

Nghiên cứu hình thái bề mặt của màng polyaniline ảnh hưởng đến hiệu suất cảm biến khí NH₃ ở nhiệt độ phòng

Luyện Quốc Vương^{1,2}, Bùi Văn Dân¹, Nguyễn Trọng Nghĩa¹, Hoàng Thị Hiến^{1,3,4}, Hồ Trường Giang³, Trần Trung⁵, Trần Thanh Bình⁶, Chu Văn Tuấn^{1*}

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

²Trường Cao đẳng Cơ điện Hà Nội

³Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁴Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁵Trường Đại học Hòa Bình

⁶Trường Cao đẳng nghề Công nghiệp Hà Nội

Ngày nhận bài 4/8/2020; ngày chuyển phản biện 7/8/2020; ngày nhận phản biện 14/9/2020; ngày chấp nhận đăng 1/10/2020

Tóm tắt:

Trong bài báo này, các tác giả trình bày một số kết quả nghiên cứu về các hình thái bề mặt khác nhau của màng polyaniline (PANi) được tổng hợp trực tiếp trên bề mặt vi điện cực Pt/SiO₂ bằng phương pháp điện hóa. Kết quả phân tích cấu trúc hình thái bề mặt và thành phần hóa học của màng PANi được nghiên cứu lần lượt bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR). Sản phẩm thu được với các dây nano có đường kính từ 50÷100 nm, chiều dài dây vài micromet phụ thuộc vào nồng độ aniline và điều kiện tổng hợp. Các kết quả thu được chứng minh rằng, các dây nano PANi là những đối tượng đầy tiềm năng cho phát hiện khí NH₃ ở nhiệt độ phòng.

Từ khóa: cảm biến khí, NH₃, polyaniline.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Khí NH₃ được sử dụng trong rất nhiều lĩnh vực như sản xuất phân bón, công nghiệp dệt may, công nghiệp dầu khí, công nghiệp thực phẩm, ứng dụng cho xử lý nước thải... Tuy vậy, NH₃ lại là một loại khí độc, có thể gây hại tới sức khỏe của con người ở nồng độ rất thấp (cỡ 25 ppm), nó có khả năng gây tổn thương mạnh đến da, mắt, đường hô hấp, thậm chí gây tử vong nếu bị nhiễm ở nồng độ cao. Vì thế, vấn đề phát hiện và phân tích nồng độ khí NH₃ để đưa ra cảnh báo, xử lý ở các giới hạn nguy hiểm khi phát thải ra môi trường không khí là rất cần thiết. Gần đây, cảm biến độ dẫn điện dựa trên các oxit kim loại cấu trúc nano cho phát hiện nhanh khí NH₃ như ZnO, WO₃, SnO₂ được quan tâm nghiên cứu do chúng có ưu điểm: độ nhạy cao, thời gian hồi đáp nhanh, nhỏ gọn, giá thành rẻ [1-3]. Tuy nhiên, một trong những nhược điểm lớn nhất của loại cảm biến này là hoạt động ở nhiệt độ cao (đến vài trăm độ), dẫn đến giảm tính ổn định theo thời gian hoạt động do sự thay đổi về hình thái cấu trúc hạt tinh thể của vật liệu nhạy khí [3, 4]. Vì vậy, việc tìm kiếm những vật liệu nhạy khí thay thế có thể hoạt động ở vùng nhiệt độ phòng được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm.

Vật liệu polymer dẫn như polyaniline - PANi hay

polypyrrole - PPy được quan tâm nghiên cứu cho khả năng nhạy khí tại nhiệt độ phòng. Trong đó, PANi cấu trúc nano được chế tạo và khảo sát cho nhạy khí NH₃ [5, 6]. PANi có thể được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau như hóa học, vật lý và điện hóa [6, 7]. Trong đó, phương pháp điện hóa là khá đơn giản để có thể đạt được lớp màng PANi đồng đều cấu trúc nano có độ xốp cao, phù hợp cho chế tạo các linh kiện cảm biến khác nhau. Hiện nay, các nghiên cứu về cấu trúc hình thái và tính chất của màng polymer nhằm giảm thời gian hồi phục/thời gia hồi đáp khi hoạt động ở nhiệt độ phòng vẫn là thách thức đối với các nhà khoa học.

Trong nghiên cứu này, các màng PANi được tổng hợp trực tiếp lên vi điện cực Pt/SiO₂ với hình thái bề mặt được khảo sát qua thay đổi nồng độ monomer aniline và định hướng cho nhạy khí NH₃ ở nhiệt độ phòng.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp các màng PANi từ sự thay đổi tỷ lệ nồng độ mol giữa axit H₂SO₄ và aniline bằng phương pháp điện hóa quét thế vòng tuần hoàn cyclic voltammetry (CV) trên hệ điện hóa AutoLab PGS302 (Metrohm AutoLab) trực tiếp lên vi điện cực Pt/SiO₂. Các monomer aniline ở bảng 1 với các nồng độ khác nhau (0,1; 0,2; 0,5 và 1 M) được lần lượt thêm

*Tác giả liên hệ: Email: chuvan Tuan@utehy.edu.vn

Research on surface morphology of polyaniline film affecting NH₃ gas sensor efficiency at room temperature

Quoc Vuong Luyen^{1,2}, Van Dan Bui¹,
 Trong Nghia Nguyen¹, Thi Hien Hoang^{1,3,4},
 Trung Giang Ho³, Trung Tran⁵,
 Thanh Binh Tran⁶, Van Tuan Chu^{1*}

¹Hung Yen University of Technology and Education

²Ha Noi College of Electromechanics

³Institute of Materials Science,

Vietnam Academy of Science and Technology

⁴Graduate University of Science and Technology,

Vietnam Academy of Science and Technology

⁵Hoa Binh University

⁶Ha Noi Industrial Vocational College

Received 4 August 2020; accepted 1 October 2020

Abstract:

In this paper, the authors presented some research results on the various surface morphologies of polyaniline (PANi) film, directly synthesised on Pt/SiO₂ interdigitated microelectrode area by electrochemical method. The outcomes of surface morphology and chemical composition structure analysis of PANi film were studied by Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and Fourier-transform infrared (FT-IR), respectively. The PANi film was fabricated with the nanowires (NWs) form with their diameter from 50÷100 nm. The length of several micrometers depends on aniline concentration and synthesis condition. The obtained consequences demonstrated that the PANi - NWs are fully potential objects for the detection of NH₃ gas at room temperature.

Keywords: gas sensors, NH₃, polyaniline.

Classification number: 1.4

vào trong dung dịch H₂SO₄ 1 M và tạo ra một thể tích tổng cỡ 50 ml. Trong thí nghiệm này, thế quét được đặt từ -200 đến 1000 mV, tốc độ quét là 20 mV/s, số vòng quét là 12 vòng và các mẫu thu được được đặt tên tương ứng với các nồng độ aniline là PA-0,1; PA-0,2; PA-0,5; PA-1 (bảng 1).

Bảng 1. Thay đổi nồng độ của monomer aniline và cố định các thông số điện hóa.

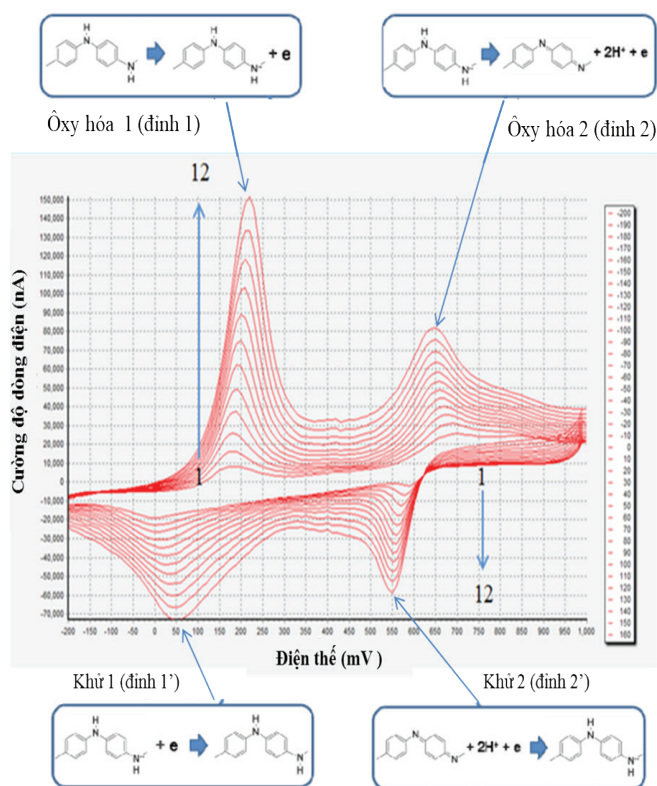
Tên mẫu	Nồng độ mol C ₆ H ₅ NH ₂ (M)	Nồng độ mol H ₂ SO ₄ (M)	Tốc độ quét (mV/s)	Số vòng quét
PA-0,1	0,1	1	20	12
PA-0,2	0,2			
PA-0,5	0,5			
PA-1	1			

Tất cả các mẫu thu được lại tiếp tục được điện hóa một lần nữa trong dung dịch H₂SO₄ 0,05 M nhằm ổn định tính điện hóa của màng PANi. Sau đó, rửa bằng nước cất hai lần và đem sấy ở nhiệt độ 50°C trong thời gian 30 phút. Quan sát thấy các màng PANi trên bề mặt vi điện cực đều có màu xanh sẫm. Để xác định thành phần cấu trúc, hình thái bề mặt vật liệu tổng hợp được, chúng tôi sử dụng các phương pháp phân tích sau: phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) để xác định đặc trưng cấu trúc điện tử của vật liệu PANi. Thu thập và xử lý số liệu nhạy khí được thực hiện nhờ máy đo điện trở Keithley 6487 trên phần mềm VEE Pro.

Kết quả và thảo luận

Đường đặc trưng cyclic voltammetry (CV)

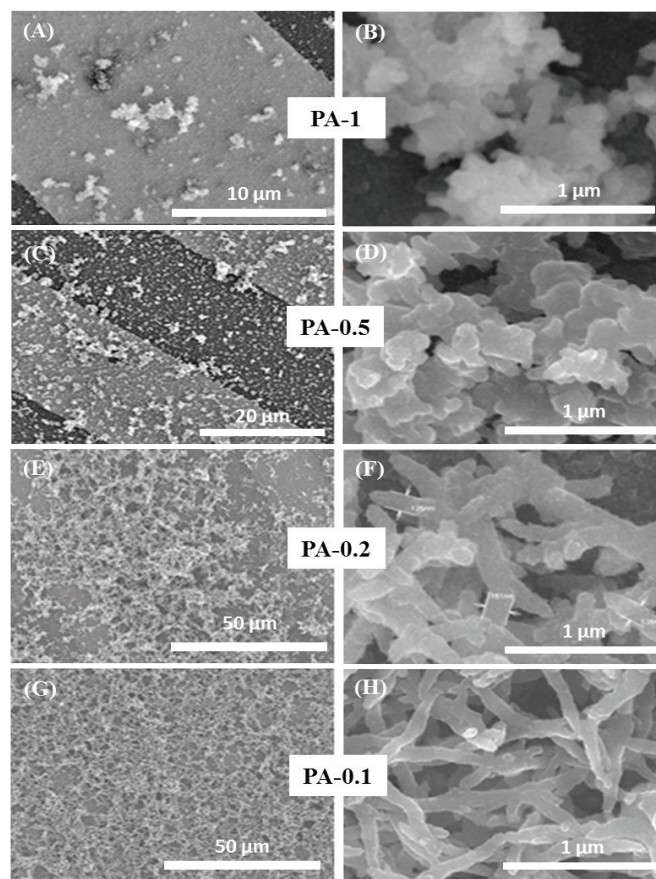
Đặc trưng CV của vật liệu PANi được tổng hợp trong dung dịch axit H₂SO₄ trên vi điện cực Pt/SiO₂ được thể hiện ở hình 1. Nhóm cặp oxy hóa khử thứ nhất nằm trong khoảng từ 0 đến 250 mV với điện cực so sánh là Ag/AgCl chỉ ra quá trình khử hoàn toàn leucoemeraldine sang dạng bán oxy hóa emeraldine. Nhóm cặp oxy hóa khử thứ hai xuất hiện trong khoảng từ 500 đến 700 mV với điện cực so sánh là Ag/AgCl chỉ ra quá trình chuyển emeraldine thành pernigraniline bị oxy hóa hoàn toàn. Ngoài ra, nhóm cặp oxy hóa khử thứ hai liên quan rất nhiều đến sự hình thành quá trình proton hóa. Những kết quả trên chỉ ra rằng, các màng PANi đã được tổng hợp thành công thông qua con đường lắng đọng điện hóa. Sự thay đổi cường độ dòng điện trong quá trình oxy hóa được cho là sự đóng góp của các ion tạp chất (H⁺ và SO₄²⁻) trong suốt quá trình tổng hợp. Khi tăng thời gian phản ứng oxy hóa khử làm cho cường độ dòng điện tăng, dẫn đến kích thước của màng trở nên lớn hơn.



Hình 1. Đường cong CV của mẫu màng PA-0,1 trong dung dịch H₂SO₄ với số vòng quét là 12 vòng.

Hình thái bề mặt của vật liệu PANi qua ảnh hiển vi điện tử quét (FE-SEM)

Ảnh FE-SEM của những mẫu màng PANi được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa quét vòng CV, khi giảm nồng độ mol của aniline lần lượt từ 1, 0,5, 0,2 và 0,1 M trong dung dịch H₂SO₄ 1 M với tốc độ quét 20 mV/s, số vòng quét 12, thế quét từ -200 đến 1000 mV ta thu được các mẫu PA-1, PA-0,5, PA-0,2 và PA-0,1 tương ứng với hình thái bề mặt (hình 2). Từ những ảnh FE-SEM phóng đại thấp của mẫu PA-0,1 (hình 2G) cho thấy, sự phân bố của màng PANi trải đều trên bề mặt của vi điện cực Pt/SiO₂. Trong khi đó, ảnh FE-SEM phóng đại thấp của những mẫu PA-0,2, PA-0,5, PA-1 lần lượt trên các hình 2E, C, A chỉ ra rằng sự phân bố của màng PANi trên bề mặt của vi điện cực Pt/SiO₂ không đồng đều và thưa dần khi tăng nồng độ aniline trong dung dịch điện hóa. Ảnh FE-SEM phóng đại cao của 4 mẫu PA-1, PA-0,5, PA-0,2, PA-0,1 được quan sát lần lượt trên hình 2B, D, F, H tương ứng cho thấy rõ một sự khác nhau hoàn toàn về hình thái bề mặt của các mẫu. Cụ thể là mẫu PA-1 quan sát được có hình dạng giống như các cục san hô mọc trên bề mặt vi điện cực Pt/SiO₂, với các mầm nhỏ nhú ở xung quanh.

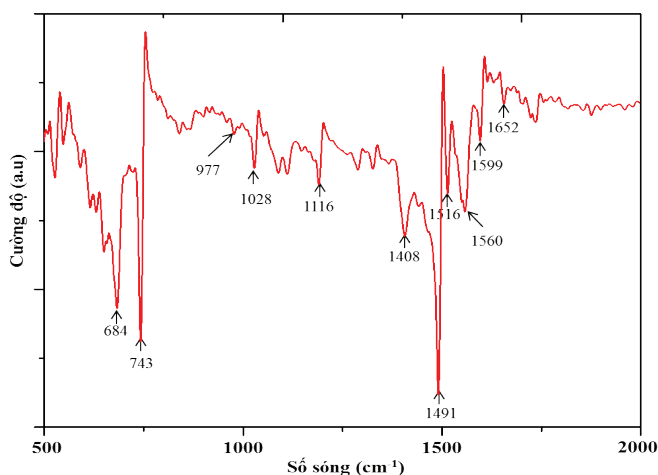


Hình 2. Ảnh FE-SEM của màng PANi tổng hợp được khi thay đổi nồng độ mol aniline. 1 M: mẫu PA-1 (A, B); 0,5 M: mẫu PA-0,5 (C, D); 0,2 M: mẫu PA-0,2 (E, F) và 0,1 M: mẫu PA-0,1 (G, H).

Trong khi đó, những mầm nhú ở xung quanh của mẫu PA-0,5 phát triển dài ra và mật độ phân bố của các cục san hô trên bề mặt vi điện cực Pt/SiO₂ cũng tăng lên khá nhiều. Khi tiếp tục giảm nồng độ monome aniline xuống 0,2 M (mẫu PA-0,2), một sự thay đổi đáng kể khác là đã xuất hiện các dây với đường kính vẫn còn khá lớn và chiều dài ngắn. Khi nồng độ monome aniline giảm xuống 0,1 M, các dây PANi trong mẫu PA-0,1 phát triển dài ra và đường kính giảm xuống đáng kể. Điều này có thể giải thích như sau: khi giảm nồng độ monome aniline trong dung dịch điện hóa từ 1 M xuống 0,1 M và giữ nguyên nồng độ mol của H₂SO₄ 1 M làm cho tốc độ polymer hóa nhanh, dẫn đến màng PANi thu được xốp và đồng đều hơn. Như vậy, các màng nano PANi đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp điện hóa, hình thái bề mặt và sự phân bố của màng trên bề mặt vi điện cực Pt/SiO₂ phụ thuộc rất nhiều vào tỷ lệ nồng độ monome aniline và các chất trong dung dịch điện hóa. Trong số những mẫu trên, mẫu PA-0,1 được xem như là có nhiều hứa hẹn trong lĩnh vực ứng dụng cảm biến khí.

Đặc trưng cấu trúc điện tử của màng PANi

Cấu trúc của màng PANi trên vi điện cực Pt/SiO₂ được nghiên cứu thông qua phổ FT-IR. Hình 3 là phổ FT-IR của màng PANi (mẫu PA-0,1) trong thang đo từ 500 đến 2000 cm⁻¹. Dải sóng dài có tâm nằm ở vị trí 1652 cm⁻¹ được quy cho là những dao động liên kết C=N. Những pic ở các vị trí có số sóng 1599, 1560, 1516, 1491cm⁻¹ đặc trưng cho những dao động liên kết C=C. Trong đó, dải sóng ở vị trí 1599 và 1491 cm⁻¹ đặc trưng cho PANi được proton hóa và được cho là những dao động kéo căng C=C của vòng benzen và quinoid [8]. Dao động kéo căng C-N⁺ được tìm thấy ở số sóng 1408 cm⁻¹ [9]. Ngoài ra trên phổ FT-IR còn cho thấy, dao động kéo dãn mạnh ở số sóng 1028 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết -NH⁺ và -NH⁺= cũng cho thấy sự hình thành polaron trong quá trình điện hóa màng PANi là chủ yếu, chứng tỏ mức độ quá trình oxy hóa lớn và dẫn đến một lượng lớn muối emeraldine. Theo quá trình này, một dải kích thích giữa vùng dẫn và vùng hóa trị có thể hình thành, điều này có một vai trò quan trọng trong sự dẫn điện của màng PANi. Đồng thời, dải hồng ngoại từ 1116 cm⁻¹ cũng chỉ ra quá trình tổng hợp proton trong PANi [10]. Trong phổ FT-IR, các dao động uốn cong bên ngoài mặt phẳng được tìm thấy ở vị trí 977 cm⁻¹. Ngoài ra, sự thay thế ortho ở các vị trí 1, 2 trong vòng benzen ở vị trí 743 cm⁻¹, các dao động của hợp chất aryl nitro ở vị trí 684 cm⁻¹.



Hình 3. Phổ FT-IR của màng PANi trên vi điện cực Pt/SiO₂.

Khảo sát tính chất nhạy khí NH₃ ở nhiệt độ phòng của màng PANi

Các kết quả khảo sát đặc trưng nhạy khí được đo trên nồng độ khí NH₃ thay đổi từ 45 đến 350 ppm và đo ở nhiệt độ phòng. Độ đáp ứng của cảm biến đã được nghiên cứu thông qua sự thay đổi điện trở của lớp màng nhạy khí tiếp xúc với khí cần phân tích NH₃ trong môi trường khí mang là không khí (N₂ và O₂) và khi chỉ có khí mang.

Độ đáp ứng của cảm biến được tính toán dựa vào công thức sau:

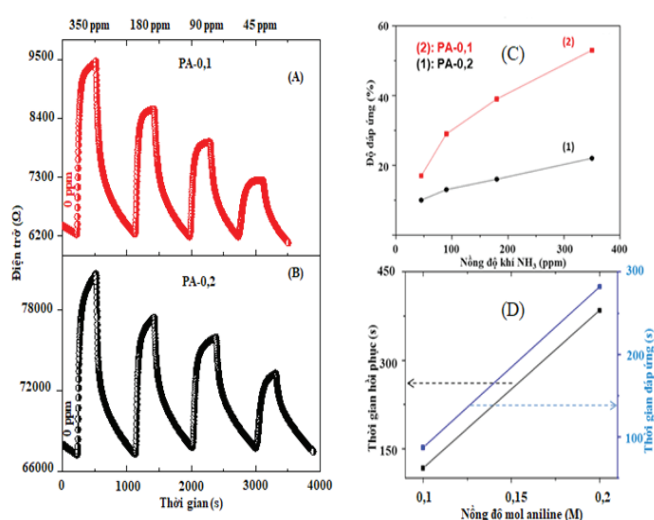
$$S = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \times 100$$

Trong đó, R_{gas} là điện trở của cảm biến trong môi trường khí NH₃, R_{air} là điện trở của cảm biến trong môi trường không khí.

Trong số 4 cảm biến PA-1, PA-0,5, PA-0,2 và PA-0,1 được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa quét thế vòng CV khi thay đổi nồng độ monome aniline từ 1 xuống 0,1 M tương ứng, các kết quả đo đạc và phân tích cho thấy: cảm biến PA-1 có điện trở rất lớn không đo được, cảm biến PA-0,5 cũng có điện trở khá lớn và không có tính thuận nghịch, không ổn định khi tiếp xúc với khí NH₃ do đó kết quả không trình bày ở đây mà chỉ tập trung vào cảm biến PA-0,2 và PA-0,1. Các đặc trưng nhạy khí NH₃ ở các nồng độ 45, 90, 180 và 350 ppm của cảm biến khí PA-0,2 và PA-0,1 được trình bày ở hình 4. Khi nồng độ aniline giảm từ 0,2 xuống 0,1 M, thì điện trở ban đầu của các màng cảm biến PA-0,2 và PA-0,1 lần lượt là 67487 và 6190 Ω, chứng tỏ tính dẫn điện của các màng PANi tăng. Hình 4A, B chỉ ra điện trở đáp ứng với các nồng độ khí NH₃ theo thời gian cho thấy khi được tiếp xúc với khí NH₃ trong môi trường khí mang là không khí thì điện trở của hai cảm biến đều tăng và dần đạt tới giá trị bão hòa, sau đó ngắt khí NH₃ đi chỉ còn lại khí mang, quan sát thấy điện trở giảm và trở về trạng thái ban đầu. Chứng tỏ rằng, các cảm biến đều có tính thuận nghịch tốt, do điện trở của cảm biến tăng khi có khí NH₃ chứng tỏ vật liệu màng PANi tổng hợp được đóng vai trò như một bán dẫn loại p khi tiếp xúc với khí khử NH₃ với đặc trưng cho điện tử.

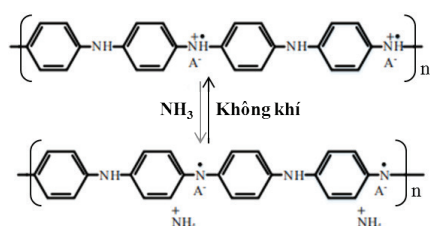
Hình 4C thể hiện độ đáp ứng của các cảm biến PA-0,2 và PA-0,1 theo nồng độ khí NH₃. Quan sát thấy, khi nồng độ khí NH₃ tăng từ 45 đến 350 ppm thì độ đáp ứng của các cảm biến màng PANi đều tăng và tăng khá tuyến tính, cụ thể là cảm biến PA-0,2 tăng từ 10-22%; cảm biến PA-0,1 tăng từ 17-53%. Tuy nhiên, độ đáp ứng của cảm biến PA-0,1 cao hơn so với độ đáp ứng của cảm biến PA-0,2 ở cả 4 nồng độ khí NH₃ là 45, 90, 180 và 350 ppm. Độ đáp ứng cao nhất của cảm biến dựa trên lớp nhạy màng PANi tổng hợp được bằng phương pháp điện hóa quét thế vòng CV là 53% (của cảm biến PA-0,1) khi tiếp xúc với 350 ppm khí NH₃.

Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến PA-0,1 và PA-0,2 khi cho tiếp xúc với khí NH₃ ở cùng nồng độ 350 ppm đã được tính toán từ đường cong điện trở đáp ứng theo thời gian (hình 4A, B) và được chỉ ra như ở hình 4D. Những tính toán chỉ ra rằng cảm biến PA-0,1 cho thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục lần lượt là 87 và 117 s, nhỏ hơn nhiều so với thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến PA-0,2 tương ứng là 282 và 385 s.



Hình 4. Các đặc trưng nhạy khí NH₃ ở các nồng độ 45, 90, 180 và 350 ppm của các cảm biến PA-0,2 và PA-0,1 khi thay đổi nồng độ mol aniline 0,2 và 0,1 M, tương ứng. (A, B) Điện trở độ đáp ứng theo thời gian ở các nồng độ khí NH₃; (C) Độ đáp ứng theo nồng độ khí NH₃; (D) Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của các cảm biến PA-0,1 và PA-0,2 khi tiếp xúc với khí NH₃ ở cùng nồng độ 350 ppm.

Một cơ chế cho cảm biến nhạy khí NH₃ của các màng PANi có thể được hiểu như sau: khi cho cảm biến màng PANi tiếp xúc với khí NH₃ thì màng PANi sẽ hấp thụ các phân tử khí ở trên bề mặt, sau đó những phân tử này sẽ khuếch tán vào bên trong. Hơn nữa, với đặc tính xốp và đường kính nhỏ cũng cho phép các phân tử khí khuếch tán vào và ra toàn bộ khối màng dây nano một cách nhanh chóng. Màng PANi là một polymer dẫn loại p và NH₃ được biết đến là một khí khử. Vì vậy, cơ chế đáp ứng và cơ chế hồi phục của màng PANi với việc phát hiện khí NH₃ có thể được giải thích bằng sự hấp thụ và giải phóng proton [11]. Cặp điện tử tự do của nguyên tử N trong phân tử NH₃ có thể kết hợp với quỹ đạo điện tử tự do của proton pha tạp. Điều này dẫn đến sự hấp thụ của nguyên tử N trong PANi, gây ra sự giảm các polaron và do đó làm tăng điện trở của màng PANi. Cơ chế nhạy khí của cảm biến màng PANi với khí NH₃ có thể được biểu diễn bằng sơ đồ hình 5.



Hình 5. Sơ đồ minh họa cơ chế tương tác của màng PANi (PANi-ES) với khí NH₃.

Những kết quả ở trên chứng tỏ rằng, cảm biến PA-0,1 với hình thái là các dây nano với đường kính nhỏ trong khoảng từ 50 đến 100 nm và có chiều dài tới hàng trăm micro mét là phù hợp cho hiệu suất cảm biến để phát hiện khí NH₃. Điều

đáng nói là các cảm biến dựa trên màng PANi đều vận hành ở nhiệt độ phòng.

Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp được vật liệu PANi bằng phương pháp điện hóa, hình thái bề mặt của vật liệu PANi phụ thuộc vào nồng độ anilin và điều kiện tổng hợp. Bên cạnh đó, nhóm nghiên cứu đã sử dụng vật liệu PANi để khảo sát tính chất nhạy khí NH₃ ở nhiệt độ phòng. Cảm biến khí sử dụng màng PANi ở nồng độ 350 ppm khí NH₃ cho độ nhạy 53%, thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục lần lượt là 87 và 117 s. Vật liệu nano polyaniline nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công rất phù hợp cho việc chế tạo cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng với hiệu suất cao, ứng dụng trong các thiết bị quan trắc môi trường không khí.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02-2017.305. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] K. Shingange, et al. (2016), “Highly selective NH₃ gas sensor based on Au loaded ZnO nanostructures prepared using microwave-assisted method”, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **479**, pp.127-138.

[2] G.S. Trivikrama Rao, et al. (1999), “Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature”, *Sens. Actuators B Chem.*, **55(2-3)**, pp.166-169.

[3] G. Korotcenkov (2007), “Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice Mater”, *Sci. Eng. B*, **139**, pp.1-23.

[4] G. Korotcenkov (2008), “The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors”, *Mate. Sci. Eng.*, **61**, pp.1-39.

[5] A. Kaushik, et al. (2015), “Organic-inorganic hybrid nanocomposite-based gas sensors for environmental monitoring”, *Chemical Reviews*, **115**, pp.4571-4606.

[6] M.J. Setka, et al. (2017), “Nanostructured polypyrrole-based ammonia and volatile organic compound sensors”, *Sensors*, **17**, pp.562-590.

[7] S. Wang, et al. (2013), “Organic/inorganic hybrid sensors: A review”, *Sensors and Actuators B*, **182**, pp.467-481.

[8] E. Song, et al. (2013), “Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing”, *Nanomaterials*, **3(3)**, pp.498-523.

[9] B. Butoi, et al. (2017), “Morphological and structural analysis of polyaniline and poly(o-anisidine) layers generated in a DC glow discharge plasma by using an oblique angle electrode deposition configuration”, *Polymers*, **9(12)**, pp.732-750.

[10] X. Du, et al. (2014), “Polyaniline with high crystallinity degree: Synthesis, structure, and electrochemical properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, p.40827.

[11] A.N. Jarad, et al. (2016), “Synthesis and characterization thin films of conductive polymer (PANi) for optoelectronic device application”, *AIP Conference Proceedings*, **1733**, p.020020.