

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO COMPOSITE DẠNG VỎ - LỖI TRÊN CƠ SỞ POLYMER DẪN ĐIỆN – POLYPYRROLE

SYNTHESIS OF CORE-SHELL NANO COMPOSITE BASED ON CONDUCTING POLYMER – POLYPYRROLE

LÊ MINH ĐỨC

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

TÓM TẮT

Vật liệu nano composite dạng vỏ - lõi trên cơ sở polypyrrole đã được tổng hợp bằng phương pháp hoá học trong điều kiện nhiệt độ phòng, áp suất thường, với chất oxy hoá là $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Lõi là hạt oxit Al_2O_3 với kích thước trong khoảng 40-50 nm. Các phương pháp vật lý đã sử dụng để đặc trưng hạt nano như: Kính hiển vi điện tử quét (SEM); Phổ hồng ngoại (IR); Phân tích nhiệt vi sai (TGA) đã chứng tỏ nano composite đã được tổng hợp.

ABSTRACT

Nano composite was polymerized successfully by chemical method under the normal atmospheric and temperature condition, with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. The cores were Al_2O_3 between 40-50 in the nano scale. The material was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Temperature Gravimetric Analysis (TGA). It was showed that polypyrrole was synthesized outside of the oxide particles.

1. Giới thiệu chung

Polymer với các nối đôi liên hợp có những tính chất khác với các polymer thông thường là khả năng dẫn điện, được gọi là polymer dẫn (Conducting polymer). Với tính chất đặc biệt này, lĩnh vực nghiên cứu về polymer dẫn điện đã thu hút nhiều nhà nghiên cứu ở nhiều lĩnh vực khác nhau. Khả năng ứng dụng của loại vật liệu mới này luôn là thách thức với các nhà khoa học nói chung và các nhà hoá học nói riêng. Năm 2000, giải Nobel hoá học đã được trao cho ba nhà khoa học Heeger, MacDiarmid và Shirikawa với sự phát hiện tăng độ dẫn điện của polyaxetilen khi được pha tạp iốt. Kết quả này đã mở đầu cho một bước nhảy vọt của lĩnh vực nghiên cứu, khả năng ứng dụng của vật liệu polymer dẫn điện.

Polymer dẫn điện được nghiên cứu ứng dụng trong các lĩnh vực như: điốt phát quang, cảm biến sinh học, cảm biến khí, màng sinh học, nguồn điện, lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn, vật liệu hấp thụ sóng điện từ sử dụng trong quân sự. . .

Trong các loại polymer dẫn được nghiên cứu, polypyrrole thu hút được sự quan tâm nghiên cứu nhiều nhất do những tính chất nổi bật của nó như độ dẫn điện cao, dễ tổng hợp, ổn định trong nhiều môi trường, khả năng ứng dụng cao.

Một tiếp cận mới trong thời gian gần đây là tổng hợp các hạt composite với kích thước nano trên cơ sở các polymer dẫn này. Nhiều phương pháp, nhiều loại nano composites được nghiên cứu. Trong các loại này, dạng vỏ - lõi được nghiên cứu nhiều nhất. Lõi của hạt nano composite thường là các hạt oxit. Trong quá trình tổng hợp, polymer dẫn sẽ bao bọc quanh hạt oxit này.

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu được khi tổng hợp nano composite dạng vỏ lõi – là composite gồm: polypyrrole và hạt oxit Al_2O_3 (Ppy/ Al_2O_3). Quá trình tổng hợp được khống chế để polypyrrole (Ppy) bao quanh các hạt oxit này. Phương pháp tổng hợp hoá học được áp dụng ở đây.

2. Thực nghiệm

Trong nghiên cứu này các hoá chất sử dụng: monomer pyrrole mua từ hãng Merck, độ tinh khiết 98%; chất oxi hoá là $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Fluka); hạt nano Al_2O_3 của Reana Budapest với đường kính trung bình 50 – 60 nm.

Mẫu sau khi tổng hợp được mang đi phân tích chụp ảnh SEM trên máy JSM 53000, Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) GBC Cintra 40-Nicolet Nexus 670 FT-IR; Phân tích nhiệt vi sai trên máy Shimadzu -50H (tốc độ quét $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, môi trường khí quyển).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Điều kiện tổng hợp

Các hạt nano composite được tổng hợp theo trình tự như sau: 1ml monomer pyrrole được đưa vào 500ml nước + iso propanol (10% thể tích). Cho 5g hạt nano Al_2O_3 vào dung dịch trên và khuấy mạnh trong 1h. Thời gian này là cần thiết để các monomer có thể hấp thụ lên bề mặt của các hạt nano oxit.

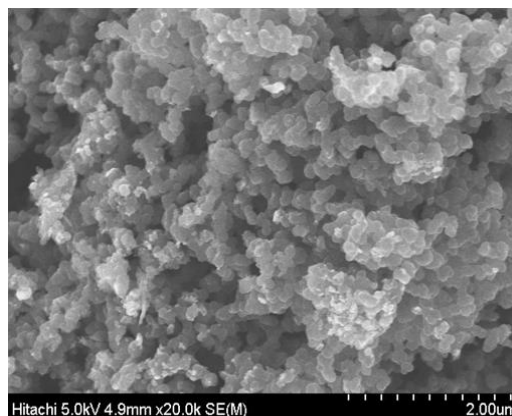
Cho 4g chất oxi hóa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ vào hỗn hợp trên, khuấy mạnh trong 3 giờ. Có thể nhận thấy phản ứng diễn ra ngay từ những phút đầu tiên cho chất oxi hoá vào. Màu của hỗn hợp chuyển sang màu xanh và đen dần.

Hỗn hợp được lọc trên phễu lọc chân không. Trong suốt quá trình lọc, dùng nước cất rửa liên tục để tách các monomer, chất oxi hoá chưa tham gia phản ứng hết. Sản phẩm thu được trên phễu lọc được sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ $40 - 50^\circ\text{C}$ trong 3 giờ.

3.2. Ảnh kính hiển vi điện tử quét

Trên hình 1 là hình ảnh chụp từ máy kính hiển vi điện tử quét (SEM) của hạt nano composite với lõi oxit nhôm Al_2O_3 .

Có thể thấy các hạt nano composite khá đồng đều, bề mặt hạt trơn nhẵn, với đường kính trung bình là 100nm. Kích thước



Hình 1: Hình ảnh SEM của nano composite PPy/ Al_2O_3

hạt tăng khoảng 50 nm chính là chiều dày của lớp vỏ polypyrrole tổng hợp được.

3.3. Phân tích nhiệt vi sai

Mẫu sau khi tổng hợp, sấy khô được mang đi phân tích nhiệt vi sai. Phương pháp này cho phép ta xác định sự thay đổi khối lượng vật liệu theo vùng nhiệt độ.

Trên đường cong ta thấy, khi nhiệt độ tăng đến 150°C khối lượng sản phẩm giảm 10,735%. Chủ yếu là do sự bay hơi của nước ẩm, monomer pyrrole dư còn nằm trong sản phẩm. Ngoài ra có thể bắt đầu sự phân hủy của các dime, trime được tạo thành trong quá trình tổng hợp.

Từ 150°C đến 700°C khối lượng sản phẩm giảm nhanh, đặc biệt trong khoảng từ 300°C đến 650°C sự phân hủy xảy ra mạnh (chiếm khoảng 70% về khối lượng), đồ thị đoạn này gần như dạng đường thẳng. Sự giảm khối lượng ở khoảng nhiệt độ này do các dime, trime tiếp tục bị phân hủy, các oligome và polime bắt đầu phân hủy và phân hủy rất mạnh. Từ 650°C trở đi khối lượng thay đổi không đáng kể chứng tỏ Ppy đã phân hủy hoàn toàn.

Với sự thay đổi 80,417% khối lượng sản phẩm có thể thấy rằng thành phần của mẫu Ppy ngoài các dạng polime còn có các oligome, các polime ở dạng kích thước khác nhau.

Từ 550°C đến 1000°C khối lượng chỉ giảm có 2%. Điều đó chứng tỏ ở 550°C Ppy đã phân hủy hầu như hoàn toàn. Lượng sản phẩm còn lại là Al_2O_3 chiếm 83,517%. Chú ý rằng, ở nhiệt độ này, lõi Al_2O_3 chưa thể bị phân hủy, do vậy không góp phần vào việc giảm khối lượng sản phẩm.

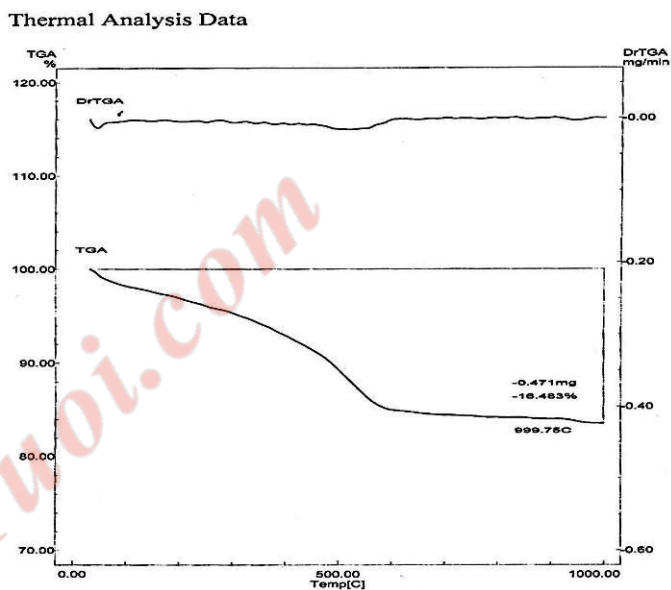
Đối chiếu với các kết quả TGA của riêng Ppy, quy luật này là hoàn toàn phù hợp.

3.4. Phân tích hồng ngoại

Sản phẩm được mang đo phân tích phổ hồng ngoại. Kết quả đo phổ được trình bày ở hình 3 và bảng 1.

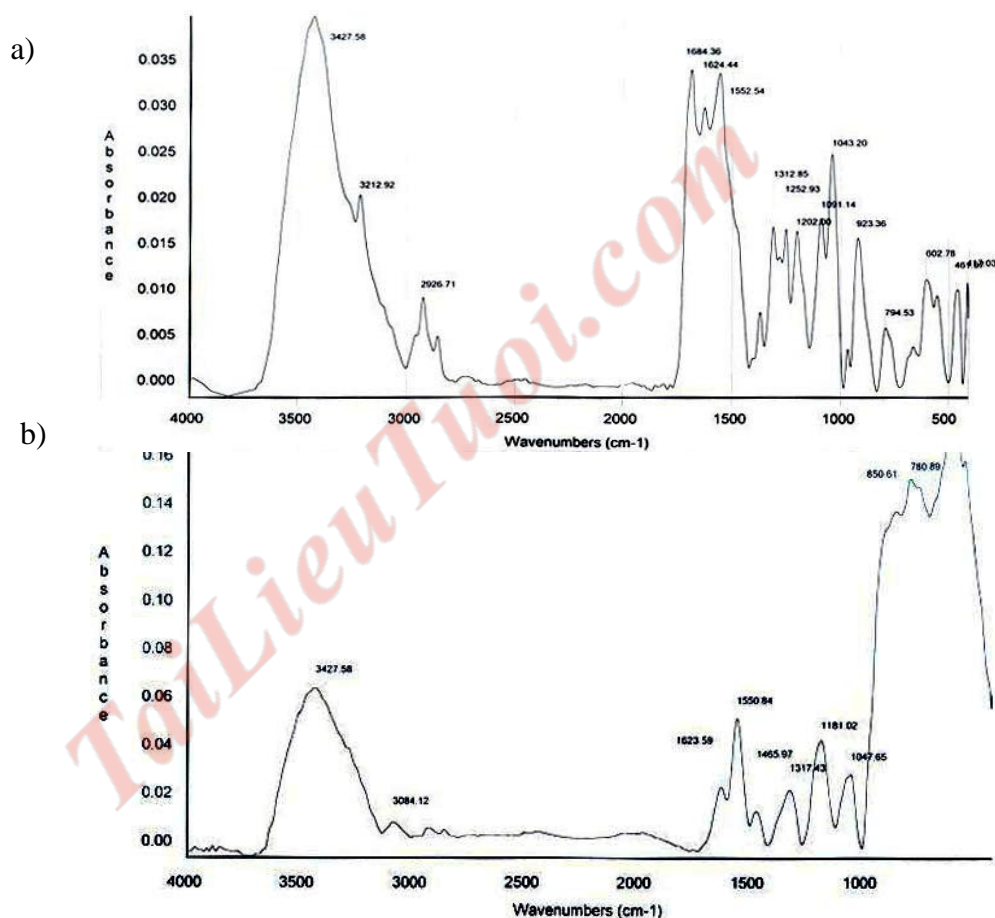
Bảng 1: Các pic phổ hồng ngoại của Ppy và Ppy/ Al_2O_3

Mẫu	ν_{NH} (cm^{-1})	ν_{CH} thơm (cm^{-1})	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ thơm (cm^{-1})	δ_{NH} (cm^{-1})	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (cm^{-1})	ν_{CH} thơm có 2H liên kề(cm^{-1})	δ_{CH} vòng pirole (cm^{-1})
PPy	3212,9	2926,7	1684,4	1552,5	1312,8	794,5	923,4



Hình 2: Phân tích nhiệt vi sai của nano composite PPy/ Al_2O_3

PPy/Al ₂ O ₃	3427,6	3084,1	1623,6	1550,8	1317,4	780,9	1047,7
------------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	-------	--------



Hình 3: Phổ hồng ngoại của Ppy (a) và Ppy/Al₂O₃ (b)

+ Trong vùng 3500 – 2800 cm⁻¹:

Vùng này tập trung dao động của các nhóm chức NH, OH, CH thơm và CH no. ν_{OH} nằm trong khoảng 3200 – 3600 cm⁻¹, phổ từ là do ảnh hưởng của nước ẩm có trong mẫu và nó xuất hiện ở cả 2 mẫu đã đo. Nhóm NH trong pyrrole với phổ nhọn, cường độ trung bình đã xuất hiện ở cả 2 mẫu PPy, PPy/Al₂O₃. Nhóm CH thơm thường có ν_{CH} khoảng 3000 cm⁻¹.

Như vậy trong vùng này đã thể hiện được sự tồn tại của các nhóm NH và CH thơm trong PPy.

+ Trong vùng 1800 – 1500 cm⁻¹:

Phổ vùng này đặc trưng cho các dao động hóa trị của các liên kết đôi C=O, C=N, C=C thơm, C=C anken và dao động biến dạng của liên kết NH. Trong mẫu PPy, Ppy/Al₂O₃ ta thấy sự xuất hiện dao động của C=C thơm và dao động biến dạng của NH. Các pic này đều thể hiện tương đối mạnh.

+ Vùng 1500-1100 cm⁻¹

Thể hiện sự hiện diện của liên kết C-N.

+ Vùng dưới 1100 cm^{-1}

Có nhiều phổ với cường độ mạnh đến trung bình ở $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ đó là vùng đặc trưng cho dao động biến dạng của CH của vòng pyrrole. Ngoài ra còn thể hiện dao động của CH thơm có 2H liên kề.

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại, có thể khẳng định sự tồn tại của polypyrrole trong sản phẩm tổng hợp được.

4. Kết luận

Hạt nano comcoposite trên cơ sở polypyrrole đã hoàn toàn tổng hợp được bằng phương pháp hoá học. Phương pháp dễ tiến hành, phản ứng polymer hoá xảy ra trong điều kiện thường.

Các phương pháp vật lý như chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét, phân tích nhiệt vi sai, phân tích phổ hồng ngoại đã khẳng định sự tồn tại của polypyrrole trong sản phẩm thu được.

Khảo sát các tính chất khác (tính oxi hoá khử, hấp thụ sóng điện từ . . .), khả năng ứng dụng của hạt nano comcoposite này sẽ được nghiên cứu trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] U. Rammelt, L. M. Duc, W. Plieth, 'Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions', *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 35, 1225-1230, 12/2005.
- [2] W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, L. M. Duc, 'The Role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers', *Electrochimical Acta*, Vol 51, 2366-2372, Feb. 2005
- [3] Grazyna Paliwoda-Porebska, Michael Rohwerder, Martin Stratmann Ursula Rammelt, Le Minh Duc, Waldfried Plieth. *The Journal of Solid State of Electrochemistry*, 10, 730-736, 2006.
- [4] Y. Lu, A. Pich, H.-J. P. Adler, "Synthesis and Characterization of Nanometer-sized Polypyrrole Composites", *Synthetic Metals*, 2003, 135-136: 37-38.