorganických polovodičů a kovů v některé aplikační oblasti.

Velmi specifickou vlastností předurčující k dalšímu výzkumu vodivých polymerů je reakce na některé chemické látky, čímž přinášejí tyto materiály možné uplatnění pro senzory. Důkazem toho je stále rostoucí počet vydaných vědeckých publikací. Z počátku byl velký vědecký zájem pro sensorové vlastnosti projevován pro polypyrrol, ale v současné době je zastíněn hlavně polyanilinem. Tento materiál byl komerčně používán jako barvivo (anilinky), ale nyní se těší široké publicitě díky jeho sensorickým vlastnostem a jeho citlivosti na různá chemická prostředí.

Předkládaná práce se zabývá polyanilinem, druhy příprav a jeho sensorické vlastnosti na vybrané analyty. Text je rozdělen do tří částí; první se zabývá vodivými polymery obecně. Druhá část popisuje polyanilin, druhy příprav a sensorické vlastnosti tohoto polymeru. Poslední část je experiment, který obsahuje metodu přípravy sensorických elementů, druhy použitých analytů a sensorické vlastnosti polyanilinových vrstev na dané analyty a vlhkost.

1 Vodivé polymery

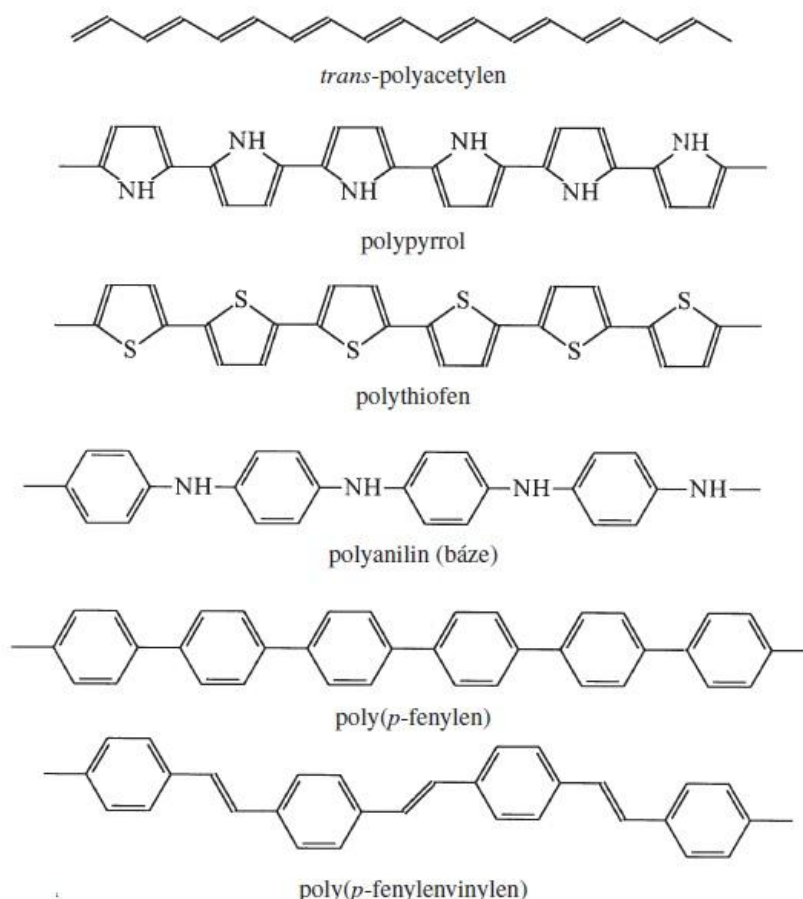
V současné době je značný rostoucí zájem o oblast vodivých polymerů. Důkazem toho je stále se zvyšující počet publikací zaměřující se na tento obor. Důvodem tohoto zájmu je, že vodivé polymery mohou současné elektronice nabídnout řadu vlastností, které u konkurenční anorganické elektroniky nelze dosáhnout. Pomocí těchto „plastů“ můžeme v budoucnu docílit lehčí, odolnější, ale především značně levnější elektronických zařízení, které doposud nebylo možné vyrobit. Výrobní procesy spojené se zpracováním polymerů jsou složité a náročné, ale jejich cena je oproti anorganickým materiálům zanedbatelná.

Nízká cena a nové vlastnosti jsou velmi silným lákadlem pro každého výrobce, ale vodivé polymery se potýkají s takovými nevýhodami jako je degradace a nižší vodivost než u konvenčních materiálů. Ukázalo se, že tyto nevýhody značně limitují současné organické materiály, nebo spíše nedosahují srovnatelných vlastností jako u kovů. Jako kompromis by jistě mohlo být kombinování obou druhů pro zajištění těch nejlepších cest pro dosažení požadovaného výsledku.

První vodivý polymer hlouběji zkoumaný pro své vodivé vlastnosti byl polyacetylen. U tohoto materiálu byla za pomoci par jódu zvýšena vodivost na srovnatelnou hranici s anorganickými polovodiči [1]. Polyacetylen však byl méně stabilní než ostatní vodivé polymery, proto se dnešní zájem přesunul na jiné materiály. Mezi takové zástupce řadíme například polyanilin nebo polypyrrol.

1.1 Struktura vodivých polymerů

Obecně jsou polymery považovány za izolanty. Atomy v polymerních řetězcích jsou vázány kovalentně. Ve dvou kovalentně vázaných molekulách sloučenin uhlíku není žádná možnost pro přesun valenčních elektronů. Tudíž zde nejsou žádné nosiče náboje a ani cesta pro jejich možný pohyb. V konjugovaných molekulách sloučenin uhlíku může dojít k přenosu elektronu prostřednictvím interakce mezi vázanými elektrony. Tuto vodivost lze měnit v širokém rozsahu, počínaje izolanty až vodiči, tím že měníme koncentraci dopantů.



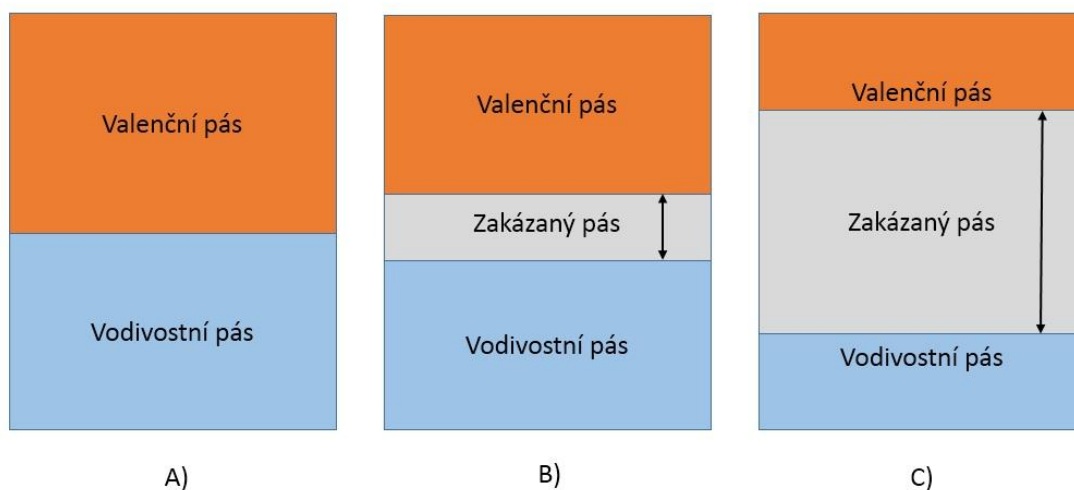
Obr. 1.1 Struktury nejdůležitějších vodivých polymerů. Převzato z [1]

1.2 Vodivostní mechanismy u vodivých polymerů

Vodivé polymery jsou brány jako skupina organických polovodičů, která má negativní teplotní koeficient vodivosti a proto byla pro objasnění vodivých mechanismů použita teorie běžných polovodičů. Klíčovým požadavkem pro vodivý polymer je, že musí dojít k překrytí molekulových orbitalů ke změně molekulové vlnové funkce. Kromě tohoto tyto molekulové orbitály musí být částečně naplněné, díky čemuž je umožněn volný pohyb elektronů skrze mřížku. [2]

Atomové orbitály každého atomu se překrývají se stejnými orbitály jejich sousedních atomů ve všech směrech a to má za následek vznik molekulárních orbitalů podobných jako u malých molekul. Když jsou tyto orbitály spolu v daném rozsahu energií, vznikne jakýsi kontinuální energetický pás [2].

Elektrické vlastnosti anorganických polovodičů záleží na pásové struktuře. Pásky jsou nevodivé, jestliže jsou zaplněné nebo prázdné. Pokud je šířka zakázaného pásu úzká, roste vodivost díky teplotní excitaci elektronů z valenčního pásu k vodivostnímu. Jinak tomu je při příliš velké šířce zakázaného pásu. Zde je teplotní excitace nedostatečná pro přechod elektronů z energeticky nižších hladin do vyšších a tudíž se tyto látky chovají jako izolanty (Tyto příklady platí pro pokojovou teplotu). [2]



Obr. 1.2 Model pásové struktury. A představuje vodič, B polovodič s úzkým zakázaným pásem (vodivé polymery) a C polovodič s příliš širokým zakázaným pásem (izolant).

Vysoká vodivost kovů je díky částečně obsazeným valenčním a vodivostním pásům nebo nulové šířce zakázaného pásu. Aby bylo možné pochopit chování vodivých polymerů, je nezbytné znát typ nosičů náboje a pasové struktury těchto materiálů. U vodivých polymerů dochází k přenosu náboje prostřednictvím přeskoků z molekuly na molekulu tzv. hopping. Dopované polymery představují původní molekulární systém, kde je přesun náboje prováděn skokovým mechanismem mezi molekuly dopantu. Záleží zde na mnoha faktorech, jako je teplota, vzdálenost skoku, potřebná energie pro přeskok. Těmito faktory ovlivňujeme veškerou pravděpodobnost vzniku přeskoků. [2]

1.3 Nosiče náboje a zakázaný pás vodivých polymerů

Mechanismu elektrické vodivosti u těchto materiálů jsou odlišné od teorie anorganických polovodičů. Pro pochopení mechanismu spojených s vodivostí a chování nosičů náboje je objasněno za pomoci použití konceptu polaronů a bipolaronů.

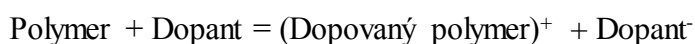
Polaron i bipolaron jsou spojeny s úrovní zprostředkování energie, které vznikají v elektronických pásech polymerů díky oxidaci [3]. Polaron je kvazičástice, která je tvořena vázaným stavem elektronu a fononu. Vzniká při interakci elektronu s ionty nebo atomy krystalové mřížky a šíří se krystalem. Kladný polaron vzniká jako vázaný stav díry a fononů [4]. Bipolaron je tedy pak vázaná dvojice dvou polaronů.

Když je elektron odstraněn z valenčního pásu konjugovaného polymeru vytváří se tak volné místo - díra nebo kation radikál¹. Dochází k částečné delokalizaci, která ovlivňuje několik monomerních jednotek a působí na ně (deformuje jejich strukturu). Energetická hladina spojená s radikální kationem představuje destabilizaci vazebních orbitalů a proto má vyšší energii než energii ve valenčním pásu. Tento nárůst energie je podobný nárůstu energie, který je přítomen při přesunu elektronu z plnicího se vazebního molekulárního orbitalu. [2]

Polaron i bipolaron jsou dobře mobilní a mohou se pohybovat v celém polymerním řetězci díky přeskupování jednoduchých a dvojných vazbách v konjugovaném systému, který existuje díky elektrickému poli. [2]

1.4 Dopování vodivých polymerů

Rozsah zvýšení elektrické vodivosti polymeru závisí na schopnosti chemické reakce příměsí s polymerem. Existuje celá řada dopantů, avšak všechny nemohou být stejně efektivní pro různé druhy polymerů. Důležitou roli taktéž hraje povaha dopantů ve stabilitě (viz. polyacetylen). Vodivost polymerů přímo závisí na dopovací úrovni. Dopovací úroveň se zvyšuje s dobou vystavení polymeru dopanty. Dopování je obvykle kvantitativní a koncentrace nosičů je přímo úměrná koncentraci příměsí [2]. Dopováním vzniknou v polymerech pozitivní nebo negativní nosiče náboje.



¹ Kation radikál je nosič pozitivního náboje. Radikál znamená nosič a kation je kladně nabitý iont. Opačem je pak radikál anion. V našem případě je radikál kation polaron, který je částečně přemístěn nad některé části polymeru. [22]

Dopování má za následek změnu polymerních řetězců, díky čemuž vznikají nové struktury. Vodivost polymerů závisí na mnoha faktorech, jako je koncentrace příměsí, homogenita dopování, pohyblivost nosičů a morfologie polymerů. Příměsi jsou buď oxidační, nebo redukční činidla. [2]

Ovlivnění vodivosti také závisí na technice přípravy a zacházení s těmito materiály. Například přítomnost vlhkosti a kyslíku v médiu působí na vodivost dopovaného polymeru. Elektrická vodivost vzroste se vzrůstající stupněm krystalinity. Určitého stupně krystalinity může být dosažen v polymerech mechanickým natažením, nebo v lepším případě mechanickým a teplotním zpracováním. Polymer je více krystalický čím více má uspořádaný stav molekulárních řetězců. [2]

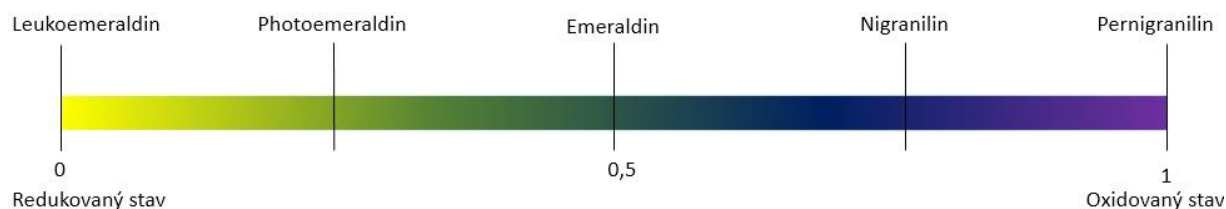
2 Polyanilin

Polyaniline (PANI) je jeden z nejvíce zkoumaných vodivých polymerů díky jeho jednoduché syntéze, nízké ceně, vysoké vodivosti a stabilitě. Předpokládá se, že v budoucnu se bude používat v nabíjecích bateriích, informačních jednotkách, elektromagnetických stínění, elektronických a bioelektronických komponentech, membránách, elektrochemických kapacitorech, elektrochromních zařízeních, světlo emitujících zařízeních, antistatické, elektromechanických aktuátorech a antikoročních povlacích. Polyanilin je výsledkem oxidace (chemické i elektrochemické) anilinu v kyselém roztoku. Odtud lze taktéž odvodit zkratku PANI (Poly ANIline). První anilin byl produktem pyrolytické destilace indiga, která byla provedena v roce 1826 německým chemikem Unverdorbenem. Roku 1840 byly popsány první nazelenalé výsledky oxidačního procesu, díky jimž vznikl první polyanilin. Následně roku 1862 byla britským profesorem chemie Letheby při toxikologické identifikaci anilinu provedena elektrochemická oxidace, která vedla k modrému zabarvení (typická barva pro polyanilinovou bázi). [7,8,9]

Výsledné formy anilinu po polymeraci mají různé vlastnosti a optické znaky. Závisí na způsobu přípravy podle stupně oxidace či protonace (dopování) [1]. PANI existuje ve třech definovaných stavech podle oxidace: leukoemeraldin, emeraldin, pernigranilin. Mezi těmito jednotlivými stavy lze v literatuře najít pojítka a to photoemeraldin a nigranilin. Pro snadnější upřesnění výsledků po oxidaci se zavádí rozsah 0 až 1, kde 0 je plně redukováná forma, čili obsah oxidovaných atomů dusíku je nulový a 1, kdy je každý atom dusíku oxidovaný.

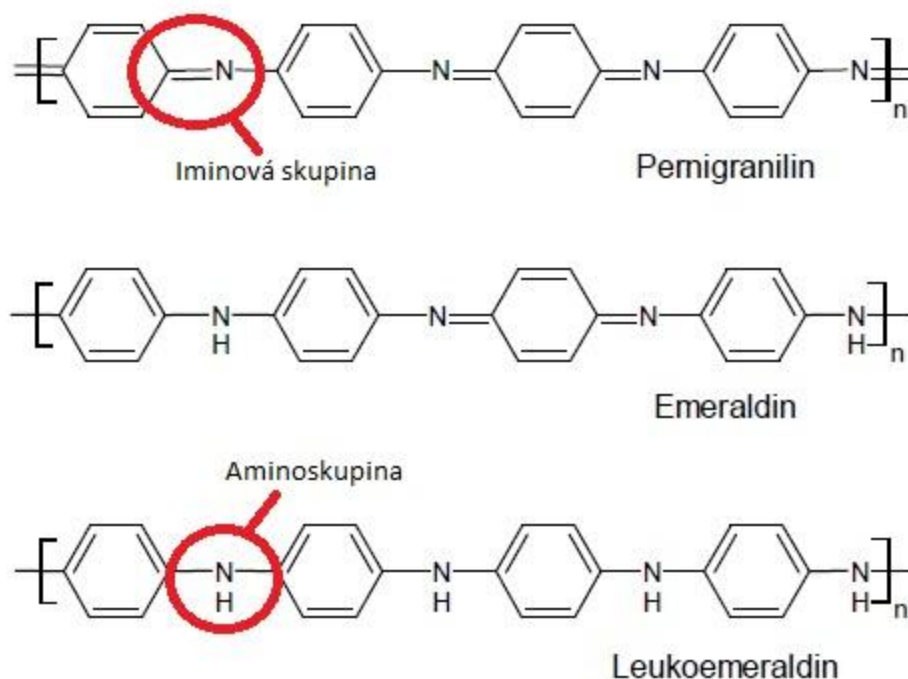
Tab. 2.1 Oxidační stav a barvy každého polyanilinu [2]

Oxidační stav	Leukoemeraldin	Photoemeraldin	Emeraldin	Nigranilin	Pernigranilin
Barva	bledě žlutá nebo bezbarvá	světle zelená	zelená nebo tmavě zelená	modrá nebo tmavě modrá	fialová



Obr. 2.1 Závislost barev na oxidaci PANI.

Leukoemeraldin a pernigranilin jsou plně redukováné (všechny atomy dusíku jsou ve formě aminoskupin²) a plně oxidované (všechny atomy dusíku jsou ve formě iminové skupiny³) formy. Emeraldin je kombinace těchto dvou - tzv. semioxidovaná forma [5]. Právě emeraldin je nejzajímavější a nejstabilnější formou PANI, kde je každý druhý atom dusíku oxidovaný a tak řetězec polymeru obsahuje stejné množství oxidovaných a redukováných jednotek (viz obr. 2.2) [6]. Díky střídání atomů dusíku s nábojem a bez náboje, je umožněn transport podél řetězce. Tato forma se může vyskytovat ve formě vodivé (protonové), označované jako emeraldinová sůl nebo jako emeraldinová báze. Zejména emeraldinová sůl má potencionální široké uplatnění v oblasti jak vodičů, tak senzorických vrstev. [7]



Obr. 2.2 Základní druhy polyanilinu. U emeraldinu si můžeme všimnout střídání atomů dusíku s nábojem a bez náboje. Převzato z [7]

² Aminoskupiny jsou organické sloučeniny, které obsahují základní atom dusíku s osamoceným párem. [22]

³ Imina jsou organické sloučeniny, které obsahují dvojitou vazbu mezi uhlíkem a dusíkem. Dusík je přichycen k atomu vodíku nebo k organické skupině. [22]

2.1 Struktura polyanilinu

Řetězce vodivého PANI mají pravidelnou strukturu, kde se střídají fenylové kruhy a dusík. Dusík plní funkci transportu nosičů náboje. Jakákoliv vada v pravidelné struktuře má za následek snížení vodivosti. [9]

Nosiče náboje jsou vytvářeny oxidací. Během tohoto procesu je odstraněn elektron, díky čemuž se vytvoří radikál kationt – polaron a ten deformuje struktury řetězců. Obsah oxidovaných atomů dusíku v polymeru se může měnit z nuly (redukovaná forma) až k jedné (plně oxidovaný stav). [9]

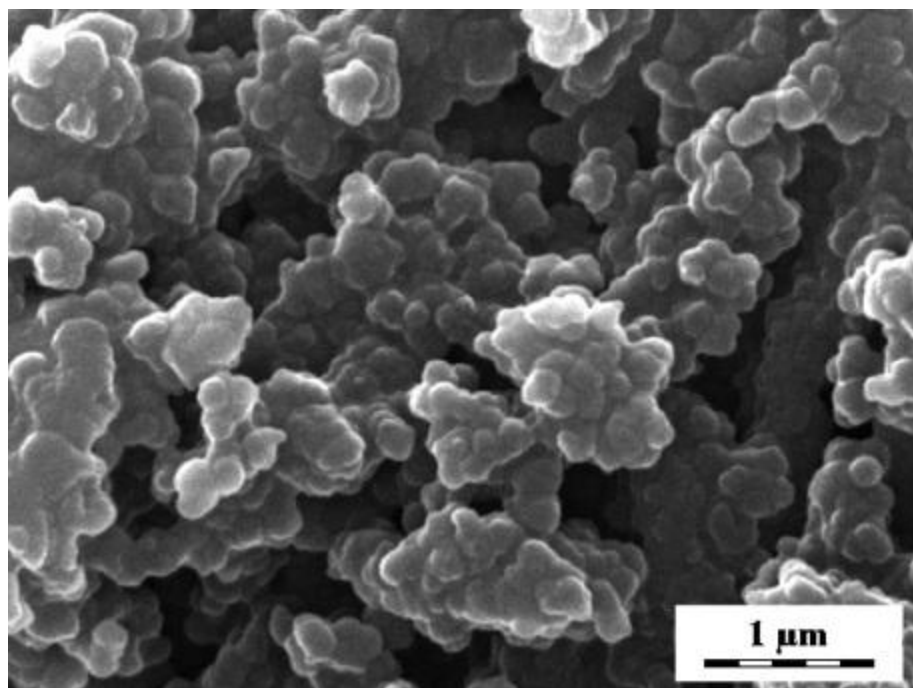
Ve všech vodivých polymerech jsou nosiče náboje vytvořeny za pomoci oxidačních nebo redukčních činidel. Nejlepším stabilizačním činidlem pro PANI jsou silné kyseliny. Tyto kyseliny stabilizují polaron generovaný během oxidace. [9]

Vodivost, optické, magnetické a další vlastnosti PANI se mohou lišit v závislosti na oxidačním stavu a stupni protonace. PANI-EB, který neobsahuje nosiče náboje, má vodivost v rozmezí od 10^{-8} až do 10^{-10} S·cm⁻¹, je slabě zbarvený a je diamagnetický. Nejvyšší elektrická vodivost je dosažena v emeraldinové formě. Za normálních podmínek v pevném stavu se vodivost emeraldinové formy pohybuje okolo $10^0 - 10^1$ S·cm⁻¹. [9]

2.1.1 Nanostruktura polyanilinu

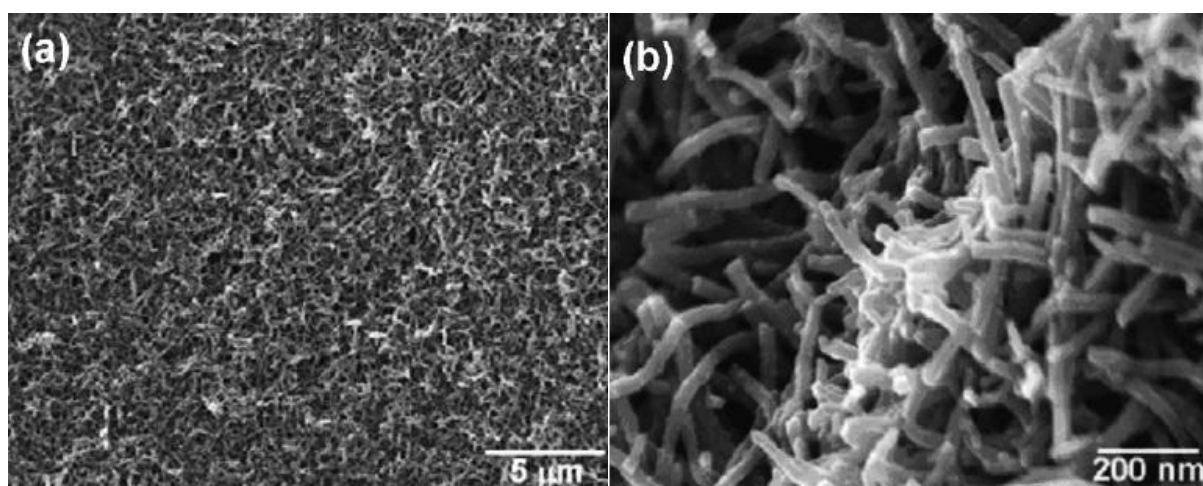
Polyanilin se může vyskytovat ve více morfologiích. Základní morfologie jsou granulární, nanovlákná a nanotrubičky.

Granulární struktura (neboli kulovitá) je nejtypičtější morfologie PANI. Granulát je nejčastěji připravován za pomoci použití silných oxidantů a velké koncentrace anilinu v silně kyselém prostředí (pH < 2,5). Granulární morfologie koresponduje s konceptem vodivých oblastí. Vysoce vodivé oblasti se skládají ze seřazených řetězců v méně vodivé, neuspořádané fázi. Velikost vodivých oblastí se pohybuje od 20 do 50 nm. [10]



Obr. 2.3 Granulární morfologie PANI. Převzato z [10]

Nanovlákná jsou jedno dimenzionální objekty, které patří mezi nejčastěji pozorované nanostruktury vodivých polymerů. V literatuře se můžeme setkat se synonymem nanodrátky (nanowires). Jejich průměr je obvykle v rozmezí od 20 – 100 nm a dosahují délky několika mikrometrů. Nanovlákná jsou často rozvětvená, kdy se mohou přecházet do složitějších struktur (sítě, svazky, apod.). [10]



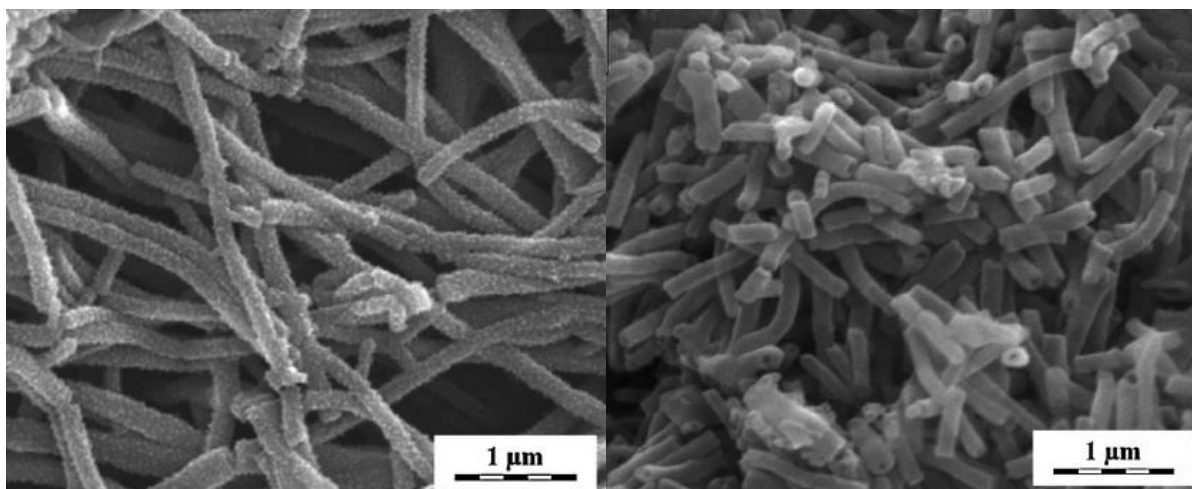
Obr. 2.4 Ukázka PANI nanovláken s různými přiblíženími. Převzato z [41]

Mezi základní přípravy nanovláken patří mezifázová polymerace. Jedná se o chemickou oxidaci anilinu. Výsledná délka nanovláken se pohybuje přibližně od 500 nm k několika mikrometrům. Průměr nanovláken závisí na typu kyselin, kde se rozpětí pohybuje od 30 nm

(odpovídá použití kyseliny chlorovodíkové) až 120 nm (použití HClO_4). Nanovlákná mají tendenci se shlukovat do vzájemně propojených sítí spíše než do svazků. Jejich tvar a velikost není ovlivněn rozpouštědly a tudíž se z bezpečnostních důvodů doporučují používat organická rozpouštědla (metylchlorid) těžší než voda. Reakční doba ovlivňuje morfologii nanovláken. Mezi hlavní nevýhody mezifázové polymerace patří malé množství syntetických výsledků (přibližně 6-10% z hmotnosti). [9]

Mezifázová polymerace představuje efektivní metodu pro potlačení sekundárního růstu nepravidelných PANI části tj. heterogenní nukleace. Nově vytvořená nanovlákná na rozhraní jsou hydrofilní a difundují do vodné fáze, tudíž jsou staženy z reakčních míst a vyhnou se sekundárnímu růstu. Tím je zároveň umožněn růst nových nanovláken na tomto rozhraní. [9]

Nanotrubičky jsou jednorozměrné objekty, lišící se od nanovláken díky své vnitřní dutince, která má v průměru až stovky nanometrů. Jejich konečná délka může být v řádech jednotek mikrometrů. Příprava nanotrubiček je oproti nanovláknům složitější, jelikož vyžadují přítomnost šablon. [10]



Obr. 2.5 PANI nanotrubičky připravené za přítomnosti kyseliny jantarové (vlevo) a kyseliny octové (vpravo). Převzato [10]

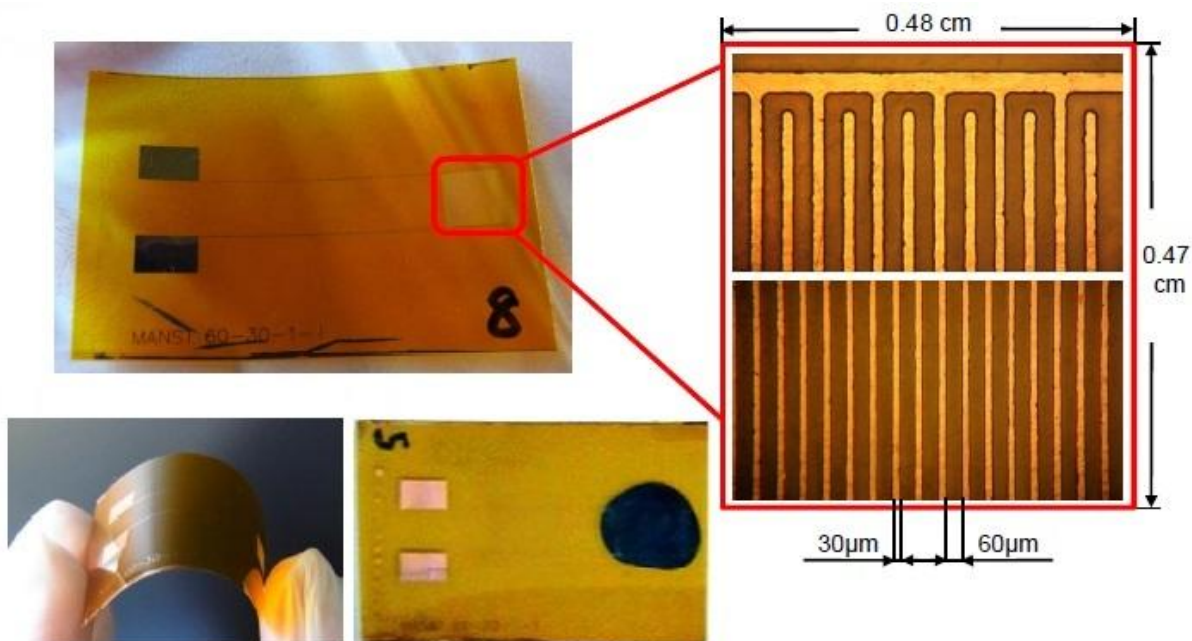
2.2 Senzorické využití polyanilinu

Chemické senzory transformují vliv analytů na detekovatelné fyzické signály, jako je proud, absorbance, hmotnost, akustické veličiny apod. Po vystavení par analytu se změni fyzikální vlastnosti snímaného materiálu. Interakce mezi analyty a snímacími materiály jsou multifornní, záleží na povaze analytů a jejich chování se snímaným materiálem. [10-12]

Většina komerčně dostupných senzorů pracuje na bázi polovodičových oxidů, které pro vyšší citlivost pracují na vysoké teplotě. Alternativou mohou být vodivé polymery, které nabízejí výhody jako nízká cena, jednoduchá syntéza a rychlá odezva díky pórovité struktuře. Prvním vodivým polymerem zkoumaným na různé druhy analytů byl polypyrrol. Byl nahrazen polyanilinem, jelikož oproti zmíněnému měl nižší citlivost a pomalejší odezvu. [13]

Senzory pracující s polyanilinovými filmy reagují rychleji ve srovnání s konvenčními senzory. Tyto filmy jsou porézní a tím je umožněno snadno difundovat molekulám plynu filmem. Tento fakt vede také ke kratším časům dopování a oddopování. První senzory, které byly vytvořené za pomoci mezifázové polymerace, mají na svědomí Kanerovy laboratoře. Závislost reakce PANI senzorického elementu závisí na typu analytu, zda se chová jako zásada nebo kyselina, na technologii přípravy a také samotném materiálu (kompozity). U senzorů byla sledována změna odporu v závislosti na času, kdy byly vystavené různým plynům. Bylo sledováno pět různých mechanismů: dopování kyselinou (HCl), dedopování (amoniak), redukce (hydrazin), bobtnání (chloroform) a změny polymerních řetězců (metanol). PANI dosahovali lepších výsledků ve srovnání s konvenčními tenkými filmy. [2] [14]

PANI je velmi citlivý na amoniak. Díky tomuto faktu byly a stále jsou zkoumány jeho vlastnosti na tento analyt a chování struktury. Tai a kolektiv vytvořili kompozit PANI/TiO₂, na kterém byly pozorovány reakce amoniaku a různých teplot. Závěr byl takový, že i teplota může ovlivnit citlivost senzorických elementů [15-17]. Pecora a kolektiv vytvořili PANI senzorický element na ohebném substrátu, na kterém dále zkoumali odezvy na amoniak [18]. Takováto vlastnost spolu s transparentností jsou ideální pro textilní senzory [19-21].



Obr. 2.6 Ukázka senzorického elementu vytvořeného na ohebný substrát pro detekci pH. Převzato z [20].

Fyzikální vlastnosti vodivých polymerů silně závisí na jejich úrovni dopování. Dopovací úroveň vodivých polymerů se mohou lišit díky chemickým reakcím s řadou analytů za dané teploty. Tento efekt poskytuje jednoduchou techniku pro detekci analytů. Většina vodivých polymerů je dopovaná/dedopovaná redoxní reakcí, tudíž jejich dopovací úroveň může být změněna přenosem elektronů z/do analytů. Přesun elektronů může způsobit změny ve vodivosti a funkci snímaného materiálu. Tento proces nastává u PANI filmů (ale i u ostatních polymerů jako např. polypyrrol, polythiofen) vystaveným NH_3 , NO_2 , I_2 , H_2S a dalším plynům. [10]

Akceptory jako je NO_2 a I_2 mohou odstranit elektron z aromatických kruhů vodivých polymerů. Pokud k tomuto dojde u vodivosti typu p, tak vzroste vodivost polymeru. Opačný proces bude probíhat u donorových plynů. Změna vodivosti může být ovlivněna kyselinami nebo zásadami. Tím se hodí pro detekci širokého množství kyselých a zásaditých plynů. [10]

Kombinace dalších anorganických materiálů může přispět k vyšší efektivnosti nově vyvíjených senzorických elementů. Například oxid titaničitý patří mezi velmi atraktivní materiály kombinující se s PANI, jelikož zvyšuje citlivost [15] [23]. Dhawele a kolektiv [24] vyrobili senzor PANI/ TiO_2 na snímání zkapalňování ropného plynu. Tutéž kombinaci použil Pawar a kolektiv [25] pro zkoumání účinků na amoniak. Zajímavým přínosem bylo taktéž

vytvoření senzoru na polykarbonátovou membránu, kde se zvýšila citlivost ve spojení s TiO_2 vytvořenou Kunzo a kolektivem [23].

Parvatikar a kolektiv [26] vytvořili PANI/ WO_3 senzor pro snímání vlhkosti. PANI/ SnO_2 hybridní materiál, který připravili Geng a kolektiv [27] byl studován pro své vlastnosti reagující na etanol a aceton. Dalšími zkoumanými kompozity ovlivňující citlivost PANI může být například PVA (polyvinilalkohol) [28] nebo například uhlíkové nanotrubičky. Uhlíkové nanotrubičky nabízejí kompozitním materiálům vysokou chemickou, teplotní stabilitu a zvýšení vodivosti. Mimo jiné v budoucnu se můžeme setkat s využitím tohoto kompozitu např. aktuátorech, bateriích atd. [29].

PANI je v současné době velmi zkoumaným materiálem jako kompozitní materiál. Lze jej kombinovat s celou řadou kovů (Au, Pt, Pd, Ag, Cu, Bi, Ni, Co, Fe, Ta, Zn, Mn atd.), nekovů (uhlíkové nanotrubičky, grafen, síra, selen atd.), ale i polokovy [30], což prokazuje vysoký potenciál, co se týče využití kompozitních materiálů v senzorech.

Výrazným technologickým limitem, omezujícím v budoucnu masové použití PANI je ztráta vodivosti. Velkou nevýhodou je ztráta vodivosti PANI v neutrálním nebo vysokém pH prostředí. Výrazného omezení vodivosti dochází už při překročení 5 pH. Pokud vystavíme PANI vyšším hodnotám pH, způsobíme tím nevratnou degradaci polymeru. Tato degradace polymeru má za následek mechanické natažení nebo kroucení polymerního řetězce, díky elektrostatickým nábojem dopantů. [13]

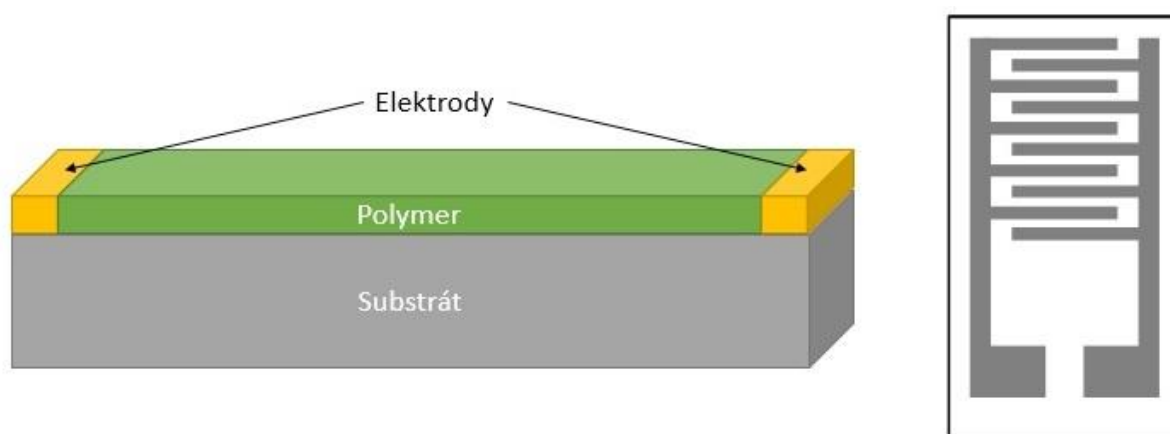
3 Senzorické vlastnosti tenkých polyanilinových vrstev

Tato kapitola představuje experiment zabývající se zhotovením senzorického elementu, na který je nanesen polyanilin, techniky pro zhotovení senzorického elementu, druhy použitých analytů a jejich vliv na senzory.

3.1 Příprava senzorických elementů

Pro nanesení polyanilinu na senzorický element byly vybrány substráty z korundu s napařenými zlatými interdigitálními elektrodami. Rozteč mezi elektrodami byla 25 μm , stejná byla i šířka elektrod. Substráty byly před nanesením důkladně odmaštěny izopropylalkoholem a změřeny. Pro experiment byly vybrány dvě metody přípravy polyanilinu. První zvolenou metodou byla oxidační polymerace. Druhá byla mezifázová polymerace.

Cílem bylo vytvoření nejčastěji používaného senzorického elementu tzv. chemirezistoru. Vodivost chemirezistoru závisí na daném chemickém prostředí. Může se skládat z jednoho nebo více párů elektrod a vrstvy aktivní látky v kontaktu s elektrodami. [10]



Obr. 3.1 Vlevo uspořádání chemirezistoru. Vpravo IDE substrát, kde tmavá barva značí vodivé elektrody a bílá barva substrát. Převzato z [10].

3.1.1 Příprava substrátů za použití oxidační polymerace

Aktivní vrstva polyanilinu byla připravena polymerací na povrchu substrátu reakcí anilin hydrochloridu s peroxodvojsíranem amonným jako oxidačním činidlem. Pro reakci byly připraveny dva roztoky. První byl tvořen 20 mmol (2,6 g) anilin hydrochloridu v 50 ml destilované vody, druhý 25 mmol (5,7 g) peroxodvojsíranu, také rozpuštěném v 50 ml destilované vody. Každý z těchto roztoků byl důkladně míchán po 10 minut magnetickým míchadlem. Na dno jednoho roztoku byly umístěny substráty a poté byl přidán druhý roztok. Z počátku polymerace měl roztok modrou barvu, po cca 10 minutách přešla tato barva do tmavě zelené. Tento proces probíhal za laboratorní teploty. Následně se tato směs uložila na 24 hodin do lednice k ustálení za teploty 5 °C. Substráty byly dále omyty destilovanou vodou, acetonem a znovu vodou. Nadcházejícím krokem bylo dopování a dedopování. Pro dopování byl vybrán 0,8 M roztok kyseliny šťavelové (COOH)₂, 1 M roztok kyseliny chlorovodíkové HCl a pro oddopování byl použit 1 M roztok hydroxidu amonného, kterým byl materiál převeden do formy polyanilinové báze (PANI-EB). Pro tento proces byly substráty ponořeny do příslušného roztoku po dobu 30 minut, který byl promícháván magnetickým míchadlem.

Tab. 3.1 Konečné hodnoty substrátů po oxidační polymeraci

značení substrátu	Aktivní vrstva	Z [Ω]
V10	PANI + (COOH) ₂	184
V12	PANI + (COOH) ₂	94
V11	PANI + HCl	3,77k
V14	PANI + HCl	11,6k
V21	PANI + NH ₄ OH	10,3M
V22	PANI + NH ₄ OH	8,1M

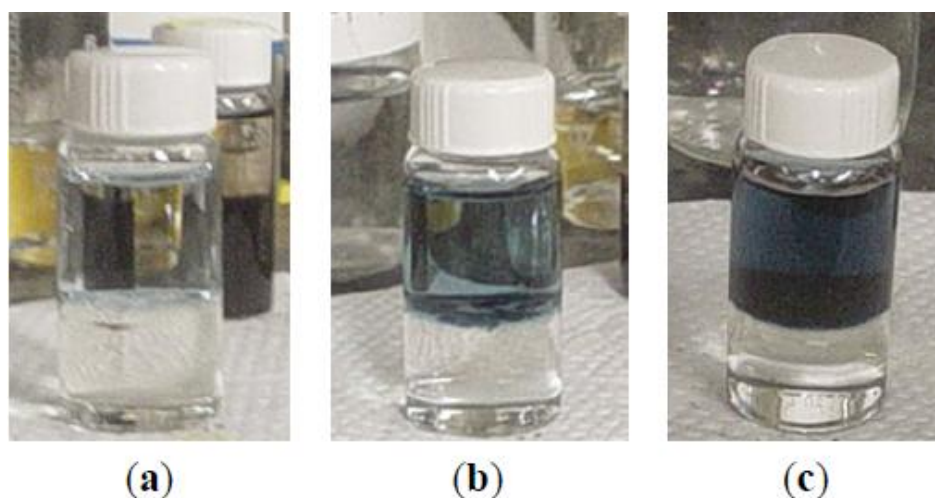


Obr. 3.2 Senzorické elementy připravené oxidační polymerací dopovaný v HCl (vlevo) a dopovaný v (COOH)₂.

3.1.2 Příprava senzorů za použití mezifázové polymerace

Mezifázová polymerace patří mezi chemicko-oxidační metody přípravy. Tato metoda polymerace využívá pro vytvoření nanovláken rozhraní dvou kapalin (Lze se setkat i s kombinací tří kapalin tzv. třífázový systém - organické rozpouštědlo, parafinový olej/vodná fáze.). První z těchto kapalin je nemísitelná organika např. benzen, toluen, tetrachlormetan. Druhá kapalina je vodná fáze. Nejčastěji se tato vodná fáze skládá z 1M kyseliny chlorovodíkové a PANI. Následně obě z těchto kapalin jsou zvláště promíchány a poté se nalijí do jedné nádoby. Zde dochází k rozdělení fází (lehčí organika tvoří horní kapalinu a těžší voda zůstává ve spod.). Za předpokladu, že anilin a oxidant jsou účinně odděleny hranicí mezi vodnou a organickou fází, nejprve dochází k mezifázové oxidační polymeraci pouze na tomto rozhraní. Tyto nově vytvořené nanovláčka jsou ve formě dopované emeraldinové soli, která je hydrofilní a může difundovat do vodné fáze.

Příprava senzorů mezifázovou polymerací probíhá obdobně jako příprava oxidační polymerací. I zde se využívá reakce dvou látek v roztoku. První roztok se skládá z 20 ml 1 M kyseliny chlorovodíkové a 4 mmol persulfátu amonného (0,91 g) a druhý z 20 ml toluenu a 4 mmol anilinu (37 μ l). Oba roztoky byly důkladně míchány po dobu 15 minut magnetickým míchadlem. Následně se substráty vložily do vodné fáze a poté byl přidán druhý roztok. Téměř okamžitě byla patrná hranice mezi těmito roztoky tzv. mezifázové rozhraní, kde jsou tvořeny nanočástice. Veškeré výše zmíněné postupy byly prováděny za laboratorní teploty. Nádoba pak byla dále pečlivě zakonzervovaná parafilmem a uložena na 24 hodin do lednice s teplotou 5 °C.



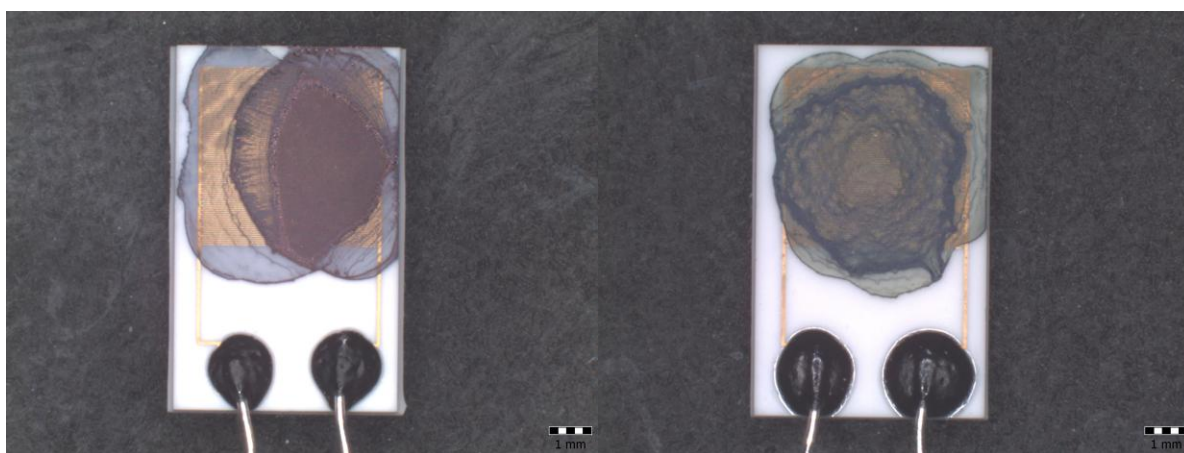
Obr. 3.3 Průběh mezifázové polymerace (a) 1 min, (b) 5 min (c) 10 min. Převzato z [13]

Vzniklá vrstva nanočástic PANI na povrchu substrátů však měla velice špatnou přilnavost a nedařilo se připravit kvalitní vzorky. Proto bylo nutné zvolit jinou metodu nanosení aktivní vrstvy

Roztok mezifázové polymerace, ze kterého byly vyndány substráty, se filtroval a následně byl alkalizován hydroxidem amonným. 0,01g PANI-EB bylo dále rozpuštěno v 1 ml dimethylsulfoxidu (DMSO). Tímto se vytvořila 1% disperze, která byla dále pomocí ultrazvuku sonifikovaná (pro vytvoření co nejmenších částic). Ultrazvuk Bandelin Sonoplus UN 2070 pracoval na 10 % svého výkonu. Nakonec byla směs ještě po dobu 10 minut zanechána ve třepačce. Vrstva PANI se nanasla pomocí metody „drop coating“ na substráty, které se pro vysušení DMSO vložily do sušičky na 105 °C po dobu 60 minut. Takto připravené substráty bylo ještě potřeba dopovat obdobně jako u oxidační polymerace.

Tab. 3.2 Finální hodnoty substrátu po mezifázové polymeraci.

značení substrátu	Aktivní vrstva	Z [Ω]
V25	PANI + (COOH) ₂	54k
V28	PANI + (COOH) ₂	62k
V26	PANI + HCl	44k
V27	PANI +HCl	29k
V23	PANI +NH ₄ OH	8,2M
V24	PANI +NH ₄ OH	8,4M

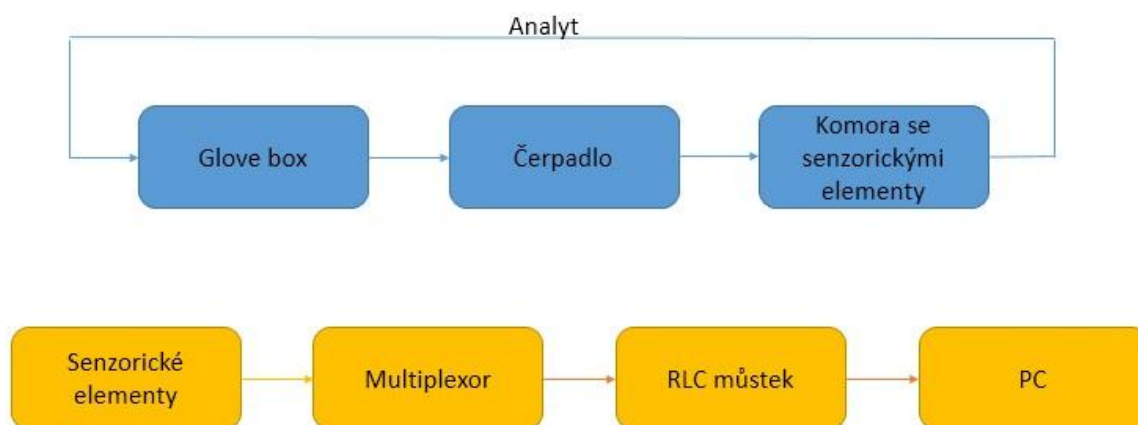


Obr. 3.4 Senzorické elementy připravené oxidační polymerací oddopovaný v NH₄OH (vlevo) a dopovaný v (COOH)₂ (vpravo).

3.2 Metodika měření senzorických vlastností PANI vrstev

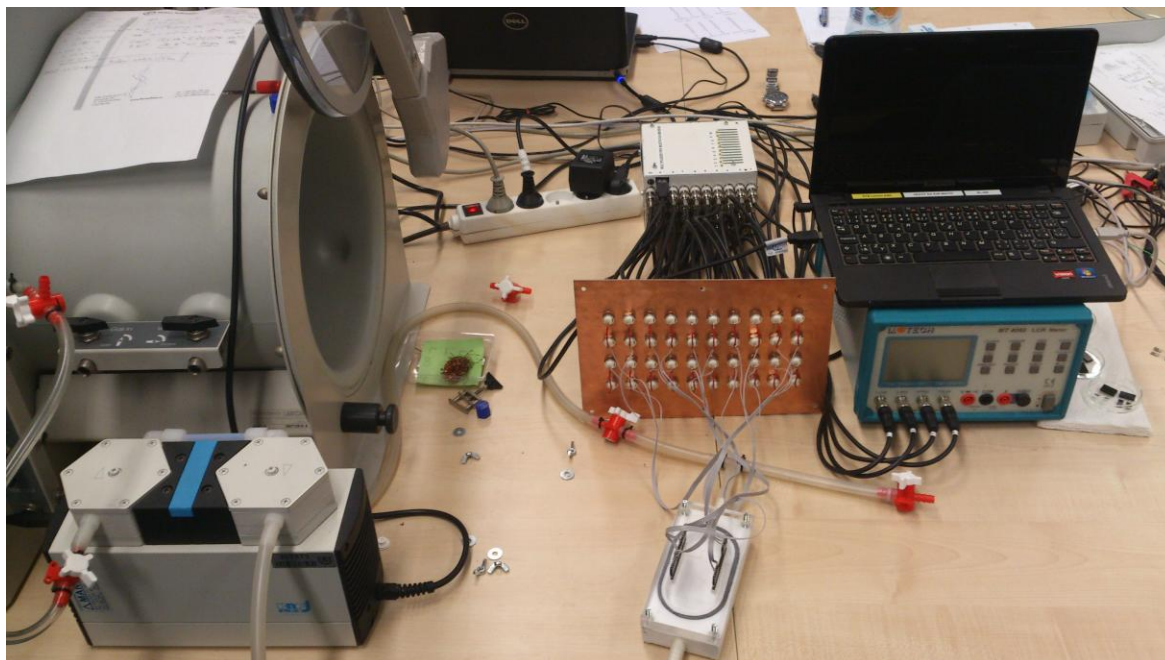
V následující části bude vysvětlen postup měření senzorických elementů, na kterých byl nanesen polyanilin.

První částí blokového schématu měření senzorických elementů je část pracující s analyty (V obr. 3.5 zvýrazněno modrou barvou). Daná koncentrace analytu byla vypařena odpařením vypočteného množství chemikálie pomocí chemické reakce v glove boxu, který byl hermeticky oddělen od okolního prostředí. Po vypaření daného množství látky byl za pomoci čerpadla vhnán tento analyt do uzavřené komory se senzorickými elementy. Celý obvod je propojen do smyčky, díky čemuž zůstávala hodnota ppm v průběhu měření přibližně konstantní.



Obr. 3.5 Blokové schéma měření senzorických elementů.

Druhou částí blokového schématu (vyznačeno v obr. 3.5 žlutou barvou.) je část snímající změny vyvolané analyty na senzorické elementy. Senzorické elementy byly spojeny s multiplexorem, který měl za úkol přepínat mezi jednotlivými elementy při odečítání z RLC můstku. Hodnoty odečtené z RLC můstku byly dále zapisovány do PC.



Obr. 3.6 Měřicí pracoviště.

3.2.1 Příprava a způsob měření senzorických elementů

Každý ze senzorických elementů byl vždy před začátkem jakéhokoliv měření řádně nadopován/oddopován, aby nedošlo v průběhu měření vlivem předešlých měření k chybám, způsobených absorpcí analytů v polyanilinové struktuře. Po zkušebních vzorcích bylo rozhodnuto měřit senzorické elementy postupným zvyšováním ppm, kombinující absorpci a desorpci. Všechna uvedená měření probíhala za laboratorní teploty.

3.3 Analyty použité při měření

Senzorické vlastnosti polyanilinových vrstev byly vyzkoušeny na různých analytech a vlhkosti. Použité analyty mají nejenom vliv na senzorické vrstvy měřených vzorků, ale taktéž i mají vliv na člověka. Pro získání určitého přehledu o vlivu jednotlivých plynů na lidský organismus můžeme použít limit TWA. TWA je zkratka pro časově váženou průměrnou (Time Weighted Average) chemickou koncentraci dané látky ve vzduchu po určitém období, bez nepříznivého vlivu na lidský organismus. Zaměřuje se na pracovní prostředí, kde se buď vztahuje na 8 hodin/ 1 den nebo 40 hodin / týden (průměrná pracovní směna). Uvádí se v jednotkách ppm⁴ nebo mg/m³. Výši tohoto limitu stanovuje americká společnost OSHA

⁴ PPM (Parts per million) – počet částic na milion – běžně používané měřítko pro znečišťující látky v ovzduší, vodě, tělních tekutinách apod. PPM je hmotnostní poměr znečišťující látky v poměru jedné miliontišiny celku. [42]

(Occupational Safety and Health Administration). Mimo jiné OSHA také definovala další možné limitní hodnoty, jako PEL (Permissible exposure limit – přípustný expoziční limit), STEL (Short-term exposure limit – krátkodobý expoziční limit), REL (Recommended Exposure Limit – doporučený expoziční limit) atd. [31]

Z hlediska senzorů v pracovním prostředí je tento údaj nezbytný pro svůj význam bezpečnosti. Pokud senzor reaguje za hranicí hodnot TWA, nelze jej doporučit k použití / vyhodnocování kvůli potenciálnímu ohrožení na lidský organismus.

Seznam použitých analytů:

Amoniak – NH_3 , čpavek – je bezbarvý velmi štiplavý plyn. Má zásaditou povahu, je žravý, dráždivý a lehčí než vzduch. Dobře se rozpouští ve vodě a reaguje s kyselinami za vzniku amonné soli. Amoniak a amonné sloučeniny se používají v zemědělství a v chladiřnictví. [32]

Chlór – Cl_2 - Chlór je široce využívaný, vysoce reaktivní plyn. Jedná se o toxický plyn světle zelené barvy patřící mezi halogeny. Je to prvek přírodního původu, ovšem využívaný k výrobě celé škály často velice složitých anorganických i organických chemických sloučenin. Vzduch, obsahující 0,5 – 1,0 % chloru, způsobuje člověku rychlou smrt, vyvolanou hlavně vznikem chlorovodíku v dýchacím ústrojí, který leptá dýchací cesty. [32]

Oxid dusičitý – NO_2 – Patří do široké skupiny oxidů dusíku též známých pod NO_x (Zde patří NO , NO_2 , N_2O_3 oxid dusitý, N_2O_4 - tetraoxid dusíku, N_2O_5 - oxid dusičitý atd.). Jedná se o červenohnědý plyn štiplavého zápachu. Vzniká jako meziprodukt při výrobě kyseliny dusičité (HNO_3). Oxidy dusíku a jejich hydrolytické produkty jsou s výjimkou azoxidu velmi reaktivní látky. Vznikají např. ve spalovnách odpadů a velkých spalovacích zařízeních. [33]

Chlorovodík – HCl – je bezbarvý plyn o bodu varu $53\text{ }^\circ\text{C}$, po rozpuštění ve vodě reaguje silně kyselě a je označován jako kyselina chlorovodíková. Vyrábí se působením kyseliny sírové na chlorid sodný nebo častěji přímou reakcí plynného vodíku a chlóru. Komerčně se dodává v roztocích o koncentraci kolem 35 %. Chlorovodík je vysoce korozivní a toxický. [32]

Toluen – Jedná se o aren (aromatický uhlovodík), který je vysoce hořlavý (hořlavina 1. třídy) a jeho páry tvoří se vzduchem výbušnou směs. Používá se především jako rozpouštědlo. Toluen se řadí mezi těkavé organické sloučeniny. [32]

Etanol – líh, etylalkohol – je druhý nejnižší alkohol. Jedná se o bezbarvou kapalinu ostré alkoholové vůně a hořlavinu první třídy. Etanol se především používá v potravinářství. [34]

Sulfan – H_2S , sirovodík – je bezbarvý plyn, těžší než vzduch s charakteristickým zápachem při nižších koncentracích. Při vyšších koncentracích není čichem postřehnutelný, neboť ochrnuje zakončení čichového nervu. Jedná se o vysoce toxický plyn s akutní toxicitou srovnatelnou s kyanovodíkem. [35]

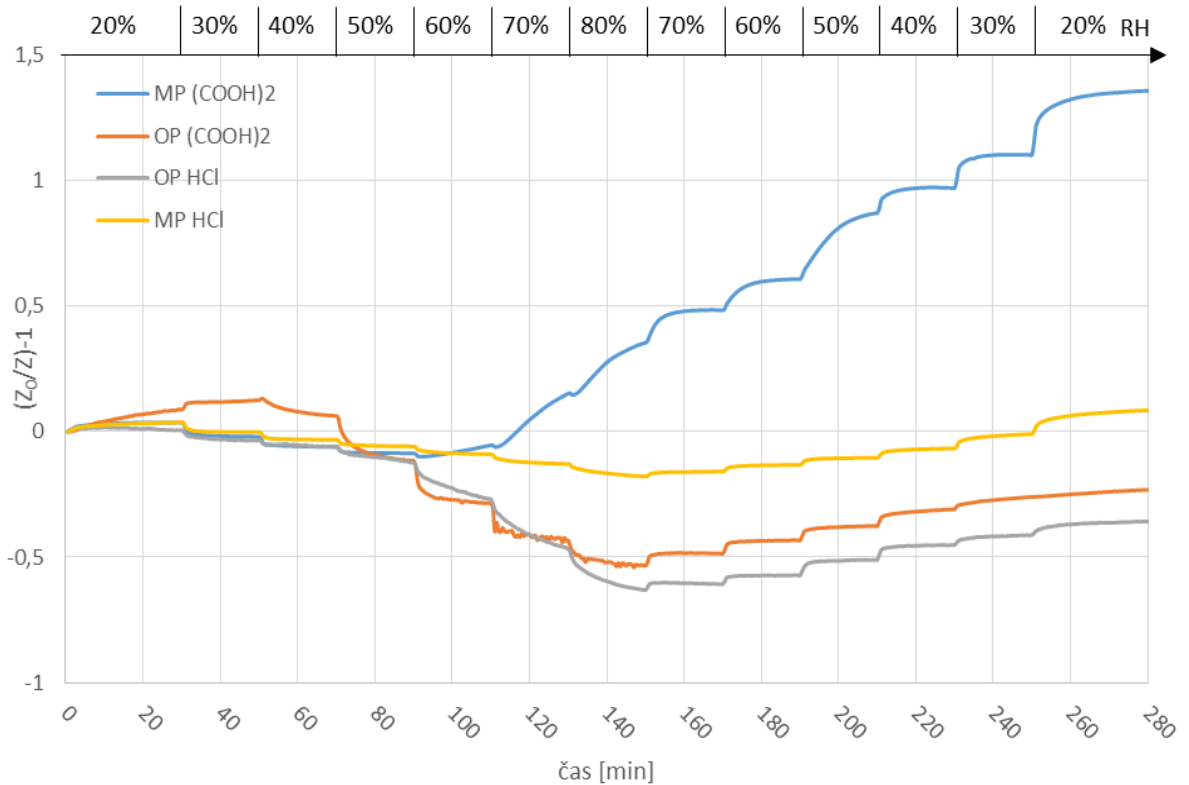
Tab. 3.3. Hodnota ppm podle TWA a STEL na použité analyty (v závorce jsou uvedené hodnoty koncentrací analytů použitých pro měření na PANI-EB). [31]

Analyt	TWA	STEL	Koncentrace analytu použité pro měření
Amoniak	50 ppm	27 ppm	250, 500, 750, 1000 ppm
Ethanol	1000 ppm	1000 ppm	250, 500, 750, 1000 ppm
Chlorovodík	5 ppm	5 ppm	25, 50, 75, 100 (25, 50, 75, 100) ppm
Chlór	1 ppm	1 ppm	10, 20, 30, 40 ppm
Oxid dusičitý	5 ppm	1 ppm	10, 20, 30, 40 (2.1, 4.3, 6.1, 9,3) ppm
Sulfan	20 ppm	5 ppm	10, 20, 30, 40 ppm
Toluen	200 ppm	150 ppm	250, 500, 750, 1000 ppm

3.4 Výsledky měření

3.4.1 Vlhkost

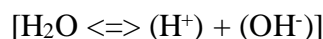
Pro ověření vlivu vlhkosti byly vzorky exponovány v měřící komůrce s možností řízené změny relativní vlhkosti. Expozice probíhala dle diagramu na obr. 3.7.



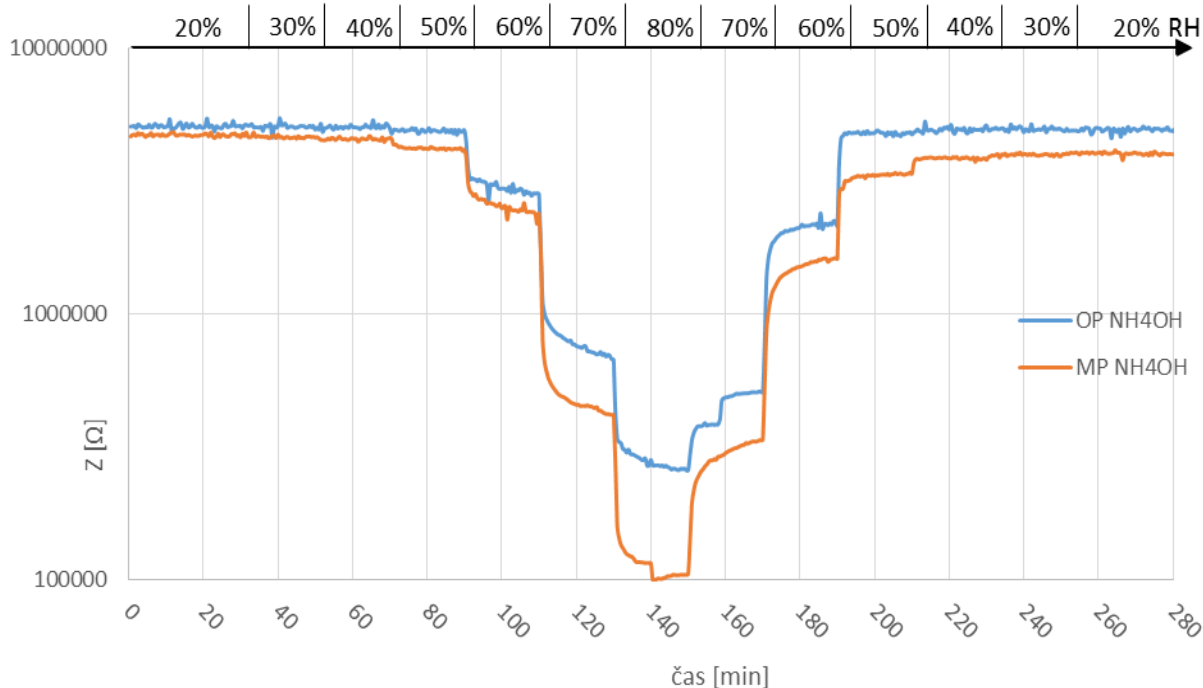
Obr. 3.7 Změna impedance senzorických elementů v závislosti na čase s postupným zvyšováním a snižováním RH.

Impedance vzorků dopovaných v kyselině chlorovodíkové od počátku měření klesala. Po dosažení maximální hodnoty RH (80%) a jejím postupným snižováním impedance rostla. Konečná hodnota vzorků oxidační polymerace oproti mezifázové klesla na nižší hodnotu impedance, než tomu bylo na počátku měření. Impedance MP (COOH)₂ se po dosažení 70 % RH začla zvyšovat. Tento efekt by se dal vysvětlit bobtnání polymeru způsobeným molekulami vody.

Molekuly vody jsou ionizované a mohou disociovat do (H⁺) a (OH⁻).



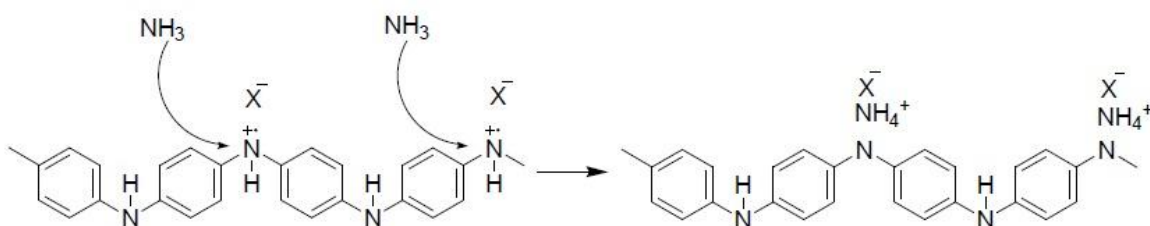
Tato chemická reakce je reverzibilní. Proton (H⁺) se může vázat na polymer a tím zvýší vodivost vrstvy. Molekuly vody, které jsou absorbovány PANI, mohou zvýšit dopovací úroveň a vodivost. Pokud se zvýší počet molekul na povrchu filmu, dochází k nahromadění, které pak snižuje vodivost. [36]



Obr. 3.8 Změna impedance senzorických elementů PANI-EB v závislosti na čase s postupným zvyšováním a snižováním RH.

3.4.2 Amoniak

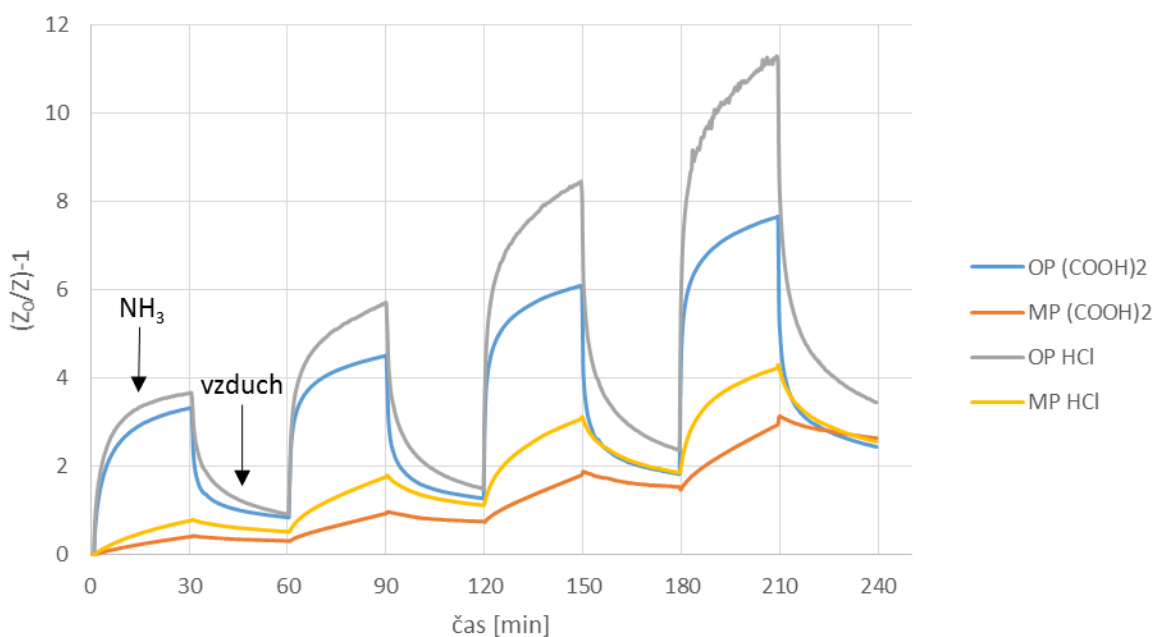
Při expozici amoniakem PANI podstupuje deprotonaci. NH_3 molekuly transformují protony $-\text{NH}-$ skupiny a tím se vytvoří amonné ionty (vodivost klesá). Jedná se o reverzibilní proces. Pokud přestaneme působit na PANI amoniakem, tak se amonný iont může rozložit na proton a plyn amoniaku (vzrůstá vodivost). [10]



Obr. 3.9 Mechanismus uchycování molekul NH_3 do PANI řetězce. Převzato z [10]

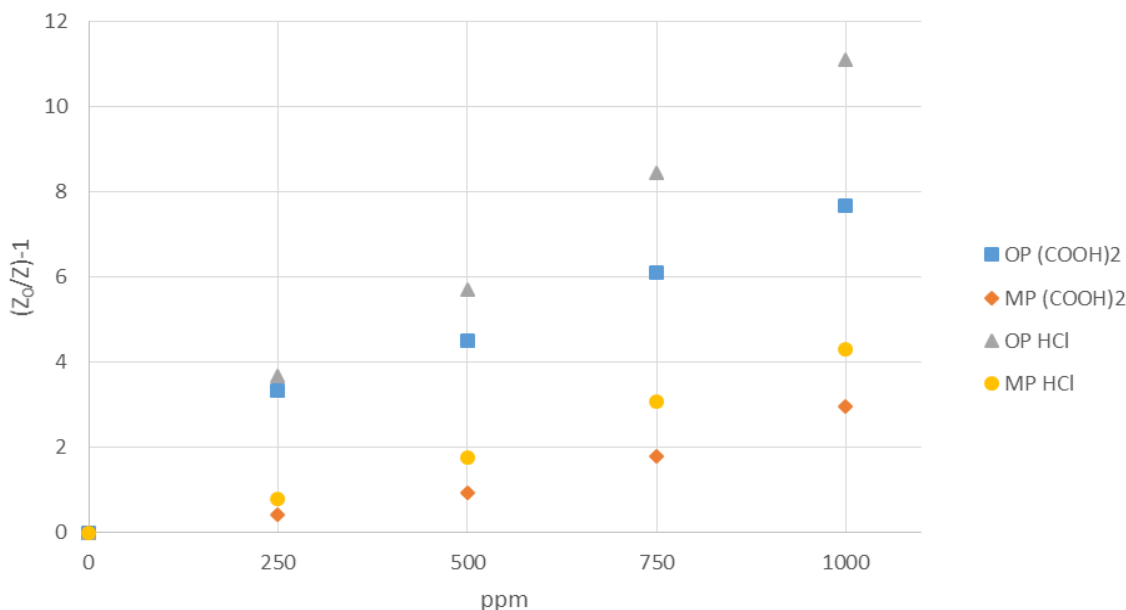
PANI reaguje na amoniak už při velmi nízkých hodnotách ppm (Reakce byla zaznamatelná už při 50 ppb – parts per billion) [10]. Elektrické vlastnosti různých druhů senzorických elementů PANI a jejich reakce na vystavení amoniakem jsou znázorněny na

graf č. 1. Můžeme si zde všimnout určitých podobností impedančních křivek mezi oxidačními polymeracemi a mezifázovými polymeracemi.



Obr. 3.10 Změna impedance senzorických elementů v závislosti na čase ve čtyřech cyklech střídající expozici a desorpci NH₃.

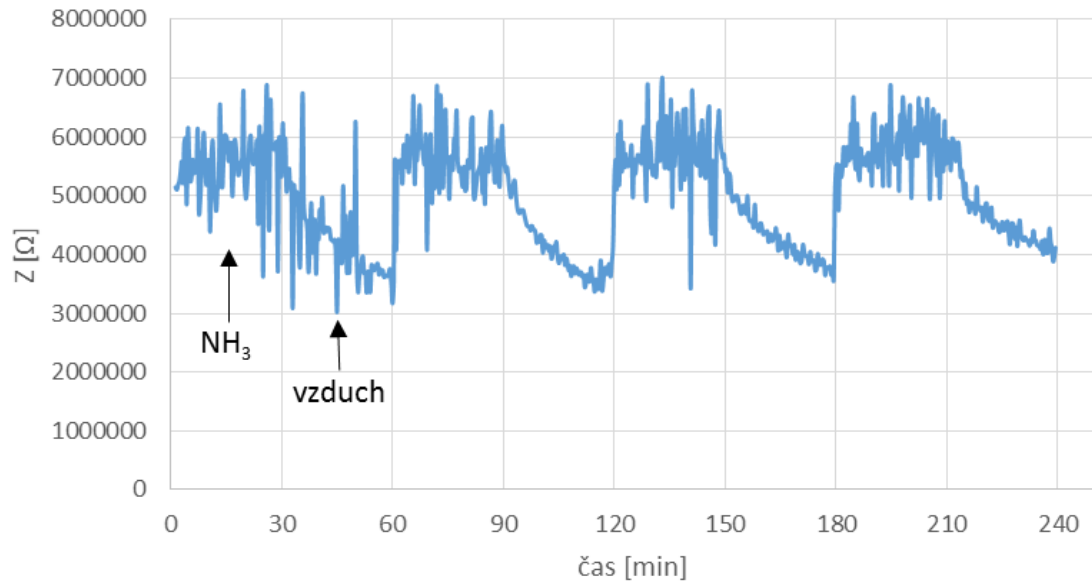
První cyklus měření je zahájen expozicí 30 minut NH₃ o hodnotě 250 ppm. Po expozici vždy následuje 30 min regenerace vzduchem. Závislost ppm na impedanci je uvedena na grafu obr 3.11. Amoniak je zásaditý plyn [32], proto při expozici tímto analytem vzrůstala hodnota impedance. Výsledkem tedy je, že měřené senzorické elementy, které jsou dopované v kyselinách se deprotonují.



Obr. 3.11 Závislost změny impedance na postupném zvyšování ppm.

Jak je patrné z grafu obr. 3.10 lepší odezvy na NH_3 bylo dosaženo u vzorků připravených oxidační polymerací. Po expozici amoniakem vždy nastal velmi rychlý nárůst impedance, který se pak během 30 min pozvolna začal blížit své satureované hodnotě na příslušnou hodnotu ppm. Desorpce vzduchem měla za následek pokles impedance, avšak nikdy nebyla dosažena počáteční hodnota ze začátku expozice. Se stejným jevem se můžeme setkat i u obdobného experimentu, který publikoval Piscataway a kolektiv [37]. Již při hodnotě 250 ppm amoniaku se satureovaná hodnota vyšplhala téměř až ke čtyřnásobně vyšší hodnotě, než je počáteční. Relativně dobrá odezva je patrná i při nižších koncentracích ppm [37, 38]. U mezifázové polymerace došlo k velmi slabé reakci na amoniak a také k pomalejší reakci na změnu z expozice/desorpce a naopak.

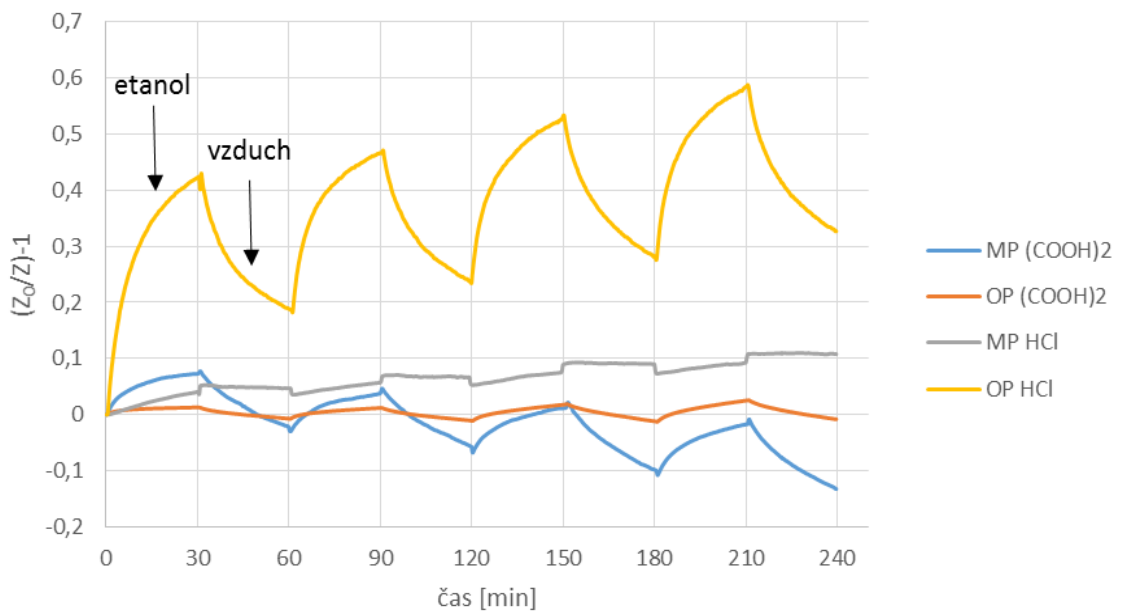
U nedopovaných vzorků docházelo k opačnému jevu než u dopovaných vzorků. Jak je patrné z grafu obr. 3.12, impedance u nedopovaných vzorků klesala při desorpci vzduchem a při expozici NH_3 se impedance pohybovala na původní hodnotě. Lze tedy říci, že nedopované vzorky zcela nereagují na NH_3 i při zvyšování hodnot ppm.



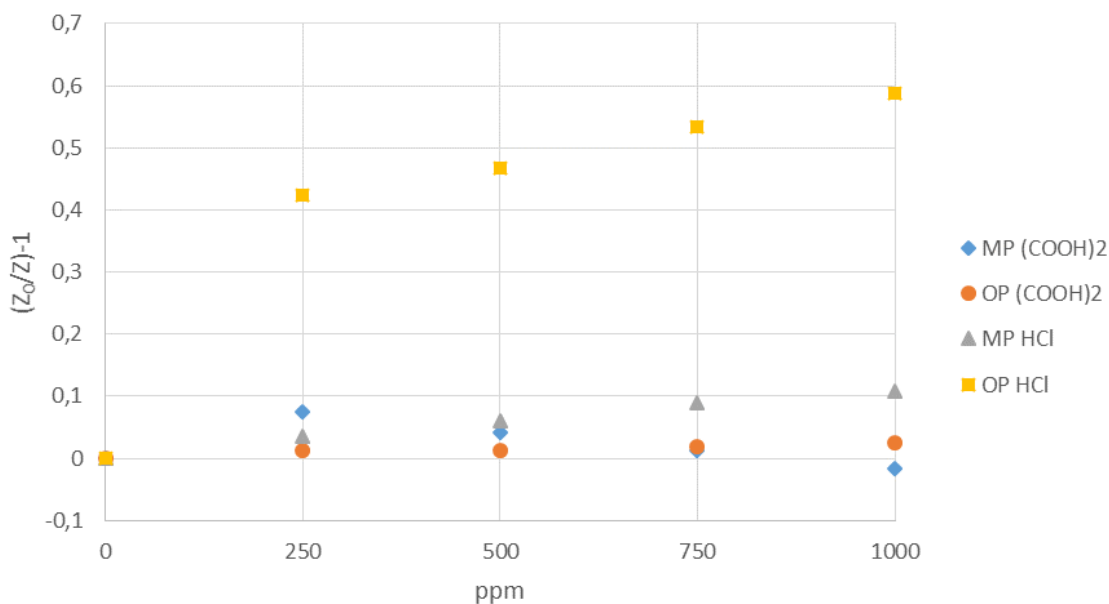
Obr. 3.12 Reakce nedopovaných senzorických elementů v závislosti na čase ve čtyřech cyklech střídající expozici a desorpci NH_3 .

3.4.3 Etanol

Vliv u PANI-EB vzorků NH_4OH nepřinesl žádné změny v chování. Z dopovaných vzorků bylo dosaženo nejvýraznější změny u oxidační polymerace dopované v HCl , viz obr. 3.13. Taktéž i kalibrační křivka potvrdila nejlepší reakce na tento analyt (obr. 3.14).



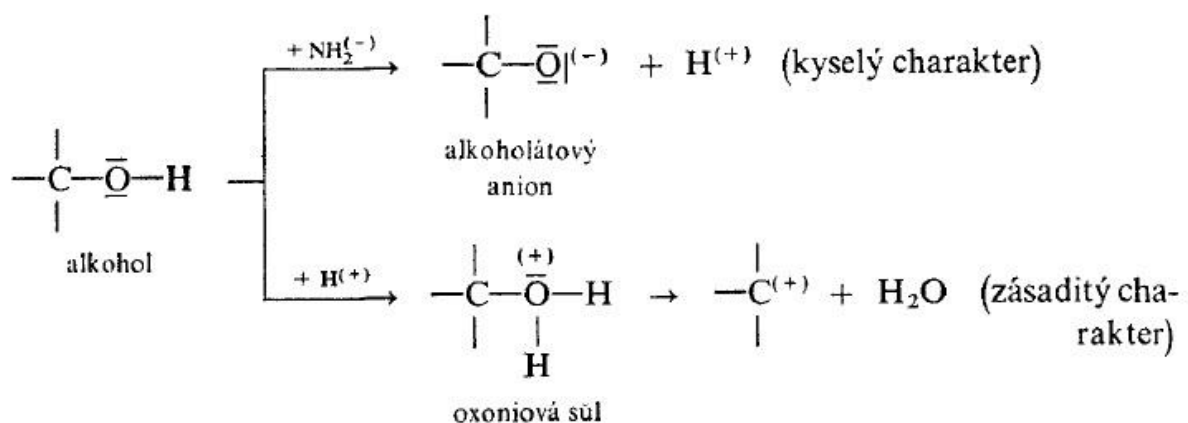
Obr. 3.13 Změna impedance senzorických elementů v závislosti na čase ve čtyřech cyklech střídající expozici a desorpci etanolu.



Obr. 3.14 Závislost změny impedance na postupném zvyšování ppm.

Alkoholy (etanol, methanol, propanol, isopropanol) se špatně vážou na polyanilinové řetězce. Je to zapříčiněno vysokým stupněm koplarity dvou sousedních fenylových kruhů v polymeru. [39]

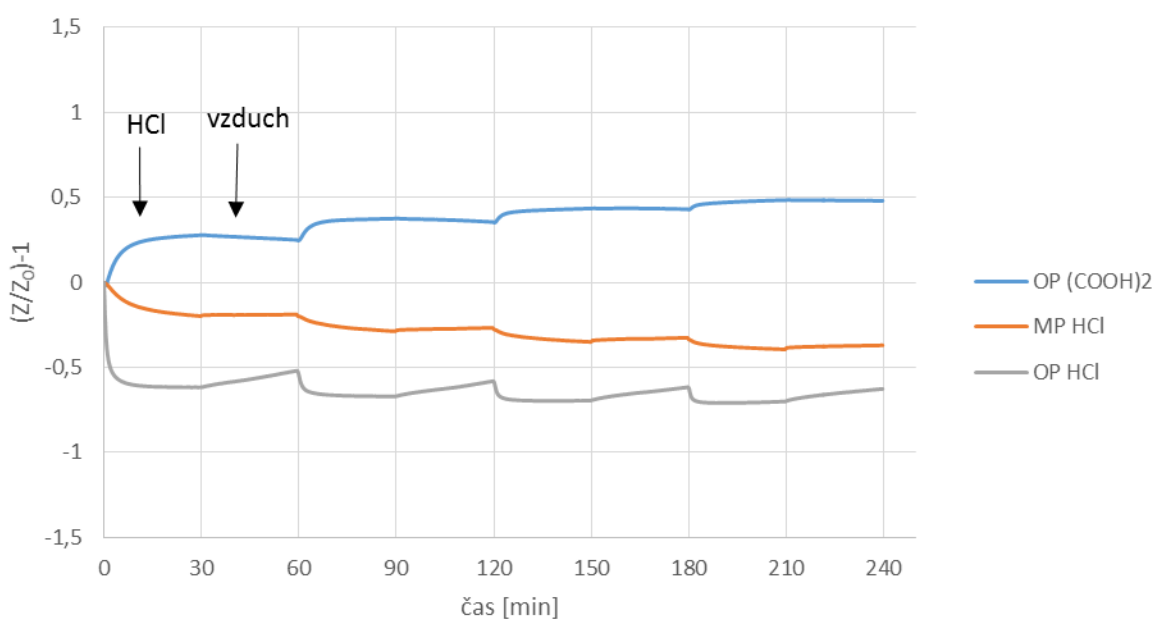
Hydroxyderiváty, mezi které patří i alkoholy, mají možnost iontového štěpení vazeb a podle podmínek se mohou chovat buď jako kyseliny, když reagují se silnějšími nukleofilními činidly, nebo jako zásady, když přijdou do styku s kyselinami. V našem případě, se po styku se vzorky HCl, reagovaly jako zásada a proto došlo u vzorků k nárůstu impedance. [22]



Obr. 3.15 Iontové štěpení hydroxyderivátů v závislosti na podmínkách nukleofilních činidel. Převzato z [22]

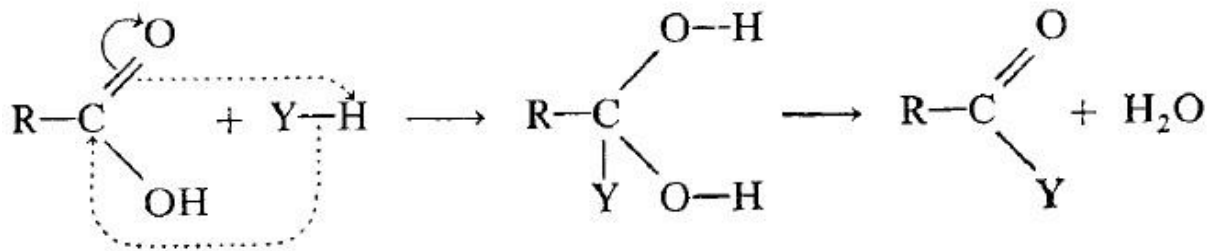
3.4.4 Chlorovodík

Chlorovodík patří mezi kyselé plyny [32]. Minimální detekovatelná hodnota PANI na chlorovodík je 0.2 ppm [10]. Dopované vzorky, jak je patrné z grafu 3.6, reagují velmi slabě na tento analyt a nevyvolávají nikterak zásadní změny v impedanci. U vzorků dopovaných samotnou kyselinou chlorovodíkovou impedance klesá, tudíž vzorky se ještě více dopují. Počáteční expozice 250 ppm HCl má za následek strmější pokles, než je tomu při dalším zvyšování hodnot ppm (především u oxidační polymerace) v průběhu měření. Oba druhy vzorků mají zcela nepatrný přechod z expozice na desorpci.



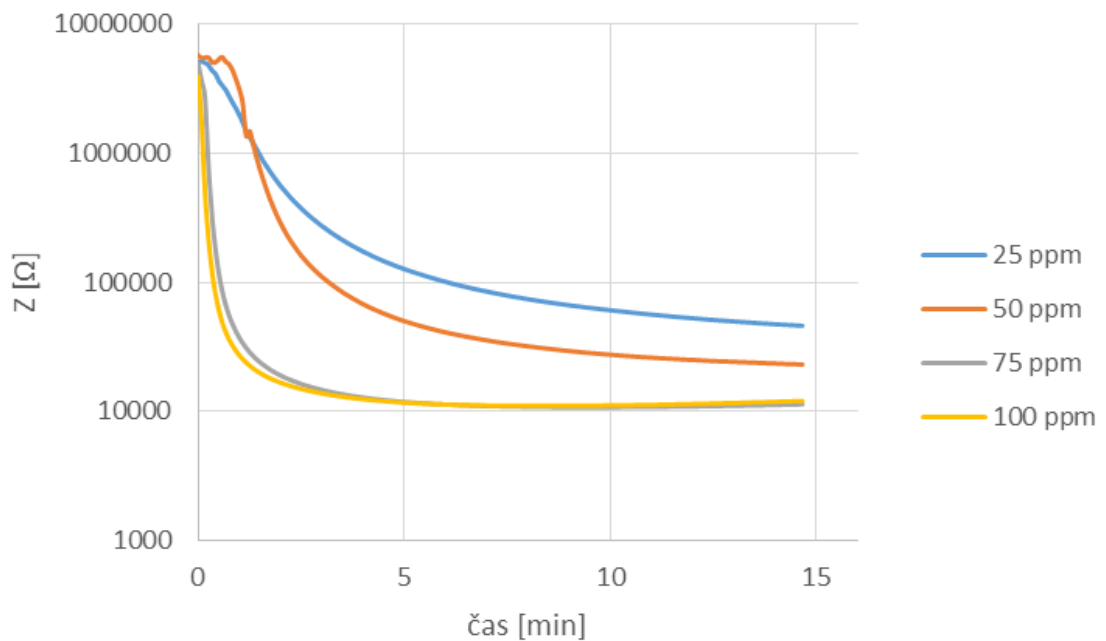
Obr. 3.19 Změna impedance senzorických elementů v závislosti na čase ve čtyřech cyklech střídající expozici a desorpci HCl.

Možným vysvětlením, proč u vzorků HCl připravených oxidační polymerací klesá impedance, je že se jejich PANI vrstva plně dopuje. Naopak u vzorků (COOH)₂ připravených stejnou metodou impedance roste. Důvodem může být nukleofilní charakter iontů Cl⁻, který reaguje na karbonylové skupině. Jedná se o adičně-eliminální mechanismus, kdy se na uhlík karbonylové skupiny aduje nukleofilní činidlo. Pak následuje odtržení hydroxylové skupiny a vytvoření dvojné vazby mezi uhlíkem a kyslíkem. Odštěpená hydroxylová skupina dává s protonem vodu, popř. reaguje s jiným partnerem. [22]

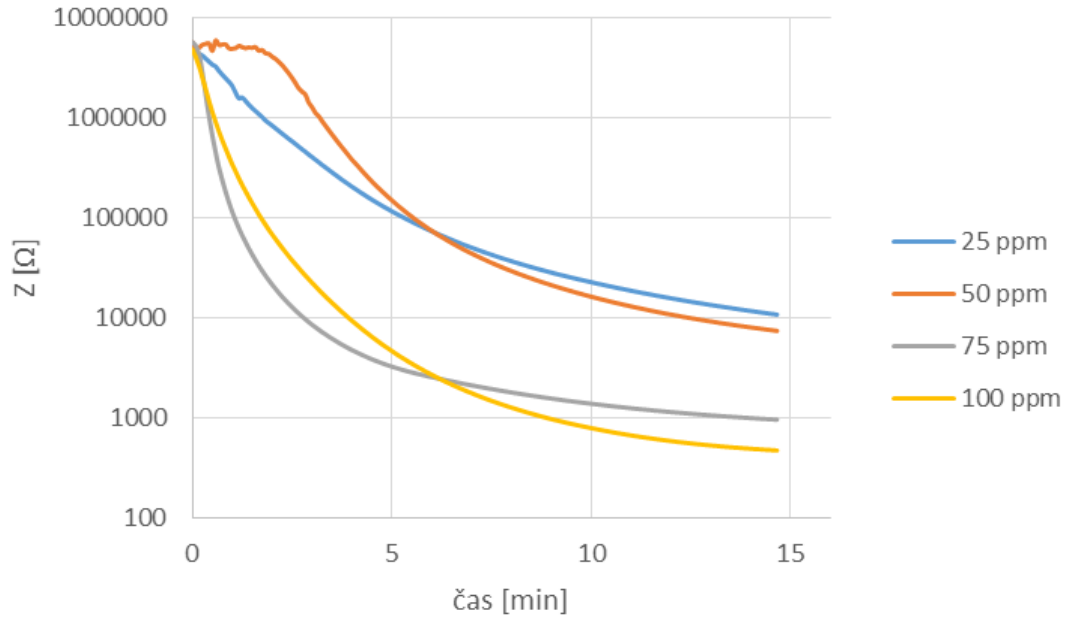


Obr. 3.20 Reakce na karbonylové skupině kyseliny šťavelové. V případě měření s chlorovodíkem je $Y = \text{Cl}$, který se chová jako nukleofilní činidlo a působí tak jako zásada (impedance roste). Převzato z [22]

Chlorovodík jakožto kyselý plyn velmi dobře reagoval s dedopovanými vzorky. Tento vliv měl za následek, že vzorky přecházeli z formy emeraldinové báze (nevodivá) do formy emeraldinové soli (vodivá). Jak se ukázalo na zkušebních vzorcích, desorpce neměla žádný vliv na impedanci. Z tohoto důvodu byla metodika doplněna o měření rychlosti dopování, která využívala pouze expozici HCl , v závislosti na hodnotě ppm viz obr 3.21 a obr. 3.22.



Obr. 3.21 Reakce dedopovaného vzorku oxidační polymerace NH_4OH na různé hodnoty ppm v průběhu 15 minutového intervalu.

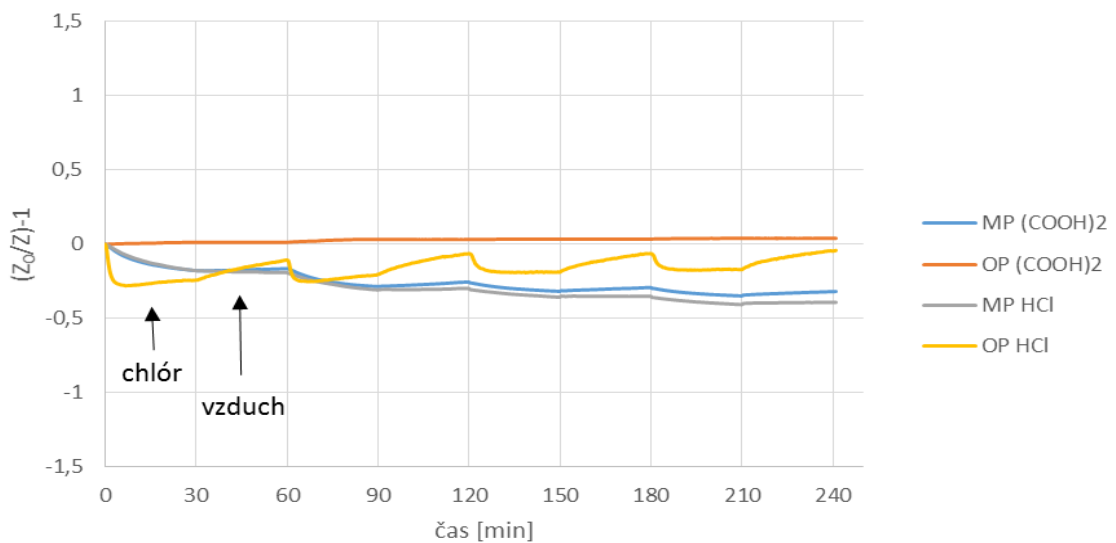


Obr. 3.22 Reakce dedopovaného vzorku mezifázové polymerace NH_4OH na různé hodnoty ppm v průběhu 15 minutového intervalu.

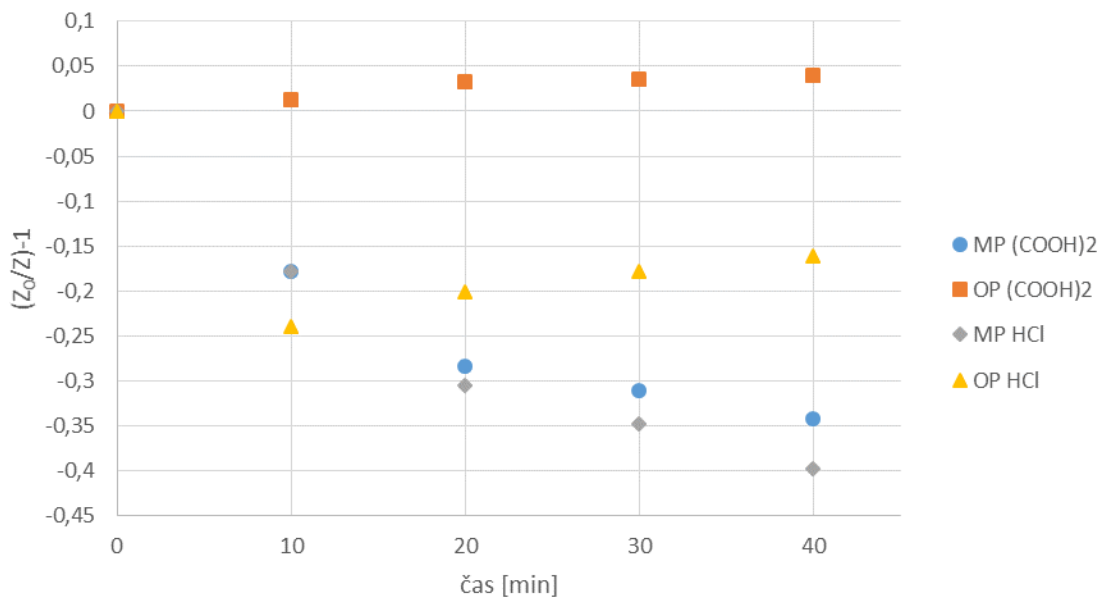
Pokud porovnáme obr 3.21 a obr. 3.22, tak vzorky připravené oxidační polymerací mají při vyšších hodnotách ppm strmější křivku a blíží se saturované hodnotě do 5 minut.

3.4.5 Chlór

U vzorků připravených oxidační polymerací dopovaných HCl , impedance klesla první expozicí. Dále se pak zvyšovala, kde vlivem vzduchu bylo dosaženo rychlejšímu zvyšování. S vyšší hodnotou ppm už křivka neklesá, jako tomu bylo při první expozici.

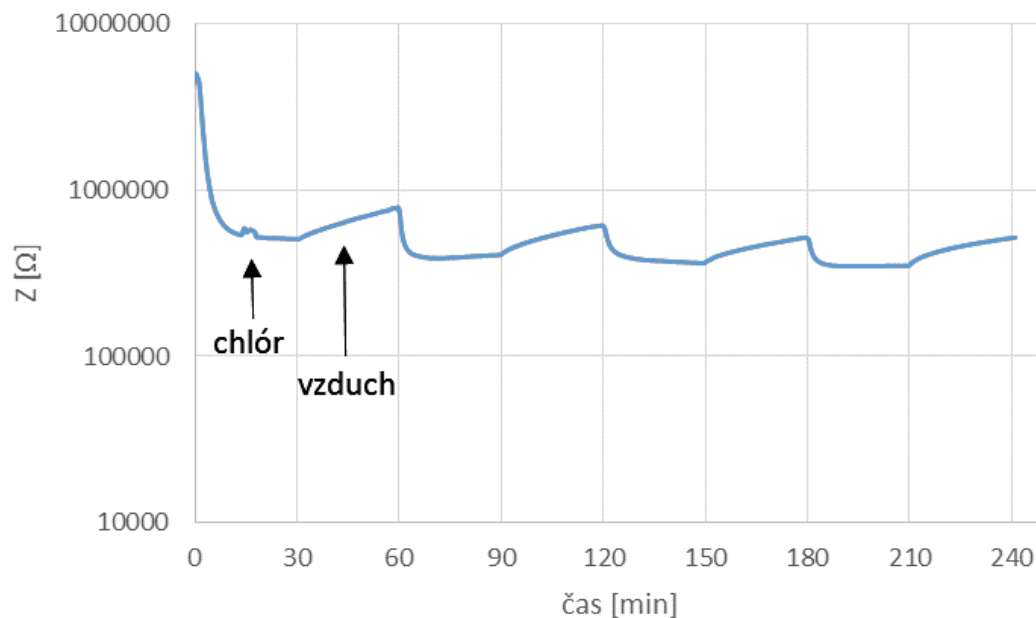


Obr. 3.23 Změna impedance senzorických elementů v závislosti na čase ve čtyřech cyklech střídající expozici a desorpce NO_2 .



Obr. 3.24 Závislost změny impedance na postupném zvyšování ppm.

Vzorky PANI-EB vytvořené oxidační polymerací díky kyselosti chlóru přecházely do emeraldinové soli, kde se hodnota impedance snížila při 40 ppm na 350 k Ω .

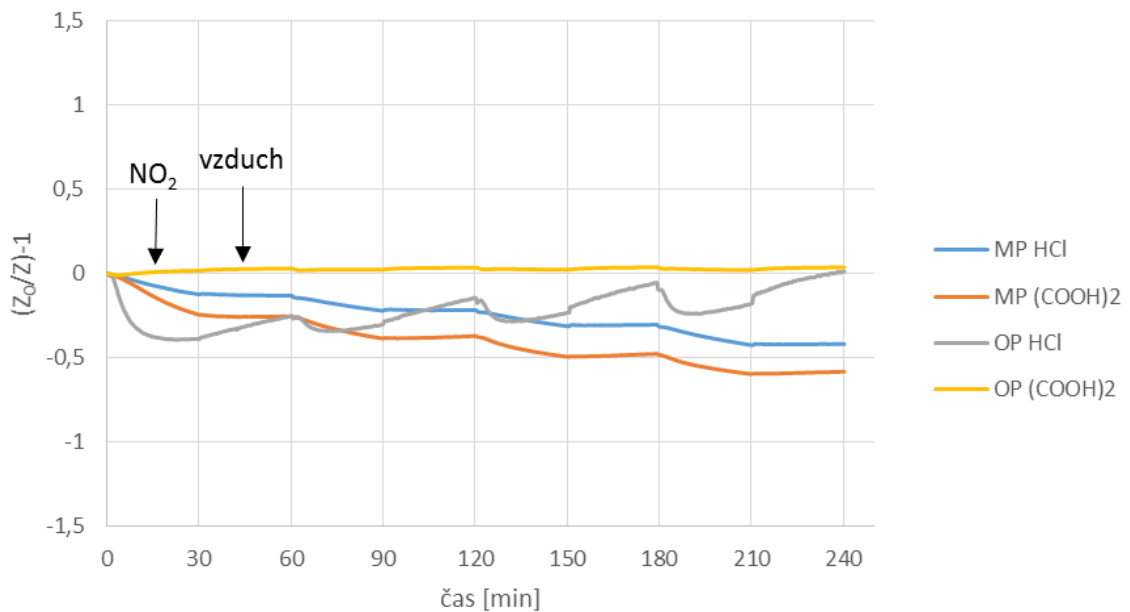


Obr. 3.25 Reakce dedopovaného vzorku NH_4OH na chlór.

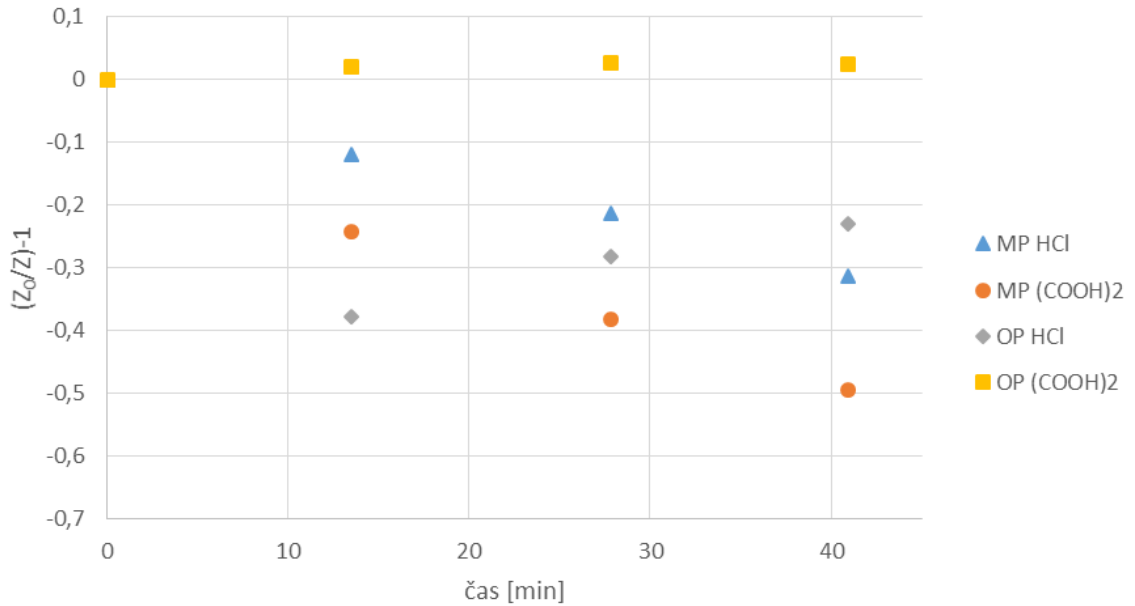
3.4.6 Oxid dusičitý

NO_2 je oxidační plyn, který při styku se sítí π -elektronů polyanilinu (nebo jakýmkoliv systémem obsahující osamocené elektronové páry) vede k přenosu elektronů z polymeru do plynu. Pokud k tomuto jevu dojde, polymer se stává pozitivně nabitý. Takto vytvořené nosiče náboje vedou ke zvýšení vodivosti filmu. [40]

Při přípravě oxidu dusičitého byla použita kyselina dusičná HNO_3 a měděné piliny. Vliv oxidu dusičitého je téměř nepatrný, jak je možné vidět na grafu obr 3.26. I změna kalibračních křivek v grafu obr. 3.27 je velmi nízká oproti původní hodnotě.



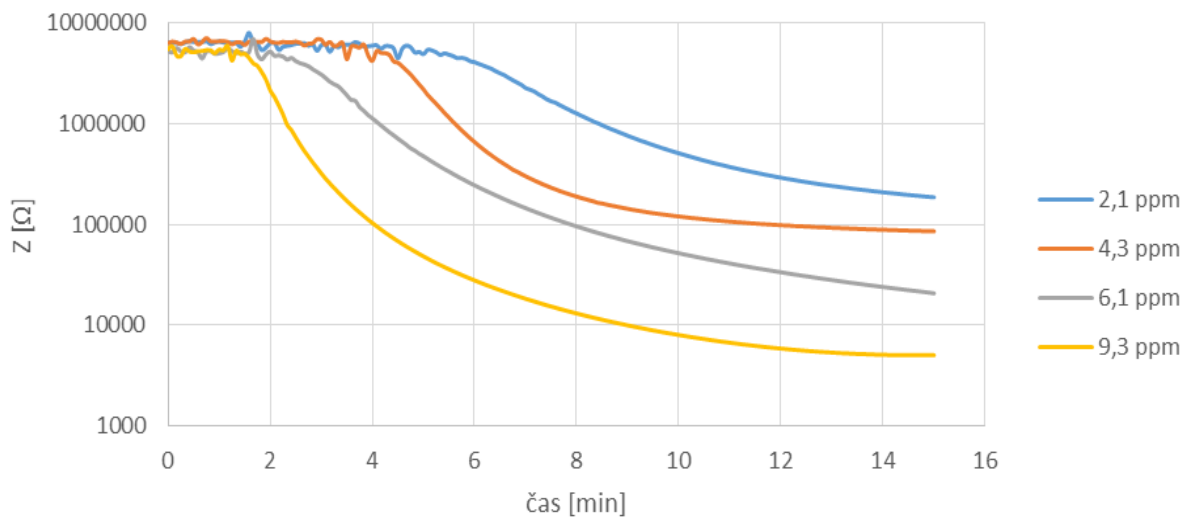
Obr. 3.26 Změna impedance senzorických elementů v závislosti na čase ve čtyřech cyklech střídající expozici a desorpci NO_2 .



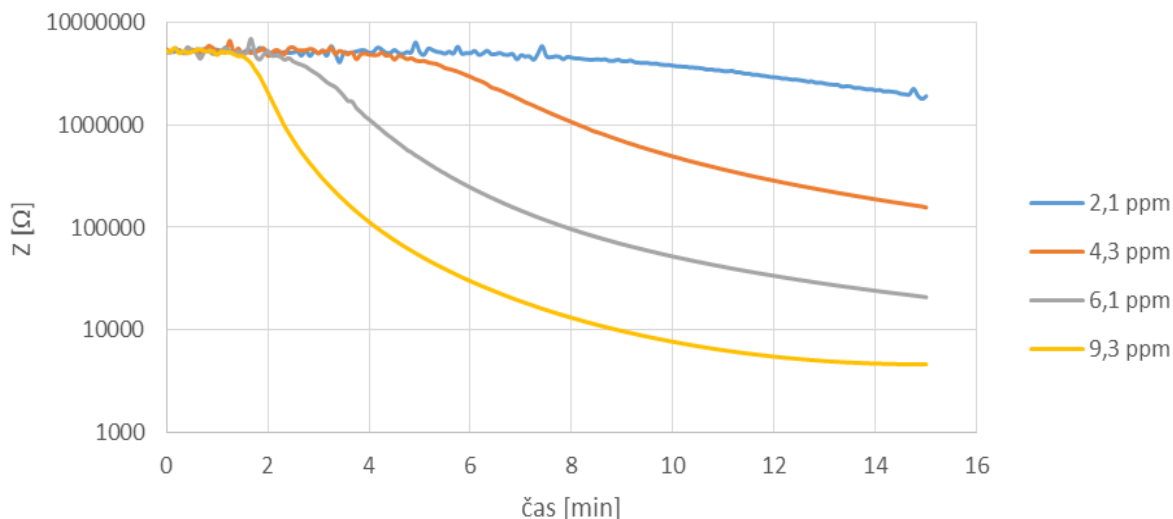
Obr. 3.27 Závislost změny impedance na postupném zvyšování ppm.

U vzorků oxidační polymerace dopovaných HCl došlo vždy díky expozici analytem ke snížení impedance, která pak po dosažení určité hodnoty rostla. Desorpce vzduchem pak dále postupně zvyšovala její hodnotu. S přibývajícím hodnotou ppm byl vždy pokles při expozici nižší a vzduch pak dále její hodnotu zvyšoval.

NO_2 , jakožto meziprodukt kyseliny dusičné (HNO_3), je kyselý plyn, u něhož se oproti dopovaným vzorkům očekával spíše větší vliv na změnu impedance u nedopovaných vzorků.



Obr. 3.28 Reakce vzorku PANI-EB připraveného oxidační polymerací na různé hodnoty ppm v průběhu 15 minutového intervalu.

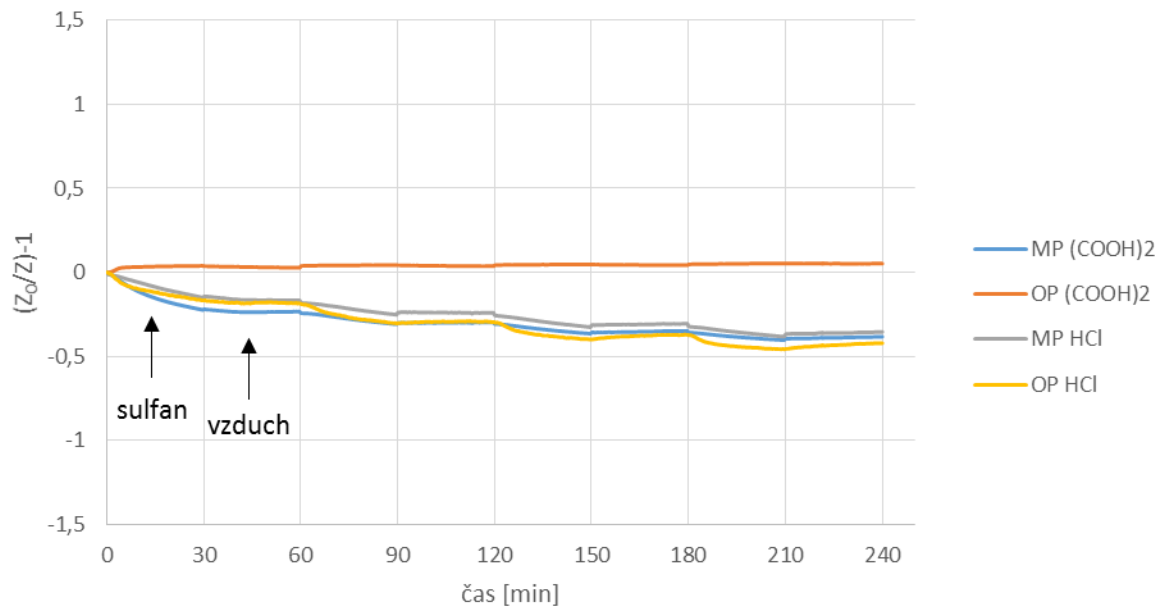


Obr. 3.29 Reakce vzorku PANI-EB připraveného mezifázovou polymerací na různé hodnoty ppm v průběhu 15 minutového intervalu.

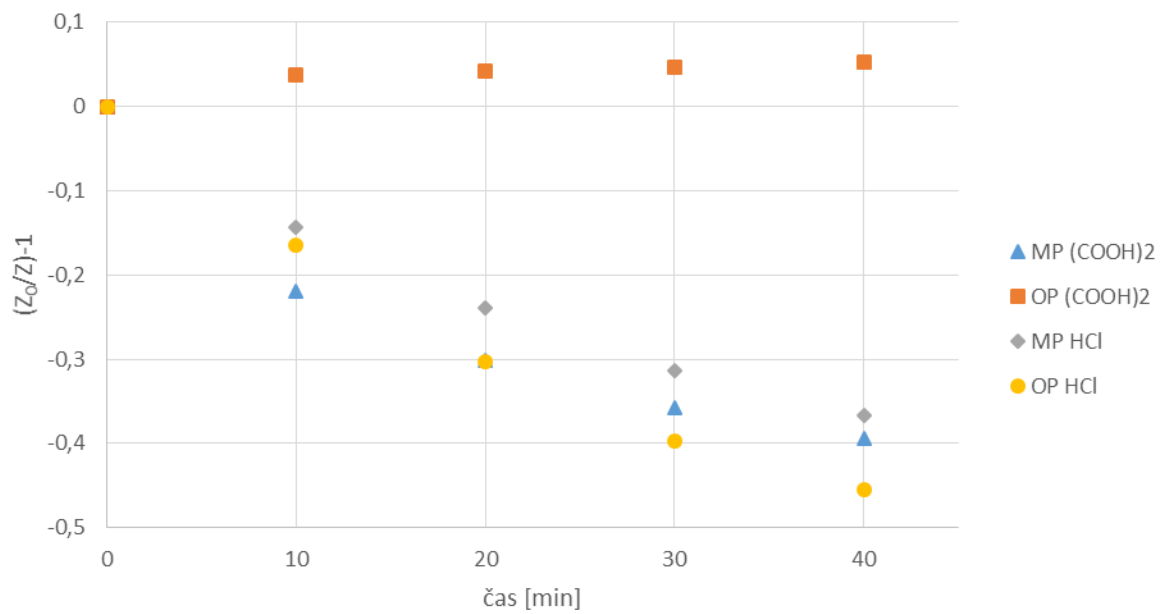
V porovnání mezi dedopovanými vzorky přineslo lepší reakci už na nižší hodnotu ppm u vzorků připravených oxidačními polymeracemi, kde hodnota při 2,1 ppm klesla už pod hranici 1 MΩ. Vzorky oxidační polymerace i rychleji zareagovali na daný analyt. Při konečné hodnotě ppm jsou obě křivky, jak u oxidační i mezifázové polymerace při hodnotě 9,3 ppm, téměř totožné.

3.4.7 Sulfan

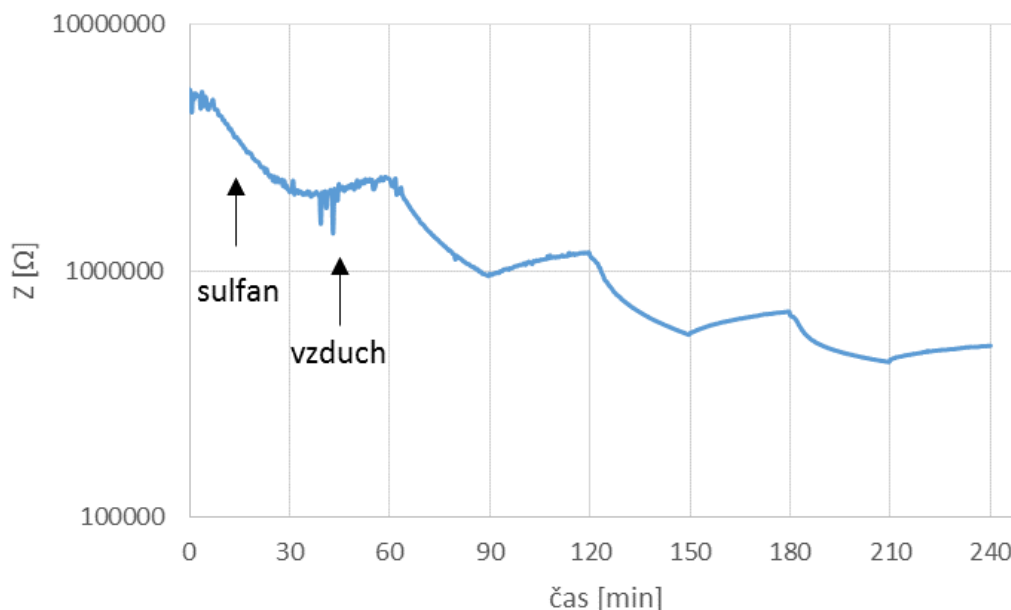
Pro přípravu sulfanu byl použit sulfid sodný (Na_2S) a kyselina chlorovodíková (HCl). Minimální detekovatelná hodnota PANI na sulfan je 10 ppm [10]. Měření sulfanu dopadlo velmi podobně jako měření oxidu dusičitého (viz. 3.4.6).



Obr. 3.30 Změna impedance senzorických elementů v závislosti na čase ve čtyřech cyklech střídající expozici a desorpce sulfanu.



Obr. 3.31 Závislost změny impedance na postupném zvyšování ppm.

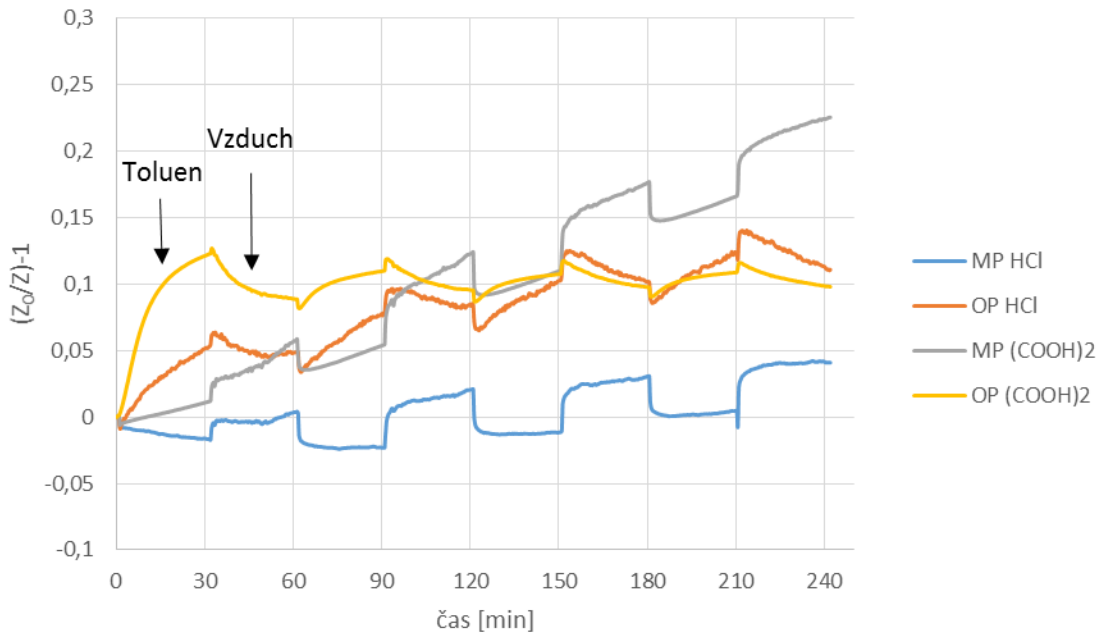


Obr. 3.32 Reakce dedopovaného vzorku NH_4OH na sulfan.

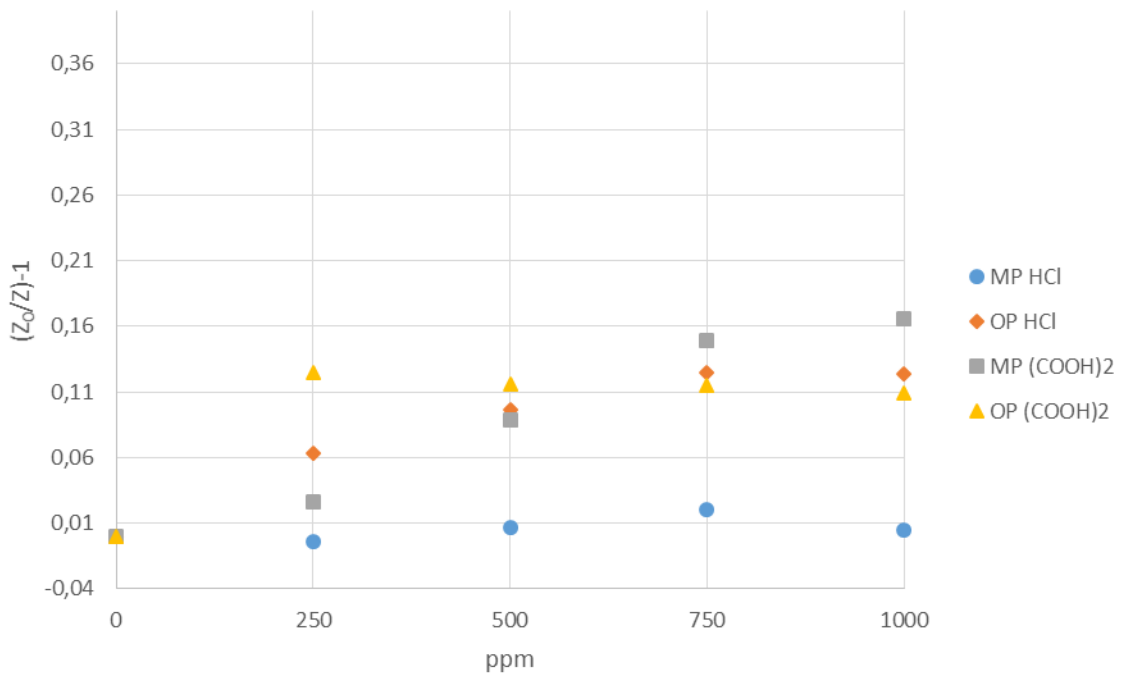
Sulfan jakožto kyselý plyn ovlivnil impedanci PANI-EB vzorků. Nicméně oproti NO_2 a HCl se jedná o slabší kyselý plyn a hodnota při nejvyšší koncentraci (40 ppm) se pohybovala pod hranicí $1\text{M}\Omega$. Nebylo tedy potřeba měřit obdobné charakteristiky jako tomu je u nedopovaných vzorků u HCl a NO_2 .

3.4.8 Toluén

Vliv toluenu na vzorky neměl žádný markantní dopad. U nedopovaných vzorků nedošlo k jakémukoliv náznaku ve změně impedance. U dopovaných vzorků došlo pouze k minimální změně. Z grafu na obr 3.34 je patné, že nejlepší reakce bylo zaznamenáno u vzorků vytvořených mezifázovou polymerací dopovaných kyselinou šťavelovou (její poměrná hodnota impedance byla navýšena o 0,25). Během expozice těchto vzorků nedocházelo u této křivky k ustálení na saturační hodnotě (stále narůstala). Opakem byly vzorky OP HCl , kde bylo dosaženo saturevané hodnoty téměř okamžitě. Maximální interkalace toluenu mezi molekuly PANI tohoto měření může být impedance ovlivněna jakoukoliv příčinou. Důkazem toho jsou kalibrační křivky zobrazené v grafu na obr. 3.34, kde v případě MP HCl nedošlo k jakémukoliv změně v závislosti na hodnotě ppm.



Obr 3.33 Změna impedance senzorických elementů v závislosti na čase ve čtyřech cyklech střídající expozici a desorpci toluenu.



Obr 3.34 Závislost změny impedance na postupném zvyšování ppm.

Mnoho důležitých organických analytů (nejenom toluen) a jiných těkavých organických sloučenin není reaktivní při pokojové teplotě. Z tohoto důvodu je těžké detekovat jejich chemické reakce s vodivými polymery. Mohou však mít malý vliv na např. absorpci nebo

otok matice polymeru atd. Tyto interakce nemění úroveň oxidace vodivých polymerů, ale může ovlivnit vlastnosti snímaných materiálů a tím detekovat chování plynů s vodivými polymery. [10]

4 Závěr

Experimentální část se skládala ze zhotovení tři druhů senzorických vrstev na keramických substrátech z korundu pomocí dvou metod. První z metod byla oxidační polymerace a druhá byla mezifázová polymerace. Vytvořené vrstvy byly dopovány v 1 M kyselině chlorovodíkové, 0,8 M kyselině šťavelové a v 1 M amoniaku. Na všech šesti druzích senzorických elementů byla sledována odezva na různé druhy analytů a vlhkosti.

Jak se ukázalo, největší odezvu senzorických vrstev přineslo měření s amoniakem (především u obou vzorků připravených oxidační polymerací). U vzorků připravených oxidační polymerací došlo k takovému nárůstu impedance, který nebyl pak dosažen na ostatní analyty. Obdobných výsledků bylo dosaženo u měření dopovaných vzorků na chlór, oxid dusičitý a sulfan. Hodnoty impedance jsou si v těchto měření velmi podobné (hodnota impedance vzorků připravených oxidační polymerací kyseliny šťavelové je vždy téměř konstantní). Lze tedy konstatovat, že nejlepší reakce na dané analyty bylo u dopovaných vzorků připravených jak oxidační polymerací, tak mezifázovou polymerací, dosaženo na měření s amoniakem.

Zajímavým bylo také měření kyselých analytů na vzorky NH_4OH . U slabě kyselých plynů (chlór, sulfan) byla dosaženo změny ve vodivosti těchto vzorků, ale nebyla tak velká jako u ostatních. Silněji kyselé plyny (oxid dusičitý, chlorovodík) potvrdily stabilitu vzorků připravených oxidační polymerací. Především je to patrné u měření s chlorovodíkem, kde mají vzorky připravené mezifázovou polymerací delší dobu ustálení, co se týče závislosti na hodnotě ppm. Avšak vzorky připravené mezifázovou polymerací měli při měření s chlorovodíkem nižší saturevanou hodnotu impedance. Tento jev je možný vysvětlit pórovitou strukturou, díky čemuž molekuly mají snazší prostupnost. Přibližně stejných hodnot impedance mezi oxidační polymerací a mezifázovou polymerací bylo dosaženo v měření s oxidem dusičitým. Bohužel všechny vzorky mají nulovou regenerativní schopnost a zůstávají na přibližně odpovídající hodnotě po vystavení různými druhy kyselých plynů.

Během experimentální části byla prokázána odezva na různé druhy analytů. Avšak pokud chceme plně využít polyanilinové vrstvy jako senzorické elementy, musí být zajištěna

regenerativní funkce (v nejlepšího výsledku bylo dosaženo u měření s amoniakem). Dalo by se říci, že takto připravené senzory fungují přesně pouze na první měření.

Polyanilin jako materiál použitý v senzorech, jak samostatný nebo jako kompozit, v současné době představuje velký potenciál pro trh se senzory. Intenzivní zkoumání posouvá tento materiál blíže k reálnému využití, ale prozatím se stále nachází na experimentální úrovni, kde je zatím potřeba plně prozkoumat a popsat vlastnosti tohoto polymeru. Pokud se v následujících letech odstraní největší nevýhody tohoto materiálu, je velmi reálná šance, že se s ním v budoucnu setkáme jako s materiálem senzorů.

Seznam literatury

- [1] PROKEŠ, Jan, Jaroslav STEJSKAL a Mária OMASTOVÁ. Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů. *Chem. listy*. 24. 1. 2001, č. 95.
- [2] BHULLAR, Gurpreet Kaur. Synthesis and characterization of conducting polymer polyaniline. INDIA, 2009. Master's Thesis. SCHOOL OF PHYSICS AND MATERIAL SCIENCE THAPAR UNIVERSITY PATIALA-147004.
- [3] SANTOS, M.J.L., A.G. BROLO a E.M. GIROTTO. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole. 2007.
- [4] KULHÁNEK, Petr. Aldebaran. Podivné vlastnosti excitonů [online]. [cit. 2013-09-10]. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2011_33_kva.php
- [5] GOSPODINOVA a TERLEMEZYAN. CONDUCTING POLYMERS PREPARED BY OXIDATIVE POLYMERIZATION: POLYANILINE. 1998.
- [6] SAPURINA, I.Yu. a M.A. SHISHOV. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. *InTech*. 2012.
- [7] VIK, Robert. Vliv elektrického pole na vodivost nedopovaného polyanilinu. *Electroscope*. 2009.
- [8] GOSPODINOVA, P. MOKREVA a L. TERLEMEZYAN. Polymer communications: Oxidative polymerization of aniline: a new area in cationic polymerization. *Polymer Vol. 36*. 1995.
- [9] EFTEKHARI, Ali. *Nanostructured conductive polymers*. Hoboken, N.J.: Wiley, xxiii, 776 p. ISBN 978-047-0745-854.
- [10] Jaroslav Stejskal, Irina Sapurina, Miroslava Trchová, Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, Volume 35, Issue 12, December 2010, Pages 1420-1481, ISSN 0079-6700
- [11] BAI, Hua a Gaoquan SHI. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors*. 2007, č. 7.
- [11] TAYLOR, Richard F a J SCHULTZ. *Handbook of chemical and biological sensors*. Philadelphia: Institute of Physics Pub., c1996, xii, 604 p. ISBN 07-503-0323-9.
- [12] Adam, H.; Stanisław, G.; Folke, I. Chemical sensors definitions and classification. *Pure Appl. Chem.* 1991, 63, 1274-1250.
- [13] SONG, Edward. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomaterials*. 2013, č. 3.
- [14] *Kaner Lab* [online]. 2008 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://www.chem.ucla.edu/dept/Faculty/kaner/>
- [15] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen, Z. Ying, Influence of polymerization temperature on NH₃ response of PANI/TiO₂ thin film gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 129 (2008) 319–326.
- [16] Y. S. Lee, B. S. Joo, N. J. Choi, J. O. Lim, J. S. Huh, D. D. Lee, "Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film," *Sens. Actuators B*, vol. 93, pp. 148-152, 2003.
- [17] Chi-Yen Shen; Cheng-Liang Hsu; De-Lu Wang, "Detection of Ammonia Using Shear Horizontal Surface Acoustic Wave Resonators," *Applications of Ferroelectrics*, 2007. *ISAF 2007. Sixteenth IEEE International Symposium on*, vol., no., pp.760,762, 27-31 May 2007
- [18] Pecora, A.; Zampetti, E.; Pantalei, S.; Valletta, A.; Minotti, A.; Maiolo, L.; Simeone, D.; Cuscuna, M.; Bearzotti, A.; Macagnano, A.; Mariucci, L.; Fortunato, G., "Interdigitated sensorial system on flexible substrate," *Sensors*, 2008 *IEEE*, vol., no., pp.21,24, 26-29 Oct. 2008

- [19] Wei, L., Chen, Q. and Gu, Y. (2010), Preparation and characterization of transparent PANI-SiO₂ hybrid conducting films. *Polym Eng Sci*, 50: 986–990. doi: 10.1002/pen.21552
- [20] Cheng-Hsin Chuang; Hsun-Pei Wu; Cheng-Ho Chen; Peng-Rong Wu, "Flexible pH sensor with polyaniline layer based on impedance measurement," *Sensing Technology (ICST), 2011 Fifth International Conference on*, vol., no., pp.211,216, Nov. 28 2011-Dec. 1 2011
- [21] Crowley, K.; Morrin, A.; Shepherd, R.L.; in het Panhuis, M.; Wallace, Gordon G.; Smyth, M.R.; Killard, A.J., "Fabrication of Polyaniline-Based Gas Sensors Using Piezoelectric Inkjet and Screen Printing for the Detection of Hydrogen Sulfide," *Sensors Journal, IEEE*, vol.10, no.9, pp.1419,1426, Sept. 2010
- [22] *Organická chemie / Otakar Červinka, Václav Dědek, Miloslav Ferles., 4. vyd., Informatorium, Praha, 1991*
- [23] Kunzo, P.; Lobotka, P.; Smatko, V.; Vavra, I., "Polyaniline-functionalized polycarbonate filter as a flow-through gas sensor," *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII), 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on*, vol., no., pp.270,273, 16-20 June 2013
- [24] D. S. Dhawale, R. R. Salunkhe, U. M. Patil, K. V. Gurav, A. M. More, and C. D. Lokhande, "Room temperature liquefied petroleum gas (LPG) sensor based on polyaniline/nTiO heterojunction," *Sens. Actuators B*, vol. 134, pp. 988–992, 2008.
- [25] Pawar, S. G.; Chougule, M. A.; Patil, S. L.; Raut, B. T.; Godse, P. R.; Sen, S.; Patil, V.B., "Room Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Polyaniline-TiO₂ Nanocomposite," *Sensors Journal, IEEE*, vol.11, no.12, pp.3417,3423, Dec. 2011
- [26] N. Parvatikar, S. Jain, S. Khasim, M. Ravansiddappa, S. V. Bhoraskar, and M. V. N. Ambikaprasad, "Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/WO₃ composites," *Thin Solid Films*, vol. 514, pp. 329–333, 2006.
- [27] L. Geng, Y. Zhao, X. Huang, S. Wang, S. Zhang, and S. Wu, "Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route," *Sens. Actuators B*, vol. 120, pp. 568–572, 2007.
- [28] Xiang-Qin Wang, Bin-Jie Xin, and Jian Xu, "Preparation of Conductive PANI/PVA Composites via an Emulsion Route," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2013, Article ID 903806, 6 pages, 2013. doi:10.1155/2013/903806
- [29] Cynthia Oueiny, Sophie Berlioz, François-Xavier Perrin, Carbon nanotube–polyaniline composites, *Progress in Polymer Science*, Volume 39, Issue 4, April 2014, Pages 707-748, ISSN 0079-6700
- [30] Gordana Ćirić-Marjanović, Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals, *Synthetic Metals*, Volume 170, 15 April 2013, Pages 31-56, ISSN 0379-6779
- [31] OSHA [online]. [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <https://www.osha.gov/>
- [32] Arnika [online]. 2010 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://arnika.org/>
- [33] Oxidy dusíku (NO_x/NO₂). In: [online]. [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf
- [34] Lidstvo, ethanol, methanol a chemie. In: *Chemické listy* [online]. 2012 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1021-1022.pdf
- [35] VI.A SKUPINA - SKUPINA KYSLÍKU. In: *Biotox* [online]. [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: http://www.biotox.cz/toxikon/anorgan/ja_6a.php
- [36] AZIM-ARAGHI, M.E. a M.J. JAFARI. *The European Physical Journal Applied*

- Physics. *Electrical and gas sensing properties of polyaniline-chloroaluminium phthalocyanine composite thin films*. 2010, č. 52.
- [37] 2010 10TH IEEE CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY, 17-20 Aug. *Nanotechnology (IEEE-NANO), 2010 10th IEEE Conference on date, 17-20 Aug. 2010: Gas sensor for CO and NH3 using polyaniline/CNTs composite at room temperature*. Piscataway, N.J.: IEEE, 2010. ISBN 9781424470310.
- [38] COLLINS, G.E. a L.J. BUCKLEY. Conductive polymer-coated fabrics for chemical sensing. *Synthetic Metals*. 1996, č. 78.
- [39] LIU, Sha-Sha, Li-Jun BIAN, Feng LUAN, Meng-Tao SUN a Xiao-Xia LIU. Theoretical study on polyaniline gas sensors: Examinations of response mechanism for alcohol. *Synthetic Metals*. 2012, č. 162.
- [40] Agbor N, Petty M, Monkman A. Polyaniline thin films for gas sensing. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 1995, 28(3): 173
- [41] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, Joong Hee Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*, Volume 34, Issue 8, August 2009, Pages 783-810, ISSN 0079-6700
- [42] Ppm - parts per million. *Rapid Tables* [online]. 2014 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://www.rapidtables.com/math/number/PPM.htm>