

TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA VÀ ĐẶC TÍNH CHỌN LỌC CATION CỦA MÀNG POLYPYROL/DODECYLSULFAT

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN

I. MỞ ĐẦU

Polypyrrol (Ppy) hiện đang là một trong các polyme dẫn được nghiên cứu nhiều hơn cả vì khả năng ổn định cao và dẫn tốt trong môi trường axit và trung tính. Đặc tính dẫn của polyme cũng như khả năng lựa chọn ion khi phản ứng oxy hóa - khử xảy ra phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của polyme, chế độ tổng hợp và đặc biệt là các ion đối pha tạp trong polyme. Bằng phương pháp tổng hợp điện hóa, các polyme thu được ở trạng thái oxy hóa và được pha tạp bởi các anion. Khi phản ứng khử xảy ra, thông thường polyme sẽ nhường các anion để đảm bảo quá trình trung hòa điện tích trong màng. Tuy nhiên, trong trường hợp các anion pha tạp có kích thước lớn, kém linh động sẽ bị giữ lại trong màng, do đó các cation trong dung dịch sẽ được pha tạp vào polyme nhằm đảm bảo sự cân bằng điện tích. Với mục đích tổng hợp màng Ppy có khả năng trao đổi cation khi phản ứng oxy-hóa khử xảy ra, ứng dụng trong các sensor chọn lọc cation hoặc tạo màng polyme dẫn bền ăn mòn trong các môi trường chứa anion clo, anion đối dodecylsulfat (DS) đã được sử dụng để pha tạp vào màng Ppy trong quá trình tổng hợp điện hóa.

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả nghiên cứu quá trình tổng hợp điện hóa tạo màng polypyrrol/dodecylsulfat (Ppy/DS) và đặc tính chọn lọc cation của nó.

II. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Màng Ppy/DS được tổng hợp trên hệ thiết bị điện hóa Autolab (Hà Lan), trong bình điện hóa hệ ba điện cực: Điện cực so sánh là calomen bão hòa KCl, điện cực đối là lưới Pt có diện tích lớn hơn rất nhiều so với điện cực làm việc. Điện cực làm việc là vàng có diện tích làm việc là $0,27 \text{ cm}^2$, có cấu tạo phù hợp cho nghiên cứu tiếp theo bằng phương pháp cân vi lượng thạch anh (EQCM) [1].

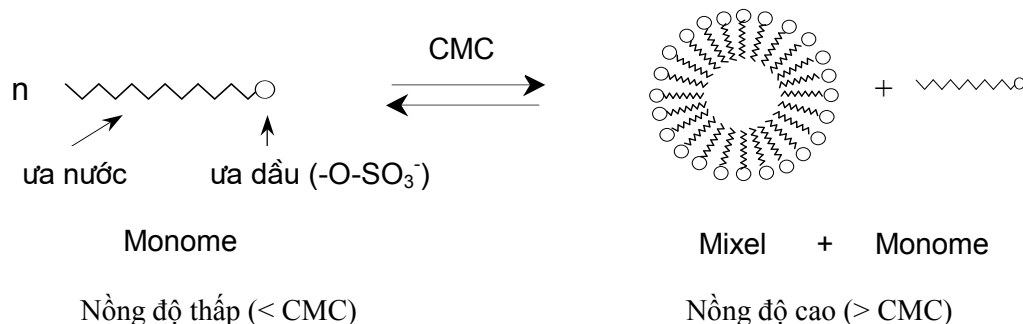
Màng sau khi tổng hợp được phân tích bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên hệ thiết bị Leica Stereoscan 440, sử dụng chương trình phần mềm Leo. Nghiên cứu quá trình chọn lọc ion bằng phương pháp quét thế vòng kết hợp với EQCM trên hệ thiết bị tự tạo của phòng thí nghiệm 'Bề mặt và hệ thống điện hóa' - trường Paris 6- Pháp. Thành phần các cấu tử trong màng Ppy/DS được phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng (EDS).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tổng hợp điện hóa màng Ppy/DS

Ion DS có công thức cấu tạo $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{SO}_3^-$ là một chất hoạt động bề mặt. Các nguyên tử của chất hoạt động bề mặt DS bao gồm 2 cực khác nhau: Cực kỵ nước - hòa tan tốt trong dầu (hydrophobic) đặc trưng bởi mạch alkyl 12 carbon. Cực ưa nước - hòa tan tốt trong nước (hydrophilic), đặc trưng bởi gốc phân cực ion $(-\text{O}-\text{SO}_3^-)$.

Cũng như các chất hoạt động bề mặt khác, DS có khả năng hấp phụ lớn và hình thành các mixel (micelle) khi nồng độ của nó trong dung dịch vượt quá nồng độ CMC (Critical Micelle Concentration) (hình 1).

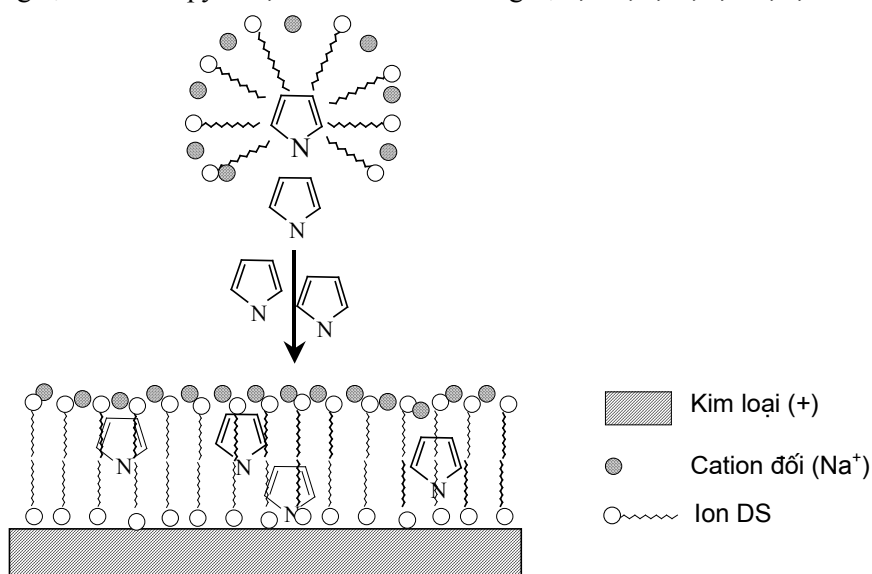


Hình 1. Giới thiệu cấu trúc của ion DS

Trong dung dịch tạo màng Ppy, ion đối DS tồn tại dưới dạng monome hoặc mixel là phụ thuộc vào nồng độ của nó trong dung dịch. ở dạng mixel, dưới tác động của điện trường, các ion DS hấp phụ trên bề mặt điện cực như hình 2 [2]. Pyrol monome hòa tan trong các dung môi hữu cơ tốt hơn so với trong nước [3], nên pyrol sẽ ưu tiên pha trộn trong các mixel và khếch tán đến bề mặt điện cực. Kết quả là màng Ppy tạo ra được kiểm soát bởi quá trình vận chuyển chất qua màng DS hấp phụ, mà ở đó nồng độ chất phản ứng là cao nhất, cho phép hứa hẹn thu được màng Ppy/DS có cấu trúc mịn, sít chặt và đồng nhất.

Khi DS được hòa tan trong dung dịch nước, hai nồng độ CMC đã được xác định tương ứng với hai dạng mixel, $[\text{DS}] > 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ tương ứng với mixel có dạng hình cầu, và $[\text{DS}] > 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ tương ứng với mixel có dạng hình trụ [4, 5]. Tuy nhiên, khi trong dung dịch có mặt pyrol, nồng độ CMC và dạng của mixel có thể sẽ bị thay đổi.

Màng Ppy/DS được tổng hợp bằng phương pháp dòng áp đặt ($I = 1 \text{ mA/cm}^2$), ở nhiệt độ phòng, trong dung dịch có chứa pyrol 0,1 M và ion DS ở nồng độ 0,005; 0,01; 0,025; 0,05 và 0,1 M.

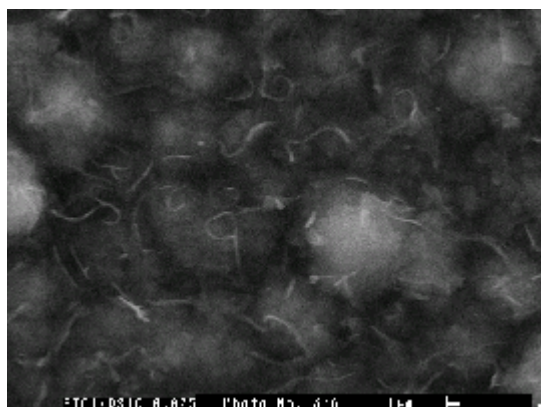


Hình 2. Mô hình tổng hợp màng Ppy/DS ở nồng độ cao hơn CMC

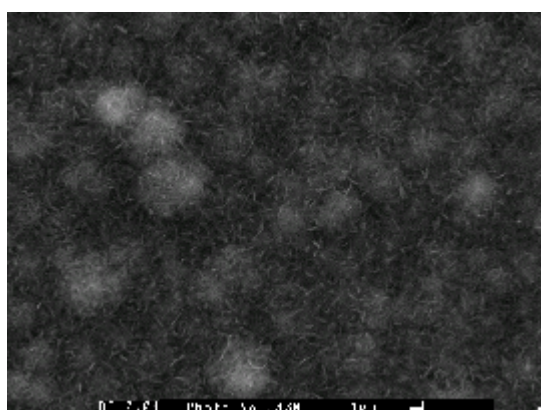
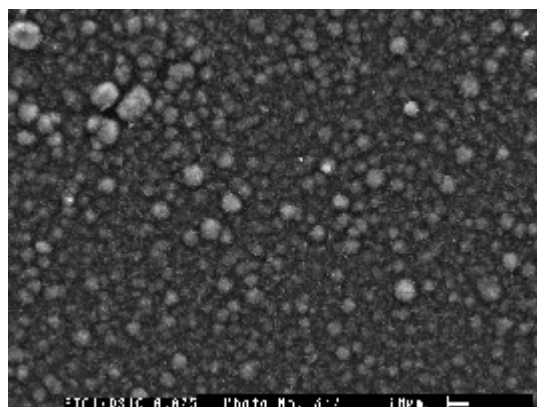
2. Đặc tính của màng Ppy/DS

a. Cấu trúc bề mặt

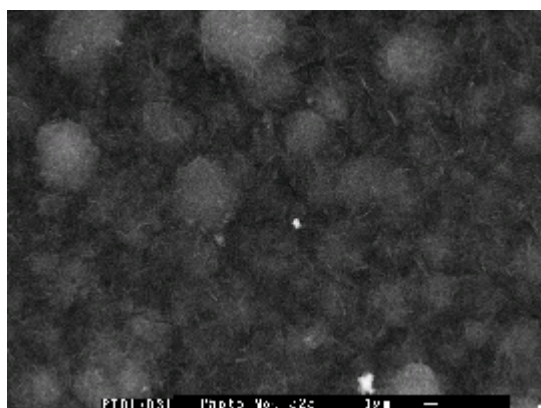
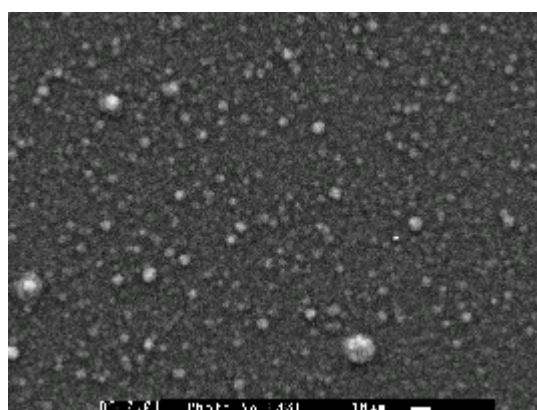
Sau khi tổng hợp màng Ppy/DS có màu đen sẫm, bề mặt màng đồng nhất. Sự thay đổi cấu trúc của màng khi nồng độ thay đổi được quan sát bởi ảnh SEM (hình 3). Nồng độ DS trong khoảng 0,01 – 0,025 M cho cấu trúc màng nhỏ mịn hơn cả. Chúng tôi đã chọn nồng độ DS là 0,025 M cho các nghiên cứu tiếp theo.



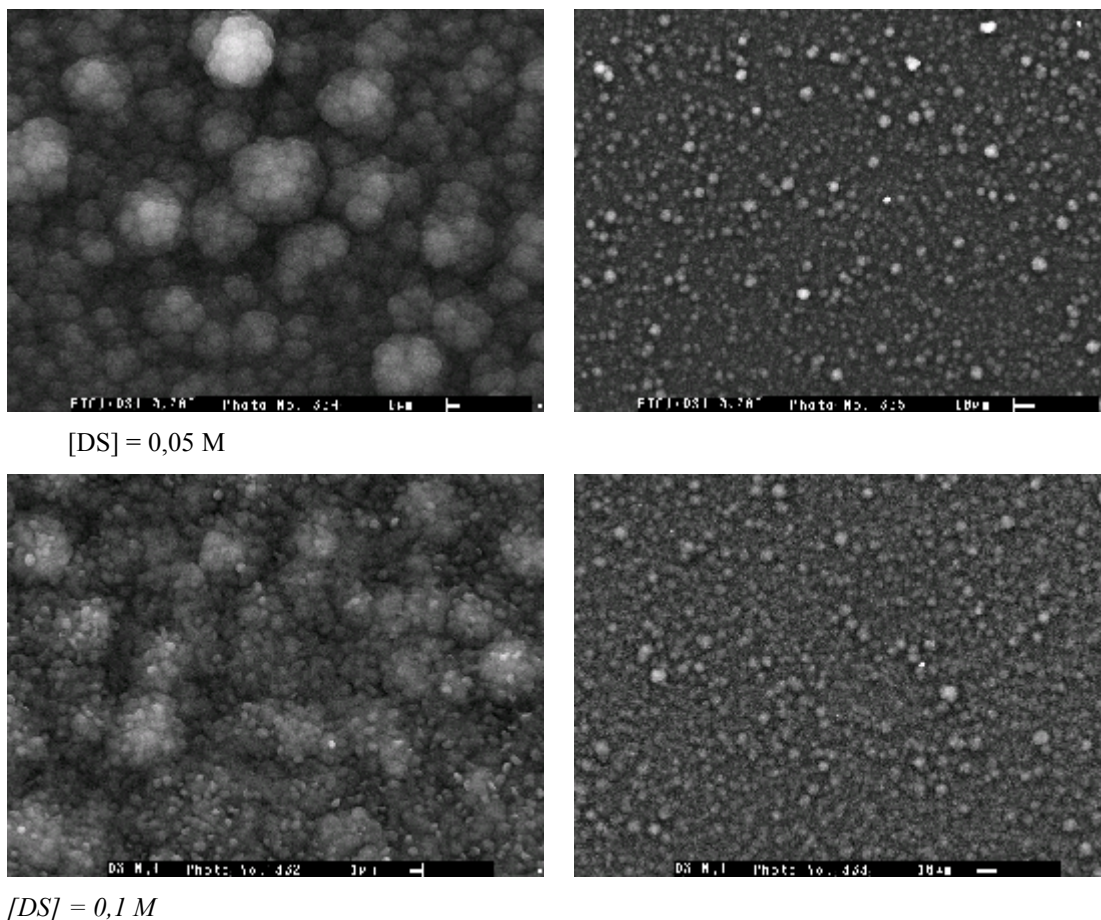
[DS] = 0,005 M



[DS] = 0,01 M



[DS] = 0,025 M



[DS] = 0,05 M

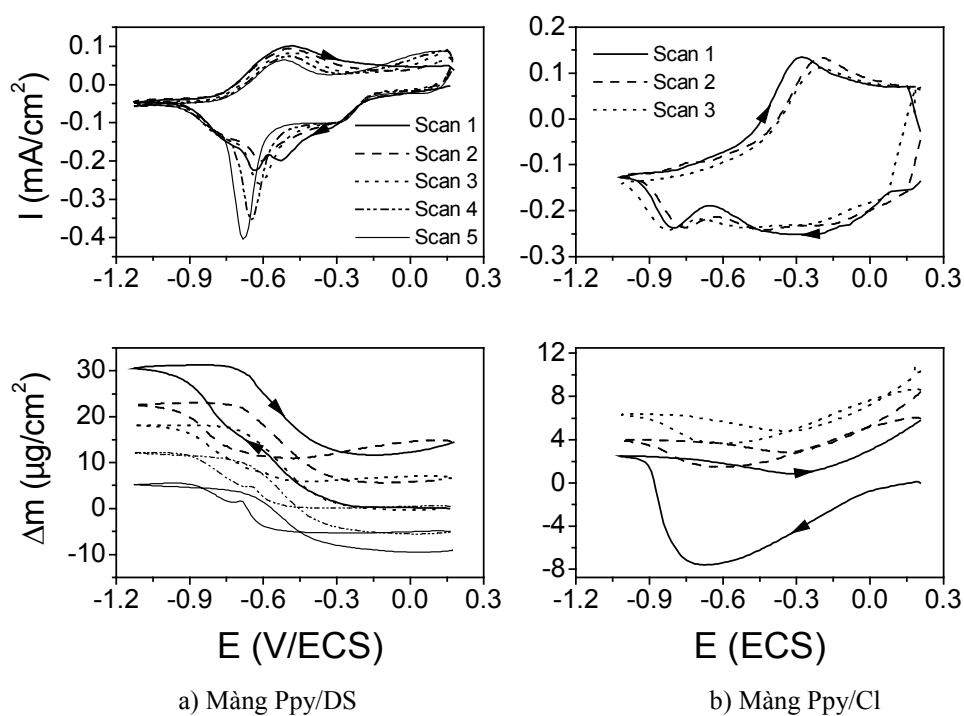
[DS] = 0,1 M

Hình 3. Cấu trúc bề mặt màng Ppy/DS tổng hợp ở các nồng độ DS khác nhau

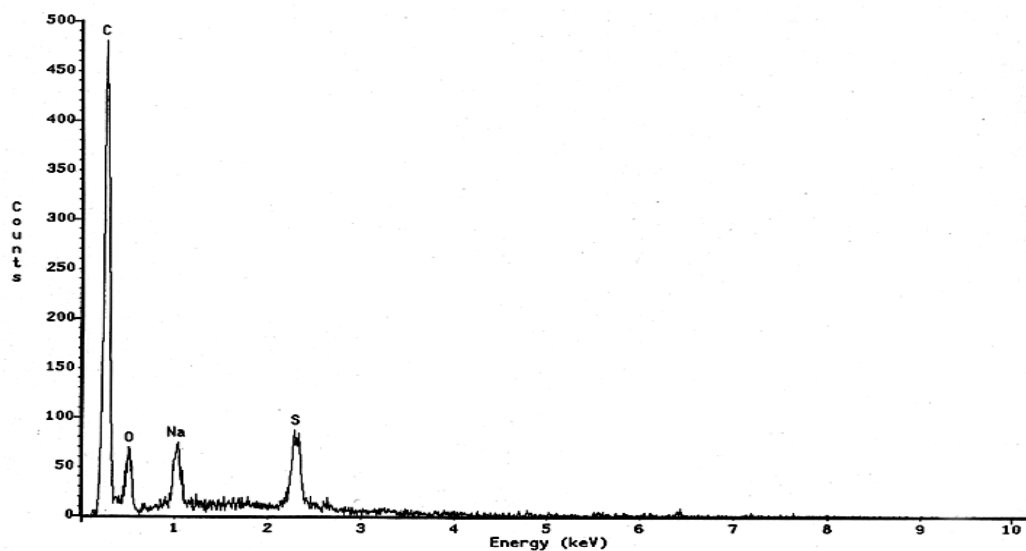
b. Khả năng chọn lọc ion của màng Ppy/DS

Nghiên cứu khả năng chọn lọc ion của màng Ppy/DS khi màng oxy hóa khử bằng phương pháp quét thế vòng kết hợp với ECQM trong dung dịch NaCl 3%. Kết quả thu được biểu diễn trên hình 4. Sau khi tổng hợp màng Ppy/DS ở trạng thái oxy hóa, trong phân tử của nó có chứa các ion đối DS, khi màng Ppy/DS bị khử, các ion DS kém linh động bị giữ lại trong màng, chính vì vậy các cation Na^+ trong dung dịch phải pha tạp tiếp tục vào trong màng để đảm bảo sự trung hòa điện tích. Do đó chúng ta quan sát được sự tăng khối lượng của màng ($\Delta m > 0$) (hình 4a). Khi phản ứng oxy hóa xảy ra, chính các cation Na^+ này lại tham gia vào quá trình vận chuyển ion từ màng polyme vào dung dịch điện ly ($\Delta m < 0$).

Khác hẳn với quá trình oxy hóa khử xảy ra với màng Ppy pha tạp bởi các anion đơn có kích thước nhỏ như trường hợp màng Ppy/Cl (hình 4b). Vận chuyển ion trong Ppy/Cl là một quá trình vận chuyển hỗn hợp cả các anion và các cation. Khi phản ứng khử xảy ra trong dung dịch NaCl 3%, ban đầu các ion đối Cl^- trong màng sẽ bị đẩy ra để đảm bảo sự cân bằng về điện, chính vì vậy chúng ta quan sát được sự giảm khối lượng của màng Ppy ($\Delta m < 0$), tiếp đó các cation Na^+ trong dung dịch sẽ tham gia vào quá trình khử – pha tạp vào trong màng Ppy, do đó khối lượng của màng Ppy lại tăng lên ($\Delta m > 0$).



Hình 4. Sự biến thiên dòng điện và khối lượng của màng theo điện thế quét trong dung dịch NaCl



Hình 5. Phổ EDS của màng Ppy/DS sau khi quét thế vòng trong dung dịch NaCl

Màng Ppy/DS sau khi quét thế đã được kiểm tra thành phần bởi EDS. Hình 5 đã chỉ ra rằng ngoài các nguyên tố trong thành phần của màng, chỉ có thêm thành phần của Na pha tạp trong màng. Kết quả này một lần nữa khẳng định khả năng ưu tiên chọn lọc các cation của màng Ppy/DS thu được.

IV. KẾT LUẬN

Các kết quả thu được đã cho phép khẳng định việc pha tạp các anion DS vào trong màng Ppy đã có tác dụng thay đổi khả năng lựa chọn ion của màng polyme. Các ion DS kích thước lớn, có khả năng hấp phụ tốt nên màng Ppy/DS tạo ra có cấu trúc mịn, sít chặt. Trong màng Ppy/DS, anion DS kém linh động nên lưu lại trong màng, ngăn cản quá trình trao đổi ion của polyme với các anion đơn khác. Khi màng bị khử, các cation sẽ được pha tạp vào polyme để đảm bảo quá trình trung hòa điện tích. Màng Ppy/DS tạo ra hứa hẹn những ứng dụng mới trong công nghiệp sensor chọn lọc cation hoặc tạo những màng polyme dẫn bền ăn mòn trong môi trường chứa các ion Cl^- .

Lời cảm ơn. Tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu cơ bản cho việc thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Nguyen Thi Le, C. Deslouis, C. Gabrialli, H. Perrot - Etude du transfert ionique dans un film de polypyrrole/oxalate par la méthode d'électrogravimétrie, 15^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, 9 décembre 2002, Paris, France, Proceedings, p.265-283.
2. Katsuhiko Naoi, Yasushi Oura, Michiko Maeda, Sadaco Nakamura - Electrochemistry of Surfactant-Doped Polypyrrole Film (I): Formation of Columnar Structure by Electropolymerization, Journal of Electrochemical Society **142** (2) (1995) 417-422.
3. R. David - Handbook of Chemistry and Physics, Lide Editor-in-chief, 82th edition 2001-2002, pp. 3-304.
4. Web : <http://www-ldfc.u-strasbg.fr/actsci/fluides.html>.
5. Rupali Chaudhuri, Jayanti Guharay, Pradeep K. Sengupta - Fluorescence polarization anisotropy as a novel tool for the determination of critical micellar concentrations, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **101** (2-3) (1996) 241-244.

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CATIONIC SELECTIVITY OF POLYPYRROLE/DODECYLSULFATE FILM

Electrodeposition of polypyrrole/dodecylsulfate film on gold electrode was performed in dodecylsulfate natri and pyrrole electrolyte. Ionic transfert in the conducting polymer film have been studied in NaCl solution by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) and Energy Dispersion Spectrometry (EDS) methods. These results showed that large counter-ions as the dodecylsulfate have a very weak mobility in the polypyrrole wich thus becomes cationic permselective.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 14 tháng 8 năm 2004

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.