

8 13.00

**PREPARATIONS AND CHARACTERIZATIONS OF POLYANILINE
FILMS FOR GAS SENSOR APPLICATION**



Ms. Sukjai Kitikiatsophon

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

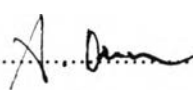
1999

ISBN 974-331-938-7

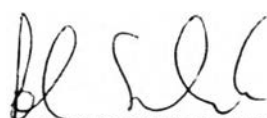
I 19337929


Thesis Title : Preparation and Characterizations of Polyaniline Films for Gas Sensor Application
By : Ms. Sukjai Kitikiatsophon
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Professor 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.


..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Johannes Schwank)


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


.....
(Dr. Ratana Rujiravanit)

ABSTRACT

##972020 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORD : Polyaniline / Conductive Polymer/ Polyaniline Gas
Sensor/ Doping

Sukjai Kitikiatsophon: Preparations and Characterizations of Polyaniline Films for Gas Sensor Application. Thesis Advisors: Prof. Johannes Schwank and Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, 50 pp. ISBN 974-331-938-7

Controlling the emission of toxic gases such as nitrogen dioxide (NO₂), sulfur dioxide (SO₂), hydrogen sulfide (H₂S), carbon monoxide (CO) and methane (CH₄) in the environment requires a new gas sensor that has high sensitivity, selectivity and low cost. Polyaniline is a conductive polymer that is of interest in gas sensor applications due to its reversible behavior with good chemical and air stability. In this work, polyaniline was synthesized by the oxidative coupling polymerization. Protonation doping was used to increase the electrical conductivity and the sensitivity of polyaniline film to toxic gases. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), UV-visible spectroscopy, Thermogravimetric Analyzer (TGA), and Scanning Electron Microscope (SEM) were used to investigate the change in molecular structure, morphology and thermal stability in terms of acid concentration. Four Point Probe techniques were used to measure the electrical conductivity of polyaniline films under nitrogen and the mixtures of nitrogen and sulfur dioxide atmosphere.

บทคัดย่อ

นางสาวสุโขทัย กิติเกียรติโสภณ : การสังเคราะห์และตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มพอลิอนิไลน์เพื่อประยุกต์สำหรับการตรวจวัดแก๊ส (Preparations and Characterizations of Polyaniline Films for Gas Sensor Application) อ.ที่ปรึกษา : ศ. โจฮานเนส ชวานก (Prof. Johannes Schwank) และ รศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 50 หน้า ISBN 974-331-938-7

ในปัจจุบันนี้ การรั่วไหลของแก๊สพิษหลายชนิดจากโรงงานอุตสาหกรรม มีผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในสิ่งแวดล้อมบริเวณดังกล่าว เช่น การรั่วไหลของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ และแก๊สไฮโดรคาร์บอนหลายๆชนิด จากโรงงานอุตสาหกรรมปิโตรเคมี การรั่วไหลของแก๊สแอมโมเนียจากโรงงานอุตสาหกรรมปุ๋ย ตลอดจนผลกระทบที่มีต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ดีเซลและเบนซิน เป็นต้น ดังนั้นการควบคุมปริมาณการรั่วไหลของแก๊สพิษชนิดต่างๆ จึงมีความต้องการอุปกรณ์ตรวจวัดที่มีความไว และมีการตอบสนองที่จำเพาะต่อแก๊สชนิดแต่ละชนิดและมีราคาถูก

การวิจัยในครั้งนี้ ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติของพอลิอนิไลน์ เพื่อประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เนื่องจากพอลิอนิไลน์เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้และมีความเสถียรต่อการถูกออกซิไดซ์และเสถียรต่ออุณหภูมิสูง ตลอดจนมีความสามารถในการผันกลับระหว่างโครงสร้างที่มีการนำไฟฟ้าที่ต่ำและสูงได้ การวิจัยในครั้งนี้ ทำการสังเคราะห์พอลิอนิไลน์ด้วยวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีแบบการออกซิไดซ์ การเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิอนิไลน์ และการเพิ่มความไวที่จำเพาะต่อแก๊สพิษของฟิล์มพอลิอนิไลน์สามารถกระทำได้โดยใช้เทคนิคการโด๊ปแบบโปรโตเนชัน การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลและโครงสร้างสัณฐานและความเสถียรต่ออุณหภูมิซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก สามารถศึกษาโดยใช้เทคนิค FTIR, UV-visible spectroscopy, TGA, และ SEM การศึกษาคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มพอลิอนิไลน์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และแก๊สผสมระหว่างแก๊สไนโตรเจนและแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์สามารถศึกษาโดยใช้เทคนิค Four Point Probe

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank all professors who have taught invaluable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, especially, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Prof. Johannes Schwank for their valuable suggestions and discussion.

She would like to thank C.P.O. Poon Arjpru for construction and modification the conductive meter and Ms. Walaiporn Prissanaroon for the original idea of her work. Special thank is extended to her entire friends for their helps and suggestions, especially, Ms. Ladawan Ruangchuay for discussion and suggestions the interesting idea on her work. In addition, she would like to thank all the college members, and staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for the valuable equipment, instrument training both in theory and practice.

Finally, the sincerest appreciation is for my family for the love, understanding, encouragement and financial support.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 Introduction	1
1.2 Polyaniline Background	2
1.3 Literature Survey	5
1.4 Objectives	11
II EXPERIMENT	12
2.1 Materials	12
2.2 Methodology	12
2.2.1 Purification of Aniline Monomer	12
2.2.2 Synthesis of Polyaniline	13
2.3 Characterization Techniques/Sample Preparations	16
2.3.1 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)	16
2.3.2 UV-visible Spectrophotometer (UV-vis)	17

CHAPTER	PAGE
2.3.3 Elemental Analysis (EA)	18
2.3.4 Scanning Electron Microscope (SEM)	19
2.3.5 Thermogravimetric Analysis (TGA)	20
2.3.6 Four Point Probe Technique	20
III RESULTS AND DISCUSSION	
3.1 Characterizations	23
3.1.1 FTIR	23
3.1.2 UV-visible	26
3.1.3 EA	32
3.1.4 SEM	34
3.1.5 TGA	37
3.2 Electrical Properties of Polyaniline Films under N ₂	39
3.2.1 Effect of Aging	39
3.2.2 Effect of Acid Concentrations	41
IV CONCLUSIONS	44
REFERENCES	46
APPENDICES	50
CURRICULUM VITAE	66

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The summarizing of FTIR characteristic peaks of the synthesized polyaniline	24
3.2	The proposed structures of the doped polyaniline film at different acid concentrations	31
3.3	Mole ratio normalized to nitrogen atom of the doped polyaniline films	33
3.4	The proposed structures of the doped polyaniline films as a function of acid concentrations	43

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 The general formula of polyaniline	2
1.2 The different oxidation states of polyaniline	3
1.3 A reaction diagram consistent with the interconversion of different oxidation and protonation states of polyaniline	4
2.1 A scheme of the apparatus for distillation method	13
2.2 A diagram of synthesis of polyaniline	15
2.3 A schematic of Four Point Probe Meter	20
3.1 FTIR spectra of the undoped synthesized polyaniline (powder)	23
3.2 FTIR spectra of the doped polyaniline films at various C_a/C_p : (a) 0, (b) 0.73, (c) 1.46, (d) 4, (e) 7.3, (f) 10.2, (g) 14.6, (h) 30 and (i) 50	25
3.3 UV-visible spectra of the synthesized polyaniline solution in NMP	26
3.4 UV-visible spectra of the doped polyaniline solution in NMP solvent at various C_a/C_p : (a) 0, (b) 0.73, (c) 1.46, (d) 4, (e) 7.3, (f) 10.2, (g) 14.6, (h) 30 and (i) 50	28
3.5 UV-visible spectra of the doped polyaniline films at various C_a/C_p : (a) 0, (b) 0.73, (c) 1.46, (d) 4, (e) 7.3, (f) 10.2, (g) 14.6, (h) 30 and (i) 50	30
3.6 The percentage of doping level as a function of C_a/C_p of the doped films at C_a/C_p : (a) 0, (b) 0.73, (c) 1.46, (d) 4, (e) 7.3, (f) 10.2, (g) 14.6, (h) 30 and (i) 50	32

FIGURE	PAGE
3.7 SEM result of the doped polyaniline in the powder form at C_a/C_p equal to (a) 0, (f) 10.2 and (i) 50	35
3.8 The proposed model of the doped polyaniline in the form of powder for morphology study	36
3.9 TGA thermogram of the undoped and doped film at C_a/C_p : (a) 0, (d) 4, (j) 73	38
3.10 The electrical conductivity (σ) of the doped polyaniline film as a function of time (days) at C_a/C_p : (g) 14.6, (i) 50 and (j) 73	40
3.11 The electrical conductivity as a function of acid concentration of the doped films at C_a/C_p : (e) 7.3, (f) 10.2, (g) 14.6, (h) 30 (i) 50 and (j) 73	42