

# CHẾ TẠO MÀNG POLYPYRROLE ỨNG DỤNG LÀM CẢM BIẾN PH

## SYNTHESIS OF POLYPYRROLE FILM USED AS A PH SENSOR

Lê Minh Đức<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Hương<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; lmduc@dut.udn.vn

<sup>2</sup>Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng; nthuong@ued.udn.vn

**Tóm tắt** - Polymer dẫn điện polypyrrole (PPy) là một trong những polymer dẫn được nghiên cứu nhiều. Màng PPy được tổng hợp trên điện cực Au (99,99%) trong các dung dịch chứa  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$ . Tính chất oxi hóa khử của màng được xác định qua phổ tổng trở điện hóa. Quá trình khử màng, các anion rất linh động. Anion có thể di chuyển vào ra màng trong quá trình khử khá dễ dàng. Thế nghỉ (OCP) của màng PPy sau khi tổng hợp thay đổi theo pH của môi trường được ứng dụng làm cảm biến pH của môi trường. Màng PPy được pha tạp bởi anion  $\text{TiF}_6^{2-}$  và  $\text{MoO}_4^{2-}$  thể hiện giá trị thế khá ổn định tại các giá trị pH cố định. Giá trị thế điện cực tương tự nhau với các anion pha tạp khác nhau. Trong dải pH từ 2 đến 8, thế điện cực tuyến tính với pH. Màng có hiện tượng bong tróc khi pH lớn hơn 8.

**Từ khóa** - polypyrrole; polymer hóa điện hóa; tổng trở điện hóa; oxi hóa khử; cảm biến pH.

**Abstract** - Polypyrrole (PPy) is one of polymers that have been much studied. PPy film is synthesised on Au electrode (purity 99.99%) in the solution that contains anion  $\text{MoO}_4^{2-}$  and  $\text{TiF}_6^{2-}$ . Oxidation and reduction of PPy is characterised with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). These anions are mobile enough to release from the PPy film in redox process. Open circuit potential (OCP) of PPy changes with pH of solution, so that PPy can be used as pH sensor. PPy doped with  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$  can produce the stable potentials at the difference pH values. In the range of pH 2 – 8, OCP has been directly proportional with pH. The OCPs are nearly the same with different dopant anions. There is evidence that film is delaminated when pH solution is larger than 8.

**Key words** - polypyrrole; electropolymerisation; electrochemical impedance spectroscopy; oxidation reduction; pH sensor.

### 1. Giới thiệu

Polymer dẫn điện được xem là loại vật liệu mới, có nhiều khả năng ứng dụng từ khi bài báo của 3 nhà khoa học được công bố năm 1997 về polyacetylene. Giải thưởng Nobel Hóa học năm 2000 đã được trao cho ba nhà khoa học Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid and Alan Heeger, đánh dấu một sự ra đời, bước nhảy vọt về vật liệu polymer dẫn điện [1].

Khả năng ứng dụng của loại polymer này ngày càng được phát triển, mở rộng. Chúng có thể ứng dụng làm vật liệu màng trao đổi, chống ăn mòn kim loại, vật liệu điện cực cho nguồn điện hóa học.... Sự phát triển của công nghệ vật liệu nano đã thực sự mở rộng đáng kể các ứng dụng của chúng.

Polyaniline (PANi), polypyrrole (PPy), polythiophene (PTP) được xem là ba polymer dẫn phổ biến và được tập trung nghiên cứu nhiều nhất. Trong đó, PPy do có nhiều tính chất đặc biệt, nổi bật như độ dẫn cao, bền môi trường, thế oxi hóa thấp, dễ chế tạo bằng phương pháp hóa học và điện hóa... nên được quan tâm nhiều hơn cả. Với hệ liên kết pi liên hợp, các điện tử được di chuyển dọc trên mạch C tạo nên tính chất dẫn đặc biệt của PPy. Bằng quá trình oxi hóa khử điện hóa PPy có thể chuyển trạng thái từ dẫn đến bán dẫn. Quá trình oxi hóa khử màng PPy diễn ra thuận nghịch [2, 3, 4].

pH là một thông số quan trọng trong các quá trình nghiên cứu, ứng dụng trong thực tiễn. Kiểm tra, khống chế ổn định pH luôn được đặt ra. Điện cực pH thủy tinh được sử dụng khá phổ biến hiện nay, nhưng loại điện cực này có nhược điểm dễ vỡ, dễ bị nhiễm bẩn bề mặt màng thủy tinh, giá thành đắt... Việc nghiên cứu, thay thế một loại vật liệu khác nhằm khắc phục các nhược điểm trên được đặt ra. Polymer dẫn PPy do có khả năng tự pha tạp/khử pha tạp hoặc proton hóa/khử proton hóa khi pH môi trường thay đổi. Đây là một sự lựa chọn để nghiên cứu thay thế điện cực pH thủy tinh [3].

Thế nghỉ (OCP) của màng PPy sẽ khác nhau khi có quá trình dịch chuyển qua lại giữa proton hóa/khử proton hóa.

Sự thay đổi OCP sẽ tương ứng với giá trị pH của dung dịch. Đây là nguyên tắc cơ bản để nhận biết pH của môi trường biểu diễn qua thế nghỉ (OCP) của màng PPy.

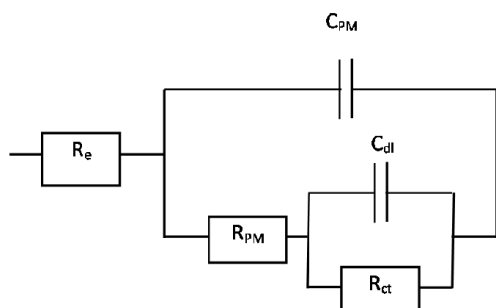
Trong bài báo này, màng PPy được kết tủa trên điện cực Au (độ tinh khiết 99,99%) để làm cảm biến pH bằng phương pháp điện hóa (dòng không đổi). Sự thay đổi các loại anion pha tạp khác nhau được khảo sát và so sánh. Mỗi quan hệ thế nghỉ và pH của dung dịch được thiết lập trong phạm vi pH từ 2 đến 8. Đây là những kết quả ban đầu, làm cơ sở để phát triển hệ đo với vật liệu hữu cơ.

### 2. Thực nghiệm

Monomer pyrrole được cung cấp bởi công ty Aldrich-Sigma (tinh khiết 98%). Các hóa chất  $\text{NaMoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  dạng dung dịch được mua trên thị trường, sản phẩm của Aldrich-Sigma. Dung dịch với các giá trị pH khác nhau được chuẩn bị từ dung dịch HCl và NaOH.

Màng PPy được kết tủa trên điện cực Au (99,99%) với kích thước 3cm x 1mm x 0,5mm. Mẫu được tẩy sạch trong acide  $\text{HNO}_3$  loãng trước khi tạo màng. Bình điện phân 3 điện cực (điện cực làm việc là Au, điện cực so sánh là Ag/AgCl, điện cực đối là thép không gỉ). Máy đo điện hóa đa năng PGS-HH10 được sử dụng để điều khiển các quá trình kết tủa, oxi hóa khử vòng.

Phổ tổng trở điện hóa được đo trên thiết bị IM6 Impedance của Zahner Elektrik (CHLB Đức). Dải tần số từ 100 kHz đến 0,1 Hz. Màng PPy được khử từ điện thế +0,1 V đến -1V trong dung dịch KCl 3%, thời gian chờ ở mỗi giá trị điện thế khử là 10 phút. Các giá trị tổng trở và pha thu được thể hiện trên giản đồ Bode – gồm các trục tung là tổng trở và độ lệch pha, trục hoành là dải tần số. Với sơ đồ mạch điện tương đương thể hiện ở Hình 1, bằng quá trình mô phỏng lắp ghép số liệu (fitting process) các giá trị điện trở của màng polymer  $R_{PM}$ , điện dung của màng  $C_{PM}$  được tính toán. Trong quá trình khử, tính chất điện hóa của màng thay đổi, thể hiện qua sự thay đổi các giá trị này.



**Hình 1.** Sơ đồ mạch điện tương đương với hệ màng PPy trên nền kim loại Au.  $R_e$ : điện trở của dung dịch;  $R_{PM}$ : điện trở màng polymer;  $C_{PM}$ : điện dung của màng polymer;  $C_{dl}$ : điện dung lớp điện tích kép;  $R_{ct}$ : điện trở chuyển điện tích

Màng PPy được chế tạo trên điện cực Au với hai loại anion pha tạp là  $\text{MoO}_4^{2-}$  và  $\text{TiF}_6^{2-}$ , thành phần dung dịch được thể hiện ở Bảng 1.

**Bảng 1.** Thành phần dung dịch và chế độ điện phân chế tạo màng PPy

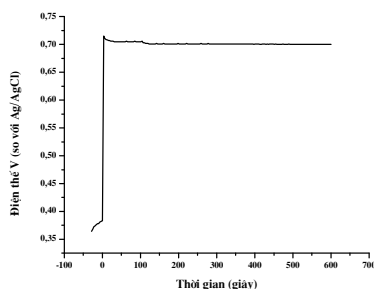
| Mẫu                      | Thành phần dung dịch                 | Mật độ dòng điện phân |
|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| M1/PPy( $\text{MoO}_4$ ) | $\text{NaMoO}_4$ 0,1M, pH=4,5        | 0,5 A/dm <sup>2</sup> |
| M2/PPy( $\text{TiF}_6$ ) | $\text{H}_2\text{TiF}_6$ 0,1 M, pH=4 | 0,5 A/dm <sup>2</sup> |

Chuẩn bị nền: Điện cực Au (tinh khiết 99.99%) có diện tích 3cm x 1cm được xử lý tẩy sạch dầu mỡ trong dung dịch acetone, tẩy nhẹ trong  $\text{HNO}_3$  loãng, rửa sạch và sấy khô trong dòng không khí.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Tạo màng PPy trên điện cực Au

Đường cong thế - thời gian được thể hiện trên Hình 2.



**Hình 2.** Đường cong thế - thời gian trong quá trình tổng hợp màng PPy bằng phương pháp dòng không đổi



**Hình 3.** Màng PPy trên nền Au

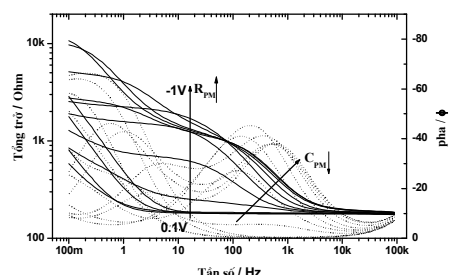
Đường cong tạo màng trên Hình 2 là điển hình cho quá trình polymer hóa PPy trên điện cực trơ như Pt, Au. Ngay khi áp dòng, thế điện cực tăng nhanh và ổn định tại giá trị thế 0,705V (so với điện cực Ag/AgCl). Đây là thế phóng điện của monomer pyrrole [2]. Do điện cực Au không bị

hòa tan trong quá trình phân cực, nên quá trình tạo màng nhanh chóng, không có dấu vết bong tróc (Hình 3).

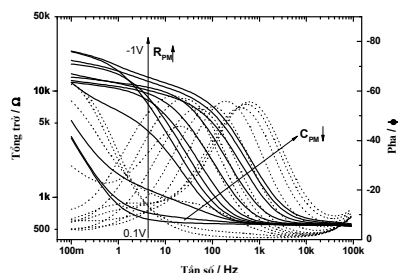
#### 3.2. Phổ tổng trở điện hóa

Việc proton hóa/khử proton hóa hay oxi hóa/khử của màng có thể đánh giá qua sự thay đổi điện trở của màng trong quá trình oxi hóa điện hóa. Quá trình khử luôn kèm theo sự di chuyển anion pha tạp ra khỏi màng dẫn đến điện trở của màng tăng lên, ngược lại khi màng bị oxi hóa, điện trở màng giảm, độ dẫn của màng tăng. Đo tổng trở điện hóa cho ta biết được khả năng oxi hóa khử của màng qua sự thay đổi điện trở màng PPy [2, 3, 4, 5].

Màng PPy được đo phổ tổng trở điện hóa trong dung dịch KCl 3%. Sự thay đổi tổng trở của màng được thấy trên Hình 4, 5.

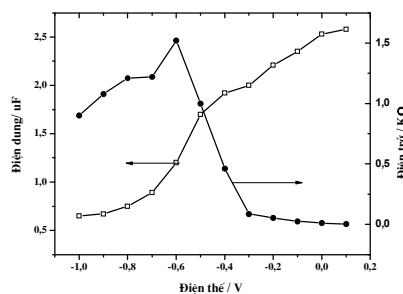


**Hình 4.** Phổ tổng trở điện hóa của màng PPy( $\text{MoO}_4$ ) trong dung dịch KCl 3%, khử từ 0,1V đến -1 V



**Hình 5.** Phổ tổng trở của màng PPy( $\text{TiF}_6$ ) trong quá trình khử từ 0,1 đến -1V

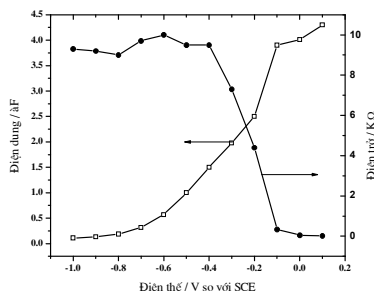
Các giá trị của điện trở  $R_{PM}$ , điện dung  $C_{PM}$  của màng thu được sau khi mô phỏng số liệu theo mô hình thể hiện ở Hình 1 được biểu diễn trên Hình 6, 7.



**Hình 6.** Sự thay đổi điện trở (●) và điện dung (□) của màng PPy( $\text{MoO}_4$ ) theo điện thế khử

Bằng cách phân cực, màng bị khử dễ dàng, linh động

của anion molybdate đủ lớn để di chuyển ra bên ngoài nên điện trở tăng dần (Hình 6). Do vậy độ dẫn của màng giảm. Anion pha tạp di chuyển ra ngoài đã làm thay đổi tính chất điện của màng. Tương ứng với sự giảm độ dẫn điện này là sự tăng dần điện dung của màng [6]. Điện trở màng giảm ở điện thế âm hơn -0,8V là do dòng di chuyển vào ra đồng thời của cation  $K^+$  trong dung dịch [2].



**Hình 7.** Sự thay đổi điện trở (●) và điện dung (□) của màng PPy(TiF<sub>6</sub>) theo điện thế khử

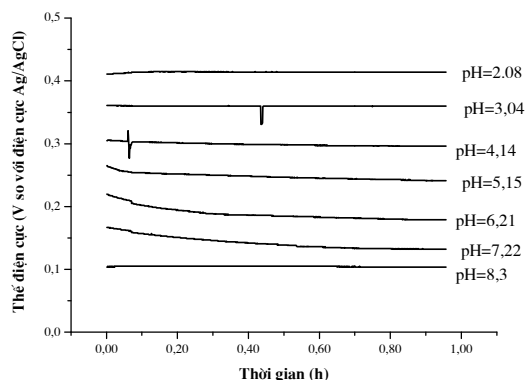
Với anion pha tạp  $TiF_6^{2-}$ , tính chất oxi hóa khử cũng được thể hiện rõ qua sự thay đổi của tổng trở màng (Hình 7). Tuy nhiên, ở điện thế khá âm, điện trở của màng dao động nhỏ. Điện trở màng khá cao (gần 10 KΩ), màng gần như không dẫn điện. Tại điện thế -0,4V điện trở màng rất ít thay đổi, cation trong dung dịch không pha tạp vào màng. Sự di chuyển của anion  $TiF_6^{2-}$  đi ra khỏi màng là ưu tiên hơn so với dòng cation đi vào màng [2,6].

Như vậy, khả năng proton hóa/khử proton hóa có thể quan sát được bằng quá trình oxi hóa/khử qua sự thay đổi tổng trở. Tổng trở của PPy được pha tạp bởi hai loại anion này đều tăng khi màng chuyển sang trạng thái khử, chứng tỏ anion pha tạp có thể di chuyển ra khỏi màng [2,6].

### 3.3. Quan hệ thế điện cực – pH dung dịch

#### 3.3.1. Màng PPy(MoO<sub>4</sub>)

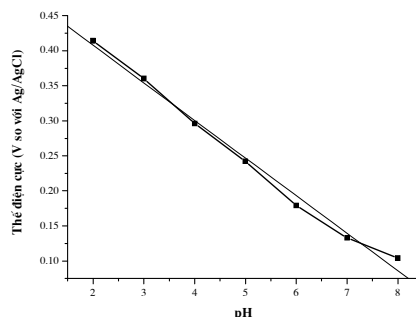
Mẫu được chuẩn bị trong điều kiện được trình bày ở trên (M1). Các mẫu được nhúng trong các dung dịch đệm có pH khác nhau và ghi lại thế nghỉ theo thời gian trên máy điện hóa đa năng PGS-HH10. Kết quả được thể hiện trên Hình 8.



**Hình 8.** Giá trị thế điện cực PPy(MoO<sub>4</sub>) trên điện cực Au trong các dung dịch có pH khác nhau

Trên Hình 8, giá trị điện thế điện cực có xu hướng chuyển về phía âm hơn khi môi trường có pH lớn. Trong

môi trường acid có pH thấp thế điện cực khá ổn định trong một thời gian dài (gần 1 giờ).



**Hình 9.** Thay đổi thế điện cực màng PPy theo giá trị pH của dung dịch

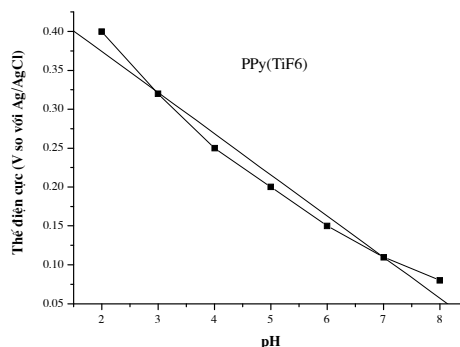
Quan hệ của pH - điện thế màng (V) được thể hiện trên Hình 9. Bằng phương pháp bình phương bé nhất xây dựng đường thẳng tuyến tính quan hệ này, kết quả thu được như sau:

$$V = -0,0536 \times \text{pH} + 0,5148$$

Sai số bình phương  $R^2 = 0,995$ . Quan hệ tuyến tính này có thể chấp nhận được.

#### 3.3.2. Màng PPy(TiF<sub>6</sub>)

Màng PPy được pha tạp trong chế độ điện phân như trên (M2). Màng được ngâm trong các dung dịch đệm có pH khác nhau, thế điện cực của màng được ghi lại và được thể hiện trên Hình 10.



**Hình 10.** Sự thay đổi thế điện cực màng PPy(TiF<sub>6</sub>) theo giá trị pH của dung dịch

Quan hệ của thế điện cực của màng và giá trị pH của dung dịch được biểu diễn bằng phương trình:

$$V = -0,052 \times \text{pH} + 0,48 \text{ với sai số } R^2 = 0,987$$

Như vậy, với các anion pha tạp khác nhau vào polymer, thế điện cực của màng PPy gần như giống nhau. Ở pH lớn hơn 8,3, trong cả hai trường hợp với anion pha tạp khác nhau đều quan sát được màng bị bong sau 60 phút ngâm. Trong môi trường kiềm, màng bị khử mạnh, thế tích màng tăng, các cation trong dung dịch cùng với các phân tử  $H_2O$  đi vào màng. Ngoài ra, phương pháp Cân vi lượng thạch anh điện hóa (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance - EQCM) đã cho thấy các dòng di chuyển cation linh động (như  $K^+$ ,  $Na^+$ ) trong dung dịch vào màng chiếm ưu thế hơn dòng anion đi ra ở trạng thái khử. Phương

pháp quét thể Kelvin (Scanning Kelvin Probe -SKP) cho thấy màng bị bóc tách (delamination) khá lớn khi bị khử [7, 8, 9]. Các nguyên nhân trên có thể đã làm cho độ bám dính của màng PPy lên điện cực Au giảm rõ rệt. Đây được cho là giới hạn ứng dụng của của màng PPy khi làm cảm biến pH.

#### 4. Kết luận

Các kết quả ban đầu cho thấy màng PPy trên nền Au kim loại có khả năng thay đổi thế điện cực theo pH của môi trường. Mỗi quan hệ này khá tuyến tính trong vùng pH nhỏ hơn 8. Anion  $\text{MoO}_4^{2-}$  và  $\text{TiF}_6^{2-}$  không ảnh hưởng lớn đến điện thế điện cực của màng và chúng có khả năng di chuyển ra khỏi màng trong quá trình khử.

Hệ nghiên cứu sẽ được tiếp tục phát triển để ổn định hơn thế điện cực của màng khi ở pH cao hơn, phù hợp với các điều kiện thực tế.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Chem. Commun. 2003, Twenty-five years of conducting polymer.
- [2] Lê Minh Đức, Nguyễn Thị Hương, “Khảo sát sự thay đổi khối lượng

màng polypyrrole trong quá trình oxi hóa khử bằng phương pháp cân vi lượng thạch anh điện hóa”, *Tạp chí KH&CN*, Đại học Đà Nẵng, số 3(76), 2014, 16-19.

- [3] Grzegorz D. Sulkaa, Katarzyna Hnida, Agnieszka Brzózka, pH sensors based on polypyrrole nanowire arrays, *Electrochimica Acta* Volume 104, 1 August 2013, 536–541.
- [4] Gordon G. Wallace, Geoffrey M. Spinks, Leon A.P. Kane-Maguire PeterR. Teasdale, CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS, © 2003 by CRC Press LLC.
- [5] W. Natedungta, W. Prissanaroon-Ouajai, All-solid-state pH Sensor Based on Conducting Polymer, *Advanced Materials Research Vols. 93-94* (2010), 591-594.
- [6] U. Rammelt, L. M. Duc, W. Plieth, ‘Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions’, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, Issue 12, (2005), 1225-1230.
- [7] M. Rohwerder, Lê Minh Duc A. Michalik, ‘In-situ investigation of corrosion localised at the buried interface between metal and conducting polymer based on composite coatings’, *Electrochimica Acta.*, Vol. 54, Issue 25, (2009) 6075–6081.
- [8] E. Smela, N. Gadegaard, Volume change in polypyrrole studied by Atomic force microscopy, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), 9395 – 9405.
- [9] W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, Lê Minh Duc, The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2366–2372.

(BBT nhận bài: 25/04/2016, phản biện xong: 18/05/2016)