

CONDUCTIVE POLYMER : SOLUTION SENSOR

Ms.Jutharat Amornlertratanatada

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
In Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
And Case Western Reserve University

2001

ISBN 974-13-0736-5

I 19765976

Thesis Title: Conductive Polymer : Solution Sensor
By: Ms.Jutharat Amornlertratanatada
Program: Polymer Science
Thesis Advisor: Prof. Johannes Schwank
Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College,
Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the
Degree of Master of Science.

K. Bunyakit.
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

Thesis Committee:

Johannes Schwank
.....
(Prof. Johannes Schwank)

Anuvat Sirivat
.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

Ratana Rujiravanit
.....
(Dr. Ratana Rujiravanit)

ABSTRACT

4272005063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

Jutharat Amornlertratanatada: Conductive polymer : Solution
Sensor

Thesis Advisors: Prof. Johannes Schwank, Assoc. Prof. Anuvat
Sirivat, xxpp ISBN xxx-xx-xxxx-x

Keywords: Conducting polymers/Polyaniline and derivatives/ Sensor

Polyaniline (PANI) is one of the most promising classes of conductive polymer due to its environmental stability. Emeraldine base, the nonconductive form of polyaniline, was synthesized by the chemically oxidative polymerization and used ammonium peroxodisulfate as an oxidant. Emeraldine base was converted to emeraldine salt (conductive form) by acid dopants. Three different acid dopants: formic acid (HCOOH), nitric acid (HNO₃), and CSA were used to study the effect of acid dopant type and acid/polymer doping mole ratio (N_A/N_{EB}) on specific conductivity of polyaniline pellet. HCOOH doped PANI pellet shows the highest specific conductivity at $N_A/N_{EB} = 40$ whereas that of CSA doped PANI reaches the highest value and attains the equilibrium value beyond $N_A/N_{EB} = 40$. In the case of HNO₃ doped PANI, the specific conductivity tends to slightly increase with N_A/N_{EB} . The specific conductivity of doped PANI increase when exposed to 100% ethanol. The proposed mechanism is the ethanol molecules which serve as a carrier molecule. % Bipolaron and % Polaron which display the conduction behavior in polyaniline chain was also studied, it was found that CSA and HNO₃ doped PANI have larger amount of %Bipolaron and %Polaron than HCOOH doped PANI. Moreover, the degree of protonation does not only depended on pK_a value of acid dopants, but also the size of counter ion.

บทคัดย่อ

นางสาวจุฑารัตน์ อมรเลิศรัตนธาดา:พอลิเมอร์นำไฟฟ้าสำหรับตรวจจับสารละลายเอทานอล (Conductive Polymer: Solution sensor) อ.ที่ปรึกษา : ศ. ดร.โจฮานเนส ชแวงค์, รศ.ดร.อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ ISBN

พอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีความทนทานต่อสภาวะแวดล้อมสูง เอ็มเมอรอลดีนเบส (สถานะไม่นำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีน) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยกระบวนการเคมีคอลออกซิเดทีฟพอลิเมอไรเซชัน และใช้สารแอมโมเนียมเพอร์ออกซิไดซัลเฟตเป็นตัวออกซิแดนท์ เอ็มเมอรอลดีนเบสจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของเอ็มเมอรอลดีนซอลท์(สถานะนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีน) โดยใช้กรดเป็นตัวได้ป กรด 3 ชนิด คือ กรดฟอร์มิก, กรดไนตริกและกรดแคมเฟอร์ซัลฟอนิก ถูกใช้เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดของกรดที่ใช้ และอัตราส่วนโดยโมลของกรดต่อพอลิเมอร์ที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นพอลิอะนิลีน จากการศึกษาพบว่า แผ่นพอลิอะนิลีนที่ถูกได้ปด้วยกรดฟอร์มิกให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดต่อพอลิเมอร์เท่ากับ 40 ในขณะที่ค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นพอลิอะนิลีนที่ถูกได้ปด้วยกรดแคมเฟอร์ซัลฟอนิก จะให้ค่าสูงสุดที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดต่อพอลิเมอร์เท่ากับ 40 และหากเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดต่อพอลิเมอร์ จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่คงที่ ในกรณีของแผ่นพอลิอะนิลีนที่ถูกได้ปด้วยกรดไนตริก ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดต่อพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตาม ค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นพอลิอะนิลีนที่ถูกได้ปโดยกรดจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัมผัสกับสารเอทานอลบริสุทธิ์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ได้นำเสนอคือ สารเอทานอลโมเลกุลจะทำหน้าที่เป็นตัวพาประจุ ค่าเปอร์เซ็นต์ไบโพลารอนและโพลารอนซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้สายโซ่พอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าได้ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ด้วย พบว่าแผ่นพอลิอะนิลีนที่ถูกได้ปด้วยกรดไนตริกและกรดแคมเฟอร์ซัลฟอนิก ให้เปอร์เซ็นต์ที่สูงกว่าพอลิอะนิลีนที่ถูกได้ปด้วยกรดฟอร์มิก นอกจากนี้ยังพบว่าระดับการถูกโปรโตเนตของสายโซ่พอลิอะนิลีนไม่ได้ขึ้นกับค่าความสามารถในการแตกตัวของกรดเพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นกับขนาดของแอนไอออนที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของกรดแต่ละชนิดอีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to gratefully acknowledge all professors who taught me at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, especially those in the Polymer Science Program.

I greatly appreciate the efforts of my research advisors; Professor Johannes Schwank, Department of Chemical Engineering, University of Michigan and Associate Professor Anuvat Sirivat of The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their suggestions and proof-reading of this thesis book. I would like to thank Dr. Ratana Rujiravanit for being a thesis committee.

I gratefully appreciate to thank Mr. Peerawat Somnuk, the technician at who helped in fabrication of four-point probe and mold for making pellet.

I would like to give a special thank to C.P.O Poon Arjpru and Mr. Jaturong Teumsiri, the electrical technician, at the Petroleum and Petrochemical College, who helped in fabrication of four-point probe meter and gave me very useful suggestions.

I would like to give thank to Ms. Ladawan Ruangchuay and Ms. Jiranapa Sangswarn, who gave me a lot of useful information and encouragement.

I would like to thank Mr. Srichalai Khunthon, who assisted me in milling operation.

I would like to thank Asia Fluoro Polymer Co.,Ltd and Royal Chitralada Projects that supported materials for using in my work.

I also thank all of my friends and all of the staffs at the Petroleum and Petrochemical College who encouraged me in carrying out the experiment and this thesis writing. Finally, I am indebted to my family for their love, understanding and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Schemes	ix
	List of Tables	x
	List of Figures	xi
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE SURVEY	10
	2.1 Synthesis and Doping process.	10
	2.2 Sensor Applications.	15
III	EXPERIMENTAL	
	3.1 Materials.	20
	3.2 Methodology.	20
	3.2.1 Synthesis of Polyaniline Emeraldine Base.	20
	3.2.2 Doping Procedure of Polyaniline Emeraldine Base.	22
	3.3 Characterization and Sample Preparation.	23
	3.3.1 Ultraviolet-Visible Spectrometer (UV-Vis).	23

CHAPTER	PAGE
3.3.2 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR).	23
3.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM).	24
3.3.4 Thermal Gravimetric Analyzer (TGA).	24
3.3.5 X-Ray Diffractometry (XRD).	25
3.3.6 Particle Size Analyzer.	25
3.4 Electrical Properties.	25
3.4.1 Probe for characterization of Sheet resistance (R_s).	25
IV RESULTS AND DISCUSSION	27
4.1 Characterization	
4.1.1 UV-Visible Spectroscopy.	27
4.1.2 FT-IR Spectroscopy.	40
4.1.3 Thermal Gravity Analysis (TGA).	48
4.1.4 X-Ray Diffractometry (XRD).	53
4.1.5 Scanning Electron Microscope (SEM).	63
4.2 Electrical Conductivity	67
4.2.1 Effect of Dopant types and Acid/Polymer Mole ratios(N_A/N_{EB}) on the Specific Conductivity.	67
4.2.2 Effect of % Bipolaron and % Polaron on the Specific Conductivity.	69
4.2.3 Effect of Acid Dissociation Constant (pK_a) on the Specific Conductivity.	71
4.2.4 The Specific Conductivity of Polyaniline Pellets when exposed to 100% Ethanol.	73

CHAPTER	PAGE
4.2.5 Sensitivity of PANI-H ₂ SO ₄ /CSA to Ethanol Concentrations.	76
4.2.6 FTIR Characterization of PANI Before and After Exposing to Ethanol.	78
V CONCLUSION	79
REFERENCES	80
APPENDICES	84
A Determination of linear regime.	84
B Determination of Geometric Correction Factor (K).	88
C % Bipolaron and % Polaron Determination by UV-Visible Spectrometer.	91
D Probe Configuration.	98
E Conductivity Measurement.	99
CURRICULUM VITAE	107

LIST OF SCHEMES

SCHEME	PAGE
1.1 Doping process of emeraldine base by protonic acids.	7
1.2 Doping diagram of polyaniline.	8
3.1 Flow chart of synthesis of polyaniline.	21
3.2 Doping of polyaniline emeraldine base.	22
3.3 Schematic of four-point probe.	26
4.1 Electronic structure of the bandgap of conducting polymers in their neutral, polaron (light doping) and bipolaron (heavy doping) states.	33
4.2 The mechanism of dedoping process.	34
4.3 The proposed mechanism of inter and intrachain H-bonding when N_{EB}/N_A is increased.	66
4.4 The proposed mechanism of interchain H-transfer when polyaniline pellets were exposed to 100%ethanol.	75

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Assignments for UV-Visible spectra of undoped and doped polyanilines at steady state.	36
4.2 Assignments for UV-Visible spectra of doped polyaniline at various doping ratios.	37
4.3 Assignments for absorption bands of undoped and doped polyaniline.	44
4.4 Assignments for TGA Thermogram of undoped and doped polyaniline.	52
4.5 The value of 2theta and d-value of undoped and Doped polyaniline.	57
4.6 Comparison of experimental 2theta obtained from undoped and doped polyaniline with the results of model calculations.	62
4.7 The assignment of XRD pattern of HCl-doped Polyaniline films at $C_a/C_p = 10:1$.	62
4.8 Acid dissociation constant (pK_a).	71

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Schematic of the π -conjugated system in polyacetylene.	1
1.2 Octamer structures of polyaniline in various intrinsic Redox states.	3
4.1 UV-Vis spectra of emeraldine base (EB).	28
4.2 UV-Vis spectra of PANI-H ₂ SO ₄ /CSA at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:40; (c) 1:200 ;and (d) 1:400.	30
4.3 UV-Vis spectra of PANI-H ₂ SO ₄ /HNO ₃ at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:40; (c) 1:200 ;and (d) 1:400.	31
4.4 UV-Vis spectra of PANI-H ₂ SO ₄ /HCOOH at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:40; (c) 1:200 ;and (d) 1:400.	32
4.5 FT-IR spectrum of emeraldine base (EB).	40
4.6 FT-IR spectra of PANI-H ₂ SO ₄ /CSA at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; and (b) 1:40.	41
4.7 FT-IR spectra of PANI-H ₂ SO ₄ /HNO ₃ at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; and (b) 1:40.	42
4.8 FT-IR spectra of PANI-H ₂ SO ₄ /HCOOH at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; and (b) 1:40.	43
4.9 TGA chromatogram of emeraldine base (EB).	48
4.10 TGA chromatograms of PANI-H ₂ SO ₄ /CSA at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:40; (c) 1:200; and (d) 1:400.	49
4.11 TGA chromatograms of PANI-H ₂ SO ₄ /HNO ₃ at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:40; and (c) 1:200.	50
4.12 TGA chromatograms of PANI-H ₂ SO ₄ /HCOOH at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:40; (c) 1:200; and (d) 1:400.	51
4.13 The XRD pattern of emeraldine base (EB).	53

FIGURE	PAGE
4.14 XRD patterns of PANI-H ₂ SO ₄ /CSA at N _{EB} /N _A of; (a) 1:40; (b) 1:200; and (c) 1:625.	54
4.15 XRD patterns of PANI-H ₂ SO ₄ /HNO ₃ at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:30; (c) 1:40; and (d) 1:200.	55
4.16 XRD patterns of PANI-H ₂ SO ₄ /HCOOH at N _{EB} /N _A of; (a) 1:200; (b) 1:400; (c) 1:625.	56
4.17 SEM micrographs of emeraldine base (EB).	63
4.18 SEM micrographs of PANI-H ₂ SO ₄ /CSA at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:40; and (c) 1:160.	64
4.19 SEM micrographs of PANI-H ₂ SO ₄ /HNO ₃ at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; and (b) 1:40.	64
4.20 SEM micrographs of PANI-H ₂ SO ₄ /HCOOH at N _{EB} /N _A of; (a) 1:4; (b) 1:40; (c) 1:50; (d) 1:180; (e) 1:200; (f) 1:400; and (g) 1:625.	65
4.21 The specific conductivity of PANI-H ₂ SO ₄ /CSA, PANI-H ₂ SO ₄ /HNO ₃ and PANI-H ₂ SO ₄ /HCOOH in air under the condition of 1 atm, 60% relative humidity and 28°C.	68
4.22 The relation between % Bipolaron + % Polaron and specific conductivity.	70
4.23 Effect of <i>p</i> K _a value on the specific conductivity.	72
4.24 The specific conductivity of PANI-H ₂ SO ₄ /CSA in air and in 100% ethanol under the condition of 1 atm, 60% relative humidity and 28°C.	74
4.25 Sensitivity of polyaniline pellets after exposed to various ethanol concentration under the condition of 1 atm, 60± 5% relative humidity and 28± 2°C.	76

FIGURE**PAGE**

- 4.26 FTIR spectra of PANI-H₂SO₄/CSA : (a),(b) after
Exposing to ethanol; andr (c) before exposing to ethanol. 78