

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT OXI HÓA KHỬ CỦA MÀNG POLYPYRROLE ĐƯỢC PHA TẠP BỞI ANION HEXAFLUOROTITANATE TiF_6^{2-}

A STUDY OF THE REDOX PROPERTY OF POLYPYRROLE FILM DOPED WITH HEXAFLUOROTITANATE ANION TiF_6^{2-}

Lê Minh Đức, Nguyễn Thị Hương

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

Tóm tắt: Polypyrrole (PPy) được quan tâm nghiên cứu trong nhiều năm gần đây do những tính chất đặc biệt của chúng như độ dẫn điện cao, bền, dễ dàng tổng hợp. Nhiều loại pha tạp đã được sử dụng để cải thiện tính chất của màng PPy. Anion TiF_6^{2-} được sử dụng làm chất pha tạp trong màng PPy nhằm tăng khả năng bảo vệ kim loại của màng. Trong quá trình oxi hóa/khử, điện trở và điện dung của màng polymer PPy thay đổi do có sự di chuyển vào/ra của anion và cation. Quét thế vòng điện hóa và Phổ tổng trở điện hóa được sử dụng cho nghiên cứu quá trình oxi hóa khử của PPy trong các dung dịch chứa loại cation lớn, nhỏ, lần lượt là tetrabutylammoniumbromide ($(C_4H_9)_4NBr$ 0,1M và NaCl 0,1M. Kết quả nghiên cứu cho thấy anion TiF_6^{2-} có thể di chuyển ra khỏi polymer trong quá trình khử. Điện dung và điện trở của màng PPy ít thay đổi trong quá trình khử. Tính chất oxi hóa khử của màng ít bị ảnh hưởng bởi loại cation, anion trong các dung dịch.

Từ khóa: polypyrrole, phổ tổng trở điện hóa, oxi hóa khử, cation lớn, thế vòng tuần hoàn

1. Đặt vấn đề

Polymer dẫn là loại vật liệu mới, có tiềm năng ứng dụng lớn trong nhiều lĩnh vực như chống ăn mòn kim loại, cảm biến hóa học, vật liệu điện cực cho nguồn điện hóa học... Nhiều bài báo, công trình, đăng ký phát minh được công bố có liên quan đến polymer dẫn ngày càng nhiều. Đặc biệt, các nghiên cứu về polymer dẫn phát triển mạnh sau phát hiện của 3 nhà hóa học Shirakawa, A. MacDiarmid và A. Heeger về tăng độ dẫn điện của polyacetylene. Giải Nobel Hóa học năm 2000 được trao cho họ, ghi nhận sự phát hiện tính chất đặc biệt của polymer dẫn [1].

Tính chất dẫn điện của polymer dẫn là tính chất quan trọng được tập trung nghiên cứu nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng. Polymer dẫn có thể ở các trạng thái dẫn điện, bán dẫn và cách điện phụ thuộc trạng thái oxi hóa hay khử của polymer. Tính oxi hóa khử của polymer được đặc biệt quan tâm do có ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất, khả năng ứng dụng của polymer. Quá trình oxi hóa/khử của polymer dẫn luôn kèm theo sự di chuyển vào/ra của các anion được pha tạp trong đó. Do vậy, anion pha tạp trong polymer dẫn nói chung có vai trò quan trọng quyết định tính chất oxi hóa khử và phạm vi ứng dụng của polymer dẫn [2-5]. Nhiều tác giả đã nghiên cứu bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp Cân vi lượng thạch anh điện hóa, đã cho thấy khối lượng của màng PPy giảm khi anion di chuyển ra khỏi màng [6]. Nói một cách khác, nếu quan sát được quá trình di chuyển vào/ra khỏi màng của anion, thì có thể kiểm soát được tính chất oxi hóa/khử của polymer dẫn. Cation trong dung dịch điện ly ảnh hưởng khá lớn đến tính chất oxi hóa khử của màng

Abstract: Polypyrrole (PPy) has been paid much more attention in the recent years due to their special properties such as high conductivity, stability, being easy to synthesis. Many dopants have been used for improving the properties of PPy. Anion hexafluorotitanate TiF_6^{2-} has not been paid much attention as a dopant of PPy film to improve its protective ability. During redox process the resistance and capacitance of polymer film will be changed due to the incorporation/release of anions and cations to/from the polymer film. Cyclic voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy were used to study the redox process of PPy film in a large and a small cation solution, 0.1 M tetrabutylammoniumbromide ($(C_4H_9)_4NBr$ and 0.1M NaCl, respectively. The results showed that anion TiF_6^{2-} could be released from the polymer film during the reduction. The capacitance and resistance of PPy film were changed a little bit during reduction. The redox property of the film has not been affected so much with cation and anion of the solution.

Key word: polypyrrole, Electrochemical Impedance Spectroscopy, redox, large cation solution, cyclic voltametry

PPy. Với cation cồng kềnh, kích thước lớn sẽ bị hạn chế di chuyển vào/ra màng trong quá trình oxi hóa/khử, nên anion được ưu tiên di chuyển vào/ra màng [2].

Nhiều anion khác nhau đã được nghiên cứu, pha tạp vào PPy nhằm thay đổi tính chất của polymer như oxalate, molybdate để tăng khả năng chống ăn mòn, theo cơ chế tự bảo vệ [6]. Anion dạng phức với Ti và Zr như ZrF_6^{2-} , TiF_6^{2-} tuy có nhiều triển vọng trong các ứng dụng chống ăn mòn, hiệu ứng trong phản ứng quang hóa... nhưng vẫn chưa có nhiều nghiên cứu liên quan [7].

Các kết quả nghiên cứu về pha tạp anion TiF_6^{2-} vào màng PPy được trình bày trong bài báo này với hy vọng tạo được lớp phủ PPy thông minh tự bảo vệ kim loại. Màng được tổng hợp trên điện cực Pt trợ để khảo sát các tính chất.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Monomer pyrrole (bảo quản ở 4°C, chung cất trước khi sử dụng), axit H_2TiF_6 , NaCl, $(C_4H_9)_4NBr$ được cung cấp bởi Sigma-Aldrich. Bình điện hóa là loại bình 3 điện cực – điện cực đối là lưới Pt, điện cực so sánh là điện cực calomen (Metrohm- CHLB Đức).

Potentiostat loại EG&G 263A (Hoa Kỳ) được ghép nối với bình đo để khống chế dòng, thế điện cực theo điều kiện thí nghiệm. Các giá trị điện thế được so sánh với điện cực calomen.

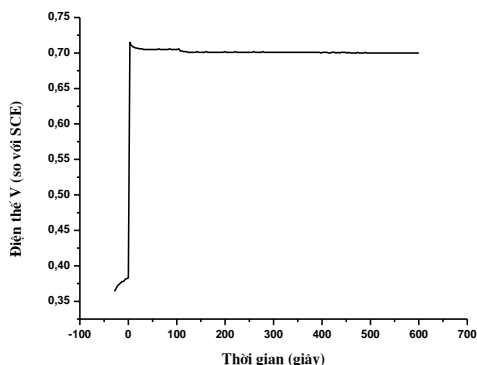
Tổng trở điện hóa được đo trên máy IM6 của hãng ZAHNER-elektrik (CHLB Đức). Vùng tần số khảo sát trong khoảng 100 kHz – 0,1 Hz. Dựa trên các số liệu tổng trở và góc lệch pha thu được, các giá trị điện trở màng,

điện dung của màng thu được sau khi lắp ghép, tối ưu với một mô hình vật lý thích hợp [2,3].

3. Kết quả và thảo luận

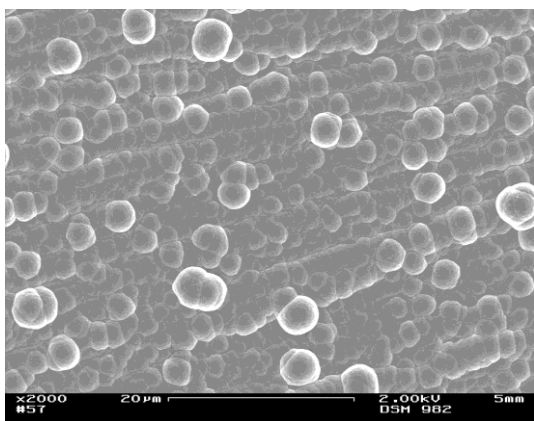
3.1. Tổng hợp polypyrrole (PPy)

Màng Ppy pha tạp bởi anion TiF_6^{2-} ($PPy(TiF_6^{2-})$) được tổng hợp điện hóa trên nền điện cực Pt ở mật độ dòng điện không đổi $1mA/cm^2$, trong dung dịch H_2TiF_6 0,1M, nồng độ monomer pyrrole 0,1M. Điện cực Pt dạng tấm, có diện tích $1cm^2$, bề mặt được tẩy sạch trước khi kết tủa màng. Quan hệ dòng điện-thời gian của quá trình tạo màng điện hóa thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. Đường cong thế-thời gian của quá trình polymer hóa điện hóa pyrrole trong dung dịch 0,1M H_2TiF_6 , 0,1M monomer pyrrole, mật độ dòng $1mA/cm^2$

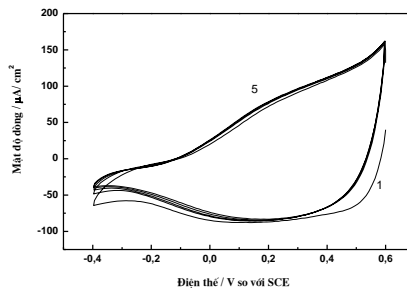
Điện thế polymer hóa của monomer pyrrole nhanh chóng đạt giá trị ổn định ở +0,7V. Có thể quan sát được màng $PPy(TiF_6^{2-})$ khá đồng nhất, có cấu trúc hoa súp lơ, bám dính tốt trên nền. Chiều dày màng khoảng $1,2 \mu m$, tính toán dựa trên giá trị điện lượng chuyển qua $0,4C/\mu m.cm^2$ và ảnh SEM. Cấu trúc tế vi của màng được trình bày trên Hình 2.



Hình 2. Cấu trúc tế vi của màng $PPy(TiF_6^{2-})$ trên nền Pt

3.2. Quét thế vòng tuần hoàn

Tính oxi hóa khử của màng $PPy(TiF_6^{2-})$ được khảo sát bằng quét thế vòng tuần hoàn. Màng được tổng hợp trên điện cực Pt, với chế độ điện phân như đã trình bày ở trên. Đường cong quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch 0,1M $(C_4H_9)_4NBr$ thể hiện trên Hình 3.

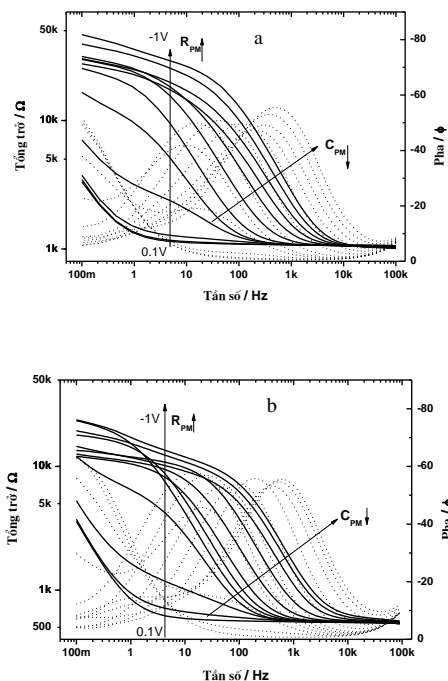


Hình 3. Đường cong quét thế vòng của màng $PPy(TiF_6^{2-})$ trong dung dịch $(C_4H_9)_4NBr$ 0,1M, tốc độ quét $20mV/s$. Số trên hình là số vòng quét

Có thể nhận thấy các pic khử và oxi hóa khá rõ ràng trên đường cong thế vòng tuần hoàn (Hình 3). Vòng quét khử đầu tiên thể hiện sự di chuyển ra khỏi màng của anion TiF_6^{2-} . Sau vòng thứ nhất, màng nhanh chóng ổn định thể hiện qua các đường quét thế gần như chồng khít lên nhau. Anion trong dung dịch là Br^- sẽ tham gia vào quá trình di chuyển vào ra màng, trao đổi anion với màng PPy cùng với quá trình oxi hóa khử. Như vậy, tính oxi hóa khử của màng được thể hiện rõ nét. Màng khá bền sau nhiều vòng quét thế tuần hoàn [2,3].

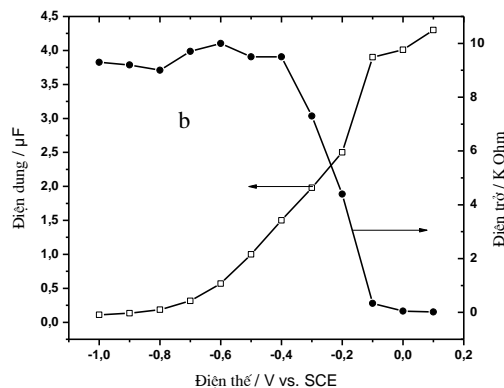
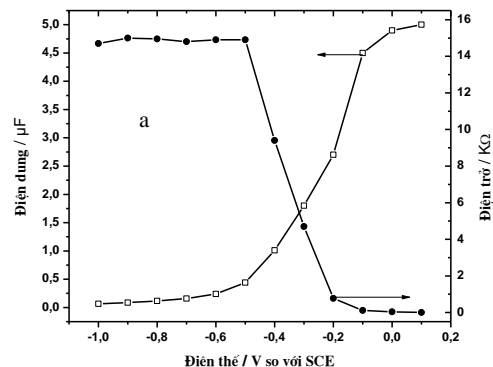
3.3. Phổ tổng trở điện hóa

Tổng trở điện hóa của màng $PPy(TiF_6^{2-})$ thu được trong hai dung dịch $(C_4H_9)_4NBr$ (cation lớn) và $NaCl$ (cation nhỏ, linh động). Thế khử của màng từ +0,1V đến -1V so với điện cực calomen. Phổ tổng trở được thể hiện Hình 4a,b.



Hình 4. Khử màng $PPy(TiF_6^{2-})$ trong dung dịch $(C_4H_9)_4NBr$ 0,1M (a); $NaCl$ 0,1 M (b). Đường nét đứt thể hiện góc lệch pha, đường liền là tổng trở.

Cả hai trường hợp, anion pha tạp trong màng PPy có thể được di chuyển ra khỏi màng. Sự tăng điện trở của màng R_{PM} , đồng thời giảm điện dung của màng C_{PM} (vùng tần số cao) thể hiện màng PPy bị khử [2]. Di chuyển của anion TiF_6^{2-} ra khỏi màng làm giảm tính chất điện dung của màng. Có thể nhận thấy quy luật khử của màng Ppy dường như ít bị ảnh hưởng bởi kích thước của cation trong dung dịch. Anion TiF_6^{2-} được ưu tiên trao đổi trong quá trình khử. Bằng quá trình ghép nối số liệu đo vào mô hình vật lý tương đương (quá trình fitting sau khi đo), các số liệu của R_{PM} , C_{PM} được biểu diễn ở Hình 5.



Hình 5. Sự thay đổi điện trở màng R_{PM} và điện dung màng C_{PM} trong dung dịch: a) $(C_4H_9)_4NBr$ 0,1M b) khử trong $NaCl$ 0,1 M

Giá trị R_{PM} , C_{PM} trong cả hai trường hợp thay đổi theo

điện thế, khá tương đồng. Điều này chứng tỏ, sự khử của màng hay sự di chuyển vào ra của các anion trong màng PPy ít phụ thuộc vào cation trong dung dịch. Điện dung C_{PM} chỉ sai khác ít 110nF và 60nF. So sánh với anion molybdate, TiF_6^{2-} linh động hơn, ít phụ thuộc vào loại cation trong dung dịch đo [2,5].

4. Kết luận

Màng polypyrrole đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch H_2TiF_6 . Màng thể hiện tính oxi hóa khử rõ rệt trong cả hai loại dung dịch cation lớn và cation nhỏ. Điện trở và điện dung của màng biến thiên phù hợp quy luật thường gặp. Sự di chuyển vào ra màng của các anion pha tạp trong màng có thể nhận thấy qua sự thay đổi giá trị của điện dung và điện trở màng PPy.

Theo cơ chế tự bảo vệ, di chuyển ra khỏi màng của anion pha tạp có khả năng ức chế ăn mòn là điều kiện cần thiết, quyết định hiệu quả bảo vệ kim loại.

Nhóm tác giả đang tiếp tục nghiên cứu khả năng tạo màng PPy pha tạp bởi anion TiF_6^{2-} trực tiếp trên nền thép thường nhằm cải thiện khả năng chống ăn mòn của màng, góp phần làm rõ cơ chế bảo vệ theo cơ chế thông minh.

Tài liệu tham khảo

- [1] The Royal Society of Chemistry, CHEM. COMMUN., 2003, DOI 10.1039/b210718j, Twenty-five years of conducting polymers.
- [2] W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, Lê Minh Đức, The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2366–2372.
- [3] Hà Mạnh Hùng, Lê Minh Đức, Trần Vĩnh Diệu and Vũ Quốc Trung, Molybdate Doped Polypyrrole: Preparation, Properties and Application, *Journal of Materials Science and Engineering A* 3 (5) (2013) 321-328.
- [4] Hà Mạnh Hùng, Trương Thị Nga, Lê Minh Đức, Trần Vĩnh Diệu, Vũ Quốc Trung. Tổng hợp và tính chất của màng phủ polypyrrole tổng hợp bằng phương pháp điện hóa trong môi trường axit xitric trên thép CT3. *Tạp chí Hóa học*, T.51 (2AB) 277-281, 2013.
- [5] Hà Mạnh Hùng, Đỗ Thị Minh Phượng, Lê Minh Đức, Trần Vĩnh Diệu, Vũ Quốc Trung, Tổng hợp và nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép CT3 của polypyrrole trong môi trường nước biển, *Tạp chí Hóa học*, T. 51(2AB) 271-276, 2013.
- [6] Vũ Quốc Trung, Phạm Văn Hoàn, Lê Minh Đức, Phương pháp cân bằng vi lượng và ứng dụng trong nghiên cứu động học của quá trình điện di, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 12, Số 1, 2007.
- [7] A. Yfantis, G. Appel, D. Schmeißer, D. Yfantis, Polypyrrole doped with fluoro-metal complexes: thermal stability and structural properties, *Synthetic Metals* 106 1999 187–195.

(BBT nhận bài: 02/01/2014, phản biện xong: 05/03/2014)