

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP DÂY NANO POLYPYRROL BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA, ỨNG DỤNG CHO CẢM BIẾN HÓA HỌC

Chu Văn Tuấn¹, Trần Trung¹, Mai Anh Tuấn²

¹Trường Đại học Sư phạm kỹ thuật Hưng Yên

²Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 10-5-2010

Abstract.

This paper presents the results of polypyrrole nanowires prepared by electrochemical method (Cyclic Voltammograms–CV). The surface morphology structure of polypyrrole nanowires were measured and analyzed by scanning electronic microscope (FE-SEM). Chemical elements and binding in polymer layer will be analyzed by ultraviolet spectrum (UV-Vis) and infrared spectrum (FT-IR). Polypyrrole nanowires with a diameter of 5 nm to 50 nm, surface of polypyrrole membrane has the high level of uniformity and porosity very suitable for application in chemical sensors.

Keywords: Polypyrrole, nanowires, Cyclic voltametry.

1. GIỚI THIỆU

Polyme dẫn đang thu hút được rất nhiều các nghiên cứu trên toàn cầu nhờ những tính chất hóa lý đặc biệt, và có ứng dụng trong khoa học công nghệ như công nghệ vi điện tử (cảm biến khí, cảm biến sinh học...), công nghệ sinh học, khoa học năng lượng (chuyển đổi và lưu trữ năng lượng) [1, 2, 4, 13, 14].

Polyme dẫn khác với các loại polyme thông thường là khả năng dẫn điện nhờ các nối đôi liên hợp. Trong số các polyme dẫn, Polypyrrole đặc biệt được quan tâm nhờ các tính chất nổi bật như khả năng dẫn cao khi được pha tạp, dễ chế tạo, bền với môi trường, bền nhiệt độ không làm thay đổi độ dẫn và khả năng ứng dụng cao [5, 7]. Polypyrrole là một bán dẫn thuận, dẫn điện chủ yếu là do các điện tử π không bão hòa linh động dọc theo mạch polyme. Nhưng khi được biến tính với các tạp chất acceptor như Cl^- thì polypyrrole sẽ trở thành bán dẫn loại p, dẫn điện chủ yếu là do các điện tích dương dọc mạch polyme [8, 9].

Đã nhiều nhóm nghiên cứu tập trung vào tổng hợp các loại polyme dẫn và định hướng ứng dụng cho các loại cảm biến hóa học (cảm biến khí và cảm biến sinh học) độ nhạy cao [13, 15]. Vật liệu tạo nên các loại vi điện cực hoặc điện cực nano là các dây nano polypyrrole có kích thước từ 5 đến 150 nm [1 - 3]. Cho tới nay, nhiều phương pháp tổng hợp dây nano polyme dẫn được đề xuất. Trong đó, phương pháp điện hóa quét thế vòng (cyclic voltammetry) được ứng dụng nhiều trong việc tổng hợp các dây nano polyme dẫn nhờ khả năng khống chế tốt lượng điện tích đi qua điện cực, điện thế áp đặt vào, khả

năng định vị chính xác vật liệu thăm dò/nhạy trên bề mặt điện cực, đảm bảo chính xác thành phần hóa học của kết tủa, cũng như khống chế rất tốt chiều dày màng vật liệu cho phép thuận tiện tạo ra các cảm biến có độ nhạy cao [5 - 7, 10]. Trong bài này, chúng tôi mô tả tổng hợp dây nano polypyrrole bằng phương pháp điện hóa với mục đích là ứng dụng cho các loại cảm biến hóa học (cảm biến khí và cảm biến sinh học).

2. THỰC NGHIỆM

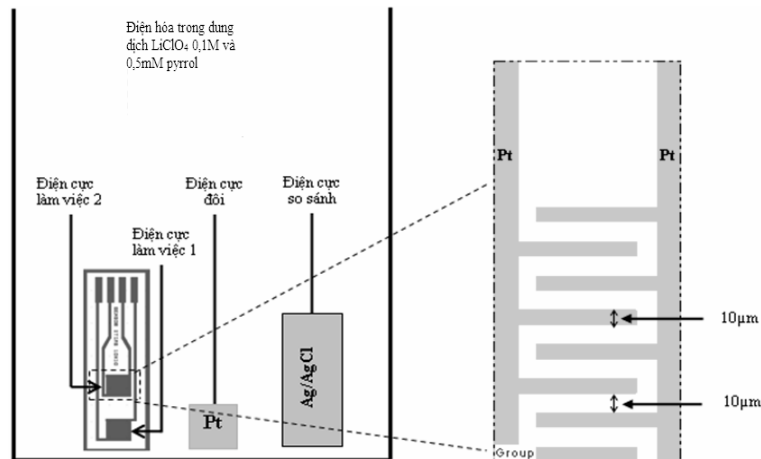
Thiết bị và hóa chất: Hệ điện hóa AutoLab PGS302 (Metrohm AutoLab, Hà Lan), các loại điện cực chuẩn, điện cực kim loại, pH Metrohm... Vi điện cực dạng răng lược kích thước $10 \mu m \times 10 \mu m$ được chế tạo tại Viện ITIMS Trường ĐHBK Hà Nội [16]. CNTs được tổng hợp tại Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường - Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên. Hóa chất được sử dụng gồm pyrrole 98% (Merck, Đức); $LiClO_4$ 0,1 M (Merck, Đức); nước khử ion.

Hệ điện hóa được bố trí như hình 1. Trong đó thiết bị AutoLab PGS302 được mắc nối tiếp với 01 điện cực làm việc (vi điện cực trên đó tổng hợp Ppy và CNTs), 01 điện cực so sánh và 01 điện cực đối.

Trước mỗi quá trình điện hóa, vi điện cực được xử lý bề mặt trong $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ (bão hòa), sau đó được hoạt hóa điện hóa trong dung dịch 0,5 M H_2SO_4 ở điện áp từ -1,5 V đến +2,2 V, tốc độ quét là 25 mV/s. Để pha tạp Ppy/CNTs, sau khi xử lý bề mặt, các hạt nano sắt được cấy lên bề mặt vi điện cực (tạo mầm để cấy CNT lên) bằng cách ngâm vi điện cực trong dung dịch $FeSO_4$ 1 M trong 1 giờ, sau

đó quét xung trong thời gian 15 giây để tạo các hạt

nano Fe lên vi điện cực. Sau khi cấy các hạt nano sắt



Hình 1: Sơ đồ thiết bị tổng hợp dây nano polymer dẫn bằng phương pháp điện hóa

lên trên bề mặt điện cực, CNTs tiếp tục được mọc lên trên đó bằng phương pháp tổng hợp CVD ở nhiệt độ 700°C trong thời gian 5 phút và 10 phút. Sau đó, tiến hành pha tạp Ppy/CNTs, bằng cách điện hóa trong dung dịch LiClO₄ 0,1 M, pH = 1, pH = 3 và pH = 7; 0,5 mM pyrrol 98%; tốc độ quét 0,1 mVs⁻¹; khoảng quét 0,00 ÷ 0,65 V; số vòng quét: 02 vòng. Sau quá trình điện hóa, vi điện cực được làm sạch bằng nước khử ion và được sấy khô ở nhiệt độ 80°C.

Mẫu sau khi tổng hợp, được phân tích cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét và phân tích thành phần hóa học bằng phổ tử ngoại UV-Vis và phổ hồng ngoại FT-IR.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái cấu trúc bề mặt

Hình 2 là kết quả phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét của dạng và sự phân bố của sợi CNTs, Ppy/CNTs sau khi được phủ trên bề mặt điện cực. Các sợi CNTs thu được (hình 2a) có đường kính từ 50 nm đến 150 nm, chiều dài từ vài chục đến vài trăm micro mét khi tổng hợp ở nhiệt độ 700°C trong thời gian 10 phút. Khi thời gian giảm xuống còn 5 phút các sợi CNTs thu được có hình dạng rất đồng đều, với đường kính từ 5 đến 50 nm (hình 2b). Hình 2c là kết quả phân tích màng polypyrrole nhận được bằng phương pháp quét thể vòng. Màng là tập hợp các sợi polypyrrol có cấu trúc một chiều với đường kính sợi từ 50 nm đến 100 nm. Các sợi polypyrrole xếp vuông góc với bề mặt điện cực, với một đầu hướng ra phía ngoài. Cấu trúc kiểu này cho một bề mặt riêng rất lớn.

Với cấu trúc vô định hình, sự sắp xếp và liên kết giữa các phân tử và mạch đại phân tử không chặt chẽ. Điều này làm tăng khả năng hấp phụ/giải hấp phụ khí ở những điều kiện đẳng nhiệt nhất định. Khả năng hấp phụ/giải hấp phụ, tính nhạy khí cũng phụ

thuộc vào thành phần chất pha tạp, yếu tố làm thay đổi cấu trúc bề mặt của vật liệu.

Trong bài báo này, chúng tôi dùng CNTs pha tạp thêm vào thành phần của Ppy khi tổng hợp. Kết quả phân tích kính hiển vi điện tử quét (hình 2d) cho thấy ống CNTs có Ppy bám trên thành ống có kích thước cỡ 50 nm. Bản thân polyme không tan nhưng các ion Cl⁻ trong dung dịch muối LiClO₄ tạo ra các cầu liên kết với Ppy làm tăng khả năng phân cực. Khiến quá trình phân tán Ppy được tốt hơn.

Màng nhận được khi Ppy bám trên thành ống CNTs có cấu trúc xốp đặc biệt, đều đặn, có chiều sâu. Cấu trúc này đang được quan tâm nghiên cứu và rất thích hợp trong ứng dụng phát triển các cảm biến nhạy khí.

3.2. Phân tích thành phần hóa học chính của màng

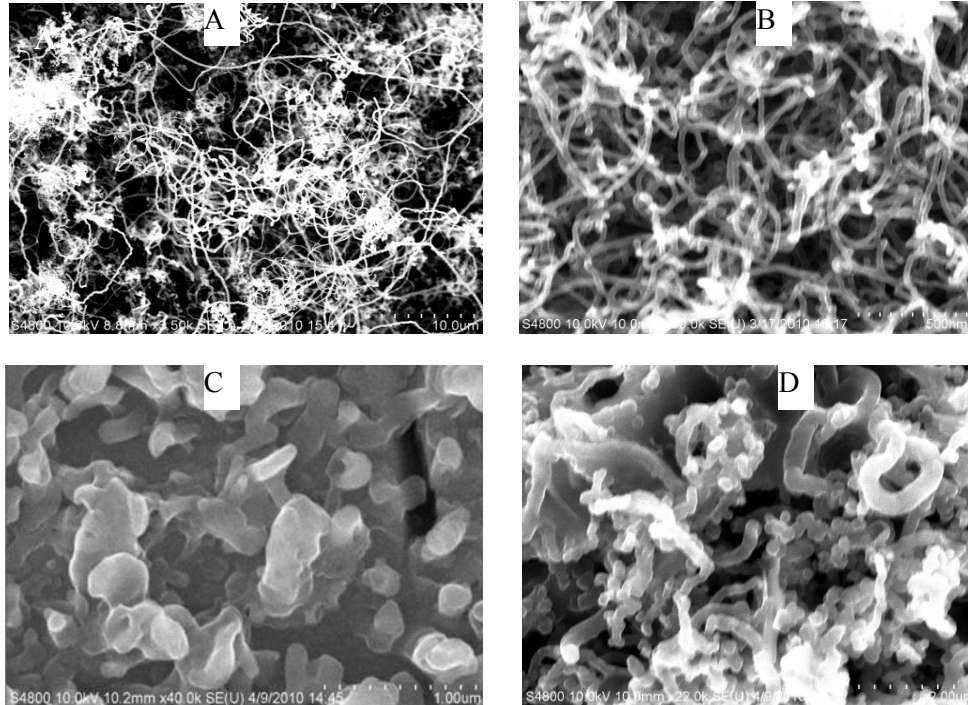
Hình 3 cho thấy phổ hấp phụ thu được của Ppy, tổng hợp ở các điều kiện khác nhau là tương tự nhau. Tuy nhiên, quan hệ cường độ hấp phụ trong phổ thu được khác nhau thể hiện ở độ mạnh yếu của pic được hấp phụ. Khi tổng hợp PPy ở miền pH thấp, lượng octamepyrrole tăng thể hiện thông qua sự tăng cường độ hấp thụ ánh sáng tại 603 nm (PPy), 566nm (Ppy/CNTs) và đặc biệt pic hấp thụ dạng bipolaron có độ dịch chuyển bước sóng tăng dần từ điều kiện pH = 7 đến pH = 1 và cuối cùng pH = 3. Độ linh động bipolaron tăng dần và độ dẫn điện của chất thu được cũng tăng dần theo thứ tự đó.

Chúng tôi cho rằng, với Ppy nguyên chất ở dải hấp phụ 1539,73 cm⁻¹ đến 1401,46 cm⁻¹ nhưng có thêm tạp CNTs dải hấp phụ 1542,41 cm⁻¹ đến 1400,84 cm⁻¹ sẽ tương ứng với đặc trưng của dạng aromatic và dạng quinoid. Trong khi đó, đặc trưng liên kết C-H trong vòng pyrrol tại pic 630,40 cm⁻¹ (PPy), 631,34 cm⁻¹ (Ppy/CNTs). Còn các đặc trưng liên kết C-C; C-N và N-H tại các pic 1295,43 cm⁻¹ (PPy), 1299,99 cm⁻¹ (Ppy/CNTs); 1204,74 cm⁻¹

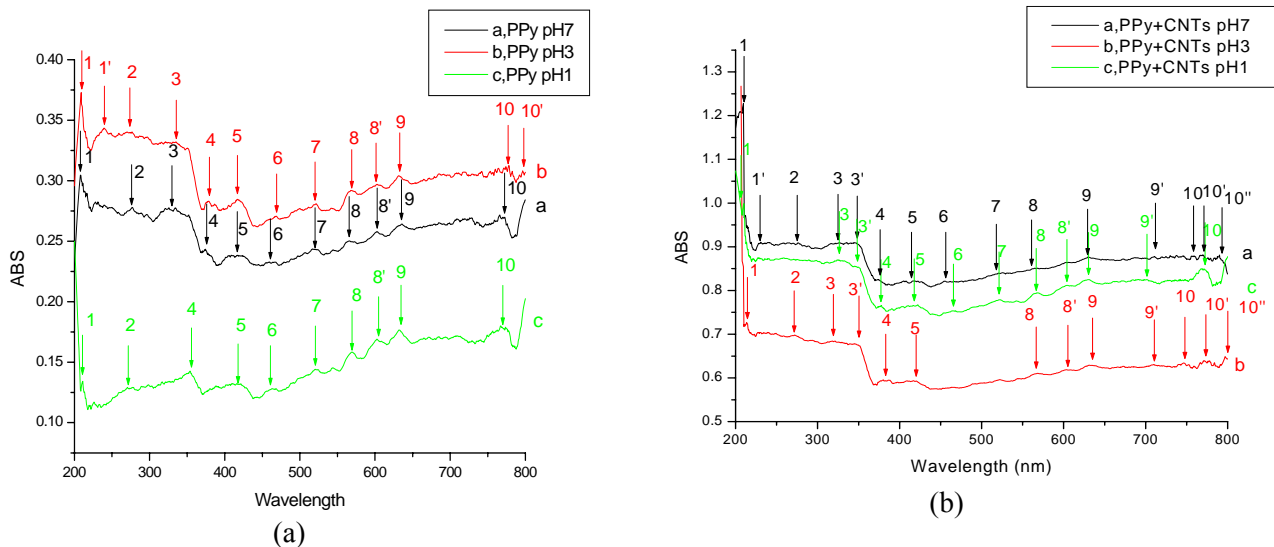
(PPy), 1179,20 cm^{-1} (Ppy/CNTs) và 3126,29 cm^{-1} (PPy), 3448,31 cm^{-1} (Ppy/CNTs). Nhận định này cũng giống với kết quả của các tác giả đã công bố trước đó [17].

Ở đỉnh hấp phụ 1117,38 cm^{-1} (PPy), 1118,55 cm^{-1} (Ppy/CNTs) đặc trưng cho dao động

kéo dãn trong mặt phẳng của dạng imine NH^+ , được tạo thành bởi quá trình proton hóa trong các chuỗi Ppy. Hơn nữa dải hấp phụ mở rộng từ 1800 cm^{-1} trở lên được quy cho là của các dạng hạt mang điện tự do. Các kết quả này cũng phù hợp với các kết quả được báo cáo trước đó [16].



Hình 2: Ảnh hiển vi điện tử quét FE-SEM của ống CNTs thời gian 10 phút (a), ống CNTs thời gian 5 phút (b), Ppy (c) và Ppy/CNTs composit (d)



Hình 3: Phổ UV-Vis của Ppy nguyên chất (a), pha tạp Ppy với CNTs (b)

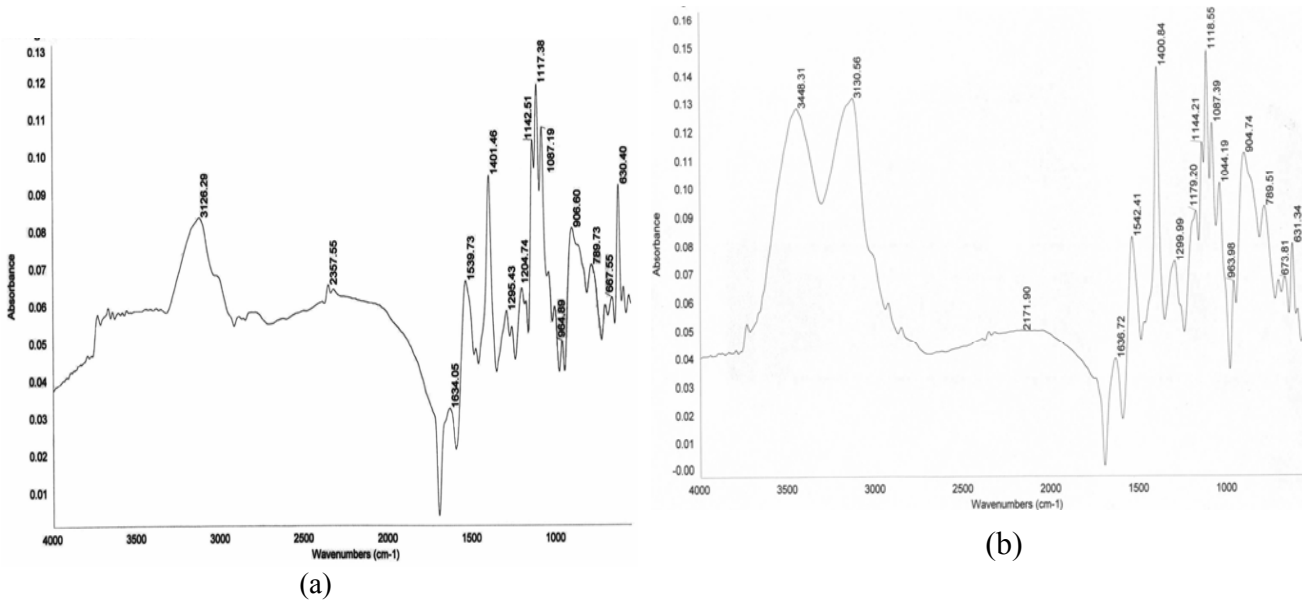
4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được dây nano polypyrrole pha tạp CNTs bằng phương pháp điện hóa, trong các điều kiện tổng hợp khác nhau. Tiến hành phân tích cấu trúc bề mặt của Ppy/CNTs, với cấu trúc có độ đồng đều, độ xốp thì khả năng thấm thấu của khí vào

màng là rất lớn. Khả năng tương tác giữa các phân tử khí với mạch polypyrrole tăng lên sẽ dẫn đến độ nhạy khí cao. Các phân tích phổ tử ngoại UV-Vis và phổ hồng ngoại FT-IR cho thấy nếu tổng hợp trong dung dịch LiClO_4 0,1 M, pH = 3 thì khả năng dẫn điện của Ppy là tương đối cao. Với những phân tích trên dây nano polypyrrole nhóm nghiên cứu đã tổng

hợp thành công rất phù hợp cho việc chế tạo các cảm

biến hóa học (cảm biến khí và cảm biến sinh học).



Hình 4: Phổ FT-IR của PPy nguyên chất (a), PPy/CNTs (b) tổng hợp ở điều kiện pH = 3

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản (Nafosted), mã số 104.05.13.09 đã tài trợ cho công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. Ramanathan et al., In-situ fabrication of sing (polymethyl) pyrrole nanowires, *Electroanalysis* 19 (2007) 793-797.
2. Y. Wang et al. *Nanotechnology*, 18, 1 - 7 (2007).
3. J. Wang et al. *Langmuir*, 21, 9 - 12 (2005).
4. A. Ramanavicius et al. *Electrochemical Acta*, 51, 6025 - 6037 (2006).
5. Yongxiang Li et al. *Sensors and Actuators B*, 136, 1 - 7 (2009).
6. Yue Wang et al. *Physical Chemistry Letters C*, 113, 10346 - 10349 (2009).
7. Vladimir M. Mirsky et al. *Anal. Chim. Act.*, 614, 1 - 26 (2008).
8. Youqing Shen et al. *Synthetic Metals*, 96, 127 - 132 (1998)
9. Zhi qiang Gao et al. *J. Electroanalytical Chemistry*, 373, 141 - 148 (1994).
10. Yong Fang Li et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 362, 267 - 272 (1993).
11. Rajesh, Tarushee Ahuja, Devendra Kumar. Recent progress in the development of nono-structured conducting polymers/nonocomposites for sensor applications, *Science Direct, Elsevier* (2008).
12. K. Kerman et al. *Trends in Anal, Chem.*, 27, 585 - 592 (2008).
13. Hui Peng, Lijuan Zhang, Christian Soeller, Jadranka Travas-Sejdic, *Conducting polymers for electrochemical DNA sensing*, *ScienceDirect, Elsevier*, 2008.
14. This year's Nobel prizes for Physics and Chemistry, *Materials Today*, Volume 10, Issues 12, December 2007, Page 67.
15. Nguyen Van Hieu et al. *Sensors and Actuators B* 140, 500 - 507 (2009).
16. Phương Đình Tâm. Nghiên cứu chế tạo cảm biến DNA nhằm ứng dụng trong y học và thực phẩm, *Luận án Tiến sỹ khoa học Vật liệu* (2008).
17. Lin Ding a et al. *Electrochemistry Communications*, 11, 760 - 763 (2009).

Liên hệ: **Chu Văn Tuấn**

Trường Đại học Sư phạm kỹ thuật Hưng Yên
Khoái Châu, Hưng Yên.

Email: chuvantuan78@gmail.com