

Tổng hợp polyaniline bên trong cấu trúc nano của giấy bucky bằng phương pháp điện hóa

- **Trần Phước Toan**
- **Đỗ Hữu Quyết**

Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao TP.Hồ Chí Minh

(Bài nhận ngày 20 tháng 10 năm 2015, nhận đăng ngày 06 tháng 05 năm 2016)

TÓM TẮT

Trong bài báo này nhóm nghiên cứu trình bày kết quả tổng hợp polyaniline (PANi) lên điện cực giấy bucky bằng phương pháp điện hóa, với quy trình tổng hợp đơn giản, thực hiện thí nghiệm tại nhiệt độ phòng. Các kết quả về đường cong cyclic-voltametry đã chứng tỏ phản ứng điện hóa diễn ra trên bề mặt điện cực Pt oxy hóa hai giai đoạn. Hiện vi điện tử quét độ phân giải cao, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ

Từ khóa: polyaniline, carbon nanotube, cyclic voltammetry

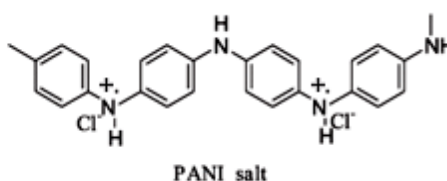
hấp thụ UV-Vis được sử dụng để phân tích các đặc trưng bề mặt, các thành phần liên kết của vật liệu. Kết quả phân tích cho thấy vật liệu tổng hợp được tồn tại dưới dạng muối emeraldine là dạng dẫn tốt nhất của polyaniline, vật liệu có cấu trúc xốp, đồng đều, bám chắc lên điện cực giấy bucky. Kết quả này đã mở ra hướng nghiên cứu chế tạo điện cực composite CNTs/PANi cho siêu tụ điện.

MỞ ĐẦU

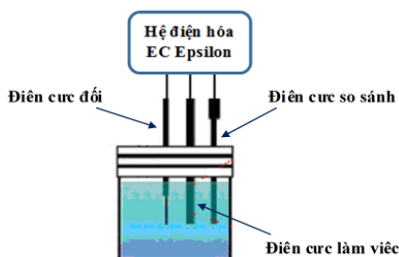
Trong số các polymer dẫn thì polyaniline (PANi) có những ưu điểm vượt trội về độ bền trong môi trường, độ dẫn điện tốt, dễ tổng hợp và đặc biệt dễ liên kết và tích hợp với các linh kiện điện tử... Nguyên nhân đó có được do polymer dẫn điện là loại polymer liên hợp có các điện tử π linh động. Một số polymer có cấu trúc bề mặt xốp đều đặn, đặc biệt hơn nữa nếu tổng hợp trong điều kiện thích hợp lại có cấu trúc một chiều điển hình như polyaniline sẽ làm nổi trội ưu việt ứng dụng trong vật liệu dẫn điện. Do có thể tồn tại ở dạng oxy cao nhất và nếu tồn tại bền vững ở trạng thái này thì có thể chọn polymer này làm vật liệu cho siêu tụ điện, khi sử dụng có thể sử dụng nó như vật liệu catod. Yêu cầu đối với loại màng này là đặc tính thuận nghịch phải cao cho số chu kỳ phóng nạp lớn và điều này ảnh hưởng đến tuổi thọ của siêu tụ điện. Một số polymer có

cấu trúc bề mặt xốp đều đặn, đặc biệt hơn nữa nếu tổng hợp trong điều kiện thích hợp lại có cấu trúc một chiều điển hình như polyaniline sẽ làm nổi trội ưu việt ứng dụng trong siêu tụ điện. Trong cảm biến khí ưu điểm nổi bật của vật liệu polymer này là có khả năng nhạy khí tại nhiệt độ phòng, điều này khác biệt so với đa số các cảm biến khí khác chỉ hoạt động ở nhiệt độ cao từ 200 – 400 °C [1]. Còn trong cảm biến sinh học, việc ứng dụng polymer dẫn cấu trúc một chiều có thể cải thiện được độ nhạy và độ chọn lọc do thành phần hữu cơ, cấu trúc xốp và đặc biệt là tính dẫn điện của lớp sợi polymer dẫn [1]. Điểm yếu của một mình PANi là độ dẫn điện vẫn chưa cao, độ toại xốp kém nên cần kết hợp với các cấu trúc dẫn điện và xốp như giấy bucky để làm tăng khả năng dẫn điện của hệ vật liệu này. Tuy nhiên, một vấn đề gặp phải nữa là khả năng thấm ướt kém của

giấy bucky làm cho việc PANi có thể đi vào bên trong và bao phủ lên các sợi CNTs là rất khó khăn, nên trong nghiên cứu này sẽ thực hiện các



Một vấn đề nữa cần quan tâm là không phải mọi dạng PANi đều tốt cho siêu tụ điện, mà chỉ có dạng muối emeraldine là cho độ dẫn điện tốt nhất [2, 3, 4]. Vì PANi-EB có dạng khối nên khả năng lan truyền điện tử kém, dẫn đến không có khả năng dẫn điện. Ngược lại, PANi-ES có dạng sợi, điều này làm cho điện tử có thể lan truyền dọc theo chiều dài của sợi, làm cho PANi-ES có khả năng dẫn điện tốt, do đó cần nghiên cứu điều kiện tổng hợp emeraldine trước. Trong bài báo này, trước tiên sẽ tiến hành tổng hợp PANi lên điện cực Pt để tìm được các điều kiện tối ưu cho việc tổng hợp dạng muối.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị tổng hợp PANi bằng phương pháp điện hóa

Tổng hợp mẫu: PANi được tổng hợp bằng kỹ thuật điện hóa quét thế tuần hoàn Cyclic Voltammerry (CV) trên hệ điện hóa 3 điện cực gồm điện cực làm việc (working electrode - WE) là điện cực Pt dạng sợi; điện cực so sánh (reference electrode - RE) Ag/AgCl trong dung dịch KCl bão hòa và điện cực đối (counter electrode - CE) Pt dạng xoắn. Hệ 3 điện cực này

biện pháp tổng hợp để tăng cường độ thấm ướt, tổng hợp đồng đều cho vật liệu composite nói trên.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất: chlohydric acid (37 %) do hãng Merck sản xuất, aniline (99,5 %) do hãng Sigma-Aldrich sản xuất, carbon nanotube (CNTs) (100 %) để chế tạo giấy bucky do hãng Cheaptubes sản xuất.

Thiết bị tổng hợp và đo đạc: tổng hợp PANi trên thiết bị điện hóa EC epsilon (BASi), phổ hồng ngoại chụp trên thiết bị Tensor 27 (Bruker), thiết bị chụp ảnh SEM: S-480 (HITACHI), thiết bị đo phổ hấp thụ UV-Vis: V-670 (JASCO).

Bảng 1. Nồng độ hóa chất và các thông số trong quá trình điện hóa

HCl (M)	1		
C ₆ H ₅ NH ₂ (M)	0,3	0,2	0,1
Tốc độ quét (mV/s)	10	20	50
Số vòng quét	10	20	50
Thế đầu (V)	-0,2		
Thế cuối (V)	0,8		
Nhiệt độ làm việc	Nhiệt độ phòng		
Điện cực so sánh	Ag/AgCl trong KCl bão hòa		
Điện cực đối	Điện cực Pt		

được nối với máy điện hóa EC epsilon. Trước khi tổng hợp PANi thì điện cực Pt được xử lý bề mặt trong K₂Cr₂O₇ /HCl (bão hòa), sau đó được hoạt hóa điện hóa trong dung dịch HCl 1 M ở điện áp từ -0,4 V đến +1,8 V; tốc độ quét là 100 mV/s, cho đến khi đặc trưng CV đạt ổn định thì quá trình làm sạch bề mặt điện cực kết thúc. Sau pha dung dịch điện hóa HCl theo điều kiện khảo sát.

Trước khi cho monomer aniline vào dung dịch điện hóa thì phải đuổi khí oxygen trong dung dịch điện li bằng cách sục khí N_2 trong khoảng 15 phút để đuổi hết oxygen là tác nhân gây ra phản ứng phụ oxy hóa không mong muốn đối với aniline. Sau đó mắc vào hệ điện hóa như Hình 1. Tất cả các quá trình trên đều được tiến hành ở nhiệt độ phòng, với nồng độ các chất và các thông số điện hóa khảo sát thí nghiệm thay đổi được ghi trên Bảng 1.

Từ bảng số liệu, tiến hành lập ma trận thí nghiệm. Đầu tiên, cố định nồng độ acid HCl ở 1M sau đó khảo sát với các nồng độ aniline, tốc độ quét, số vòng quét khác nhau từ đó tìm ra điều kiện tối ưu của nồng độ acid. Tương tự, cố định nồng độ monomer aniline sau đó thay đổi tốc độ quét và thời gian quét, các điều kiện tối ưu tìm

được sẽ được phân tích kỹ ở phần biện luận kết quả.

Ngoài các thông số được thể hiện trong Bảng 1, tiến hành khảo sát thế đầu và thế cuối, khoảng thế phù hợp nhất từ -0,2 V cho đến 0,8 V. Trong đề tài này, các giá trị điện thế được trình bày đều là giá trị điện thế so với điện cực so sánh Ag/AgCl. Trong trường hợp điện cực làm việc được thay thế bằng giấy bucky, các bước thí nghiệm cũng được tiến hành tương tự như trên. Tuy nhiên, do giấy bucky là vật liệu kỵ nước nên cần phải có thời gian ngâm giấy bucky vào dung dịch monomer aniline trước khi tổng hợp để monomer aniline tiếp xúc tốt hơn với sợi CNTs. Trong đó, giấy bucky có dạng miếng tròn, diện tích $29,6 \text{ cm}^2$, bề dày $0,25 \mu\text{m}$, khối lượng 17-18 mg. Thông số thí nghiệm được thể hiện trong Bảng 2A:

Bảng 2. Nồng độ hóa chất và các thông số trong quá trình điện hóa PANi lên giấy bucky.

HCl (M)	1			
$C_6H_5NH_2$ (M)	0,4	0,3	0,2	0,1
Tốc độ quét (mV/s)	5	10	20	50
Số vòng quét	5	10	20	50
Thế đầu (V)	-0,2			
Thế cuối (V)	0,8			
Nhiệt độ làm việc	Nhiệt độ phòng			
Điện cực so sánh	Ag/AgCl trong KCl bão hòa			
Điện cực đối	Điện cực Pt			

PANi thu được sau khi điện hóa được rửa bằng nước cất hai lần và sau đó được rửa sạch bằng acetone, tiếp theo được làm khô tại nhiệt độ $50 \text{ }^\circ\text{C}$ trong vòng 30 phút. Tương tự, đối với giấy bucky sau khi tổng hợp sẽ được rửa sạch lớp PANi bám ở bên ngoài bằng nước cất và sấy khô. Trước khi khảo sát các tính chất của vật liệu tổng hợp được, bước đầu nhận thấy có lớp vật liệu màu xanh sẫm bám lên điện cực Pt và giấy bucky. Để kiểm tra các đặc trưng cấu trúc của PANi sử dụng phổ hồng ngoại FT-IR (Tensor 27 (Bruker)); phổ hấp thụ UV-Vis được tiến hành đo

ở bước sóng 800-300 nm trên máy đo V-670 (JASCO); sử dụng kính hiển vi điện tử quét FE-SEM (FE-SEM, S-4800, Hitachi) để phân tích hình thái bề mặt của PANi; các giá trị điện dung của giấy bucky trước và sau khi tổng hợp PANi được đo trên máy EC epsilon (BASi).

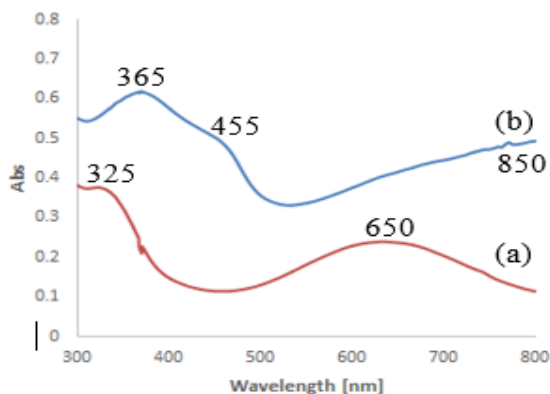
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả nghiên cứu PANi-EB và PANi-ES bằng phổ UV-Vis trên điện cực Pt

Phổ UV-vis của PANi-EB và PANi-ES trong dung môi IPA được trình bày trên Hình 2. Khi hòa tan trong dung môi IPA, PANi-EB tạo thành

dung dịch có màu xanh lam đậm pha ánh tím trong lúc đó dung dịch PANi-ES có màu xanh lá, điều này nói lên rằng PANi-EB tồn tại ở dạng base dạng không dẫn điện của polyaniline, còn PANi-ES tồn tại ở dạng muối có khả năng dẫn điện. Nhận định này được làm rõ khi quan sát kỹ sự khác nhau vị trí đỉnh trên hai phổ UV-vis của

PANi-EB (a) và PANi-ES (b). Phổ của PANi-EB thể hiện rõ ở 2 đỉnh có bước sóng 325 nm và 650 nm [5, 6], kết quả này phù hợp với những nghiên cứu trước đó của nhiều tác giả, trong khi đó phổ của PANi-ES trong dung môi IPA thể hiện 2 đỉnh đặc trưng tại các vị trí có bước sóng 365 và 455 nm.



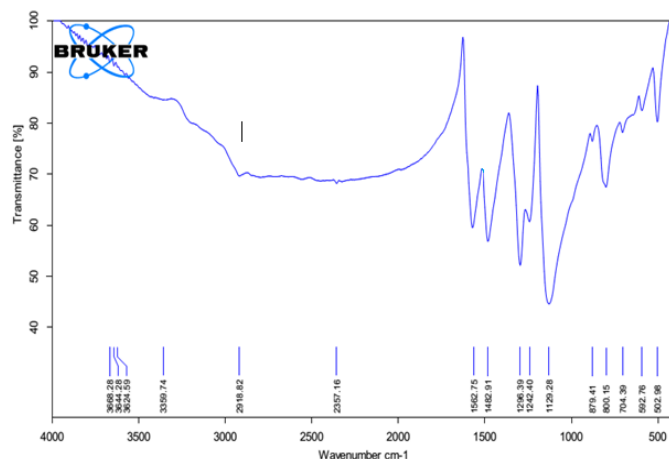
Hình 2. Phổ UV-Vis của PANi-EB (a) và PANi-ES (b) trong dung môi IPA

Kết quả nghiên cứu PANi-ES tổng hợp trên điện cực Pt bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Kết quả Hình 3 thu được ở điều kiện tổng hợp aniline 0,1 M; HCl 1 M; khoảng quét -0,2 V ÷ 0,8 V; tốc độ quét 50 mV/s; số vòng quét 50. Ở một vài điều kiện tổng hợp khác độ dịch đỉnh không đáng kể, và không được trình bày ở đây.

Đỉnh hấp thụ 1562 cm^{-1} và 1482 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C tương ứng trong vòng benzene của muối emeraldine [7]. Giống như dạng cấu trúc lý tưởng của polyaniline, cường độ tương đối của các dải dao động tại tần số 1482 cm^{-1} và 1562 cm^{-1} ($1482/1562$) là xấp xỉ như

nhau tương ứng với tỉ số giữa dạng oxy hóa và dạng khử là 1/1, hay mức độ oxy hóa polyaniline là 50 %. Rõ ràng sự chuyển đổi này tương ứng với việc bổ sung proton, chuyển đổi từ dạng pernigraniline sang dạng muối emeraldine trong mạng polyaniline [8]. Trong vùng tần số cao, các dải dao động của liên kết N-H tùy theo liên kết này thuộc nhóm $^+\text{NH}_2$ trong mạch kéo dài $-\text{C}_6\text{H}_4-^+\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ dao động ở tần số sóng 2613 cm^{-1} và 2918 cm^{-1} . Bên cạnh đó, có hai đỉnh từ, nhô lên ở tần số 3359 cm^{-1} và 3624 cm^{-1} , giống như một vai sóng bên cạnh dao động đặc trưng cho liên kết ^+NH trong mạng dây nano PANi [9, 10].



Hình 3. Phổ hồng ngoại của PANi-ES

Bên cạnh đó các dải dao động co dãn C-N của các dạng amine benzoid thứ sinh cũng được quan sát trong vùng $1200\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, trong vùng này dải tại tần số sóng 1296 cm^{-1} và 1242 cm^{-1} lần lượt quy cho là của C-N⁺ kéo dãn của dạng amine thứ sinh [8, 11, 12] và của C-N⁺ kéo dãn [12, 13, 14]. Chúng được tạo thành trong suốt quá trình proton hóa chuỗi polyaniline cùng với sự dịch chuyển bipolaron trong vòng quinoid [8]. Có điểm đáng chú ý ở đây là tỷ số cường độ giữa hai dải sóng ($1296/1242$) vào khoảng 2, điều này cho thấy quá trình proton hóa lớn số lượng proton gấp đôi bipolaron trong quá trình proton hóa, chứng tỏ sự tạo thành polaron chiếm ưu thế trong cấu trúc PANi. Ngoài ra trên phổ FT-IR còn cho thấy dao động kéo dãn mạnh ở tần số 1129 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết -⁺NH- và -⁺NH= cũng cho thấy sự hình thành polaron trong quá trình điện hóa PANi là chủ yếu [15, 16]. Đỉnh 879 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H trong vòng thơm của benzen. Cuối cùng các Đỉnh xuất hiện tại 800 cm^{-1} và 704 cm^{-1} đặc trưng cho quá trình cặp đôi meta và ortho của nhân benzene, đặc trưng cho các dao động bề cong liên kết C-H theo hướng vào trong và ra ngoài mặt phẳng của benzene và quinoid [7, 17, 18].

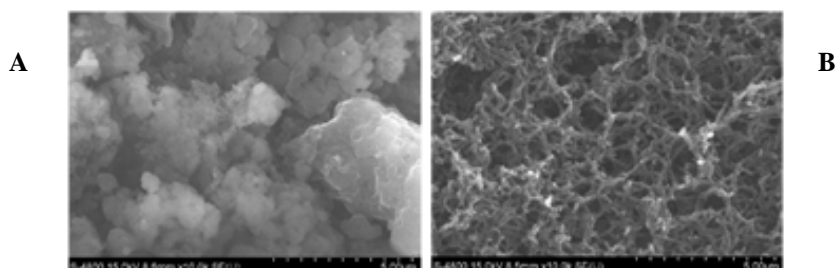
Kết quả nghiên cứu PANi-EB và PANi-ES tổng hợp trên điện cực Pt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Để nghiên cứu hình thái cấu trúc bề mặt của PANi màng, tiến hành khảo sát trên kính hiển vi điện tử truyền qua phát xạ trường (FE-SEM Hitachi S-4800). Kết quả được mô tả trên Hình 4.

PANi-EB trên Hình 4A có cấu trúc dạng tấm và có sự phân bố về kích thước hạt trong khoảng $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$. Hình 4B là hình ảnh xác định hình thái và sự phân bố của PANi được phủ trên bề mặt điện cực Pt. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét cho thấy đã chế tạo thành công PANi, trong đó sự phân bố PANi xuất hiện cả trên toàn bộ bề mặt điện cực Pt. Các dây PANi có đường kính từ 30 đến 100 nm , chiều dài dây cỡ micrômét. Mặc dù quá trình hình thành dây nano PANi chỉ trên bề mặt Pt của điện cực, nhưng chính chiều dài của dây nano PANi được tổng hợp đã gây nên sự xen phủ của lớp PANi trên toàn bộ bề mặt của điện cực Pt. Kích thước dây nano PANi thu được là đồng đều, có cấu trúc xoắn, đường kính đồng đều dọc theo chiều dài của dây. Cấu trúc này được cho là thuận lợi cho quá trình truyền dẫn điện tử ở miền phân cực nhỏ, PANi bám lên điện cực Pt ở dạng sợi nano (nano wire) có diện tích bề mặt rất lớn thuận lợi cho phản ứng điện hóa xảy ra

trong siêu tụ điện khi đóng vai trò là một điện cực. Cấu trúc nano của PANi gồm các dạng như: sợi nano, dạng dây và dạng ống chắc chắn làm tăng hiệu quả dẫn điện vì diện tích tiếp xúc lớn giữa PANi và môi trường. Ngoài ra, với đặc tính bề mặt xốp của dây polyaniline nên thuận lợi cho các quá trình hấp phụ các chất lên trên bề mặt, do vậy có thể được ứng dụng làm lớp vật liệu nhạy trong các nghiên cứu chế tạo điện cực cho siêu

tụ. Tuy nhiên, hình thái lớp dây nano PANi được tổng hợp phụ thuộc cả vào nồng độ monomer aniline trong dung dịch điện phân và phụ thuộc vào thời gian tổng hợp (hay số vòng quét CV), cũng như tốc độ quét thế cũng ảnh hưởng lớn tới cấu trúc vật liệu. Việc nghiên cứu các ảnh hưởng này sẽ được trình bày một cách hệ thống dưới đây.



Hình 4. Ảnh SEM của PANi-EB (A) và PANi-ES (B)

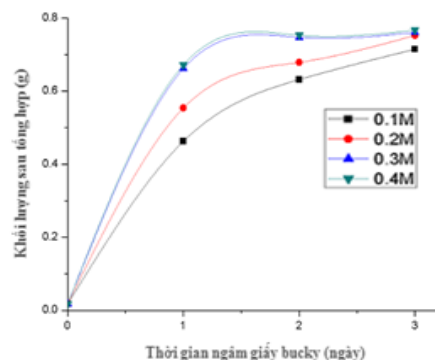
Ảnh hưởng của thời gian ngâm giấy bucky ở các nồng độ monomer aniline khác nhau

Do giấy bucky có khả năng dính ướt rất kém, nên khi cho vào dung dịch monomer aniline để tổng hợp cần trải qua thời gian ngâm thích hợp để tạo điều kiện cho các phân tử aniline có sự tương tác lên bề mặt các sợi CNTs. Nếu không như vậy, kết quả sẽ chỉ tổng hợp được PANi bám bên ngoài giấy bucky, chứ không thể tổng hợp PANi đi sâu vào cấu trúc bên trong của giấy. Điều này dẫn đến việc PANi chỉ bám bên ngoài sẽ dễ dàng bị bong tróc ra khỏi giấy bucky dưới tác dụng cơ

học, làm giảm đi khả năng dẫn điện cũng như lưu trữ điện khi sử dụng hệ vật liệu này để dùng làm điện cực cho siêu tụ. Các mẫu giấy bucky được tổng hợp PANi có cùng khối lượng ban đầu khoảng 0,018 g, nồng độ aniline là 0,1 M, các thông số điện hóa bao gồm: tốc độ quét: 10 mV/s; cường độ dòng: 100 mA; số vòng quét: 50 vòng; thế đầu: -0,2 V, thế cuối: 0,8 V. Các mẫu giấy bucky sau khi tổng hợp sẽ tiến hành cân khối lượng. Kết quả được trình bày trong Bảng 3 và Hình 5.

Bảng 3. Sự thay đổi khối lượng giấy bucky trước và sau khi tổng hợp PANi theo thời gian ngâm

Thời gian ngâm (ngày)		Nồng độ aniline (M)			
		0,1	0,2	0,3	0,4
0		0,0178	0,018	0,0178	0,018
1	Khối lượng sau tổng hợp (g)	0,463	0,554	0,662	0,672
2		0,632	0,679	0,747	0,753
3		0,715	0,753	0,761	0,767



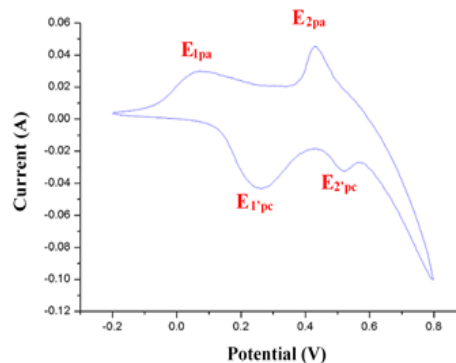
Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi khối lượng giấy bucky sau khi tổng hợp PANi

Dựa vào đồ thị Hình 5 nhận thấy, sau một ngày, khối lượng giấy bucky tăng lên đáng kể ở tất cả các nồng độ. Đến ngày thứ hai, khối lượng vẫn tiếp tục tăng, nhưng độ không nhiều như ngày đầu và đến ngày thứ ba, khối lượng tăng không đáng kể và hầu như không đổi so với mẫu ngâm hai ngày. Điều này chứng tỏ hiệu quả của việc ngâm giấy bucky vào dung dịch monomer trước khi tổng hợp đã tạo điều kiện cho các phân tử monomer bám lên các sợi CNTs. Đồng thời, đường biểu diễn ở nồng độ 0,3 M và 0,4 M gần như trùng nhau, điều này cho thấy ở hai nồng độ này lượng PANi bám lên giấy bucky gần như ở mức tối đa và 2 ngày là thời gian cần thiết để đạt được mức độ bão hòa.

Đặc trưng quét thế vòng

Hình 6 mô tả các đặc trưng quét thế vòng CV của điện cực giấy bucky sau khi hòa tan monomer aniline trong dung dịch điện hóa. Cửa sổ thế của điện cực giấy bucky nằm trong khoảng từ -0,2 V đến +1,8 V; đảm bảo hoạt động cho vùng quét thế từ -0,2 V đến 0,8 V của dung dịch có chứa aniline. Khả năng oxy hóa polyaniline có thể đặc trưng bởi các đỉnh trên đường cong CV, với các vị trí thế anode (E_{pa}) và thế catode (E_{pc}). Từ kết quả trên Hình 6 nhận thấy, xuất hiện 2 cặp oxy hóa - khử rõ rệt, cặp đầu tiên ở ($E_{1pa} = 0,075$ V; $E_{1pc} = 0,32$ V), cặp thứ hai ($E_{2pa} = 0,45$ V; $E_{2pc} = 0,56$ V) chứng tỏ quá trình phản ứng diễn ra trên bề mặt điện cực giấy bucky là thuận nghịch và oxy hóa hai giai đoạn. Cặp đỉnh đầu tiên là sự chuyển từ dạng khử leucoemeraldine sang dạng bán oxy hóa emeraldine, điện thế oxy hóa dao động trong khoảng 0,07 V và thế khử dao động trong khoảng 0,3 V thể hiện quá trình khử các gốc tự do và ion gốc tự do về ($-C_6H_4N^+$ hoặc $-C_6H_4NH^{+}$) dạng phân tử monomer aniline.

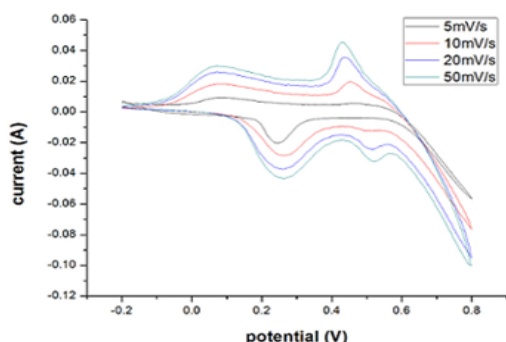
Cặp đỉnh thứ 2 chỉ quá trình oxy hóa ứng với sự chuyển từ dạng emeraldine sang dạng pernigraniline thể oxy hóa trong khoảng 0,4 V và thế khử từ dạng pernigraniline sang dạng emeraldine dao động trong khoảng 0,5 V.



Hình 6. Đường CV khi tổng hợp PANi trong dung dịch axit HCl 1M

Ảnh hưởng của tốc độ quét đến khả năng oxy hóa - khử của dây nano PANi

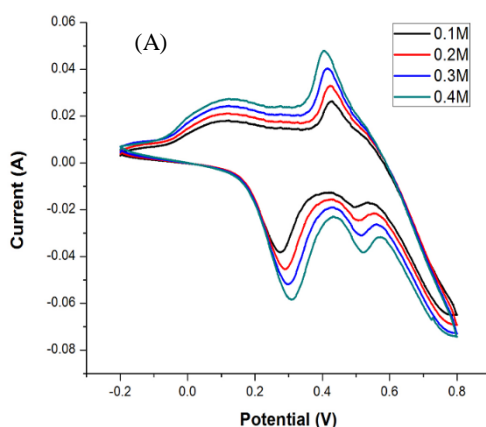
Ảnh hưởng của tốc độ quét đến cường độ đỉnh được nghiên cứu ở các tốc độ 5, 10, 20, 50 mV/s trong dung dịch HCl 1 M; aniline 0,3 M thể hiện ở Hình 7. Theo phương trình Randles-Sevick, cường độ dòng CV phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ aniline và tăng theo căn bậc 2 với tốc độ quét. Sự phụ thuộc của đường cong CV vào tốc độ quét và nồng độ monomer aniline lần lượt được mô tả trong Hình 7 và 8. Kết quả phân tích trên Hình 7 cho thấy vị trí các đỉnh oxy hóa khử hầu như không thay đổi theo tốc độ quét thế. Từ kết quả thu được còn cho thấy, PANi xảy ra quá trình hấp phụ và khuếch tán đồng thời trên lớp vật liệu trên bề mặt điện cực giấy bucky. Cường độ các đỉnh oxy hóa khử của hệ điện hóa trong đặc trưng CV Hình 7 cũng tăng theo tốc độ quét thế, phù hợp với kết quả được dự đoán từ phương trình Randles-Sevick.



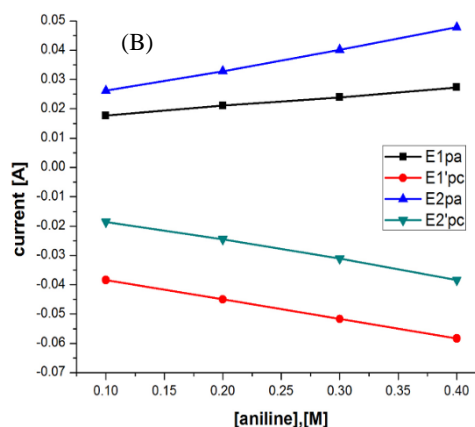
Hình 7. Đường CV khi tổng hợp PANi trong dung dịch HCl 1M; aniline 0,3 M, tốc độ quét thế 5, 10, 20, 50 mV/s; khoảng quét từ -0,2 V đến 0,8 V

Ảnh hưởng của nồng độ aniline

Đường CV của dây nano PANi trên điện cực giấy bucky trong dung dịch HCl 1M; tốc độ quét thế 10 mV/s; khoảng quét từ -0,2 V đến 0,8 V; vòng thứ 10 ở nồng độ aniline thay đổi 0,1 M;



0,2 M; 0,3 M; 0,4 M được thể hiện trên Hình 8. Kết quả cho thấy: nếu tăng nồng độ aniline thì cường độ đỉnh tín hiệu của quá trình oxy hóa khử cũng tăng theo và có xu hướng dịch đỉnh oxy hóa về bên trái, còn đỉnh khử dịch về bên phải thể hiện trên Hình 8A. Ở nồng độ aniline 0,4 M cho thấy cường độ đỉnh oxy hóa - khử và mật độ dòng là lớn nhất. Ở nồng độ aniline 0,1 M cho thấy mật độ dòng nhỏ; cường độ đỉnh thấp. Ngoài ra trên Hình 8B còn cho thấy cường độ đỉnh tăng tuyến tính theo nồng độ aniline, cũng hoàn toàn phù hợp với phương trình Randles-Sevick. Điều này chứng tỏ rằng, các phản ứng oxy hóa khử của các cặp đỉnh (E_{1pa} , $E_{1'pc}$) và (E_{2pa} , $E_{2'pc}$) là từ nguồn aniline trong dung dịch. Nhận thấy, nồng độ aniline tăng nhưng tỷ lệ đỉnh oxy hóa - khử (E_{pa}/E_{pc}) thay đổi tương đối ít, điều này cho thấy tính chất oxy hóa khử là thuận nghịch.



Hình 8. (A) Đường CV của PANi trong dung dịch HCl 1M; nồng độ aniline 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 M, tốc độ quét thế 10 mV/s; khoảng quét từ -0,2 V đến 0,8 V; (B) Đồ thị phụ thuộc của các đỉnh oxy hóa-khử vào nồng độ aniline

Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp (ảnh hưởng của số vòng quét)

Khi số vòng quét tăng thì cường độ dòng tăng liên tục, điều này có thể được giải thích bởi sự hình thành polyaniline lên bề mặt điện cực [19]. Với thời gian điện phân khác nhau đã thu được màng polyaniline có độ dày khác nhau, thậm chí khác nhau cả về kích thước sợi PANi

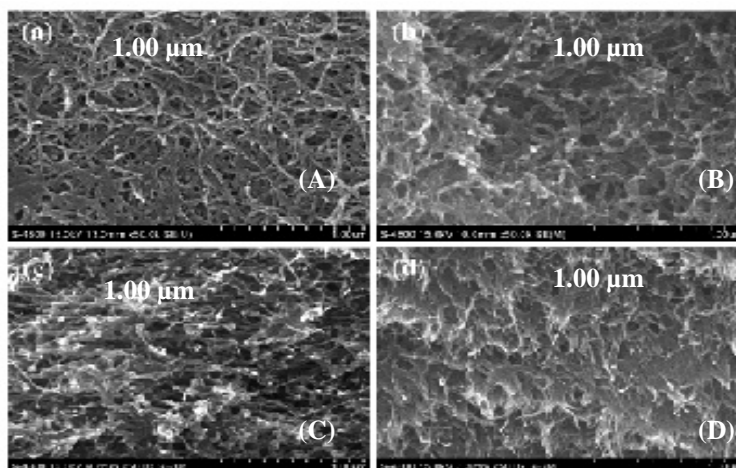
được tổng hợp. Quá trình hình thành màng polymer do nhiều trung tâm riêng biệt được hình thành theo thời gian. Nếu kéo dài thời gian điện phân các trung tâm sẽ hình thành các đám polymer có kích thước lớn dần [20]. Với các màng có bề dày lớn thì bề mặt polymer sẽ không bằng phẳng và dễ bị bong ra khỏi điện cực, tuy nhiên nếu quá mỏng, dung lượng oxy hóa khử

nhỏ dẫn đến khả năng dẫn điện tử và trao đổi ion kém điều này cũng hoàn toàn phù hợp với những công trình đã công bố [21].

Ảnh hưởng của nồng độ aniline lên cấu trúc hình thái bề mặt của dây nano polyaniline

Cấu trúc và kích thước của dây PANi phụ thuộc vào nồng độ của monomer trong dung dịch điện phân. Trên Hình 9 có thể nhận thấy cấu trúc bề mặt của dây PANi thay đổi khi được tổng hợp với nồng độ aniline khác nhau. Khi hàm lượng aniline là 0,3 M và 0,4 M thì thu được dây đường kính trung bình vào khoảng 70 nm (Hình 9A, B), giảm nồng độ aniline xuống còn 0,2 M thì nhận thấy cấu trúc dây PANi thay đổi rõ nét, trong đó đường kính của dây giảm xuống còn khoảng 30

nm đến 50 nm (Hình 9C). Tiếp tục giảm nồng độ aniline xuống còn 0,1 M nhận thấy cấu trúc dây PANi thay đổi nhưng lượng sản phẩm trên điện cực giấy bucky là tương đối ít (Hình 9D) và phân bố không đồng đều, điều này cũng phù hợp với các phân tích đường cong CV. Điều này có thể giải thích như sau: với nồng độ monomer cao, tốc độ polymer hình thành nhanh dẫn đến polymer có cấu trúc xốp và kích thước sợi lớn. Tuy nhiên, nếu nồng độ quá thấp, polymer tạo ra chậm, để đảm bảo độ dày cần thiết cho việc ứng dụng PANi, cần tăng thời gian tổng hợp polymer, tuy nhiên, đồng thời với quá trình oxy hóa monomer tạo thành polymer thì một phần polymer cũng bị oxy hóa dẫn đến tính chất của polymer bị biến đổi.



Hình 9. Ảnh SEM của PANi trên giấy bucky, tổng hợp trong HCl 1M; tốc độ quét 10 mV/s; số vòng quét 10 vòng; (A) aniline 0,3 M; (B) aniline 0,4 M; (C) aniline 0,2 M; (D) aniline 0,1 M

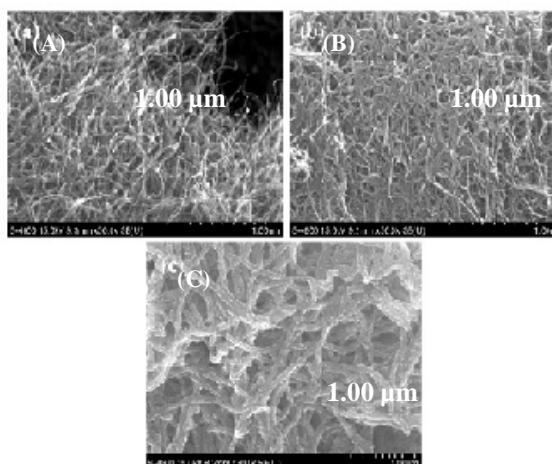
Rõ ràng với kết quả này, có thể không chế được kích thước, hình dạng của dây nano PANi bằng cách thay đổi nồng độ monomer aniline trong dung dịch điện phân cho phù hợp với từng yêu cầu ứng dụng. Trong đề tài này, polyaniline được tổng hợp với điều kiện tốc độ quét 10 mV/s; số vòng quét 10 vòng; trong dung dịch HCl 1M; aniline 0,3 M sẽ tạo ra dây nano PANi được phủ đều trên toàn bộ điện cực, các dây khá đồng đều, ổn định và bám dính tốt của màng PANi, với

đường kính dây trung bình từ 50–100 nm, chiều dài dây cỡ micromét. Ảnh SEM cũng chỉ ra cấu trúc của lớp vật liệu xốp và có chiều sâu, với diện tích bề mặt riêng lớn, đặc điểm này rất thích hợp cho việc ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp (số vòng quét CV)

Kết quả ở đây cho thấy chỉ cần quét đến vòng thứ 3 thì đã xuất hiện PANi (Hình 10A). Hình 10 cho thấy ảnh FE-SEM của dây nano

PANi với số vòng quét lần lượt là 3 vòng, 5 vòng, 10 vòng, thời gian tổng hợp khác nhau sẽ cho hình dạng dây khác nhau. Nhận thấy số vòng quét là 10 vòng, dây nano PANi dài và phân bố đều trên toàn bộ vi điện cực Pt. Với số vòng quét 3 vòng thì dây nano PANi ngắn và lượng dây nano PANi bám lên điện cực giấy bucky là ít, đồng thời phân bố không đồng đều trên toàn bộ điện cực. Điều này hoàn toàn phù hợp vì theo nguyên tắc chung, thời gian tổng hợp polymer dẫn càng dài thì chiều dài sợi polymer tạo ra càng dài. Mặc dù vậy, nếu tăng thời gian quét lên quá dài khi mà các monomer đã oxy hóa hết thì chiều dài của dây sẽ đạt giá trị giới hạn mà không thể dài hơn. Hình 10A, B, C thể hiện khá rõ sự khác nhau của cấu trúc bề mặt với thời gian tổng hợp khác nhau. Kết quả đã chỉ ra cho thấy số vòng quét là 10 vòng sẽ cho một cấu trúc dây nano khá đồng đều, đường kính dây khoảng từ 50 nm đến 100 nm với độ dài khoảng vài μm .



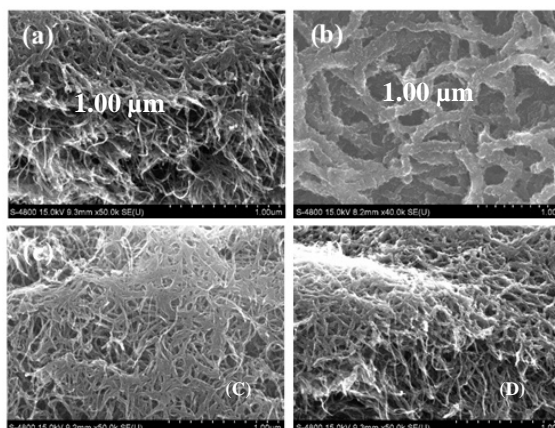
Hình 10. Ảnh SEM của PANi trên giấy bucky, tổng hợp trong HCl 1M; aniline 0.3M; tốc độ quét 10 mV/s; số vòng quét: (A) 3 vòng; (B) 5 vòng; (C) 10 vòng

Như vậy, số vòng quét CV càng nhiều thì lượng dây PANi bám lên điện cực giấy bucky càng nhiều, tuy nhiên nếu số vòng quét quá nhiều thì xảy ra khả năng kết khối của màng PANi. Khả

năng kết khối này xảy ra là do sự phát triển của sợi dẫn đến hiện tượng chồng lấn lên nhau tiến tới hình thành khối màng PANi. Nếu số vòng quét đạt đến số vòng quét nhất định thì sản phẩm không còn bám được lên điện cực làm việc nữa mà dần dần có khả năng bong ra khỏi điện cực làm việc. Chúng tôi đã khảo sát quét ở 20 vòng thì sản phẩm PANi bong ra khỏi điện cực. Tùy vào từng yêu cầu ứng dụng cụ thể mà có thể tổng hợp ở những số vòng quét khác nhau. Trong bài báo này, mục tiêu sử dụng PANi làm lớp vật liệu dẫn điện nên đòi hỏi độ xốp, độ đồng đều, khả năng bám dính tốt của màng vào điện cực. Do vậy, với số vòng quét 10 được đánh giá là phù hợp cho việc chế tạo điện cực.

Ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến sự hình thành dây nano PANi

Hình 11 là kết quả xác định hình dạng và sự phân bố polyaniline sau khi được quét thế tuần hoàn trên bề mặt điện cực bằng kính hiển vi điện tử quét. PANi được phân bố trên toàn bộ bề mặt điện cực phụ thuộc vào tốc độ quét thế tuần hoàn, sự hình thành mạng các dây nano PANi tương đối ít và mật độ dây không đều khi quét ở tốc độ 5 mV/s (Hình 11A), các dây nano PANi chưa có khả năng đâm mầm, chiều dài các sợi dây này ngắn, rời rạc. Nếu tốc độ quét tăng lên 10 mV/s sự hình thành mạng các dây PANi được thay đổi rõ nét (Hình 11B), các dây nano được phân bố đều trên toàn bộ điện cực, các dây đồng đều, đường kính dây cỡ 50 nm. Khi tốc độ quét 20 mV/s và 50 mV/s thì khả năng oxy hóa nhanh hơn, nên các phân tử polyaniline tạo thành được sắp xếp lại với nhau chặt chẽ tạo thành những đám sợi (Hình 11C, D), tuy nhiên đường kính dây nhỏ hơn, độ xốp kém hơn so với quét ở tốc độ 10 mV/s. Điều này có thể giải thích là với tốc độ quét cao thì khả năng oxy hóa aniline nhanh hơn vì vậy sự gắn kết tạo sợi lớn hơn.



Hình 11. Ảnh FE-SEM của PANi trên giấy bucky trong dung dịch HCl 1M; aniline 0,3 M; khoảng quét - 0,2 – 0,8V; số vòng quét 10 vòng; với tốc độ quét khác nhau (A) 5 mV/s; (B) 10 mV/s, (C) 20 mV/s, (D) 50 mV/s

Từ những kết quả quan sát các ảnh FE-SEM ở trên cho thấy PANi đã được chế tạo và liên kết với nhau tạo thành mạng các dây nano. Các dây nano sắp xếp không theo trật tự, mà phân bố một cách ngẫu nhiên tạo ra một màng xốp với bề mặt riêng lớn. Đường kính dây đồng đều từ 50 nm đến 100 nm với chiều dài hàng chục micromet. Các dây nano bám dính tốt vào điện cực giấy bucky. Kích thước dây có thể được điều khiển tùy thuộc vào nồng độ aniline, tốc độ quét thể tuần hoàn và số vòng quét CV. Trong khuôn khổ nghiên cứu của đề tài này, tác giả định hướng ứng dụng dây nano tổng hợp được cho việc chế tạo điện cực cho siêu tụ điện, nên lựa chọn tổng hợp dây nano PANi trong điều kiện là: nồng độ aniline 0,3 M; HCl 1 M; số vòng quét 10; tốc độ quét 10 mV/s. Với cấu trúc dây nano này được cho là thuận lợi cho quá trình truyền dẫn ở miền phân cực nhỏ, do đó có khả năng ứng dụng tốt cho điện cực của siêu tụ.

KẾT LUẬN

Bài báo đã trình bày kết quả thực nghiệm về vật liệu dây nano polyaniline được tổng hợp bằng

phương pháp điện hóa trực tiếp lên điện cực Pt và điện cực giấy bucky. Dây nano PANi có khả năng bám dính tốt, phủ đều trên toàn bộ điện cực Pt cũng như giấy bucky. Quy trình tổng hợp vật liệu đơn giản trong điều kiện nhiệt độ phòng, với kỹ thuật điện hóa quét thể tuần hoàn (CV) có thể điều khiển được tốc độ phản ứng xảy ra. Sản phẩm dây nano PANi có thể thu được trong thời gian ngắn, đảm bảo chính xác thành phần vật liệu cần tổng hợp và đặc biệt là tổng hợp được trực tiếp lên điện cực làm việc, điều này rất thích hợp với ứng dụng điện cực cho siêu tụ điện. Nghiên cứu hình thái cấu trúc của dây nano PANi bằng các phép phân tích ảnh FE-SEM, TEM, cho thấy dây nano PANi với đường kính từ 30 nm đến 100 nm có thể được điều khiển chế tạo trong các điều kiện tổng hợp khác nhau. Cụ thể với điều kiện chế tạo: nồng độ acid HCl 1 M; aniline 0,3 M; khoảng quét thể -0,2 V – 0,8 V; tốc độ quét 10 mV/s; số vòng quét 10 sẽ tạo ra một cấu trúc PANi đường kính trung bình cỡ 50 nm, chiều dài dây cỡ micromet, mật độ phân bố tương đối đồng đều trên toàn bộ vùng điện cực. Lớp màng dây nano PANi có cấu trúc xốp rất đặc biệt. Đây là một loại cấu trúc mới đang được rất nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Với cấu trúc xốp rất thích hợp cho khả năng ứng dụng trong điện cực của vật liệu này.

Ngoài ra với những phân tích về cấu trúc điện tử của dây nano PANi đã được trình bày ở trên, chúng tôi rằng dây nano PANi là polymer dẫn điện dưới dạng muối emeraldine. Đây là dạng cấu trúc được đánh giá là dẫn điện tốt nhất trong những cấu trúc của polyaniline. Theo nhóm nghiên cứu nhận thấy, với những phân tích kết quả về tổng hợp vật liệu dây nano PANi ở trên thì khả năng ứng dụng làm lớp vật liệu dẫn điện trong điện cực là khả thi.

Synthesis of carbon nanotube/ polyaniline nano composite electrode by insitu electrochemical polymerization

• **Tran Phuoc Toan**

• **Do Huu Quyet**

Research Laboratories of Saigon Hi-Tech Park, Ho Chi Minh City

ABSTRACT

The synthesis of polyaniline (PANI) containing different carbon nanotubes (CNTs) by in situ electrochemical polymerization is reported in this study. The samples were characterized by scanning electron microscopy. Fourier transform infrared and ultraviolet-visible spectroscopy were used to determine the change in structure of the polymer/CNT composites. Thermogravimetric analysis showed that the composites had better thermal stability than the pure PANI. In addition, the electrochemical measurements such as cyclic voltametric (CV) curves showed that the

Key words: polyaniline, carbon nanotubes, cyclic voltammetry

conductivity of the obtained nanocomposite increased. The results of measuring cyclic voltammetry also showed that the specific capacitance of nanocomposite was much higher than the pure PANI and CNTs. This is due to the fact that the composites consisting of electroactive species and carbon materials with highly specific surface areas are significantly promote the energy density of supercapacitors. Such supercapacitors exhibit simultaneously both double layer capacitance and Faradic pseudocapacitance in energy storage.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery, *Journal of Power Sources*, 195, 7880 (2010).
- [2]. B. Cheraghi, A. R. Fakhari, S. Borhani, A.A. Entezami, Characterization of synthesized Sn-doped polyaniline, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 626,116 (2009).
- [3]. G. Wee, H.Z. Soh, Y.L. Cheah, S.G. Mhaisalkar, and M. Srinivasan, Synthesis and electrochemical properties of electrospun V₂O₅ nanofibers as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 6720-6725 (2010).
- [4]. C.V. Tuan, M.A. Tuan, N.V. Hieu, T. Trung, Electrochemical synthesis of polyaniline nanowires on Pt interdigitated microelectrode for room temperature NH₃ gas sensor application, *Current Applied Physics*, 12, 1011 – 1016 (2012).
- [5]. C. Liu, K. Hayashi, K. Toko, Electrochemical deposition of nanostructured polyaniline on an insulating substrate, *Electrochemistry Communications*, 12, 36 – 39 (2010).

- [6]. C. Liu, K. Hayashi, K. Toko, Electrochemical deposition of nanostructured polyaniline on an insulating substrate, *Electrochemistry Communications*, 12, 36 – 39 (2010).
- [7]. C. Dhand, M. Das, M. Datta, B.D. Malhotra, Recent advances in polyaniline based biosensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 2811 – 2821 (2011).
- [8]. G.R. Li, Z.P. Feng, J.H. Zhong, Z.L. Wang, Y.X. Tong, Electrochemical synthesis of polyaniline nanobelts with predominant electrochemical performances, *Macromolecules*, 43, 2178 – 2183 (2010).
- [9]. J. Shi, P. Ci, F. Wang, H. Peng, P. Yang, L. Wang, S. Ge, Q. Wang, P.K. Chu, Nonenzymatic glucose sensor based on over-oxidized polypyrrole modified Pd/Si microchannel plate electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 2579 – 2584 (2011).
- [10]. L.D. Tran, D.T. Nguyen, B.H. Nguyen, Q.P. Do, H.L. Nguyen, Development of interdigitated arrays coated with functional polyaniline/MWCNT for electrochemical biodetection: Application for human papilloma virus, *Talanta*, 85, 1560–1565 (2011).
- [11]. M. Matsuguchi, T. Asahi, Properties and stability of polyaniline nanofiber ammonia sensors fabricated by novel on-substrate method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160, 999–1004 (2011).
- [12]. C.A. Amarnath, J.H. Chang, D. Kim, R.S. Mane, S.H. Han, D. Sohn, Electrochemical supercapacitor application of electroless surface polymerization of polyaniline nanostructures, *Materials Chemistry and Physics*, 113, 14–17 (2009).
- [13]. H. Cui, Q. Li, Y. Qian, R. Tang, H. An, J. Zhai, Defluoridation of water via electrically controlled anion exchange by 121 polyaniline modified electrode reactor, *Water Research*, 45, 5736 – 5744 (2011).
- [14]. H. Zhang, J. Wang, Z. Wang, F. Zhang, S. Wang, Electrodeposition of polyaniline nanostructures: A lamellar structure, *Synthetic Metals*, 159, 277 – 281 (2009).
- [15]. H. Li, J. Wangb, Q. Chub, Z. Wangb, F. Zhanga, S. Wang, Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid, *Journal of Power Sources*, 190, 578 – 586 (2009).
- [16]. N.A.R. Vázquez, R.S. Delgado, E.G. Hernández, A.M. M. Martínez, Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53, 248 – 254 (2009).
- [17]. C.F. Wirth, J. Coste, Nanotechnologies for pathogen detection: future alternatives, *Biologicals*, 38, 9 – 13 (2010).
- [18]. B. Somboonsub, M.A. Invernale, S. Thongyai, P. Prasertthdam, D.A. Scola, G.A. Sotzing, Preparation of thermally stable conducting polymer PEDOT – Sulfonated polyimide, *Polymer*, 51, 1231 – 1236 (2010).
- [19]. B.X. Zou, X. X. Liu, D. Diamond, K.T. Lau, Electrochemical synthesis of WO₃/PANI composite for electrocatalytic reduction of iodate, *Electrochimica Acta*, 55, 3915 – 3920 (2010).
- [20]. J.M. D’Arcy, H.D. Tran, V.C. Tung, A.K. TuckerSchwartz, R.P. Wong, Y. Yang, R.B. Kaner, Versatile solution for growing thin films of conducting polymers, *Applied physical sciences*, 107, 19673 – 19678 (2010).