

تحضير غشاء بوليمري يستخدم كمتحسس لغاز الأمونيا

أشواق عبد الحسين جبر*
أفراح عبد الحسين**
كرامة عبد علي محمد علي*
أوراس عاجل جاسم*
رسول حسين مخلف*

استلام البحث 20، كانون الاول، 2012
قبول النشر 11، اذار، 2014

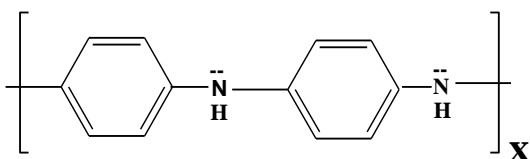
الخلاصة:

في هذا البحث تم تحضير أغشية رقيقة لبولي أنيلين بطريقة بلمرة الأكسدة عند درجة الحرارة الغرفة. البوليمر رسب على قاعدة زجاجية وبسبك 900nm، شخصت أطيف البوليمر بجهاز FTIR، الخواص التركيبية، البصرية، الكهربائية درست من خلال فحوصات IR, UV-VIS, XRD، أظهرت النتائج أن الغشاء البوليمري يتحسس لغاز الأمونيا.

الكلمات المفتاحية: غاز المونيا، غشاء بوليمري، البلمرة.

المقدمة:

الإضافة، بلمرة الأكسدة، بلمرة الجذور الحرة^[1] ومن أهم طرق تحضير أغشية هذه البوليمرات الموصلة هي الترسيب الكهروكيميائي وطريقة الغطس وطريقه الطلاء بالقطرة، التبخير الكهربائي، الطلاء بالبرم. الصيغة التركيبية للبوليمر تتمثل بالشكل الآتي [1,3,5]:



Poly(4-Amino Diphenyl Amine)(PolyAniline)

الشكل (1) الصيغة الكيميائية لبوليمر البولي أنيلين

المواد و طرائق العمل:

(2 - 1) تحضير بوليمر البولي أنيلين بطريقة بلمرة الأكسدة:

رسبت الأغشية على قواعد زجاجية من النوع العادي بأبعاد $mm^2 (1 \times 24 \times 75)$ وتم إتباع الخطوات الآتية في عملية التنظيف :-

1. تغسل القواعد بالماء المقطر جيداً ثم توضع في دورق يحتوي على الماء المقطر في جهاز Ultrasonic cleaner لمدة (15 min).
2. ثم توضع هذه القواعد في دورق يحتوي حامض الكرومك لمدة 25min بعدها تغسل بالماء المقطر ثم بحول الإيثانول عالي النقاوة ويوضع في جهاز Ultrasonic cleaner لمدة (15 min).

تمتلك البوليمرات الموصلة خواص كهربائية جيدة شبيهه بأشباه الموصلات وتعزى توصيلتها الى وجود الأواصر الثنائية المقترنة في تركيبها بحيث ان الأواصر بين ذرات الكربون تتعاقب بين المفردة والمزدوجة وتحتوي كل أصرة مزدوجة على أصرة كيميائية قوية من نوع σ بالإضافة الى أصرة إضعف من نوع π وهذه الأواصر المقترنة هي التي تسبب تحريكه الكترونية في السلسلة البوليمرية، ونظراً لمقاومتها القليلة وتحسبها عند درجات الحرارة الغرفة وزمن استجابتها القصير إستخدمت هذه البوليمرات كمتحسسات غازية بدلاً من إكاسيد الفلزات الشبه الموصلة والأسلاك النانوية والمواد اللاعضوية، حيث إستخدمت هذه البوليمرات في بدايه عام 1980 لكونها سهله التحضير وخفيفه الوزن وكلفتها المنخفضه وكذلك استقراريتها البيئيه وايضاً تمتلك خواص ومرونة ميكانيكية جيدة^[1]

إستعملت البوليمرات الموصلة للكشف عن تراكيز قليلة لغاز الامونيا الموجود في الأماكن الملوثة، حيث يعتمد مبدأ ميكانيكية الكشف على عملية امتزاز الغازات على سطح البوليمر المعتمدة على وجود قوى الكترولستاتيكية ضعيفة نتيجة الإقترانات الإلكترونية بين حلقة البنزين ومجموعة الأمين في تركيب السلسلة البوليمرية.

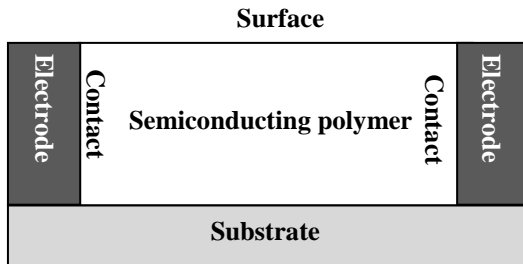
من تطبيقات هذه البوليمرات إستخدامها في في الطلاءات الاستاتيكية وعمل الأقطاب المرنة ودروع الأشعة الكهرومغناطيسية وفي النوافذ الذكية وكمواد مضادة للتآكل و متحسسات غازية و متحسسات للرطوبة^[1-3]

ومن أمثلة هذه البوليمرات هي البولي استيلين، البولي أنيلين، البولي بايرول، البولي ثايوفين، وتحضر هذه البوليمرات بعدة طرق منها بلمرة

*وزارة العلوم والتكنولوجيا، العراق
**كلية الزراعة/ قسم العلوم الأساسية

ويتم ضخ الغاز وقراءة التغير في مقاومة الغشاء مع الزمن كل 5 ثواني وكذلك عند التفريغ لمعرفة فرق تأثير الغاز على الغشاء.

3. تجفف القواعد بوساطة ورق تنظيف ثم توضع في فرن كهربائي بدرجة 100 °C ولمدة 15 min .
4. توضع في حاوية لحين استعمالها^[2].

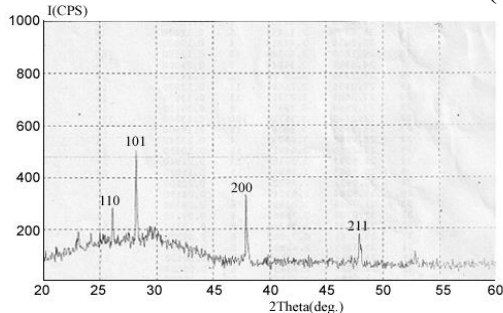


الشكل (3) يوضح ترتيب البوليمر المرسب مع أقطاب التوصيل

النتائج:

(1-) قياسات الخصائص التركيبية Structural Properties Measurements

A- نتائج فحص الأشعة السينية.^[5]
تم التعرف على تركيب البوليمر المحضر بوساطة جهاز (XR-DIFRACTOMETER/6000) من نوع Shimadzu ، اذ تبين انه ذا تركيب متعدد التبلور Polycrystalline ومن النوع رباعي (Tetragonal) وباتجاهية سائدة (110,101,200,211) كما موضح في الشكل (4).



الشكل (4) حيود الأشعة السينية لغشاء البولي انيلين

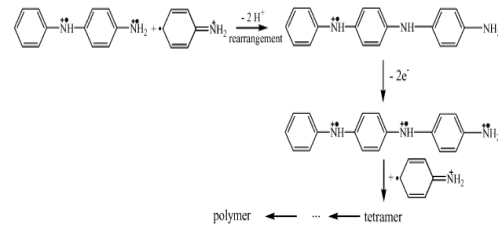
تشخيص البوليمر المحضر بطيف الأشعة تحت الحمراء.

شخص البوليمر المحضر بإستخدام جهاز Perkin Elmer FT-IR Spectrophotometer model .1720X

طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي انيلين. أظهرت القياسات الطيفية للأشعة تحت الحمراء لبولي انيلين حزم الامتصاص الموضحة في الجدول (1). والشكل (5) يوضح طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء^[2,5].

حضر البوليمر من خلط محلولين المحلول الاول (0.2 M) من انيلين هايدروكلورايد (2.59 gm) مذاب في 50 ml من الماء المقطر و المحلول الثاني (0.25 M) من أمونيوم بيرسلفايت (NH₄)₂S₂O₈ (5.7mg) مذاب في 50 ml من الماء المقطر، وضعت القواعد الزجاجية بصورة عمودية داخل حاوية التفاعل .

ترك المحلولين لمدة ساعة عند درجة حرارة الغرفة بعدها خلط المحلولين لأتمام عملية البلمرة لمدة (2hr) عندها ظهر راسب اخضر غامق من البوليمر على سطح القواعد الزجاجية بعدها تغسل السلايدات في (100ml) من 0.2 M HCl للتخلص من بقايا المونيمر ومن ثم في (100 ml) من الأسيتون للتخلص من السلاسل القصيرة^[2,5]. ميكانيكية التفاعل لتحضير البوليمر مبينة بالشكل التالي^[5] :

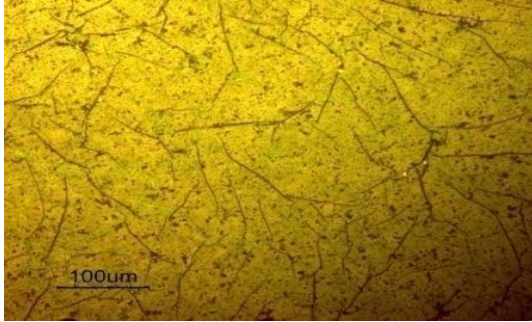


الشكل(2)يمثل ميكانيكية بلمرة الأكسدة لبولي انيلين

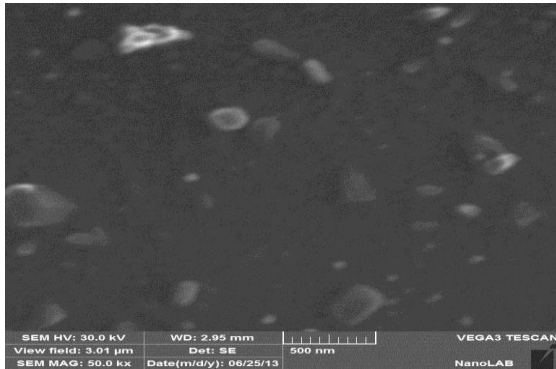
تم قياس سمك الأغشية المحضرة بطريقة الموجات فوق الصوتية، حيث يتكون هذا الجهاز من مجس يوضع على العينة ويقاس في مواضع متعددة ثم يأخذ المعدل ثم يقاس سمك القاعدة قبل عملية الترسيب ثم يستخرج السمك من الفرق بين السمكين ومواصفات هذا الجهاز Digital coating thickness gauge TT 260, Intruccion Manual، ووجد أنه يساوي 900 nm

بعد ذلك تم توصيل أقطاب الألمنيوم المرسبة باستعمال سلك من مادة الألمنيوم بطريقة التبخير الحراري في الفراغ باستعمال منظومة تبخير من نوع (Thermionic) على الغشاء بأسلاك توصيل^[3] كما في الشكل (3)

وذلك لإجراء قياسات التوصيلية الكهربائية المستمرة وقياسات التحسسية حيث تثبت العينة على قاعدة حجرة المتحسس في منظومة قياس تحسسية

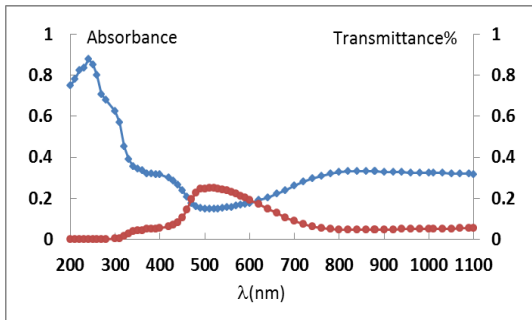


الشكل (6) صورة غشاء البوليمر في المجهر الضوئي



الشكل (7) : صورة طوبوغرافية سطح غشاء البوليمر في جهاز المساح الإلكتروني

(- 2) قياسات الخواص البصرية (Optical Properties Measurements).
A- طيف الإمتصاصية والنفاذية .

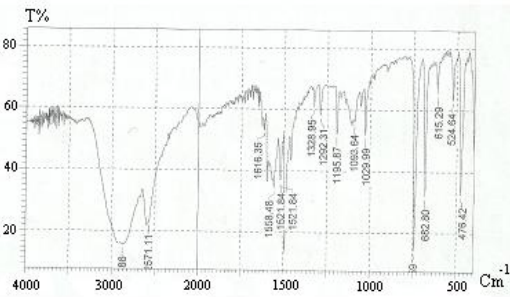


الشكل (8) طيف الإمتصاصية والنفاذية كدالة للطول الموجي للبوليمر عند سمك 900 nm . أنيلين

إجريت قياسات طيف الإمتصاصية والنفاذية ضمن مدى الاطوال الموجية للطيف المرئي وفوق البنفسجي (300 – 800) باستعمال مطياف (UV/Vis – Spectrophotometer /1800) لأغشية البولي أنيلين المحضرة بسمك 900 ± 5 nm في درجة حرارة الغرفة وكما في الشكل (8)، حيث يلاحظ بأن قيم الامتصاصية تزداد

جدول (1) اهم حزم الامتصاص للبوليمر المحضر

المجموعة المهتزة	حزمة الامتصاص ¹⁻ (سم)
حزمة الاهتزاز المطي (N-H)	2875
حزمة اهتزاز مط (C-H) الاروماتية	3030
حزمة اهتزاز مط (C – H) الالفاتية	2850 , 2790
حزمة اهتزاز مط (C=C) لحلقة البنزين	1610 , 1585
حزمة اهتزاز مط (C – N)	1328
حزمة انحاء (C-H) لحلقة البنزين	1303
انحاء مط N-ph	1029
حزمة انحاء C-H لحلقة بنزين ثنائية التعويض	742
حزمة انحاء C-H لحلقة بنزين احادية التعويض	682



الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء لغشاء البولي أنيلين.

B- نتائج الفحص بالمجهر الضوئي والمساح الإلكتروني.

يبين الفحص بالمجهر الضوئي من نوع (Nikon Digital Camera) مزود بألة تصوير رقمية (1000X) كما في الشكل (6) حيث تظهر تفرعات شجيرية تشير الى تكوين غشاء متعدد التبلور عند عملية البلمرة ، بالإضافة الى صور مجهر المساح الإلكتروني بقوة تكبير (50 KX) من نوع VEGA3 Tescan probe microscope موديل AA3000 Scanning وكما في الشكل (7) حيث توضح الصورة الشكل والحجم البلوري لسطح الغشاء البوليمري ، حيث لوحظ بأن الغشاء متجانس وبدون تكسرات أو فجوات وأن معدل الحجم الحبيبي هو أقل من 200nm.

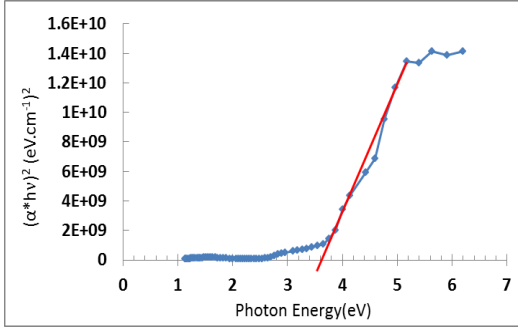
$$ahv = A(hv - E_g)^r \dots\dots\dots(2)$$

حيث A : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

E_g : فجوة الطاقة.

r : معامل اسي.

ففي حالة الانتقال المباشر المسموح $r = \frac{1}{2}$.



الشكل (10) فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كدالة للطول الموجي لغشاء البوليمر انيلين

(3-) قياسات الخصائص الكهربائية

Electrical Properties Measurements

A- نتائج التوصيلية الكهربائية المستمرة.

بما أن للبوليمرات الموصلة خواص كهربائية شبيهة بأشباه الموصلات فإن أهم ما يميزها هو اعتماد التوصيلية الكهربائية على درجة الحرارة لأنها تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب إي إن مقاومتها تقل بصورة عامة مع ارتفاع درجة الحرارة مقاومتها وان التوصيلية يمكن التعبير عنها بالمعادلة الآتية:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \dots\dots\dots(3)$$

حيث إن :-

σ_0 : ثابت التوصيلية.

E_a : طاقة التنشيط (Activation Energy).

k_B : ثابت بولتزمان.

T : درجة الحرارة.

خلال دراسة تغير المقاومة للأغشية مع درجة الحرارة يمكن حساب التوصيلية المستمرة (σ) بإستعمال المعادلة الآتية :

$$\rho = \frac{R.b.t}{l} \dots\dots\dots(7)$$

حيث ان :- ρ : المقاومة .

R : مقاومة الغشاء .

b : عرض القطب .

t : سمك الغشاء .

l : المسافة بين قطبي الألمنيوم .

ويتم حساب التوصيلية المستمرة من حساب مقلوب المقاومة:

عند الأطول الموجية القصيرة نتيجة لحدوث إنتقالات إلكترونية.

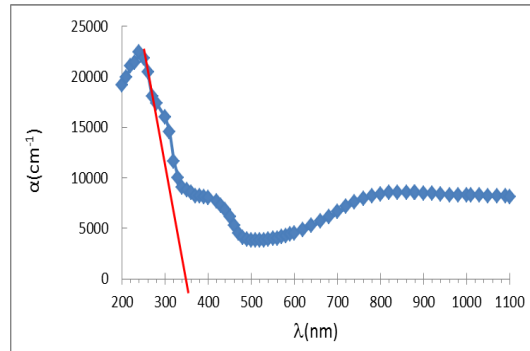
B- حساب معامل الامتصاص .

تم حساب معامل الامتصاص من المعادلة (1) كدالة للطول الموجي للغشاء البوليمري ولمدى مبين في الشكل (9) ، إذ تدل القيم العالية لمعامل الامتصاص ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$) على احتمالية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة في حين تدل القيم cm^{-1} ($\alpha < 10^4$) على احتمالية حدوث انتقالات الكترونية غير مباشرة ونلاحظ من الشكل وجود جزء من المنحني يكون فيه تغير معامل الامتصاص بطيئاً في منطقة الطاقات الواطئة والجزء الآخر نلاحظ فيه زيادة معامل الامتصاص عند منطقة الطاقات العالية ومن هذه الزيادة يمكن التعرف على حافة الامتصاص برسم مماس للمنحني عندما $\alpha = 0$ ونقطة التقاطع مع المحور السيني (λ) تمثل λ_{cutoff} الطول الموجي وقيمتها (345 nm) لسمك 900 nm الذي يحدث عنده الامتصاص العالي وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية.

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \dots\dots\dots(1)$$

A : الإمتصاصية

t : سمك الغشاء.



الشكل (9) معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لغشاء البوليمر انيلين

C- حساب فجوة الطاقة

الممنوعة Forbidden Energy Band Gap

تم حساب فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح بإستعمال المعادلة (2) وذلك برسم العلاقة بين $(ahv)^2$ وطاقة الفوتون الساقط (hv) وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(ahv)^2 = 0$ فنحصل على قيمة فجوة الطاقة وكما مبين في الشكل (10) ووجدت إنها تساوي 3.6 eV .

(4 -) قياسات تحسسية الغشاء للغازات:

تم استخدام المنظومة المبينة في الشكل (13) لمعرفة تحسسية الغشاء لغازات مختلفة ، والتي تتكون من الأجزاء الآتية :-

- 1- مضخة دوارة ميكانيكية نوع (EDM 12) للحصول على ضغط مقداره (10-2 mbar).
 - 2- أنابيب توصيل.
 - 3- متحسس قياس ضغط الفراغ التفريغ.
 - 4- قارئ الضغط .
 - 5- حجرة المتحسس مصنعة محلياً بأبعاد 20×20 cm (يتم وضع العينة.
 - 6- مجهز قدرة DC . Power supply
 - 7- مقياس متعدد Digital multimeter
 - 8- حامل حديدي وماسك لوعاء تكوين الغاز.
- ويتم ضخ الغاز وقراءة التغير في مقاومة الغشاء مع الزمن (كل 5 ثواني) وكذلك عند التفريغ لمعرفة فرق تأثير الغاز على الغشاء. حساسية الغشاء وصلت الى 95% بعد مرور حوالي 55 ثانية من التعرض لغاز الامونيا وكما موضح في الشكل (14).



الشكل (13) يمثل منظومة قياس تحسسية الأغشية المحضرة عند تعرضها الى غاز الأمونيا انيلين

يمكن حساب التحسسية (S) بالمعادلة التالية [5,6]:

$$S = (R_g - R_a) / R_a \times 100\% \dots (1)$$

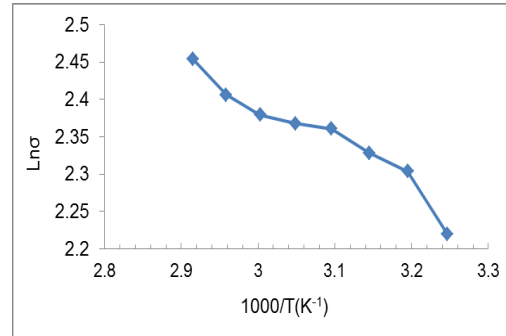
حيث إن :-

R_g : المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس بوجود الغاز.

R_a : المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس في الهواء.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \dots \dots \dots (8)$$

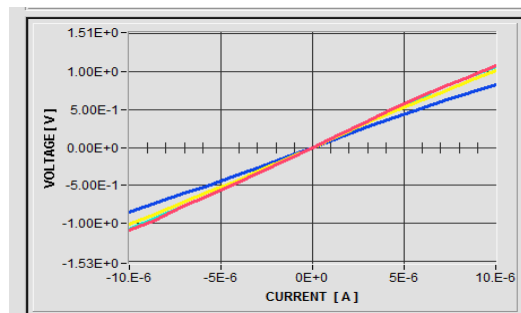
ومن خلال رسم العلاقة البيانية بين ($\ln \sigma_{d.c}$) ومقلوب درجة الحرارة ($1000/T$) وكما في الشكل (11) تبين أن إرتفاع درجات الحرارة تزيد من قيم التوصيلية وذلك يشير أن الغشاء البوليمري المحضر هو مادة شبه موصلة [2,4,5].



الشكل (11) العلاقة بين $\ln \sigma$ ومقلوب درجة الحرارة لغشاء البوليمر عند سمك 900 nm انيلين

تأثير هول Hall effect.

تم خلال قياسات تأثير هول لإغشية البوليمر التعرف على نوع حاملات الشحنة وتركيزها وقيمة معامل هول والتوصيلية الكهربائية والتحريرية لسمك (900)nm عند درجة حرارة الغرفة ، ووجد أنها جميعاً من النوع السالب (n-type) من قيمة معامل هول R_H السالبة وفي ظروف وطرائق تحضير مختلفة. ومن الشكل (12) و نلاحظ ان العلاقة عكسية بين التيار والفولتية ، اذ أن مجال هول المتولد يعمل على عرقلة مرور الحاملات الأغلبية المتمثلة بالالكترونات بذلك نلاحظ نقصان في التيار الخارج بزيادة المجال المسلط على طرفي الغشاء.



الشكل (12) يمثل العلاقة بين التيار والفولتية للغشاء البوليمري انيلين

الإستنتاجات:

1- تبين من نتائج فحوصات الأشعة السينية XRD أن أغشية النقية الرقيقة المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور من النوع الرباعي ولسمك $(900 \text{ nm}) \pm 5 \text{ nm}$ وظهور قمم للمستويات $2\theta = 26.16$ عند الزوايا $(110, 101, 200, 211)$ $2\theta = 28.244$ تعود البولي انيلين.

2- تبين من نتائج الفحوصات الطيفية الأشعة تحت الحمراء ظهور قمم أمتصاص تعود الى سلسلة البولي انيلين، وأظهرت فحوصات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أعلى أمتصاصية عند منطقة الأطوال الموجية القصيرة ووجد فجوة الطاقة تساوي 3.6 eV للانتقال المباشر المسموح.

3- أظهرت النتائج بأنه ذو حساسية عالية تصل الى 95% بنسبة تركيز الغاز غاز تصل 6 PPM بعد مرور حوالي 55 ثانية من التعرض لغاز الامونيا .

4- بينت النتائج قيم معامل الامتصاص عند حافة الأمتصاص $\lambda_{\text{Cut off}} = 345 \text{ nm}$.

المناقشة:

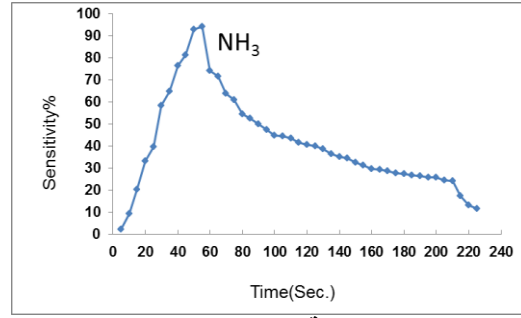
تعتبر أغشية البولي انيلين متحسسات غازية مناسبة لكونها تتحسس عند درجة حرارة بالإضافة الى تحضيرها بعدة طرق ذات تقنية بسيطة وبكفاه قليلة حيث تتمثل عملية التحسس من خلال تغير المقاومة الكهربائية نتيجة امتزاز الغاز من قبل سطح البوليمر للغاز المار على سطحه ويتميز البوليمر بالانتقائية والتحسس الجيدة بالإضافة الى زمن استجابته قصير نسبه الى اغشية اشباه الموصلات اللاعضوية مثل SnO_2 , ZnO ، استخدمت قواعد زجاجية لزيادة الالتصاقية بين البوليمر والقواعد الزجاجية.

تعتبر اغشية البولي انيلين من نوع n-type ويعود ذلك الى أواصر π ، فعند تعرض سطح البوليمر لغاز NH_3 الذي يمتلك زوج الكتروني غير متصل ونتيجة عملية امتزاز الغاز من قبل سطح البوليمر يؤدي الى زيادة في مقاومة السطح ، ولكون NH_3 غاز مختزل يقلل من حاملات الشحن (الفجوات) يؤدي الى زيادة مقاومة الغشاء.

المصادر:

[1] C.Pratt, Applications of conducting polymers, Internet site, homepage. 2002.

[2] VS Jamadade, Chapter IV- Synthesis and characterization of polyaniline thin films by electrochemetrical deposition method Sr.No.Titel page 2012

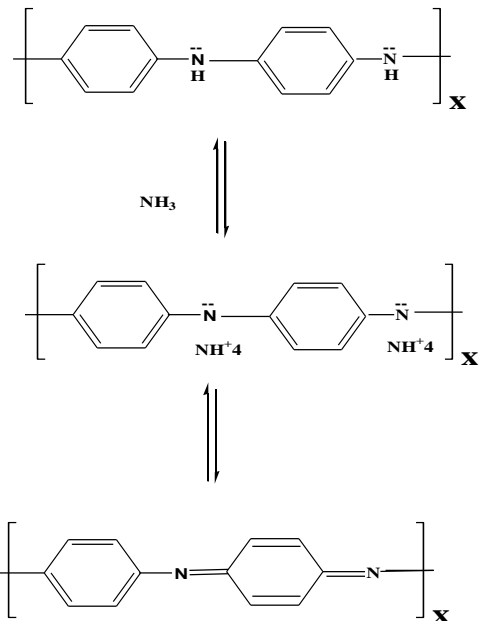


الشكل (14) تحسس الغشاء البوليمري الشبه الموصل لغاز الأمونيا انيلين

ميكانيكية التحسس:

تعتبر أغشية البولي انيلين متحسسات غازية مناسبة لكونها تتحسس عند درجة حرارة الغرفة بالإضافة الى تحضيرها بطرق ذات تقنيات بسيطة وبكلف قليلة حيث تتمثل عملية التحسس من خلال تغير المقاومة الكهربائية نتيجة امتزاز الغاز من قبل سطح البوليمر . ولكون اغشية البولي انيلين من نوع n-type لوجود أواصر π ، فعند تعرض سطحه لغاز NH_3 الذي يمتلك زوج الكتروني غير متصل تحدث عملية امتزاز الغاز من قبل سطح البوليمر ويؤدي الى زيادة في مقاومة السطح ، ولكون NH_3 غاز مختزل يقلل من حاملات الشحن (الفجوات) ويؤدي الى زيادة مقاومة الغشاء. ويتميز البوليمر بالتحسس الجيدة بالإضافة الى ان زمن إستجابته قصير نسبة الى أغشية اشباه الموصلات اللاعضوية مثل SnO_2 , ZnO [5, 6-11]

ميكانيكية التحسس [3,5,6-11] موضحة بالشكل الآتي:



الشكل (12) يمثل ميكانيكية امتزاز غاز الأمونيا فوق سطح غشاء البولي انيلين.

- [8]. H. Hu, Trejo M., Nicho M.E., Saniger J.M., Garcia-Valenzuela A. Adsorption kinetics of optochemical NH₃ gas sensing with semiconductor polyaniline films. *Sens. Actuators B.* 2002;82:14–23.
- [9]. Matsuguchi M., Okamoto A., Sakai Y. Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films. *Sens. Actuators B.* 2003;94:46–52.
- [10] J. Elizalde-Torres, H. Huc*, and J.M. Saniger, Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films, *REVISTA MEXICANA DE F ISICA* 51(5) 482–487
- [11] S.K. Dhawan D. Kumar, M.K. Ram, S. Chanda, D.C. Trivedi, Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia, *Sens Actuators B* 40(1997) 99-103.
- [3]. Hua Bai and Gaoquan Shi* Gas Sensors Based on Conducting Polymers Sensors 2007, 7, 267-307.
- [4]. Hasoon Salah Abdulla* and Abdullah Ibrahim Abbo Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 10666 – 10678.
- [5]. Partha Pratim Sengupta, Satyananda Barik, and Basudam Adhikar, Polyaniline as a Gas-Sensor Material, *Materials and Manufacturing Process*, 21: 263–270, 2006es,
- [6]. M. Hirata, L. Sun, Characteristics of an organic semiconductor polyaniline films as a sensor for NH₃ gas, *Sens. Actuators* 40(1994)159-163.
- [7]. Matsuguchi M., Io J., Sugiyama G., Sakai Y. Effect of NH₃ gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films. *Synth. Met.* 2002;128:15–19.

Preparation of polymer thin film using as NH₃ gas Sensor

*Ashwaq A. Jabor**

*Afrah. A. jaber***

*Karamah A. Mohammad Ali **

*Oras.A. Jasem**

*Resoul H. Mukalaf**

*Ministry of Science and Technology, IRAQ

**College of Agriculture, Department of Basic Science.

Abstract:

Polyaniline organic Semiconductor polymer thin films have been prepared by oxidative polymerization at room temperature, this polymer was deposited on glass substrate with thickness 900nm, FTIR spectra was tested, the structural, optical and electrical properties were studied through XRD, UV-Vis, IR measurements, the results were appeared that polymer thin film sensing to NH₃ gas.