

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

ДАТЧИК ВЛАЖНОСТИ НА ОСНОВЕ ЯЧЕЕК  
С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, СОДЕРЖАЩИМ  
ОРАНЖЕВЫЙ КРАСИТЕЛЬ И ГРАФЕН

© 2019 г. Мухаммед Тарик Саид Чани<sup>a, b</sup>, Хасан С. Каримов<sup>c, d, \*</sup>, Хонг Менг<sup>e, f</sup>,  
Хаким М. Ахмедов<sup>d</sup>, Имран Муртаза<sup>g</sup>, Умайр Асгар<sup>c</sup>, С. Замир Аббас<sup>c</sup>, Рашид Али<sup>c</sup>,  
Абдулла М. Асири<sup>a, b</sup>, Набила Наваз<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Центр передовых исследований материалов, Университет короля Абдулазиза,  
п. я. 80203, Джидда, 21589 Саудовская Аравия

<sup>b</sup>Химический факультет, Факультет науки, Университет короля Абдулазиза,  
п. я. 80203, Джидда, 21589 Саудовская Аравия

<sup>c</sup>Институт инженерных наук и технологий ГИК, район Сваби, КПК, Топи, 23640 Пакистан

<sup>d</sup>Центр инновационного развития науки и новых технологий Академии наук Таджикистана,  
Душанбе, 734025 Таджикистан

<sup>e</sup>Институт перспективных материалов, Нанкинский технический университет, Нанкин, 211816 Китай

<sup>f</sup>Школа перспективных материалов, Пекинский университет, Шэньчжэньская аспирантура,  
Пекинский университет, Шэньчжэнь, 518055 Китай

<sup>g</sup>Физический факультет, Международный исламский университет, Исламабад, 44000 Пакистан

\*e-mail: tariqchani1@gmail.com

Поступила в редакцию 30.10.2018 г.

После доработки 22.03.2019 г.

Принята к публикации 10.05.2019 г.

В настоящей работе осуществлено изготовление и исследование тонкопленочных датчиков влажности на основе ячеек с твердым электролитом, содержащих оранжевый краситель (OD) и OD–графен. Серебряные (Ag) и медные (Cu) электроды толщиной 200 нм наносили на стеклянную подложку путем термического испарения. Между электродами был зазор 20 мкм, где осаждалась пленка твердого электролита толщиной от 8 до 12 мкм. Чистые OD и композиционные материалы OD–графен, содержащие 40 и 60 мас. % графена использовали в качестве твердых электролитов. Зависимости напряжения разомкнутой цепи ячеек от влажности измеряли в интервале от 34 до 90% относительной влажности (RH). Было обнаружено, что с увеличением влажности напряжение разомкнутой цепи ячеек увеличивается. В композиционных ячейках OD–графен при увеличении концентрации графена напряжение разомкнутой цепи увеличивалось соответствующим образом.

*Ключевые слова:* датчик влажности, оранжевый краситель, графен, напряжение разомкнутой цепи

DOI: 10.1134/S042485701912003X

## ВВЕДЕНИЕ

Датчики влажности играют важную роль в оценке состояния окружающей среды и в промышленности. В качестве чувствительных элементов в датчиках влажности был исследован ряд материалов на предмет их потенциального использования в качестве чувствительных элементов. На основании отклика материала с точки зрения различных характеристик на влажность датчики влажности можно классифицировать как емкостные, резистивные, гидрометрические, гравиметрические и оптические [1–4]. Изготовление и характеристика датчиков влажности на основе оранжевого красителя были описаны в работах

[5–9]. Изготовление электролизом и определение характеристик органических выпрямляющих соединений на основе оранжевого красителя было осуществлено в работе [10]. Фототермоэлектрический эффект в ячейке Zn/водный раствор оранжевого красителя/углерод был исследован в работе [11]. Для преобразования солнечной энергии в электрическую энергию были разработаны фототермоэлектрoхимические и фотоэлектрические элементы на основе OD. Фотоэлектрические исследования проводились в ячейках *n*-InAs/OD/Ag, *n*-InP/OD/ITO, Zn/OD/C, Cu/OD/Cu, *n*-InP/OD/C и *n*-GaAs/OD-VETP/проводящее стекло [12–17].

В последние годы был изготовлен и исследован ряд электрохимических датчиков, которые имеют некоторые преимущества перед резистивными или емкостными датчиками, в частности, из-за генерации напряжения, что в некоторой степени делает их более экономичными из-за отсутствия источника питания для измерения сопротивления, емкости или импеданса. Органический электрохимический транзистор на основе проводящего полимера PEDOT:PSS был испытан в качестве датчика влажности в [18]. Использование электрохимических датчиков для мониторинга качества городского воздуха в недорогих сетях высокой плотности было описано в работах [18] и [19]. В обзоре [20], где были описаны последние достижения в области электрохимических сенсоров и биосенсоров на основе графена, подробно обсуждается графен для использования в электрохимических ферментных и биосенсорах. Новые электрохимические транзисторы, основанные на проводящем полимере PEDOT, работающие при управляющих напряжениях всего нескольких вольт в объемном материале и с небольшим требованием к плоскостности подложки, были описаны в [21]. Были реализованы две транзисторные системы: бистабильный и динамический транзистор с отношением включения/выключения  $10^5$  и частотой модуляции 200 Гц. В работе [22] были исследованы электрохимические свойства ячейки Zn/водный раствор оранжевого красителя/уголь. В качестве электролита использовали раствор 3 мас. % оранжевого красителя ( $C_{17}H_{17}N_5O_2$ ) в дистиллированной воде. Электрод Zn имел отрицательный потенциал (-), в то время как угольный электрод имел положительный потенциал (+). Были проведены исследования напряжения-тока разряда, напряжения заряда/тока-времени и напряжения разряда/тока-времени, и эксперименты показали, что элемент является перезаряжаемым. Напряжение холостого хода и ток короткого замыкания заряженного элемента были равны 1.5 В и 0.45 мА соответственно. Эффективность тока разряда/заряда составляла 67%. Ячейка показала стабильное поведение, которое было обнаружено при исследовании характеристик напряжения/тока разряда и времени.

Реакции на аноде (Zn), катоде (C) и в объеме ячейки были представлены в работе [22]. Наблюдали, что с увеличением концентрации  $C_{17}H_{17}N_5O_2$  проводимость раствора также увеличивалась. В продолжение нашего исследования различных типов устройств [23–28] в настоящей статье мы представляем исследование свойств датчика влажности на основе элементов с твердым электролитом, содержащих оранжевый краситель и графен.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления электрохимических ячеек с твердым электролитом поверхностного типа имеющиеся в продаже оранжевый краситель (OD) и нанопорошок графена были приобретены у компании Sigma Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/european-export.html>).

На вставке рис. 1 показана молекулярная структура OD ( $C_{17}H_{17}N_5O_2$ ), который имеет молекулярную массу 323 г/моль и его плотность 0.9 г/см<sup>3</sup> [22]. Методом “горячего зонда” было установлено, что OD является полупроводником *p*-типа [22].

Изготовление электрохимических ячеек осуществляли следующим образом: в качестве подложек использовали предметные стекла из стекла медицинского назначения. На стеклянные подложки с помощью вакуумного испарения наносились серебряные (Ag) и медные (Cu) электроды толщиной 200 нм. Размер каждого электрода составлял 25 × 25 мм, а зазор между электродами составлял в среднем 20 мкм. Для приготовления трех композиций электролитов чистый OD, OD–40 мас. % графен и THEOD–60 мас. % отдельно смешивали с деионизированной водой. Эти смеси каплями наносили в зазор между электродами Ag и Cu. После сушки толщина пленок твердого электролита находилась в диапазоне от 8 до 12 мкм. На рис. 1 представлена принципиальная схема электрохимических ячеек с твердым электролитом Ag/OD–графен/Cu.

Зависимости напряжения разомкнутой цепи ячеек с твердым электролитом Ag/OD–графен/Cu от влажности измеряли в камере естественной влажности в интервале от 34 до 90%. Для измерения напряжения разомкнутой цепи использовали цифровой электронный мультиметр HIOKI-DT4253 с достаточно высоким входным сопротивлением и осциллограф PINTEK PS-350 в интервале влажности от 34 до 51%. Было обнаружено, что результаты, полученные цифровым мультиметром и осциллографом, были аналогичными. Влажность измеряли цифровым измерителем влажности TESPЕL 322.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показаны рентгеновские дифрактограммы образцов, снятые с использованием рентгеновской дифракционной системы (Philips PW1830) в режиме сканирования Брэгга–Брентано ( $\theta$ – $2\theta$ ), тогда как в качестве источника излучения использовали излучение  $Cu K\alpha$  при комнатной температуре. Для каждого образца рентгеновское сканирование повторяли три раза, и результаты оказались воспроизводимыми. На всех рентгенограммах пики графена наблюдали около  $26.60^\circ$ , что также соответствовало стандарт-

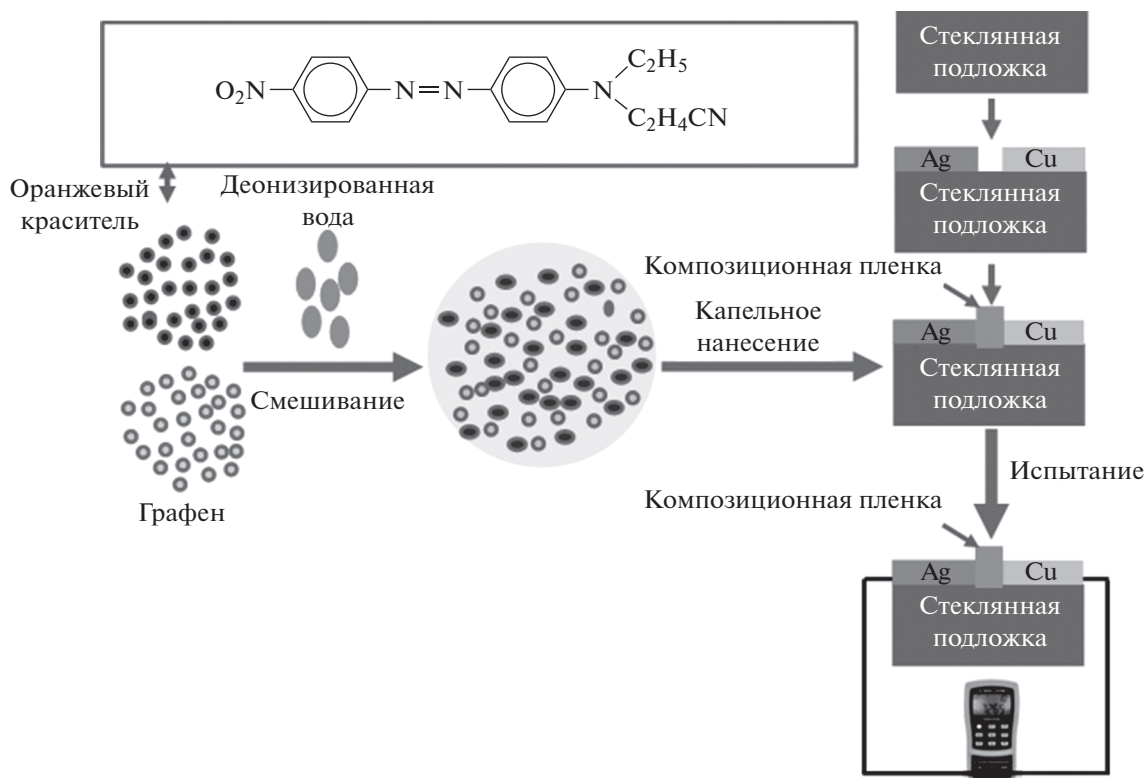


Рис. 1. Принципиальная схема изготовления электролитической ячейки Ag/OD–графен/Cu и молекулярная структура оранжевого красителя (вставка).

ным данным рентгенографии (код ICSD 0250284). Пики оранжевого красителя соответствуют коду ICSD 090819 [29].

На рис. 3 показана зависимость напряжения разомкнутой цепи ( $V_{oc}$ ) ячеек с твердым электролитом Ag/OD/Cu, Ag/OD–графен (40%)/Cu и Ag/OD–графен (60%)/Cu от влажности. Из рис. 3 видно, что напряжения разомкнутой цепи ячеек увеличивались с увеличением влажности. При увеличении относительной влажности от 34 до 90% напряжение разомкнутой цепи ячеек Ag/OD/Cu, Ag/OD–графен (40%)/Cu и Ag/OD–графен (60%)/Cu увеличилось в 12.0, 8.3 и 7.5 раз соответственно. Серебряный (Ag) электрод работал в качестве положительного электрода (+), и медный (Cu) электрод работал в качестве отрицательного электрода (–) ячеек.

Зависимости, показанные на рис. 3, можно приблизительно объяснить увеличением концентрации зарядов в электролите OD–H<sub>2</sub>O и изменением разностей потенциалов между электродами и растворами. Подобные процессы были описаны в конкретной литературе, связанной с электрохимией [30, 31].

На вставке рис. 3 показана зависимость напряжения разомкнутой цепи от концентрации гра-

фена в ячейке с твердым электролитом Ag/OD–графен/Cu при относительной влажности 62 и 90% соответственно. На рис. 3 видно, что при увеличении концентрации графена в ячейке Ag/OD–графен/Cu напряжение разомкнутой цепи увеличивается. Эти результаты могут быть объяснены увеличением проводимости OD, гра-

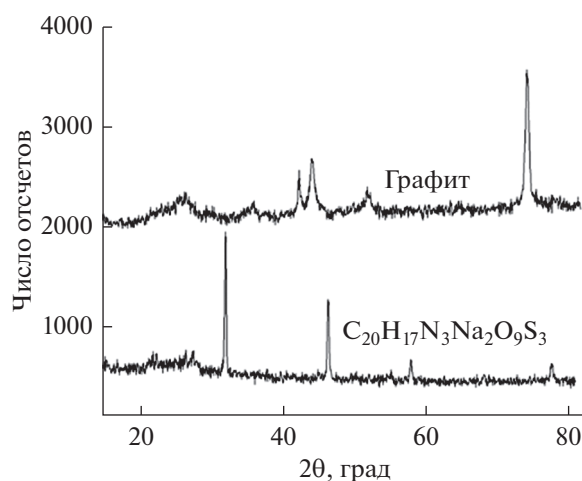


Рис. 2. Рентгенограмма образца оранжевого красителя и графена.

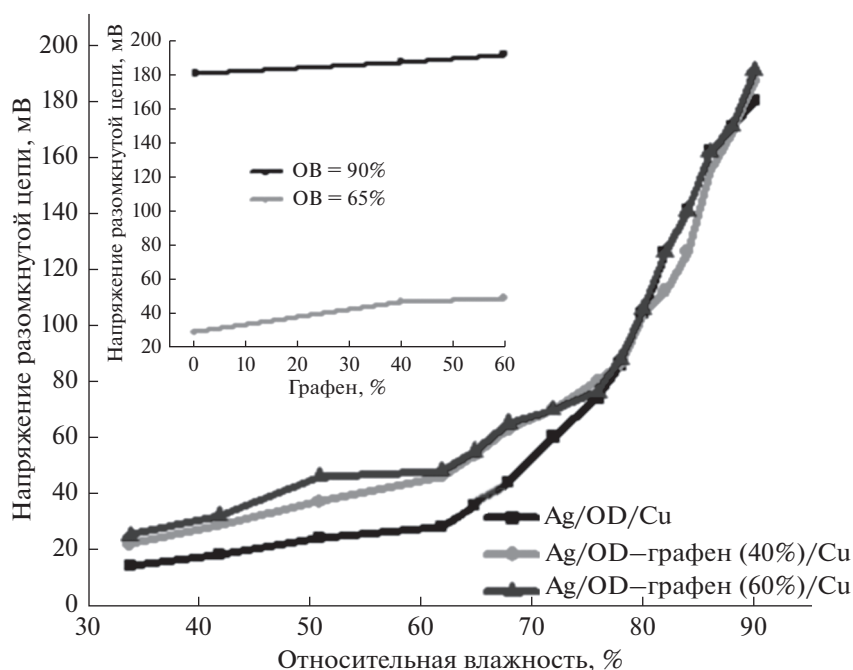


Рис. 3. Зависимость напряжения разомкнутой цепи изготовленных элементов от влажности и концентрации графена (вставка).

фена и водного (абсорбированного) электролита из-за присутствия в растворе наночастиц графена с высокой проводимостью.

Сравнение данных, представленных на вставке рис. 3, показывает, что при относительной влажности 62% и относительной влажности 90% напряжения возрастали в 1.7 и 1.1 раза соответственно с увеличением концентрации графена в образцах, что можно объяснить увеличением в проводимости композиционного материала OD–графен. С другой стороны, при увеличении влажности относительное увеличение напряжения является высоким, но из-за увеличения концентрации графена оно низкое. Можно предположить, что электрохимические процессы, реакции и уравнения в ячейках Ag/OD/Cu и Ag/OD–графен/Cu аналогичны ячейкам Zn/OD/C, описанным в работе [19]. Электродные потенциалы серебра и меди равны +0.8 и +0.16 В соответственно. Увеличение влажности может увеличить концентрацию ионов из-за взаимодействия OD и молекул воды, что, в свою очередь, увеличивает напряжение разомкнутой цепи ячеек, которое наблюдалось экспериментально.

Полученные результаты могут быть использованы для изготовления твердотельных электрохимических датчиков влажности на основе измерений напряжения разомкнутой цепи. Частичная нелинейность рассматриваемых графиков может быть линеаризована электронными схемами. Кроме того, элементы могут использоваться в ка-

честве твердых электрохимических источников электрической энергии малой мощности, особенно в герметичных условиях при повышенных уровнях влажности. При исследовании свойств и длительных испытаниях электронных устройств на основе электрохимических ячеек и датчиков с содержащим оранжевый краситель жидким электролитом [1–12] не наблюдали вредного воздействия на здоровье человека.

В настоящее время исследования свойств электрохимических ячеек с твердым электролитом считаются приоритетными по сравнению с электрохимическими элементами с жидким электролитом. Быстрое развитие твердоэлектролитных батарей на основе лития является одним из привлекательных примеров для разработки твердых электрохимических элементов благодаря их многочисленным преимуществам, таким как малый вес, небольшой объем, высокая термостойкость, устойчивость к ударам и вибрации, а также их простая конструкция [32–37]. Эти преимущества потенциально могут быть отнесены и к исследованным электрохимическим ячейкам на основе оранжевого красителя.

Дальнейшие исследования могут быть проведены при изучении возможного образования геля [38, 39], в том числе пластических и упругих свойств в системе молекул оранжевого красителя и воды, и особенно при изготовлении датчиков, отличных от твердотельных датчиков влажности, например, датчиков температуры, градиента тем-

пературы и инфракрасного излучения. Кроме того, исследование долговременной стабильности датчиков и их деградации также важно для практического применения устройств.

## ВЫВОДЫ

Влияние влажности на напряжение разомкнутой цепи ячеек на основе твердого электролита, содержащего оранжевый краситель и графенов, было исследовано в диапазоне влажности 34–90%. Серебро служило в качестве положительного электрода (+), а медь служила в качестве отрицательного электрода (–) электрохимических ячеек. Можно предположить, что электрическое взаимодействие между молекулами воды и оранжевого красителя приводит к увеличению концентрации ионов в ячейках Ag/OD/Cu и Ag/OD–графен/Cu. Увеличение напряжения разомкнутой цепи вызвано, вероятно, электрохимическим эффектом, который, в свою очередь, наблюдался благодаря наличию двух электродов (Ag и Cu) с разными электродными потенциалами. Присутствие графена в твердом электролите на основе OD, возможно, в первую очередь, увеличивает проводимость электролита в присутствии молекул воды. Будут проведены подробные исследования, чтобы прояснить электрические и электрохимические процессы. Электрохимические ячейки Ag/OD/Cu и Ag/OD–графен/Cu на основе твердого электролита, содержащего оранжевый краситель, молекулы H<sub>2</sub>O и графен, потенциально могут использоваться в качестве датчика влажности и/или в качестве электрохимической ячейки для устройств с низким энергопотреблением.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящий проект финансировал Деканат научных исследований (DSR) Университета короля Абдулазиза, Джидда, в рамках гранта № G-307-130-39. Поэтому авторы благодарят DSR за техническую и финансовую поддержку.

## ПРОТИВОРЕЧИЕ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет противоречия интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chani, M.T.S., Impedimetric sensing of temperature and humidity by using organic-inorganic nanocomposites composed of chitosan and a CuO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopowder, *Microchim. Acta*, 2017, vol. 184, p. 2349.
- Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Khalid, F.A., and Moiz, S.A., Polyaniline based impedance humidity sensors, *Solid State Sci.*, 2013, vol. 18, p. 78.
- Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Khalid, F.A., Raza, K., Farooq, M.U., and Zafar, Q., Humidity sensors based on aluminum phthalocyanine chloride thin films, *Physica E*, 2012, vol. 45, p. 77.
- Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Khan, S.B., and Asiri, A.M., Fabrication and investigation of cellulose acetate-copper oxide nano-composite based humidity sensors, *Sens. Actuators A*, 2016, vol. 246, p. 58.
- Karimov, K.S., Fatima, N., Sulaiman, K., Tahir, M.M., Ahmad, Z., and Mateen, A., Sensitivity enhancement of OD- and OD–CNT-based humidity sensors by high gravity thin film deposition technique, *J. Semicond.*, 2015, vol. 36, p. 034005.
- Saleem, M., Karimov, K.S., Karieva, Z., and Mateen, A., Humidity sensing properties of CNT–OD–VETP nanocomposite films, *Physica E*, 2010, vol. 43, p. 28.
- Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Khalid, F., Abbas, S., and Bhatti, M., Orange dye–polyaniline composite based impedance humidity sensors, *Chin. Phys. B*, 2013, vol. 22, p. 010701.
- Chani, M.T.S., Karimov, K.S., and Asiri, A.M., Fabrication and Characterization of Organic-Inorganic (Orange Dye-Vanadium Oxide) Composite Based Humidity Sensors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 1434.
- Moiz, S.A., Ahmed, M.M., and Karimov, K.S., Effects of temperature and humidity on electrical properties of organic semiconductor orange dye films deposited from solution, *Jap. J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, p. 1199.
- Karimov, K., Ahmad, Z., Ali, R., Noor, A., Akmal, M., Najeeb, M., and Shakoor, R., Fabrication and characterization of the organic rectifying junctions by electrolysis, *Appl. Phys. A*, 2017, vol. 123, p. 546.
- Karimov, K.S., Saleem, M., Akhmedov, K.M., Ali, T., and Bashir, M.M., Photo-thermo electric effect in Zn/orange dye aqueous solution/carbon cell, *Kuwait J. Sci.*, 2017, vol. 44.
- Ahmad, Z., Karimov, K.S., Touati, F., Ajmal, M.S., Ali, T., Kayani, S.H., Kabutov, K., Shakoor, R., and Al-Thani, N., n-InAs based photo-thermo-electrochemical cells for conversion of solar to electrical energy, *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 775, p. 267.
- Ahmed, M., Karimov, K.S., and Moiz, S., Photoelectric behavior of n-GaAs/orange dye, vinyl-ethynyl-trimethyl-piperidole/conductive glass sensor. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, p. 7822.
- Ali, T., Karimov, K.S., Akhmedov, K.M., Kabutov, K., and Farooq, A., Thermo photo-electrochemical effect in n-InP/aqueous solution of orange dye/C cell, *Electron. Mater. Lett.*, 2015, vol. 11, p. 259.
- Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Khan, S.B., and Asiri, A.M., Fabrication and investigation of flexible photo-thermo electrochemical cells based on Cu/orange dye aqueous solution/Cu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 5694.
- Karimov, K., Saleem, M., Bashir, M.M., and Ali, T., Temperature sensitivity of Zn/orange dye aqueous solution/carbon cell, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid. Commun.*, 2016, vol. 10, p. 205.
- Saleem, M., Sayyad, M., Kartmov, K., and Kabutov, K., Photoelectric studies of n-InP/orange dye/ITO cell, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2016, vol. 18, p. 123.

18. Nilsson, D., Kugler, T., Svensson, P.-O., and Berggren, M., An all-organic sensor–transistor based on a novel electrochemical transducer concept printed electrochemical sensors on paper, *Sens. Actuators B*, 2002, vol. 86, p. 193.
19. Mead, M.I., Popoola, O., Stewart, G., Landshoff, P., Calleja, M., Hayes, M., Baldovi, J., McLeod, M., Hodgson, T., and Dicks, J., The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks, *Atmos. Environ.*, 2013, vol. 70, p. 186.
20. Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I.A., and Lin, Y., Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review, *Electroanalysis*, 2010, vol. 22, p. 1027.
21. Nilsson, D., Chen, M., Kugler, T., Remonen, T., Armgarth, M., and Berggren, M., Bi-stable and dynamic current modulation in electrochemical organic transistors, *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, p. 51.
22. Karimov, K.S., Sayyad, M.H., Ali, M., Khan, M.N., Moiz, S.A., Khan, K.B., Farah, H., and Karieva, Z.M., Electrochemical properties of Zn/orange dye aqueous solution/carbon cell, *J. Power Sources*, 2006, vol. 155, p. 475.
23. Chani, M.T.S., Asiri, A.M., Karimov, K.S., Bashir, M., Khan, S.B., and Rahman, M.M., Carbon nanotubes-silicon nanocomposites based resistive temperature sensors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 3784.
24. Chani, M.T.S., Asiri, A.M., Karimov, K.S., Niaz, A.K., Khan, S.B., and Alamry, K.A., Aluminium phthalocyanine chloride thin films for temperature sensing, *Chin. Phys. B*, 2013, vol. 22, p. 118101.
25. Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Asiri, A.M., Ahmed, N., Bashir, M.M., Khan, S.B., Rub, M.A., and Azum, N., Temperature gradient measurements by using thermoelectric effect in CNTs-silicone adhesive composite. *PLoS ONE*, 2014, vol. 9, p. e95287.
26. Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Khan, S.B., Asiri, A.M., Saleem, M., and Bashir, M.M., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–silicone adhesive composite based humidity sensors, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, 2013, vol. 7, p. 861.
27. Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Nabi, J.-u., Hashim, M., Kiran, I., and Asiri, A.M., Design, Fabrication and Investigation of Semitransparent Thermoelectric Cells Based on Graphene, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 11777.
28. Chani, M.T.S., Khan, S.B., Asiri, A.M., Karimov, K.S., and Rub, M.A., Photo-thermoelectric cells based on pristine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CO-doped CdO, CNTs and their single and bi-layer composites with silicone adhesive, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2015, vol. 52, p. 93.
29. Minnich, A., Dresselhaus, M., Ren, Z., and Chen, G., Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy Environ. Sci.*, 2009, vol. 2, p. 466.
30. Hibbert, D.B., *Introduction to electrochemistry. Introduction to electrochemistry*: Springer, 1993.
31. Christensen, P., and Hamnet, A., *Techniques and mechanisms in electrochemistry*: Springer Science & Business Media, 2007.
32. Kato, Y.Y., Kato, S., Hori, T., Saito, K., Suzuki, M., Hirayama, A., Mitsui, M., Yonemura, H., Iba, and Kanno, R., *Nat Energy*, 2016, vol. 1, p. 16030.
33. Hu, Y.-S., Batteries: getting solid, *Nat. Energy*, 2016, vol. 1, p. 16042.
34. Wachsmann, E.D., Hu, L., and Thangadurai, V., Ion conducting batteries with solid state electrolyte materials. US Patent Application: US20140287305, 2014.
35. Erika, O., and Osada, N., Solid electrolyte material and all solid lithium battery. US Application: US20170040636, 2017.
36. Zimmerman, M.A. and Leising, R., Lithium metal battery with solid polymer electrolyte. United States Application: US20180151914, 2018.
37. Lee, S.-H., Tracy, C.E., Pitts, J.R., and Liu, P., Multi-Layer solid electrolyte for lithium thin film batteries. United States Application: US20100285372, 2015.
38. Scherer, G.W., Structure and properties of gels, *Cem. Concr. Res.*, 1999, vol. 29, p. 1149.
39. Brinker, C.J., and Scherer, G.W., *Sol–gel science: the physics and chemistry of sol–gel processing*: Academic press, 2013.