

УДК 541.64

В. И. Криничный, О. Н. Еременко, Г. Г. Рухман,
Я. А. Летучий, В. М. Гескин

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ. ПОЛИАНИЛИН

Методом ЭПР двухмиллиметрового диапазона измерены проводимости соли и основания полианилина; в основании полианилина обнаружены две формы с разными параметрами. Показана возможность определения свойств и состава различных сред с помощью разработанных сенсоров на недопированном полианилине в виде пленок.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке активных материалов для построения на их основе различных сенсоров. Сейчас такие сенсоры строятся на основе кремний-, углерод-, металлоксодержащих и других материалов [1, 2]. Однако производство этих материалов и изготовление на их основе сенсоров, как правило, довольно дороги и связаны с определенными трудностями.

В последние годы активно изучается новый класс электродных материалов — органические электропроводящие полимеры: полиацетилен, политиофиен, полипиррол, полианилин и т. д. [3]. Нейтральные электропроводящие полимеры имеют низкую электропроводность, которая, однако, повышается на несколько порядков при допировании их различными агентами [4], а также при действии на них различных полей и излучений [5, 6]. Это свойство, а также сравнительная простота и дешевизна синтеза электропроводящих полимеров позволяют надеяться на возможность построения на их основе различных сенсоров.

Одним из наиболее перспективных с точки зрения практического применения в качестве активного сенсорного покрытия является полианилин. Этот полимер инертен по отношению к кислороду и к большинству органических растворителей, а методика его приготовления сравнительно проста. Описано применение полианилина в качестве активного материала сенсоров для определения pH среды [7], а также некоторых газов [8]. Для использования данного полимера в производстве сенсоров необходимо детальное исследование физико-химических свойств полианилина и его модификаций.

Настоящая работа посвящена изучению пленок полианилина спектроскопическими методами и обоснованию принципиальной возможности расширения области его применения в качестве активного материала модельных сенсорных систем.

Использовали реагенты квалификации ч., дистиллированную воду, этанол, абсолютированный перегонкой с бензолом. Анилин перегоняли и хранили в инертной атмосфере. ДМАА встраивали с P_2O_5 и перегоняли при пониженном давлении.

Исследовали полианилин в виде пленок двух типов: I — пленки, полученной окислением анилина в солянокислом растворе персульфатом аммония непосредственно на подложке, и II — пленки, полученной из основания полианилина. Синтез основания полианилина: к раствору анилина в 1 н. соляной кислоте при охлаждении и перемешивании постепенно добавляли концентрированный водный раствор персульфата аммония (мольное соотношение анилин:персульфат ~1), осадок отделяли, промывали водой и этанолом, обрабатывали концентрированным водным раствором аммиака, еще раз промывали водой до удаления аммиака и сушили в вакууме 0,1 мм рт. ст.

ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре «Spectord IR-75» (ГДР). Снимки пленок получали на сканирующем растром микроско-

иц «Tesla BS-300» (ЧССР). Спектры ЭПР снимали на приборе ЭПР-8 (производство ИХФ АН СССР) в 3 см, а также в 2 мм [9] диапазонах ЭПР. Калибровку масштаба развертки внешнего магнитного поля и g -факторов осуществляли по боковым эталонам Mn^{2+} в MgO с магнитными параметрами $a=15,5$ Гс, $g=2,00608$ [10]. Точность поддержания заданной температуры $\pm 0,5^\circ$. Полимер в виде порошка помещали в кварцевый капилляр с внешним диаметром 0,5 мм.

Допирение исходного полианилина проводили раствором серной кислоты в воде. Величину удельной электропроводности пленок измеряли на постоянном токе с использованием четырехконтактного метода, а также на СВЧ, как в работе [11].

Пленки полианилина наносили на кремниевые транзисторные структуры серии КТ827 и на стеклотекстолит с контактными медными площадками. Использование «активных» полупроводниковых подложек позволило в некоторых случаях усилить чувствительность полианилиновых сенсоров, а также сравнять чувствительность органических и неорганических сенсоров к изменению различных параметров среды. Все эксперименты проводили с сенсорами, включенными по дифференциальной схеме, с применением многокаскадных дифференциальных усилителей на интегральных микросхемах. В случае «пассивных» и «активных» подложек использовали выводы «К», «Э» и «Б», «Э» транзисторов соответственно. В последнем случае транзисторы включали в отдельный дифференциальный каскад, подключенный к дифференциальному входу измерительной схемы, что могло увеличить чувствительность таких сенсоров. Использование дифференциального включения сенсоров на основе полианилина обеспечило повышенную чувствительность и температурную стабильность. Опорный и рабочий сенсоры помещали в одинаковые сосуды с соответствующей средой, перемешивающейся при помощи магнитной мешалки.

ИК-спектры полимера I и сернокислой соли полианилина идентичны, следовательно, указанное соединение представляет собой пленку соли полианилина. ИК-спектры полимера II и основания полианилина в основном совпадают.

В трехсантиметровом диапазоне ЭПР спектры обоих полимеров при 300–77 К представляют собой симметричные синглеты с g -фактором 2,0031. При 300 К ширина линии ЭПР соединений I и II равна 2,3 и 4,5 Гс соответственно. Понижение температуры образца I до 77 К приводило к уширению его линии ЭПР до 4,2 Гс. Уширение линии ЭПР данного соединения до 8,1 Гс происходит также при обработке исходного полимера 0,1 м. раствором серной кислоты в воде. Аналогичное уширение линии ЭПР при уменьшении температуры или допировании наблюдали ранее для политиофена и связывали с повышением проводимости полимера [12]. Действительно, величина удельной проводимости полимера I при допировании раствором серной кислоты в воде 0,1 м. увеличивается от $1,4 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ См/см (при 300 К). Однако даже последнее значение значительно меньше известных величин удельной электропроводности солей полианилина [13]. Причиной этого может быть плохой контакт между проводящими фрагментами пленки полимера I.

Из сравнения фотографий пленок обоих соединений на кварцевых подложках, сделанных на сканирующем микроскопе, видно, что пленка полимера I имеет более неоднородную структуру по сравнению с пленкой соединения II, чем, по-видимому, и объясняется относительно низкая величина ее электропроводности.

Понижение температуры полимера II до 77 К практически не влияет на ширину линии его спектра ЭПР. Однако при обработке исходного полимера 0,1 м. раствором серной кислоты в воде наблюдали сужение линии его спектра ЭПР до 2,5 Гс. Величина удельной электропроводности в последнем случае увеличивается от $4,4 \cdot 10^{-6}$ до $6,3 \cdot 10^{-2}$ См/см. Сужение линии ЭПР в случае допирования пленки полимера II кислотой можно объяснить возникновением в системе еще одной, более проводящей формы полианилина (соли) и наличием между этими формами резонансного обменного равновесия.

Для подтверждения этого предположения были зарегистрированы спектры ЭПР обоих образцов в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР при 130–370 К (рис. 1).

Известно, что увеличение проводимости образца вызывает уменьшение скин-слоя в нем. При соизмеримости скин-слоя и размеров образца в спектре ЭПР проявляется асимметрия линии, которая увеличивается с дальнейшим ростом электропроводности без заметного изменения интенсивности сигнала [11]. Похожее изменение формы линии зарегистрировано

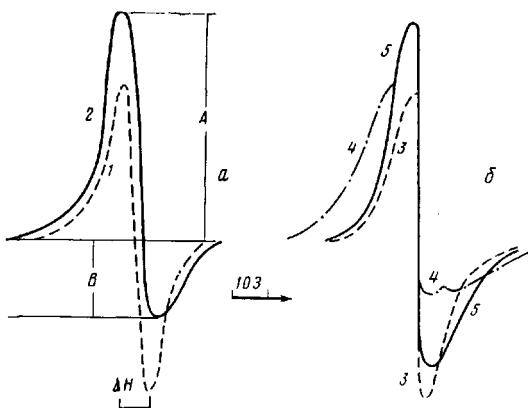


Рис. 1. Спектры ЭПР двухмиллиметрового диапазона пленок полимера I при 350 (1) и 220 К (2), а также полимера II при 300 (3), 270 (4) и 130 К (5). Показана измеряемая величина фактора формы линии A/B

для обеих модификаций полианилина в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР.

Уменьшение температуры приводит к изменению фактора формы линии A/B от 1 до 2 для полимера I и от 1 до 4,5 для полимера II при неизменной интенсивности сигнала ЭПР. Такое изменение для образца I начинается при 345 К, а для соединения II при 265 К. Это позволяет по формуле, приведенной в работе [11], оценить величину удельной электропроводности обоих образцов при указанных температурах, которая составила $2,7 \cdot 10^{-3}$ См/см для размеров частиц образцов 20–40 мкм. Тот факт, что искажение формы линии обоих образцов, а, следовательно, и их проводимость увеличивается с уменьшением температуры, и критическая температура (при которой начинается искажение формы линии ЭПР) полимера I выше критической температуры образца II, позволяет подтвердить предположение о большей проводимости фрагментов пленки I (при плохом контакте между ними) и указывает на лучшую упорядоченность пленки II.

Заслуживает внимания тот факт, что спектр ЭПР пленки II при низких температурах (<150 К) представляет собой суперпозицию двух линий с $g=2,00310$ и шириной 5 и 12 Гс соответственно (рис. 1). Это может служить подтверждением существования в соединении двух модификаций полианилина с разными структурными и электрическими параметрами. При охлаждении образца ширина линии одной из форм увеличивается до 12 Гс, а другой – уменьшается до 5 Гс. Различия конечных величин ширины линии этих форм полианилина в диапазонах 3 см и 2 мм могут быть объяснены большим неоднородным уширением линий ЭПР в двухмиллиметровом диапазоне (т. е. большим разрешением по полю суперпозиции лоренцевых линий с гауссовым распределением по сдвигам резонансных частот) или проявлением эффекта адиабатически быстрого прохождения [15].

Таким образом, из раствора основания получаются более однородные пленки, увеличение проводимости которых сопровождается образованием в них двух форм полианилина (предположительно протонированной и непротонированной) с резонансным обменом парамагнитных центров.

Процесс дипирирования полимера II обратим: величина удельной электропроводности дипирированного 0,1 м. раствором серной кислоты в воде образца II при помешении его в воду уменьшается в 10 раз за 4 мин. При последующем помешении отмытого полимера в дипирирующий раствор максимальная величина электропроводности достигается практически сразу же. Этот факт может быть объяснен, по-видимому, тем, что дипирирование (кислотно-основное взаимодействие) представляет собой практически безбарьерный экзотермический процесс, проходящий с высокой скоростью, в то время как обратная реакция депротонирования более медленная, так

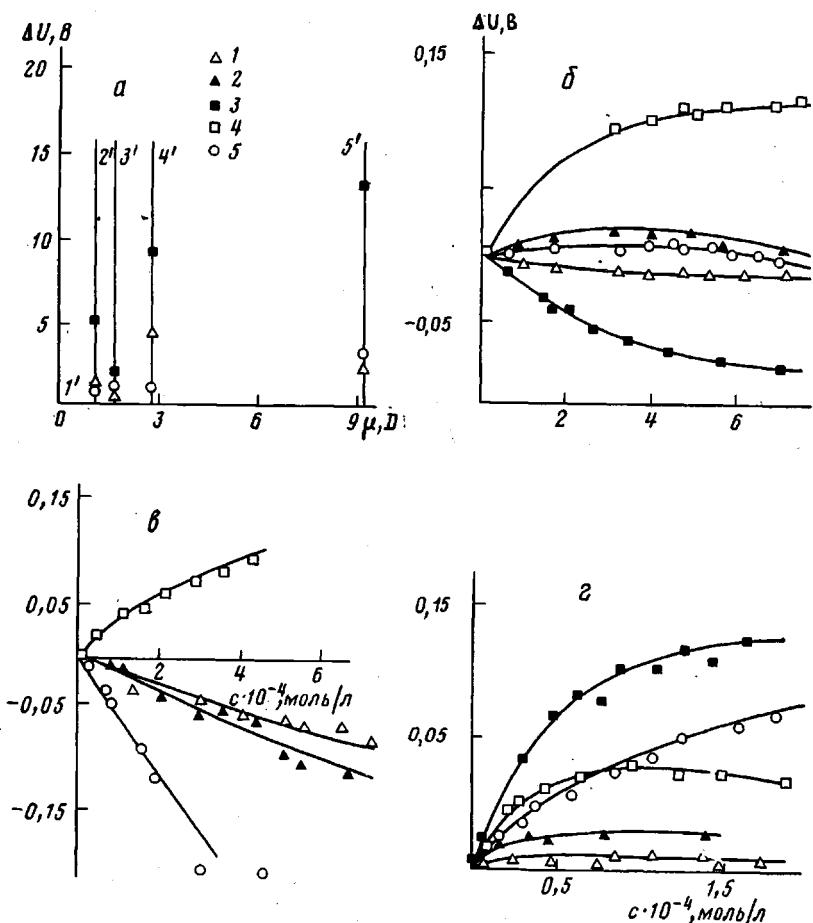


Рис. 2. Зависимости падения напряжения ΔU при 300 К на различных сенсорах от полярности добавки (а), а также от концентрации этанола в гексане (б), лимонной кислоты в этаноле (в), 2,2,6,6-тетраметил-4-акетиламиноперидил-1-оксила в этаноле (г). Сенсоры: 1 – кремниевый «пассивный» сенсор, 2 – сенсор с полимером II на «пассивной» кремниевой подложке, 3 – сенсор с полимером II на «активной» сенсорной подложке, 4 – «активный» сенсор кремниевый, 5 – сенсор с полимером II на текстолитовой подложке. Добавка: 1' – гексан, 2' – хлороформ, 3' – этанол, 4' – ацетон, 5' – иодид калия в воде

как протекает с энергией активации, приблизительно равной тепловому эффекту.

Из данных спектроскопических исследований процесса протонирования полимера II следует, что взаимодействие его молекул с протонами приводит к изменению электронной структуры всей макромолекулы. Можно было предположить, что аналогичные изменения электронной структуры макромолекул образца II возможны и при воздействии других факторов среды.

Была изучена зависимость изменения электропроводности недопиррованных полианилиновых сенсоров от полярности среды при их дифференциальном включении. Опорный сенсор помешали в абсолютированный этанол, измерительный сенсор – в 10%-ный раствор соответствующего вещества в этаноле (кроме KI, растворенного в воде, однако поскольку дипольные моменты воды и этанола близки по величине, ошибкой такой подстановки можно пренебречь). На рис. 2, а представлены изменения падения напряжения на полианилиновых сенсорах в зависимости от полярности среды. Там же приведена аналогичная зависимость для кремниевого сенсора. В последнем случае полярные молекулы среды понижают потенциальный барьер базы транзистора, тем самым увеличивая проводимость участка коллектор – эмиттер. Крутизна характеристики для кремниевого сенсора и полианилинового сенсора на стеклотекстолите составляет 0,5 В/Д

и демонстрирует конкурентоспособность этих сенсоров. Резкого увеличения чувствительности удалось добиться при нанесении полимера II на активную транзисторную структуру. Крутизна характеристики для такого сенсора составила 2,5 В/Д.

Также была исследована возможность использования кремниевых и полианилиновых сенсоров для регистрации относительного изменения полярности среды. На рис. 2, б представлены зависимости изменения выходного напряжения этих сенсоров в дифференциальном включении от концентрации этанола в гексане. Видно, что наименьшей чувствительностью к наличию полярных молекул в неполярной среде обладают сенсоры полимера II на стеклотекстолите и кремниевые сенсоры на пассивной полупроводниковой структуре. Для них крутизна характеристики составляет 30–70 В·л/моль. Сенсоры на основе активной транзисторной структуры, как без полимера, так и с соединением II, демонстрируют большую чувствительность к относительному изменению полярности среды; крутизна характеристики для них составляет 730 и 300 В·л/моль соответственно. При добавлении в гексан более полярного ацетона последний сенсор имел крутизну характеристики 820 В·л/моль.

Свойство нейтрального полианилина увеличивать свою электропроводность может быть использовано для построения на его основе сенсоров, чувствительных к изменению концентрации различных веществ. На рис. 2, в приведены зависимости падения напряжения на неорганических и полианилиновых сенсорах, включенных по дифференциальной схеме, от концентрации лимонной кислоты в этаноле. Видно, что в зависимости от концентрации кислоты падение напряжения на «пассивном» транзисторном сенсоре изменяется с крутизной 140 В·л/моль. Этот же сенсор, покрытый полимером II, имеет крутизну характеристики 230 В·л/моль. Аналогичная зависимость для полианилинового сенсора на активной транзисторной структуре обладает крутизной 820 В·л/моль. Интересен тот факт, что наиболее чувствительным к присутствию лимонной кислоты в этаноле оказался полианилиновый сенсор на стеклотекстолите. Для него получена крутизна характеристики 860 В·л/моль.

Аналогично была исследована возможность использования полианилиновых сенсоров для регистрации свободных радикалов в жидкой фазе. На рис. 2, г представлены зависимости падения напряжения на неорганических и полианилиновых сенсорах, включенных по дифференциальной схеме, от концентрации стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-ацетиламинопиперидил-1-оксила в этаноле. Видно, что наименьшей чувствительностью к присутствию радикала в этаноле обладает сенсор на основе пассивной транзисторной структуры, который имеет крутизну характеристики 100 В·л/моль. Покрытие кристалла этого сенсора пленкой II увеличивает крутизну до 620 В·л/моль. Крутизна характеристики сенсора на основе активной транзисторной структуры составила на начальном участке 2800 В·л/моль, однако такой сенсор обладает малым динамическим диапазоном. Большой динамический диапазон и чувствительность получены для сенсора на основе активной транзисторной структуры, покрытой пленкой полимера II. Он имеет крутизну характеристики 3810 В·л/моль. Сенсор на основе соединения II на стеклотекстолите имеет меньшую крутизну 1200 В·л/моль, однако обладает большей линейностью и динамическим диапазоном. Описанные сенсоры на основе полимера II обладают большей чувствительностью к свободным радикалам, чем к присутствию в среде органических кислот и других полярных веществ.

Таким образом, представляется реальная возможность использования полимера II в качестве активного элемента сенсоров с изоляционной и транзисторной подложками для регистрации состава и свойств среды. Используя более совершенную технику регистрации, например модулирование сигнала сенсоров с последующим синхронным детектированием, регистрация активной и реактивной составляющих сигнала сенсоров и т. д., можно будет, по-видимому, повысить чувствительность и селективность сенсоров на основе полианилина.

Так как использование полиапилина позволило получить сенсоры с высокой чувствительностью и широким динамическим диапазоном, возможно использование в качестве активного сенсорного покрытия и других недопированных и слабо допированных органических полупроводников.

Представляет интерес также модификация разработанных сенсоров для повышения их селективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heywang W. Sensorik. Berlin, 1984. 260 s.
2. Meir H. // Top. Curr. Chem. 1976. V. 61. P. 85.
3. Electronic Properties of Polymers and Related Compounds/Ed. by Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin, 1985. 354 p.
4. MacDiarmid A. G., Mammone R. J., Kaner R. B., Porter S. J. // Philos. Trans. Roy. Soc. London A. 1985. V. 314. № 1528. P. 3.
5. Yoshino K., Kaneto K. // Molec. Cryst. 1985. V. 12. № 14. P. 247.
6. Yoshino K., Hayashi S., Kohno Y., Moryta T. // J. Appl. Phys. Japan. 1984. V. 23. № 3. P. L 189.
7. Rubinstein I. // Anal. Chem. 1984. V. 56. № 7. P. 1135.
8. Miasik J. J., Hooper A., Tofield B. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. № 4. P. 1117.
9. Галкин А. А., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Кабуни Н. И., Крылов В. Н., Курочкин В. И., Лебедев Я. С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 4. С. 284.
10. Hoffman B., Eames T. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 18. P. 5168.
11. Goldberg I. B., Crowe H. R., Newman P. R., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1132.
12. Криничный В. И., Гринберг О. Я., Назарова И. Б., Козуб Г. И., Ткаченко Л. И., Хидекель М. Л., Лебедев Я. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 2. С. 467.
13. MacDiarmid A. G., Chiang I. C., Richter A. F., Epstein A. J. // Synth. Met. 1987. V. 18. № 1-3. Pt. 2. P. 285.
14. Tokumoto M., Kinoshita N., Kuroda S., Ishigoro T., Shirakawa H. // J. Phys. 1983. V. 44. № C3. P. 299.
15. Бугай А. А. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 11. С. 3027.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
2.02.88

V. I. Krinichnyi, O. N. Yeremenko, G. G. Rukhman, Ya. A. Letuchii,
V. M. Geskin

SENSORS ON THE BASIS OF ORGANIC CONDUCTIVE POLYMERS. POLYANILINE

Summary

Conductivity of polyaniline salt and base has been measured by ESR of the two-millimetric range method. For the polyaniline base two forms having various parameters were found. The possibility to determine properties and compositions of various media using the proposed sensors on the basis of undoped polyaniline in the form of films was shown.