

ẢNH HƯỞNG CỦA BỨC XẠ TỬ NGOẠI TRONG QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP POLYANILINE: HÌNH THÁI HỌC VÀ TÍNH NHẠY KHÍ NH₃

EFFECTS OF ULTRAVIOLET RADIATION DURING POLYANILINE SYNTHESIS: MORPHOLOGY AND NH₃ GAS SENSITIVITY

Nguyễn Đức Thiện

Trường Đại học Dược Hà Nội
Email: ducthien_ly@yahoo.com

Dương Ngọc Huyền, Đỗ Phúc Hải

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

TÓM TẮT

Polyaniline (PANi) được tổng hợp bằng phương pháp hoá học, sử dụng monome Aniline (ANi) và chất oxy hoá là ammonium persulphate (APS) với tỷ lệ 1:1. PANi được tạo thành có dạng sợi với đường kính khoảng 25nm, khoảng cách trung bình giữa các vòng thơm trong chuỗi 4,36Å, các sợi PANi kết đám tạo thành mảng và đám. Khi tổng hợp PANi với bức xạ tử ngoại (UV) chiếu liên tục vào hỗn hợp thì thấy có sự thay đổi hình dạng, dạng liên kết giữa các chuỗi và mức độ trật tự của các sợi PANi trong màng. Độ nhạy khí khử NH₃ của PANi là 23%, khi tổng hợp chiếu bức xạ UV 365nm tăng lên đến 32%, khi tổng hợp chiếu bức xạ UV 254nm giảm đi còn 13% với nồng độ khí 28ppm. Khảo sát độ nhạy khí NH₃ nồng độ 40ppm của màng PANi chiếu tia UV 365nm cho thấy thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục, độ lặp lại cao.

Từ khóa: Polyaniline; tổng hợp hoá học; nhiễu xạ tia X; SEM; TEM; độ nhạy khí NH₃.

ABSTRACT

Polyaniline (PANi) is synthesized by the chemical oxidative polymerization technique with monomer aniline (ANi) and ammonium persulphate (APS) as an oxidant at a ratio of 1:1. PANi is formed in threads with the diameter of about 25nm and the average ring of chain separation to be 4.36Å. PANi threads are building up groups and layers. During the PANi synthesis when the compound is continuously being exposed to UV, there appears the alteration in shape, bonding types among the chains and the order level of the PANi threads in the films. The NH₃ sensitivity of PANi, which is usually 23%, increases to 32% when being synthesized with UV 365nm and decreases to 13% with gas concentration of 28ppm when being synthesized with UV 254nm. The study on NH₃ sensitivity of PANi with 40ppm concentration under 365nm UV rays has shown that the response time, the recovery time and the repetition rate are high.

Key words: Polyaniline; chemical polymerization; X-ray diffraction; SEM; TEM; sensitivity NH₃.

1. Giới thiệu

Polyme liên hợp có mạch thẳng với các liên kết đơn và đôi xen kẽ nhau, khi biến tính có khả năng dẫn điện đã thu hút nhiều nghiên cứu của các nhà khoa học. Trong các polyme liên hợp, polyaniline (PANi) cùng với một vài polyme khác như PPY, PTh,... có vị trí đặc biệt do có độ ổn định cao, thân thiện với môi trường, dễ tổng hợp và có độ dẫn điện cao. PANi có thể được sử dụng như cảm biến sinh học [1, 2], cảm biến khí [4, 5], sợi dẫn điện [6], đại truyền động [7], phủ tĩnh điện [8], điện phân rắn [9, 10], cửa sổ và màn hình điện hoá, bao bì, pin polyme, thiết bị điện tử và bộ nhớ,... [11-13]. PANi được tổng hợp do quá trình oxy hóa Aniline dưới tác động của tác nhân hóa học hay điện hóa. Ngoài tác động của tác nhân oxy hóa, tính

chất của PANi một phần cũng bị ảnh hưởng bởi điều kiện tổng hợp như nhiệt độ, độ pH cũng như các loại chất pha tạp. Gần đây, một số kết quả nghiên cứu cho thấy tính chất PANi thay đổi khi có bức xạ γ [14] hoặc tử ngoại (UV) tác động vào trong quá trình tổng hợp [15]. Sự thay đổi này bao gồm hình dạng chuỗi phân tử, dạng liên kết giữa các chuỗi, mức độ trật tự,... Bertino và cộng sự [14] cho thấy, dưới tác dụng của tia γ chuỗi PANi được hình thành có dạng sợi. Huang và đồng nghiệp [15] cho biết cấu trúc PANi-ABSA thể hiện đồng phân quang học trans-cis tương tự phân nửa azobenzene dưới tác dụng của bức xạ UV ($\lambda=365\text{nm}$). Bardavid và đồng nghiệp [16] cho biết PANi-SP sau khi được chiếu UV thì hình thái học và sự hình thành lưỡng cực phân tử tăng mạnh.

Trong bài báo này chúng tôi chỉ ra sự ảnh hưởng của bức xạ UV (với $\lambda=365\text{nm}$ và $\lambda=254\text{nm}$) trong quá trình tổng hợp PANi lên hình thái học, lên cấu hình điện tử và lên khả năng nhảy khí của màng PANi được chế tạo.

2. Thực nghiệm

PANi được tổng hợp bằng phương pháp hoá học bằng cách sử dụng monome aniline (ANi, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$), chất ôxy hoá là ammonium persulphate (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Quá trình polyme hoá ANi được thực hiện bằng cách nhỏ từng giọt APS 0,1M HCl 1M vào trong cốc chứa ANi 0,1M HCl 1M theo tỷ lệ thể tích 1:1. Toàn bộ quá trình polyme hoá đó được thực hiện trong bể siêu âm, ở nhiệt độ khoảng $0-5^\circ\text{C}$, với thời gian 3 giờ. Bức xạ UV có bước sóng 365nm và 254nm được sử dụng để tác động vào quá trình polyme hoá. Mẫu PANi không chiếu bức xạ UV được ký hiệu là CAO1, có bức xạ UV $\lambda=365\text{nm}$ là CAC1, có bức xạ UV $\lambda=254\text{nm}$ là CAB1.

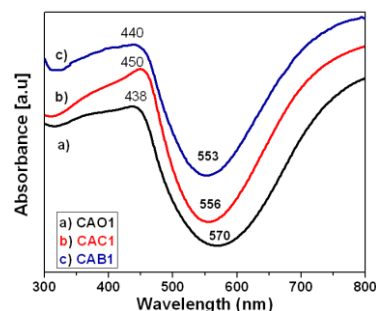
Hỗn hợp tạo thành có chứa PANi được rửa bằng nước cất và dung dịch HCl 0,1M, sau đó lọc kết tủa bằng máy ly tâm. Sản phẩm thu được cũng được sấy khô, được xác định tính chất dẫn điện gián tiếp qua khả năng nhảy khí và phân tích các tính chất vật lý khác. Độ nhảy khí của các vật liệu được khảo sát bằng cách phủ lên điện cực Pt và được sấy khô ở nhiệt độ phòng, khí khảo sát độ nhảy là NH_3 . Nồng độ khí NH_3 được chuẩn độ bằng máy BM GasAlert NH_3 - USA. Nhiễu xạ tia X (XRD) với máy D8 ADVANCE, góc 2θ từ $10^\circ-50^\circ$, bước quét $0,03^\circ$ và thời gian quét 1s, sử dụng bức xạ $\text{CuK}\alpha\lambda=1,5406\text{\AA}$. Phổ hồng ngoại (FT-IR) với máy GX Perkin Elmer-USA, với số sóng quét từ 600cm^{-1} đến 4000cm^{-1} , độ phân giải 4cm^{-1} . Phổ Raman với bước sóng kích thích 632,8nm, quét từ 500cm^{-1} đến 2000cm^{-1} . Hình thái học được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (FESEM) với máy Hitachi S4800 và bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với máy Jeol 1010.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích phổ UV-VIS

Phổ UV-VIS của các mẫu CAO1, CAC1, CAB1 cho biết đỉnh hấp thụ cực đại tương ứng ở các bước sóng 438nm, 450nm, 440nm. Các đỉnh

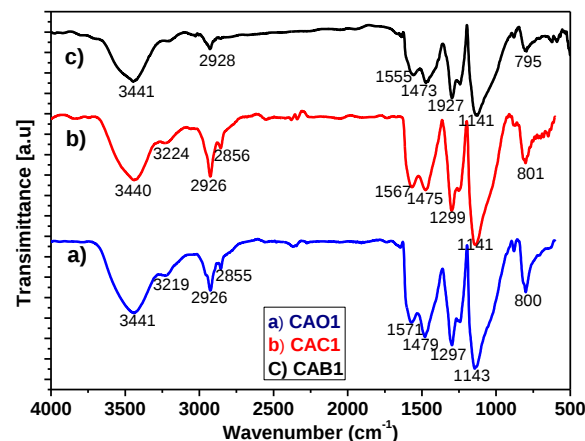
này khẳng định một phần rằng PANi ở trạng thái protonation. Đồng thời nó cho biết quá trình dịch chuyển của trạng thái polaron từ $\pi-\pi^*$. Ngoài ra, ta thấy có sự dịch đỉnh phổ đáng kể về phía bước sóng dài của mẫu CAC1. Điều này thể hiện rõ PANi mẫu CAC1 tồn tại ở dạng muối PANi.



Hình 1. Phổ UV-VIS của PANi: a) mẫu CAO1, b) mẫu CAC1, c) mẫu CAB1

3.2. Phân tích phổ hồng ngoại (FT-IR)

Phổ hồng ngoại các mẫu PANi cho biết các dao động đặc trưng. Đỉnh phổ 3441cm^{-1} được gán cho dao động kéo căng N-H của PANi. Dao động kéo căng của liên kết đôi $\text{C}=\text{N}$ và $\text{C}=\text{C}$ trong vòng Quinoid và Benzenoid tương ứng với các đỉnh 1571cm^{-1} và 1479cm^{-1} trong mẫu CAO1. Tương ứng với hai đỉnh này trong mẫu CAC1 là 1567cm^{-1} và 1475cm^{-1} , còn trong mẫu CAB1 là 1555cm^{-1} và 1473cm^{-1} .



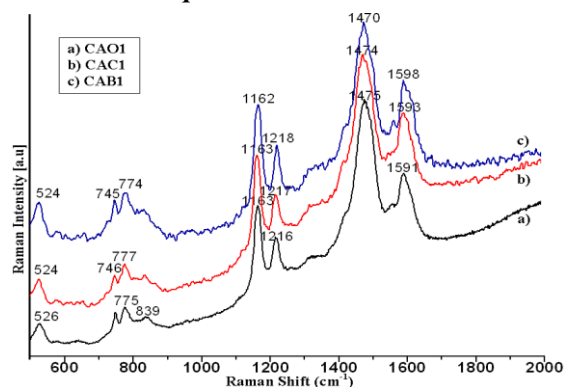
Hình 2. Phổ FT-IR của PANi: a) mẫu CAO1, b) mẫu CAC1, c) mẫu CAB1.

Như vậy, ta thấy đã có sự dịch đỉnh phổ về phía có bước sóng dài hơn. Nhìn vào phổ FT-IR, ta còn thấy cường độ đỉnh của vòng Quinoid với vòng Benzenoid (I_Q/I_B) trong mẫu CAC1 và CAB1 giảm xuống so với mẫu CAO1, với mẫu CAC1 là nhỏ hơn mẫu CAB1. Điều này, chứng

tỏ rằng trong quá trình tổng hợp PANi có chiếu bức xạ UV đã làm tăng nồng độ Benzenoid trong muối polyaniline, tức là thay đổi mức độ ôxi hoá ANi. Từ phổ FT-IR cho thấy rằng mẫu CAC1 có I_Q/I_B nhỏ nhất sẽ có khả năng cho độ dẫn điện lớn nhất trong ba mẫu khảo sát. Khi năng lượng UV tăng từ 3,4eV (365nm) lên 4,88eV (254nm) đã làm giảm mức độ protonation trong PANi.

Đỉnh phổ khoảng 1297cm^{-1} và 1243cm^{-1} của các mẫu được gán cho dao động kéo căng C-N của vòng Benzenoid. Đỉnh có cường độ lớn ở số sóng 1143cm^{-1} của CAO1 được gán cho dao động biến dạng trên mặt phẳng của C-H (chế độ $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ và $\text{B}-\text{N}^+\text{H}-\text{B}$), đây là một dạng của protonation. Đỉnh nhọn này là một đỉnh đặc trưng của PANi và là thước đo mức độ linh động của electron trong PANi [17]. Trong mẫu CAC1 và CAB1, đỉnh này đã dịch chuyển đến 1141cm^{-1} và 1126cm^{-1} . Như vậy, UV đã có tác dụng làm dịch đỉnh phổ này trong PANi. Đỉnh ở khoảng 800cm^{-1} được cho là dao động biến dạng ngoài mặt phẳng C-H. Việc gán các dao động của các liên kết cũng được cho bởi các tác giả khác [17, 18, 19].

3.3. Phân tích phổ Raman



Hình 3. Phổ Raman của PANi: a) mẫu CAO1, b) mẫu CAC1, c) mẫu CAB1.

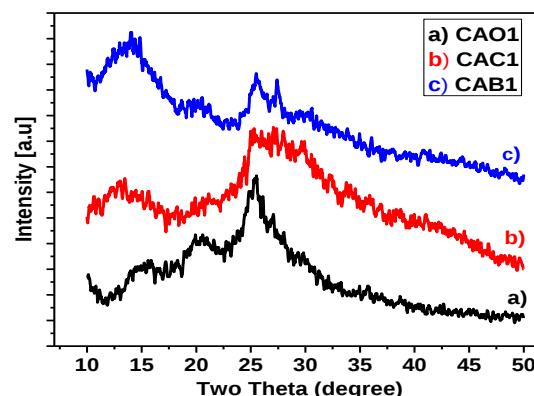
Đỉnh phổ 524cm^{-1} tương ứng với vị trí biến dạng amine trong một đơn vị của PANi với bước sóng kích thích 632,8nm. Đỉnh phổ ở khoảng 775cm^{-1} đặc trưng cho vòng Quinoid trong PANi. Đỉnh phổ 1475cm^{-1} tương ứng với dao động kéo căng của liên kết đôi C=N và CH=CH trong vòng Quinoid trong mẫu CAO1. Đỉnh phổ này được dịch chuyển đến vị trí 1474cm^{-1} và 1470cm^{-1} lần lượt tương ứng với

mẫu CAC1 và CAB1. Nhìn vào phổ Raman ta còn thấy đỉnh này nhọn hơn khi bước sóng của tia UV giảm.

Đỉnh phổ 1591cm^{-1} tương ứng với dao động C=C trong vòng Quinoid trong PANi của mẫu CAO1. Với mẫu CAC1, CAB1 thì tương ứng với hai đỉnh phổ là 1593cm^{-1} và 1598cm^{-1} . Điều này chứng tỏ bức xạ UV đã ảnh hưởng tới cường độ dao động của liên kết C=C trong vòng Quinoid của PANi.

Đỉnh phổ 1216cm^{-1} tương ứng với dao động C-N* trong chuỗi PANi của mẫu CAO1, đỉnh này dịch chuyển đến 1217cm^{-1} với mẫu CAC1, đến 1218cm^{-1} với mẫu CAB1. Tuy nhiên sự dịch đỉnh này rất nhỏ. Đỉnh 1162cm^{-1} tương ứng với dao động C-H trong chuỗi PANi của các mẫu khảo sát. Nhìn vào phổ Raman, cho thấy trong dải số sóng 1400cm^{-1} đến 1700cm^{-1} sự dịch đỉnh phổ là đáng kể dưới tác dụng của bức xạ UV trong quá trình tổng hợp PANi.

3.4. Phân tích phổ nhiễu xạ tia X



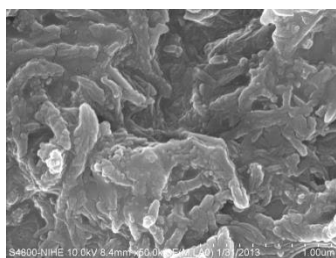
Hình 4. Giảm đồ XRD của PANi: a) mẫu CAO1, b) mẫu CAC1, c) mẫu CAB1.

Giảm đồ XRD của mẫu CAO 1 cho thấy các đỉnh cực đại có góc 2θ ở $25,5^\circ$, $20,6^\circ$, $15,2^\circ$. Sử dụng công thức $S=5\lambda/8\sin\theta$ [20]. Tính khoảng cách trung bình giữa các vòng thơm trong chuỗi polyme tương ứng cho đỉnh có cường độ cực đại với góc $2\theta=25,5^\circ$ thì ta có $S=4,36\text{\AA}$. Đối với mẫu CAC1, giảm đồ XRD cho thấy các đỉnh cực đại có góc 2θ ở 13° , 25° và 27° . Ở mẫu CAC1 này, ta tính S tương ứng với cả ba đỉnh cực đại là $S_1=8,51\text{\AA}$, $S_2=4,45\text{\AA}$, $S_3=4,12\text{\AA}$. Tương tự, giảm đồ XRD của mẫu CAB1 hình 3.c cho thấy các đỉnh cực đại có góc 2θ ở $14,5^\circ$, 26° , $27,5^\circ$.

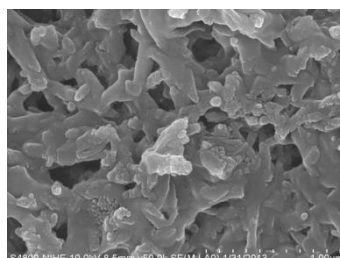
Tính S với cả ba đỉnh cực đại tương ứng là $S_4=7,63\text{Å}$, $S_5=4,28\text{Å}$, $S_6=4,05\text{Å}$. Như vậy, bức xạ UV đã làm thay đổi khoảng cách trung bình giữa các vòng thơm trong chuỗi PANi được tổng hợp. Điều đó cũng có nghĩa rằng khi năng lượng tia UV tăng lên từ 3,4eV đến 4,88eV thì số lượng chuỗi PANi có chiều dài tăng lên. Chứng tỏ bức xạ UV đã có tác dụng làm tăng chiều dài

chuỗi PANi. Vậy trong quá trình tổng hợp PANi bằng phương pháp hoá học có chiếu bức xạ UV thì bức xạ UV được coi như một chất xúc tác làm tăng chiều dài hoặc là chất gắn kết các chuỗi PANi để thành chuỗi dài hơn.

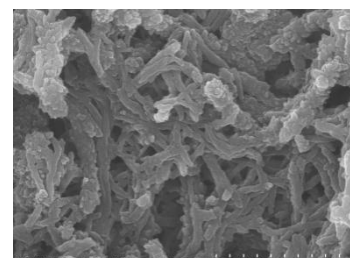
3.5. Phân tích ảnh SEM, TEM



Hình 5. Ảnh SEM của PANi mẫu CAO1.



Hình 6. Ảnh SEM của PANi mẫu CAC1.



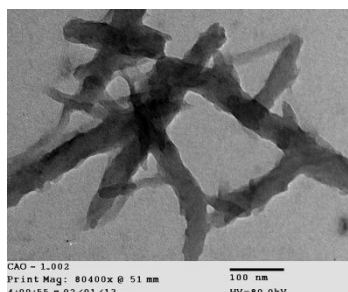
Hình 7. Ảnh SEM của PANi mẫu CAB1.

Nhìn vào ảnh SEM của mẫu CAO1 ở hình 5 cho biết PANi được kết tụ thành đám, mảng, bề mặt màng không xốp, khoảng trống giữa các đám, mảng ít. Ảnh SEM mẫu CAC1 hình 6 cho biết PANi được kết tụ thành đám, mảng, khoảng trống giữa các đám, mảng được tăng lên so với mẫu CAO1. Còn ảnh SEM của mẫu CAB1 hình 7 cho biết PANi được kết thành sợi lớn nhỏ khác nhau, sự tạo thành đám mảng là ít, khoảng trống giữa sợi thấy rõ cho thấy màng PANi có độ xốp lớn. Điều này sẽ ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp thụ khí của các màng.

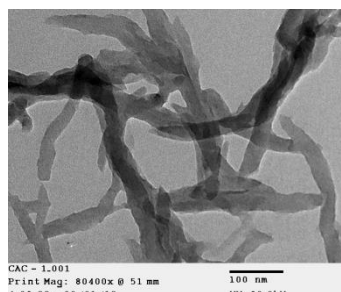
Ảnh TEM của các mẫu PANi được tổng hợp như hình 8, 9, 10. Chúng tôi còn thấy rằng, bề mặt sợi PANi đối với mẫu CAC1 và CAB1 thì nhẵn hơn so với mẫu CAO1. Về đường kính các sợi PANi trong mẫu CAO1 thì nhỏ hơn hai

mẫu còn lại. Đường kính sợi PANi lần lượt với các mẫu CAO1, CAC1, CAB1 khoảng 25nm, 29nm và 31nm. Như vậy, bức xạ UV trong quá trình polyme hoá ANi đã có tác dụng làm tăng kích thước của sợi PANi. Nhìn vào ảnh TEM còn thấy rằng các sợi PANi còn xoắn vào nhau để tạo thành sợi lớn hơn.

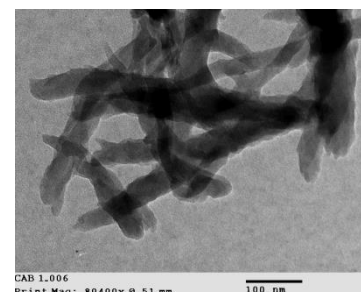
Như vậy, dựa vào phân tích ảnh SEM, TEM của các mẫu CAO1, CAC1, CAB1 cho biết rằng bức xạ UV đã có tác dụng làm tách rời các sợi PANi. Khi năng lượng bức xạ UV tăng, khả năng tách rời các sợi PANi càng lớn. Điều này có thể giải thích rằng, bức xạ UV đã làm tăng mức độ hoạt hoá của sợi PANi, do đó các sợi PANi không bị co cụm lại thành mảng nữa mà chúng đã tách rời nhau tạo độ xốp lớn hơn trong màng PANi như hình 6 và hình 7.



Hình 8. Ảnh TEM của PANi mẫu CAO1.

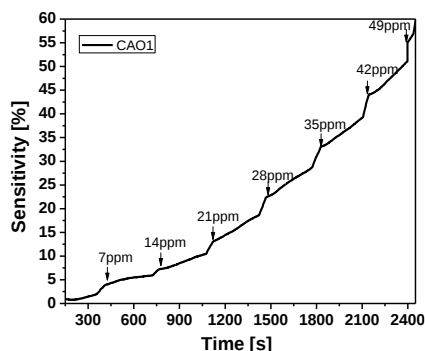


Hình 9. Ảnh TEM của PANi mẫu CAC1.

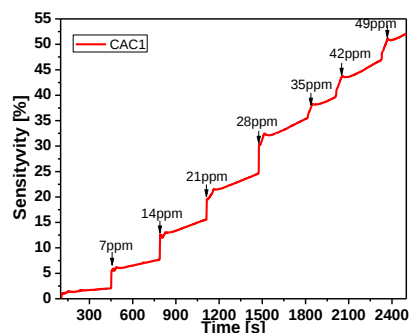


Hình 10. Ảnh TEM của PANi mẫu CAB1.

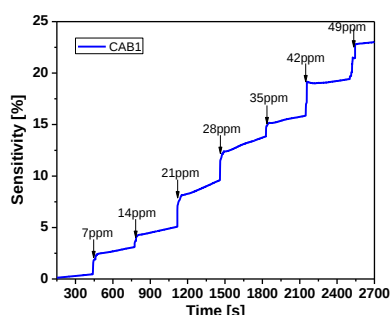
3.6. Độ nhạy khí NH₃



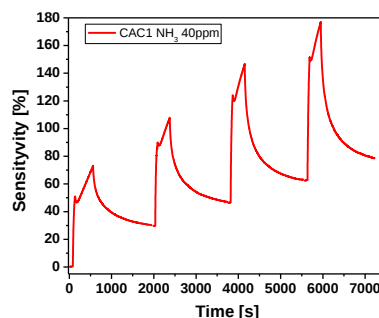
Hình 11. Độ nhạy khí NH₃ ở nhiệt độ phòng của PANi mẫu CAO1.



Hình 12. Độ nhạy khí NH₃ ở nhiệt độ phòng của PANi mẫu CAC1.



Hình 13. Độ nhạy khí NH₃ ở nhiệt độ phòng của PANi mẫu CAB1.



Hình 14. Độ nhạy khí NH₃ ở nồng độ 40ppm của PANi mẫu CAC1 ở nhiệt độ phòng.

Hình 11, 12, 13 cho biết độ nhạy khí NH₃ (loại khí có tính khử) của màng PANi trên điện cực Pt tương ứng với các mẫu CAO1, CAC1 và CAB1 ở nhiệt độ phòng. Độ nhạy khí được tính theo công thức: độ nhạy (sensitivity) = $(R_{\text{gas}} - R_0) \times 100 / R_0$, trong đó R_{gas} và R_0 là điện trở của màng khi có khí thử và khi chưa có khí thử. Nhìn vào các đồ thị thấy rằng, các mẫu PANi đều có khả năng đáp ứng với nồng độ khí NH₃ nhỏ. Khi nồng độ khí NH₃ tăng lên, thì độ nhạy tăng lên gần như tuyến tính trong khoảng nồng độ khảo sát từ 7ppm đến 49ppm. Độ nhạy khí của PANi mẫu CAC1 là cao nhất trong ba mẫu khảo sát. Ở nồng độ khí NH₃ là 28ppm thì độ đáp ứng của mẫu CAO1 là khoảng 23%, của mẫu CAC1 là khoảng 32%, của mẫu CAB1 là khoảng 13%. Sự tăng độ nhạy khí này một phần là do sự tăng độ xốp của màng PANi khi có bức xạ UV chiếu vào khi tổng hợp PANi như phân tích ảnh SEM và TEM trên. Với mẫu CAB1 thì có độ xốp cao, nhưng độ nhạy khí NH₃ lại giảm, chứng tỏ với năng lượng cao của bức xạ UV đã làm giảm khả năng dẫn điện của vật liệu PANi. Đồng thời qua phân tích phổ

FT-IR còn cho thấy khi PANi tồn tại ở trạng thái giữa mức ôxi hoá và trạng thái khử sẽ cho sự thay đổi độ dẫn lớn. Việc CAC1 có độ nhạy khí lớn cùng phù hợp với phân tích trong phổ FT-IR và phổ Raman. Phân tích ảnh SEM, TEM và nhiễu xạ tia X cho thấy sự biến đổi chiều dài chuỗi, đường kính của chuỗi PANi trong các mẫu khi tổng hợp có chiếu tia UV không đồng nhất với việc tăng độ dẫn của chuỗi PANi. Phân tích phổ FT-IR cho biết PANi mẫu CAC1 có I_Q/I_B nhỏ, có nghĩa là PANi được tổng hợp gần với trạng thái Emeraldine. Điều này cho kết luận rằng, sự thay đổi độ dẫn của PANi phụ thuộc rất nhiều vào mức độ ôxi hoá của PANi, ý kiến này cũng trùng với tác giả [21, 22]. Sự khác biệt của PANi mẫu CAC1 được khảo sát kỹ hơn với nồng độ 40ppm khí NH₃ ở nhiệt độ phòng như hình 14. Có thể nhận thấy cảm biến trên cơ sở PANi mẫu CAC1 rất nhạy với khí NH₃ ở nhiệt độ phòng. Các chu kỳ bơm khí NH₃ và mở chuông cho thấy độ lặp lại có sự ổn định của mẫu CAC1. Đồ thị còn cho thấy khi mở chuông thì độ hồi phục lúc đầu của màng là rất nhanh, sau đó thì tốc độ hồi phục của

màng giảm rất chậm và trở về trạng thái đầu. Điều này cũng cho thấy quá trình hấp phụ khí NH_3 là hấp phụ vật lý. Một ảnh hưởng đáng kể của bức xạ UV chiếu vào trong quá trình tổng hợp PANi là tốc độ biến thiên độ nhạy của màng PANi được cải thiện rõ rệt. Mẫu CAO1, tốc độ biến thiên độ nhạy nhỏ hơn nhiều so với hai mẫu CAC1 và CAB1.

4. KẾT LUẬN

Tổng hợp polyaniline ở nhiệt độ từ 0-5°C với chất xúc tác là HCl, chất ôxi hoá là ammonium persulphate từ monome aniline được thực hiện bằng phương pháp hoá học cho thấy PANi có dạng sợi. Sợi PANi có đường kính khoảng 25nm, khoảng cách trung bình giữa các vòng thơm trong chuỗi khoảng 4,36Å. Khi chiếu bức xạ UV trong quá trình tổng hợp PANi đã cho thấy bức xạ UV được coi là chất xúc tác, nó đã làm tăng kích thước, làm tăng mức độ hoạt

hoá của sợi PANi dẫn đến tăng độ xốp màng PANi. Với bức xạ UV có bước sóng 365nm, PANi được tổng hợp ở gần trạng thái Emeraldine hơn, trạng thái có khả năng dẫn điện tốt nhất. Độ nhạy khí NH_3 của màng PANi ở nồng độ thấp tốt và độ nhạy tăng lên gần như tuyến tính trong khoảng khảo sát từ 7ppm đến 49ppm.

Chiếu bức xạ UV trong quá trình tổng hợp PANi cho thấy bức xạ này đã ảnh hưởng đến độ hoạt hoá của sợi, độ nhạy khí của màng PANi. Tuy nhiên, với hai bức xạ 365nm và 254nm thì chỉ bức xạ 365nm có tác dụng làm tăng khả năng nhạy khí của màng PANi từ 23% lên 32% với nồng độ 28ppm của NH_3 ở nhiệt độ phòng. Điều này đã mở ra một hướng nghiên cứu về sự ảnh hưởng của bức xạ tử ngoại 365nm lên các vật liệu composite trên nền PANi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Wei, and A. Ivaska, "Electrochemical Biosensors Based on Polyaniline", *Chem Anal Warssaw*, 51, 2006, 839-852.
- [2] M.U. Anu Prathap et al, "Polyaniline- Bases Highly Sensitive Microbial Biosensor for Selective Detection of Lindance", *Anal Chem*, 84 (15), 2012, 6672-6678.
- [3] Z. M. Tahir, Evangelyn C. Alocilja, and Daniel L. Grooms, "Indium Tin Oxide- Polyaniline: Fabrication and Characterization", *Sensors*, 7, 2007, 1123-1140.
- [4] S. Virji, J. Huang, R.B. Kaner, and B.H, "Weiller. Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms", *Nano Letter*, 4 (3), 2004, 491-496.
- [5] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Anal Chim Acta.*, 475, 2003, 1-15.
- [6] V.Gupta et el, "Electrochemically Deposited Poltaniline Nanowire's Network A High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitor", *Electroche SolidST*, 8 (12), 2005, A630-A632.
- [7] M. Roemer, T. Kuzenknabe, E. Oesterchulze, N. Nicoloso, "Microactuators based on conducting polymers", *Anal Bioanal Chem*, 373, 2002, 754- 757.
- [8] S. Sathiyarayanan, S. S. Azim, G. Venkatachari, "Preparation of polyaniline- Fe_2O_3 composite and its anticorrosion performance", *Synthetic Met*, 157, 2007, 751-757.
- [9] P. Sivaraman et al, "All-solid supercapacitor based on polyaniline and sulfonated poly(ether ether ketone)", *J Power Sources*, 124, 2003, 351-354.
- [10] Y. Song, L. Jiang, W. Qi, C.Lu, X. Zhu, "Fabrication of solid aluminum electrolytic capacitors utilizing conductive polyaniline solutions", *Sythetic Met*, 162, 2012, 368-374.
- [11] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, NewYork, 1986.
- [12] T. A. Skotheim et al, *Hand-Book of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, NewYork, 1998.

- [13] G. G. Wallace et al, *Conductive Electroactive Polymers*, Technomic, NewYork, 1997.
- [14] S. K. Pillalamarri et al, "One-pot Synthesis of polyaniline nanocomposite", *Chem Mater*, 17, 2005, 5941-5944.
- [15] Kun Huang and Meixiang Wan. Self-Assembled Polyaniline Nanostructures with Photoisomerization Function. *Chem Matter*, 14(8), 2002, 3486-3492..
- [16] Y. Bardavid et al, "Dipole Assisted Photogated Switch in Spiropyran Grafted Polyaniline Nanowires", *J Phys Chem. C*, 115 (7), 2011, 3123-3128.
- [17] S.Giri et al, "In situ synthesis doped polyaniline modified graphene composites for high performance supercapacitor electrode materials", *J Electroanalytical Chem*, 697, 2013, 32-45.
- [18] M.N. Kalasad, M.A. Gadyal, R.K, "Hiremath et al. Synthesis and characterization of polyaniline rubber composites", *Compos Sci*, 68, 2008, 1787-1793.
- [19] P. Lui et al, "Synthesis and characterization of organo-suluble conducting polyaniline doped with oleic acid", *Synth Met*. 159, 2009, 148-152.
- [20] L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley, NewYork, 1969.
- [21] T. Berzina, V. Erokhin, and M.P. Fontana, "Spectroscopic investigation of an electrochemically controlled conducting polymer-solid electrolyte", *J Appl Phys*. 101. 2007, 024501.
- [22] A.G Yavuz et al, "Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization", *Carbohydr Polym*, 75, 2009, 448-453.

(BBT nhận bài: 23/07/2013, phản biện xong: 09/08/2013)