

HIỆN TƯỢNG BIẾN ĐỘNG OXI HOÁ - KHỬ PANi TRONG QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP ĐIỆN HOÁ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CV

Đến Tòa soạn 1-2007

LÊ XUÂN QUẾ, ĐÌNH VĂN DŨNG

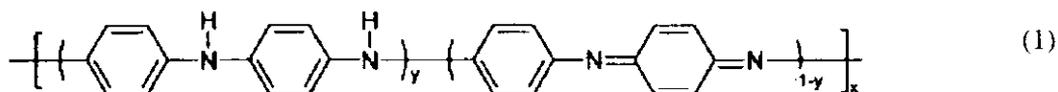
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

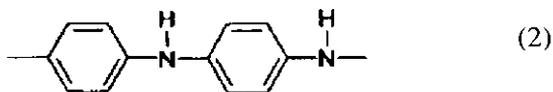
Polyaniline (PANi) has been electrochemically synthesized on stainless steels electrode in H_2SO_4 solution using CV technique with maximum polarisation potential $E_{max} = 1.0$ V/SCE. During the synthesis 3 couples of PANi redox reactions occur at suitable potentials. The redox reactions have been affected increasing corresponding energy barrier leading to displace forward the characteristic CV peaks according to CV scanning direction. The redox peaks modification has been studied in detail using a variation of peak potentials and currents as a function of CV cycles number. Some redox reactions can be continuously propagated but the others have been degraded during CV polarisation. It is found that at suitable E_{max} , the disappeared redox peaks can be restored to their sites at nearly original potential. Correlation between redox modification and structure of PANi has been also discussed.

I - GIỚI THIỆU

Polyanilin (PANi) là polyme dẫn điện quan trọng nhất trong số các polyme dẫn điện, có công thức cấu tạo cơ bản dạng



gồm các đơn vị khử hoàn toàn

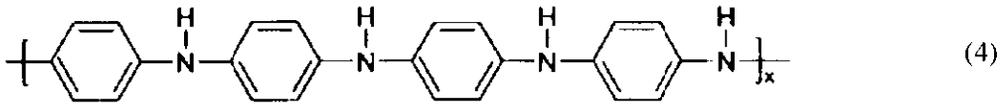


và oxi hoá hoàn toàn



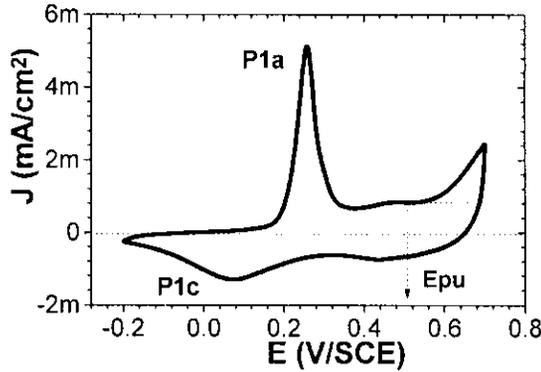
đan xen nhau [1 - 4].

Dạng khử hoàn toàn có cấu trúc cơ bản của polyanilin thông thường không dẫn điện, được gọi là leucoemeraldine (công thức (1) với $y = 1$):



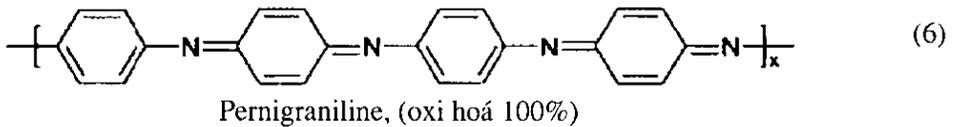
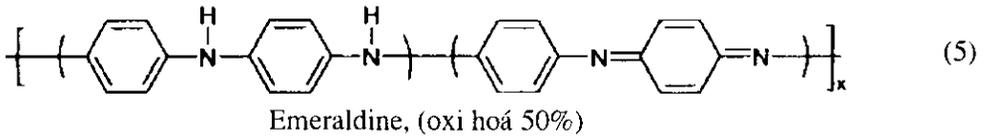
Với cấu trúc này PANi không dẫn điện, thể hiện trên đường CV (hình 1) có dòng điện bằng không từ -0,2 V đến 0,16 V trước khi xuất hiện pic 1a (P1a).

Tại điện thế dương hơn, PANi bị oxi hoá tạo thành pic 1a (a ký hiệu anốt), cấu trúc mạch PANi một phần biến đổi từ nhân benzen thành cấu trúc quinon (công thức (3)).



Hình 1: Đường CV đặc trưng của PANi trong dung dịch H₂SO₄

Có nhiều mức oxi hoá PANi, 0% là cấu trúc cơ bản (4) trên đây, 50% mạch bị oxi hoá tạo thành emeraldine (y = 0,5, công thức (5)) và 100% gọi là pernigranilin (y = 1, công thức (6)).



Trong thực tế mạch PANi có thể bị oxi hoá ở nhiều mức độ khác nhau, có tính liên tục trải từ 0 đến 100%, không hoàn toàn chỉ là hai mức 50% hay 100% nêu trên [4].

Ngược lại với quá trình oxi hoá, quá trình khử sẽ đưa PANi từ trạng thái oxi hoá cao về trạng thái oxi hoá thấp dần, đến 0%. Mỗi pic khử trên nhánh catốt của phổ CV tương ứng với một pic oxi hoá trên nhánh anốt, tạo thành cặp pic oxi hoá-khử, ví dụ pic catốt P1c tạo cặp với pic anốt P1a (hình 1) hình thành quá trình oxi hoá-khử có tính thuận nghịch, lặp đi lặp lại theo số vòng phân cực CV.

Chuyển hoá từ dạng oxi hoá này sang dạng khác cần có một mức năng lượng nhất định, tương ứng với một điện thế phân cực trên điện cực. Giá trị năng lượng - điện thế này phụ thuộc vào nhiều yếu tố, và có thể bị thay đổi suy biến theo điều kiện, quá trình chế tạo.

Trong quá trình tổng hợp điện hoá PANi có các quá trình oxi hoá sau:

1) Oxi hoá - polyme hoá ANi tạo thành PANi [5]:



2) Oxi hoá màng PANi, theo 2 bậc:

- Từ trạng thái không dẫn điện leucoemeraldine (LE), oxi hoá thành Emeraldine (EM) (pic a1)

- Từ EM oxi hoá tiếp thành dạng oxi hoá hoàn toàn, gọi là pernigraniline (PE).

Trong thực tế, quá trình oxi hoá PANi xảy ra phức tạp, chịu nhiều tác động của điều kiện phản ứng và xử lý sản phẩm. Vì vậy có thể tồn tại màng PANi có cấu trúc hỗn hợp của cả ba dạng cấu trúc LE, ME, PE trên. Đối với quá trình tổng hợp điện hoá, ở một điện thế polyme hoá nhất định trong dung dịch điện ly, PANi có thể bị oxi hoá - pha tạp với mức độ khác nhau dẫn đến các dạng cấu trúc đan xen hỗn hợp [4 - 6].

Một trong những công trình mới đây khảo sát có hệ thống về quá trình oxi hoá polyme hoá aniline (ANI) trong dung dịch axit sunfuric trên thép không gỉ (SS) [6] cho thấy có tới 4 pic oxi hoá anốt, và 3 pic khử catốt trên đường cong phân cực vòng đa chu kỳ (CV). Các pic oxi hoá và khử xảy ra trên điện cực Pt tại các điện thế tương ứng là [6, 7]:

- Tại điện thế 0,2V/SCE LE bị oxi hóa thành EM, và điện thế pic oxi hoá này có thể biến đổi, ví dụ giảm đến 0,17 V/SCE và tăng lên đến 0,26 V/SCE.

- Tại 0,5 V/SCE xuất hiện pic oxi hóa khử một số sản phẩm trung gian (như *p*-benzoquinon, paminophenol...), các sản phẩm này có thể được cài vào mạch PANi

- Tại 0,8V xuất hiện oxi hoá ME thành PE với chiều rộng khá lớn kèm theo oxi hoá ANi

- Pic thứ 4 tại lân cận 1,0 V/SCE kéo dài đến cuối phân cực anốt được cho là oxi hoá ANi (như vậy theo [6] điện thế oxi hoá ANi trên điện cực SS trần và trên điện cực biến tính SS/PANi được coi là có giá trị tương tự như nhau, không bị biến động do tác động của điện cực nền và quá trình tổng hợp điện hoá).

- Các pic khử xuất hiện tại 0,6 ; 0,5 ; 0,4 và 0,0 V.

Các pic hầu như không thay đổi vị trí (E_{pic}) theo số chu kỳ quét (10 chu kỳ), trừ pic anốt đầu tiên tại 0,2 V.

Việc xác định điện thế oxi hoá ANi trên

màng PANi mới hình thành bằng phương pháp vi phân đường CV [8] cho thấy điện thế oxi hoá này có chiều hướng biến đổi theo số chu kỳ phân cực CV (đến 40 chu kỳ). Như vậy không chỉ các pic oxi hoá khử PANi biến đổi theo quá trình phân cực, mà cả điện thế polyme hoá ANi cũng bị tác động bởi quá trình và thời gian phân cực. Hiện tượng biến động này cho đến nay chưa được khảo sát chi tiết, trong khi quá trình này có thể liên quan chặt chẽ đến thành phần và cấu trúc của màng PANi, tính chất của điện cực biến tính SS/PANi nổi riêng, cũng như đến đặc điểm của toàn bộ hệ điện cực biến tính nói chung.

Bài báo này giới thiệu kết quả khảo sát hiện tượng biến động điện thế phản ứng điện cực trong quá trình polyme hoá ANi tổng hợp màng PANi và oxi hoá khử màng này trong dung dịch axit H_2SO_4 trên điện cực nền thép không gỉ.

2. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu

Thiết bị đo điện hoá chính là máy AUTOLAB PGSTAT 30 (Eco Chemie B.V. Utrecht, The Netherlands) với chương trình ghi và xử lý số liệu tự động GPES 4.9 for Windows cài sẵn trong máy tính [9].

Phương pháp phân cực vòng tuần hoàn đa chu kỳ (cyclic voltammetry CV) được áp dụng để nghiên cứu quá trình polyme hoá ANi. Điện thế phân cực được quét trong khoảng -0,2 V đến 1,0 V, vận tốc quét thế 30 hoặc 50 mV/s. Số chu kỳ quét phụ thuộc vào yêu cầu của phép đo, có thể từ một vài đến hàng trăm chu kỳ.

Điện cực làm việc là thép không gỉ 316L, tương tự như tài liệu [6], được chế tạo và xử lý như trong [8, 10]. Điện cực đối là Pt, điện cực so sánh là calomen bão hoà, với cầu đo điện hoá K_2SO_4 hoặc H_2SO_4 . Thế điện cực trong bài đều được so với điện thế calomen bão hoà. Các hóa chất đều có độ tinh khiết PA, được định lượng bằng cân phân tích có độ chính xác 10^{-4} g. Chi tiết về phương pháp thí nghiệm đã được giới thiệu trong một số tài liệu đã công bố trước đây [5, 10].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Pic oxi hoá-khử PANi trong những chu kỳ CV đầu tiên

Phổ CV giai đoạn khơi mào polyme hóa ANi trong dung dịch H_2SO_4 tổng hợp PANi trên điện cực thép không gỉ (SS) được giới thiệu trong hình 2 và 3.

Chu kỳ 1 có dòng anốt (từ $-0,20$ V đến $1,0$ V) khá thấp trong vùng điện thế $E < 0,80$ V và không có pic oxi hoá nào. Tuy nhiên trên nhánh catốt quét thế ngược lại đã xuất hiện 3 pic khử rõ rệt, ký hiệu cp1 và ap1 (pic catốt và pic anốt thứ i, tính từ trái qua phải ngược chiều quét của thế phân cực catốt). Điện thế và dòng của các pic lần lượt là:

Chu kỳ 1

E_{cp} (V/SCE)	J_{cp} (10^{-4} A/cm 2)
$E_{cp1} = 0,098$	$J_{cp1} = -2,20,$
$E_{cp2} = 0,286$	$J_{cp2} = -1,74,$
$E_{cp3} = 0,512$	$J_{cp3} = -0,34.$

Chu kỳ 2

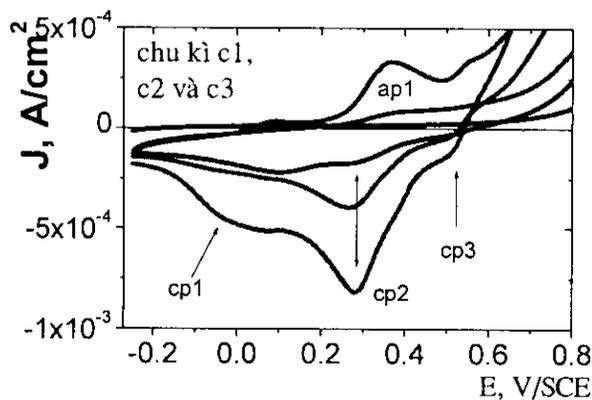
E_{cp} (V/SCE)	J_{cp} (10^{-4} A/cm 2)
$E_{cp1} = 0,075$	$J_{cp1} = -2,53$

$$E_{cp2} = 0,267 \quad J_{cp2} = -3,99$$

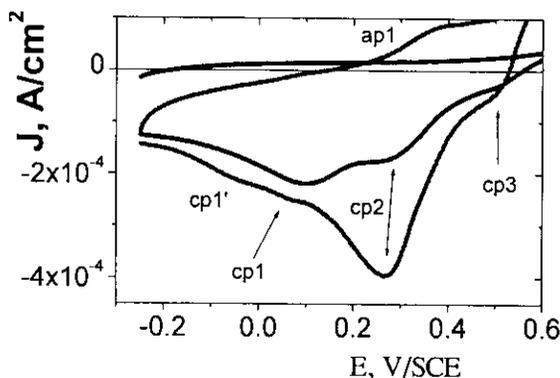
$$E_{cp3} = 0,496 \quad J_{cp3} = -0,54$$

Đến chu kỳ 2 trên nhánh anốt đã có dòng oxi hoá đầu tiên (4.10^{-6} A/cm 2) tại $0,10$ V và pic anốt 2 tại $E_{ap2} = 0,376$ V với dòng pic $J_{ap2} = 8,11.10^{-5}$ A/cm 2 (hình 2). Như vậy ngay từ chu kỳ 1, trong vùng thế $E > 0,95$ V [8], đã xuất hiện oxi hoá ANi tạo lớp PANi bám trên bề mặt điện cực và đồng thời oxi hoá tạo thành dạng emeraldine (EM) hay pernigraniline (PE), làm xuất hiện 3 pic khử trên nhánh catốt ngay trong chu kỳ c1 [6, 8]. Lớp PANi này có thể chưa phủ kín bề mặt điện cực, tuy nhiên đã xúc tác oxi hoá ANi [6 - 8], mặt khác bề mặt điện cực được biến tính bởi PANi mới hình thành làm tăng nhanh dòng anốt ngay ở điện thế khá thấp (c3, hình 3).

Ngay tại chu kỳ c2, các pic catốt đã có những biến đổi đầu tiên so với c1: E_{cp2} giảm còn $0,275$ và J_{cp2} tăng cao gấp hơn 2 lần J_{cp1} , trong khi cp1 biến dạng thành hai pic nhỏ dịch chuyển về phía điện thế âm hơn (hình 2).



Hình 2: Chu kỳ CV 1 và 2 tổng hợp PANi trên điện cực SS trong H_2SO_4 1M, 1% ANi, $E_{max} = 1,0$ V



Hình 3: Chu kỳ CV 1, 2 và 3 tổng hợp PANi trên điện cực SS trong H_2SO_4 1M, 1% ANi, $E_{max} = 1,0$ V

Đến chu kỳ thứ 3 pic oxi hoá PANi đã có giá trị khá cao, chứng tỏ lượng PANi bị oxi hoá lớn, có thể nói đã hình thành màng PANi định hình trên nền điện cực SS. Trên phổ CV chu kỳ c3 đã xuất hiện 3 pic oxi hoá (kí hiệu ap) và 3 pic khử phân biệt, hình thành 3 cặp (đã được mô tả trong [6]) oxi hoá-khử của PANi, ít nhiều có tính đối xứng:

Cặp 1: $E_{ap1} = 0,082$ V, $J_{cp1} = -3,8910^{-5}$ A, $E_{cp1} = 0,067$ V, $J_{ap1} = 5,2010^{-4}$ A,

Cặp 2: $E_{ap2} = 0,360$ V, $J_{cp2} = -3,3110^{-4}$ A, $E_{cp2} = 0,282$ V, $J_{ap2} = 8,2010^{-4}$ A,

Cặp 3: $E_{ap3} = 0,550 \text{ V}$, $J_{cp3} = -3,3210^{-4} \text{ A}$, $E_{cp3} = 0,505 \text{ V}$, $J_{ap3} = 1,3910^{-4} \text{ A}$.

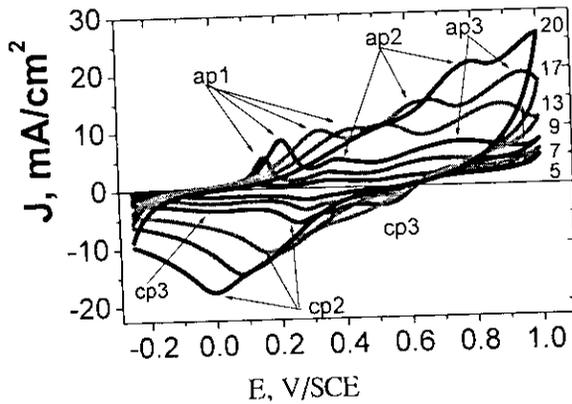
Trong số 3 cặp pic trên, cặp số 2 được gán cho quá trình oxi hoá các hợp chất trung gian (*p*-benzoquinon, *p*-aminophenol,...), cặp 1 là oxi hoá LE/ME và cặp 3 là ME/PE [6].

Như vậy polyme hoá ANi bằng phương pháp CV trên thép không gỉ trong dung dịch axit sunfuric xảy ra tại điện thế $E > 0,95 \text{ V/SCE}$ tạo lớp dẫn điện PANi oxi hoá trên điện cực ngay trong chu kỳ phân cực đầu tiên, màng PANi được định hình trong chu kỳ phân cực thứ 3. Các pic oxi hoá có thể hình thành do oxi hoá các sản phẩm trung gian [6], nhưng không nhất thiết là trên bề mặt màng PANi mới hình thành, mà có thể trong màng PANi xếp trên các mạch polyme dẫn điện (đã được oxi hoá). Các sản phẩm trung

gian có thể bị cài (implanted) trong mạch, kể cả monome ANi, hoặc được 'pha tạp' trong PANi, có thể tham gia phản ứng oxi hoá dễ dàng hơn, với mức năng lượng oxi hoá tới hạn thấp hơn, so với các sản phẩm trung gian trên bề mặt màng PANi hay trong dung dịch. Điều này nếu xảy ra sẽ là một trong những nguyên nhân quan trọng dẫn đến giảm thấp điện thế oxi hoá hay tăng cao điện thế khử trong hệ điện hoá đang xét.

2. Biến động của quá trình oxi hoá khử

Với các chu kỳ phân cực tiếp theo, màng PANi dày thêm, tuy nhiên các pic oxi hoá khử biến động khá mạnh theo chu kỳ phân cực (hình 4).



Hình 4: Phổ CV trên điện cực SS, $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M} + 1\% \text{ ANi}$, $E_{\text{max}} = 1,0 \text{ V}$, số chu kỳ 5-20 (ghi bên đồ thị)

Có thể dễ dàng nhận thấy đối với pic anốt 1 (ap1) điện thế pic E_{ap1} dịch chuyển về dương và dòng J_{ap1} chỉ tăng ở giai đoạn đầu, làm cho pic dần bị che lấp vào pic anốt 2 có dòng tăng mạnh (hình 4). Ngược lại pic anốt ap2 và ap3 đều có dòng tăng cao trong khi đỉnh pic E_{ap2} và E_{pa3} dịch chuyển mạnh về phía dương, E_{ap3} vượt ra ngoài khoảng đo $E_{\text{max}} = 1,0 \text{ V}$ (chu kỳ 20 hình 4).

Biến động trên đây của pic anốt được mô tả chi tiết hơn bằng đồ thị biến thiên của điện thế pic E_{ap} và dòng pic J_{ap} theo số chu kỳ (hình 5 và 6). Điện thế oxi hoá PANi, ở cả ba mức oxi hoá ap1 đến ap3, đều tăng theo số chu kỳ phân cực (hình 5) cho thấy:

- Mức độ thuận nghịch của quá trình giảm dần.

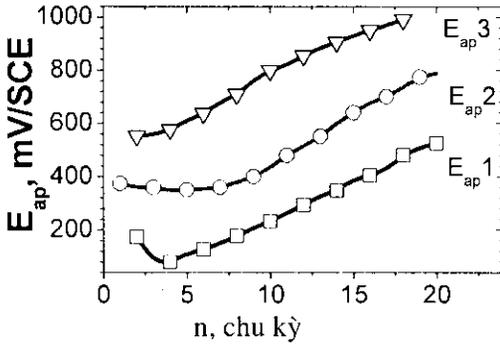
- Quá trình oxi hoá anốt LE thành EM, các chất trung gian và EM thành PE, ngày càng khó hơn, ở mức điện thế cao hơn.

Dòng oxi hoá tăng theo số chu kỳ thể hiện tốc độ oxi hoá màng PANi tăng lên, không phụ thuộc vào chiều dày hay khoảng cách khuếch tán các thành phần tham gia phản ứng. Dòng pic anốt 1 J_{ap1} đạt giá trị tới hạn sau 10 chu kỳ (hình 6).

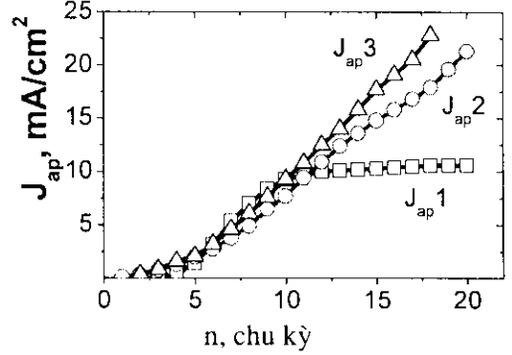
Đối với pic catốt, quá trình biến đổi diễn ra chậm ở giai đoạn đầu, E_{cp2} và E_{cp3} đều ổn định. Sau đó điện thế pic đều giảm về âm, trong khi

E_{cp2} và E_{cp3} giảm nhanh thì E_{cp1} giảm khá chậm, mặt khác dòng pic J_{cp2} tăng nhanh, J_{cp1} tăng chậm (phù hợp với diễn biến của J_{ap1}), dẫn đến sự chồng chập làm mất pic cp1 và cp3 (hình 4, 7

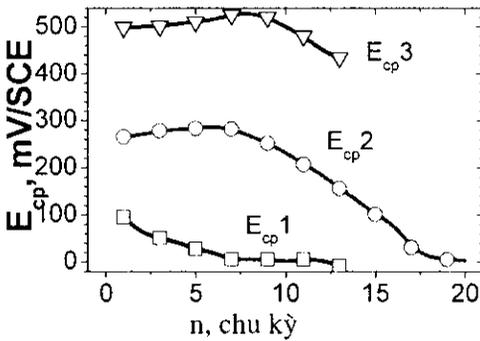
và 8). Sự dịch chuyển điện thế pic E_{ap} về phía dương và E_{cp} về phía âm trên phổ CV biểu hiện tăng dần mức độ không thuận nghịch và barie năng lượng của quá trình oxi hoá khử.



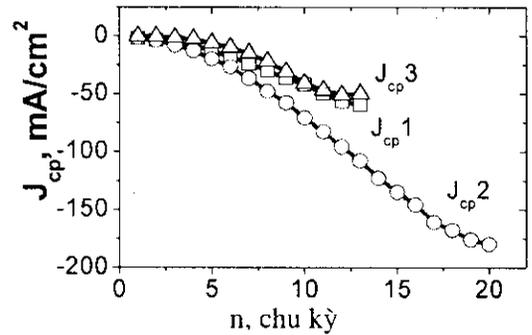
Hình 5: Biến thiên của điện thế pic anốt E_{ap} theo chu kỳ CV



Hình 6: Biến thiên của dòng pic anốt J_{ap} theo chu kỳ CV



Hình 7: Biến thiên của điện thế pic catốt E_{cp} theo chu kỳ CV



Hình 8: Biến thiên của dòng pic catốt J_{cp} theo chu kỳ CV

3. Tác động của E_{max} đến tính chất pic oxi hoá-khử

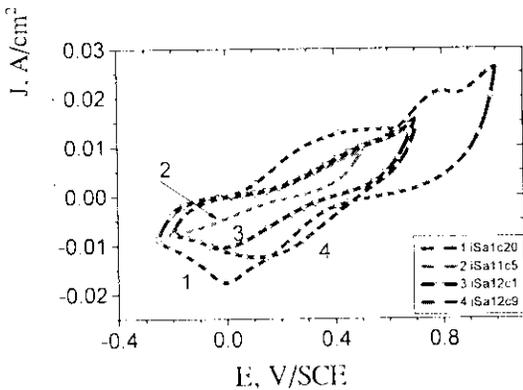
Sau khi tạo màng PANi với điện thế $E_{max} = 1,0$ V, nếu giảm thế E_{max} về 0,5 V, dù phân cực CV nhiều chu kỳ nhưng các pic oxi hoá-khử đều không xuất hiện. Tuy nhiên tăng lại E_{max} lên 0,7V, tại điện thế mà ở đó trên màng PANi xuất hiện oxi hoá ANi [8], pic oxi hoá-khử (tương ứng với vùng điện thế pic E_{ap1} và E_{ap2} , đặc biệt là vùng thế catốt có cả 3 pic E_{cp1} , E_{cp2} và E_{cp3}) dần dần hồi phục và tăng lên theo số chu kỳ CV (đường 3 và 4 hình 9). Quá trình oxi hoá khử mới hồi phục này có barie năng lượng oxi hoá (pic ap1 và ap2) thấp hơn, oxi hoá xảy ra ở vùng thế thấp hơn, khử xảy ra ở vùng thế dương hơn,

so với quá trình tương tự trên phổ CV tổng hợp PANi ban đầu (đường 1 hình 9).

Phân cực anốt cao đến 1V làm xuất hiện quá trình oxi hoá EM thành PE [6, 7], quá trình này có barie năng lượng cao hơn, xảy ra chậm hơn và kém thuận nghịch hơn so với quá trình oxi hoá LE thành EM.

Như vậy trên phổ CV có thể nhận biết các quá trình điện cực liên quan đến oxi hoá khử PANi, mức độ thuận nghịch và barie năng lượng của mỗi quá trình. Hơn nữa biến động của các quá trình oxi hoá-khử này theo thời gian phân cực, theo giá trị điện thế phân cực cao nhất E_{max} , ... có thể được phát hiện dễ dàng thông qua điện

thể đặc trưng của mỗi quá trình điện cực, mức độ biến động của chúng, và tốc độ của phản ứng điện cực thông qua giá trị và diễn biến của dòng điện tương ứng đo được trên phổ CV.



Hình 9: Biến thiên của phổ CV theo thể phân cực max E_{max}

- $E_{max} = 1.0V$: 1- Chu kỳ c20;
- $E_{max} = 0.5V$: 2- c1 \equiv c10, phổ CV không đổi;
- $E_{max} = 0.7V$: 3- c1 < 4- c9, dòng tăng mạnh ;
- $E_{max} = 0.5V$ dòng oxi hoá khử không hồi phục hoặc rất chậm, với $E_{max} = 0.7 V$ dòng oxi hóa khử tăng đều (đường 3, 4).

Mặc dù quá trình tổng hợp điện hoá PANi rất phức tạp, với nhiều phản ứng điện cực liên quan xảy ra ở các barie năng lượng khác nhau, nhưng bằng phương pháp CV có thể phân biệt và qua đó khảo sát, điều chỉnh các phản ứng này. Đây là một trong những ưu thế nổi bật của phương pháp tổng hợp và pha tạp PANi bằng phân cực CV.

IV - KẾT LUẬN

Quá trình tổng hợp điện hoá màng PANi trong dung dịch axit sunfuric trên điện cực thép không gỉ SS bằng phương pháp CV với $E_{max} = 1,0 V$ xảy ra phức tạp với nhiều quá trình điện cực oxi hoá và khử khác nhau, các quá trình này biến động mạnh về mức barie năng lượng theo số chu kỳ phân cực. Một số quá trình oxi hoá và khử có thể được hồi phục về mức barie năng lượng thấp hơn nếu giảm điện thế E_{max} phân cực CV về giá trị thích hợp.

Biến động của quá trình oxi hoá khử xác

định được trên phổ CV tổng hợp và pha tạp PANi, nhất là về mức barie năng lượng phản ứng, là do biến động về thành phần, cấu trúc và tính chất của màng PANi. Nghiên cứu mối tương quan này có thể dẫn đến kiểm soát được đặc điểm màng PANi ngay trong quá trình tổng hợp theo những yêu cầu định trước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. C. Chiang and A. G. MacDiarmid. Synthetic Metals, 13, 193 (1986).
2. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter and A. J. Epstein. Synthetic Metals, 18, 285 (1987).
3. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein. Faraday Discuss. Chem. Soc., 88, 317 (1989).
4. A. G. MacDiarmid. Synthetic Metals, 125, 11 - 22 (2002).
5. Phạm Đình Đạo, Trần Kim Oanh, Lê Xuân Quế. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Tập XXXVIII, 3B, 87 - 91 (2000).
6. K. Rajendra Prasad, N. Munichandraiah. Synthetic Metals, 123, 459 - 468 (2001).
7. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, V. 3, Wiley, NY, 1997, 428.
8. Đinh Văn Dũng, Bùi Thị Thoa, Nguyễn Quang Hùng, Lê Xuân Quế. Hội nghị Khoa học Ăn mòn và Bảo vệ kim loại toàn quốc lần thứ 2, Đà Nẵng 4-2007.
9. Hứa Thị Ngọc Thoan, Dương Quang Huấn, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hoá học, T. 44 (2), 185 - 189, (2006).
10. General Purpose Electrochemical System (GPES) 4.9 for Windows, Eco Chemie B.V. Utrecht, the Netherlands, (AUTOLAB PGSTAT 30, Manuel), 2004.