

# TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA MÀNG POLY(1,8-DIAMINONAPHTALEN) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

NGUYỄN TUẤN DUNG, PHÙNG NHƯ BÁCH, ĐẶNG LAN ANH, TÔ THỊ XUÂN HẰNG

## 1. MỞ ĐẦU

Polyme dẫn được phát minh vào năm 1977 đã gây bất ngờ lớn và nhanh chóng trở thành tâm điểm chú ý của các nhà nghiên cứu khoa học, đặc biệt là trong lĩnh vực chế tạo cảm biến (sensor). Một đặc tính nổi bật của polymer dẫn là khả năng thay đổi các tính chất điện, quang, từ, tùy theo trạng thái hoạt hóa (doping), và sự thay đổi này dễ dàng quan sát, đo đạc được ở nhiệt độ thường. Trong khi đó, trạng thái doping của polyme dẫn lại rất nhạy cảm với các hợp chất hóa học. Điều này tạo cho polyme dẫn khả năng tiềm tàng trong việc ứng dụng để chế tạo sensor điện hóa nhận biết các chất khí hay các ion trong nước.

Thời gian gần đây, polydiaminonaphtalen với nhóm chức amin tự do trong phân tử đã thu hút mạnh mẽ sự quan tâm của các nhà khoa học [2 - 5]. Tuy các nghiên cứu mới chỉ bắt đầu, nhưng polydiaminonaphtalen đã tỏ ra rất có triển vọng phát triển thành vật liệu sensor tiên tiến. Trong bài báo này chúng tôi sẽ trình bày một số kết quả nghiên cứu bước đầu về quá trình tổng hợp điện hóa màng poly(1,8-diaminonaphtalen) trong môi trường nước và khảo sát tính nhạy đối với ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 2. THỰC NGHIỆM

Poly(1,8-diaminonaphtalen) được tổng hợp trên nền platin bằng phương pháp phân cực vòng đa chu kì (CV) trong dung dịch axit HCl (Merck) có chứa 1,8-diamino naphtalen (Merck). Bình điện hoá sử dụng là bình ba điện cực: *điện cực làm việc* là một đĩa tròn platin đường kính 2mm, *điện cực so sánh* là điện cực calomel bão hoà (SCE) và *điện cực đối* là một tấm lưới platin. Các phép đo điện hóa được tiến hành trên thiết bị AUTOLAB 30 (Hà Lan).

Màng sau khi tổng hợp được phân tích cấu trúc bằng phổ Raman trên thiết bị LABRAM-1B (Pháp), tia sáng kích thích là laser He-Ne bước sóng 632,8nm, công suất 6mW.

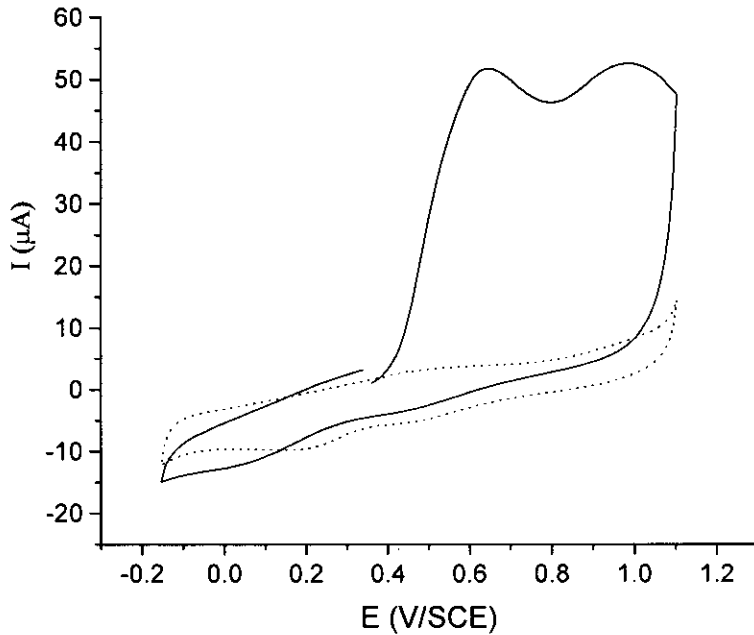
Tính nhạy cảm của điện cực platin lai poly(1,8-DAN) đối với cation  $\text{Cu}^{2+}$  được khảo sát thông qua sự thay đổi hoạt tính điện nhận biết bằng phổ von-ampe sử dụng kỹ thuật phân cực vòng đa chu kì (CV-cyclic voltammetry) hay sóng vuông (SWV-square wave voltammetry).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tổng hợp điện hoá màng poly(1,8-diaminonaphtalen)

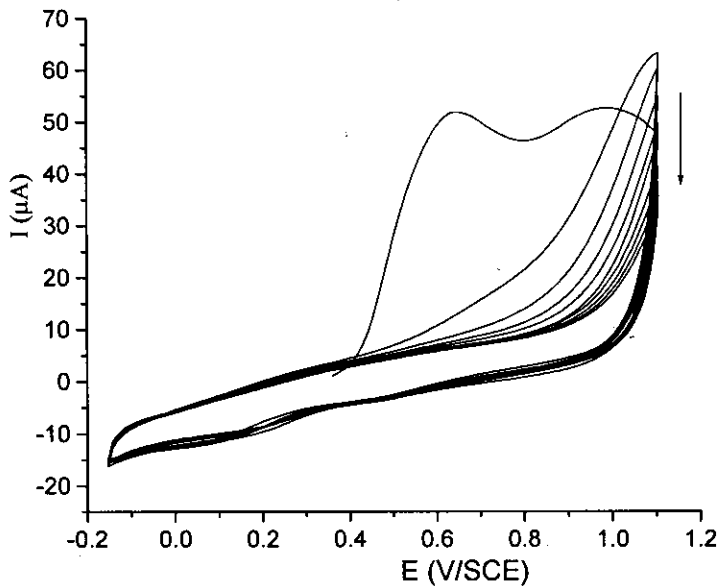
Điện cực platin được phân cực trong dung dịch HCl 0,1 M không có monome và có monome (1,8-DAN  $10^{-3}\text{M}$ ) bằng phương pháp quét thế vòng với tốc độ  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Khoảng quét thế giới hạn giữa - 0,15 V và + 1,1 V (theo SCE) để tránh quá trình oxy hóa khử nước. Đường

cong j-E thu được đã chứng tỏ quá trình ôxy hóa 1,8-DAN thể hiện ở 2 pic anôt xuất hiện tại 0,65 V và 1 V (hình 1).



Hình 1. Đường cong phân cực của Pt trong dung dịch HCl 0,1M (----) và HCl 0,1M+1,8-DAN  $10^{-3}$ M (—)

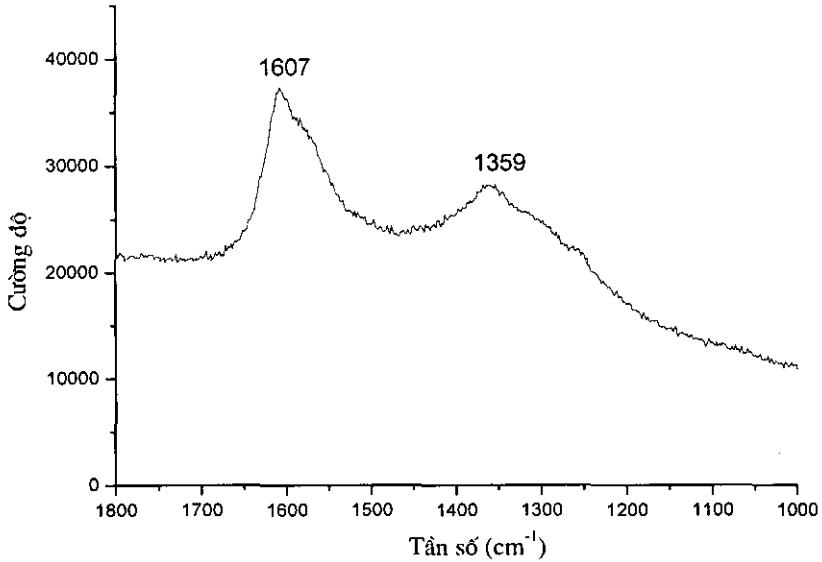
Tiếp tục quét thế vòng đa chu kỳ trong dung dịch HCl 0,1 M +  $10^{-3}$  M 1,8-DAN, ta thấy cường độ dòng ôxy hóa  $j_{ox}$  liên tục giảm (hình 2). Điều này chứng tỏ màng polyme tạo thành phủ trên bề mặt platin đã cản trở sự trao đổi điện tích giữa điện cực với dung dịch. Sau 10 vòng quét thế có thể quan sát thấy màng phim mỏng màu xanh phủ trên bề mặt điện cực.



Hình 2. Phổ CV tổng hợp poly(1,8-DAN)

### 3.2. Phân tích Raman

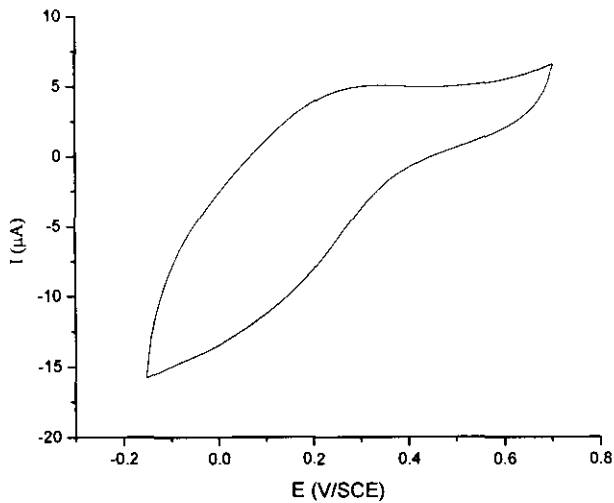
Màng polyme sau khi tổng hợp được phân tích cấu trúc bằng phổ Raman, kết quả trình bày trên hình 3 thể hiện rõ ràng cấu trúc đặc trưng của poly(1,8-DAN) phù hợp với các tài liệu đã công bố [6]: Pic Raman cường độ mạnh tại  $1607\text{ cm}^{-1}$  thể hiện dao động khung của nhân naphthalen, pic có cường độ yếu hơn ở  $1359\text{ cm}^{-1}$  chính là dao động liên kết C-N.



Hình 3. Phổ Raman của màng poly(1,8-DAN)

### 3.3. Hoạt tính điện của màng poly(1,8-DAN)

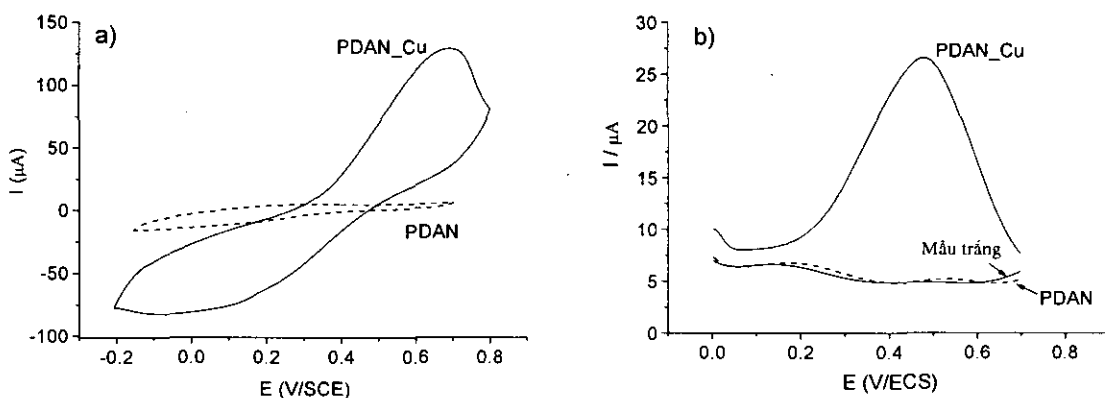
Màng poly(1,8-DAN) tổng hợp được sau 10 vòng quét thế trong dung dịch HCl 0,1 M + 1,8-DAN  $10^{-3}$  M được nghiên cứu hoạt tính điện trong dung dịch HCl 0,1M bằng phương pháp phân cực vòng đa chu kì (CV). Cặp pic oxy hóa - khử của poly(1,8-DAN) thể hiện không rõ rệt lắm chứng tỏ màng rất mỏng và có hoạt tính điện yếu (hình 4).



Hình 4. Đường von-ampe vòng của điện cực lai poly(1,8-DAN) trong dung dịch HCl 0,1 M

### 3.4. Khả năng nhạy cảm với ion $\text{Cu}^{2+}$

Điện cực lai poly(1,8-DAN) được nhúng trong dung dịch  $\text{CuCl}_2$  0,1 M ở nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$  trong vòng 15 phút, sau đó rửa sạch vết  $\text{CuCl}_2$  bằng nước cất và cồn tuyệt đối. Sự tạo phức giữa poly(1,8-DAN) và ion đồng được nhận biết bằng phổ von-ampe sử dụng phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ (CV) và sóng vuông (SWV). Đường CV của điện cực sau khi nhúng trong  $\text{CuCl}_2$  xuất hiện cặp pic oxy hóa - khử ở khoảng 0,7 và -0,07 V liên quan đến cặp  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$  (hình 5a). Kỹ thuật sóng vuông (SWV) có độ nhạy cao hơn nhiều so với CV cho kết quả trình bày trên hình 5b. Pic oxy hóa  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$  xuất hiện ở 0,5 V rất rõ nét. Đường SWV của mẫu trắng (trường hợp không có  $\text{CuCl}_2$ ) trùng với đường SWV của polyme. Như vậy polyme đã tạo phức với ion đồng và hoạt tính điện thay đổi hoàn toàn.



Hình 5. Đường a) CV và b) SWV của điện cực lai poly(1,8-DAN) trong dung dịch  $\text{HCl}$  0,1 M trước và sau khi nhúng trong dung dịch  $\text{CuCl}_2$  0,1 M

## 4. KẾT LUẬN

Màng poly(1,8-diaminonaphthalen) được tổng hợp bằng phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ (CV) trên nền platin trong môi trường nước sử dụng axit clohydric làm chất điện phân. Kết quả phân tích Raman đã chứng tỏ cấu trúc đặc trưng của poly(1,8-DAN).

Phương pháp CV cũng chứng tỏ điện cực lai poly(1,8-DAN) tổng hợp được có hoạt tính điện yếu nhưng nhạy cảm với ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Sự có mặt của đồng trên bề mặt điện cực lai được nhận biết nhanh chóng bằng phổ von-ampe sử dụng kỹ thuật sóng vuông thông qua pic oxy hóa  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$  xuất hiện rất rõ nét tại 0,5 V.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. I. Neaves, J. V. Hatfield - Sensors and Actuator B **27** (1995) 223.
2. M.C. Pham, M. Oulahyane, M. Mostefai, and M. Chehimi - Synth. Met. **93** (1998) 89.
3. A.Kudelski, J. Bukowska, K. Jackowska - J. Mol. Struct. **41** (1999) 482-483.

4. A. Meneguzzi, M. C. Pham, J. C. Lacroix, B. Piro, A. Adenier, C. A. Ferreira, P. C. Lacaze - J. Electrochem. Soc. **148** (2001) B121.
5. J. C. Vidal, E. Garcia-Ruiz, J. Espuelas, T. Aramendia, J. R. Castillo - Anal. Bioanal. Chem. **377** (2003) 273.
6. B. T. Palys, J. Bukowska, K. Jackowska - J. of Electroanal. Chem. **428** (1997) 19.

## SUMMARY

### ELECTROSYNTHESIS OF POLY(1,8-DIAMINONAPHTHALENE) FILM IN AQUEOUS MEDIUM

Poly(1,8-diaminonaphthalene) was electrosynthesized on platinum in aqueous acid solution by potentiodynamic technique using hydrochloric acid as an electrolyte support. Structure of the obtained polymer film was determined by Raman Spectroscopy. The Raman spectrum showed clearly the poly(1,8-DAN) structure according well to the literature. The sensing behavior of the obtained modified electrode towards Cu(II) ion was investigated by the change of film electroactivity via complexation copper-polymer after its immersion in the solution CuCl<sub>2</sub>. The results showed the presence of copper in the poly(1,8-DAN) matrix that can be detected by square wave voltammetry.

*Địa chỉ:*

*Nhận bài ngày 29 tháng 2 năm 2008*

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện KHCN Việt Nam.