

УДК 539.23: 547.76

Е.В. Воробьев, Е.Н. Шишляникова**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ПОЛИПИРРОЛОВ – ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА**

В настоящем исследовании проведены теоретические исследования существующих методов формирования тонкопленочных материалов, теорий проводимости полупроводников. Осуществлен анализ факторов в момент формирования, влияющих на свойства получаемого образца, такие как условия получения, концентрация мономера при синтезе, наличие аниона – допанта, присутствие воды или длина конъюгации. В практической части рассмотрены различные варианты формирования сенсорных элементов на основе полипиррола. Исследованы такие характеристики материала, как толщина пленки, температурная зависимость сопротивления, найден коэффициент газовой чувствительности. Также проведены исследования газочувствительных свойств по отношению к аммиаку, ацетону. Приведены графики зависимости сопротивления образцов от температуры, что подтверждает их полупроводниковую природу, а также графики отклика образцов на пары ацетона. В ходе работы была разработана схема получения газочувствительного материала, включающая выбор подложки, оптимизация концентраций компонентов при реакции полимеризации, технология формирования контактов, температурный режим полимеризации. Ключевым моментом стала разработка методики создания самого газочувствительного сенсора: вида контактов, способа нанесения полимера.

Полипирролы; газочувствительные материалы; сенсоры газа.

E.V. Vorobiev, E.N. Shishlynikova**MANUFACTURE AND PROPERTIES OF POLYPYRROLE'S THINFILMS
AS A GASSENSING MATERIALS FOR USE IN ECOLOGICAL MONITORING**

Theoretical researches of existing methods of formation of thin-film materials, researches of theories of conductivity of semiconductors were conducted in this study. The analysis of factors was carried out at the time of the formation, influencing properties of a received sample, such as receiving conditions, concentration of monomer at synthesis, availability of anion – a dopant, presence of water or conjugation length. In the practical part different options of formation of touch elements on the basis of polypyrrole were examined. Such characteristics of material as film thickness, temperature dependence of resistance were researched, the coefficient of gas sensitivity was found. Researches of gas-sensitive properties regarding ammonia, acetone are also conducted. Schemes of resistance of samples from temperature that confirms their semiconductor nature, and also schedules of a response of samples on vapors of acetone are provided. During the work the scheme of receiving the gas-sensitive material, including a substrate choice, optimization of concentration of components in polymerization reaction, technology of formation of contacts, a temperature mode of polymerization were developed. The key moment of development of a technique of creation of the most gas-sensitive sensor became type of contacts, way of putting polymer.

Polypyrrole; gas-sensitive materials; gas sensors.

В связи с активным развитием промышленности, возрос интерес к полимерным органическим материалам, которые применяются в микро- и нанoeлектронике для создания сенсоров газов. Перспективность использования органических материалов объясняется их чувствительностью к большому количеству газов, возможностью использования при комнатных температурах, возможностью преобразования концентрации газа непосредственно в электрический сигнал, а также их дешевой по сравнению с неорганическими материалами.

При выборе объекта исследования особое внимание было уделено полипирролу, так как его преимуществами перед другими полимерами является его широкий диапазон чувствительности, химическая стойкость, быстрое действие, стабильность во времени, высокая селективность.

Важно отметить, что свойства полипиррола зависят от многих факторов: условия получения (химический или электрохимический синтез, режим электродных процессов в случае электрохимического синтеза), концентрации реагентов, температуры, толщины получаемого материала, присутствия примесей (например, в качестве допантов широко используются ионы таких металлов, как кобальт, никель, медь, серебро и т.д.) [1, 2].

Таблица 1

Параметры, влияющие на свойства электропроводящих газочувствительных полимеров [3]

Характеристика	Влияющие факторы			
	Концентрация мономера при синтезе ($1 - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л)	Анион – допант ($\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^-$)	Присутствие H_2O (0,1 М – 10 М)	Длина конъюгации
Электропроводность	Уменьшается	Уменьшается	Уменьшается, так как происходит окисление самой пленки	С уменьшением длины конъюгации значение проводимости падает
Структура	С увеличением концентрации мономера при синтезе, приводит к образованию хрупких крошащихся пленок	Играют определяющую роль в строение полимера, так, например, ClO_4^- повышает стабильность пленки на воздухе	Увеличение влаги приводит к отщеплению SO_2 , образованию карбонильных групп во 2,3 и 5 положениях, а затем происходит разрыв связи С – С	С увеличением длины конъюгации очень тонких пленок наблюдается высокая проводимость

Анализируя эти параметры, можно условно предположить их разделения на два класса факторов: влияющие на структуру полимерной цепи (длина, форма, направленность, расстояние между соседними цепями) и включения (допанты), которые вносят дополнительные корректировки в физико-химические свойства материала, который по сути является композитом. Ранее проводились исследования особенностей формирования полипиррольных материалов с точки зрения оптимального строения цепи [4].

Полученные полипиррольные пленки могут менять изначально установленное сопротивление в результате взаимодействия с парами органических веществ. Мы предполагаем, что это происходит в результате разрыва водородных связей. При этом может наблюдаться деформация самого материала.

Для целей сенсорики в мониторинге воздушной среды имеет смысл получать тонкопленочные материалы на основе газочувствительного материала, в нашем

случае – полипиррола. Это обуславливается тем, что присутствие того или иного газа оказывает влияние на поверхностную проводимость материала в первую очередь. А в тонкопленочных материалах велика доля именно поверхностной проводимости по сравнению с объемной.

Нами были сформированы пленки при помощи метода химической полимеризации [5, 6, 7] следующим образом. На кремниевую подложку первоначально наносили 0,5 М раствор пиррола, после чего в образец добавлялся хлорид железа III (табл. 2). Пиррол использовался в качестве основного материала данного типа пленки, хлорид железа выступает в качестве окислителя. Все вещества на поверхность подложек были нанесены при помощи мерного дозатора методом полива.

После нанесения всех компонентов образцы были оставлены на открытом воздухе на 24 часа, после чего были помещены в сушильный шкаф, где находились в течение 3 часов при 170 °С. После окончания процесса сушки, образцы были извлечены из сушильного шкафа, и оставлены при комнатной температуре на сутки.

Интересно отметить, что при более низких температурах термообработки, например при 170 °С, пленки получаются менее стабильными с точки зрения сопротивления, но постепенно стабилизируются и обладают сопротивлением порядка $10^{10} - 10^{11}$ Ом. При использовании более высокотемпературного отжига тонкопленочные материалы получают сразу стабильными, однако порядок сопротивления составляет $10^{10} - 10^{11}$ Ом. Такие результаты могут быть обусловлены переходом ионов железа в оксидное состояние именно при высоких температурах. Также можно предположить, что более жесткий термический режим играет роль термоудара и обеспечивает быстрое и полное испарение молекул растворителя, присутствие которых бесспорно понижает величину сопротивления.

Таблица 2

Состав реакционной смеси

Тип подложки	№ образца	Растворитель	Пиррол, мкл	FeCl ₃
Кремний	1	Этанол	0,5	0,5
	2		0,5	0,5

Для исследования электрофизических характеристик сенсорного элемента на основе полипиррола использовалась измерительная установка, в состав которой входили: измерительная установка, оснащенная столиком с керамическим нагревателем; источник постоянного тока; термометр.

На измерительной установке производилось измерение температурных зависимостей поверхностного сопротивления пленок.

На рис. 1 представлена зависимость сопротивления образцов от температуры при нагревании сенсора.

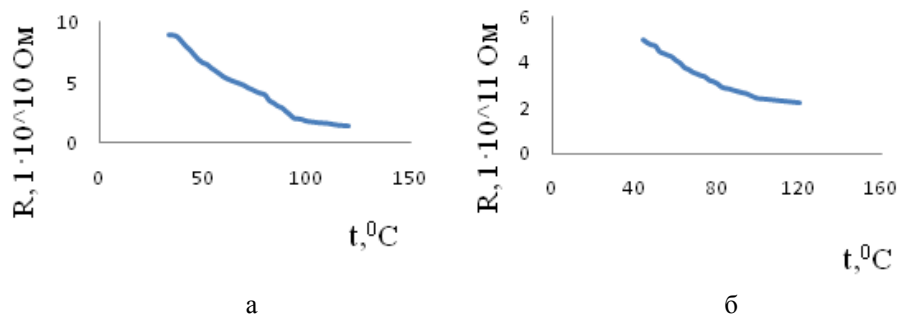


Рис. 1. Зависимость сопротивления от температуры: а – образец 1; б – образец 2

При нагреве исследуемых образцов сенсоров на основе полипиррола наблюдалось уменьшение значения сопротивления по экспоненциальному закону для всех образцов, что говорит об их полупроводниковой природе.

Были рассчитаны энергии активации исследуемых образцов и определена толщина пленок при помощи микроскопа МИИ-4. Результаты расчетов и измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Энергия активации образцов

№ образца	Энергия активации, E_a , эВ	Толщина d, мкм
1	1,7	0,33
2	0,32	0,27

Был проведен анализ газочувствительных свойств на следующие газы: этиловый спирт, изопропиловый спирт, уксусная кислота, ацетон, аммиак. Измерения проводились в режиме реального времени и при комнатной температуре 19–20 °С и относительной влажности воздуха 80–85 %. Продувка измерительной камеры, куда помещался испытуемый образец, проводилась поочередно воздухом и газом в течение всего времени проведения эксперимента. Измерения проводились в лабораторных условиях при различных концентрациях газа. Газ подавался микропорциями, продувка камеры осуществлялась компрессором. Положительный отклик был получен на пары ацетона в концентрации 83 и 208 ppm. $T_{отк} = 1 \pm 0,5$ с, а $T_{вос} = 9 \pm 1$ с.

Коэффициент газовой чувствительности рассчитывался по формуле

$$S = \frac{\sigma_{gas} - \sigma_0}{\sigma_0},$$

где σ_{gas} – электрическая проводимость пленки при воздействии газа заданной концентрации; σ_0 – электрическая проводимость пленки в воздухе при отсутствии газа.

Анализ показал, что после поступления ацетона в измерительную камеру изменяется поверхностное сопротивление газочувствительного материала в сторону уменьшения (рис. 2). Последующая продувка камеры чистым воздухом, не содержащим ацетон, возвращает сопротивление к исходному значению. Результат исследования образцов показан в табл. 4.

Таблица 4

Результат исследования чувствительности образцов на пары ацетона

№ образца	C (ppm)	S (отн.ед.)	$T_{откл}$ (с)	$T_{восст}$ (с)
1	208	0,72	$1 \pm 0,5$	9 ± 1
2	83	0,34	$1 \pm 0,5$	8 ± 1

Анализируя полученные данные, можно сказать, что образцы дают практически одинаковые результаты при проведении экспериментов по выяснению газочувствительных характеристик сенсорных элементов, но газочувствительность образца 2 на порядок выше, так как концентрация детектируемого газа намного меньше, чем у образца 1.

Образцы восстанавливают своё сопротивление до первоначального значения, что свидетельствует об устойчивости в данной газовой среде.

Таким образом, возможно получить материалы с заданными газочувствительными свойствами, варьируя такими параметрами, как время синтеза, температура обжига, природа и концентрация окислителя, концентрация мономера.

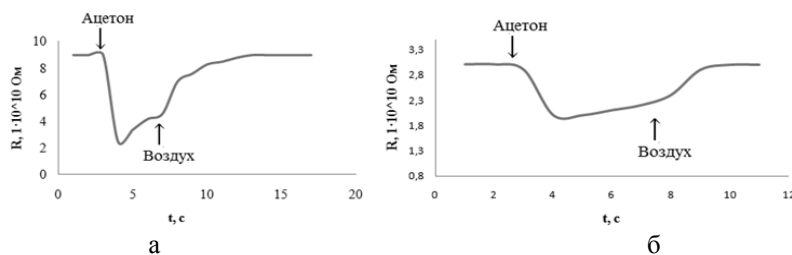


Рис. 2. Отклик на воздействие паров ацетона: а – образец 1; б – образец 2

На основе проведенных исследований и литературного поиска можно сделать вывод, что тонкопленочные материалы на основе полипирролов являются перспективными материалами для детектирования органических газов, в частности ацетона, который является одним из важнейших реагентов и растворителей в химической промышленности. Отсутствие отклика на другие органические и неорганические газы обеспечивают селективность к ацетону материалов на основе полипиррола. Ацетон обладает такими опасными качествами, как наркотическое действие (приводит к дезориентации в пространстве в том числе), легковоспламеняемость, пожароопасность и быстрая испаряемость. Воздушные смеси, содержащие от 2,5 % до 12,8 % (по объёму), взрывоопасны.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Сутягин В.М., Бондалетова Л.И.* Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – С. 41-43.
2. *Inzelt G., Scholz F.* Conducting Polymers, A New Era in Electrochemistry, 2008 г. – P. 123-135.
3. *Hamilton S., Hefner M.J., Sommerville J.* Polypyrrole materials for detection and discrimination of volatile organic compounds: Sensors and Actuators B 107 (2005). – P. 424-432.
4. *Воробьев Е.В., Горбатенко Ю.А., Шишляникова Е.Н., Варезников А.С.* Квантово-химический анализ различных способов организации полимеров на основе 3-алкилпирролов для создания сенсора газов.
5. *Manik A. Chougulea, Shailesh G. Pawara, Prasad R. Godsea, Ramesh N. Mulika, Shashwati Senb, Vikas B. Patila.* Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films, Soft Nanoscience Letters. – 2011. – № 1. – P. 6-10.
6. *Kharat H.J., Kakade K.P., Savale P.A., Dutta K., Ghosh P., Shirsat M.D.* Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor, Polym. Adv. Technol. – 2007. – Vol. 18 (5). – P. 397-402.
7. *Marju Ferenets, Ali Harlin.* Chemical in situ polymerization of polypyrrole on poly(methyl metacrylate) substrate, Thin Solid Films 515. – 2007. – P. 5324-5328.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н. С.К. Баленко.

Воробьев Евгений Валерьевич – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: vedenej@mail.ru; 347900, г. Таганрог, пер. Большой Садовый, 15; тел.: 89526001200; кафедра химии и экологии; к.х.н.; доцент.

Шишляникова Евгения Николаевна – e-mail: e.shishlyanikova@rambler.ru; 347922, г. Таганрог, пл. Октябрьская, 5, ком. 215; тел.: 89034037124, кафедра химии и экологии; студентка.

Vorobev Evgeniy Valer'evich – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: vedenej@mail.ru; 15, per. Bolshoy Sadoviy, Taganrog, 347905, Russia; phone: +79526001200; the department of chemistry and ecology; cand. of chem. sc.; associate professor.

Shishlyanikova Evgeniya Nikolaevna – e-mail: e.shishlyanikova@rambler.ru; 5, Oktabrskaya ploshad, ap. 215, Taganrog, 347922, Russia; phone: +79034037124; the department of chemistry and ecology; student.