

TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG BẢO VỆ KIM LOẠI CỦA MÀNG POLYPYRROLE PHA TẠP BẰNG ANION HEXAFLUOROTITANATE TiF_6^{2-}

PROPERTIES AND CORROSION PROTECTION FOR METAL OF POLYPYRROLE FILM DOPED WITH HEXAFLUOROTITANATE TiF_6^{2-} ANION

Lê Minh Đức¹, Nguyễn Thị Hương²

¹Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; lmduc@dut.udn.vn

²Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng; huongdhsp@gmail.com

Tóm tắt - Polymer dẫn điện rất được quan tâm nghiên cứu trong thời gian gần đây do những tính chất đặc biệt của chúng. Polypyrrole (PPy) là một trong những polymer dẫn điện có độ bền, độ dẫn điện cao. Anion đối hay anion pha tạp trong polymer đóng vai trò quan trọng trong bảo vệ kim loại của màng polymer. Trong nghiên cứu này, anion TiF_6^{2-} được pha tạp vào polypyrrole bằng phương pháp điện hóa. Phổ tổng trở điện hóa cho thấy anion này có thể di chuyển ra khỏi màng polymer trong quá trình khử và không phụ thuộc kích thước cation trong dung dịch. Thí nghiệm quét thế Kelvin cho thấy anion TiF_6^{2-} có khả năng cải thiện độ bám dính màng polymer trên nền điện cực Au/ thủy tinh. Kết quả phân tích XPS cho thấy tại điểm bóc tách, lượng Ti trong PPy ít hơn so với vị trí khác do đã di chuyển ra khỏi màng. Bằng cách trao đổi anion pha tạp, màng polypyrrole pha tạp bằng TiF_6^{2-} đã được phủ lên nền thép thường. Khả năng tự bảo vệ ăn mòn của màng được thể hiện qua thí nghiệm đo thế hở mạch.

Từ khóa - polypyrrole; hexafluorotitanate; trao đổi anion; tự bảo vệ, bóc tách màng.

1. Đặt vấn đề

Polypyrrole (PPy) được biết là một polymer dẫn điện có độ bền trong môi trường, tính chất dẫn điện tốt. Nhiều ứng dụng của loại PPy được nghiên cứu và mở rộng khả năng ứng dụng trong công nghiệp. Điều kiện tổng hợp, cấu trúc là những thông số quan trọng ảnh hưởng đến tính chất của PPy [1].

Nhiều tác giả cho rằng, độ dẫn của PPy bị ảnh hưởng bởi loại anion được pha tạp trong polymer. Anion pha tạp vào polymer sẽ tương tác tĩnh điện với các tâm tích điện trên mạch polymer. Vì vậy, tính chất oxi hóa khử dẫn đến khả năng bảo vệ của màng có thể điều khiển bằng sự di chuyển vào ra của anion. Các ứng dụng cũng được mở rộng hơn.

Chọn lựa đúng loại anion pha tạp là hết sức cần thiết, có thể cải thiện một vài tính chất của PPy. Anion oxalate, molybdate được biết là những anion có tính ức chế ăn mòn thép, do vậy khi được pha tạp trong PPy có thể cải thiện tính bảo vệ cho màng. Cơ chế tự bảo vệ kim loại có thể đúng với các loại anion này khi sử dụng PPy làm lớp phủ bảo vệ kim loại. Khả năng bị bóc tách màng cũng thay đổi theo loại anion [2, 3].

Mặc dù nhiều công trình thảo luận các phương pháp tạo màng với các loại anion khác nhau, sử dụng các anion thường gặp như oxalate, molybdate. Nhưng nghiên cứu ảnh hưởng của anion như TiF_6^{2-} , vẫn chưa được nhiều. Các thí nghiệm khảo sát sơ bộ ban đầu cho kết quả khả quan.

Bài báo này trình bày các kết quả thu được với màng PPy được pha tạp bằng anion TiF_6^{2-} . PPy được kết tủa điện hóa trên điện cực Au/ thủy tinh để nghiên cứu khả năng bóc

Abstract - Recently, much research has been done on conductive polymer due to its special properties. Polypyrrole (PPy) has been known as stable and high conductivity polymer. Counter-ion or dopant anion has played an important role for corrosion protection of polymer. In this study hexafluorotitanate anion (TiF_6^{2-}) has been doped in polypyrrole electrochemically. Impedance spectroscopy results showed that TiF_6^{2-} could move from the PPy film during reduction and this did not depend on size of cation in solution. Scanning Kelvin Probe experiments revealed that TiF_6^{2-} could improve the adhesion of PPy on Au/glass electrode. XPS results showed that Ti amount at the defect was smaller than that at other sites, due to the movement of anion from the film. By anion exchange process, PPy film doped with TiF_6^{2-} could be stable on iron substrate. Its self-healing property could be observed with the open circuit potential measurement.

Key words - polypyrrole; hexafluorotitanate; anion exchange; self-healing; delamination.

tách màng. Bằng phương pháp trao đổi anion màng PPy được tạo ra thành công trên nền thép thường. Sự có mặt của TiF_6^{2-} đã góp phần cải thiện khả năng chống ăn mòn của màng PPy trên nền thép thường.

2. Thực nghiệm

Màng PPy pha tạp bởi anion TiF_6^{2-} ($\text{PPy}/\text{TiF}_6^{2-}$) bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch chứa 0,1 M monomer pyrrole, ở nhiệt độ phòng. Bình điện phân gồm 3 điện cực: điện cực làm việc là điện cực Au/ thủy tinh với diện tích 1cm^2 , điện cực so sánh calomen (SCE), điện cực đối là điện cực thép không gỉ. Monomer pyrrole được cung cấp từ hãng Aldrich 98%, bảo quản lạnh ở 4°C . Sau khi tổng hợp, mẫu PPy được rửa sạch trong nước cất, sấy khô trong dòng khí H_2 . Màng thu được có độ dày khoảng 150 micromet.

Phổ tổng trở điện hóa được đo trên thiết bị IM6 Impedance của Zahner Elektrik (CHLB Đức). Dải tần số từ 100 kHz đến 0,1 Hz. Màng $\text{PPy}/\text{TiF}_6^{2-}$ bị khử từ điện thế +0,1 V đến -1V trong dung dịch $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ 0,1M, thời gian chờ ở mỗi giá trị điện thế khử là 10 phút.

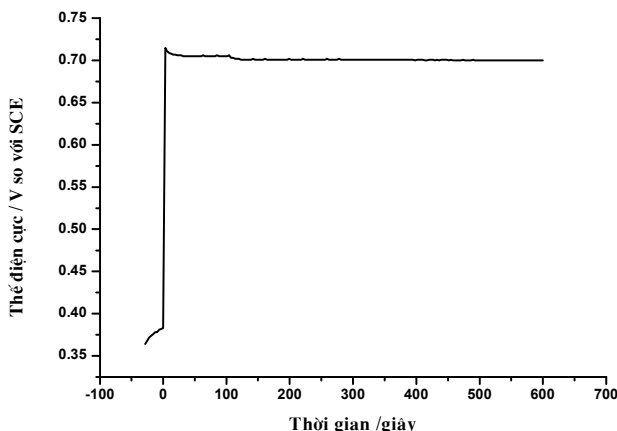
Thép thường với diện tích 4cm^2 được đánh bóng bằng giấy nhám loại 600, rồi 2000. Sau đó rửa sạch bằng ethanol trong bể khuấy siêu âm.

Khả năng bóc tách màng được đánh giá bằng thiết bị Scanning Kelvin Probe. Mẫu được đo trong độ ẩm 95%, dung dịch ăn mòn tách màng là KCl 0,1M. Sau khi màng bị bóc tách, màng được đo phổ quang electron (XPS) để phân tích hàm lượng Ti có trên mẫu sau khi màng bị bóc tách. Các thí nghiệm này tiến hành tại Viện Nghiên cứu Sắt Dusseldorf, CHLB Đức [4].

3. Kết quả và thảo luận

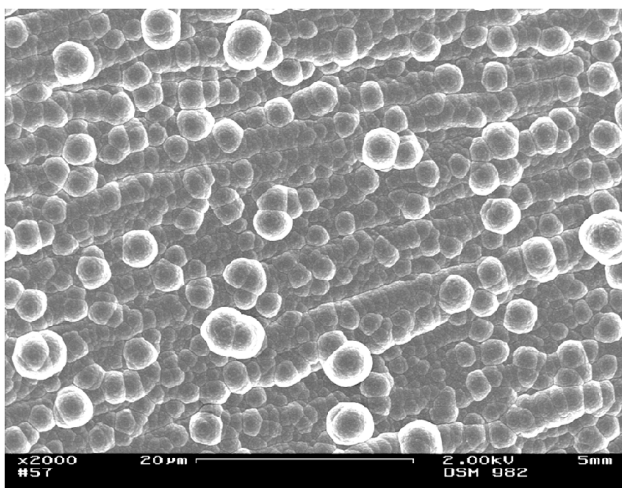
3.1. Tổng hợp điện hóa màng PPy pha tạp bởi TiF_6^{2-}

Màng PPy được tổng hợp điện hóa bằng phương pháp áp dòng không đổi 0,5 mA/cm² trong dung dịch 0,1M H_2TiF_6 và 0,1M monomer pyrrole ở nhiệt độ phòng, điện cực làm việc là Au/ thủy tinh. Đường cong thế - thời gian được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Đường cong thế - thời gian của quá trình polymer hóa điện hóa PPy trong dung dịch H_2TiF_6

Trong thời gian rất ngắn, gần như ngay tức thời, giá trị thế điện cực tăng nhanh chóng đến giá trị không đổi. Đây chính là thế oxy hóa monomer pyrrole. Quá trình tạo màng có thể nhìn thấy bằng mắt thường qua thay đổi màu sắc của điện cực. Màng đồng nhất, không quan sát thấy vị trí bong tróc nào. Cấu trúc tế vi của màng có thể quan sát trên Hình 2.



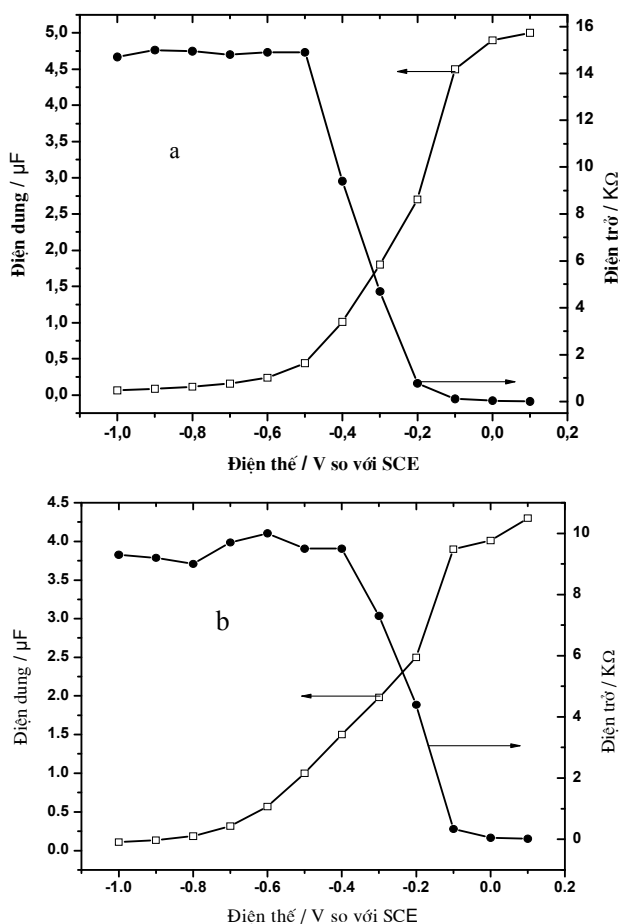
Hình 2. Cấu trúc tế vi của màng PPy/ TiF_6^{2-}

3.2. Phổ tổng trở điện hóa

Khả năng di chuyển ra khỏi màng PPy của anion TiF_6^{2-} trong quá trình khử được đánh giá bằng thí nghiệm phổ tổng trở điện hóa. Phổ được ghi trong các dung dịch có loại cation lớn (cation trong muối $(C_4H_9)_4NBr$) và nhỏ (cation trong muối KCl). Thế điện cực được thay đổi từ -0,1V đến +1V (so với điện cực calomen SCE). Sự thay đổi điện dung và tổng trở của màng trong quá trình khử được thể hiện trên Hình 3. Các giá trị này thu được sau khi tiến hành ghép số liệu vào một mô hình vật lý, thực hiện bằng phần mềm của máy đo.

Kết quả trên Hình 3 cho thấy, khi màng bị khử điện hóa trong cả hai dung dịch, anion có thể di chuyển được ra khỏi

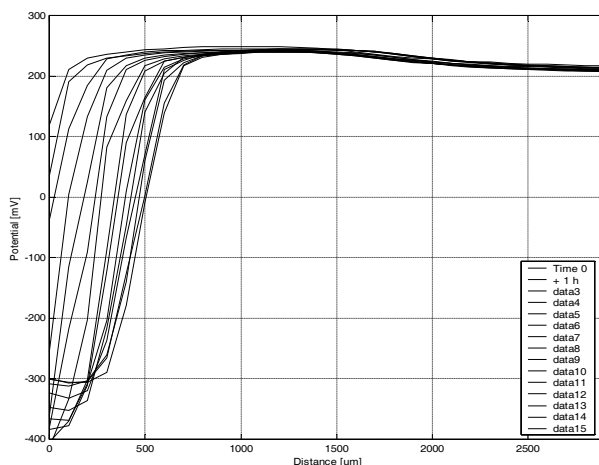
màng. Điều này được thể hiện qua điện trở của màng polymer R_{PM} tăng dần, đồng thời với điện dung màng C_{PM} (ở vùng tần số cao) giảm dần. Anion TiF_6^{2-} di chuyển ra khỏi màng dường như không phụ thuộc độ linh động của cation trong dung dịch [3, 4].



Hình 3. Sự thay đổi điện trở màng (●) và điện dung (□) của màng PPy/ TiF_6^{2-} trong hai dung dịch $(C_4H_9)_4NBr$ (a) và KCl (b)

3.3. Khả năng bóc tách màng

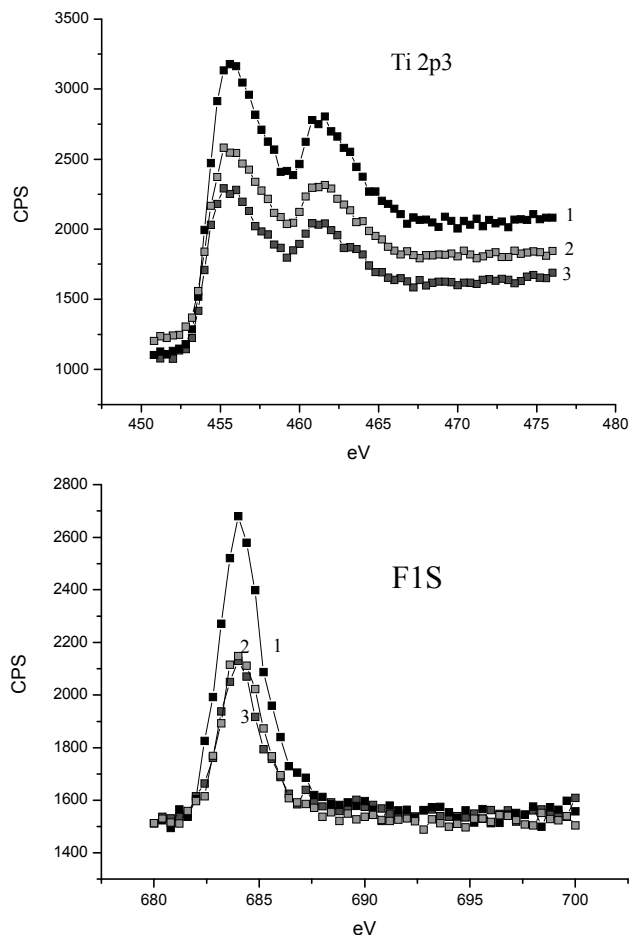
Khả năng bóc tách màng được nghiên cứu qua thí nghiệm quét thế Kelvin trong dung dịch KCl 0,1M. Màng PPy được phủ trên điện cực Au/ thủy tinh. Độ bóc tách màng theo thời gian được biểu diễn trên Hình 4.



Hình 4. Tốc độ tách màng PPy trong dung dịch KCl 0,1M

Ban đầu, màng còn bám dính rất tốt với nền kim loại nên chưa xảy ra hiện tượng bóc màng do các phản ứng cathode. Thế điện cực đo được nằm ở vùng điện thế dương, chính là điện thế oxi hóa khử của PPy. Theo thời gian, quá trình bóc màng xảy ra, khoảng cách tách màng lớn dần lên. Tuy nhiên, sau 15 giờ thí nghiệm, vùng tách màng chỉ khoảng 250 micromet. So với các màng PPy pha tạp molybdate, tốc độ này nhỏ hơn nhiều [4]. Sự có mặt TiF_6^{2-} đã cải thiện khả năng bóc tách màng khi phân cực điện hóa.

Sau khi bóc tách, màng được gửi đi xác định lượng nguyên tố Ti còn lại trong màng bằng phép đo XPS. Phổ XPS được thể hiện trên Hình 5.



Hình 5. Phổ XPS xác định Ti trong màng PPy 1) màng $\text{PPy}/\text{TiF}_6^{2-}$; 2) ở cách xa điểm bóc tách; 3) tại điểm bóc tách

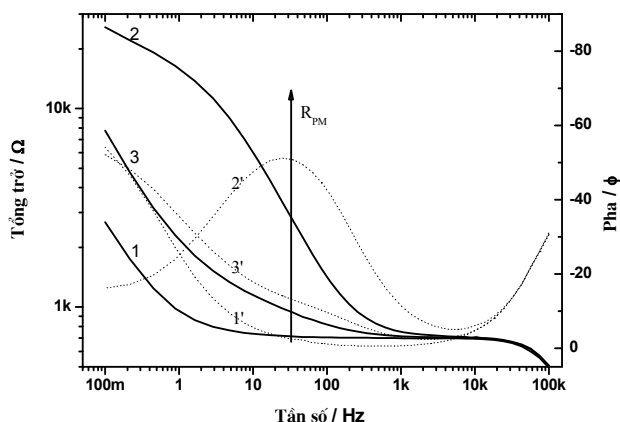
Kết quả XPS cho thấy nồng độ Ti tại điểm bóc tách màng nhỏ hơn ở vùng khác. Điều này cho thấy, TiF_6^{2-} đã di chuyển ra khỏi màng nên nồng độ Ti thấp hơn ở các vị trí khác.

3.4. Tạo màng $\text{PPy}/\text{TiF}_6^{2-}$ trên thép thường

Sau nhiều cố gắng tạo màng $\text{PPy}/\text{TiF}_6^{2-}$ bằng phương pháp điện hóa trực tiếp lên nền thép, màng vẫn không thể tạo ra được. Quá trình hòa tan thép quá nhanh đã ngăn cản PPy tạo thành màng trên nền thép.

Phương pháp trao đổi anion có thể đưa anion TiF_6^{2-} vào trong màng PPy phủ trực tiếp trên nền thép thường. Quá trình trao đổi anion được thực hiện theo từng bước kế tiếp nhau: 1) Tạo màng PPy pha tạp bằng molybdate trực tiếp trên nền thép [2]; 2) Màng bị khử (phân cực cathode) trong

dung dịch $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ 0,1M để đuổi các anion molybdate trong màng ra bên ngoài; 3) Màng được oxi hóa trong dung dịch H_2TiF_6 0,1M trong 10 phút ở điện thế +0,4V; 4) Màng rửa sạch bằng nước cất và đo tổng trở điện hóa.



Hình 6. Sự thay đổi tổng trở của màng 1) PPy pha tạp molybdate trên nền thép, 2) Màng PPy ở trạng thái khử, 3) Màng PPy sau khi oxi hóa trở lại.

Sự thay đổi góc pha tương ứng là các đường 1', 2' và 3'

Trên Hình 6 là sự thay đổi tổng trở của màng ở các trạng thái: ban đầu; sau khi khử màng và sau khi oxi hóa trở lại. Ban đầu màng có độ dẫn điện cao nên tổng trở rất thấp chỉ 50 Ω (đường cong 1). Sau khi khử điện trở màng tăng đến 10 KΩ, màng chuyển sang trạng thái không dẫn điện. Tiếp tục oxi hóa, độ dẫn điện của màng được cải thiện trở lại (tổng trở khoảng 200 Ω). Kết quả trên Hình 6 cũng cho thấy, góc pha trong vùng tần số từ 10 Hz đến 100Hz cũng biến đổi tương ứng, góc lệch pha tăng khi điện trở màng R_{PM} tăng, giảm khi R_{PM} giảm. Góc lệch pha ở đây chính là lệch pha của dòng điện và điện thế áp đặt vào hệ đang nghiên cứu, góc lệch pha nhỏ (gần bằng 0) hệ polymer tương đương chỉ với một điện trở thuần. Khi điện trở tăng cao, độ dẫn của màng kém, góc pha sẽ chuyển dần về phía âm hơn, hệ sẽ tương đương với một điện trở và một tụ điện nối song song nhau và khi đạt -90° hay $-\pi/2$ hệ sẽ tương đương với một tụ điện. Màng polymer sẽ không dẫn điện trong vùng tần số này [2].

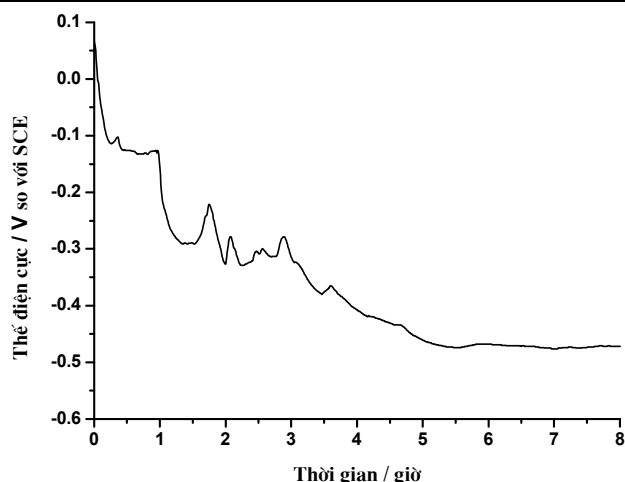
Như vậy bằng cách trao đổi anion, màng PPy trên nền thép thường đã được pha tạp bởi TiF_6^{2-} và độ bám dính của màng vẫn còn tốt [2, 3].

3.5. Thế hồ mạch của màng trong NaCl

Sau khi trao đổi anion, màng PPy trên nền thép thường được pha tạp bởi anion TiF_6^{2-} do thế hồ mạch trong dung dịch NaCl 0,1M. Kết quả được thể hiện trên Hình 7.

Ngay ban đầu, thế điện cực của màng giảm mạnh. Thế duy trì ở -0,1 V trong một khoảng thời gian (khoảng 1 giờ). Sau đó tiếp tục giảm và dao động ở vùng thế -0,3V trong thời 2 giờ nữa. Thế giảm nhẹ và duy trì trong một khoảng thời gian nữa sau khi giảm đến thế ăn mòn của thép thường. Màng PPy không thể tiếp tục bảo vệ nền thép nữa.

Như vậy, sự dao động ổn định của thế điện cực cho thấy quá trình thụ động - phá thụ động kim loại xảy ra liên tục. Anion TiF_6^{2-} có thể đã tham gia vào quá trình này (sau khi di chuyển ra khỏi màng), góp phần kéo dài thời gian thụ động cho nền thép thường.



Hình 7. Đường cong thế - thời gian của màng PPy pha tạp bằng TiF_6^{2-} trong dung dịch NaCl 0,1M

4. Kết luận

Màng PPy được pha tạp bởi anion TiF_6^{2-} trong dung dịch H_2TiF_6 0,1M bằng phương pháp điện hóa. Anion TiF_6^{2-} đủ linh động để di chuyển vào - ra khỏi màng bằng quá trình oxi hóa - khử.

Phổ tổng trở điện hóa cho thấy sự di chuyển ra khỏi màng của anion TiF_6^{2-} đã làm thay đổi điện trở và điện dung của màng.

Bằng cách khử và oxi hóa liên tiếp, các anion pha tạp trong màng được trao đổi, màng PPy có thể phủ trên nền thép thường bằng phương pháp điện hóa cho dù thép thường hòa tan khá nhanh khi phân cực anode.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Maria Grzeszczuk, Marcin Chmielewski, 'Influence of electrodeposition potential on composition and ion exchange of polypyrrole films in aqueous hexafluoroaluminate featured by EQCM molar mass to charge factors', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 681, 2012, 24–35.
- [2] U. Rammelt, L. M. Duc, W. Plieth, 'Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions', *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, Issue 12, 2005, 1225-1230.
- [3] Vu Quoc Trung, Pham Van Hoan, Duong Quang Phung, Le Minh Duc & Le Thi Thu Hang, 'Double corrosion protection mechanism of molybdate-doped polypyrrole/montmorillonite nanocomposites', *Journal of Experimental Nanoscience* 2012, 1– 11, iFirst.
- [4] M. Rohwerder, Le Minh Duc A. Michalik, 'In-situ investigation of corrosion localised at the buried interface between metal and conducting polymer based on composite coatings', *Electrochimica Acta.*, Vol. 54, Issue 25, 6075–6081, 2009.

(BBT nhận bài: 06/09/2014, phản biện xong: 08/11/2014)