

# Nghiên cứu sự chọn lọc khí của vật liệu nanocomposite polyaniline

Chu Văn Tuấn<sup>1\*</sup>, Hoàng Thị Hiến<sup>1,2</sup>, Trần Trung<sup>1</sup>, Nguyễn Khắc Thông<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

<sup>2</sup>Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

<sup>3</sup>Vụ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Bộ Giáo dục và Đào tạo

Ngày nhận bài 10/11/2015, ngày chuyển phản biện 17/11/2015, ngày nhận phản biện 16/12/2015, ngày chấp nhận đăng 23/12/2015

Vật liệu polyaniline composite có cấu trúc nano trên vi điện cực Pt đã được chế tạo bằng phương pháp điện hóa định hướng ứng dụng cho cảm biến khí. Kết quả phân tích cấu trúc bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét và truyền qua (SEM/TEM) cho thấy, polyaniline composite tổng hợp được có dạng dây nano đường kính 50÷100 nm. Cấu trúc thành phần hóa học của polyaniline composite được nghiên cứu bằng phổ Raman và EDX để xác định thành phần chất biến tính Pd có trên bề mặt polyaniline composite. Các kết quả thu được cho thấy khả năng ứng dụng polyaniline composite đã cải thiện được độ nhạy, thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục và đặc biệt là độ chọn lọc với cảm biến khí NH<sub>3</sub>.

**Từ khóa:** cảm biến khí, điện hóa, nanocomposite, polyaniline.

**Chỉ số phân loại 2.9**

## Research on gas selection of polyaniline nanocomposites

### Summary

The paper provides the research results of in-situ synthesis of nanostructured polyaniline (PANi) composites on platinum microelectrodes by electrochemical polymerization method and the potential application for gas sensors. Analysis results of the surface structures by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) show that synthesized polyaniline nanowires have diameters in range of 50÷100 nm. Chemical composition structures of polyaniline composites were studied by Raman and Energy-Dispersive X-ray (EDX) spectra for identification of the modified Panadium (Pd) composition available on the surface of polyaniline composites. The obtained results show a good applicability of polyaniline composites to improve sensitivity, response time and recovery time of NH<sub>3</sub> gas sensor.

**Keywords:** electrochemical, gas sensor, nanocomposite, polyaniline.

**Classification number 2.9**

## Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu polymer dẫn với nhiều tính chất mới về độ bền trong môi trường, độ dẫn điện tốt, dễ tổng hợp, dễ liên kết và tích hợp với các linh kiện điện tử đã được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm [1, 2]. Các công trình nghiên cứu đã phát hiện ra rằng, vật liệu nano là vật liệu lý tưởng để chế tạo các loại cảm biến hóa học, xem như là vật liệu tiềm năng đầy hứa hẹn cho ứng dụng trong khoa học công nghệ như vi điện tử, y sinh... và đã đạt được nhiều thành tựu [2, 3]. Trong họ vật liệu polyme dẫn, phải kể đến polyaniline composite có cấu trúc nano vì khả năng ứng dụng đa dạng làm lớp nhạy cảm cho cảm biến khí và cảm biến sinh học, nhằm cải thiện 3 tính chất còn hạn chế của các loại cảm biến trước đây, đó là: độ nhạy, độ chọn lọc và độ bền thấp (sensitivity, selectivity and stability). Có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp vật liệu có cấu trúc nano, nhưng điều quan trọng là đưa ra quy trình ổn định, có độ lặp lại cao, với số lượng đủ lớn, đồng thời có thể tạo ra hàng loạt cảm biến có độ đồng nhất cao với giá thành sản xuất thấp.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu tổng hợp trực tiếp vật liệu polyaniline composite cấu trúc nano lên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa, với định

\*Tác giả liên hệ: Email: chuvantuan@utehy.edu.vn

hướng ứng dụng trong chế tạo cảm biến khí. Để cải thiện được độ nhạy, thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến khí, một lượng nhỏ kim loại đắt hiếm được thêm vào vật liệu cảm biến ở dạng phân tán hạt mịn kích thước nm [4]. Trong nghiên cứu này, hạt nano Pd được sử dụng như là một chất xúc tác làm tăng khả năng đáp ứng của cảm biến.

### Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

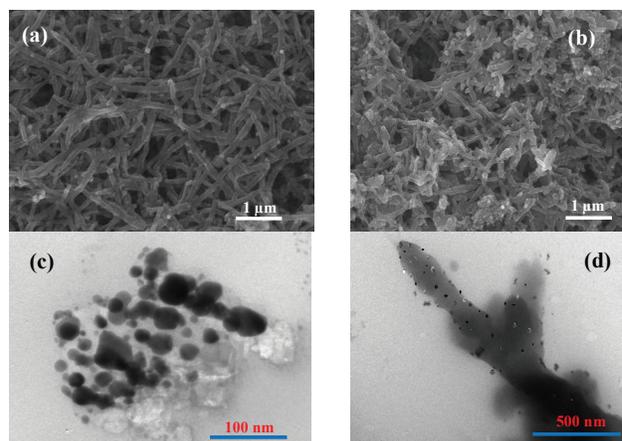
Polyaniline composite được sử dụng làm vật liệu nhạy khí, được tổng hợp trực tiếp trên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa cyclic voltammetry (CV) trên hệ điện hóa AutoLab PGS302 (Metrohm AutoLab). Điện cực sử dụng để chế tạo cảm biến là vi điện cực Pt trên đế Si/SiO<sub>2</sub> có cấu tạo kiểu răng lược được chế tạo bằng công nghệ vi điện tử truyền thống [5]. Quá trình điện hóa được thực hiện trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M; aniline 0,1M; khoảng quét 0,0÷1,1 V; tốc độ quét 25 mV/s. Các hóa chất được thực hiện trong nghiên cứu này là aniline 98% (Merck); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 99,5%; axeton 99,5%. Sau khi tổng hợp trực tiếp polyaniline lên vi điện cực Pt, ta sử dụng phương pháp nhỏ phủ 2.10<sup>-3</sup> ml dung dịch chứa hạt nano Pd có chứa chất hoạt động bề mặt copolymer p123, dung dịch sẽ lan ra và thấm dần lên toàn bộ vật liệu. Sau khi nhỏ phủ xong, điện cực được để khô ở nhiệt độ phòng. Để xác định được chính xác sự xuất hiện hạt nano Pd bám trên bề mặt dây nano polyaniline sau biến tính như thế nào, đồng thời 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 và truyền qua (SEM, TEM), phương pháp phổ tán xạ điện tử (EDS), phổ Raman. 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

Hình 1 cho thấy hình thái bề mặt của vật liệu polyaniline composite khi tổng hợp bằng phương pháp điện hóa cyclic voltammetry trực tiếp trên vi điện cực Pt trước và sau khi biến tính với hạt nano Pd. Từ kết quả quan sát ảnh SEM hình 1 cho thấy, các dây nano 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 đến 100 nm, chiều dài dây cỡ micromét. Các dây nano bám dính tốt vào vi điện cực Pt. 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 nghiên cứu này,

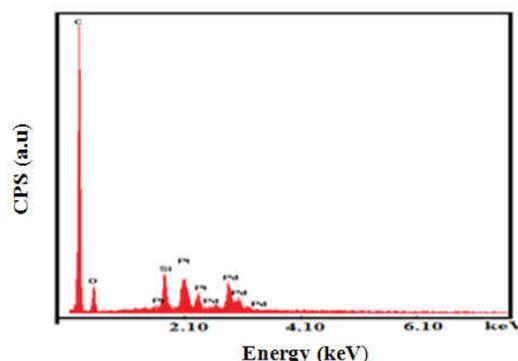
nhóm nghiên cứu định hướng ứng dụng dây nano tổng hợp được cho việc chế tạo cảm biến khí, nên đã lựa chọn tổng hợp dây nano PANi trong điều kiện là: nồng độ aniline 0,1M; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M; số vòng quét 10; tốc độ quét 25 mV/s (hình 1a). Cấu trúc dây nano này được cho là thuận lợi cho quá trình truyền dẫn ở miền phân cực nhỏ, do đó có khả năng ứng dụng tốt cho các loại cảm biến hóa học. Sau quá trình biến tính với Pd trên toàn bề mặt dây nano PANi, chúng ta cũng có thể thấy được các phần tử dạng hạt Pd xen kẽ với các phần tử dây nano (hình 1b). Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM cho thấy, các hạt Pd bám rõ ràng trên bề mặt của dây nano PANi (hình 1d).

Kết quả phân tích thành phần hóa học bằng phổ



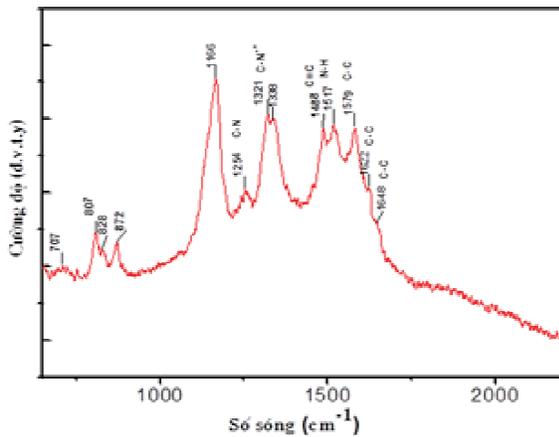
Hình 1: ảnh SEM của dây nano PANi (a); nanocomposite PANi/Pd (b); ảnh TEM chụp bề mặt của hạt Pd (c); bề mặt của dây nano PANi/Pd (d)

EDX trên hình 2, sau khi cho bám các hạt Pd trên dây nano PANi, các số liệu cho thấy sự có mặt của nguyên tố Pd, nguyên tố C trong thành phần của PANi/Pd. Các pic đặc trưng cho nguyên tố H, N không xuất hiện rõ rệt trên phổ EDX.



Hình 2: phổ EDX của nanocomposite PANi/Pd

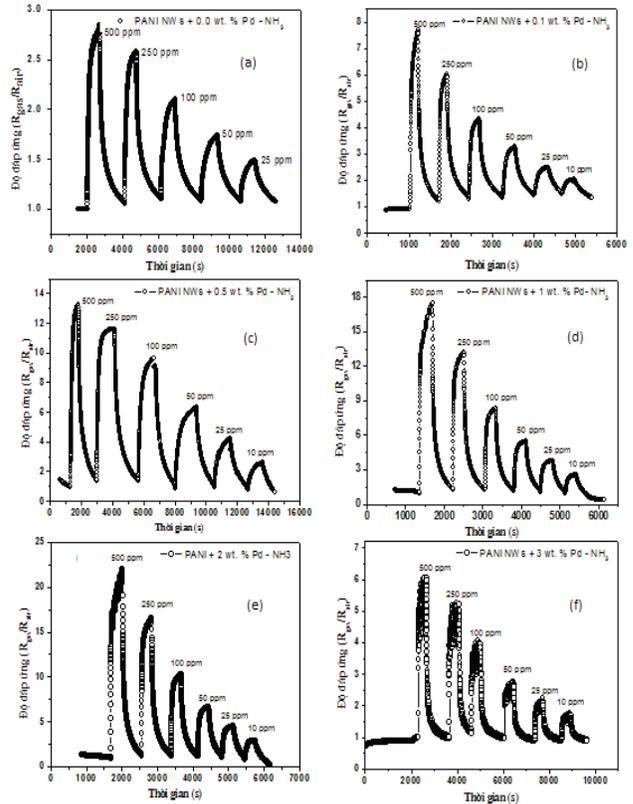
Từ phổ Raman, chúng ta xác định được các tín hiệu đặc trưng cấu trúc điện tử của dây nano PANi [6]. Phổ tán xạ Raman được tiến hành đo ở bước sóng 613 nm, năng lượng chùm tia Laser 1 mW, phù hợp với bước sóng trong khoảng từ 650 đến 2200  $\text{cm}^{-1}$  (hình 3). Pic 1166  $\text{cm}^{-1}$  trong phổ của PANi NWs có cường độ mạnh ứng với dao động biến dạng của C-H trong vòng benzen của dạng semiquinoid. Các pic 1579, 1622 và 1648  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của C-C trong vòng thơm của dạng semiquinoid. Trên phổ PANi có pic 1517  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của nhóm N-H trong vòng benzen [7, 8].



Hình 3: phổ Raman của nanocomposite PANi/Pd

Ta nhận thấy, pic này không được sắc nét và cân đối vì C-C dao động biến dạng của sự chông chéo các vòng thơm [9]. Pic 1488  $\text{cm}^{-1}$  trên phổ Raman của dây nano PANi tương ứng với dao động biến dạng của nhóm C=C của cấu trúc dạng semiquinoid [10]. Pic ở 1338  $\text{cm}^{-1}$  và 1321  $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động biến dạng của liên kết C-N<sup>+</sup> đặc trưng cho sự hình thành polaron trong suốt quá trình hình thành dây nano PANi. Ngoài ra, còn có pic tại 1254  $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động biến dạng của liên kết C-N trong khi hình thành dây PANi chứa polaron [11]. Cuối cùng, các pic dao động mạnh tại 872, 828, 807 và 707  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của vòng semiquinone trong cấu trúc semiquinoid. Kết quả phân tích phổ Raman cho thấy, sự có mặt của PANi trong mẫu và trạng thái tồn tại của vật liệu tổng hợp được là trạng thái oxy hoá ở dạng muối emeraldine, là dạng dẫn điện tốt nhất của cấu trúc PANi.

Hình 4 cho thấy, độ đáp ứng của cảm biến khí dây nano PANi biến tính Pd sử dụng dung dịch hạt Pd phân tán ở các nồng độ khác nhau (0,1; 0,5; 1; 2; 3 wt.% Pd có trong vật liệu đã biến tính PANi/Pd) với các nồng độ khí NH<sub>3</sub> lần lượt là 10, 25, 50, 100, 250 và 500 ppm. Các hình 4(b-f) cho thấy, độ đáp ứng của dây nano PANi biến tính hạt nano Pd lớn nhất ứng với 2 wt.% Pd.



Hình 4: độ đáp ứng của cảm biến khí NH<sub>3</sub> trên cơ sở vật liệu nano composite với các hàm lượng Pd khác nhau: (a) 0,0 wt.%; (b) 0,1 wt.%; (c) 0,5 wt.%; (d) 1,0 wt.%; (e) 2,0 wt.%; (f) 3,0 wt.%

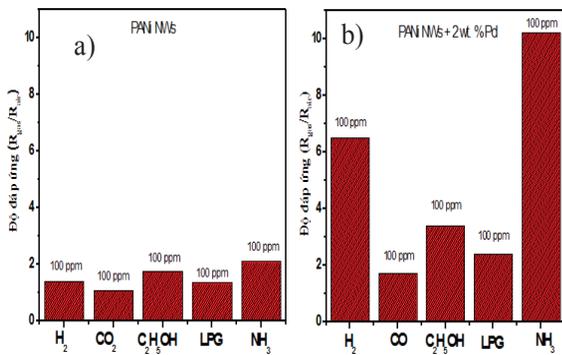
Do vật liệu là bán dẫn và khí NH<sub>3</sub> là khí khử nên đáp ứng của cảm biến đã tăng và ổn định rồi giảm, tạo thành từng xung tương ứng với sự có mặt và không có mặt của khí đo. Dải nồng độ NH<sub>3</sub> khảo sát thay đổi từ 10, 25, 50, 100, 250 và 500 ppm, điều này cho thấy khả năng phát hiện ở nồng độ tương đối thấp nằm trong giới hạn mùi khó chịu. Tín hiệu của cảm biến được sử dụng rất ổn định và có độ lặp lại, độ tin cậy cao. Như vậy, cảm biến khí trên cơ sở dây nano PANi biến tính hạt nano Pd có thể ứng dụng tốt để phát hiện khí NH<sub>3</sub> với ngưỡng giới hạn phát hiện nồng độ khí thấp dưới 10 ppm.

Hình 4 cho thấy, độ đáp ứng của cảm biến khí NH<sub>3</sub> có sự khác biệt rõ ràng giữa vật liệu dây nano PANi (hình 4a) và vật liệu dây nano PANi biến tính bề mặt bằng hạt nano Pd (hình 4b-f), khả năng đáp ứng với khí NH<sub>3</sub> trở nên tăng mạnh khi nồng độ khí NH<sub>3</sub> từ 10 đến 500 ppm, độ đáp ứng thay đổi từ 2,89 đến 21,89 khi pha tạp với 2% Pd về khối lượng của PANi/Pd được đánh giá là tối ưu cho cảm biến khí NH<sub>3</sub>. Khi biến tính bề mặt hạt kim loại đắt hiếm Pd, nó như một chất xúc tác để tăng khả năng nhạy khí lên nhiều lần. Điều này chứng tỏ rằng, nhờ có hạt nano Pd tác động mạnh đến nguyên tử N<sup>+</sup> trong mạch PANi làm tăng khả năng dịch chuyển điện tử của mạch PANi hoặc giữa các

mạch PANi với nhau, dẫn tới độ nhạy tăng lên [4].

Đặc tính chọn lọc khí là một đặc tính rất quan trọng đối với các vật liệu nhạy khí. Khi nghiên cứu chế tạo các vật liệu nhạy khí, nhà sản xuất luôn quan tâm đến việc nâng cao đặc tính chọn lọc khí của vật liệu. Về mặt lý thuyết, cảm biến có độ chọn lọc tốt với một khí nghĩa là nó có độ nhạy cao đối với chất khí đó và kém nhạy với các khí khác cùng tồn tại trong môi trường kiểm tra.

Cảm biến trên cơ sở sử dụng dây nano PANi và dây nano PANi đã biến tính với hạt nano Pd làm lớp vật liệu nhạy khí đã được khảo sát với các khí như: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, Ethanol, LPG, CO<sub>2</sub> (các khí này đều đo ở nhiệt độ phòng). Kết quả thu được trên hình 5 cho thấy, cảm biến đáp ứng tốt với khí NH<sub>3</sub> khi có biến tính bề mặt bằng hạt nano Pd.



Hình 5: độ đáp ứng của cảm biến sử dụng dây nano PANi với khí H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ethanol, LPG, NH<sub>3</sub>: (a) chưa biến tính bề mặt; (b) sau khi biến tính bề mặt với hạt nano Pd

Hình 5b cho thấy, độ đáp ứng của cảm biến khi biến tính bề mặt hạt nano Pd vào màng PANi có sự thay đổi. Khi đó, độ đáp ứng của khí NH<sub>3</sub> là cao nhất, cho thấy khả năng chọn lọc với khí NH<sub>3</sub> của dây nano PANi biến tính bề mặt hạt nano Pd. Nhưng trong thực tế, để chế tạo cảm biến khí thì còn cần những bộ lọc khí kèm theo để đảm bảo độ chọn lọc cao với khí cần đo [12]. Khi thực hiện phép động học ở các nồng độ khí khác nhau, cảm biến cho độ đáp ứng và độ hồi phục nhanh. Khi thử nghiệm với 100 ppm khí NH<sub>3</sub> ở 0,1M aniline khi pha tạp với 2% Pd về khối lượng, kết quả thu được cho thấy, thời gian đáp ứng là 19 giây trong khi thời gian hồi phục của cảm biến là 120 giây.

**Kết luận**

Chúng tôi đã chế tạo được vật liệu polyaniline composite có cấu trúc dây nano làm lớp nhạy khí cho độ nhạy khí NH<sub>3</sub> hoạt động ở nhiệt độ phòng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở điều kiện tổng hợp dây nano PANi với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M; aniline 0,1M; số vòng quét 10 vòng, tốc độ quét 25 mV/s, 2% Pd về khối lượng được coi là phù hợp với mục đích chế tạo. Khi biến tính bề mặt dây nano PANi

bằng hạt nano Pd thì độ đáp ứng tăng lên nhiều lần, kết quả khảo sát cho thấy tỷ lệ biến tính bề mặt hạt nano Pd 2% về khối lượng sẽ cho độ đáp ứng cao nhất, đạt đến 16,2 ở nồng độ 250 ppm khí NH<sub>3</sub>, trong khi chưa biến tính bề mặt thì độ đáp ứng chỉ đạt 2,41. Kết quả cũng đã chỉ ra sự chọn lọc tốt nhất với khí NH<sub>3</sub>, điều này rất cần thiết trong chế tạo cảm biến khí.

**Lời cảm ơn**

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ KH&CN thông qua đề tài nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên Nafosted, mã số 103.02-2014.59; cảm ơn nhóm cảm biến khí Viện ITIMS, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã hỗ trợ hạt nano Pd.

**Tài liệu tham khảo**

[1] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky (2008), "Conducting polymers in chemical sensors and arrays", *Analytica Chimica Acta*, **614**, pp.1-26.

[2] Andre Moliton, C. Roger Hiorns (2004), "Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: applications in optoelectronics", *Polymer International*, **53**, pp.1397-1412.

[3] Dominique Nicolas-Debarnot, Fabienne Poncin-Epaillard (2003), "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta*, **475**, pp.1-15.

[4] Hua Bai, Gaoquan Shi (2007), "Gas sensors based on conducting polymers", *Sensors*, **7**, pp.267-307.

[5] Phương Đình Tâm (2008), *Nghiên cứu chế tạo cảm biến DNA nhằm ứng dụng trong y học và thực phẩm*, Luận án tiến sĩ khoa học vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

[6] H. Neugebauer (1995), "In situ vibrational spectroscopy of conducting polymer electrodes", *Macromolecular Symposia*, **94**, pp.61-73.

[7] G. Louarm, M. Lapkowski, S. Quillard, A. Pron, J.P. Buisson, S. Lefrant (1996), "Vibrational properties of polyaniline-isotope effects", *Journal of Physical Chemistry*, **100**, pp.6998-7006.

[8] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe (1988), "Vibrational spectra and structure of polyaniline", *Macromolecules*, **21**, pp.1297-1305.

[9] X.B. Yan, Z.J. Han, Y. Yang, B.K. Tay (2007), "NO<sub>2</sub> gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **123**, pp.107-113.

[10] Vandana Singh, Swati Mohan, G. Singh, P.C. Pandey, Rajiv Prakash (2008), "Synthesis and characterization of polyaniline-carboxylated PVC composites: application in development of ammonia sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **132**, pp.99-106.

[11] Magdalena Tagowska, Barbara Palys, Krystyna Jackowska (2004), "Polyaniline nanotubules-anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy", *Synthetic Metals*, **142**, pp.223-229.

[12] Wei Li, Dong Mi Jang, Sea Yong An, Dojin Kim, Soon-Ku Hong, Hoyjin Kim (2011), "Polyaniline - chitosan nanocomposite: High performance hydrogen sensor from new principle", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **160**, pp.1020-1025.