

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG.....

Luận văn tốt nghiệp

**Nghiên cứu hình thái cấu trúc và đặc tính điện hóa
của polyaniline tổng hợp bằng con đường điện hóa**

LỜI MỞ ĐẦU

Ngày nay cùng với sự phát triển của mình con người ngày càng sử dụng nhiều tài nguyên. Tuy nhiên, nguồn tài nguyên này đang trở nên khan hiếm. Trước thực trạng đó sự xuất hiện của polyme dẫn và vật liệu hữu cơ chính là chìa khóa cho sự phát triển ổn định trong tương lai. Bắt đầu xuất hiện vào cuối thập kỷ 80 của thế kỷ trước, polyme dẫn là đối tượng nghiên cứu của nhiều quốc gia trên thế giới, đặc biệt là các nước phát triển có nền công nghệ tiên tiến. Do tính chất ưu việt của nó về mặt vật lý, hóa học, quang học và đặc biệt thân thiện với môi trường. Ngày nay loại vật liệu này ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực của cuộc sống như: trong công nghệ điện tử có rất nhiều sản phẩm được chế tạo trên cơ sở polymer dẫn như transistor, màn hình hiển thị hữu cơ (OLED-organic light emitting diode) [1-3]; trong công nghệ cảm biến sinh học, hóa học như cảm biến glucose trong máu trên cơ sở polypyrrole [4-8], cảm biến NH_3 trên cơ sở polyaniline [9-11]; trong lĩnh vực dự trữ năng lượng bao gồm nguồn điện, siêu tụ điện hóa [12-16] và trong lĩnh vực ăn mòn bảo vệ kim loại [17-20].

Tổng hợp polyme dẫn có thể thực hiện bằng rất nhiều phương pháp như phương pháp hóa học, phương pháp vật lý, phương pháp điện hóa. Trong đó tổng hợp bằng phương pháp hóa học có nhược điểm là khó khống chế tốc độ của phản ứng, còn nếu tổng hợp bằng phương pháp vật lý thì đòi hỏi thiết bị tổng hợp tương đối phức tạp mà hiệu quả lại không cao. Do đó, việc tổng hợp polymer dẫn bằng con đường điện hóa là phương pháp được dùng nhiều nhất.

Chính vì vậy việc “*Nghiên cứu hình thái cấu trúc và đặc tính điện hóa của polyaniline tổng hợp bằng con đường điện hóa*” là cần thiết.

1.1. Lịch sử phát triển [21]

Đầu thập niên 80 của thế kỷ trước ý tưởng về polyme dẫn là chủ đề chính thức của nhiều cuộc tranh cãi. Tuy nhiên, các sự kiện xảy ra đồng thời vào cuối năm 1970 đã dẫn tới những báo cáo đầu tiên về vật liệu polyme có tính dẫn.

Trong suốt hai mươi năm sau đó nhiều nỗ lực để tạo ra polyme dẫn với độ dẫn điện cao và kết quả của những nỗ lực đó đã đưa các nhà khoa học tới polyme dẫn điện đầu tiên trên thế giới là polyacetylen. Trước năm 1977 bằng các phương pháp khác nhau người ta chỉ tạo ra được loại vật liệu thô đen giống như carbon đen.

Tuy nhiên trong cùng thời gian đó một vài kỹ sư Nhật đã nhận thấy rằng màng polyacetylen có thể được tạo ra bởi quá trình polyme hoá của khí acetylen trên bề mặt của thùng phản ứng trong điều kiện có xúc tác của hợp chất cơ kim của thủy ngân.

Những màng này có độ dẫn điện khá lớn so với các polyme khác tuy nhiên nó vẫn chỉ là chất bán dẫn. Sau đó bằng sự cộng tác của các chuyên gia Nhật và các trường đại học Persylvania đã tạo ra những khuyết tật trong chuỗi polyme và sản phẩm polyme dẫn điện đầu tiên đã ra đời.

Người ta nhận thấy rằng việc xử lý màng acetylen trong chất cho mạnh (*strong donor*), hoặc chất nhận mạnh (*strong acceptor*) dẫn tới tạo thành chất bán dẫn hay vật liệu có tính chất của kim loại. Các polyme dẫn điện rất khác với các chất bán dẫn thông thường, đó là tính chất bất đẳng hướng cao và cấu trúc một chiều “cấu trúc chuỗi”. Polyacetylen là vật liệu điển hình và được nghiên cứu rộng rãi trong hệ polyme dẫn điện. Polyacetylen là polyme dẫn điện đầu tiên được tìm thấy nhưng khả năng dẫn điện hạn chế của nó nên không được áp dụng vào công nghệ. Vì vậy các nhà khoa học đã nghiên

cứu và tìm ra nhiều loại polyme có khả năng dẫn điện khác như polyphenylene, polypyrrole, polyazuline, polyaniline hoặc các copolyme như copolyme chứa pyrrole, thiophene, poly 2-5 dithienyl pyride. Khả năng dẫn điện của các polyme và các copolyme có được là do trong chuỗi polyme có hệ liên kết π liên hợp nằm dọc theo toàn bộ chuỗi polyme do đó nó tạo ra đám mây điện tử π linh động nên điện tử có thể chuyển động từ đầu chuỗi đến cuối chuỗi polyme dễ dàng. Tuy nhiên, việc chuyển dịch điện tử từ chuỗi polyme này sang chuỗi khác gặp phải khó khăn. Các nguyên tử ở hai chuỗi phải xen phủ với nhau thì việc chuyển điện tử từ chuỗi này sang chuỗi khác mới có thể được thực hiện. Do vậy, các polyme đơn thuần hoặc các copolyme có độ dẫn điện không lớn và để tạo ra vật liệu có độ dẫn điện cao (*hight- conductive polymer*) từ các polyme người ta cài các tạp (dopant) vào màng để tạo ra vật liệu có độ dẫn điện cao hơn.

Các phụ gia pha tạp cũng rất đa dạng và phong phú đồng thời tùy thuộc vào từng loại màng mà ta cần cho quá trình pha tạp.

Chẳng hạn với màng polyacetylen ta có thể dùng các muối halogen của kim loại chuyển tiếp. Ví dụ: TiCl_4 , ZnCl_4 , HgCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 , TaBr_5 , MoCl_5 , WCl_3 và các muối Halogen của các kim loại không phải chuyển tiếp: TeCl_4 , TeCl_5 , TeI_4 , SnCl_4 làm các chất pha tạp. Còn với poly (*p-phenylen*) ta có thể dùng AuCl_3 - CuCl_2 làm chất pha tạp.

Trong khi đó với polypyrrole việc tổng hợp của pyrrole trong muối amoni của dạng R_4NX trong đó R là alkyl, aryl, radical và X có thể là Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- hoặc các muối của kim loại dạng MX trong đó M có thể là: Li, Na, As và X là BF_4^- , ClO_2^- , PF_6^- , $\text{CF}_3\text{SO}_4^{3-}$, AsF_6^{3-} , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ và màng polypyrrole thu được trong các muối trên sẽ cho độ dẫn điện lớn nhất do sự cộng kết của các anion của các muối này lên trên màng Polypyrrole.

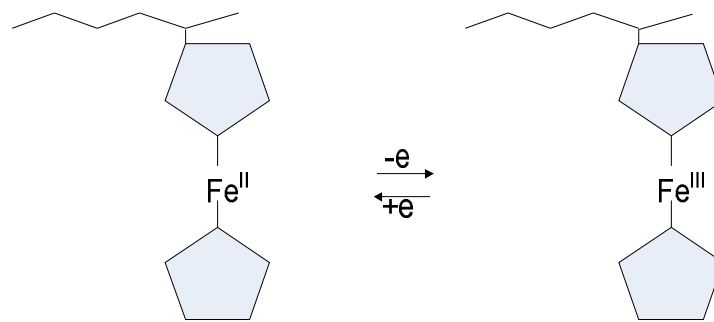
Tuy nhiên, một phương pháp để làm tăng độ dẫn điện của các polyme dẫn điện mà hiện nay đang được nghiên cứu, ứng dụng và được xem xét kỹ trong nghiên cứu này đó là phương pháp cài các phân tử có kích thước nanomet của kim loại hay oxít của kim loại vào màng polyme dẫn để tạo ra vật liệu mới có độ dẫn điện vượt trội.

Các hạt nano được cài vào trong màng polyme thường là kim loại chuyển tiếp hoặc oxít của kim loại chuyển tiếp, khi đó nó có chức năng như những cầu nối để dẫn điện tử từ chuỗi polyme này sang chuỗi polyme khác. Trong thực tế người ta đã cài rất nhiều hạt nano vào màng polyme như nanocluster của Niken vào màng polyaniline, hoặc tạo ra vật liệu composite PAN/Au, composite PANI/Fe₃O₄, polypyrrole/ V₂O₅ composite...

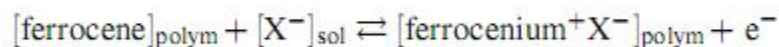
1.2. Phân loại một số polyme dẫn điện [22]

1.2.1. Polyme oxy hoá khử (Redox polyme)

Polyme oxy hoá khử là loại polyme dẫn điện có chứa các nhóm có hoạt tính oxy hóa - khử liên kết với mạch polyme không hoạt động điện hoá.



Vinylferrocene

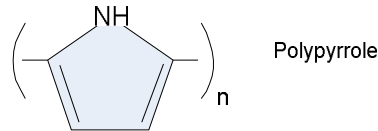
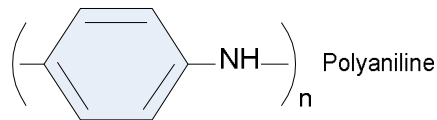
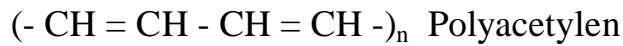


Hình 1.1: Vinylferrocene

Điện tử dịch chuyển từ tâm oxy hoá khử này sang tâm oxy hoá khử khác theo cơ chế electron hopping.

1.2.2. Polyme dẫn điện tử (electronically conducting polymers)

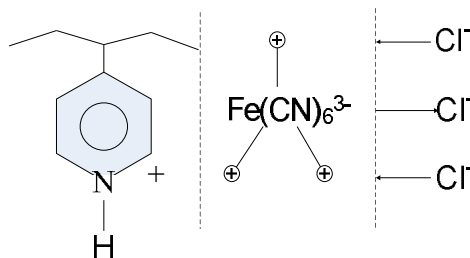
Polyme dẫn điện tử tồn tại mạch các bon có các nối đôi liên hợp nằm dọc theo chuỗi polyme và quá trình dẫn điện ở đây là điện tử có thể chuyển động dọc theo chuỗi polyme nhờ tính linh động của điện tử π , hoặc điện tử có thể chuyển từ chuỗi polyme này sang chuỗi polyme khác theo cơ chế electron hopping. Một số polyme loại này như [6]:



Hình 1.2: Polyme dẫn điện tử

1.2.3. Polyme trao đổi ion (ion - exchange polymers)

Polyme trao đổi ion là polyme chứa các cấu tử có hoạt tính oxy hoá khử liên kết với màng polyme dẫn ion, trong trường hợp này cấu tử có hoạt tính có điện tích trái dấu với màng PLM.



Hình 1.3: Polyme trao đổi ion (poly 4-Vilnpyridine với $Fe(CN)_6^{3-}$)

Để tăng thêm tính năng của các polyme ta kết hợp các polyme với nhau để tạo polyme có hoạt tính cao hơn.

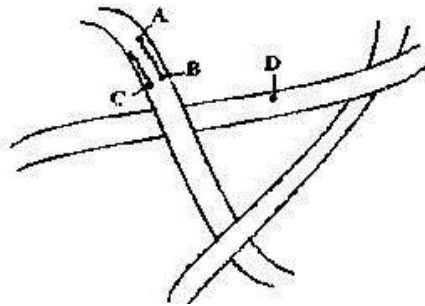
Trong polyme dẫn điện tử ta thường cài các tâm hoạt tính lên polyme dẫn điện và khi đặt các tâm hoạt tính với một nguyên tử trong chuỗi polyme và nó trở thành cầu nối của điện tử do sự xen phủ của các orbital.

1.3. Cơ chế dẫn điện của polyme dẫn

Hiện nay có hai thuyết dẫn điện được nhiều người công nhận: cơ chế dẫn điện của Roth và cơ chế dẫn điện của K.ao.ki.

1.3.1. Cơ chế của Roth [23]

Roth và cộng sự cho rằng quá trình chuyển điện tích vĩ mô trong các mạng polyme dẫn là sự tập hợp các cơ chế vận chuyển cục bộ. Đó là sự vận chuyển các dạng mang điện trên các mạch sợi có liên kết liên hợp và từ sợi này sang sợi khác. Nếu coi polyme là tập hợp các bó sợi thì còn có sự vận chuyển các dạng mang điện từ từ bó sợi này sang bó sợi khác. Các quá trình vận chuyển này được minh họa ở hình 1.4.



*Hình 1.4: Cơ chế dẫn điện Roth của polyme dẫn
[AB] dẫn trong một chuỗi [BC] dẫn giữa các chuỗi
[CD] dẫn giữa các sợi [AD] quá trình chuyển điện tích vĩ mô*

Khi điện tử chuyển từ điểm A đến điểm B trên cùng một chuỗi polyme, người ta nói điện tử được dẫn trong một chuỗi. Trong trường hợp điện tử dịch chuyển từ điểm B sang điểm C trong đó B và C thuộc hai chuỗi polyme khác nhau ta nói điện tử di chuyển giữa các chuỗi.

Khi điện tử chuyển từ A, B → D ta nói điện tử chuyển giữa các sợi. Roth đã giải thích cơ chế dẫn điện như sau:

Điện tử chuyển động trong một chuỗi là do các liên kết π linh động chạy dọc theo chuỗi. Do đó điện tử có tính linh động và có thể di chuyển dọc theo chuỗi.

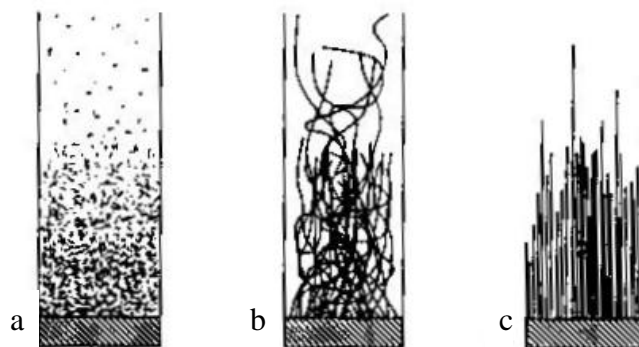
Điện tử chuyển động qua lại giữa các chuỗi là do các sợi polyme tạo thành do các chuỗi xoắn lại với nhau, khi đó nguyên tử ở 2 chuỗi rất gần nhau thì các orbital của chúng có thể lai hoá với nhau và do đó điện tử có thể chuyển động chuỗi polyme này sang chuỗi polyme khác thông qua orbital lai hoá.

Trường hợp điện tử chuyển động giữa các chuỗi được giải thích giống như trên.

1.3.2. Cơ chế lan truyền pha của K.Aoki [24]

Theo Kaoki trong pha của polyme có những chuỗi có khả năng dẫn điện và những chuỗi không có khả năng dẫn điện hay nó tạo ra vùng dẫn và vùng không dẫn.

Khi chuỗi polyme ở trạng thái oxy hoá, khi đó thì nó dư các orbital trống do đó nó có thể nhận hoặc cho điện tử. Thông thường nó được phân bố ngẫu nhiên trong màng polyme. Dưới tác dụng của điện trường áp vào thì các chuỗi này có xu hướng duỗi ra theo một chiều nhất định. Khi điện thế áp vào đủ lớn thì xảy ra hiện tượng lan truyền pha có nghĩa là các pha không dẫn trở nên dẫn điện.



Hình 1.5: Sơ đồ cơ chế lan truyền pha K.AoKi

Trong giai đoạn đầu thì chỉ những đoạn polyme ở trạng thái oxy hóa tiếp cận gần với bề mặt điện cực sẽ định vị lại và trở thành vùng dẫn cục bộ (a-b). Sau đó thì vùng dẫn này đóng vai trò như một điện cực mới để oxy hóa tiếp vùng không dẫn ở ngay phía trên nó. Nhờ đó thì vùng này lại trở thành vùng dẫn. Và cứ như thế theo thời gian thì vùng dẫn lan truyền đến mặt ngoài cùng của màng polyme. Cơ chế này đề cập đến phản ứng chuyển điện tích tại bề mặt phân chia pha giữa vùng dẫn và vùng không dẫn. Các điểm bị oxy hóa và bị khử (xem hình 1.5) trong màng polyme sinh ra từ quá trình tạo các khuyết tật radical một cách ngẫu nhiên, sẽ được sắp xếp lại dưới tác dụng của điện thế áp đặt.

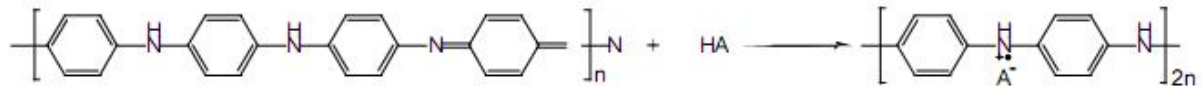
Từ sơ đồ hình 1.5 chúng ta thấy rằng các điểm dẫn tập trung chủ yếu trong không gian gần bề mặt điện cực nền, và trở nên loãng dần ở vùng xa điện cực nền. Hơn nữa những điểm dẫn ở phía ngoài bị bao bọc bởi vùng cách điện không tiếp xúc điện với nền. Sự phát triển của vùng dẫn phụ thuộc vào sự tiếp nối các điểm dẫn và tiếp xúc điện với điện cực nền. Để tiếp nối ngay lập tức các điểm dẫn polyme cần có cấu trúc tương thích. Do vậy sự lan truyền vùng dẫn liên quan đến tính dẫn điện tử, sự định hướng ngẫu nhiên các sợi dẫn, và sự xuất phát ngẫu nhiên của mỗi sợi dẫn từ một điểm trên bề mặt điện cực nền (hình 1.5b). Ban đầu các sợi dẫn này lan truyền theo hướng pháp tuyến đối với bề mặt điện cực do sự định hướng theo trường tĩnh điện cục bộ tại đầu mút của mỗi sợi dẫn. Khi các sợi dẫn trong màng phát triển thành bó sợi thì quá trình vận chuyển điện tích sẽ do bó sợi dẫn đảm nhiệm.

1.4. Quá trình doping [25]

1.4.1. Khái niệm về quá trình doping

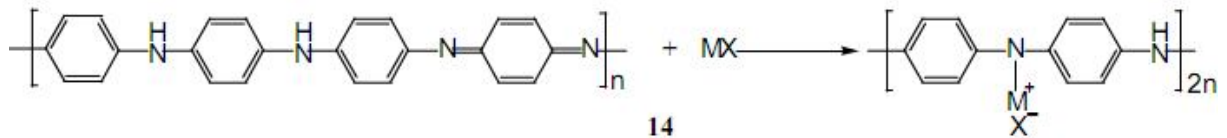
Quá trình doping là quá trình đưa thêm một số tạp chất hay tạo ra một số sai hỏng làm thay đổi đặc tính dẫn điện của các polyme và tạo ra bán dẫn loại N hoặc P tùy thuộc vào loại phụ gia ta đưa vào.

Ví dụ: Emeraldine base



Doping với Brønsted axit

Vậy quá trình doping ở đây có tác dụng bù điện tích cho chuỗi polyme và duy trì polyme ở trạng thái cân bằng và ở trạng thái oxy hoá cân bằng này nó dẫn điện tốt [6].



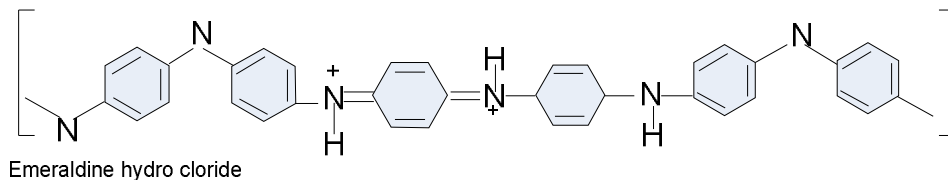
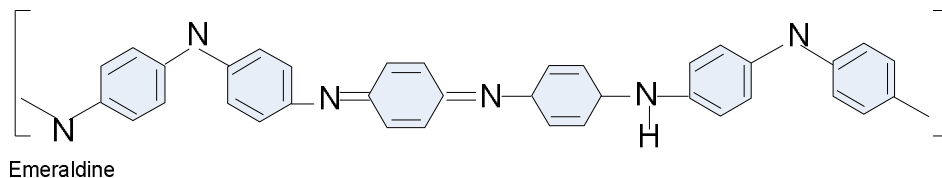
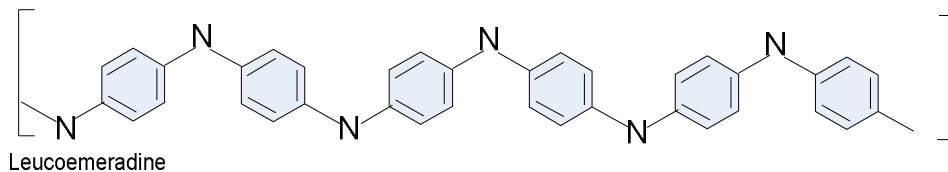
Doping với Lewis axit

1.4.2. Sự thay đổi cấu trúc

Ta thấy rằng ở trạng thái dẫn điện và trạng thái cân bằng (thường không dẫn điện) có cấu trúc khác nhau:

Xét màng polyaniline:

Người ta cho rằng ở trạng thái năng lượng cao xảy ra đồng thời sự chuyển điện tử và thay đổi cấu trúc từ dạng aromatic sang dạng quinoid và khi dạng bipolaron tăng mạnh thì các polyme có thể dẫn điện như các kim loại. Trong đó với aniline sự thay đổi cấu trúc xảy ra như sau.



1.5. Tổng hợp polyaniline [21]

1.5.1. Giới thiệu chung

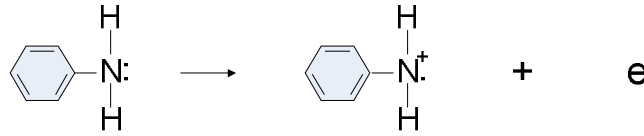
Polyaniline có thể được tạo ra trong dung môi nước hoặc dung môi không nước sản phẩm tạo ra ở dạng emeraldine màu đen, cấu trúc của nó ngày nay vẫn còn là vấn đề cần nghiên cứu. Cũng giống như polyme dẫn điện khác nó cũng có trạng thái oxy hoá khử, tuy nhiên trạng thái oxy hoá của nó bền hơn polypynide và có độ dẫn điện lớn hơn polyacetylen.

Dạng cơ bản của aniline ứng với trạng thái oxy hoá của nó là emeraldine và được coi là chất cách điện, độ dẫn điện của nó là $\sigma=10^{-10}$ δ/cm . Khi xử lý trong dung dịch HCl ta thu được dạng muối tương ứng hydrochloric emeraldine là một loại doping của polyme, polyme không thay đổi trong suốt quá trình proton hoá, dạng emeraldine hydrochloric được coi là có dạng chuyển vị và có dạng dẫn polaron, mà chủ yếu là dạng tích điện dương ở nguyên tử N.

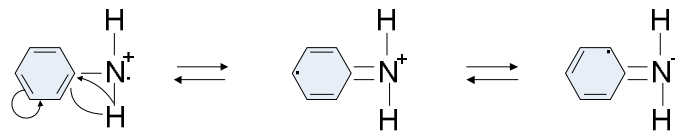
1.5.2. Điều chế polyaniline

Polyaniline được tạo ra bằng con đường điện hoá, sản phẩm tạo ra ở anốt của hệ phản ứng ba điện cực. Điện cực anốt thường sử dụng là điện cực Pt hoặc Au. Quá trình polyme hoá điện hoá tạo màng polyaniline từ các monome hoà tan trong dung dịch muối, hoặc axit.

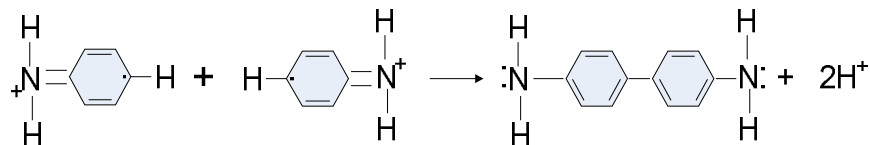
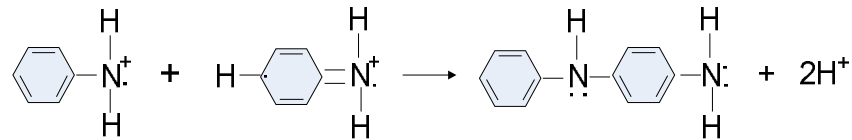
Cơ chế của phản ứng [8]:



Radical aniline tồn tại ở 3 dạng cộng hưởng sau:



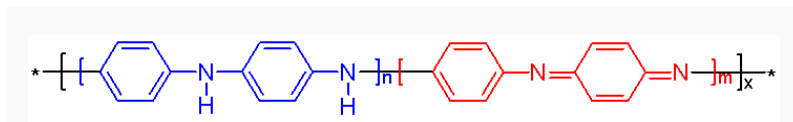
Sau đó sự tổng hợp với cơ thể theo các cách sau:



Sự oxy hoá emeraldine xảy ra theo cơ chế radical tự do và tạo ra octac emeraldine là sản phẩm chính.

1.5.3. Cấu trúc của polyaniline [25]

Hiện nay, các nhà khoa học chấp nhận PANi có cấu trúc như sau [15]:

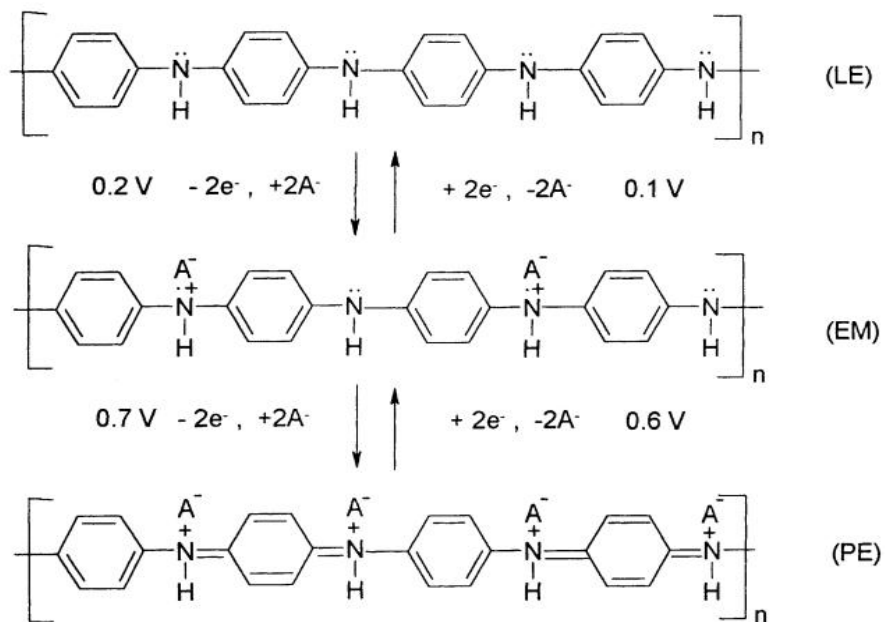


Khác với các loại polyme dẫn khác, PANi có 3 trạng thái oxy hoá:

- Trạng thái khử cao nhất ($x = n = 1, m = 0$) là leucoemeraldine (LE)- màu trắng.
- Trạng thái oxi hoá một nửa ($x = m = n = 0.5$) là emeraldine (EM)- màu xanh lá cây. Là hình thức chủ yếu của polyanilin, ở 1 trong 2 dạng trung tính hay pha tạp với liên kết imine các nitrogen của một axit.
- Trạng thái oxi hoá hoàn toàn ($x = n = 0, m = 1$) là pernigranilin (PE)- màu xanh tím.

Dạng cơ bản của anilin ứng với trạng thái oxy hoá của nó là emeraldine và được coi là chất cách điện, độ dẫn của nó là $\rho = 10^{-10} \sigma / cm$, khi xử lý trong dung dịch HCl thu được dạng muối tương ứng emeraldine clorua hay còn gọi là muối emeraldin. Đây cũng là quá trình proton hoá và cấu trúc chuỗi polyme là không thay đổi trong suốt quá trình proton hoá. Dạng muối emeraldin được coi là dạng chuyển vị và hạt dẫn của nó là polaron và chủ yếu là dạng tích điện dương tại nguyên tử N.

Dạng emeraldine của PANi có thể tồn tại ở dạng tinh thể hoặc vô định hình phụ thuộc vào điều kiện điều chế.



Hình 1.6: Ảnh hưởng của điện thế tới các dạng thù hình của PANi

1.5.4. Tính chất của polyaniline [25]

1.5.4.1. Tính chất hóa học

Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng tính chất hóa học mạnh nhất của polyaniline là thuộc tính trao đổi anion và là tính khác biệt với những polyme trao đổi ion thông thường. Lý do có thể do sự phân tán điện tích trên polyaniline. Ảnh hưởng của cấu hình điện tích cũng đã được chỉ ra trong các nghiên cứu khi xảy ra tương tác axit amin lên polyaniline. Ví dụ cho thấy trong hai axit amin với mật độ điện tích tương tự, nhưng các cấu hình phân tử khác nhau, khả năng tương tác với polyaniline khác nhau rõ ràng. Các nghiên cứu đến sắc ký đã cho thấy rằng polyaniline có khả năng hút nước lớn hơn so với polypyrrol dẫn tới tăng mật độ điện tích.

Sự kết hợp của các xúc tác sinh học vào polyaniline là không dễ dàng đạt được vì polyme hoạt động điện hóa thường phải được tiến hành tại pH thấp. Tuy nhiên, lớp màng mỏng chứa enzym đã được tổng hợp từ các dung dịch đệm (pH=7). Tatsuma và đồng nghiệp đã cố định peroxidase (enzym trong củ cải) lên màng hợp thành của một polyaniline sulfonat và poly(L-lysine) hoặc polyetylenimin.

Trong các công trình khác, xúc tác enzyme-polyme đã được sử dụng để sản xuất PANi với DNA là tạp chất. Một số tạp chất cũng đã được hợp nhất polyaniline vào để tăng cường tính chất xúc tác điện hóa của các polyme. Ví dụ, Ogura và các đồng nghiệp thêm trioxit vonfram vào điện cực polyanilin-polyvinylsunphat và được sử dụng nó để thuận lợi cho khử CO₂ thành axit lactic, axit formic, etanol và metano.

1.5.4.2. Tính chất quang học

Polyaniline có đặc tính điện sắc vì màu của nó thay đổi do phản ứng oxy hoá khử của màng. Người ta đã chứng minh rằng PANi thể hiện nhiều màu từ vàng nhạt đến xanh lá cây, xanh sẫm và tím đen tùy vào phản ứng oxy hoá khử ở các thế khác nhau.

1.5.4.3. Tính chất cơ học

Thuộc tính cơ học của PANi phụ thuộc nhiều vào điều kiện tổng hợp. PANi tổng hợp điện hóa cho độ xốp cao, độ dài phân tử ngắn, độ bền cơ học kém. Phương pháp hóa học thì ít xốp hơn và được sử dụng phổ biến, PANi tồn tại dạng màng, sợi hay phân tán hạt.

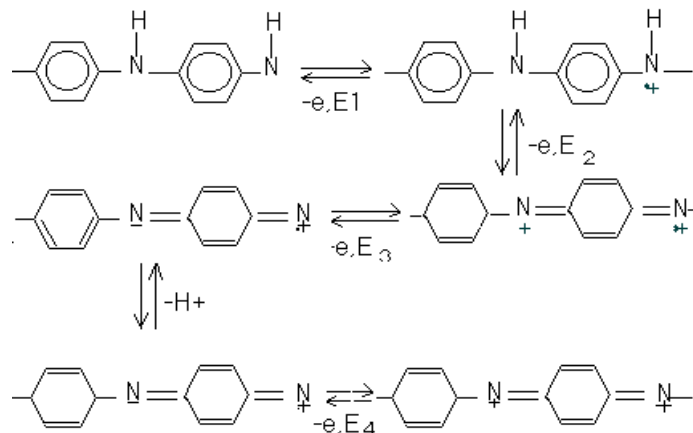
Màng PANi tổng hợp theo phương pháp điện hóa có cơ tính phụ thuộc nhiều vào điện thế tổng hợp. Ở điện thế 0,65 V (so với Ag/Ag⁺) màng PANi có khả năng kéo giãn tốt tới 40%. Trong khoảng 0,8÷1V màng giòn, dễ vỡ, khả năng kéo giãn kém.

PANi tổng hợp bằng oxi hóa hóa học, cơ tính phụ thuộc vào phân tử lượng chất. Phân tử lượng càng lớn cơ tính càng cao, phân tử lượng nhỏ cơ tính kém.

Hầu hết các sợi và các màng PANi đã được tạo ra từ quá trình chuyển đổi từ dạng emeraldin sang muối axit emeraldin bởi quá trình pha tạp. Sự lựa chọn chất pha tạp có một ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ học. Trong thực tế, MacDiarmid đã chỉ ra rằng các tính chất cơ học phụ thuộc một cách phức tạp vào chất pha tạp. Những ảnh hưởng cụ thể tác động của cấu trúc polyme (như chịu ảnh hưởng của chất pha tạp và dung môi) về tính chất cơ học vẫn chưa được nghiên cứu rõ ràng.

1.5.4.4. Tính dẫn điện

Polyanilin có thể tồn tại cả ở trạng thái cách điện và cả ở trạng thái dẫn điện. Trong đó trạng thái muối emeraldin có độ dẫn điện cao nhất và ổn định nhất. Sự chuyển từ trạng thái cách điện sang trạng thái dẫn điện thông qua sơ đồ hình 1.7:

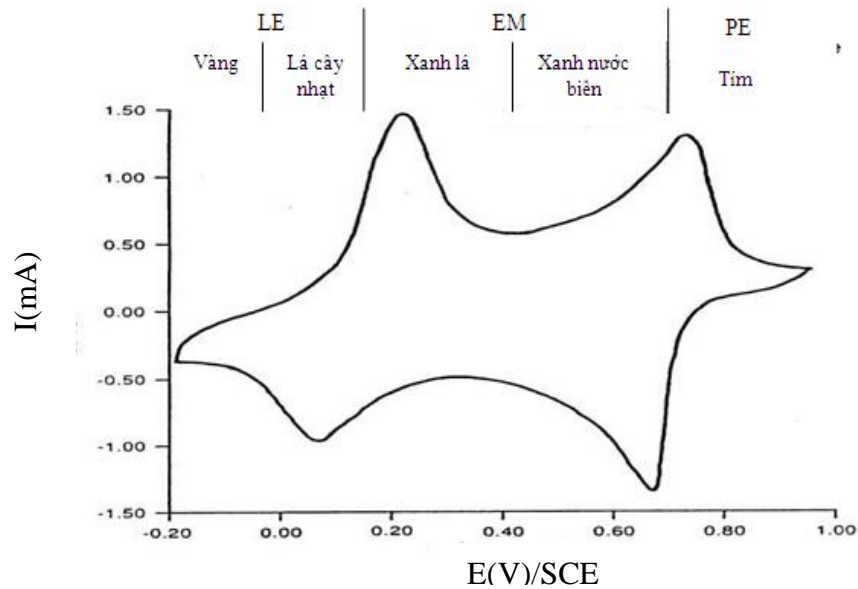


Hình 1.7: Sơ đồ chuyển trạng thái oxy hóa của PANi

Tính dẫn của các muối emeraldin PANi.HA phụ thuộc vào nhiệt độ, độ ẩm cũng như là phụ thuộc vào cả dung môi. Ngoài ra, điều kiện tổng hợp có ảnh hưởng đến việc hình thành sai lệch hình thái cấu trúc polyme. Vì vậy làm thay đổi tính dẫn điện của vật liệu.

Tuy nhiên tính dẫn của PANi phụ thuộc nhiều nhất vào mức độ pha tạp proton. Chất pha tạp có vai trò quan trọng để điều khiển tính chất dẫn của polyme dẫn. Xét 2 chất doping đó là phtaloxyanin và DBSA ảnh hưởng của DBSA đến độ dẫn của PANi là không đáng kể so với ảnh hưởng của phtaloxyanin. Do đó trong mẫu có thể coi vai trò doping chủ yếu là dophtaloxynin, mặt khác khi ta cho thay đổi hàm lượng chất doping phtaloxyanin từ 10-50% thì thấy độ dẫn của polyaniline đạt cực đại khi hàm lượng của chất doping này bằng khoảng 15%, khi hàm lượng của chất doping lớn hơn 15% thì độ dẫn của polyme sản phẩm giảm nhanh. Điều này được giải thích bởi độ dẫn của polyaniline phụ thuộc vào độ hoàn thiện của cấu trúc mạng tinh thể. Mạng tinh thể càng hoàn thiện thì độ dẫn càng nâng cao, khi hàm lượng chất doping tăng làm tăng số khuyết tật của mạng tinh thể polyaniline, những khuyết tật này đóng vai trò như những chiếc bẫy dập tắt sự truyền điện tử (polarol) trong tinh thể, từ đó làm giảm độ dẫn.

1.5.4.5. Tính chất điện hóa và cơ chế dẫn điện



Hình 1.8: Đường CV của PANi trong dung dịch HCl 1M và sự thay đổi màu của PANi ở các giai đoạn oxy hoá khác nhau ở tốc độ quét thế 50 V/s

Quá trình oxy hoá PANi [16] quan sát được bằng cách quét thế tuần hoàn trong dung dịch axit cho thấy rõ hai sóng: sóng đầu tiên (Ox1) bắt đầu ở thế khoảng 0V, đạt pic khoảng 0,2V và không nhạy với pH. Sóng thứ hai (Ox2) nằm trong khoảng 0,2 ÷ 0,8V và phụ thuộc mạnh vào pH. Ứng với các sóng oxy hoá sóng khử Red1 và Red2 cũng có đặc trưng gần như vậy. Red2 nằm trong khoảng thế 0,2 ÷ 0,8V, phụ thuộc vào pH giống như Ox2. Red2 diễn ra ở khoảng thế 0,1V và không phụ thuộc vào pH.

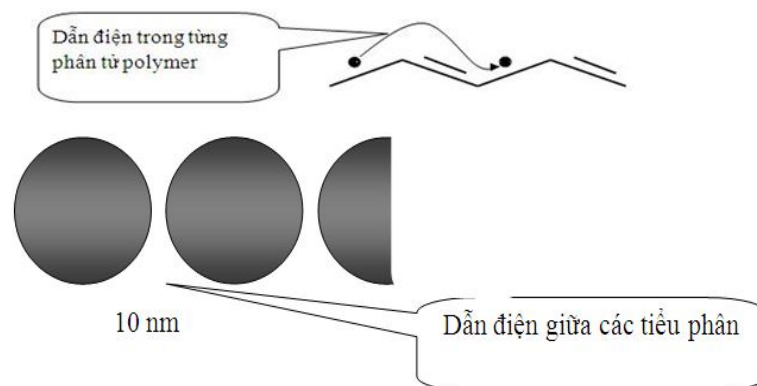
Red1 và Red2 là quá trình ngược lại của hai quá trình Ox1 và Ox2. Khi pH cao hay trong dung môi không có nước, quá trình oxy hoá emeraldin quan sát được ở điện thế 1,2V.

Đặc tính điện hoá của PANi phụ thuộc vào pH. Ở pH cao không có quá trình proton hoá xảy ra và PANi ở trạng thái cách điện. Nếu chất điện ly đủ tính axit thì xảy ra quá trình proton hoá tạo thành dạng nigraniline và PANi có độ dẫn điện nhất định. Sau đó một phần của PANi gắn với bề mặt điện cực sẽ tham gia vào phản ứng oxy hoá khử điện hoá và đóng vai trò vật dẫn electron đến phần còn lại của PANi.

Hirai và cộng sự đã nghiên cứu các đặc tính điện hoá của PANi trong dung dịch axit yếu (như pH=4) [16]. Các tác giả đã đưa ra cơ chế phản ứng oxy hoá khử và sự giảm hoạt tính của PANi. Màng PANi bị khử có cấu trúc giống như leucoemeraldin vì các chất điện ly không có mặt trong polyme đã bị khử. Quá trình oxy hoá ở thế anốt cao hơn là nguyên nhân gây nên sự giảm hoạt tính của màng. Sự oxy hoá trong dung dịch axit yếu không kèm theo sự phân huỷ mạch polyme và sự oxy hoá đường như là kết quả của sự tăng cấu trúc quinondiimin trong polyme. Sự giảm hoạt tính của màng còn do tốc độ phản ứng proton hoá không theo kịp phản ứng khử proton trong chu trình oxy hoá khử. Tuy nhiên hoạt tính điện hoá có thể được hồi phục bằng cách ngâm màng trong axit mạnh.

Từ các kết quả nghiên cứu đã được trình bày ở trên chúng ta thấy rằng PANi thể hiện hoạt tính điện hoá rất mạnh trong môi trường axit, và phần lớn ứng dụng của nó dựa trên đặc tính này.

Cơ chế dẫn điện của PANi có thể được mô tả bởi hình 1.9:

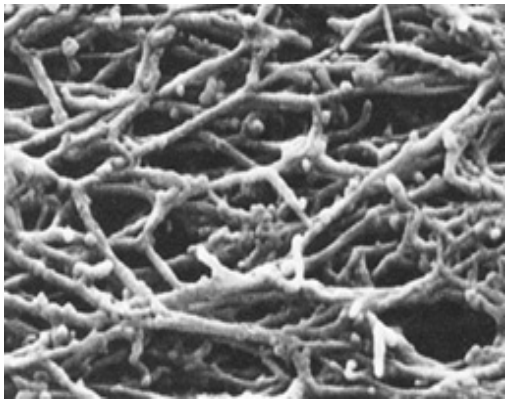


Hình 1.9: Cơ chế dẫn điện của PANi

Các vật liệu kim loại dẫn điện nhờ sự di chuyển của các điện tử trong cấu trúc mạng tinh thể của chúng. Đối với các polyme dẫn điện, quá trình dẫn điện xảy ra hơi khác một chút. Đám mây điện tử di chuyển trong một tiểu phân. Giữa các tiểu phân có một đường hầm lượng tử từ tiểu phân này tới tiểu phân khác. Trong phân tử có sự liên hợp giữa các liên kết π trong vòng benzoid và quinoid với electron trên nhóm NH khi được pha tạp. Quá

trình pha tạp tạo nên sự khác biệt về độ dẫn điện giữa dạng emeraldin và muối emeraldin.

Những tiểu phân PANi được tạo thành từ những phân tử có kích thước cơ bản khoảng 3,5 nm. Do cấu tạo của các tiểu phân có kích thước 10 nm có chứa lõi 8 nm được tạo thành theo tập hợp từ 15 đến 20 phân tử có kích thước 3,5 nm. Chính lõi này có tính chất “kim loại”, là cơ sở để PANi dẫn điện. Những phân tử có kích thước 10 nm tập hợp lại để thành phần tử lớn hơn có kích thước khoảng 30 nm. Những phân tử có kích thước 30 nm hợp lại thành phần tử lớn hơn 50÷100 nm. Ở dạng muối emeraldin, nhờ có sự tạo muối của axit với nhóm -NH- trong mạch phân tử PANi làm cho nó có khả năng định hình (tạo tinh thể).



Hình 1.10: Hình thái cấu trúc của PANi
a - Dạng không dẫn điện có hình thái không trật tự (random)
b - Dạng dẫn điện có hình thái định hình (trật tự - Ordered)

1.6. Ứng dụng của polyme dẫn điện [21,25]

1.6.1. Giới thiệu chung về các ứng dụng của polyme dẫn

Polyme dẫn có liên kết π liên hợp trong hệ cho thấy những tính chất đặc trưng như năng lượng chuyển điện tử thấp, điện thế ion hoá thấp và có ái lực điện tử cao. Nhiều kết quả nghiên cứu tính chất cấu hình của của điện tử cho thấy các cấu hình này có thể bị oxy hoá hoặc khử dễ dàng, một vài polyme dẫn đã được phát triển để có thể ứng dụng vào trong thương mại ví dụ như làm nguyên liệu cho pin, thiết bị mắt điện tử, các cảm biến sinh học ...

1.6.2. Ứng dụng của polyme dẫn trong dự trữ năng lượng

Ta thấy rằng một số polyme dẫn tồn tại ở nhiều dạng khác nhau tùy thuộc vào mức độ oxy hoá của chúng và loại vật liệu dopant và ở điện áp ngoài nhất định. Do đó nó có thể tồn tại ở dạng oxy cao nhất và nếu nó tồn tại bền vững ở trạng thái này thì ta có thể chọn nó làm vật liệu cho ắc qui. Khi sử dụng ta có thể sử dụng nó như vật liệu catốt.

Khi phóng điện thì nó chuyển dần từ dạng oxy hoá sang dạng khử và khi nạp đầy thì nó lại chuyển dần từ dạng khử sang dạng oxy hoá cao nhất. Yêu cầu đối với loại màng này là đặc tính thuận nghịch phải cao thì nó sẽ cho số chu kỳ phóng nạp lớn và điều này ảnh hưởng đến tuổi thọ của ắc qui.

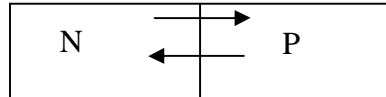
1.6.3. Làm điốt

Ta biết rằng thiết bị chỉnh lưu là thành phần chính và cơ bản của mạch điện tử. Từ khi polyme dẫn điện được phát hiện ra nó đã được ứng dụng vào làm chất bán dẫn vì có khoảng cấm hẹp đã được nghiên cứu để có thể ứng dụng nghiên cứu polyme dẫn.

Phương pháp cơ bản để thay đổi độ dẫn điện của bán dẫn là lựa chọn tính chất vượt trội chiếm ưu thế được khống chế bởi phụ gia và nó cho phép tạo ra bán dẫn loại N hoặc loại P và sự phụ thuộc về không gian, mức năng lượng được giữ cân bằng mặc dù tồn tại trường điện từ cao.

Chiang đã tạo ra những tiếp xúc P-N bởi áp suất tiếp xúc cao của màng polyacetylen loại P với phụ gia là Na và màng polyacetylen loại N với phụ gia là NaAsF₅.

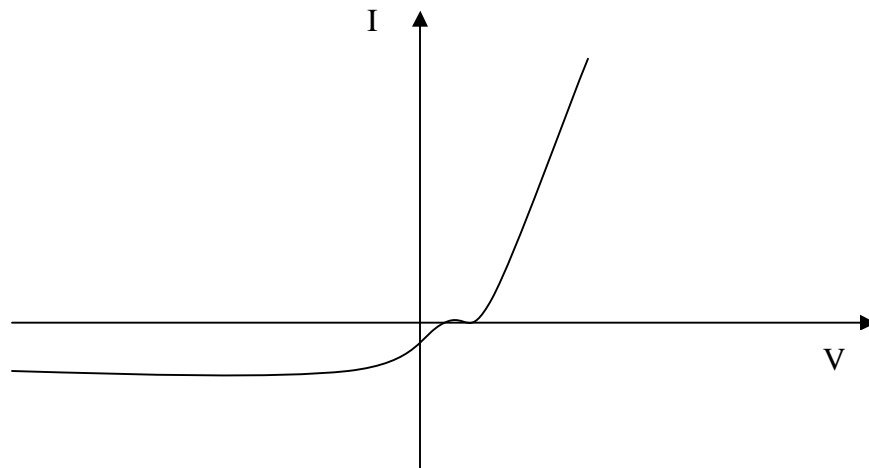
Ta thấy khi có hai chất bán dẫn loại P- N tiếp xúc với nhau thì tạo ra một thiết bị chỉ cho dòng đi theo một chiều xác định đó là chiều từ P → N và thiết bị đó gọi là điốt. Do đó chỉ cần các màng polyme dẫn điện rất mỏng là ta có thể tạo ra một điốt.



Tính chất điện của polypyrrole – kim loại và polypyrrole cũng được khảo sát và người ta nhận thấy sự tiếp xúc giữa N-P được tạo ra trên bề mặt polyme. Composite Al-polypyrrole được tạo ra bằng phương pháp này được coi là có tính bán dẫn tốt và có thể áp dụng vào công nghệ.

1.6.4. Thiết bị điều khiển logic

Một số loại polyme dẫn có tính chất điện rất đặc biệt nó có độ dẫn tăng rất nhanh khi áp thế vào do đó nó có thể được ứng dụng trong điều khiển logic và tạo ra tín hiệu ở dạng số... Trong đó tiêu biểu là composite PAN- Au đường cong của mối quan hệ I-V của nó có dạng sau:

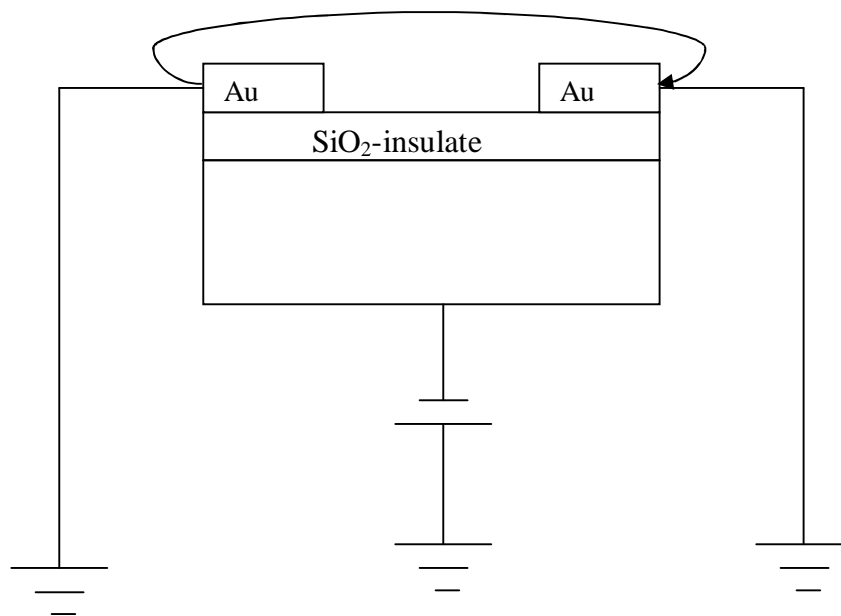


Do đặc tính này mà nó có thể ứng dụng trong điều khiển logic.

1.6.5. Transistor hiệu ứng trường

Thiết bị hiệu ứng trường đã được ứng dụng để cải tiến hoạt động của thiết bị bán dẫn thông thường, hiệu ứng trường trong màng polyme sẽ điều khiển dòng và bằng cách đó nó mở ra hoạt động của transistor mà không cần các tiếp xúc N-P. Hiện tượng này không chỉ cung cấp các đặc tính của thiết bị mà còn cung cấp công cụ để nghiên cứu chất bán dẫn và nó điều khiển dòng giữa nguồn và kênh dẫn qua cổng.

Hoạt động của transistor hiệu ứng trường được sử dụng trong điều khiển logic.



1.6.6. Điốt phát quang

Điốt phát quang polyme đã được phát triển rộng rãi từ khi khám phá ra hiện tượng điện phát quang từ màng PPV. Polyme dẫn điện biết đến như vật liệu phát quang điện thế. Nó được sử dụng để thay thế cho vật liệu phát quang vô cơ, cho phép sử dụng trên bề mặt rộng và nó cũng có đặc tính là rất nhẹ và dẻo ...

Ưu điểm chính của vật liệu này là hiệu ứng ngậm và bước sóng bị giới hạn bởi sự thay đổi hoá học, điện thế vận hành thấp, dễ gia công, chi phí

thấp và có thể tạo ra các thiết bị có diện tích lớn màu sắc phát ra trong vùng trông thấy. Do đặc điểm của polyme dẫn đã được tổng hợp phát ra ánh sáng ngang qua phổ phát xạ vùng quan sát được và có hệ số lượng tử cao. Cách tính đơn giản nhất để tạo ra PLED (*polyme light emitting diode*) là một cấu trúc gồm có nền thuỷ tinh phủ ITO như anốt dẫn điện trong suốt, lớp polyme ở ngoài và ca tót kim loại, những lỗ trống điện tử được thêm vào bởi cation và anion tương ứng trên lớp polyme phát quang.

1.6.7. Sensor

Sensor cung cấp thông tin trực tiếp về thành phần hoá học và môi trường. Nó gồm những thay đổi vật lý và lớp có khả năng chọn lọc. Trong một vài sensor quá trình thay đổi được chia thành hai phần: (i) chọn lọc và nhận dạng; (ii) khuếch đại nó và làm tăng tín hiệu của năng lượng tới mức mà tại đó có thể thuận tiện để phát ra tín hiệu dòng. Khả năng chọn lọc chính là trái tim của sensors nó cung cấp các tương tác chọn lọc của các dạng thay thế và kết quả là dẫn đến thay đổi thông số của dòng, độ dẫn, cường độ sáng, khối lượng, nhiệt độ... sensor dựa trên polyme dẫn đã được chứng minh là có thể áp dụng thành công. Polypyrrole và polythiopheno chỉ ra sự thay đổi độ dẫn khi tiếp xúc với cả khí oxy hóa và khí khử.

1.6.8. Thiết bị đổi màu điện tử

Thiết bị đổi màu điện tử sử dụng polyme dẫn đã và đang là vấn đề nghiên cứu cho nhiều ứng dụng thực tế. Trong quá trình nghiên cứu về polyme dẫn các nhà khoa học thấy rằng có một số polyme có sự thay đổi màu sắc khi chuyển từ dạng oxy hoá này sang dạng oxy hóa khác hoặc dạng khử. Do đó bằng cách thay đổi điện áp vào màng ta có thể thay đổi trạng thái của màng polyme và từ đó thay đổi màu sắc của màng ...

Ngoài ra polyme dẫn còn có những tính chất rất đặc biệt như tính từ, tính siêu dẫn và rất nhiều đặc tính khác cần nghiên cứu và khảo sát thêm....

CHƯƠNG II - THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất dùng cho nghiên cứu

Hóa chất được dùng trong thí nghiệm đều là hóa chất tinh khiết của Trung Quốc được liệt kê trong bảng 2.1.

Bảng 2.1: Hoá chất dùng cho thí nghiệm

STT	Tên hoá chất	Ký hiệu	Độ tinh khiết
1	Aniline (Merck)	$C_6H_5NH_2$	95 ÷ 99 %
2	Axít sunfuric	H_2SO_4	99.5 %
3	Axít pecloric	$HClO_4$	$\geq 99.0 \%$
4	Axít	HNO_3	$\geq 63\%$
5	Axeton	$(CH_3)_2O$	$\geq 99.5\%$.
6	Natri sulfate	Na_2SO_4	$\geq 99.5\%$.

2.1.1. Pha chế dung dịch

Các cốc, ống đong, bình chứa, bình định mức dùng trong quá trình thí nghiệm đều được rửa sạch rồi tiếp tục siêu âm bằng nước cất 1 lần.

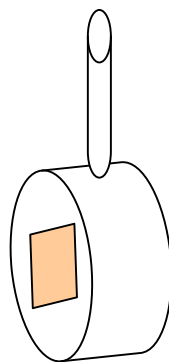
Dung dịch tổng hợp H_2SO_4 1M (dung dịch 1), H_2SO_4 1M + $HClO_4$ 0,05M (dung dịch 2), Na_2SO_4 1M (dung dịch 3), Na_2SO_4 1M + $HClO_4$ 0,05M (dung dịch 4).

Dung dịch nghiên cứu đặc tính điện hoá H_2SO_4 0,1M.

Dung dịch hoạt hóa điện cực thép không gỉ HNO_3 10% thể tích.

2.1.2. Chuẩn bị điện cực

Điện cực thép không gỉ mác thép 304 (SS304): Tấm SS304 có chiều dày 0,3 mm được cắt thành từng miếng nhỏ diện tích 1 cm x 1 cm, sau đó được ép phẳng và mài bavia rồi tiến hành hàn dây điện và đúc keo epoxy được điện cực làm việc có diện tích bề mặt 1cm^2 (Hình 2.1).



Hình 2.1: Điện cực làm việc

Điện cực được mài nhẵn lần lượt bằng các loại giấy nhám cỡ 600, 1500 và 2000. Sau đó mẫu được rửa sạch bằng nước cất và đem sấy khô để bảo quản. Trước khi sử dụng điện cực được hoạt hóa trong dung dịch HNO_3 .

Điện cực Platin được chế tạo giống như điện cực thép không gỉ có diện tích 1cm^2 . Trước khi sử dụng điện cực được hoạt hóa điện hóa trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M bằng quét thế vòng trong khoảng điện thế $-0,1 \div 1,0\text{V}$ so với điện cực Ag/AgCl .

Điện cực ITO được cắt ra từ các tấm kính ITO có diện tích điện cực 1cm^2 . Trước khi sử dụng điện cực được rửa sạch bằng acetone.

Điện cực Glassy Carbon (GC) được chế tạo từ các thanh hình trụ GC có đường kính 3mm được bao phủ bên ngoài bằng lớp epoxy và lớp nhựa Teflon (Hình 2.2).



Hình 2.2: Điện cực GC sử dụng trong nghiên cứu

2.2. Tổng hợp vật liệu

Màng polyaniline được tổng hợp trên các nền điện cực khác nhau, trong các dung dịch khác nhau bằng phương pháp quét thế vòng (CV) trên máy CPA IOC HH 5 do viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam chế tạo (Hình 2.3).



Hình 2.3: Thiết bị điện hóa ghép nối máy tính sử dụng cho nghiên cứu điện hóa

Quá trình tổng hợp màng được tiến hành trong điều kiện sau.

- + Thế ban đầu $U_1 = -0,1V$
- + Thế cuối $U_2 = +1,25V$
- + Tốc độ quét $V = 50 \text{ mV/s}$
- + Nhiệt độ phòng
- + Điện cực so sánh Ag/AgCl trong KCl bão hòa
- + Điện cực đối Pt tấm diện tích 9 cm^2

Chú ý:

- Trong bản báo cáo này, các giá trị điện thế được trình bày đều là giá trị điện thế so với điện cực so sánh Ag/AgCl.

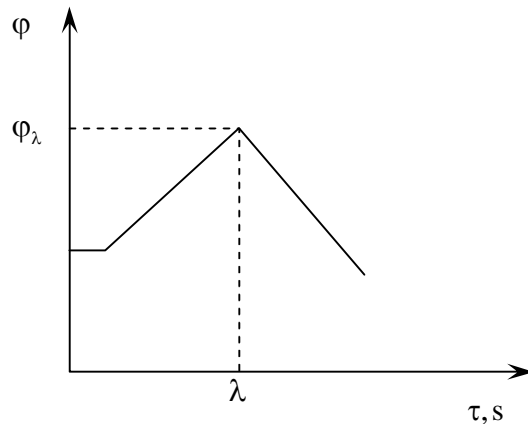
- Trước khi tổng hợp các dung dịch nghiên cứu đều được đuổi oxy bằng cách sục khí Nitơ trong khoảng 10 phút. Quá trình sục được duy trì liên tục trong quá trình tổng hợp.

Sản phẩm thu được đem rửa sạch bằng nước cất 2 lần, sau đó được rửa sạch bằng acetone và cuối cùng được sấy khô.

CHƯƠNG III - CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1. Phương pháp quét thế tuần hoàn (CV) [26,27,28]

Phương pháp quét thế tuần hoàn Von-Ampe (Cyclic Voltametry) được dùng để xác định hệ số khuếch tán D và xem xét sự biến thiên thuận nghịch (khả năng có thể phóng và nạp) của vật liệu nghiên cứu, điện thế ở đây biến thiên tuyến tính theo thời gian.



Hình 3.1: Đồ thị quét thế vòng cyclicvoltametry

Biến thiên điện thế theo thời gian có thể xác định theo các công thức sau:

$$\varphi = \varphi_d - v \cdot \tau \quad \text{Khi } 0 < \tau < \lambda$$

$$\varphi = \varphi_d - v \cdot \lambda + v(\tau - \lambda) \quad \text{Khi } \tau > \lambda$$

Trong đó:

v - Tốc độ quét thế 0,000 (V/s) – 1000 (V/s)

λ - Thời điểm đổi chiều quét thế (s)

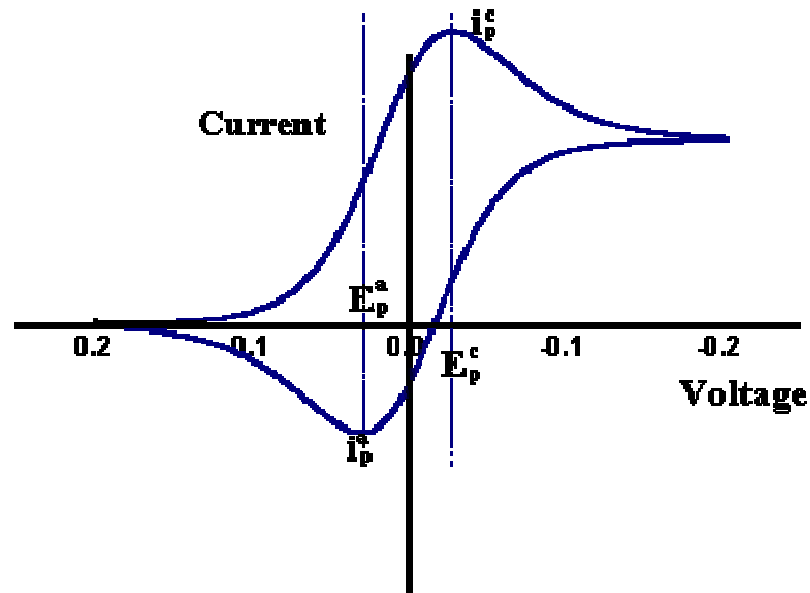
τ - Thời gian (s)

φ_d - Điện thế ban đầu (V)

Với hệ thống thuận nghịch:

Khi quét CV cho bề mặt điện cực nghiên cứu, đồ thị phụ thuộc của điện

thế và dòng điện có dạng:



Hình 3.2: Quan hệ giữa điện thế và dòng điện trong quét thế tuần vòng

Dòng cực đại:

$$i_{p,R} = -2,69.105.n^{3/2}.D_o^{1/2}.C_o.v^{1/2}$$

Trong đó :

n – Số điện tử tương đối

D_o – Hệ số khuếch tán cm^2/s

C_o – Nồng độ ban đầu của chất O, mol

ở 298^0K $|\varphi_{p,R} - \varphi_{p,2,R}| = \frac{59}{n} mV$ (không phụ thuộc vào tốc độ quét thế) và $\frac{|I_{p,O}|}{|I_{p,R}|} = 1$

Với hệ thống bất thuận nghịch

Dòng điện cực đại:

$$I_{p,R} = -0,227.n.P.A.C_o.K_o \cdot \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)n.F}{RT}(\varphi_{p,R} - \varphi^o)\right\}$$

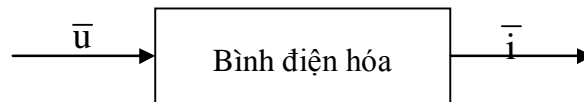
Với: A – Diện tích điện cực, cm^2

C_0 – Nồng độ chất oxi hóa trong dung dịch, mol/dm³[1].

3.2. Phương pháp đo tổng trở (EIS) [26]

3.2.1. Nguyên lý của phổ tổng trở điện hóa

Khi ta cho một dao động biên độ nhỏ xoay chiều hình sin U_0 , tần số góc $\omega=2\pi f$ đi qua một hệ điều hòa (hình 3.3), trong mạch sẽ xuất hiện một dòng điện đáp ứng hình sin có biên độ I_0 cùng tần số góc ω nhưng lệch pha một góc φ so với điện thế đưa vào.



Hình 3.3: Sơ đồ khối mô phỏng nguyên lý đo tổng trở

$$\bar{u} = U_0 \sin \omega t$$

$$\bar{i} = I_0 \sin (\omega t + \varphi)$$

Theo định luật Ohm có thể định nghĩa tổng trở Z như sau:

$$Z = \bar{u} / \bar{i} = f(\omega)$$

Tính chất của $Z(\omega)$ là:

$Z(\omega)$ là một vectơ có modul $|Z|$ và góc lệch pha φ

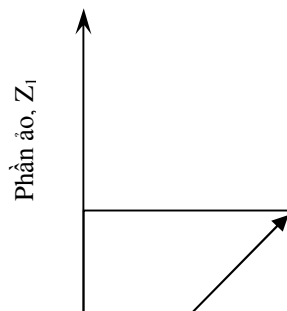
$Z(\omega)$ là một hàm phức: $Z(\omega) = Z_{re} + jZ_{im}$

Ta có thể biểu diễn hình học của $Z(\omega)$ trên mặt phẳng phức như sau :

$$Z_i = Z_{im} = |Z| \sin \varphi$$

Ta có: $Z_r = Z_{re} = |Z| \cos \varphi$

$$\text{Hay } |Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_i)^2$$



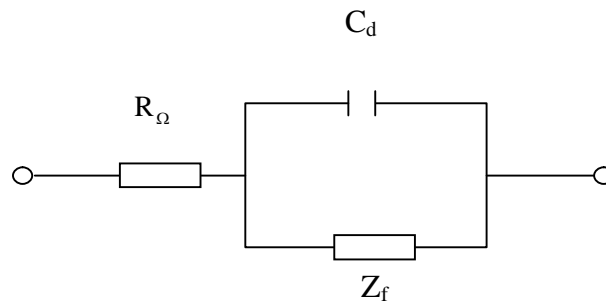
Hình 3.4: Biểu diễn hình học các phần tử phức

Khảo sát đặc tính tần số $Z = f(\omega)$ cho phép xác định các đại lượng $|Z|$, Z_r , Z_i và góc lệch pha $\varphi = \arctg(Z_i/Z_r)$.

Tổng trở Z của bình điện hóa bao gồm các thành phần như: tổng trở của quá trình Faraday Z_f , điện dung của lớp kép coi như một tụ điện C_d và điện trở R_Ω - là điện trở dung dịch giữa điện cực nghiên cứu và điện cực so sánh. Kỹ thuật xử lý toán học cho ta tính được các giá trị C_d , R_Ω , Z_f ... và cho đến các thông số động học cuối cùng của hệ điện hóa (i_o , k_o , D ...). Kết quả nhận được thường được biểu diễn dưới dạng đồ thị thường gọi là phổ (Nyquits, Bode...).

3.2.2. Mạch tương đương trong phổ tổng trở

Sơ đồ mạch tương đương thể hiện hành vi của bình điện hóa được thể hiện trên hình 3.5



Hình 3.5: Mạch tương đương ứng với hệ điện hóa bị khống chế bởi quá trình chuyển điện tích

R_Ω : Điện trở dung dịch

Z_f : Tổng trở của quá trình Faraday

C_d : Điện dung của lớp kép

Trong đồ thị, quan hệ $-Z_i$ theo Z_r sẽ nhận được cung bán nguyệt với bán kính bằng $(R_p - R_{dd})/2$. Có thể xác định R_p , R_{dd} (hay R_Ω) tại điểm cắt của cung này với trục Z_r . Điện dung C_d có thể xác định từ R_p và giá trị tần số f_{\max} của cực đại tổng trở ảo $-Z_i$.

3.2.3. Tổng trở khuếch tán Warburg

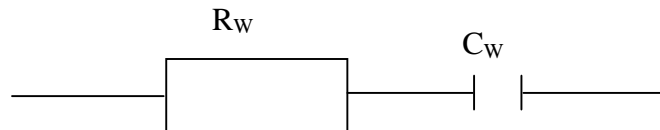
Tổng trở khuếch tán hay còn gọi là tổng trở Warburg, kí hiệu là Z_w được tính bởi:

$$Z_w = (1-j) \sigma \omega^{-1/2}$$

Trong đó:

$$\sigma = \frac{RT}{(nF)^2 \cdot C_0 \sqrt{2D_0}} \text{ là hằng số Warburg}$$

Mạch tương đương của tổng trở Warburg gồm một điện trở và một tụ điện mắc nối tiếp như hình 3.6:



Hình 3.6 : Mạch tương đương tổng trở khuếch tán Warburg

3.2.4. Tổng trở Randles

Trong trường hợp phản ứng điện cực bị khống chế bởi cả giai đoạn chuyển điện tích và khuếch tán ta có tổng trở Ersler – Randles

$$Z_r = R_{ct} + (1-j) \frac{\delta_o + \delta_r}{\sqrt{\omega}}$$

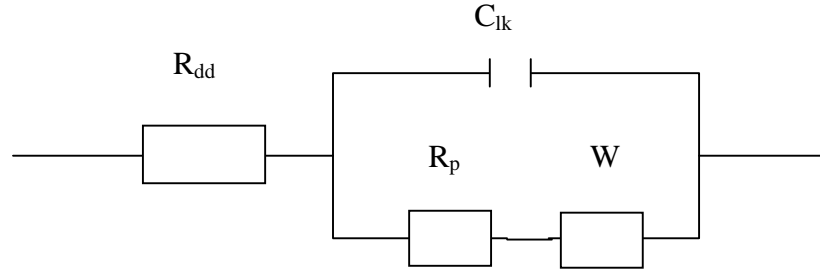
Trong đó:

$$\delta_o = \frac{RT}{(nF)^2 C_o^* \sqrt{2D_o}} \quad \text{và} \quad \delta_R = \frac{RT}{(nF)^2 C_R^* \sqrt{2D_R}}$$

Đặt $\delta = \delta_o + \delta_R$

Cuối cùng ta có: $Z_R = R_{ct} + (1-j) \delta \omega^{-1/2}$

Sơ đồ tổng quát của trở Randles được mô tả trên hình 3.7:



Hình 3.7: Sơ đồ tương đương của bình điện phân

Điện trở chuyển điện tích R_{ct} thường được xác định bằng cách ngoại suy tổng trở ở tần số thấp về $Z_i = 0$

3.2.5. Biểu diễn tổng trở trên mặt phẳng phức

Nếu hệ thống bình điện phân thỏa mãn sơ đồ Randles thì tổng trở bình điện phân sẽ là:

$$Z = R_{dd} + \frac{1}{j\omega C_d + [R_{ct} + (1-j)\delta\omega^{-1/2}]^{-1}}$$

$$Z = Z_r - j Z_i$$

Tách phần thực và phần ảo phương trình tổng trở bình điện phân trên, ta có:

$$Z = R_{dd} + \frac{R_{ct} + \delta\omega^{-1/2}}{(\delta\omega^{1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \delta\omega^{-1/2})^2}$$

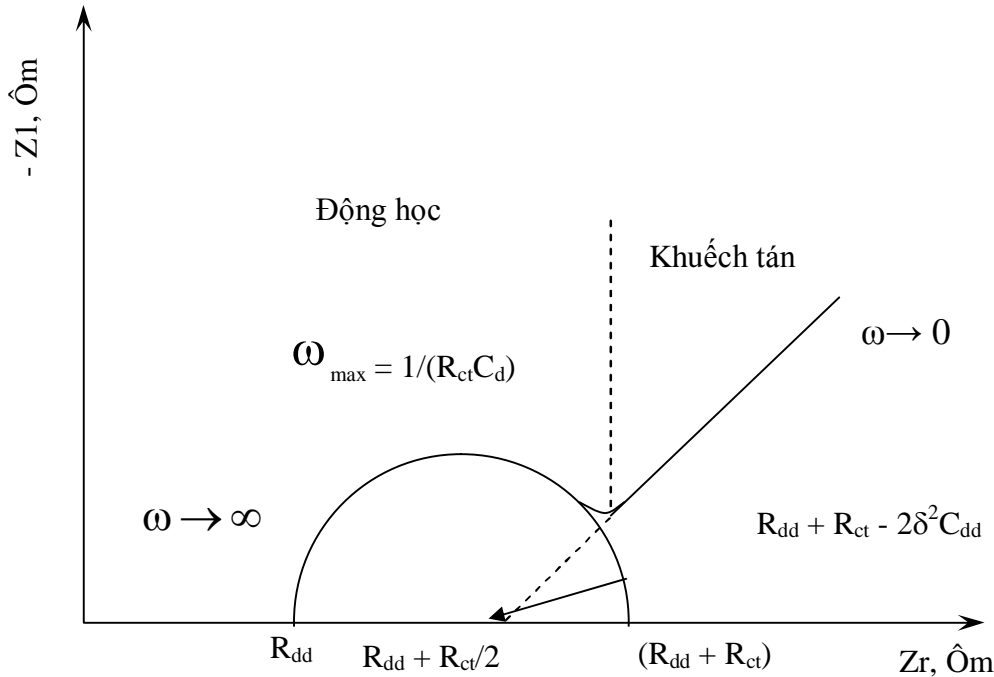
$$Z_i = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \delta\omega^{-1/2})^2 + \delta^2 C_d + \delta\omega^{-1/2}}{(\delta\omega^{-1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \delta\omega^{-1/2})^2}$$

Khi tần số $\omega \rightarrow 0$ thì:

$$Z_r = R_{dd} + R_{ct} + \delta\omega^{-1/2} \quad \text{và} \quad Z_i = -\delta\omega^{-1/2} - 2 \cdot \delta^2 C_d$$

Phổ nhận được tùy theo cách biểu diễn số liệu có hai dạng với tên gọi là phổ Nyquits hoặc phổ Bode. Đường biểu diễn Z_r theo Z_i (*Phổ Ny quits*) sẽ là đường thẳng với độ dốc bằng 1 và ngoại suy sẽ cắt trục thực Z_r tại $(R_{dd} + R_{ct} - 2\delta^2 C_{dd})$.

Đường thẳng này tương ứng với không chế khuếch tán và tổng trở Warburg có độ lệch pha là $\pi/4$.



Hình 3.8: Tổng trở trên mặt phẳng phức

Khi $\omega \rightarrow \infty$: ở tần số cao phản ứng chỉ bị không chế động học và $R_{ct} \gg Z_w$

$$Z_r = R_{dd} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$

$$Z_i = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$

Cuối cùng ta có:

$$(Z_r - R_{dd} - R_{ct}/2)^2 + (Z_i)^2 = (R_{ct}/2)^2$$

Đó chính là biểu thức của vòng tròn bán kính $R_{ct}/2$ cắt trục Z_r tại R_{dd}

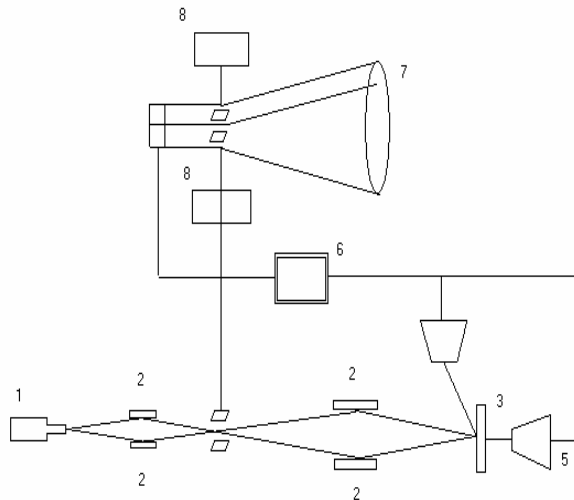
khi $\omega \rightarrow \infty$ và tại $R_{dd} + R_{ct}$ khi $\omega \rightarrow 0$ (hình 3.8).

Khi có sự hấp thụ còn thấy nửa vòng tròn ở dưới trục Z_r khi $\omega \rightarrow 0$ và khi có thụ động còn thấy giá trị điện trở âm.[1]

3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét được sử dụng để khảo sát hình thái bề mặt và cấu trúc lớp mỏng dưới bề mặt trong điều kiện chân không hay khảo sát bề mặt điện cực hoặc bề mặt bị ăn mòn, cũng như để phân tích thành phần hoá học của bề mặt.

Sơ đồ cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét được mô tả ở hình 3.9:



Hình 3.9: Cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét SEM

1- Nguồn phát điện tử đơn sắc; 2- Thấu kính điện tử; 3-Mẫu nghiên cứu; 4-Detector điện tử thứ cấp; 5- Detector điện tử xuyên qua; 6- Khuếch đại tín hiệu; 7- Bộ lọc tia

Tia điện tử phát ra ở nguồn 1 được hệ thấu kính 2 làm hội tụ rồi quét lên mẫu 3 nhờ hệ lái tia 8. Một hay nhiều detector 4 thu nhận điện tử thứ cấp phản xạ từ mẫu 3, được đồng bộ hoá với tín hiệu thu nhận từ detector 5 (tia xuyên qua) sau khi khuếch đại ở 6 được chiếu lên màn huỳnh quang 7 và cho hình ảnh cấu trúc của mẫu.

Nếu mẫu đủ mỏng chùm tia sẽ xuyên qua mẫu đó là trường hợp kính

hiển vi điện tử xuyên qua TEM kỹ thuật TEM được dùng trong kỹ thuật để thăm dò khuyết tật trong mạng tinh thể và khảo sát sự phân bố của các pha kim loại. Hiện nay TEM được cải tiến để thu nhận được hình ảnh trên một diện rộng và giảm thiểu phá huỷ mẫu bởi các chùm tới cường độ cao.

Nếu mẫu dày hơn thì sau khi tương tác với bề mặt mẫu các sản phẩm tương tác (*các điện tử thứ cấp*) sẽ đi theo một hướng khác ra khỏi bề mặt mẫu. Các điện tử thứ cấp này được detector 4 thu nhận, phân tích và chuyển đổi thành hình ảnh SEM. Đối với mẫu không phải là kim loại muốn sử dụng kỹ thuật phản xạ này phải phủ trước cho mẫu một lớp màng mỏng kim loại cỡ 10nm để tránh hiện tượng điện tích tập trung trên bề mặt mẫu.

Khi các chùm tia tới tương tác với bề mặt mẫu còn có thể sinh ra nhiều sản phẩm khác ngoài các điện tử thứ cấp, điện tử xuyên qua nói trên. Một trong các sản phẩm khác ấy là các điện tử phản xạ ngược, các điện tử này tạo nên các hình ảnh gồm các vùng trắng ứng với các nguyên tố nặng cho các điện tử phản xạ ngược mạnh và các vùng tối ứng với các nguyên tố nhẹ cho các điện tử phản xạ yếu. Phát hiện, thu nhận, phân tích các phản xạ ngược này chính là cơ sở của phương pháp phân tích định tính các nguyên tố có mặt trong mẫu, đó là chức năng thứ hai chức năng phân tích của kỹ thuật hiển vi điện tử. Hiện nay kính hiển vi điện tử quét tiếp tục được cải tiến, khai thác, bổ sung để chúng có nhiều chức năng hơn nữa như chức năng phân tích hoá học, phân tích định lượng. Độ phân giải của kính hiển vi điện tử quét trùng với hầu hết kích thước các nguyên tử (*từ 0,2nm đến 10 μ m*). Mặt khác trong vùng hiển vi điện tử và vùng hiển vi quang học đều có thể làm việc được thì hình ảnh của của SEM có độ sâu độ, sắc nét hơn hẳn ảnh của hiển vi quang học. Đó là lý do tại sao người ta sử dụng phương pháp kính hiển vi điện tử quét để nghiên cứu bề mặt.

LỜI CẢM ƠN

Luận văn này được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Bộ môn Công nghệ Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Sư phạm kỹ thuật Hưng Yên. Để hoàn thành được luận văn này tôi đã nhận được rất nhiều sự động viên, giúp đỡ của nhiều cá nhân và tập thể.

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến PGS. TS. Vũ Thị Thu Hà đã hướng dẫn tôi thực hiện nghiên cứu của mình.

Xin cùng bày tỏ lòng biết ơn chân thành tới các thầy cô giáo, người đã đem lại cho tôi những kiến thức bổ trợ, vô cùng có ích trong những năm học vừa qua.

Cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới Ban Giám hiệu, Phòng Đào tạo sau đại học, Đại học khoa học tự nhiên, Ban Chủ nhiệm Viện Hoá học, Viện khoa học và công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện cho tôi trong quá trình học tập.

Cuối cùng tôi xin gửi lời cảm ơn đến gia đình, bạn bè, những người đã luôn bên tôi, động viên và khuyến khích tôi trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu của mình.

Hà Nội, ngày 18 tháng

11 năm 2010

Ngô Đức Tùng

LỜI CAM ĐOAN

Tên tôi là Ngô Đức Tùng, học viên cao học lớp Hoá học K19, chuyên ngành Hóa lí thuyết và hóa lí, khoá 2008-2010. Tôi xin cam đoan luận văn thạc sĩ “*Nghiên cứu hình thái cấu trúc và đặc tính điện hóa của polyaniline tổng hợp bằng con đường điện hóa*” là công trình nghiên cứu của riêng tôi, số liệu nghiên cứu thu được từ thực nghiệm và không sao chép.

Học viên

Ngô Đức Tùng

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	36
MỤC LỤC	38
DANH MỤC HÌNH VÀ BẢNG BIỂU	41
LỜI MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I - TỔNG QUAN	3
1.1. Lịch sử phát triển	3
1.2. Phân loại một số polyme dẫn điện	5
1.2.1. Polyme oxy hoá khử (Redox polyme).....	5
1.2.2. Polyme dẫn điện tử (electronically conducting polymers).....	6
1.2.3. Polyme trao đổi ion (ion - exchange polymers).....	6
1.3. Cơ chế dẫn điện của polyme dẫn.....	7
1.3.1. Cơ chế của Roth.....	7
1.3.2. Cơ chế lan truyền pha của K.Aoki	8
1.4. Quá trình doping	9
1.4.1. Khái niệm về quá trình doping.....	9
1.4.2. Sự thay đổi cấu trúc	10
1.5. Tổng hợp polyaniline	11
1.5.1. Giới thiệu chung	11
1.5.2. Điều chế polyaniline	11
1.5.3. Cấu trúc của polyaniline	12
1.5.4. Tính chất của polyaniline	14
1.5.4.1. Tính chất hóa học	14
1.5.4.2. Tính chất quang học	14
1.5.4.3. Tính chất cơ học	15
1.5.4.4. Tính dẫn điện.....	15
1.5.4.5. Tính chất điện hóa và cơ chế dẫn điện	17
1.6. Ứng dụng của polyme dẫn điện	19
1.6.1. Giới thiệu chung về các ứng dụng của polyme dẫn.....	20
1.6.2. Ứng dụng của polyme dẫn trong dự trữ năng lượng.....	20
1.6.3. Làm điốt	20
1.6.4. Thiết bị điều khiển logic	21
1.6.5. Transitor hiệu ứng trường	22
1.6.6. Điốt phát quang	22
1.6.7. Sensor.....	23

1.6.8. Thiết bị đổi màu điện tử.....	23
CHƯƠNG II - THỰC NGHIỆM	24
2.1. Hóa chất dùng cho nghiên cứu	24
2.1.1. Pha chế dung dịch.....	24
2.1.2. Chuẩn bị điện cực	24
2.2. Tổng hợp vật liệu	26
CHƯƠNG III - CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	27
3.1. Phương pháp quét thể tuần hoàn (CV)	27
3.2. Phương pháp đo tổng trở (EIS)	29
3.2.1. Nguyên lý của phổ tổng trở điện hóa	29
3.2.2. Mạch tương đương trong phổ tổng trở	30
3.2.3. Tổng trở khuếch tán Warburg	31
3.2.4. Tổng trở Randles	31
3.2.5. Biểu diễn tổng trở trên mặt phẳng phức	32
3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM).....	34
CHƯƠNG IV - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN Error! Bookmark not defined.	
4.1. Sự hình thành và phát triển của màng PANi Error! Bookmark not defined.	
4.1.1. Sự hình thành và phát triển màng PANi trên điện cực GC	Error! Bookmark not defined.
4.1.1.1 Trong dung dịch H_2SO_4	Error! Bookmark not defined.
4.1.1.2. Trong dung dịch $H_2SO_4 + HClO_4$	Error! Bookmark not defined.
4.1.1.3. Trong dung dịch Na_2SO_4	Error! Bookmark not defined.
4.1.1.4. Trong dung dịch $Na_2SO_4 + HClO_4$	Error! Bookmark not defined.
4.1.2. Sự hình thành và phát triển của PANi trên điện cực ITO	Error! Bookmark not defined.
4.1.2.1. Trong dung dịch H_2SO_4	Error! Bookmark not defined.
4.1.2.2. Trong dung dịch $H_2SO_4 + HClO_4$	Error! Bookmark not defined.
4.1.2.3. Trong dung dịch Na_2SO_4	Error! Bookmark not defined.
4.1.2.4. Trong dung dịch $Na_2SO_4 1M + HClO_4$	Error! Bookmark not defined.
4.1.3. Sự hình thành và phát triển của PANi trên điện cực Platin	Error! Bookmark not defined.
4.1.3.1. Trong dung dịch H_2SO_4	Error! Bookmark not defined.
4.1.3.2. Trong dung dịch $H_2SO_4 1M + HClO_4$	Error! Bookmark not defined.
4.1.3.3. Trong dung dịch Na_2SO_4	Error! Bookmark not defined.
4.1.3.4. Trong dung dịch $Na_2SO_4 1M + HClO_4$	Error! Bookmark not defined.
4.1.4. Sự hình thành và phát triển của PANi trên điện cực thép không gỉ	Error! Bookmark not defined.
4.1.4.1. Trong dung dịch H_2SO_4	Error! Bookmark not defined.
4.1.4.2. Trong dung dịch $H_2SO_4 1M + HClO_4$	Error! Bookmark not defined.
4.1.4.3. Trong dung dịch $Na_2SO_4 1M$	Error! Bookmark not defined.
4.1.4.4. Trong dung dịch $Na_2SO_4 1M + HClO_4$	Error! Bookmark not defined.
4.1.5. Ảnh hưởng của nền điện cực tới sự phát triển của màng PANi	Error! Bookmark not defined.

- 4.1.5.1. Trong dung dịch H_2SO_4 **Error! Bookmark not defined.**
- 4.1.5.2. Trong dung dịch $H_2SO_4+HClO_4$. **Error! Bookmark not defined.**
- 4.1.5.3. Trong dung dịch Na_2SO_4 **Error! Bookmark not defined.**
- 4.1.5.4. Trong dung dịch $Na_2SO_4+HClO_4$ **Error! Bookmark not defined.**

4.2. Nghiên cứu đặc tính điện hóa của màng PANi**Error! Bookmark not defined.**

4.2.1. Đặc tính CV **Error! Bookmark not defined.**

- 4.2.1.1. Đặc tính CV của polyaniline trên điện cực GC**Error! Bookmark not defined.**
- 4.2.1.2. Đặc tính CV của polyaniline tổng hợp trên điện cực ITO**Error! Bookmark not defined.**
- 4.2.1.3. Đặc tính CV của polyaniline trên điện cực Pt**Error! Bookmark not defined.**
- 4.2.1.4. Đặc tính CV của polyaniline trên điện cực SS304**Error! Bookmark not defined.**

4.2.2. Khảo sát phổ tổng trở (EIS) **Error! Bookmark not defined.**

- 4.2.2.1. Phổ tổng trở của polyaniline trên điện cực GC**Error! Bookmark not defined.**
- 4.2.2.2. Phổ tổng trở của polyaniline trên điện cực ITO**Error! Bookmark not defined.**
- 4.2.2.3. Phổ tổng trở của polyaniline trên điện cực Pt**Error! Bookmark not defined.**
- 4.2.2.4. Phổ tổng trở của polyaniline trên điện cực SS**Error! Bookmark not defined.**

4.3. Hình thái cấu trúc của polyaniline **Error! Bookmark not defined.**

- 4.3.1. Hình thái cấu trúc của polyaniline trên GC**Error! Bookmark not defined.**
- 4.3.2. Hình thái cấu trúc của polyaniline trên điện cực ITO**Error! Bookmark not defined.**
- 4.3.3. Hình thái cấu trúc của polyaniline trên điện cực Pt**Error! Bookmark not defined.**
- 4.3.4. Hình thái cấu trúc của polyaniline trên điện cực SS**Error! Bookmark not defined.**

KẾT LUẬN **Error! Bookmark not defined.**

TÀI LIỆU THAM KHẢO **Error! Bookmark not defined.**

DANH MỤC HÌNH VÀ BẢNG BIỂU

Hình 1.1: Vinylferrocene	5
Hình 1.2: Polyme dẫn điện tử.....	6
Hình 1.3: Polyme trao đổi ion (poly 4-Vilynpyridine với $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)	6
Hình 1.4: Cơ chế dẫn điện Roth của polyme dẫn	7
Hình 1.5: Sơ đồ cơ chế lan truyền pha K.AoKi	9
Hình 1.6: Ảnh hưởng của điện thế tới các dạng thù hình của PANi.....	13
Hình 1.7: Sơ đồ chuyển trạng thái oxi hóa của PANi	16
Hình 1.8: Đường CV của PANi trong dung dịch HCl 1M và sự thay đổi màu của PANi ở các giai đoạn oxy hoá khác nhau ở tốc độ quét thế 50 V/s	17
Hình 1.9: Cơ chế dẫn điện của PANi	18
Hình 1.10: Hình thái cấu trúc của PANi.....	19
Bảng 2.1: Hoá chất dùng cho thí nghiệm	24
Hình 2.1: Điện cực làm việc.....	25
Hình 2.2: Điện cực GC sử dụng trong nghiên cứu.....	25
Hình 2.3: Thiết bị điện hóa ghép nối máy tính sử dụng cho nghiên cứu điện hóa	26
Hình 3.1: Đồ thị quét thế vòng cyclicvoltametry.....	27
Hình 3.2: Quan hệ giữa điện thế và dòng điện trong quét thế tuần vòng.....	28
Hình 3.3: Sơ đồ khối mô phỏng nguyên lý đo tổng trở.....	29
Hình 3.4: Biểu diễn hình học các phần tử phức	30
Hình 3.5: Mạch tương đương ứng với hệ điện hóa bị khống chế bởi quá trình chuyển điện tích.....	30
Hình 3.6: Mạch tương đương tổng trở khuếch tán Warburg.....	31
Hình 3.7: Sơ đồ tương đương của bình điện phân	32
Hình 3.9: Cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét SEM.....	34
Hình 4.1: Đường CV của GC trong dung dịch H_2SO_4 Error! Bookmark not defined.	
Hình 4.2 Đường CV của GC trong dung dịch H_2SO_4 1M+ HClO_4 Error! Bookmark not defined.	
Hình 4.3: Sự phụ thuộc của chiều cao pic A và số chu kỳ quét trong trường hợp..... Error! Bookmark not defined.	
Hình 4.4: Đường CV của GC trong dung dịch Na_2SO_4 1M Error! Bookmark not defined.	
Hình 4.5: Đường CV của GC trong dung dịch Na_2SO_4 1M + HClO_4 Error! Bookmark not defined.	

Hình 4.6: Điện lượng Q(+) và số chu kỳ quét trong trường hợp có và không có HClO₄ **Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.7: Đường CV của ITO trong dung dịch H₂SO₄.**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.8: Đường CV của ITO trong dung dịch H₂SO₄1M+ HClO₄**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.9: Điện lượng Q(+) và số chu kỳ quét trong trường hợp có và không có HClO₄ **Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.10: Đường CV của ITO trong dung dịch Na₂SO₄ 1M.**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.11: Đường CV của ITO trong dung dịch Na₂SO₄1M + HClO₄**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.12: Điện lượng Q(+) và số chu kỳ quét trong trường hợp có và không có HClO₄ **Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.13: Đường CV của Pt trong dung dịch H₂SO₄1M.**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.14: Đường CV của ITO trong dung dịch H₂SO₄1M+ HClO₄**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.15: Độ lớn của pic A và số chu kỳ quét trong trường hợp**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.16: Đường CV của Pt trong dung dịch Na₂SO₄1M**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.17: Đường CV của Pt trong dung dịch Na₂SO₄1M + HClO₄**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.18: Điện lượng Q(+) và số chu kỳ quét trong trường hợp có và không có HClO₄ **Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.19: Đường CV của SS trong dung dịch H₂SO₄ 1M.**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.20: Đường CV của SS trong dung dịch H₂SO₄1M + HClO₄**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.21: Điện lượng Q(+) và số chu kỳ quét trong trường hợp có và không có HClO₄ **Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.22: Đường CV của SS trong dung dịch Na₂SO₄1M**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.23: Đường CV của SS trong dung dịch Na₂SO₄1M + HClO₄**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.24: Điện lượng Q(+) và số chu kỳ quét trong trường hợp có và không có HClO₄ **Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.25: Quá trình polyme hóa điện hóa của aniline**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.26: Đường CV tổng hợp của trong dung dịch H₂SO₄ 1M + aniline 0.1M trên điện cực GC (a), ITO (b), Pt (c), SS (d)**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.27: Đường CV tổng hợp của trong dung dịch H₂SO₄ 1M+HClO₄ + aniline 0.1M trên điện cực GC (a), ITO (b), Pt (c), SS (d)**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.28: Đường CV tổng hợp của trong dung dịch Na₂SO₄+HClO₄ + aniline 0.1M trên điện cực GC (a), ITO (b), Pt (c), SS (d)**Error! Bookmark not defined.**

Hình 4.29: Đường CV tổng hợp của trong dung dịch Na₂SO₄ +HClO₄+ aniline 0.1M trên điện cực GC (a), ITO (b), Pt (c), SS(d)**Error! Bookmark not defined.**

- Hình 4.30: Mật độ dòng ở 0,6V (so với điện cực hydro) đối với sự oxy hóa của ethylene trên một loạt các kim loại và hợp kim **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.31: Đường CV của màng PANi được tổng hợp trên điện cực GC trong dung dịch..... **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.32: Đường CV của màng PANi được tổng hợp trên điện cực ITO trong dung dịch..... **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.33: Đường CV của màng PANi được tổng hợp trên điện cực Pt trong dung dịch **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.34: Đường CV của màng PANi được tổng hợp trên điện cực SS trong dung dịch **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.35: Phổ tổng trở của PANi được tổng hợp trên điện cực GC ở các điện thế khác nhau **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.36: Mạch tương đương **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.37: Phổ tổng trở của PANi được tổng hợp trên điện cực ITO ở các điện thế khác nhau **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.38: Phổ tổng trở của PANi được tổng hợp trên điện cực Pt ở các điện thế khác nhau..... **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.39: Mạch tương đương **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.40: Mạch tương đương **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.41: Phổ tổng trở của PANi được tổng hợp trên điện cực SS304 ở các điện thế khác nhau **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.42: Ảnh SEM của PANi được tổng hợp trên điện cực GC ở các dung dịch khác nhau..... **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.43: Ảnh SEM của PANi được tổng hợp trên điện cực ITO ở các dung dịch khác nhau **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.44: Ảnh SEM của PANi được tổng hợp trên điện cực Pt ở các dung dịch khác nhau..... **Error! Bookmark not defined.**
- Hình 4.45: Ảnh SEM của PANi được tổng hợp trên điện cực SS ở các dung dịch khác nhau..... **Error! Bookmark not defined.**