

Сенсорная чувствительность нанокompозитных и полимерных тонких пленок на пары аммиака в воздухе

Р. Салихов, А. Остальцова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

*Переписка: salikhovrb@yandex.ru

Аннотация. Статья посвящена исследованию нанокompозитных тонких пленок на основе полиэлектролитного комплекса хитозана и сукцинамидахитозана (PEC), в качестве наполнителей были использованы одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) и производные полианилина. С помощью сканирующего электронного микроскопа исследована морфология поверхности тонких пленок, полученных из раствора синтезированных полимеров методом центрифугирования на ситалловые подложки. Изучение характера морфологии является чрезвычайно важным при создании сенсорных устройств. На основе данных полимеров были приготовлены образцы резистивных тонкопленочных структур, измерена зависимость их электропроводности от проходящего тока через образец при изменении концентрации паров аммиака. Исследование поверхности нанокompозитной структуры PEC с SWCNT с помощью СЭМ показало, что на ней присутствуют образования в виде нитей, сформированные углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: полимеры, полианилин, тонкопленочные структуры, датчик аммиака, полиэлектролитный комплекс хитозана и сукцинамида хитозана, одностенные углеродные нанотрубки.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2023-145-4-17-25>

1. Введение

В современном мире синтетические материалы широко используются вместо природных благодаря их низкой стоимости и разнообразию свойств. Синтетические материалы также позволяют создавать новые материалы и технологии их получения [1]. В настоящее время все еще существует множество проблем, связанных с изготовлением гибких датчиков влажности с необходимыми свойствами при крупносерийном производстве [2]. Получение новых материалов, обладающих сенсорными свойствами, и создание на их основе датчиков контроля токсичных и экологически вредных газов является актуальной задачей аналитического приборостроения [3].

Область нанотехнологий одной из самых популярных областей текущих исследований и разработок являются полимерные нанокompозиты и область исследований охватывает широкий круг тем: нанoeлектронику и полимерные бионаноматериалы. Полимерные нанокompозиты являются важной категорией материалов, демонстрирующих отличные физико-химические свойства, недоступные отдельным компонентам, действующим в одиночку [4-5].

При создании электронных сенсорных систем широко используются новые материалы на основе полимеров. Они привлекательны благодаря своей низкой стоимости, простоте изготовления и относительно простой модификации свойств [6]. Различные материалы,

такие, как органические полимеры, неорганические композитные материалы и керамика, широко используются для сенсорных датчиков, например, для датчиков влажности воздуха и разных газов [7-9]. Датчик влажности является важным классом химических датчиков и широко используется в мониторинге окружающей среды, упаковке пищевых продуктов, электронике, для создания человеческого комфорта и др. [10].

На сегодняшний день наиболее востребованными являются электронные сенсоры, которые должны обладать высокой энергоэффективностью. Существующие сенсоры, как правило, выполнены на оксидных материалах и требуют нагрева при работе. Кроме того, они весьма инерционные, имеют большие времена срабатывания и восстановления. Данная работа посвящена поиску новых композитных материалов для этих сенсоров, обладающих высоким быстродействием, малым энергопотреблением, незначительным гистерезисом и экономичностью [11].

В настоящее время на рынке контрольно-измерительных устройств представлены разнообразные датчики влажности зарубежных и отечественных производителей. Это и быстро действующие детекторы, обеспечивающие высокую линейность преобразования относительной влажности в унифицированный выходной электрический сигнал, и недорогие преобразователи с большой погрешностью [12].

К числу востребованных химических сенсоров следует также отнести датчики, способные обнаруживать пары аммиака в воздухе [13]. Пары аммиака (NH_3) являются токсичными для сельскохозяйственных животных и людей [14]. Даже низкая концентрация NH_3 может иметь такие серьезные последствия для здоровья человека, как раздражение глаз, дыхательных путей и кожи, вызывая головокружение, тошноту и усталость [15]. Необходимость в разработке датчиков паров аммиака в воздухе, работающего при комнатной температуре, остается актуальной и на сегодняшний день.

Полиэлектролитные комплексы имеют уникальные возможности для сборки наноструктур со свойствами распознавания, которые находят все большее применение в различных электрохимических сенсорах [16].

Цель данного исследования заключается в установлении влияния морфологии на сенсорную чувствительность тонких пленок производных полианилина к влажности воздуха и парам аммиака в воздухе. Самое сложное — найти нужные материалы для этой цели, в частности, на эту роль подходят проводящие полимеры. Датчики на основе проводящих полимеров обладают некоторыми преимуществами, такими, как короткое время отклика и восстановления. Среди полимеров полианилин (ПАНИ) широко исследовался в качестве чувствительного к газам полимера, благодаря его проводящим свойствам и химической стабильности [17]. Полианилин (ПАНИ), общеизвестный проводящий полимер, стал потенциальным претендентом для различных электронных устройств из-за своей проводимости, стабильности, отличной устойчивости к воздействию окружающей среды, простоте переработки и низкой стоимости сырья и синтеза. Свойства полианилина во многом обуславливаются его структурой. ПАНИ обычно получают окислительной химической полимеризацией мономера под действием разнообразных окислителей и неорганической или органической кислоты в качестве легирующего агента [18-20].

2. Методы

Созданы резистивные датчики трех видов: с производными полианилина 2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина (1) и 2-(циклогек-2-ен-1-ил)анилина (2), с нанокompозитом полиэлектролитного комплекса хитозана и сукцинамидахитозана (ПЕС), в качестве наполнителей были использованы одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) (3).

На основе тонких пленок 1, 2 и 3 были получены многослойные структуры резистивных сенсоров (рис.1). В резистивных датчиках в качестве подложки использовалась ситалловая или стеклянная подложка. На ситалловую/ стеклянную подложку сверху были нанесены

алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке УВП-250 толщиной около 400-500 нм, зазор создавался с помощью теневой маски. Для одних образцов в область зазора между электродами в 50 мкм наносилась пленка полимера PEC с SWCNT. Омический характер контактов был доказан путем измерения их вольтамперных характеристик. Однородность поверхности полимеров в рабочей зоне резистивных датчиков подтверждается СЭМ исследованиями. Полученный слой подвергался термическому отжигу для удаления остатков растворителя путем нагрева до 150°C в течение 20-25 мин.



Рисунок 1. Структура тонкопленочного резистивного датчика.

В экспериментах для измерений использовались следующие источники питания: MASTESN, DS ROWER SUPPLY HYZ005D-2, универсальный вольтметр V7-21 в качестве амперметра, герметичный колпачок, цифровой термометр-гигрометр RSTQ317, толщина тонких полимерных пленок контролировалась на основе анализа СЭМ-изображений. Образец датчика влажности был помещен под колпак, содержащий контрольный датчик влажности и резервуар для воды (рисунок 2). Значения входного сигнала были взяты при определенных значениях влажности. Влажность контролировалась с помощью датчика DHT11. Значения влажности выводились с помощью Arduino UNO и USB на экран ноутбука. Измерения проводились при комнатной температуре 25С, напряжении на образцах 30В. Исследования микроструктуры полимеров проводились с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) TESCAN MIRA LMS.

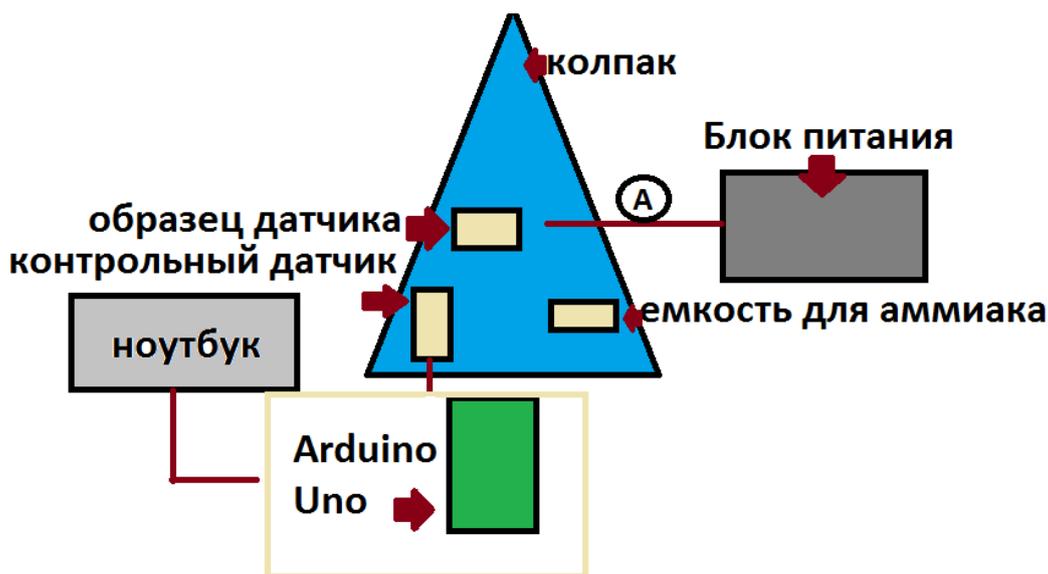
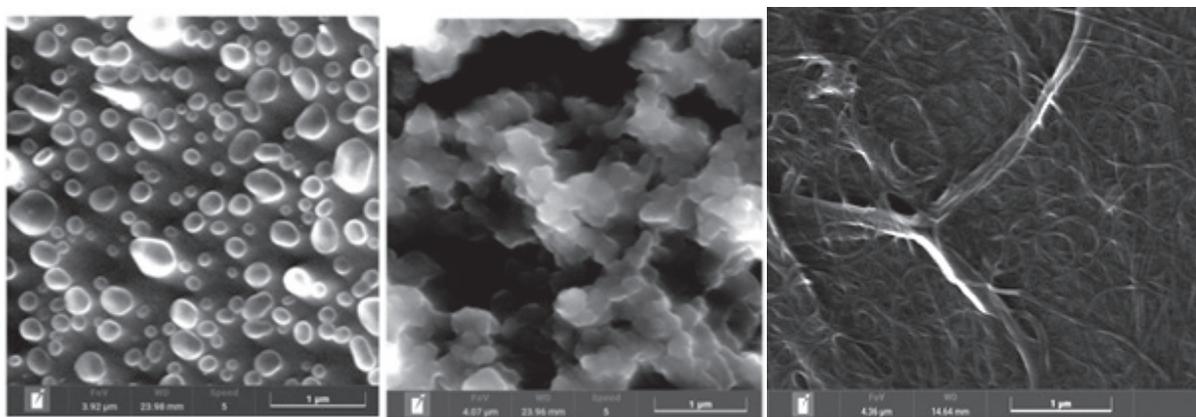


Рисунок 2. Структура тонкопленочных резистивных датчиков.

3. Результаты и обсуждение

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA LMS и программного обеспечения TESCAN Essence были получены изображения поверхности исследуемых полимеров 1 и 2, также нанокompозита 3 (рисунок 3).



А) образец 1

б) образец 2

в) образец 3

Рисунок 3. СЭМ изображения микроструктур образцов пленок.

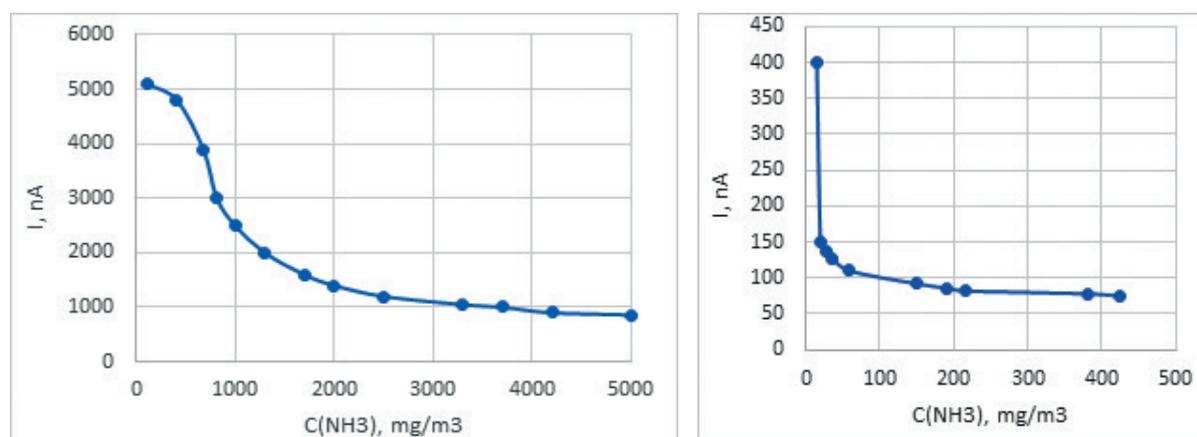
Морфология поверхности 2 рваная, неоднородная, с большими провалами по глубине, что уменьшает площадь поверхности, доступной для молекул анализируемого газа. Поверхность 1 имеет однородную сферическую глобулярную структуру, что способствует доступу большего количества молекул газа, по сравнению с 2. Поверхность нанокompозитной структуры PEC с SWCNT (3) покрыта образованиями в виде нитей. Можно предположить, что эти нити представляют собой комплексные образования, сформированные углеродными нанотрубками.

Значения шероховатости были получены с применением программы обработки АСМ изображений Gwyddion. Среднеквадратичная шероховатость по площади S_q полученных пленок описаны в таблице 1. Шероховатость поверхности нанокompозитных структур ниже шероховатости производных полианилина. Скорее всего, это объясняется наличием нитевидных образований, образованных углеродными нанотрубками, что подтверждается СЭМ изображениями.

Таблица 1. Значения шероховатости образцов.

Образец	1	2	3
Шероховатость поверхности (размер участка сканирования 100x100 мкм ²)	0,288	0,349	0,11

Реакция датчиков на NH_3 оценивалась по изменению проходящего тока при изменении концентрации паров аммиака.



а) образец 1

б) образец 2

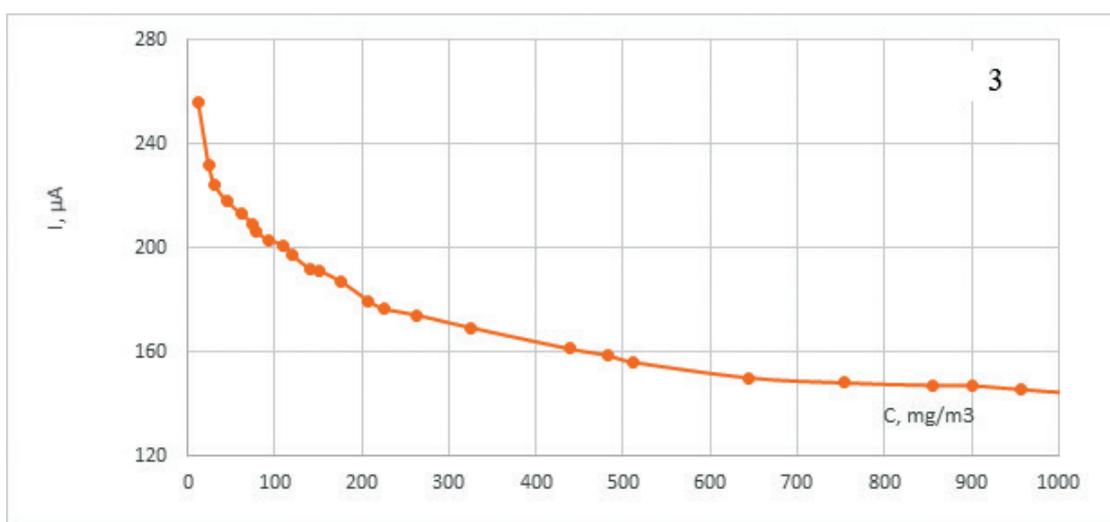


Рисунок 4. Зависимости протекающего тока через пленки 1, 2 и 3 от концентрации паров аммиака при $U_{обр} = 30В$ и комнатной температуре 25°C.

Пленки производных полианилина 1 и 2 реагируют на присутствие паров аммиака в окружающей среде уменьшением протекающего тока (рисунок 4). Полученные результаты объясняются протонированием/депротонированием полимерной цепи. Увеличение концентрации аммиака в среде приводит к снижению степени легирования. Предполагается, что при взаимодействии полимера с NH_3 молекулы аммиака поглощают протоны из ПАНИ, образуя энергетически выгодный аммоний (NH_4^+), в результате чего происходит депротонирование ПАНИ и проводимость снижается [21].

Пленки 3 реагируют на присутствие паров аммиака в окружающей среде уменьшением протекающего тока. Ток уменьшается от значения 260 мкА практически до 140 мкА при изменении концентрации паров аммиака от 0 до 1000 мг/м³. ПДК (Предельно допустимая концентрация) аммиака равна 20 мг/м³. Характеристика является нелинейной: до концентраций 200 мг/м³ ток снижается довольно быстро, далее скорость уменьшения тока резко падает.

Попробуем объяснить наши экспериментальные результаты, которые связаны с уменьшением тока, проходящего через резистивный образец, с увеличением концентрации аммиака. Существует два возможных механизма: первый связан с переносом заряда между молекулами аммиака и углеродной нанотрубкой, второй – с изменением барьера Шоттки между нанокompозитной пленкой с нанотрубками и электродом из алюминия. В обоих механизмах полупроводниковая природа нанотрубок имеет важное значение. Взаимодействие с молекулами кислорода окружающего воздуха является причиной дырочной проводимости нанотрубок. Адсорбция NH_3 дефектами SWCNT может нейтрализовать положительный заряд за счет эффекта восстановления и приводит к увеличению удельного сопротивления нанотрубок. Таким образом, адсорбция молекул NH_3 непрерывно увеличивает электронную плотность в зоне проводимости, компенсирующая индуцированную кислородом плотность дырок. Кроме того, есть еще один аспект понижения тока, связанного с повышением сопротивления из-за увеличения барьера Шоттки. Адсорбция молекул NH_3 на границе нанотрубка/Al снижает работу выхода алюминиевого электрода, что приводит к увеличению барьера Шоттки, который приводит к уменьшению уровня инжекции дырок в нанотрубку.

4. Выводы

Использование новых производных ПАНИ в качестве детектирующего элемента сенсора позволяет создавать тонкие пленки с развитой поверхностью и хорошо проницаемые для аналита. Исследованные резистивные датчики демонстрируют очень низкую инерцию и хорошее время отклика. Результаты показали, что образцы 2 и 1 обладают высокой чувствительностью, быстрым временем отклика и восстановления. Таким образом, они имеют большое практическое значение в сенсорах обнаружения паров аммиака в воздухе. На основе исследований морфологии поверхности нанокompозитной структуры 3 с помощью СЭМ показано, что она покрыта формированиями в виде нитей, образованными углеродными нанотрубками. Обнаружена сенсорная чувствительность резистивных тонкопленочных нанокompозитных структур к парам аммиака и измерены зависимости протекающего тока через эти структуры от относительной влажности воздуха и концентрации паров аммиака.

Подтверждения

Исследование выполнено в рамках государственного задания (приказ MN-8/1356 от 09/20/2021).

Список литературы

1. Вычужанин В. В. Измерение влажности воздуха датчиками Honeywell // Современная электроника. – 2008. – №. 5. – С. 8-10.
2. Сокольская М.К. и др. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. – 2017. – №. 10-2. – С. 290-295.
3. Wang J. et al. Flexible humidity sensors composed with electrodes of laser induced graphene and sputtered sensitive films derived from poly (ether-ether-ketone) // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2023. – Т. 375. – С. 132846.
4. Кособудский И. Д. и др. Новые электропроводящие нанокompозитные материалы для электроники // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2003. – Т. 1. – №. 1 (1). – С. 109-114.
5. Sun B. et al. Gas-permeable, multifunctional on-skin electronics based on laser-induced porous graphene and sugar-templated elastomer sponges // Advanced Materials. – 2018. – Т. 30. – №. 50. – С. 1804327.
6. Adhikari B., Majumdar S. Polymers in sensor applications // Progress in polymer science. – 2004. – Т. 29. – №. 7. – С. 699-766.
7. Qi Q. et al. Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – Т. 133. – №. 2. – С. 638-643.
8. Anju V. P., Jithesh P. R., Narayanankutty S. K. A novel humidity and ammonia sensor based on nanofibers/polyaniline/polyvinyl alcohol // Sensors and Actuators A: Physical. – 2019. – Т. 285. – С. 35-44.
9. Arularasu M. V. et al. Structural, optical, morphological and microbial studies on SnO2 nanoparticles prepared by co-precipitation method // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2018. – Т. 18. – №. 5. – С. 3511-3517.
10. Xuan W. et al. High sensitivity flexible Lamb-wave humidity sensors with a graphene oxide sensing layer // Nanoscale. – 2015. – Т. 7. – №. 16. – С. 7430-7436.
11. Bunakov A., Lachinov A., Salikhov R. Current-voltage characteristics of thin poly (biphenyl-4-ylphthalide) films // Macromolecular Symposia. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2004. – Т. 212. – №. 1. – С. 387-392.
12. Salikhov R. B. et al. Chemical sensors based on nano-polymer films // Measurement Techniques. – 2009. – Т. 52. – С. 427-431.
13. Manivannan S. et al. Single-walled carbon nanotubes wrapped poly-methyl methacrylate fiber optic sensor for ammonia, ethanol and methanol vapors at room temperature // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – Т. 171. – С. 634-638.
14. Zhang D., Wu J., Cao Y. Ultrasensitive H2S gas detection at room temperature based on copper oxide/molybdenum disulfide nanocomposite with synergistic effect // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Т. 287. – С. 346-355.
15. Ivanov A. N., Kuzin Y. I., Evtugyn G. A. SPR sensor based on polyelectrolyte complexes with DNA inclusion // Sensors and Actuators B: chemical. – 2019. – Т. 281. – С. 574-581.
16. Lutkenhaus J. L., Hammond P. T. Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors // Soft Matter. – 2007. – Т. 3. – №. 7. – С. 804-816.
17. Steffens C. et al. Bio-inspired sensor for insect pheromone analysis based on polyaniline functionalized AFM cantilever sensor // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Т. 191. – С. 643-649.
18. Latypova L. R. et al. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants // Polymer International. – 2020. – Т. 69. – №. 9. – С. 804-812.
19. Andriianova A. N. et al. The structural factors affecting the sensory properties of polyaniline derivatives // Sustainable Energy & Fuels. – 2022. – Т. 6. – №. 14. – С. 3435-3445.
20. Khuzin A. A. et al. Hybrid molecules based on fullerene C60 and dithienylethenes. synthesis and photochromic properties. optically controlled organic field-effect transistors // Photochemistry and Photobiology. – 2022. – Т. 98. – №. 4. – С. 815-822.
21. Ivanov V. F. et al. Spectroelectrochemical, EPR and conductivity investigations of thin films of vacuum deposited polyaniline // Electrochimica acta. – 1996. – Т. 41. – №. 11-12. – С. 1811-1814.

Нанокompозитті және полимер жұқа қабықшаларының ауадағы аммиак буларына сенсорлық сезімталдығы

Р. Салихов, А. Остальцова

Уфа ғылым және технологиялар университеті, Уфа, Ресей

*Хат алмасу: salikhovrb@yandex.ru

Аңдатпа. Мақала хитозан полиэлектролит кешені мен хитозан сукцинамидіне (PEC) негізделген нанокompозиттік жұқа қабықшаларды зерттеуге арналған. Зерттеу нысанына бір қабырғалы көміртекті нанотүтікшелер (swcnt) және полианилин туындылары пайдаланылды. Сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен синтезделген полимерлер ерітіндісінен алынған жұқа қабықшалар бетінің морфологиясы елекcубстраттарына центрифугалау әдісімен зерттелді. Морфологияның табиғатын зерттеу сенсорлық құрылғыларды жасауда өте маңызды. Бұл полимерлер негізін дерезистивті жұқа қабықшалы құрылымдардың үлгілері құрайды. Аммиак буының концентрациясы өзгерген кездегі олардың электрөткізгіштігі арқылы өтетін токқа тәуелділігі өлшенді. Swcnt көмегімен PEC нанокompозиттік құрылымының бетін зерттеу СЭМ-де көміртекті аготүтікшелерден түзілген жіп тәрізді түзілімдері бар екенін көрсетті.

Түйін сөздер: полимер, полианилин, жұқа пленка құрылымы, аммиак сенсоры, хитозан полиэлектролит кешені және хитозан сукцинамиді, бір қабырғалы көміртекті нано түтікшелер.

Sensor sensitivity of nanocomposite and polymer thin films to ammonia vapors in air

R. Salikhov, A. Ostaltsova

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

*Correspondence: salikhovrb@yandex.ru

Abstract. The article is devoted to the study of nanocomposite thin films based on a polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide (PEC), single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and polyaniline derivatives were used as fillers. Using a scanning electron microscope, the morphology of the surface of thin films obtained from a solution of synthesized polymers by centrifugation on citall substrates was studied. Studying the nature of morphology is extremely important when creating sensory devices. Based on these polymers, samples of resistive thin-film structures were prepared, and the dependence of their electrical conductivity on the current passing through the sample was measured when the concentration of ammonia vapors changed. A study of the surface of the nanocomposite structure of PEC with SWCNT using SEM showed that there are filamentous formations formed by carbon nanotubes on it.

Keywords: polymers, polyaniline, thin-film structures, ammonia sensor, polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide, single-walled carbon nanotubes.

References

1. Vychuzhanin V. V. Measurement of air humidity by Honeywell sensors //Modern electronics. – 2008. – №. 5. – С. 8-10.
2. Sokolskaya M. K. et al. Binders for the production of modern polymer composite materials // Fundamental research.–2017. – №. 10-2. – С. 290-295.
3. Wang J. et al. Flexible humidity sensors composed with electrodes of laser induced graphene and sputtered sensitive films derived from poly (ether-ether-ketone) //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2023. – Т. 375. – С. 132846.
4. Kosobudsky I. D. et al. New electrically conductive nanocomposite materials for electronics // Bulletin of the Saratov State Technical University.–2003. – Т. 1. – №. 1 (1). – С. 109-114.
5. Sun B. et al. Gas-permeable, multifunctional on-skin electronics based on laser-induced porous graphene and sugar-templated elastomer sponges //Advanced Materials. – 2018. – Т. 30. – №. 50. – С. 1804327.
6. Adhikari B., Majumdar S. Polymers in sensor applications //Progress in polymer science. – 2004. – Т. 29. – №. 7. – С. 699-766.

7. Qi Q. et al. Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – Т. 133. – №. 2. – С. 638-643.
8. Anju V. P., Jithesh P. R., Narayanankutty S. K. A novel humidity and ammonia sensor based on nanofibers/polyaniline/polyvinyl alcohol //Sensors and Actuators A: Physical. – 2019. – Т. 285. – С. 35-44.
9. Arularasu M. V. et al. Structural, optical, morphological and microbial studies on SnO₂ nanoparticles prepared by co-precipitation method //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2018. – Т. 18. – №. 5. – С. 3511-3517.
10. Xuan W. et al. High sensitivity flexible Lamb-wave humidity sensors with a graphene oxide sensing layer //Nanoscale. – 2015. – Т. 7. – №. 16. – С. 7430-7436.
11. Bunakov A., Lachinov A., Salikhov R. Current-voltage characteristics of thin poly (biphenyl-4-ylphthalide) films //Macromolecular Symposia. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2004. – Т. 212. – №. 1. – С. 387-392.
12. Salikhov R. B. et al. Chemical sensors based on nano-polymer films //Measurement Techniques. – 2009. – Т. 52. – С. 427-431.
13. Manivannan S. et al. Single-walled carbon nanotubes wrapped poly-methyl methacrylate fiber optic sensor for ammonia, ethanol and methanol vapors at room temperature //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – Т. 171. – С. 634-638.
14. Zhang D., Wu J., Cao Y. Ultrasensitive H₂S gas detection at room temperature based on copper oxide/molybdenum disulfide nanocomposite with synergistic effect //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Т. 287. – С. 346-355.
15. Ivanov A. N., Kuzin Y. I., Evtugyn G. A. SPR sensor based on polyelectrolyte complexes with DNA inclusion //Sensors and Actuators B: chemical. – 2019. – Т. 281. – С. 574-581.
16. Lutkenhaus J. L., Hammond P. T. Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors //Soft Matter. – 2007. – Т. 3. – №. 7. – С. 804-816.
17. Steffens C. et al. Bio-inspired sensor for insect pheromone analysis based on polyaniline functionalized AFM cantilever sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Т. 191. – С. 643-649.
18. Latypova L. R. et al. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants //Polymer International. – 2020. – Т. 69. – №. 9. – С. 804-812.
19. Andriianova A. N. et al. The structural factors affecting the sensory properties of polyaniline derivatives //Sustainable Energy & Fuels. – 2022. – Т. 6. – №. 14. – С. 3435-3445.
20. Khuzin A. A. et al. Hybrid molecules based on fullerene C₆₀ and dithienylethenes. synthesis and photochromic properties. optically controlled organic field-effect transistors //Photochemistry and Photobiology. – 2022. – Т. 98. – №. 4. – С. 815-822.
21. Ivanov V. F. et al. Spectroelectrochemical, EPR and conductivity investigations of thin films of vacuum deposited polyaniline //Electrochimica acta. – 1996. – Т. 41. – №. 11-12. – С. 1811-1814.