พอลิอะนิลินผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สำหรับการรับรู้แอมโมเนีย

นางสาวจตุภรณ์ สวัสดิ์รักษา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

POLYANILINE BLENDED WITH POLYVINYL ALCOHOL FOR AMMONIA SENSING

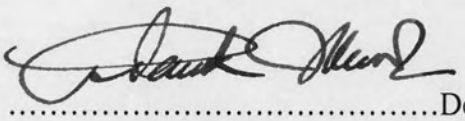
Miss Chatuporn Sawatruksa

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 2006
Copyright of Chulalongkorn University

492212

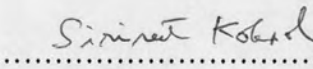
Thesis Title	POLYANILINE BLENDED WITH POLYVINYL ALCOHOL FOR AMMONIA SENSING
By	Miss Chatuporn Sawatruksa
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Puttaruksa Varanusupakul, Ph.D.

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



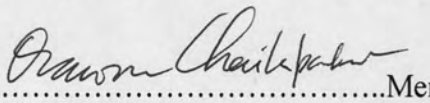
.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

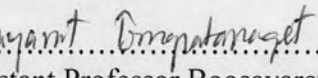


.....Chairman
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

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



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



.....Member
(Assistant Professor Boosayarat Tomapatanaget, Ph.D.)

จตุภรณ์ สวัสดิ์รักษา : พอลิอะนิลินผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สำหรับการรับรู้แอมโมเนีย (POLYANILINE BLENDED WITH POLYVINYL ALCOHOL FOR AMMONIA SENSING) อ. ที่ปรึกษา: ดร. พุทธรักษา วรานุศุภากุล, 58 หน้า.

พอลิอะนิลินเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่เป็นวัสดุสำคัญชนิดหนึ่งในการนำไปใช้เป็นตัวรับรู้แก๊สแอมโมเนีย ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์พอลิอะนิลินและผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เพื่อใช้ในการรับรู้แก๊สแอมโมเนีย พอลิเมอร์ผสมนี้ช่วยเพิ่มความสามารถในการสร้างเป็นแผ่นฟิล์ม นอกจากนี้ได้ทำการปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าและความเสถียรของแผ่นฟิล์ม โดยการโดปพอลิอะนิลินและเชื่อมโยงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกรดซิตริก ฟลูเรียส์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมและไมโครกราฟของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการนำไฟฟ้าและอสัณฐานที่ดีของแผ่นฟิล์มนี้ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับแก๊สแอมโมเนีย

ค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นฟิล์มพอลิอะนิลินผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เมื่อได้รับแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น 90 ส่วนในล้านส่วน อยู่ในช่วง 19-340 นาโนซีเมนต์ โดยปริมาณของกรดซิตริกที่ให้การเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าและเวลาในการตอบสนองที่ดีที่สุดคือ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร นอกจากนี้ความหนาของแผ่นฟิล์ม อุณหภูมิและความชื้นขณะทำการรับรู้มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นฟิล์มนี้ สภาวะที่เหมาะสมกับการรับรู้คือ ความหนาของแผ่นฟิล์มช่วง 0.15-0.20 มิลลิเมตร และทำการรับรู้ที่อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) และความชื้นสัมพัทธ์ 60 เปอร์เซ็นต์ การรับรู้แก๊สแอมโมเนียของแผ่นฟิล์มนี้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยเวลาของการตอบสนองและเวลากลับคืนสู่ค่าเริ่มต้นคือ 10 และ 20 นาทีตามลำดับ การรับรู้แก๊สแอมโมเนียซ้ำให้ค่าการตอบสนองที่ไม่แตกต่างกันถึง 9 รอบ การรับรู้แก๊สแอมโมเนียในช่วงความเข้มข้น 10 ถึง 100 ส่วนในล้านส่วน ค่าการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าของแผ่นฟิล์มสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรงกับความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนีย

ภาควิชา.....เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... จตุภรณ์ สวัสดิ์รักษา .....

สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา..... 2549.....

4772233523 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD: POLYANILINE (PAni) / POLYVINYL ALCOHOL (PVA) / CITRIC ACID/ AMMONIA SENSING / BLENDED POLYMER

CHATUPORN SAWATRUKSA: POLYANILINE BLENDED WITH POLYVINYL ALCOHOL FOR AMMONIA SENSING.
THESIS ADVISOR: PUTTARUKSA VARANUSUPAKUL, Ph.D., 58 pp.

Conducting polyaniline (PAni) was one of the important materials as an ammonia gas sensor. In this work, chemically synthesized and blended polyaniline-polyvinyl alcohol films (PAni-PVA blended film) were prepared for ammonia sensing. Blended PAni-PVA showed a lot of promise in terms of fabrication In addition, conductivity and stability of the blended film were improved by doping PAni and cross-linking PVA with citric acid. FT-IR spectra and SEM micrograph illustrated a good conducting ability and excellent morphology of this film. The conductance of the film increased when exposed to ammonia gas.

The conductance of PAni-PVA blended films on an exposure to 90 ppm of ammonia gas was ranging from 19 to 340 nS depending on the amount of citric acid doped. Among those, PAni-PVA blended film with 4% w/v citric acid gave the most excellent ammonia sensing in term of conductance changing and responding time. Film thickness as well as operating temperature and humidity also influenced the sensing of PAni-PVA blended film. The optimized condition was using a 0.15 – 0.20 mm film thickness operating at room temperature (30°C) and 60%RH. This film The ammonia sensing of this film was reversible. The response and recovery time were 10 and 20 minutes, respectively. The responses of repeated sensing of ammonia gas were reproducible up to 9 cycles. In the presence of 10 to 100 ppm of ammonia gas, the changes of conductivity were well related to the concentration of ammonia gas.

Department.....Chemistry.....Student's signature.....Chatuporn Sawatruksa.....
Field of study...Chemistry.....Advisor's signature.....Puttaruksa V.....
Academic year 2006.....

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to demonstrate all of my thankfulness to my advisor, Dr. Puttaruksa Varanusupakul, for her suggestions, encouragements, counsels, critical reading and loving care. In addition, I would like to extend my appreciation to Associate Professor Sirirat Kokpol, Associate Professor Dr. Orawon Chailapakul and Assistant Professor Boosayarat Tomapatanaget for their valuable suggestions as my thesis committees. This work cannot be completed without kindness and helps of many people. I would like thank Dr. Sirakarnt Dhitavat (Faculty of Veterinary Science, Chulalongkorn University) for ammonia detector. I would like to show my extended friendship to all members of the Environment Research Unit for their helpfulness, encouragements and valuable suggestions; especially Mahidol Wittayanusorn School was also noted for their tremendous support.

And lastly, my heartfelt gratitude goes to my beloved family; father, mother, my sister and my brother for all their love, understanding and support.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (IN THAI) iv
ABSTRACT (IN ENGLISH) v
ACKNOWLEDGEMENTS vi
CONTENTS vii
LIST OF TABLES x
LIST OF FIGURES xi
LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS xii

CHAPTER I: INTRODUCTION 1
1.1 Introduction 1
1.2 Literature Review 1
1.2.1 Metal-Oxide Gas Sensors 2
1.2.2 Catalytic Ammonia Gas Sensors 3
1.2.3 Optical Gas Sensors 4
1.2.3.1 Spectrophotometric Ammonia Detection 4
1.2.3.2 Optical absorption Ammonia Detection 5
1.2.4 Conducting Polymer Gas Sensors 6
1.2.5 Polymer Blends for Gas Sensor 11
1.3 The purpose of the Study 12

CHAPTER II: THEORY 13
2.1 Polyaniline 13
2.1.1 Properties of Polyaniline 13
2.1.2 Polyaniline Synthesis 15
2.1.2.1 Chemical Synthesis 15
2.1.2.2 Electrochemical Synthesis 16
2.1.3 The Reason for Conduction in Polyaniline 16

Page

2.1.4 Polyaniline Doping 18
2.1.4.1 Oxidative Doping 19
2.1.4.2 Acidic Doping 20
2.2 Ammonia Sensing of Polyaniline 21
2.3 Polymer Blends 24
2.3.1 Process of Polymer Blending 24
2.3.2 Properties of Polymer Blend 25

CHAPTER III: EXPERIMENTAL 26
3.1 Materials 26
3.2 Methodology 26
3.2.1 Synthesis of Polyaniline-Ploy vinyl Alcohol Blended Film 26
3.2.1.1 Preparation of Polyaniline Emeraldine Base 26
3.2.1.2 Preparation of Polyaniline Film 27
3.2.2 Characterization PAni-PVA Blended Film 28
3.2.2.1 Fourier Transform Infrared Spectrometer(FTIR) 28
3.2.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM) 28
3.2.2.3 Conductivity of Polymer Films 28
3.2.3 Ammonia Sensing by PAni-PVA Blended Film 28
3.2.3.1 Experimental Set-up for Ammonia Sensing 29
3.2.3.2 Effect of Citric Acid 30
3.2.3.3 Effect of Film Thickness 30
3.2.3.4 Effect of Temperature and Humidity 31
3.2.3.5 Response Time and Recovery Time 31
3.2.3.6 Repeatability 32
3.2.3.7 Linearity 32

Page

CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION 33
4.1 Characterization of Synthesized Polyaniline 33
4.2 Citric Acid Doped Polyaniline Characterization 35
4.2.1 Fourier-Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) 35
4.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM) 37
4.2.3 Conductivity of Polymer Films 38
4.3 Ammonia sensing by PAni-PVA Blended Film 41
4.3.1 Effect of Citric Acid 41
4.3.2 Effect of Film Thickness 42
4.3.3 Effect of Temperature and Humidity 43
4.3.4 Response Time and Recovery Time 44
4.3.5 Repeatability 46
4.3.6 Linearity 48

CHAPTER V: CONCLUSIONS 49
5.1 Conclusion 49
5.2 Suggestion of future work 50

REFERENCES 51

VITA 58

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	The different forms of polyaniline	14
3.1	Percent of citric acid in PVA solution	27
4.1	The IR characteristic peaks of the synthesized PAni-EB	34
4.2	Conductance of PAni-PVA blended films at level 1 of film thickness	43
4.3	Reproducibility of PAni-PVA blended film when exposed various ammonia concentrations	47

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Acid doping and oxidative doping of PANi	7
2.1	General formula of PAni	13
2.2	Structure for the most common conducting polymer	17
2.3	Doping mechanisms of PAni	18
2.4	Interpretation of the sensitivity and reversibility of PAni-HA layer	22
2.5	Interpretation of the sensitivity of PAni-AA sensor	23
2.6	Schematic pictures of the components of a ternary A+B+AB polymer blend	25
3.1	Schematic view of the experimental set-up for ammonia sensing	29
3.2	Casting unit	30
3.3	Response time and recovery time	32
4.1	Synthesis of polyemeraldine base (PAni-EB)	33
4.2	The IR spectrum of synthesized PAni-EB	34
4.3	The IR spectra of (a) PAni-EB, (b) PAni-HCl, (c) PAni-citric acid	36
4.4	SEM of Polyaniline films (a) PVA (b) PVA-citric acid (c) PAni-EB-PVA (d) PAni- PVA blended film	37
4.5	Conductance of polymer films on the exposure of 90 ppm ammonia gas.	38
4.6	Proposed mechanism of PAni-PVA blended film for ammonia sensing ..	40
4.7	Conductance of PAni-PVA blended films with different quantities of citric acid when exposed to 90 ppm of ammonia gas	41
4.8	Effect of film thickness on ammonia sensing	42
4.9	Effect of temperature and humidity on conductivity response to ammonia	44
4.10	Response time and recovery time of PAni-PVA blended films	45
4.11	Response of PAni-PVA blended film when repeatedly exposed to ammonia gas	46
4.12	Conductance of PAni-PVA blended film with 4% citric acid when exposed to ammonia gas	48

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

g	Gram
M	Molar concentration
min	Minute
ml	Milliter
mm	millimeter
nS	nanosemen
PAni	Polyaniline
PAni-EB	Polyemeraldine base
PAni-ES	Polyemeraldine salt
PAni-LEB	Polyleucoemeraldine base
PAni-PNB	Polypernigraniline base
ppm	Part per million
PPy	Polypyrrole
PT	Polythiophene
PVA	Polyvinyl alcohol
%RH	Relative humidity percentage
%RSD	Relative standard deviation percentage
SD	Standard deviation
w/v	weight by volume