

УДК 621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258453

## СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ЩОДО ОТРУЙНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

*А. В. Мамикін<sup>1</sup>, О. Л. Кукла<sup>1</sup>, А. С. Павлюченко<sup>1</sup>, Л. М. Матвієнко<sup>1</sup>, І. В. Могильний<sup>1</sup>  
О. А. Пуд<sup>2</sup>, М. О. Огурцов<sup>2</sup>, Ю. В. Носков<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України  
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, alex.le.kukla@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут біоорганічної і нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України  
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, alexander.pud@gmail.com

## СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ЩОДО ОТРУЙНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

*А. В. Мамикін, О. Л. Кукла, А. С. Павлюченко, Л. М. Матвієнко, І. В. Могильний  
О. А. Пуд, М. О. Огурцов, Ю. В. Носков*

**Анотація.** Робота присвячена дослідженню сенсорних властивостей наноконкомпозитів електропровідних полімерів щодо ряду фосфор- та хлорорганічних летких сполук, що є імітаторами отруйних газоподібних речовин, а також до нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних органічних речовин. Вимірювання газової чутливості проводились за допомогою масиву хеморезистивних сенсорних мікроелектродів, вкритих тонкими шарами цих наноконкомпозитів. Концентрацію летких сполук варіювали в межах від 10 до 1000 ррм. Максимальна величина відносних відгуків була на рівні 4–5%, поріг детектування в залежності від типу аналізованих токсичних речовин складав від 10 до 100 ррм, швидкодія відгуків була близько 1 хв. Продемонстровано можливість якісної ідентифікації отруйних та вибухонебезпечних речовин в широкому діапазоні концентрацій з використанням методів статистичного аналізу даних від сенсорного масиву.

**Ключові слова:** хеморезистивні сенсори, електропровідні полімери, наноконкомпозити, фосфор- та хлорорганічні токсичні сполуки, нітроароматичні вибухонебезпечні речовини

## SENSORY PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES OF ELECTROCONDUCTING POLYMERS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLATILE COMPOUNDS

*A. V. Mamykin, O. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, L. M. Matvienko, I. V. Mogylnyi  
A. A. Pud, N. A. Ogurtsov, Yu. V. Noskov*

**Abstract.** This work is devoted to the study of sensory properties of nanocomposites of electrically conductive polymers towards a number of phosphorus and organochlorine volatile compounds that are simulators of toxic gaseous substances, as well as nitroaromatic simulators of explosive organic substances. Gas sensitivity measurements were performed using an array of chemoresistive sensor microelectrodes covered with thin layers of these nanocomposites. The

concentration of the volatile compounds ranged from 10 to 1000 ppm. The maximum value of relative responses was at the level of 4–5%, the detection threshold depending on the type of analyzed toxic substances was from 10 to 100 ppm, the response rate was about 1 minute. The possibility of qualitative identification of toxic and explosive substances in a wide range of concentrations using the methods of statistical analysis of data from the sensory array has been demonstrated.

**Keywords:** chemoresistive sensors, electrically conductive polymers, nanocomposites, organophosphorus and organochlorine toxic compounds, nitroaromatic explosives

## ВСТУП

Необхідність захисту людей від згубного впливу різних токсичних газів та отруйних речовин (ОР), зокрема фосфор- та хлорорганічних сполук [1, 2] та інших летких органічних сполук (ЛОС), актуалізували необхідність їх швидкого та селективного виявлення [3]. На даний час для цього здебільшого використовують такі методи детектування, як мас-спектрометрія, газова хроматографія, електрохімічний аналіз, інфрачервона та флуоресцентна спектроскопія [4, 5], які хоча й надійні та чутливі, однак складні й вартісні, та вимагають значних витрат часу. Разом з тим, розроблено простіші та дешевші методи детектування, зокрема з використанням хеморезистивних матеріалів, таких як напівпровідникові оксиди металів [12–15], нанокompозити діелектричних полімерів з наночастинками вуглецевих або благородних металів [16], електропровідні полімери (ЕПП) [8, 17–23] та їх нанокompозити з діелектричними полімерами або неорганічними та вуглецевими наночастинками [24, 25].

Перевагами таких матеріалів є достатньо прості методи синтезу і формування, а також їх здатність детектувати ОР з надзвичайно низькою межею виявлення від одиниць ppm і навіть нижче в ppb-ppm діапазоні [3–8]. Серед цих матеріалів ЕПП займають важливе місце завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних властивостей, таких як ефективне електронне  $\pi$ -сполучення, напівпровідникові або металеві властивості, простота отримання та використання, хімічна стабільність, синтетична універсальність і висока чутливість при кімнатній температурі до ЛОС і, зокрема, до ОР [3, 6–8, 17–23].

Сенсорні елементи на основі ЕПП та їх нанокompозитів обернено реагують на газові

аналіти зміною їх електропровідності (опору) за рахунок фізико-хімічної адсорбції молекул аналізованих речовин [3, 6–8]. Такі сенсори відрізняються низьким енергоспоживанням та можуть працювати з простим вимірювальним обладнанням.

Метою нашої роботи було дослідження можливості застосування нанокompозитів ЕПП різної природи в масивах хеморезистивних сенсорів для швидкого детектування та наступної ідентифікації отруйних газів, а також вибухонебезпечних речовин, з використанням статистичних методів розпізнавання хімічних образів.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

### *Матеріали і методи*

Для аналізу було відібрано дев'ять хеморезистивних матеріалів, які містять три типи різних за природою ЕПП:

1) *матеріали на основі полі(3-метилтіофену) (ПЗМТ):*

нанокompозити полівініліденфториду (ПВДФ) і вуглецевих нанотрубок (ВНТ) з ПЗМТ, допованим хлорид-аніонами, синтезованих при різному масовому співвідношенні ПВДФ та мономеру ЗМТ за методикою [24]: ПВДФ/ПЗМТ-СІ(50:50), ПВДФ/ПЗМТ-СІ(90:10), ВНТ/ПЗМТ-СІ(50:50), ВНТ/ПЗМТ-СІ(70:30), ВНТ/ПЗМТ-СІ(90:10) і чистий ПЗМТ-СІ (в дужках вказані відсоткові значення в композитній плівці вмісту темплатної матриці щодо вмісту власне електропровідного полімеру);

2) *матеріали на основі поліаніліну (ПАНІ):*

нанокompозити діоксиду титану та ВНТ з ПАНІ, допованим додецилбензолсульфо-

новою кислотою (ДБСК):  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК, синтезований згідно з методикою [26] та ВНТ/ПАНІ-ДБСК, синтезований за методикою [27];

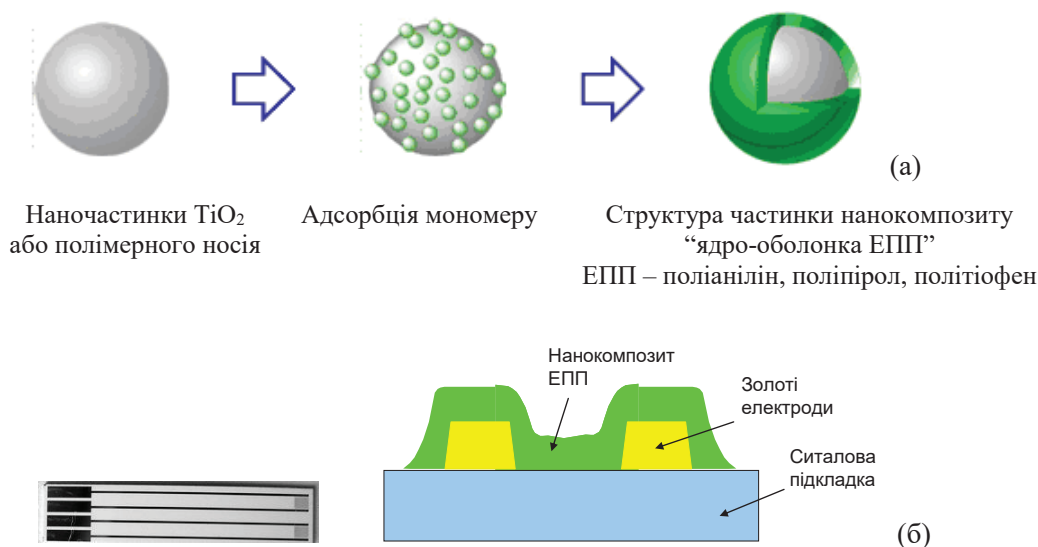
3) *матеріал на основі поліпіролу (ППі):*

наноккомпозит ВНТ з ППі, допованим додецилбензолсульфонатним аніоном: ВНТ/ППі-ДБС, синтезований за методикою [28].

Наночастинки синтезованих наноккомпозитів мають структуру типу ядро-оболонка, де роль ядра виконують частинки ПВДФ, ВНТ

або  $\text{TiO}_2$ , а роль оболонки виконує шар наноккомпозиту електропровідного полімеру, який формується на поверхні частинок в процесі темплатної хімічної окиснювальної полімеризації відповідно до схеми на прикладі сферичних наночастинок (рис. 1, а) [24,25]:

Шари наноккомпозитів наносили з їх 0.5–2 мас.% дисперсій у хлорбензолі [29] на растрові золоті електроди, сформовані на скло-керамічних підкладках за допомогою фотолі-



**Рис. 1, (а) Схема формування наноккомпозиту типу “ядро – оболонка”, де ядром є темплатна наночастинка, а оболонкою – електропровідний полімер; (б) Хеморезистивні датчики з растровими золотими мікроелектродами, вкриті шаром наноккомпозиту.**

тографії. Золоті електроди товщиною близько 150 нм отримувались термічним випаровуванням у вакуумі. Кожен сенсорний елемент містив 20 пар растрових електродів розміром  $1050 \times 20$  мкм, розділених зазором 20 мкм. Отримані чутливі шари мали площу біля  $2 \text{ мм}^2$ , з типовою товщиною чутливого шару від 100 до 200 нм [30]. На кожній підкладці розміщувались два однотипних сенсорних елементи. Опір отримуваних сенсорних елементів з чутливими шарами складав приблизно від 20 Ом до 20 кОм.

#### **Характеристики імітаторів ОР та ВНР**

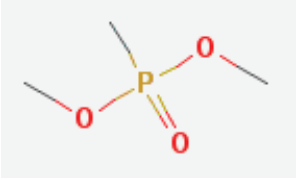
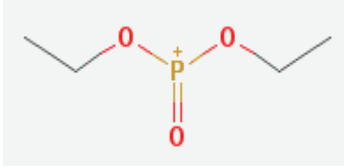
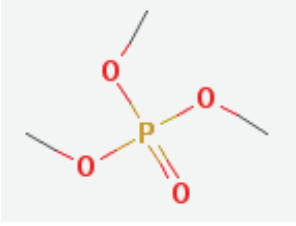
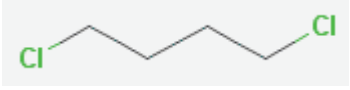
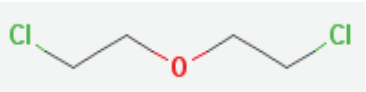
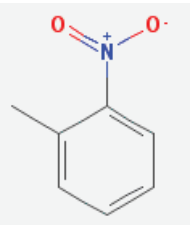
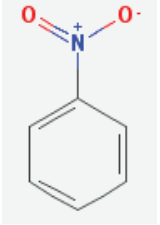
Як імітатори отруйних речовин (ОР) був використаний ряд фосфор- та хлорорганічних сполук, які за своєю молекулярною структу-

рою та фізико-хімічним властивостям близькі до реальних ОР, але не є такими (хоча й відносяться до токсичних) завдяки певним відмінностям в хімічній структурі: диметилметил фосфонат (ДММФ) (імітатор отруйного газу “заріну”), діетил фосфит (ДЕФ), триметил фосфат (ТМФ), 1,4-діхлорбутан (ДХБ) та діхлоретилловий ефір (Хлорекс).

Як імітатори вибухонебезпечних речовин (ВНР) було обрано кілька типів нітроароматичних речовин із ряду нітротолуолів: О-Нітротолуол (2-МНТ) та мононітробензол (МНБ). В табл. 1 наведено основні характеристики зазначених ОР та ВНР речовин (перші три – фосфорорганічні, наступні дві – хлорорганічні, останні дві – нітроароматичні вибухонебезпечні) [31].

Табл. 1.

## Характеристики обраних імітаторів отруйних та вибухонебезпечних речовин

Назва	Хімічна формула, структура	Тиск насиченої пари	Джерело
Dimethyl methylphosphonate Диметилметил фосфонат (ДММФ)	$C_3H_9O_3P$ 	0.96 mm Hg при 25°C 1.2 mm Hg при 30 °C	[32]
Diethyl Phosphite Діетил фосфит (ДЕФ)	$C_4H_{10}O_3P^+$ 	11.2 mm Hg при 25°C	[33]
Trimethyl Phosphate Триметил фосфат (ТМФ)	$C_3H_9O_4P$ 	110 Pa при 20 °C, 0.85 mm Hg при 25°C	[34]
1,4-Dichlorobutane 1,4-Діхлорбутан (ДХБ)	$C_4H_8Cl_2$ 	4 mm Hg при 20 °C	[35]
Bis(2-chloroethyl) ether, Chlorex Діхлоретиловий ефір, Хлорекс (Х)	$(ClCH_2CH_2)_2O$ 	0.7 mm Hg при 20 °C, 1.55 mm Hg при 25°C	[36]
2-Nitrotoluene 2-Нітротолуол (2-МНТ)	$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ 	0,15 мм рт.ст. при 20 °C 0,25 мм рт.ст. при 26 °C	[35]
Nitrobenzene Нітробензол (МНБ)	$C_6H_5NO_2$ 	0,15 мм рт.ст. при 20 °C 0,245 мм рт.ст. при 25 °C	[35]

### Експериментальна установка

За величину сенсорного відгуку на цільові газові аналіти приймали зміну постійного струму через кожний хеморезистор за прикладеної до нього регульованої опорної напруги [37]. Струм вимірювали за допомогою 6-канального електричного перетворювача типу вхідний струм – вихідна напруга на основі операційних підсилювачів 140UD17, поєднаних з аналого-цифровим перетворювачем (АЦП) з розрядністю 12 біт із вхідним діапазоном 5 В. Кожний канал вказаного перетворювача формує регульовану опорну напругу, що подається на досліджуваний хеморезистивний елемент  $R$ , має окреме джерело стабілізованої напруги та регульоване значення коефіцієнту підсилення в діапазоні від 1 до 10000. Діапазон зміни опорної напруги становить 0–500 мВ, діапазон вихідних сигналів АЦП становить 0–5 В, дискретність АЦП біля 1 мВ. Діапазон значень вимірюваних опорів становить 10 Ом – 10 МОм, для значень  $R$ , більших за 1 МОм, передбачено перемикування опорної напруги з діапазону 0–500 мВ на діапазон 0–5 В.

Фізична величина, що безпосередньо вимірюється в експерименті, є напруга на виході перетворювача, яка прямо пропорційна струму через сенсор, який в свою чергу, пропорційний електропровідності чутливого шару сенсору. Отже, реакцію датчика можна визначити як зміну величини провідності сенсорного еле-

мента (або його опору) при взаємодії з парами аналіту. Внаслідок значного розкиду електричних параметрів сенсорів значення зареєстрованих відгуків конвертувались у відносну зміну опору сенсору:

$$\delta R = \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{U_0 - U}{U},$$

де  $R$ ,  $U$  – опір сенсору та напруга на виході вторинного перетворювача після експозиції аналіту,  $R_0$ ,  $U_0$  – початкове значення опору та вихідної напруги за відсутності парів аналіту.

Експозиція повітряних сумішей парів окремих аналітів проводили за допомогою інжекційної системи напуску, реєстрацію відгуків сенсорних елементів проводили протягом 2 хв., після чого герметична тефлонова камера (див. рис. 2) багатократно продувалася кімнатним повітрям.

Бажану концентрацію аналіту в межах 10–1000 ppm формували шляхом послідовних розбавлень його насиченої пари (відібраної при 20°C) кімнатним повітрям. Для цього 5–15 мл насиченої пари аналіту розбавляли повітрям за допомогою медичного шприцу об'ємом 50–100 мл. Для кожного аналіту використовували окремий шприц. Розрахунок отриманої концентрації аналіту проводили за такою формулою:

$$C = \frac{P_{sv}}{P_a} \left[ \frac{V_{va}}{V} \right]^N 10^6 \text{ (ppm)},$$



Рис. 2. Фото багатоканального сенсорного вимірювача та герметичної тефлонової камери з хеморезистивними мікроелектродами в утримувачі.

де  $C$  – концентрація аналіту,  $P_{sv}$  – тиск його насичених парів при даній температурі (табл. значення),  $P_a$  – атмосферний тиск,  $V_{va}$  – об’єм зразка з парами аналіту,  $V$  – об’єм камери (шприца), в якому зразок розбавляли повітрям,  $N$  – кількість циклів послідовного розведення.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### Дослідження чутливості та селективності нанокompозитів електропровідних полімерів до впливу фосфор- та хлорорганічних летких сполук

Проведено тестування газової чутливості хеморезистивних сенсорних елементів на основі 9-ти видів синтезованих нанокompозитів електропровідних полімерів. При тестуванні відгуків на використовувані імітатори фосфор- та хлорорганічних отруйних речовин бралися концентрації їх парів 100, 200, 500 та 1000 ppm, але при виявленні високої чутливості окремих нанокompозитів до цих імітаторів додатково використовувалися концентрації 10 та 50 ppm.

На рис. 3 наведено приклади типових кривих одиночних відгуків хемосенсорних елементів на основі шарів нанокompозитів ВНТ/ПЗМТ-С1, ПВДФ/ПЗМТ-С1, а також чистого ПЗМТ-С1 на інжекцію парів досліджуваних аналітів ДММФ, ТМФ, Хлорекс з фіксованою концентрацією 1000 ppm. Зауважимо, що останній ЕПП включено в цей набір як контрольний, з метою порівняння його сенсорних характеристик з синтезованими нанокompозитними матеріалами.

На рис. 4 показані відгуки хемосенсорів з чутливими шарами деяких із зазначеного ряду нанокompозитів на повторювану послідовну інжекцію в робочу камеру аналітів із зростаючими значеннями концентрацій та відновлення сенсорів між цими інжекціями з продувом чистим повітрям.

Як видно з наведених кривих, величина відгуків різних типів нанокompозитів варіює в широких межах, від досить значних відгуків до невеликих. Крім того, частина чутливих шарів виявилася вельми нестабільною за відгукими. Тому із всіх розглядуваних хемосенсорних елементів ми виключили з подальшого роз-

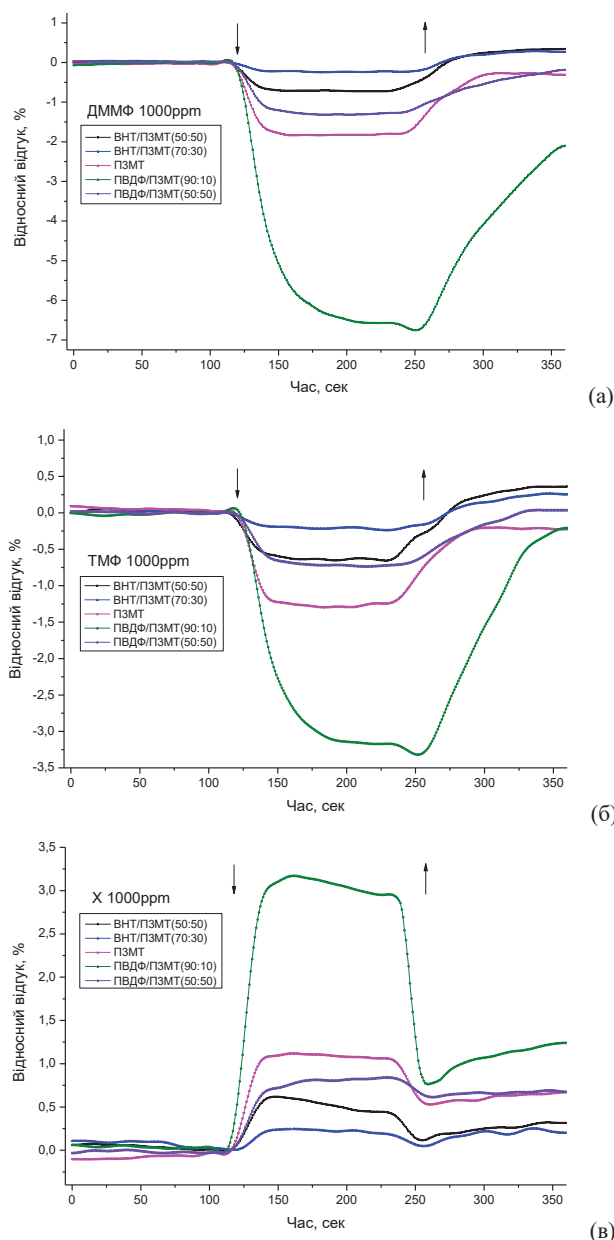
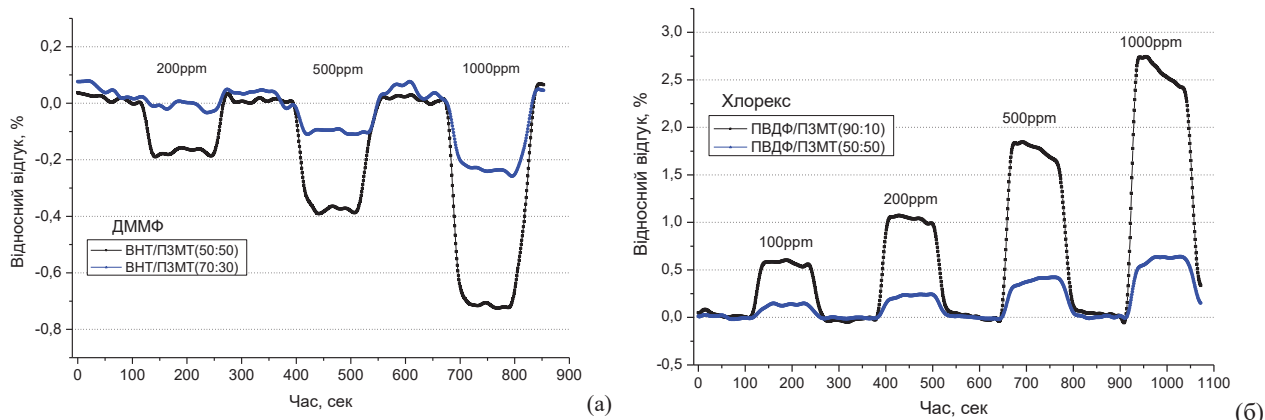


Рис. 3. Відносні відгуки хемосенсорів з вказаними типами чутливих шарів на інжекцію парів досліджуваних аналітів з фіксованою концентрацією 1000 ppm: ДММФ (а), ТМФ (б), Хлорекс (в).

гляду п'ять типів нанокompозитів, які або не виявили досить високої чутливості до жодного з використовуваних аналітів, або характеризувалися нестабільним рівнем електропровідності, або мали незворотний характер відгуків у актуальному діапазоні концентрацій. В результаті такого відбору, для побудови ефектив-



**Рис. 4, (а)** Серія відгуків хемосенсорів з чутливими шарами ВНТ/ПЗМТ-СІ(50:50) та ВНТ/ПЗМТ-СІ(70:30) на послідовну інжекцію парів ДММФ з концентраціями 200, 500 та 1000 ppm; **(б)** відгуки сенсорів з чутливими шарами ПВДФ/ПЗМТ-СІ(90:10) та ПВДФ/ПЗМТ-СІ(50:50) на послідовну інжекцію парів Хлорексу з концентраціями 100, 200, 500 та 1000 ppm; (криві відгуків згладжені за допомогою цифрового фільтру обробки нерегулярних даних з параметром 10-ти точок на вікно усереднення).

ного сенсорного масиву нами були залишені лише чотири наступні типи хеморезистивних шарів: ВНТ/ПЗМТ-СІ(50:50),  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК, ПЗМТ-СІ, ПВДФ/ПЗМТ-СІ(90:10), які були найбільш чутливими до цільових аналітів в діапазоні концентрацій 10–1000 ppm та характеризувались високою стабільністю та відтворюваністю відгуків (надалі назви наноконкомпозитів ми будемо вказувати без позначень в дужках вмісту компонент).

На рис. 5 представлені концентраційні залежності відгуків хемосенсорів на основі відібраних чотирьох типів наноконкомпозитів на інжекцію аналітів ДММФ, ДЕФ, ТМФ, Хлорексу та ДХБ в робочу камеру при збільшенні їх концентрації від 10 до 1000 ppm.

Отримані дані з концентраційних кривих відгуків можна наглядно відобразити на загальній діаграмі для одної фіксованої концентрації усіх цільових аналітів (рис. 6).

З наведених кінетичних та концентраційних залежностей відгуків добре видно, що використовувані хеморезистивні сенсори мають протилежні знаки відгуків, і, відповідно, є вельми селективними до фосфорорганічних та хлорорганічних сполук, як представників різних класів отруйних речовин. Пороги детектування аналізованих ОР склали від 10 ppm (для ДММФ і Хлорекса) до 100 ppm (для інших

імітаторів). Максимальна величина відгуків була на рівні 4–5% при концентраціях токсичних сполук близько сотень ppm, швидкодія відгуків складала до 1 хв.

#### *Використання методів статистичного аналізу відгуків та побудова хеморезистивного “електронного носу” для визначення імітаторів отруйних речовин*

Для подальшого аналізу хеморезистивні сенсори на основі відібраних чутливих шарів були скомпоновані в набори по 2, 3, 4 сенсори, сформувавши при цьому усі можливі варіанти побудови відповідно 2-х-, 3-х- та 4-х- елементного сенсорного масиву. Мета цього компонування – дослідження можливості ідентифікації за допомогою таких масивів аналізованих фосфор- та хлорорганічних летких сполук (імітаторів отруйних речовин) незалежно від їх концентрації, тобто за будь-яких їх концентрацій досягнення певної селективності за розрізненням всіх класів зазначених токсичних речовин.

Сукупність значень відгуків всіх сенсорів масиву для кожного окремого аналіту формує так званий „хімічний образ” даного аналіту. Оскільки кількість сенсорів в масиві більше ніж три, то прямий графічний аналіз експериментальних даних відгуків неможливий. В цьому випадку для розділення аналітів за їх

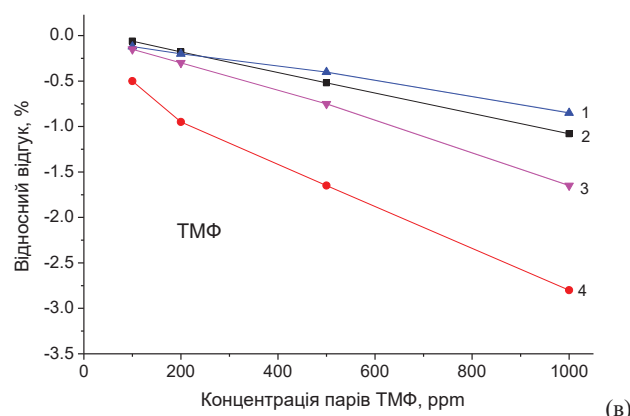
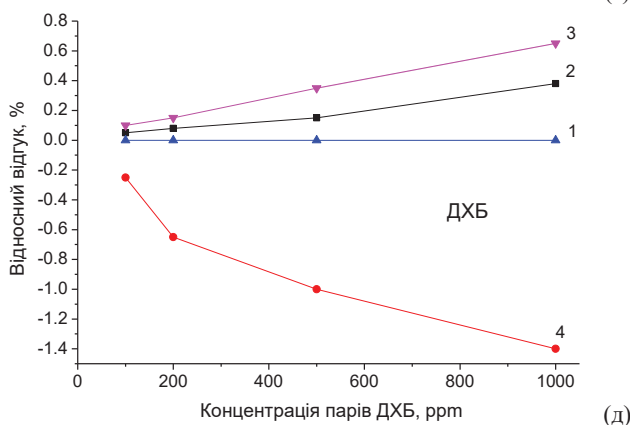
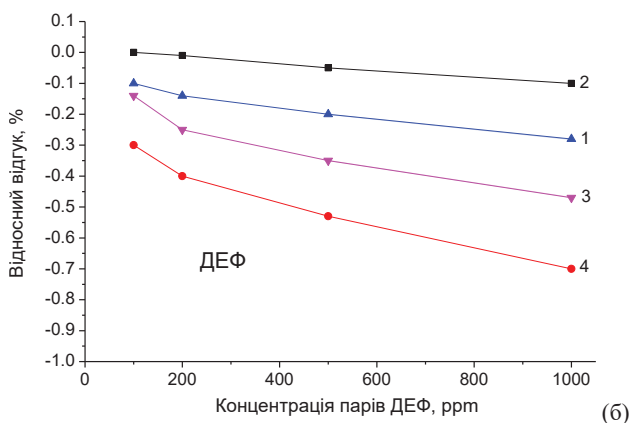
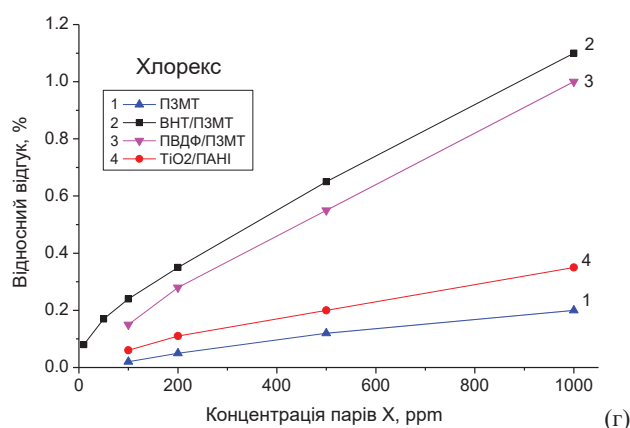
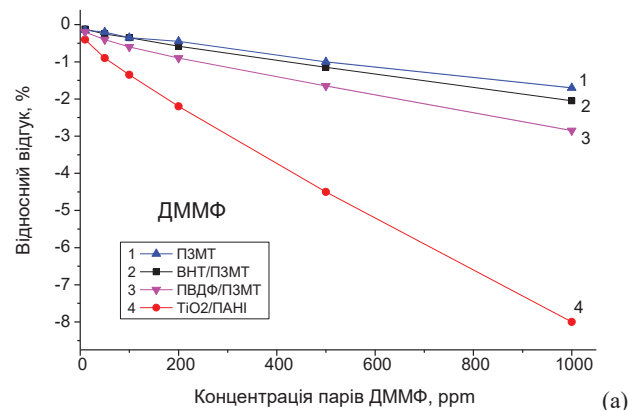


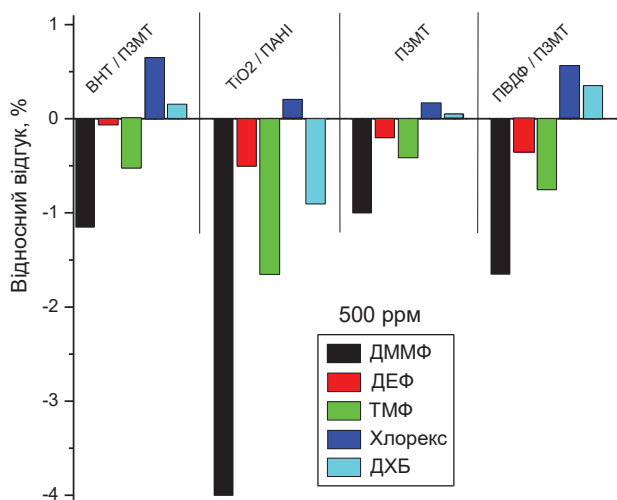
Рис. 5. Концентраційні залежності відгуків 4-ти типів хемосенсорів з чутливими шарами ПЗМТ-С1 (1), ВНТ/ПЗМТ-С1 (2), ПВДФ/ПЗМТ-С1 (3) та TiO<sub>2</sub>/ПАНИ-ДБСК (4) на досліджені імітатори ОР: ДММФ (а), ДЕФ (б), ТМФ (в), Хлорекс (г), ДХБ (д) в діапазоні концентрацій 10(100) – 1000 ppm.

хімічними образами нами було використано статистичний метод аналізу головних компонент (ГК) [38]. Цей метод дозволяє понизити розмірність вихідної  $n$ -вимірної бази даних відгуків сенсорного масиву до двох головних компонент ГК1 і ГК2, при цьому відгуки фактично проектуються на площину та відображаються в декартових координатах. Обидві головні компоненти характеризуються дисперсією, значення якої у відсотках визначає повноту відображення експериментальних даних даною головною компонентою. Величина сумарної дисперсії обох головних компонент ГК1 і ГК2

більше 90% свідчить про високу інформаційну ємність такого представлення. Точки, що відповідають хімічному образу одного типу аналіту, формують візуально розрізнені області на площині головних компонент. Відсутність перекривання хімічних образів свідчить про високу селективність сенсорного масиву.

Із аналізу подібних ГК-діаграм було встановлено, що вельми вдала ідентифікація використовуваних імітаторів спостерігається при використанні навіть двох сенсорних елементів в складі сенсорного масиву. Зокрема, дуже вдало зарекомендувало себе використання сенсорів на основі таких пар чутливих шарів: TiO<sub>2</sub>/ПАНИ-ДБСК і ПЗМТ-С1, та TiO<sub>2</sub>-ПАНИ/ДБСК

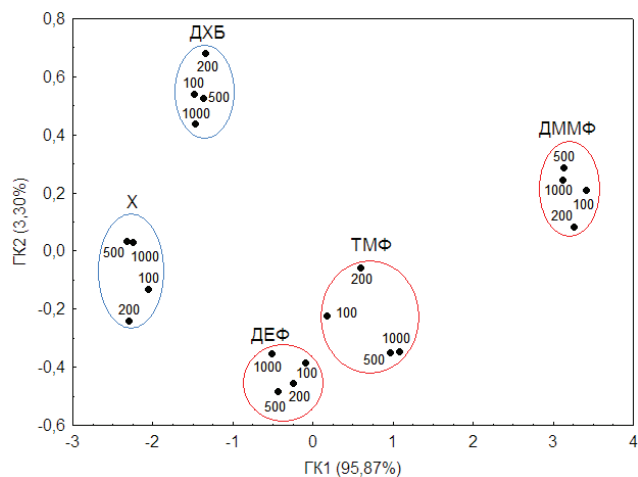




**Рис. 6.** Узагальнена діаграма відгуків 4-х типів хемосенсорів з чутливими шарами нанокompозитів VHT/ПЗМТ-СІ, TiO<sub>2</sub>/ПАНИ-ДБСК, ПЗМТ-СІ, ПВДФ/ПЗМТ-СІ на фіксовану концентрацію 500 ppm цільових аналітів ДММФ, ДЕФ, ТМФ, Хлорекс та ДХБ.

і ПВДФ/ПЗМТ-СІ. Також встановлено, що подальше збільшення кількості хемосенсорів в складі сенсорної системи до трьох і чотирьох елементів на основі різних типів синтезованих нанокompозитів суттєво не змінюють якість розрізнення хімічних образів аналізованих аналітів. На рис. 7 наведено проєкції відгуків на площину головних координат, що відповідають 4-х-елементному варіанту побудови сенсорного масиву із використанням відібраних чотирьох типів чутливих шарів. Як видно, на площині формуються добре відокремлені області, що відповідають зазначеним класам токсичних речовин при всіх виміряних концентраціях в межах 100–1000 ppm. При цьому найкраще від інших аналітів відокремлюється ДММФ. Також добре ідентифікуються хлороганічні імітатори ДХБ та Хлорекс. Дещо гірше, але також надійно, проводиться ідентифікація імітаторів ДЕФ та ТМФ, проєкції відгуків яких на площині головних компонент розташовані на певній відстані між собою.

Зауважимо, що побудова “електронного носу” можлива навіть при використанні одностипових чутливих шарів, які завдяки різному



**Рис. 7.** Проєкції відгуків на площину головних компонент 4-х-елементного сенсорного масиву на основі чутливих шарів VHT/ПЗМТ-СІ, TiO<sub>2</sub>/ПАНИ-ДБСК, ПВДФ/ПЗМТ-СІ та ПЗМТ-СІ щодо п’яти вказаних імітаторів отруйних речовин; точки всередині окреслених овалів відповідають вказаним значенням концентрацій.

співвідношенню складових компонент або технологічним умовам синтезу можуть помітно розрізнятися між собою чутливістю до різних аналітів.

#### *Дослідження чутливості та селективності нанокompозитів електропровідних полімерів до парів вибухонебезпечних нітроароматичних речовин*

Як імітатори вибухонебезпечних речовин було обрано два типи органічних сполук, наведених у табл. 1 (2-нітротолуол та нітробензол), а також для порівняння величин відгуків був додатково взятий органічний розчинник толуол.

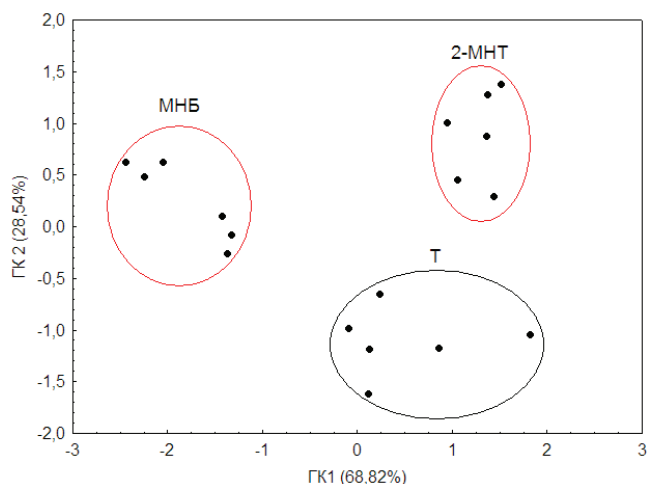
Методика проведення експериментів була аналогічна описаній вище при дослідженні імітаторів отруйних сполук (те ж устаткування, порядок проведення інжекції та експозиції аналіту, провітрювання газової камери, методика приготування потрібної концентрації аналіту). Хеморезистори з шарами нанокompозитів TiO<sub>2</sub>/ПАНИ-ДБСК та ПВДФ/ПЗМТ-СІ мали помітні відгуки при концентрації аналітів від 200 ppm. Для менших концентрацій ана-

літів (10–100 ppm) більш чутливим виявився наноккомпозит ВНТ/ПЗМТ-СІ. Величина відгуків для найменших використовуваних концентрацій складала 0.5–1,5%, швидкодія відгуків становила десятки сек. Таким чином, для ідентифікації вибухонебезпечних речовин в сенсорних наборах надалі використовувались лише три наступні типи чутливих шарів: ВНТ/ПЗМТ-СІ,  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК та ПВДФ/ПЗМТ-СІ.

Для подальшого аналізу відібрані сенсори були скомпоновані у три варіанти 2-елементного та один варіант 3-елементного сенсорного набору для дослідження можливості ідентифікації за їх допомогою вибухонебезпечних летких сполук. Як і раніше, відгуки сформованих сенсорних наборів були спроектовані на відповідні факторні площини з використанням методу аналізу головних компонент. Встановлено, що найбільш вдалу комбінацію “електронного носу” для ідентифікації вибухонебезпечних речовин складає сенсорний набір з використанням всіх трьох зазначених типів наноккомпозитів ВНТ/ПЗМТ-СІ,  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК та ПВДФ/ПЗМТ-СІ. На рис. 8 наведено відповідні проєкції відгуків на площину головних компонент такого 3-х-елементного сенсорного масиву. Видно, що на площині формуються добре відокремлені області, що відповідають зазначеним класам речовин при концентраціях насичених парів. Разом з тим показано, що досить вдалу ідентифікацію імітаторів ВНР дає також набір лише із двох чутливих шарів ВНТ/ПЗМТ-СІ та  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК.

Незважаючи на те, що використовувані хеморезистивні покриття виявилися нестійкими до парів цих аналітів, ідентифікація імітаторів вибухових речовин за допомогою двох вказаних варіантів “електронного носу” відбувається доволі впевнено.

Таким чином, результати ідентифікації ВНР в цілому можна вважати перспективними за умови подальшої модифікації використовуваних хеморезистивних шарів з метою підвищення їхньої фізико-хімічної стійкості до розглядуваного класу летких сполук.



**Рис. 8.** Проєкції відгуків на площину головних компонент 3-х-елементного сенсорного масиву на основі чутливих шарів наноккомпозитів ВНТ/ПЗМТ-СІ,  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК та ПВДФ/ПЗМТ-СІ щодо двох імітаторів ВНР (МНБ та 2-МНТ) та контрольного аналізу толуолу (Т); окреслені колами ділянки відповідають наявному експериментальному розкиду відгуків на насичені пари відповідних речовин.

### Висновки

Проведено дослідження сенсорних властивостей наноккомпозитів електропровідних полімерів щодо ряду фосфор- та хлорорганічних летких сполук, які є імітаторами отруйних газоподібних речовин, а також до нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних органічних речовин. Для детектування вказаних речовин використано хеморезистивні сенсорні масиви на базі растрових золотих мікроелектродів, сформованих на склокерамічних підкладках. Пороги детектування токсикантів складала від 10 ppm (для ДММФ і Хлорекса) до 100 ppm (для інших ОР та ВНР імітаторів). Максимальна величина відгуків була на рівні 4–5% при концентраціях токсичних сполук близько сотень ppm, швидкодія відгуків – до 1 хв. Показано, що використовувані хеморезистивні сенсори є вельми селективними щодо розрізнення фосфорорганічних та хлорорганічних сполук, як різних класів отруйних речовин, оскільки мають протилежні знаки відгуків до цих речовин.

Показано, що сенсорні масиви на основі відібраних 4-х типів хеморезистивних шарів нанокмполімерів ВНТ/ПЗМТ-С1,  $\text{TiO}_2$ -ПАНІ/ДБСК, ПВДФ/ПЗМТ-С1 та ПЗМТ-С1 здатні впевнено ідентифікувати отруйні фосфор-і хлорорганічні та вибухонебезпечні сполуки незалежно від їх концентрацій за принципом “електронного носу”. Крім того, встановлено, що в мінімальному варіанті для ідентифікації аналізованих речовин можливе застосування набору із лише 2-х типів хеморезистивних сенсорів із зазначеного ряду.

До переваг хеморезистивних сенсорів відноситься досить висока швидкодія відгуків, селективність щодо розрізнення та ідентифікації фосфорорганічних та хлорорганічних сполук як різних класів речовин, мініатюрність та малогабаритність, простота резистивних вимірювань. Останні два фактори сприяють можливості створення невеликого переносного газоаналізаторного пристрою-гаджету з автономним живленням. До недоліків цих сенсорів можна віднести їх не дуже високу селективність, що вимагає певного часу на проведення наступної математичної обробки сигналів від масиву сенсорів з використанням методів статистичного варіаційного аналізу, а також необхідність попередньої адаптації та “тренування” в парах досліджуваних речовин для стабілізації базової лінії.

Завдяки швидкому відгуку на зміну газового оточення розроблені хеморезистивні сенсорні електроди можуть бути з успіхом використані для створення портативного газового сигналізатора токсичних речовин у повітрі. Також доцільним є використання масиву сенсорів як засобу постійного моніторингу навколишнього середовища, з потребою певного часу для якісної ідентифікації отруйних та вибухонебезпечних молекул у повітрі за технологією “електронного носу”.

**Подяка.** Робота була виконана за фінансової підтримки цільової науково-технічної програми НАН України “Дослідження і розробки з проблем підвищення обороноздатності і безпеки держави”, № Держреєстрації 0117U003279.

### Список використаної літератури

- [1]. D. Noort, H. P. Benschop, R. M. Black. Biomonitoring of Exposure to Chemical Warfare Agents: a Review // *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2002, 184, pp. 116–126.
- [2]. H. De Cauwer, F. J. M. P. Somville, M. Joillet. Neurological Aspects of Chemical and Biological Terrorism: Guidelines for Neurologists // *Acta Neurol. Belg.*, 2017, 117, pp. 603–611.
- [3]. N. Zehra, A. Kalita, A. H. Malik, U. Barman, M. A. Afroz, P. K. Iyer. Conjugated Polymer-Based Electrical Sensor for Ultratrace Vapor-Phase Detection of Nerve Agent Mimics // *ACS Sens.*, 2020, 5, pp. 191–198.
- [4]. K. Kim, O. G. Tsay, D. A. Atwood, D. G. Churchill. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents // *Chem. Rev.*, 2011, 111, pp. 5345–5403.
- [5]. L. Zeng, H. Zeng, L. Jiang, S. Wang, J.-T. Hou, J. Yoon. A Single Fluorescent Chemosensor for Simultaneous Discriminative Detection of Gaseous Phosgene and a Nerve Agent Mimic // *Anal. Chem.*, 2019, 91, pp. 12070–12076.
- [6]. G. S. García-Briones, M. Olvera-Sosa, G. Palestino. Novel Supported Nanostructured Sensors for Chemical Warfare Agents (CWAs) Detection. In: Bittencourt C., Ewels C., Llobet E. (eds) *Nanoscale Materials for Warfare Agent Detection: Nanoscience for Security. NMWAD2017. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. 2019, 225–251, Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-024-1620-6\\_11](https://doi.org/10.1007/978-94-024-1620-6_11).
- [7]. R. Zhu, J. M. Azzarelli, T. M. Swager. Wireless Hazard Badges to Detect Nerve-Agent Simulants // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, pp. 9662–9666.
- [8]. O. S. Kwon, S. J. Park, J. S. Lee, E. Park, T. Kim, H. W. Park, S. A. You, H. Yoon, J. Jang. Multidimensional Conducting Polymer Nanotubes for Ultrasensitive Chemical Nerve Agent Sensing // *Nano Lett.*, 2012, 12, pp. 2797–2802.
- [9]. S. Y. Park, Y. Kim, T. Kim, T. H. Eom, S. Y. Kim, H. W. Jang. Chemosensitive Materials for Electronic Nose: Progress, Perspectives, and Challenges // *InfoMat.*, 2019, 1, pp. 289–316.

- [10]. A. Kaushik, R. Kumar, S. K. Arya, M. Nair, B. D. Malhotra, S. Bhansali. Organic–Inorganic Hybrid Nanocomposite-Based Gas Sensors for Environmental Monitoring // *Chem. Rev.*, 2015, 115, pp. 4571–4606.
- [11]. R. A. Potyrailo. Multivariable Sensors for Ubiquitous Monitoring of Gases in the Era of Internet of Things and Industrial Internet // *Chem. Rev.*, 2016, 116, pp. 11877–11923.
- [12]. L. Bigiani, D. Zappa, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Sada, G. Tabacchi, E. Fois, E. Comini, C. Maccato. Sensing Nitrogen Mustard Gas Simulant at the ppb Scale via Selective Dual-Site Activation at Au/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Interfaces // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, pp. 23692–23700.
- [13]. L. Bigiani, D. Zappa, C. Maccato, E. Comini, D. Barreca, A. Gasparotto. Quasi-1D MnO<sub>2</sub> Nanocomposites As Gas Sensors for Hazardous Chemicals // *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 512, article no 145667.
- [14]. G. Sberveglieri, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, M. Pardo, A. Ponzoni, A. Vomiero. Semiconducting Tin Oxide Nanowires and Thin Films for Chemical Warfare Agents Detection // *Thin Solid Films*, 2009, 517, pp. 6156–6160.
- [15]. J. S. Lee, O. S. Kwon, S. J. Park, E. Y. Park, S. A. You, H. Yoon, J. Jang. Fabrication of Ultrafine Metal-Oxide-Decorated Carbon Nanofibers for DMMP Sensor Application // *ACS Nano*, 2011, 5, pp. 7992–8001.
- [16]. C. P. Chang, C. L. Yuan. The Fabrication of a MWNTs–Polymer Composite Chemoresistive Sensor Array to Discriminate Between Chemical Toxic Agents // *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, pp. 5485–5493.
- [17]. S. Cho, O. S. Kwon, S. A. You, J. Jang. Shape-Controlled Polyaniline Chemiresistors for High-Performance DMMP Sensors: Effect of Morphologies and Charge-Transport Properties // *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, pp. 5679–5688.
- [18]. H. Yu, H. Han, J. Jang, S. Cho. Fabrication and Optimization of Conductive Paper Based on Screen-Printed Polyaniline/Graphene Patterns for Nerve Agent Detection // *ACS Omega*, 2019, 4, pp. 5586–5594.
- [19]. G. E. Collins, L. J. Buckley. Conductive Polymer-Coated Fabrics for Chemical Sensing // *Synth. Met.*, 1996, 78, pp. 93–101.
- [20]. J. S. Lee, D. H. Shin, J. Jun, J. Jang. Multidimensional Polypyrrole/Iron Oxyhydroxide Hybrid Nanoparticles for Chemical Nerve Gas Agent Sensing Application // *ACS Nano*, 2013, 7, pp. 10139–10147.
- [21]. J. Jun, J. S. Lee, D. H. Shin, J. Oh, W. Kim, W. Na, J. Jang. Fabrication of a One-Dimensional Tube-in-Tube Polypyrrole/Tin Oxide Structure for Highly Sensitive DMMP Sensor Applications // *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, pp. 17335–17340.
- [22]. J. F. Fennell, H. Hamaguchi, B. Yoon, T. M. Swager. Chemiresistor Devices for Chemical Warfare Agent Detection Based on Polymer Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes // *Sensors*, 2017, 17, article no 982.
- [23]. F. Wang, H. Gu, T. M. Swager. Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistive Sensors for Chemical Warfare Agents // *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, pp. 5392–5393.
- [24]. N. Ogurtsov, V. Bliznyuk, A. Mamykin, O. Kukla, Yu. Piryatinski, A. Pud. Poly(vinylidene fluoride)/poly(3-methylthiophene) core-shell nanocomposites with improved structural and electronic properties of the conducting polymer component // *Physical Chemistry Chemical Physics journal*, 2018, Vol. 20, pp. 6450–6461.
- [25]. O. L. Kukla, A. V. Mamykin, A. A. Pud, N. A. Ogurtsov, Yu. V. Noskov, S. D. Mikhaylov. Nanostructured electroconductive composite materials for detecting phosphorus and chlororganic substances // *Collection of scientific papers, X International scientific conference “Functional basis of nanoelectronics”*, September 16–21, Kharkiv – Odesa, 2019, pp. 70–73.
- [26]. S. Mikhaylov, N. Ogurtsov, Y. Noskov, N. Redon, P. Coddeville, J. -L. Wojkiewicz, A. Pud, Ammonia/amines electronic gas sensors based on hybrid polyaniline-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid // *RSC Adv.*, 2015, 5, pp. 20218–20226.
- [27]. N. A. Ogurtsov, Y. V. Noskov, V. N. Bliznyuk, V. G. Ilyin, J. -L. Wojkiewicz, E. A. Fedorenko, A. A. Pud, Evolution and

Interdependence of Structure and Properties of Nanocomposites of Multiwall Carbon Nanotubes with Polyaniline // *J. Phys. Chem. C.*, 2016, 120, pp. 230–242.

[28]. N. A. Ogurcov, Yu. V. Noskov, O. S. Kruglyak, S. I. Bohvan, V. V. Klepko, M. V. Petrichuk, A. A. Pud, Vliyanie anionadopanta na strukturu i svojstva nanokompozitov polipirrola i ugirodnyh nanotrubok // *Teor. eksp. himiya*, 2018, 54, s. 104–110. (*in Russian*).

[29]. M. O. Ohurtsov, O. A. Pud, A. V. Mamykin, O. L. Kukla. Elektroprovodnyi polimernyi kompozyt na osnovi poli-3-metyltiofenu dlia sensorynykh vymiryuvan // Patent Ukrainy na korysnu model UA No.131913, zaiavka No.u201807162 vid 26.06.2018, opubl. 11.02.2019, Biul. No.3. (*in Ukrainian*).

[30]. O. L. Kukla, O. S. Pavliuchenko, Yu. M. Shyrshov, N. V. Konoshchuk, O. Yu. Posudievskyi, V. D. Pokhodenko. Vykorystannia tonkykh plivok polianilinu, polipirolyu ta politiofenu yak chutlyvykh shariv v khemosensornykh masyvakh // *Doslidzhennia u haluzi sensorynykh system ta tekhnolohii: Zbirnyk naukovykh prats za kompleksnoiu prohramoiu fundamentalnykh doslidzhen NAN Ukrainy*, za red. H. V. Yelskoi, V. D. Pokhodenka, Kyiv, 2006, s. 134–144. (*in Ukrainian*).

[31]. Z. I. Kazantseva, I. A. Koshets, A. V. Drapailo, V. I. Kalchenko, O. I. Kazantsev. Censorni vlastyvoli plivok tiakaliksareniv shcho-

do toksychnykh ta vybukhonebezpechnykh letkykh spoluk // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2021, Vol. 18, No. 3, pp. 51–63. (*in Ukrainian*).

[32]. T. Boublik, V. Fried, and E. Hala. *The Vapour Pressures of Pure Substances*. Second Revised Edition. Amsterdam: Elsevier, 1984.

[33]. J. H. Purnell, *J. Chem. Soc.*, 1958, 621 p.

[34]. T. E. Daubert, R. P. Danner. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation*. Washington, D. C.: Taylor and Francis, 1991.

[35]. PubHem (Open chemistry database)

[36]. J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Techniques of Chemistry 4th ed., Vol. II. Organic Solvents*. New York, NY: John Wiley and Sons, 1985.

[37]. A. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, Yu. M. Shirshov, N. V. Konoshchuk, O. Yu. Posudievsky. Application of sensor arrays based on thin films of conducting polymers for chemical recognition of volatile organic solvents // *Sensors and Actuators*, 2009, B135, pp. 541–551.

[38]. P. C. Jurs, G. A. Bakken and H. E. McClelland. Computational Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes // *Chemical Review*, 2000, 100, pp. 2649–2678.

Стаття надійшла до редакції 07.04.2022 р.

UDC621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258453

## SENSORY PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES OF ELECTROCONDUCTING POLYMERS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLATILE COMPOUNDS

*A. V. Mamykin<sup>1</sup>, O. L. Kukla<sup>1</sup>, A. S. Pavluchenko<sup>1</sup>, L. M. Matvienko<sup>1</sup>, I. V. Mogylnyi<sup>1</sup>  
A. A. Pud<sup>2</sup>, N. A. Ogurtsov<sup>2</sup>, Yu. V. Noskov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine  
45 Prospekt Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, alex.le.kukla@gmail.com

<sup>2</sup>V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine  
50 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine, alexander.pud@gmail.com

### Summary

This work is devoted to the study of sensory properties of nanocomposites of electrically conductive polymers (ECP) towards several of phosphorus and organochlorine volatile compounds

that are simulators of toxic gaseous substances, as well as nitroaromatic simulators of explosive substances. Gas sensitivity measurements were performed using the array of chemoresistive sensor based on the raster gold microelectrodes on glass-ceramic substrates, covered with thin layers of ECP nanocomposites. The concentration of volatile compounds ranged from 10 to 1000 ppm. The maximum value of relative responses was at the level of 4–5%, the detection threshold depending on the type of analyzed toxic substances was from 10 to 100 ppm, the response rate was about 1 min.

It is shown that sensor arrays based on selected 4 types of chemoresistive layers of nanocomposites can reliably identify toxic phosphorus and organochlorine substances as well as explosive substances in a wide range of concentrations using methods of statistical analysis of data from the sensor array on the principle of «electronic nose». In addition, it was found that, in the minimal version, for the identification of the analyzed substances it is possible to use the set of only the 2 best types of chemoresistive sensors. These sensors have such advantages as a fairly high response rate, selectivity in distinguishing classes of organophosphorus and organochlorine substances, small size, simplicity of the resistive measurements. The last two factors facilitate creating a small portable gas analyzer gadget with autonomous power supply.

**Keywords:** chemoresistive sensors, electrically conductive polymers, nanocomposites, organophosphorus and organochlorine toxic compounds, nitroaromatic explosives

УДК 621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258453

## СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ЩОДО ОТРУЙНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

*А. В. Мамикін<sup>1</sup>, О. Л. Кукла<sup>1</sup>, А. С. Павлюченко<sup>1</sup>, Л. М. Матвієнко<sup>1</sup>, І. В. Могильний<sup>1</sup>  
О. А. Пуд<sup>2</sup>, М. О. Огурцов<sup>2</sup>, Ю. В. Носков<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України  
пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, alex.le.kukla@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут біоорганічної і нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України  
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, alexander.pud@gmail.com

### Реферат

Робота присвячена дослідженню сенсорних властивостей наноконкомпозитів електропровідних полімерів (ЕПП) щодо ряду фосфор- та хлорорганічних летких сполук, що є імітаторами отруйних газоподібних речовин, а також до нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних речовин. Вимірювання газової чутливості проводились за допомогою масиву хеморезистивних сенсорів на основі растрових золотих мікроелектродів на склокерамічних підкладках, що вкриті тонкими шарами наноконкомпозитів ЕПП. Концентрація летких сполук варіювалася в межах від 10 до 1000 ppm. Максимальна величина відносних відгуків була на рівні 4–5%, поріг детектування в залежності від типу аналізованих токсичних речовин складав від 10 до 100 ppm, швидкодія відгуків була близько 1 хв.

Показано, що сенсорні масиви на основі відібраних 4-х типів хеморезистивних шарів наноконкомпозитів здатні впевнено ідентифікувати отруйні фосфор- і хлорорганічні та вибухоне-

безпечні сполуки в широкому діапазоні концентрацій з використанням методів статистичного аналізу даних від сенсорного масиву за принципом “електронного носу”. Встановлено, що в мінімальному варіанті для ідентифікації аналізованих речовин можливе застосування набору із лише 2-х найкращих типів хеморезистивних сенсорів. Перевагами зазначених сенсорів є досить висока швидкодія відгуків, селективність щодо розрізнення фосфорорганічних та хлорорганічних сполук як різних класів речовин, мініатюрність та малогабаритність, простота резистивних вимірювань. Останні два фактори сприяють можливості створення невеликого переносного газоаналізаторного пристрою-гаджету з автономним живленням.

**Ключові слова:** хеморезистивні сенсори, електропровідні полімери, нанокompозити, фосфор- та хлорорганічні токсичні сполуки, нітроароматичні вибухонебезпечні речовини