

Katarzyna Dunst

**Temat rozprawy doktorskiej: Czujniki gazów wykorzystujące polimery przewodzące
(Gas sensors based on conducting polymers)**

Streszczenie

Czujniki gazów są stosowane do jakościowego i ilościowego wykrywania substancji chemicznych, zwłaszcza w celu monitorowania środowiska, ochrony osobistej, bezpieczeństwa i kontrolowania procesów. Celem rozprawy doktorskiej było zbadanie możliwości zastosowania polimerów przewodzących w czujnikach gazów środowiskowych. W ramach pracy wytworzono warstwy gazoczułe PEDOT/CIO₄⁻, PPy, GO oraz RGO, a także PEDOT-MWCNTs, PEDOT-Ti₃C₂T_x oraz PEDOT-RGO. Wytworzone warstwy zostały scharakteryzowane pod względem elektrycznym oraz strukturalnym. Wykonane w pracy doktorskiej badania wskazały na możliwość zastosowania polimerowego czujnika gazu wykorzystującego polimer PEDOT, jako integratora całkowitego przepływu gazu NO₂. Wykorzystanie polimeru PEDOT w takim zastosowaniu jest podejściem nowym, nie stosowanym nigdy wcześniej w wypadku polimerów przewodzących. Badania temperaturowe tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy umożliwiły otrzymanie istotnych informacji na temat wpływu temperatury pracy oraz wygrzewania czujników wykorzystujących te materiały w kontekście tworzenia się defektów strukturalnych. W pracy, ponadto, po raz pierwszy podjęto próbę naniesienia warstwy PEDOT-Ti₃C₂T_x metodą elektropolimeryzacji, a także po raz pierwszy użyto ją w zastosowaniach czujników gazów. Zaproponowane w rozprawie doktorskiej podwyższenie temperatury pracy zwiększyło czułość czujników, przyspieszyło czasy odpowiedzi, a także pomogło w zniwelowaniu wpływu wilgotności. Ponadto, podjęto się próby wyjaśnienia mechanizmu reakcji RGO, PEDOT/CIO₄⁻ oraz PEDOT-RGO z gazem NO₂. Wyniki badań potwierdziły, iż NO₂ powoduje nadutlenienie PEDOT/CIO₄⁻ co skutkuje jego nieodwracalną odpowiedzią. W wypadku krótkoterminowej odpowiedzi w obecności NO₂, PEDOT z kompozytu PEDOT-RGO nie reaguje z gazem. NO₂ chętniej reaguje z RGO, a tym samym podczas krótkoterminowej odpowiedzi, zredukowany tlenek grafenu „chroni” polimer przed nadutlenieniem. Kiedy większość centrów aktywnych zostanie obsadzona, NO₂ zaczyna reagować z polimerem PEDOT. Przedstawione wyniki mają oryginalny charakter i stanowią nowy wkład do dziedziny czujników gazów środowiskowych.

English abstract

The gas sensors have been extensively used for qualitative and quantitative detection of chemical substances especially for environmental monitoring, personal protection, safety and process control. Recently, the combination of conducting polymers with carbon nanomaterials for the development of novel biomaterials and devices has attracted great attention in the field of electrochemical sensors. In this dissertation PEDOT/ ClO_4^- , PPy, GO, RGO, PEDOT-MWCNTs, PEDOT- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and PEDOT-RGO sensors were investigated. The sensing layers have been successfully prepared by an electropolymerization method. The layers have been electrically and structurally characterized. In this study the first attempt to form the PEDOT- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ layer by an electropolymerization method was made. Moreover, PEDOT- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ was used the first time in gas sensor applications. In the case of PEDOT-MWCNTs, PEDOT- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and PEDOT-RGO the higher operating temperature improves the sensitivity and helps to overcome the influence of the humidity. It was noted, that the PEDOT-RGO exhibits a sensitivity of more than 2 times higher than that of pristine RGO and GO to NO_2 . The PEDOT-RGO structure allows obtaining a higher opened surface area and thereby a higher sensitivity and more repeatable response in comparison with GO and RGO itself. The electrical measurements of graphene oxide and reduced graphene oxide as a function of temperature have provided important information in the context of structural defects.

In this dissertation it was also shown, that PEDOT exposed to NO_2 irreversibly change its resistance. Moreover, the resistance change for a given time depends on gas concentration. Therefore, a polymer gas sensor could be used as a gas dosimeter. In the field of conducting polymers it is a new approach. In order to clarify the reaction mechanism of PEDOT-RGO with nitrogen dioxide, in situ Raman spectroscopy was applied. The experimental results indicate that NO_2 causes overoxidation of PEDOT/ ClO_4^- which leads to resistance increase and irreversible response. In contrast, the PEDOT-RGO response during short time exposure to NO_2 is reversible. It turns out that PEDOT from the PEDOT-RGO composite does not react with the gas and reduced graphene oxide “protects” the polymer from overoxidation.