



TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG CỦA MÀNG POLYANILINE ĐƯỢC PHA TẠP H_2SO_4

Hoàng Thị Hiến¹, Bùi Hà Trung¹, Chu Văn Tuấn¹,
Hoàng Văn Hán¹, Trần Trung¹, Hồ Trường Giang²

¹ Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

² Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ VN

Ngày tòa soạn nhận được bài báo: 18/01/2019

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 08/02/2019

Ngày bài báo được duyệt đăng: 07/03/2019

Tóm tắt:

Trong báo cáo này, màng polyaniline (PANI) được phủ trực tiếp trên bề mặt của vi điện cực Pt/SiO₂ bằng phương pháp quét thế vòng (Voltammetry Cyclic) đơn giản. Phương pháp này, giúp tổng hợp những màng PANI tinh khiết với sự pha tạp của các ion H⁺ trong dung dịch axit H₂SO₄ vào trong mạng PANI. Sự thay đổi về tỷ lệ mol của monomer aniline và chất pha tạp cùng với thời gian phản ứng đã được tối ưu hóa để tạo ra các hình thái bề mặt của các mẫu PANI tốt nhất. Sự biến đổi từ các đám hạt nano tới các dây nano đồng đều, với đường kính khoảng vào chục nano mét (nm) và chiều dài khoảng vài μm đã được chỉ ra bởi ảnh SEM. Cấu trúc phân tử của PANI được xem xét qua phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR).

Từ khóa: Polyaniline, H₂SO₄, quét thế vòng.

I. Giới thiệu

Polyaniline là một trong số những polymer dẫn dễ dàng tổng hợp được bằng phương pháp hóa học hoặc phương pháp điện hóa trong các dung dịch axit. Ngoài ra, PANI còn thu hút sự tập trung nghiên cứu của rất nhiều các nhà khoa học bởi các thuộc tính ưu việt của chúng như: ổn định trong môi trường, giá thành rẻ, thuộc tính dẫn điện được điều khiển thông qua quá trình pha tạp và dễ dàng tích hợp với các linh kiện điện tử. Vì vậy, PANI được ứng dụng trong rất nhiều các lĩnh vực, chẳng hạn: tích trữ và chuyển hóa năng lượng như làm vật liệu catốt cho pin sạc [1], cảm biến điện - hóa như xác định PH hay khí NH₃ [2, 3], cố định enzym [4], v.v... Tất cả những ứng dụng này đều liên quan đến quá trình pha tạp, cơ chế dẫn điện, trạng thái oxy hóa khử và cấu trúc của màng PANI. Các thông tin về tính chất hóa lý của các màng PANI được chỉ ra rõ nhất khi các màng PANI được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa, vì nó đơn giản, có độ lặp lại tốt, điều khiển được độ dày của màng và che phủ được kín bề mặt hoạt động. Trong phương pháp này: điện cực làm việc được nhúng ở trong bình điện hóa chứa dung dịch điện phân cùng với điện cực so sánh và điện cực đối. Do đó, các monomer bị oxy hóa điện hóa sẽ được đưa đến vị trí trùng hợp xảy ra trên bề mặt điện cực. Bước đầu tiên của quá trình tổng hợp là sự hình thành gốc cation C₆H₅-NH₂⁺ thông qua việc chuyển electron từ orbital sp³ của nguyên tử nitơ tới điện cực khi xảy ra quá trình oxy hóa. Trong suốt quá trình trùng hợp, sự lan truyền của chuỗi bắt đầu với sự hình thành của PANI không dẫn là leucoemeraldine (n = 1) ở trạng thái khử hoàn

toàn và chấm dứt với sự hình thành của PANI dẫn điện tốt nhất là emeraldine (n = 0,5) ở trạng thái oxy hóa. Trong một số trường hợp, khi sử dụng phương pháp này, quá trình trung gian xảy ra và hình thành trạng thái oxy hóa hoàn toàn là pernigraniline (n = 0) [5]. Đối với phương pháp này việc thay đổi các điều kiện thí nghiệm như chuẩn bị bề mặt của điện cực, dung dịch điện phân, thế quét, cường độ dòng, tốc độ quét, nhiệt độ, v.v... sẽ ảnh hưởng rất lớn đến hình thái bề mặt, trạng thái oxy hóa và sự dẫn điện của màng PANI. Gertrude Fomo và cộng sự [6], đã chỉ ra rằng những màng PANI có thể được trùng hợp điện hóa trên các điện cực khác nhau (Pt, Au, carbon thủy tinh, than chì pyrolytic (PG) và bạch kim (GC)) trong axit perchloric / acetonitril ở nhiệt độ phòng. Tốc độ trùng hợp tỷ lệ thuận với số lượng PANI hình thành trên bề mặt điện cực và PANI được hình thành trên PG và GC trong môi trường hữu cơ nhiều hơn trên điện cực Au và Pt. Độ dẫn của polymer PANI trên các điện cực Pt là 7.10⁻⁸ cm/s ≈ GC > Au > PG (0.6 × 10⁻⁸ cm/s). Trong một báo cáo khác của Gaikwad và cộng sự [7], đã chỉ ra rằng khi màng PANI được pha tạp với các dung dịch axit khác nhau (H₂SO₄, HCl và HNO₃) thì việc tổng hợp PANI trên điện cực Pt cho độ dẫn lớn nhất khi được pha tạp với H₂SO₄. Một sự so sánh được chỉ ra bởi nghiên cứu của nhóm J. Vivekanandan [8], độ dẫn điện của màng PANI được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa ở 1,5V là 0,58 S/cm và trong khi bằng phương pháp oxy hóa, độ dẫn là 0,27 S/cm. Điều này chỉ ra phương pháp điện hóa phù hợp hơn. Do đó, trong nghiên cứu này nhóm tác giả muốn chỉ ra rõ hơn về các điều kiện như tỉ lệ mol

giữa các chất trong dung dịch điện phân, thời gian quét đã ảnh hưởng như thế nào đến trạng thái oxy hóa, sự hình thành của màng PANI và sự thay đổi hình thái bề mặt màng PANI.

II. Thực nghiệm

Tất cả các hóa chất như anilin và H_2SO_4 xuất xứ từ các công ty hóa chất Merck có độ tinh khiết cao (> 99%) được sử dụng không cần tinh chế lại.

Các màng PANI pha tạp H_2SO_4 được tổng hợp bằng phương pháp quét thế vòng CV trong hệ điện hóa 3 điện cực: gồm điện cực làm việc (working electrode - WE) là vi điện cực Pt có cấu tạo kiểu răng lược; điện cực so sánh (reference electrode - RE) Ag/AgCl trong dung dịch KCl bão hòa và điện cực đối (counter electrode - CE) Pt. Trước khi tổng hợp vật liệu, các điện cực làm việc đã được làm sạch trong dung dịch điện phân loãng H_2SO_4 0,05M bằng quét thế vòng CV.

Thí nghiệm 1: Tổng hợp các màng PANI từ sự thay đổi tỉ lệ nồng độ mol giữa axit H_2SO_4 và aniline. Các monomer aniline với các nồng độ khác nhau (0,1M; 0,2M; 0,5M; 1M) được lần lượt thêm vào trong dung dịch H_2SO_4 1M và tạo ra một thể tích tổng cỡ 50 ml. Trong thí nghiệm này, thế quét được đặt từ -200 mV đến 1000 mV, tốc độ quét là 20 mV/s, số vòng quét là 12 vòng và các mẫu thu được đặt tên tương ứng với các nồng độ aniline là PA-0,1; PA-0,2; PA-0,5; PA-1.

Thí nghiệm 2: Tổng hợp các màng PANI trong dung dịch điện phân có thể tích 50 ml với tỉ lệ nồng độ mol giữa axit H_2SO_4 và monome aniline là 10 (1/0,1), số vòng quét lần lượt là 4; 7; 12 vòng và các mẫu được gọi tên tương ứng theo số vòng quét

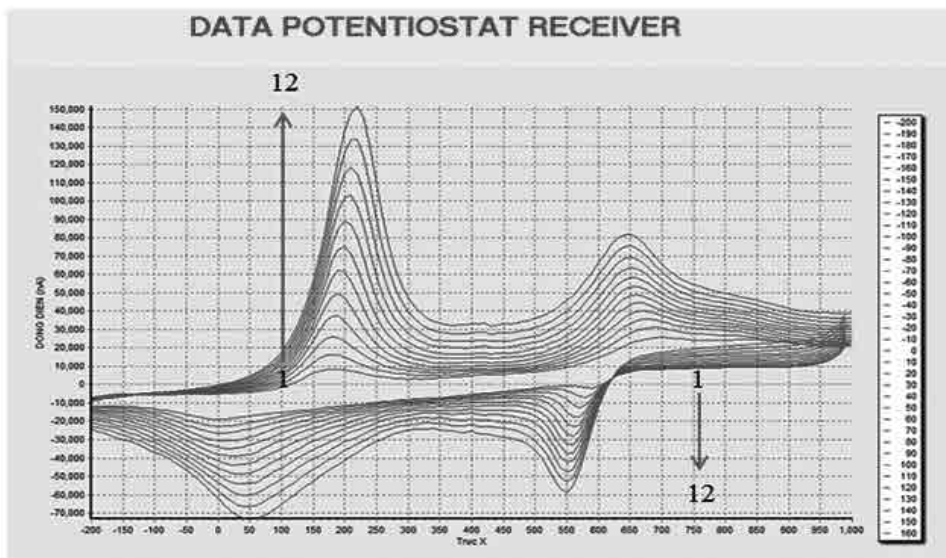
là PA-4; PA-7; PA-12, thế quét và tốc độ quét giống với thí nghiệm 1.

Tất cả các mẫu thu được lại tiếp tục điện hóa một lần nữa trong dung dịch H_2SO_4 0,05M nhằm ổn định tính điện hóa của màng. Sau đó, rửa bằng nước cất hai lần và đem sấy ở nhiệt độ 50 °C trong 30 phút. Quan sát thấy các màng PANI trên bề mặt các vi điện cực đều có màu xanh sẫm.

III. Kết quả và thảo luận

1. Đặc trưng quét thế vòng CV

Hai yếu tố quan trọng nhất quyết định cấu trúc hóa học của PANi là quá trình oxy hóa trạng thái và mức độ doping. Đường cong CV chỉ ra hai cặp oxy hóa khử riêng biệt đó chính là hai cặp đỉnh của anot và catốt (Hình 1). Cặp oxy hóa khử thứ nhất nằm trong khoảng từ 0 mV đến 250 mV với điện cực so sánh là Ag/AgCl chỉ ra quá trình khử hoàn toàn leucoemeraldine sang dạng bán ôxy hóa emeraldine. Cặp oxy hóa khử thứ hai xảy ra trong khoảng từ 500 mV 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, ở 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 SO_4^{2-}) trong xuất 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 lên lớn hơn.



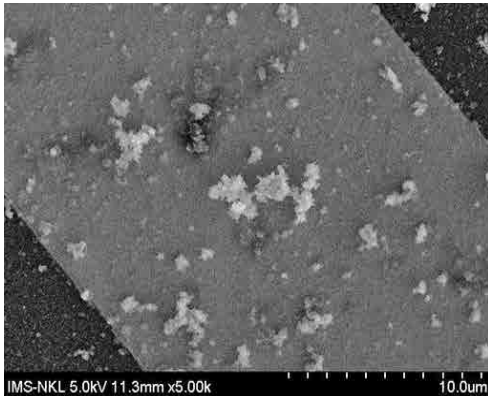
Hình 1. Đường cong CV của màng PANi trong dung dịch H_2SO_4 khi tỉ lệ nồng độ mol $H_2SO_4 / C_6H_5NH_2$ là 10; tốc độ quét 20 mV/s; thế quét từ -200 mV đến 1000 mV; với số vòng quét là 12 vòng

2. Hình thái của màng PANi

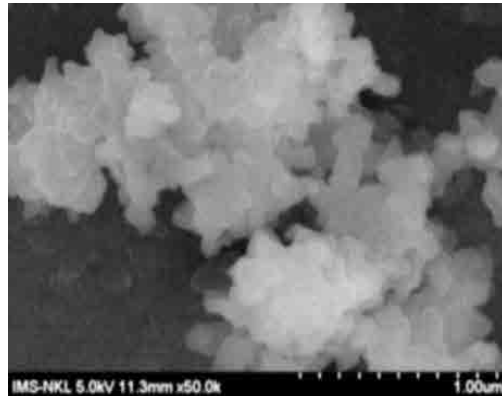
Hình thái bề mặt của các màng PANi được quan sát trên kính hiển vi điện tử truyền qua phát xạ trường (FE-SEM Hitachi S4800). Các màng PANi đã được phủ lên trên toàn bộ điện cực làm việc. Tuy nhiên hình thái bề mặt và mật độ phân bố là khác nhau và được điều khiển thông qua việc thay đổi các nhân tố như tỉ lệ nồng độ mol giữa H_2SO_4 và $C_6H_5NH_2$; số vòng quét được khảo sát dưới đây.

a) Ảnh hưởng của tỉ lệ nồng độ mol giữa axit H_2SO_4 và monome aniline

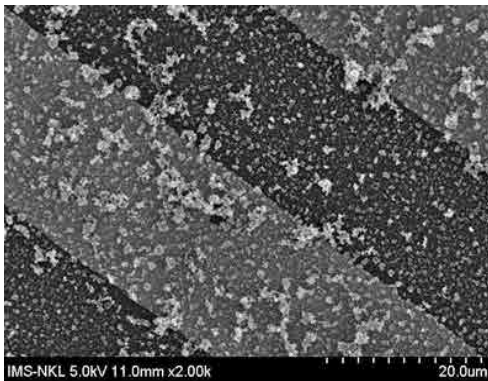
Ảnh SEM của những mẫu màng PANi tổng hợp bằng phương pháp điện hóa quét vòng CV khi tỉ lệ nồng độ mol giữa axit H_2SO_4 và monome aniline (Hình 2). Quan sát thấy, từ những ảnh SEM phóng đại thấp (Hình 2.g) hình thái bề mặt của mẫu PA-1 phân bố màng PANi trải đều trên bề mặt của vi điện cực Pt. Trong khi đó, hình thái bề mặt của những mẫu PA-0,1; PA-0,2; PA-0,5 phân bố màng PANi trên bề mặt điện cực một cách thưa thớt và không đồng đều (Hình 2.a, c, e).



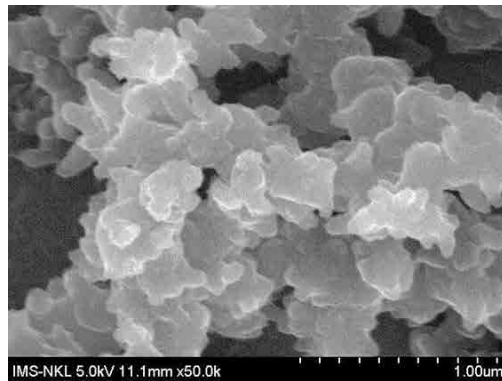
(a)



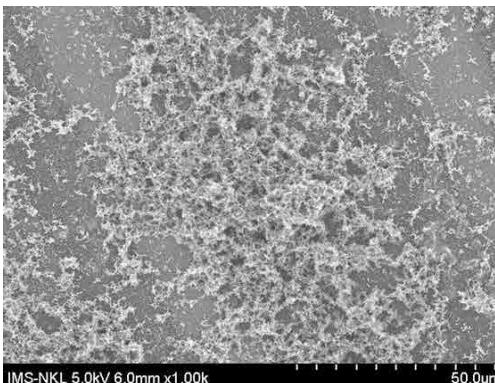
(b)



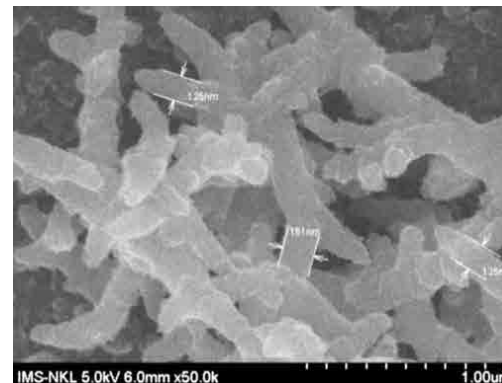
(c)



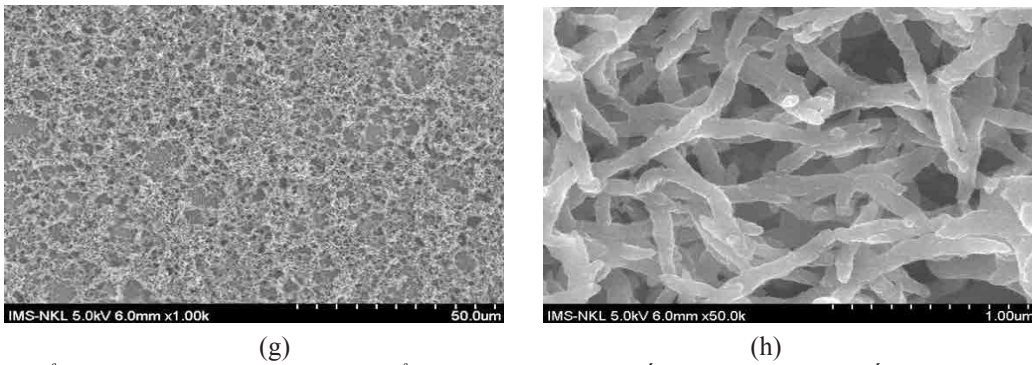
(d)



(e)



(f)

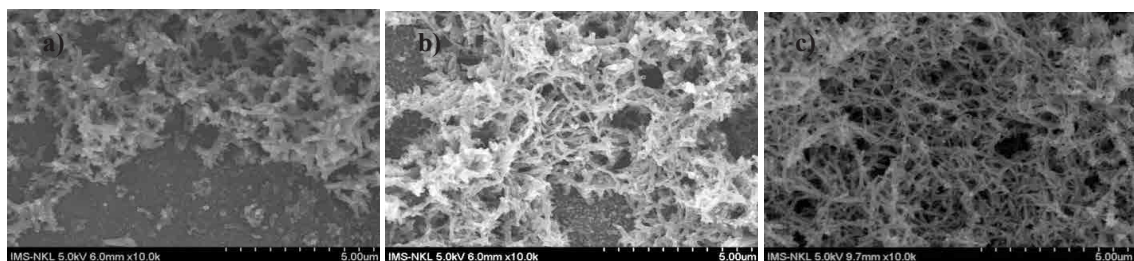


Hình 2. Ảnh SEM của màng nano PANI, tổng hợp trong H_2SO_4 , tốc độ quét 20 mV/s, số vòng quét 12 vòng, thế quét từ -200 mV đến 1000 mV, tỉ lệ nồng độ mol giữa axit H_2SO_4 và monome aniline thay đổi: mẫu PA-0,1(a,b); mẫu PA-0,2(c,d); mẫu PA-0,5(e,f); mẫu PA-1(g,h)

Ở những ảnh SEM phóng đại cao của 4 mẫu (Hình 2 (b, d, f, h)) có thể thấy rõ một sự khác nhau hoàn toàn về hình thái bề mặt cụ thể là mẫu PA-0,1 quan sát được có hình dạng giống như các cục san hô mọc trên bề mặt điện cực làm việc với các mầm nhỏ nhú ở xung quanh. Những mầm nhú ở xung quanh của mẫu PA-0,2 phát triển dài ra khi tăng tỉ lệ nồng độ mol lên 2 và mật độ phân bố của các cục san hô trên bề mặt điện cực cũng tăng lên khá nhiều. Một sự thay đổi đáng kể tìm thấy ở trong mẫu PA-0,5 đó là sự xuất hiện các dây với đường kính vẫn còn khá lớn và chiều dài ngắn. Đến khi tỉ lệ nồng độ mol đạt đến 10 các dây PANI trong mẫu PA-1 phát triển dài ra và đường kính giảm xuống đáng kể. Có thể thấy khi tăng tỉ lệ nồng độ mol giữa axit H_2SO_4 và monome aniline từ 1 đến 10 làm cho mức pha tạp tăng lên và tốc độ polymer hóa nhanh làm cho các 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 điện cực phụ thuộc rất nhiều vào tỉ lệ nồng độ mol giữa các chất trong dung dịch điện hóa. Trong số những mẫu trên, mẫu PA-1 được xem như là có hứa hẹn nhiều trong lĩnh vực ứng dụng cảm biến khí.

b) Ảnh hưởng của số vòng quét

Ảnh SEM của những mẫu dây PANI tổng hợp ở những số vòng quét 4; 7; 12 vòng và thời gian của quá trình phát triển dây ở các thời điểm khác nhau được chỉ ra ở Hình 3. Có thể quan sát thấy hình thái bề mặt và sự phân bố của các dây trên bề mặt điện cực của ba mẫu là khá khác nhau. Với các mẫu PA-4 và PA-7 là sự hình thành một cách không liên tục trên bề mặt vi điện cực Pt, làm cho chúng phân bố không đều. Hình thái bề mặt thu được là những thanh nano ngắn. Trái lại, hình thái bề mặt của mẫu PA-12 là những dây nano đồng nhất với, đường kính dây khoảng từ 50 nm đến 100 nm với độ dài khoảng vài micromet, phân bố khá đồng đều trên bề mặt điện cực. Với mục đích ứng dụng cho cảm biến khí, yêu cầu lớp màng nhạy phải có độ xốp, độ đồng đều, khả năng bám dính tốt vào điện cực. Vì vậy, những lớp màng dạng dây nano với định hướng tốt cho dẫn điện tử sẽ cho hứa hẹn nhiều trong lĩnh vực cảm biến [9]. Khi tăng số vòng quét CV thì lượng dây PANI bám lên vi điện cực Pt càng nhiều. Tuy nhiên, nếu tăng số vòng quét CV quá nhiều theo sự phát triển của các dây PANI sẽ xảy ra khả năng kết đám và chồng chéo lên nhau và hình thành nên một hệ thống khối màng lớn, có thể dẫn đến sản phẩm không còn bám được lên điện cực làm việc nữa mà có khả năng bong ra khỏi điện cực làm việc.

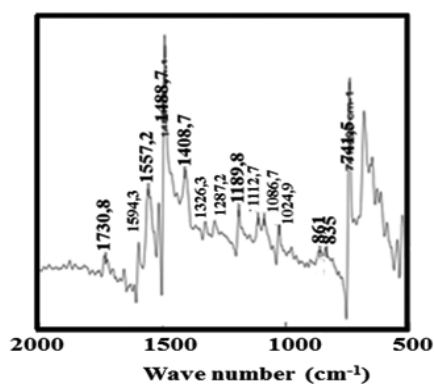


Hình 3. Ảnh SEM của màng nano PANI tổng hợp trong H_2SO_4 , khi tỉ lệ nồng độ mol giữa axit H_2SO_4 và monome aniline là 10; thế quét từ -200 mV đến 1000 mV; tốc độ quét 20 mV/s; số vòng quét: mẫu PA- 4: 4 vòng(a); mẫu PA- 7: 7 vòng(b); mẫu PA- 12:12 vòng(c)

3. Phổ hồng ngoại (FT-IR)

Hình 4 là phổ FT-IR của mẫu màng PANi tổng hợp trong điều kiện tỉ lệ nồng độ mol giữa H_2SO_4 và aniline là 10; thế quét từ $-200mV$ đến $1000mV$; tốc độ quét $20 mV/s$; số vòng quét 12 vòng. Các đỉnh hấp thụ ở vị trí 1557 ; 1488 và $1408 cm^{-1}$ lần lượt đặc trưng cho liên kết $C=C$ và $C-C$ trong vòng benzen của muối emeraldine [10]. Đỉnh hấp thụ tại $1594cm^{-1}$ đặc trưng cho sự tồn tại của vòng quinoid trong mạng polyaniline. Nghĩa là đặc trưng cho các kiểu dao động co giãn không đối xứng của vòng 6 cạnh tương ứng với 6 nguyên tử cacbon. Đã có sự chuyển đổi từ vòng benzen sang vòng quinoid chính là sự chuyển đổi từ dạng pernigraniline sang dạng muối emeraldine trong mạng polyaniline, tương ứng với việc bổ sung proton [11]. Ở vùng tần số cao, các dải dao động của liên kết $N-H$ thuộc nhóm NH_2^+ trong mạch kéo dài $-C_6H_4-NH_2^+-C_6H_4-$ dao động ở tần số sóng 2534 ; 2585 và $2834 cm^{-1}$. Các tần số dao động trên chứng tỏ mức độ quá trình ôxy hóa lớn và dẫn đến một lượng lớn muối emeraldine tạo ra trong quá trình điện hóa. Các pic ở vị trí 1326 và $1287 cm^{-1}$ tương ứng với các dao động của $C-N^+$ kéo dài của dạng amine thứ sinh và $C-N^{++}$ kéo dài, chúng được tạo thành trong suốt quá trình proton hóa chuỗi polyaniline cùng với sự dịch chuyển bipolaron trong vòng quinoid. Ngoài ra, tỷ số cường độ giữa hai dải sóng ($1326/1287$) xấp xỉ 1, điều này cho thấy số lượng proton bằng với số bipolaron trong quá trình proton hóa. Phổ FT-IR còn cho thấy dao động kéo dài mạnh ở tần số 1189 và $1112 cm^{-1}$ đặc trưng cho liên kết $-NH^+$ và $-NH^+=$ trong mạng PANi. Các pic ở vị trí 1086 và $1024 cm^{-1}$ đặc trưng cho dao động C-H uốn cong trong mặt phẳng. Cuối cùng các đỉnh xuất hiện tại

861 , 835 và $741 cm^{-1}$ đặc trưng cho dao động C-H biến dạng bên ngoài mặt phẳng.



Hình 4. Phổ FT-IR của dây polyaniline

IV. Kết luận

Màng PANi đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp quét thế vòng. Kết quả đã chỉ ra rằng hình thái bề mặt màng PANi phụ thuộc rất nhiều vào tỉ lệ mol giữa H_2SO_4 và aniline, số vòng quét. Những sợi dây nano thu được bằng việc tối ưu hóa các điều kiện của phản ứng với tỉ lệ mol giữa H_2SO_4 và aniline là 10, số vòng quét là 12. Cấu trúc phân tử của các dây nano được nghiên cứu qua phổ FT-IR chỉ ra rằng sự hình thành của màng PANi là ở trạng thái dẫn điện tốt với sự xuất hiện của các hạt mang điện bipolaron và polaron.

V. Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài khoa học công nghệ cấp trường của Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên năm 2018 mã số: T2018-21-10.

Tài liệu tham khảo

- [1]. M. S. Rahmanifar, M. F. Mousavi, M. Shamsipur and M. Gheami, What is the limiting factor of the cycle – life of Zn – polyaniline rechargeable batteries. *J.Power Sources*, 2004, **132**, pp. 296 – 300.
- [2]. Denise Alves Fungaro, Sulfonated Polyaniline coated mercury film electrodes for voltammetric analysis of metal in water *Sensors*, 2001, **1**, pp. 206 – 214.
- [3]. E. Ek_Inc_I M.Özden and A. E. Karagözle, Electrochemical Preparation and Sensor Properties of Conducting Polyaniline Films, *Turk J. Chem*, 1999, **23**, pp. 89-98.
- [4]. Arkady A. Karyakin, Lylia V. Lukachova, Elena E. Karyakina, Andrey V. Orlov and Galina P. Karpachova, The improved potentiometric pH response of electrodes modified with processible polyaniline. Application to glucose biosensor. *Anal. Commun*, 1999, **36**, pp. 153-156.
- [5]. A. M. Kumar, Z.M.G. and . *Progress in Organic Coatings*, 2015, **78**, pp. 387–394.
- [6]. Gertrude Fomo, Electrochemical Deposition and Properties of Polyaniline Films on Carbon and Precious Metal Surfaces in Perchloric Acid/ Acetonitrile. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, pp. 10347-10361.
- [7]. P D Gaikwad, D J Shirale, V K Gade, P A Savale, H J Kharat, K P Kakde, S S Hussaini, N R Dhumane and M D Shirsat, Synthesis of H_2SO_4 doped polyaniline film by potentiometric method,

2006, **29**, pp. 169-172.

[8]. J. Vivekanandan, V. Ponnusamy, A. Mahudswaran and P. S. Vijayanand, Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. *Archives of Applied Science Research*, 2011, **3**, pp. 147-153.

[9]. Edward Song and Jin-Woo Choi, Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomaterials*, 2013, **3**, pp. 498-523.

[10]. X.B. Yan, Z.J. Han, Y. Yang and B.K. Tay, NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, **123**, pp. 107 - 113.

[11]. Zhao Ping, Gerhard E Nauer, Helmut Neugebauer, Johannes Theiner and Adolf Neckel, Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, **93**, pp. 121 - 129.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE FILMS DOPED WITH H₂SO₄

Abstract:

In the report, the polyaniline (PANI) films were grown on Pt/SiO₂ microelectrodes surface directly by a simple cyclic voltammetry method. This method has been helped the pure PANi films synthetic with the dopand of H⁺ ions in aqueous sulfuric acid (H₂SO₄) solutions into PANi matrix. The changing about the mol ratio of aniline monomer and dopant and reaction time have been optimized to better surface morphology of the PANI samples. The transformation from nano-seeds bunch to uniform nano-wires with their diameter of a few dozen nm and length about μm were indicated by Scanning electron microscopy (SEM). The molecular structure of PANI was studied by FTIR spectroscopy.

Keywords: Polyaniline, H₂SO₄, Cyclic Voltammetry.