

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

PACS 82.35.CD, 82.45.WX, 82.47.RS

УДК 541.64+543.63+544.653.1:547

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЕНСОРНЫХ МАССИВОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА

(За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

Я. И. Курьсь¹, Н. С. Нетяга¹, А. Л. Кукла², А. С. Павлюченко²

¹ Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, пр. Науки, 31, Киев-28, 03028, Украина, тел. (044) 525 7577, e.mail: kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

² Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, пр. Науки, 45, Киев-28, 03028, Украина, тел. (044) 525 2332, e.mail: kukla@isp.kiev.ua

Аннотация

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЕНСОРНЫХ МАССИВОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА

Я. И. Курьсь, Н. С. Нетяга, А. Л. Кукла, А. С. Павлюченко

Рассмотрена возможность управления распознавательной способностью кондуктометрических газовых сенсорных массивов на основе электропроводящих полимеров со структурой полианилина, заключающаяся в применении для формирования сенсорных элементов ряда производных анилина (*o*-анизидина, *o*-толуидина, *m*-аминофенилборной кислоты, *o*-аминобензолсульфокислоты, *m*-аминобензойной кислоты). Наличие специфических взаимодействий между функциональными заместителями полианилина различного электронного строения и молекулами газообразных аналитов (ароматические углеводороды, хлоралканы, спирты, ацетон), позволяет достигнуть существенной перекрестной чувствительности полимерных сенсоров по отношению к измеряемым веществам.

Ключевые слова: сенсорный массив, газочувствительность, электропроводящие полимеры, производные анилина, органические растворители.

Анотація

ОСОБЛИВОСТІ ГАЗОЧУТЛИВОСТІ СЕНСОРНИХ МАСИВІВ З ПОЛІМЕРНИМИ ШАРАМИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ АНІЛІНУ

Я. І. Курьсь, Н. С. Нетяга, О. Л. Кукла, О. С. Павлюченко

Розглянута можливість управління розпізнавальною здатністю кондуктометричних газових сенсорних масивів на основі електропровідних полімерів із структурою поліаніліну, яка полягає в застосуванні для формування сенсорних елементів ряду похідних аніліну (*o*-анізидину, *o*-толуїдину, *m*-амінофенілборної кислоти, *o*-амінобензолсульфокислоты, *m*-амі-

нобензойної кислоти). Наявність специфічних взаємодій між функціональними замісниками поліаніліну різної електронної будови і молекулами газоподібних аналітів (ароматичні вуглеводні, хлоралкани, спирти, ацетон), дозволяє досягти суттєвої перехресної чутливості полімерних сенсорів по відношенню до речовин, що вимірюються.

Ключові слова: сенсорний масив, газочутливість, електропровідні полімери, похідні аніліну, органічні розчинники.

Summary

THE PECULIARITY OF GAS SENSITIVITY OF THE SENSOR ARRAYS WITH POLYMERIC LAYERS BASED ON ANILINE DERIVATIVES

Ya. I. Kurys, N. S. Netyaga, A. L. Kukla, A. S. Pavlyuchenko

The possibility of control of the recognize ability of the conductometric gas sensor arrays based on conducting polymers with polyaniline backbone is considered. The several aniline derivatives (*o*-anisidine, *o*-toluidine, *m*-aminophenylboronic acid, *o*-aminobenzenesulfonic acid, *m*-aminobenzoic acid) are used for forming sensor elements. The presence of specific interactions between the functional groups of the substituents with different electronic structure in polyaniline backbone and the molecules of gaseous analytes (aromatic hydrocarbons, chloroalkanes, alcohols, acetone) enables to achieve a considerable cross sensitivity of the polymeric sensors to the measured substances.

Keywords: sensor array, gas sensitivity, conducting polymers, aniline derivatives, organic solvents.

Анализ паров органических растворителей представляет большой интерес для экологии, химии, пищевой, парфюмерной промышленности и ряда других областей. Хотя традиционные аналитические методы имеют высокую надежность, они часто представляют собой длительные и сложные процессы, часто не позволяющие выполнить оценку *in situ*, используя обычное оборудование. В этом контексте, устройства типа “электронный нос”, являющиеся комбинацией сенсорных массивов и систем распознавания образов, становятся альтернативой традиционным аналитическим методам, поскольку позволяют проводить неразрушающий анализ достаточно просто, быстро и эффективно. Электропроводящие полимеры (полианилин, полипиррол, полифениленвинилен и др.) являются перспективными материалами для кондуктометрических газовых сенсоров и мультисенсорных систем, поскольку способны обратимо изменять величину электропроводности при взаимодействии с парами различных аналитов, а также благодаря простоте их получения, стабильности и возможности варьирования структуры [1].

Ранее было показано [2,3], что полученные методом электрополимеризации тонкие плен-

ки полианилина (ПАН) могут использоваться в качестве чувствительных слоев кондуктометрических мультисенсоров. В этом случае чувствительность и селективность ПАН-сенсоров может контролироваться типом допантов полимера [3]. В настоящей работе рассмотрена иная возможность управления распознавательной способностью кондуктометрических газовых сенсорных массивов на основе электропроводящих полимеров со структурой ПАН, заключающаяся в применении для формирования сенсорных элементов ряда производных анилина, функциональные группы которых способны обеспечить дополнительный канал специфичности по отношению к различным аналитам.

Для формирования чувствительных электропроводящих полимерных пленок нами был использован метод электрохимической полимеризации. Электропроводящие пленки поли(*o*-анизидина) (ПАЗ), поли(*o*-толуидина) (ПТД), поли(*m*-аминофенилборной кислоты) (ПАФБК), а также сополимеров анилина с *o*-аминобензолсульфокислотой (ПАН-АБСК) и с *m*-аминобензойной кислотой (ПАН-АБК) были синтезированы на золотых растровых электродах путем окислительной полимеризации соответствующего мономера или его

смеси с анилином (в случае сополимеров) в 1 М водном растворе H_2SO_4 . При электрохимическом синтезе сополимеров мольное соотношение анилин–замещенный анилин в рабочем электролите составляло 1:1 (ПАН-АБСК) и 1:2 (ПАН-АБК). Следует отметить, что гомополимеризация *o*-или *m*-аминобензолсульфокислоты невозможна из-за электрон-отталкивающей природы сульфогруппы и стерических ограничений [4], а электрохимическое окисление *m*-аминобензойной кислоты приводит к растворимым продуктам полимеризации мономера.

Электрохимический синтез полимерных пленок был проведен в 3-х электродной неразделенной ячейке на компьютеризированном электрохимическом комплексе на базе потенциостата ПИ-50-1, с использованием массива растровых золотых электродов в качестве рабочего электрода, платиновой сетки как вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Для электрохимической полимеризации замещенных анилинов нами применялся потенциодинамический метод (скорость сканирования потенциала 50 мВ/с; область развертки потенциала составляла от $-0.2 \div -0.1$ до $0.8 \div 1.0$ В, в зависимости от использовавшегося мономера).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) электрохимического синтеза полимерных пленок со структурой ПАН приведены на рис. 1. Возрастание токов анодных и катодных максимумов на ЦВА с каждым последующим циклом электрохимической развертки потенциала подтверждает образование на поверхности электрода электроактивных полимерных пленок. Следует отметить, что наличие заместителя в анилине с одной стороны замедляет скорость формирования полимерных пленок, а с другой — понижает величину их удельной электропроводности. Варьирование количества циклов развертки потенциала при электрохимическом синтезе полимерных пленок позволило нам контролировать необходимые для проведения измерений значения сопротивления сенсорных элементов в пределах 1-100 кОм. Если для формирования пленок ПАН с сопротивлением 10-30 кОм было достаточно 2-5 циклов развертки потенциала (в зависимости от природы кислоты-допанта) [3], то для формирования пленок ПАз с сопротивлением того же порядка необходимо 5-6 циклов, для сополимера ПАН-АБК — около 300 циклов, а для остальных полимерных пленок — 90-150 циклов.

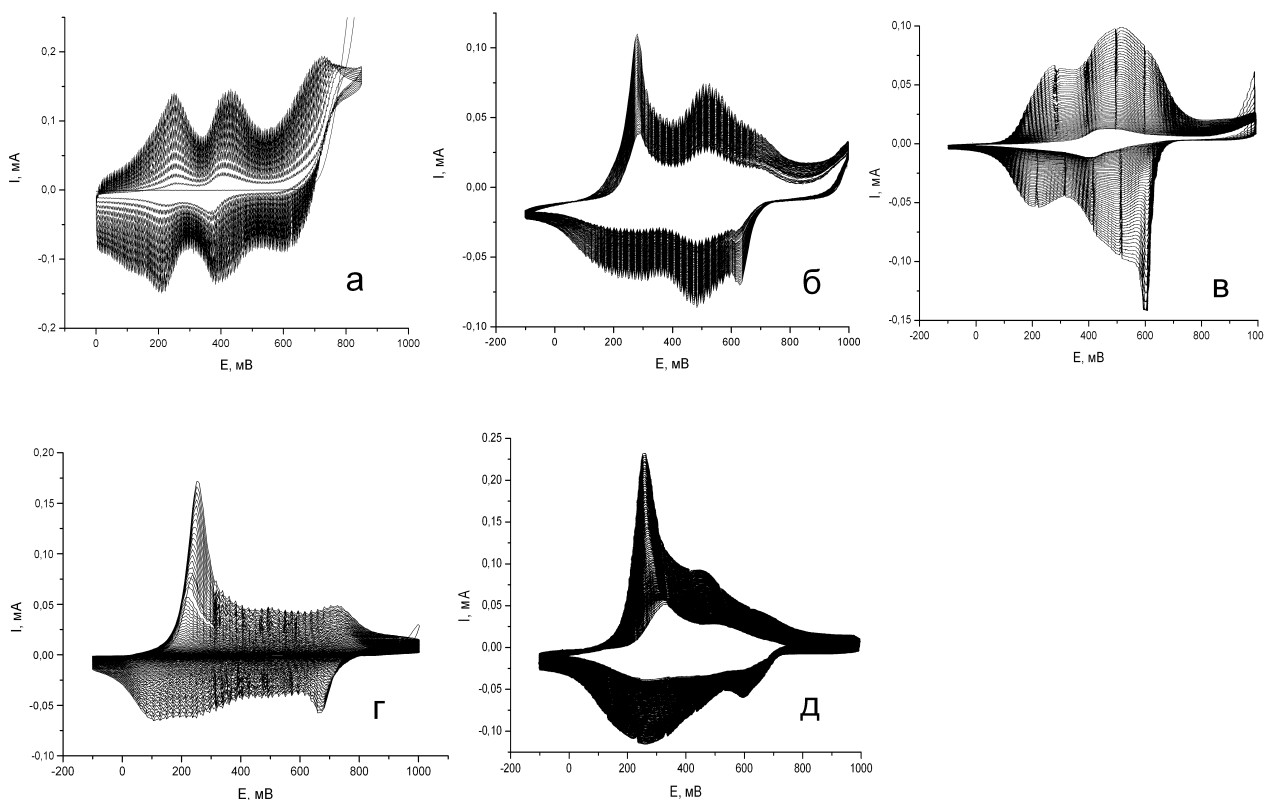


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электросинтеза ПАз (а), ПАФБК (б), ПТд (в), ПАН-АБСК (г) и ПАН-АБК (д) в 1 М H_2SO_4 .

Нами было проведено исследование чувствительности синтезированных полимерных пленок по отношению к парам одиннадцати аналитов: спиртов (этилового, *изо*-пропилового, *n*-бутилового и *n*-амилового), ацетона, ароматических углеводородов (бензола, *n*-ксилола, толуола) и хлоралканов (хлористого метилена, хлороформа и четыреххлористого углерода). Измерение электропроводности сенсорных элементов в различных газовых средах осуществлялось с помощью газовой системы и блока сенсорной электроники, подробно описанных в [2]. Для ввода анализируемых паров в сенсорную камеру газовой системы использовали газ-носитель (аргон), который пропусклся через жидкостный испаритель (объем пробы 200 мкл) со скоростью потока 30–60 мл/мин. В качестве сигнала отклика выбиралось относительное изменение постоянного тока сенсорных элементов ($\Delta I/I_0$, где I_0 — величина тока до контакта полимерной пленки с аналитом) во время взаимодействия с анализируемым газом. Отклики сенсорных элементов для каждого газообразного аналита измерялись при фиксированной концентрации, соответствующей давлению его насыщенных паров при комнатной температуре.

Анализ кинетических кривых откликов полученных нами полимерных сенсоров на пары одних и тех же органических растворителей позволил нам выявить следующие особенности. Во всех случаях, при взаимодействии полимерных сенсоров с ароматическими углеводородами и хлоралканами характерно начальное увеличение электропроводности с последующим незначительным ее уменьшением или выходом на стационарный уровень. Значительные отличия в характере кинетических кривых для разных сенсоров наблюдаются при их взаимодействии со спиртами и ацетоном. Тенденция к непрерывному возрастанию электропроводности (монотонному, либо к более быстрому на начальном участке) проявляется при взаимодействии сенсоров на основе ПАН-АБК с парами ацетона, *изо*-пропанола и *n*-бутанола, ПАН-АБСК-сенсоров — только с *изо*-пропанолом, ПАЗ-сенсоров — с этанолом, а для ПАФБК- и ПТд-сенсоров — со всеми спиртами и ацетоном. Наличие стационарного уровня характерно для взаимодействия полимерных сенсоров с некоторыми спиртами: ПАН-АБК — с *n*-амиловым, ПАН-АБСК — с *n*-амиловым и *n*-бутиловым,

ПАЗ — с *n*-амиловым, *n*-бутиловым и *изо*-пропиловым. Такая же тенденция характерна и при взаимодействии ацетона с ПАН-АБСК-сенсором. В то же время, кинетика отклика данного аналита с ПАЗ-сенсором характеризуется незначительным понижением электропроводности с выходом на стационарный уровень (отрицательный отклик). Неожиданными являются кинетические кривые, соответствующие взаимодействию сенсоров на основе пленок сополимеров ПАН-АБК и ПАН-АБСК с этанолом. Первый участок кривой соответствует резкому увеличению электропроводности, после которого происходит ее спад с выходом на стационарный уровень. При этом в случае ПАН-АБСК понижение электропроводности заметно превышает ее увеличение на начальном участке кривой, что приводит к отрицательному отклику сенсора. Объяснения такого поведения сенсоров на основе сополимеров нами в настоящий момент не найдено.

Типичные диаграммы откликов полимерных сенсоров на пары различных органических растворителей приведены на рис. 2. Как видно из представленного рисунка, практически во всех случаях нами отмечено увеличение электропроводности полимерных пленок при контакте с парами исследовавшихся растворителей (положительный отклик). Ранее было установлено [5], что более эффективная адсорбция паров аналитов полианилином, во многом определяющаяся его морфологией (пористостью), приводит к большему увеличению электропроводности полимера, за счет сольватации катион-радикальных фрагментов макромолекул и анионов-допантов молекулами адсорбированного аналита. Поскольку в нашем случае синтез всех полимерных пленок был проведен в присутствии одной и той же кислоты-допанта, которая во многом обуславливает морфологию полимера, можно сделать вывод о близкой морфологии полученных нами материалов. Поэтому, наблюдаемое разнообразие откликов определяется скорее не различной морфологией полимеров, а существенными различиями в их электронном строении и, как следствие, возможностью дополнительных специфических взаимодействий между функциональными группами макромолекул и молекулами аналитов. Значительные положительные отклики сенсоров при их взаимодействии со спиртами, вероятно, объясняются способностью данных

растворителей выступать в качестве вторичных допантов полимерных пленок со структурой ПАН [1, 3]. Вызванные данным эффектом конформационные изменения макромолекул, способствуют увеличению степени кристалличности полимеров и, соответственно, повышению их электропроводности. Отрицательный отклик ПАЗ-сенсора на ацетон, по видимому, является следствием специфическо-

го взаимодействия между данным аналитом и метоксильной группой полимера, приводящего к увеличению степени локализации заряда в ПАЗ, что приводит к уменьшению его электропроводности. Следует отметить, что отклики для различных сенсоров заметно отличаются друг от друга по величине, что важно для получения широкого спектра откликов сенсорного массива.

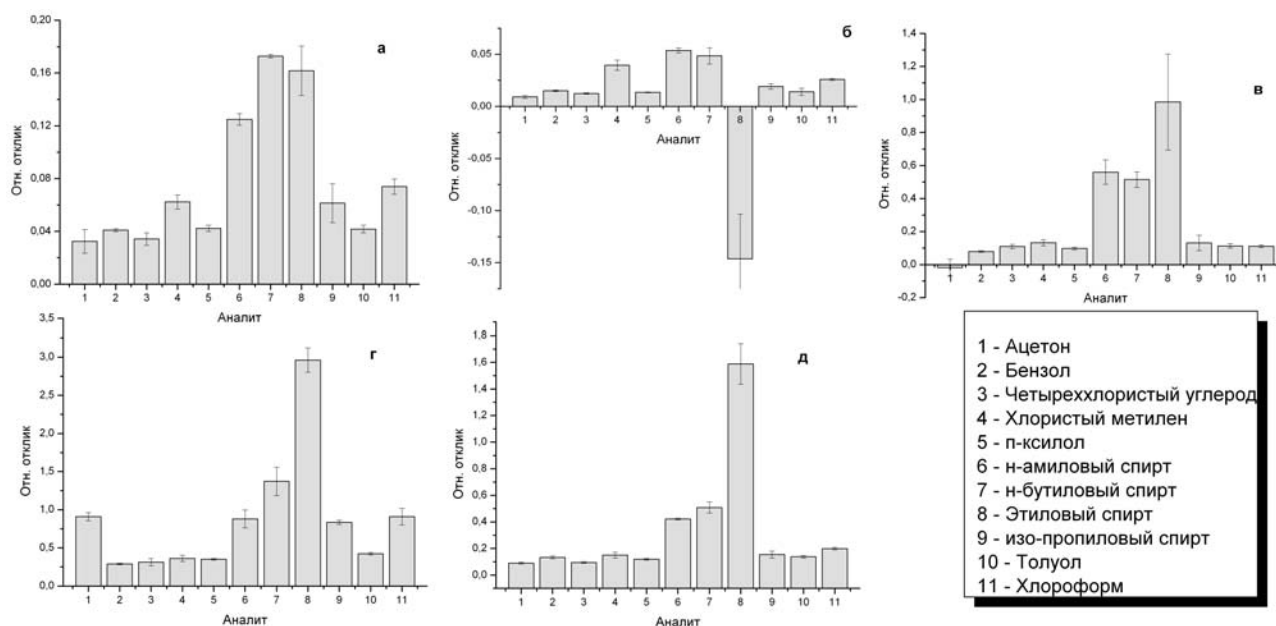


Рис. 2. Усредненные относительные отклики ПАН-АБК- (а), ПАН-АБСК- (б), ПАЗ- (в), ПАФБК- (г) и ПТД- (д) сенсоров на различные аналиты.

Совокупность значений откликов рассмотренных выше пяти полимерных сенсоров, составляющих сенсорный массив, для каждого отдельного образца аналита формирует его химический образ. Для разделения образцов паров органических растворителей по их образам был применен статистический метод главных компонент (МГК), подробно рассмотренный в [6]. Из исходной пятимерной базы данных для всех анализируемых аналитов были вычислены две главные компоненты. Точки, соответствующие химическим образам одного и того же аналита, формировали визуально различаемые области на плоскости главных компонент (рис. 3).

Как следует из данных, приведенных на рис. 3 сенсорный массив достаточно хорошо различает полярные (спирты, ацетон) и неполярные или малополярные (хлоралканы, ароматические углеводороды) аналиты. Более того, сенсорный массив позволяет различать

не только полярные и малополярные аналиты, но и разные классы органических соединений и даже отдельных представителей одного класса, за исключением ароматических углеводородов, что свидетельствует о достаточно высокой селективности такого мультисенсора. Следует отметить, что в случае сенсорного массива на основе ПАН, допированного рядом неорганических и органических допантов, химические образы, отвечающие отдельным представителям полярных и, особенно, малополярных растворителей налагаются один на другой, что свидетельствует о низкой селективности такого сенсорного массива, позволяющего распознать только три аналита из десяти [3]. И только использование в качестве чувствительных элементов сенсорного массива пленок ПАН, допированных специфическими допантами — гетерополикислотами [3] — позволило различить все десять исследованных аналитов. Применение таких до-

пантов может, на наш взгляд, улучшить в дальнейшем селективность сенсорных массивов с

использованием полимерных пленок на основе производных анилина.

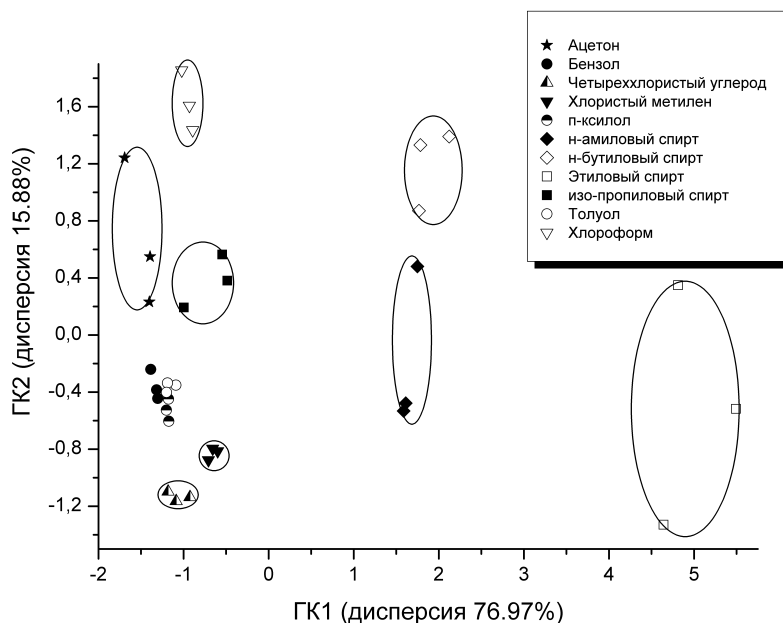


Рис. 3. Расположение химических образов исследованных аналитов на плоскости главных компонент ГК1 и ГК2 для 5-элементных сенсорных массивов на основе пленок ПАН-АБК, ПАН-АБСК, ПАз, ПАФБК и ПТд.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные режимы электрохимического формирования чувствительных полимерных слоев — компонентов сенсорных массивов — на основе поли(*o*-анилидина), поли(*o*-толуидина), поли(*m*-аминофенилборной кислоты), сополимеров анилина с *m*-аминобензойной кислотой и *o*-аминобензолсульфо кислотой, а также проведен сравнительный анализ откликов сенсорных элементов на пары органических растворителей различной природы (ароматические углеводороды, хлоралканы, спирты, ацетон). Установлено, что большое разнообразие откликов, присущее полимерным материалам данного типа, обеспечивает высокую распознавательную способность сенсорных массивов по отношению к различным органическим растворителям. При этом, наличие специфических взаимодействий между функциональными заместителями ПАН различного электронного строения и молекулами газообразных аналитов, позволяет достигнуть существенной перекрестной чувствительности сенсоров к измеряемым веществам.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Исследование в области сенсорных систем и

технологий” и ГНТП “Новые вещества и материалы химического производства” Министерства образования и науки Украины.

Литература

1. Janata J., Josowicz M. Conducting polymers in electronic chemical sensors // Nature Materials. — 2003. — Vol.2, N1. — P. 19-24.
2. Кукла А. Л., Посудиевский О. Ю., Коношук Н. В. и др. Сенсорный массив на основе пленок электропроводящих полимеров для систем химического распознавания // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 2002. — Т. 37. — С. 177-183.
3. Посудиевский О.Ю., Коношук Н.В., Кукла А.Л. и др. Влияние природы допанта на отклик сенсорного массива на основе полианилина// Теорет. и эксперим. химия. — 2003. — Т.39, №4. — С. 215-220.
4. Yue J., Wang Z. H., Cromack K. K. et al. Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone // J. Am. Chem. Soc. — 1991. — Vol.113, №7. — P. 2665-2671.
5. Svitlicic V., Schmidt A. J., Miller L. L. Conductometric Sensors Based on the Hypersensitive Response of Plasticized Polyaniline Films to Organic Vapors // Chem. Mater. — 1998. — Vol.10, №11. — P. 3305-3307.
6. Jurs P. C., Bakken G. A., McClelland H. E. Computational Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes // Chem. Rev. — 2000. — Vol.100, №7. — P. 2649-2678.