

การเตรียมเยื่อเส้นใยพอลิอะนิลีนโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยกรดซัลฟูริกโดยอิเล็กโทรสปีนนิ่ง
สำหรับการรับรู้แอมโมเนีย

10/2/2551

นางสาวกานติภา สิริหะเล้าถาวร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



4 9 7 2 2 2 1 1 2 3

PREPARATION OF CITRIC ACID-DOPED POLYANILINE FIBROUS
MEMBRANE BY ELECTROSPINNING FOR AMMONIA SENSING

Miss Kantipa Sitlaothaworn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University


Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

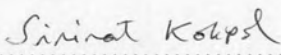
512067


Thesis Title PREPARATION OF CITRIC ACID-DOPED
POLYANILINE FIBROUS MEMBRANE BY
ELECTROSPINNING FOR AMMONIA SENSING
By Miss Kantipa Sitlaothaworn
Field of Study Chemistry
Advisor Puttaruksa Varanusupakul, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

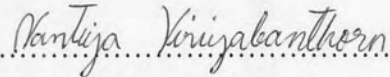

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)


..... Advisor
(Puttaruksa Varanusupakul, Ph.D.)


..... Examiner
(Associate Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.)


..... External Examiner
(Nantiya Viriyabanthorn, D.Eng.)

กานติภา สิริห์เหล่าถาวร : การเตรียมเยื่อเส้นใยพอลิอะนิลีนโด้ด้วยกรดซิริกรโดยอิเล็ค
 ไทรสปินนิงสำหรับการรับรู้แอมโมเนีย. (PREPARATION OF CITRIC ACID-
 DOPED POLYANILINE FIBROUS MEMBRANE BY
 ELECTROSPINNING FOR AMMONIA SENSING) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์
 หลัก : อ.ดร.พุทธรักษา วรานุศุภากุล, 79 หน้า.

การปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตยเป็นเทคนิคที่ง่ายสำหรับการผลิตเส้นใยขนาดเล็กที่มีเส้น
 ผ่านศูนย์กลางระดับนาโนเมตรถึงระดับหนึ่งถึงสองไมโครเมตร ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียม
 เส้นใยพอลิอะนิลีนโด้ด้วยกรดซิริกรผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PANi-PVA) โดยเทคนิคการ
 ปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย เนื่องจากการผลิตเส้นใยพอลิอะนิลีนเดี่ยวๆ ทำได้ยาก ด้วยข้อจำกัด
 ทางด้านมวลโมเลกุลและการละลายของพอลิอะนิลีน ดังนั้นการผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะ
 ช่วยการสร้างเส้นใยของพอลิอะนิลีน จากการตรวจสอบโครงสร้างสัณฐานของเส้นใย เส้นผ่าน
 ศูนย์กลางและลักษณะของเส้นใยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด พบว่าเส้นผ่าน
 ศูนย์กลางของเส้นใยอยู่ในช่วง 400-700 นาโนเมตร โดยเส้นใยที่ดีได้จากการปั่นเส้นใยด้วยอัตรา
 การไหลที่ 15 ไมโครลิตรต่อนาที ใช้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของหัวเข็ม 0.55 มิลลิเมตร
 ศักย์ไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ และระยะทางจากหัวเข็มถึงแผ่นรองรับที่ 25 เซนติเมตร เส้นใยที่ได้มี
 ความเป็นระเบียบ เป็นเส้นตรงและมีความสม่ำเสมอ เมื่อนำเส้นใยที่ได้ไปรับรู้แก๊สแอมโมเนีย
 พบว่าค่าความต้านทานของแผ่นเส้นใยจะลดลงเมื่อได้รับแก๊สแอมโมเนีย นอกจากนี้การรับรู้แก๊ส
 แอมโมเนียของแผ่นเส้นใยสามารถผันกลับได้ โดยระยะเวลาของการตอบสนองและการผันกลับ
 เท่ากับ 5 และ 10 นาที ตามลำดับ การตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียซ้ำติดต่อกันให้ค่าการตอบสนองที่
 ไม่แตกต่างกัน 12 ครั้ง และการตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียในช่วงความเข้มข้น 1 ถึง 100 ส่วนในล้าน
 ส่วน การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของแผ่นเส้นใยมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความ
 เข้มข้นของแก๊สแอมโมเนีย เมื่อเปรียบเทียบการรับรู้แอมโมเนียกับแผ่นฟิล์ม PANi-PVA จากการ
 เตรียมแบบคาสติง การรับรู้แก๊สแอมโมเนียด้วยแผ่นเส้นใยมีความไวที่ดีกว่าและเวลาของการ
 ตอบสนองและการผันกลับที่สั้นกว่า นอกจากนี้ การรับรู้แก๊สแอมโมเนียในตัวอย่างจริงของแผ่น
 เส้นใยได้ค่าความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนียที่ไม่แตกต่างจากตัวรับรู้แก๊สแอมโมเนียที่มีขายอยู่ใน
 ปัจจุบัน

ภาควิชา.....เคมี.....
 สาขาวิชา.....เคมี.....
 ปีการศึกษา.....2551.....

ลายมือชื่อนิสิต.....กานติภา สิริห์เหล่าถาวร.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

497 22211 23 : MAJOR CHEMISTRY

KEYWORDS : POLYANILINE / ELECTROSPINNING/ AMMONIA SENSING

KANTIPA SITLAOTHAWORN : PREPARATION OF CITRIC ACID-DOPED POLYANILINE FIBROUS MEMBRANE BY ELECTROSPINNING FOR AMMONIA SENSING. ADVISOR : PUTTARUKSA VARANUSUPAKUL, Ph.D., 79 pp.

Electrospinning is one of the simplest techniques for obtaining ultrafine fibers with diameter ranging from nanometer to sub-micrometers. In this study, electrospun mats of citric acid-doped polyaniline (PANi) blended polyvinyl alcohol (PVA) were prepared. Due to electrospinning PANi alone is difficult as limited by its molecular weight and solubility, blending PANi with PVA was employed to assist in fiber formation. The morphology, diameter, and structure of electrospun fibers were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM). The fibers had a diameter ranging from 400 nm to 700 nm. To producing fine fibers, the flow rate at 15 $\mu\text{L}/\text{min}$, the diameter of needle at 0.55 mm, the electric potential at 15 kV and distance between the needle and the collection screen at 25 cm were used. The electrospun fibers were regular, straight and uniform. These electrospun mats were then studied for ammonia gas sensing. The decrease of their resistance was observed when exposed to ammonia gas. Additionally, the ammonia sensing of this electrospun mat was reversible. The response time and recovery time were 5 and 10 minutes, respectively. The responses of repeated sensing of ammonia gas were reproducible up to 12 cycles. In the presence of 1 to 100 ppm of ammonia gas, the changes of resistance were well related to the concentration of ammonia gas. In comparison to PANi-PVA membrane by casting, the sensing of ammonia using PANi-PVA electrospun mat was better in sensitivity and shorter in response time and recovery time. In addition, the sensing of ammonia gas in real sample was performed. The concentrations of ammonia gas using PANi-PVA electrospun mat were comparable to those using commercial ammonia sensor.

Department.....Chemistry..... Student's Signature Kantipa S.
 Field of Study.....Chemistry..... Advisor's Signature Puttara V.
 Academic Year 2008

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my greatest gratitude and sincere thank to my respectful advisor, Dr. Puttaruksa Varanusupakul, for stimulating suggestions, giving encouragement in all the time of research for and writing of this thesis and loving care. In addition, I would like to extend my appreciation to Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Associate Professor Dr. Orawon Chailapakul and Dr. Nantiya Viriyabanthorn for their valuable suggestions as my thesis committees. This work cannot be completed without kindness and helps of many people. I would like to thank Dr. Parichatr Vanalabhpatana, Assistance Professor Dr. Sirikarnt Dhitavat and National Metal and Materials Technology Center, Thailand for allowing me to use their instrument in my research work. I would further my thank to Mr. Taweesak Chanduang for all his assistance in building all equipments. I also would like to thank Ms. Wichuda Sanguankulchai for providing language suggestions. I would like to show my extended friendship to all members of the Chromatography and Separation Research Unit for their helpfulness, encouragements and valuable suggestions; especially all members of 1205/1207 Laboratory.

I owe special gratitude to the Chulalongkorn University, Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Center of Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, and The Thailand Research Fund, which supported my research work. And lastly, my heartfelt gratitude goes to my beloved family; father, mother, my brother, my sister and my intimate friends for all their love, understanding and support.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS.....	xiv
 CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Literature review.....	2
1.3 The purpose of the study.....	8
II. THEORY.....	9
2.1 Polyaniline.....	9
2.1.1 Properties of polyaniline.....	9
2.1.2 Polyaniline synthesis.....	11
2.1.2.1 Chemical synthesis.....	11
2.1.2.2 Electrochemical synthesis.....	12
2.1.3 Polyaniline doping.....	12
2.1.3.1 Acidic doping.....	14
2.2 Ammonia sensing.....	15
2.3 Fabrication of polymer sensor.....	17
2.3.1 Preparation of conducting polymer films.....	18
2.3.1.1 Electrochemical deposition.....	18
2.3.1.2 Dip-coating.....	18
2.3.1.3 Drop coating.....	18

	Page
2.3.1.4 Spin coating.....	19
2.3.1.5 Casting.....	19
2.1.2.2 Thermal evaporation.....	19
2.3.1.7 Langmuir-Blodgett (LB)	20
2.3.1.8 Layer-by-layer (LBL) self-assembly techniques.....	20
2.3.2 Preparation of nanofibers.....	20
2.3.2.1 Drawing.....	20
2.3.2.2 Template synthesis.....	21
2.3.2.3 Phase separation.....	21
2.3.2.4 Electrospinning.....	22
2.4 Electrospinning process.....	22
2.4.1 Pathway of nanofibers formation.....	23
2.4.1.1 Droplet generation.....	23
2.4.1.2 Taylor's cone formation.....	25
2.4.1.3 Launching of jet.....	26
2.4.1.4 Elongation of the straight segment.....	26
2.4.1.5 Whipping instability region.....	27
2.4.1.6 Solidification into nanofiber.....	28
2.4.2 Parameters of electrospinning process.....	29
2.4.2.1 Concentration of solution.....	30
2.4.2.2 Solvent.....	30
2.4.2.3 Electric potential.....	30
2.4.2.4 Distance between the needle and the collector.....	31
2.4.2.5 Diameter of needle.....	31
2.4.2.6 Flow rate of solution.....	32
III. EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Electrospinning of citric acid doped polyaniline-polyvinyl alcohol.....	33
3.1.1 Materials.....	33
3.1.2 Methodology.....	33
3.1.2.1 Preparation of Emeraldine Base Polyaniline.....	33

	Page
3.1.2.2 Preparation of citric acid doped PANi-PVA solution.....	34
3.1.2.3 Electrospinning process.....	34
3.1.2.4 Characterization of electrospun citric acid doped PANi- PVA mats.....	36
3.1.2.4.1 Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR).....	36
3.1.2.4.2 Scanning Electron Microscope (SEM).....	36
3.2 Ammonia sensing.....	36
3.2.1 Electrical Resistance of electrospun citric acid doped PANi-PVA mats.....	36
3.2.2 Experimental set-up for ammonia sensing.....	37
3.2.3 Effect of PANi concentration.....	38
3.2.4 Effect of citric acid.....	38
3.2.5 Effect of solvent.....	39
3.2.6 Response time and Recovery time.....	39
3.2.7 Repeatability.....	40
3.2.8 Linearity.....	40
3.2.9 Comparison of sensing capability between electrospun mats and cast film.....	40
3.2.10 Application in real sample.....	41
IV. RESULTS AND DISCUSSION.....	42
4.1 Characterization of synthesized Polyaniline.....	42
4.1.1 Fourier-Transform Infrared Spectrometr (FT-IR)	42
4.2 Fiber formation and morphology of electrospun citric acid doped PANi- PVA mats.....	45
4.2.1 Effect of needle diameter	45
4.2.2 Effect of solution flow rate.....	47
4.2.3 Effect of Electric potential and distance between needle and collection screen.....	48
4.3 Ammonia sensing.....	54

	Page
4.3.1 Electrical of resistance of electrospun citric acid doped PANi-PVA mat.....	54
4.3.2 Effect of PANi Concentration.....	57
4.3.3 Effect of citric acid.....	59
4.3.4 Effect of solvent.....	61
4.3.5 Response time and recovery time.....	62
4.3.6 Repeatability.....	63
4.3.7 Linearity.....	66
4.3.8 Comparison of sensing capability between electrospun fibers and cast film.....	66
4.3.9 Application in real sample.....	67
V. CONCLUSIONS.....	69
5.1 Conclusion.....	69
5.2 Suggest of future work.....	71
REFERENCES.....	72
BIBLIOGRAPHY.....	78
VITA.....	79

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	The different form of polyaniline.....	10
3.1	Percent of PVA-PANi.....	38
3.2	Type of solvent.....	39
4.1	The IR characteristic peaks of the synthesized PANi-EB.....	44
4.2	The IR characteristic peaks of the synthesized PANi-citric acid.....	44
4.3	The electrospinning conditions of PANi-PVA.....	53
4.4	Resistance of PANi-PVA electrospun fibrous membrane (R_0) and their resistance when exposed to 90 ppm NH_3 gas (R).....	58
4.5	Resistance of PANi-PVA electrospun fibrous membrane (R_0) and their resistance when exposed to 90 ppm NH_3 gas (R).....	59
4.6	Resistance of PANi-PVA electrospun fibrous membrane (R_0) at different solvent and their resistance when exposed to 90 ppm NH_3 gas (R).....	62
4.7	Repeatability of electrospun citric acid doped PANi-PVA mats when exposed varied ammonia concentrations.....	64
4.8	Repeatability of various sample of electrospun citric acid doped PANi-PVA mats when exposed to 10 ppm and 90 ppm of ammonia gas.....	65
4.9	Comparison of resistance, response time and recovery time of electrospun mats and cast film when exposed to 90 ppm of ammonia gas.....	67
4.10	Application in real sample.....	69

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Acid doping and oxidative doping of PANi.....	3
2.1	General formula of PANi.....	9
2.2	Doping mechanisms of PANi.....	14
2.3	Interpretation of the sensitivity and reversibility of PANi-HA layer..	16
2.4	Interpretation of the sensitivity of PANi-AA sensor.....	17
2.5	Formation of the Taylor cone. Electric potential increases with each stage until equilibrium between surface tension and the electrical force is achieved in stage 3.....	25
2.6	Trajectory of the jet in the instability region.....	27
2.7	The basic materials and process variables in electrospinning of polymer nanofibers.....	29
3.1	Schematic of the electrospinning process.....	35
3.2	Schematic view of the experimental set-up used for ammonia sensing.....	37
3.3	Response time and recovery time.....	40
4.1	Synthesis of Polyemeraldine base (PANi-EB).....	42
4.2	The IR spectrum of synthesized of (a) PANi-EB and (b) PANi-citric acid.....	43
4.3	SEM of electrospun mat formed at diameter of needle of (a) 0.55 mm and (b) 0.80 mm. Original magnifications 3,000x (flow rate of 15 μ L/min, distance between needle and collection screen of 25 cm and electric potential of 15 kV)	46
4.4	Average diameters of electrospun fibers at diameter of needle of 0.55 and 0.80 mm.....	46
4.5	SEM of electrospun mat formed of (a) 10 μ L/min and (b) 15 μ L/min. Original magnifications 3,500x (distance between needle and collection screen of 10 cm and electric potential of 10 kV).....	47

Figure	Page
4.6 Average diameters of electrospun fibers at flow rate of 10 and 15 $\mu\text{L}/\text{min}$	47
4.7 SEM image of electrospun citric acid doped PANi-PVA mats. Original magnifications 3,000x.....	51
4.8 Average diameters of electrospun fibers at various electric potential and distances between the needle and the collection screen	52
4.9 Proposed the mechanism of electrospun citric acid doped PANi-PVA mats for ammonia sensing.....	55
4.10 The IR spectrum of citric acid doped PANi (a) before exposed to NH_3 and (b) after exposed to NH_3	56
4.11 SEM of PANi:PVA electrospun mats formed with PANi of (%w/v) (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, and (e) 6 at solution flow rate of 15 $\mu\text{L}/\text{min}$, distance between needle and collection screen of 25 cm and electric potential of 15 kV. Original magnifications are 3,000x.....	57
4.12 Average diameters of electrospun fibers at various percent PANi.....	58
4.13 Resistance of electrospun citric acid doped PANi-PVA mats with different percent of PANi when exposed to 90 ppm of ammonia gas	59
4.14 Resistance of electrospun citric acid doped PANi-PVA mats with different percent of citric acid when exposed to 90 ppm of ammonia gas.....	60
4.15 SEM of electrospun mats from 2PANi %w/v in (a) chloroform and (b) acetone at solution flow rate of 15 $\mu\text{L}/\text{min}$, distance between needle and collection screen of 25 cm and electric potential of 15 kV. Original magnifications are 3,000x.....	61
4.16 Response time and Recovery time of electrospun citric acid PANi-PVA mats when exposed to ammonia gas.....	62
4.17 Response of electrospun citric acid doped PANi-PVA mats when repeatedly exposed to 90 ppm of ammonia gas.....	64
4.18 Resistance of electrospun citric acid doped PANi-PVA mat when exposed to different concentrations of ammonia gas.....	66

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

cm	Centimeter
°C	Degree celcius
g	Gram
kV	Kilovolt
M	Molar concentration
min	minute
mL	milliliter
μL	microliter
mm	millimeter
ms	milisecond
MΩ	Megaohm
nm	Nanometer
PANi	Polyaniline
PANi-EB	Polyemeraldine base
PANi-ES	Polyemeraldine salt
PANi-LEB	Polyleucoemeraldine base
PANi-PNB	Polypernigraniline base
ppm	Part per million
PPy	Polypyrrole
PTh	polythiophene
PVA	Polyvinyl alcohol
R ₀	Initial resistance
ΔR	Change of resistance
R	Resistance
%RSD	Relative standard deviation percentage
RH	Relative humidity
S	Semen
SD	Standard deviation
wt/v	Weight by volume
wt/wt	Weight by weight