

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA MÀNG POLYANILIN TRÊN NHÔM

Đến Tòa soạn 30-11-2006

PHAN THỊ BÌNH, NGUYỄN THẾ DUY

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Electrosynthesis of polyaniline (PANi) on aluminium substrate at an current constant of 1.75 mA/cm² in solution of anilin 0.3 M and H₂SO₄ 1 M was the aim of this paper. The electrochemical properties of PANi thin film decided their working ability and lifetime in electrochemical cell. The results showed this thin film was electrochemically increased with cyclic voltammetry number because of its electron transfer resistance were decreased from 11.23 kΩ to 5.93 kΩ.

Keywords: PANi thin film, Electrosynthesis.

I - MỞ ĐẦU

Polyanilin (PANi) là một trong số khoảng 10 polyme dẫn điện tốt nhất đang được nhiều nhà khoa học trong và nước ngoài quan tâm nghiên cứu đưa vào ứng dụng: bảo vệ ăn mòn kim loại [1], vật liệu nguồn điện [2, 4], linh kiện điện tử [2, 3],... Tổng hợp màng polyanilin trên một số kim loại như platin, nhôm, thép không gỉ bằng phương pháp điện hóa nhằm mục đích chế tạo thành các tế bào điện hóa có công suất nhỏ mang ý nghĩa thực tiễn rất lớn. Tính chất điện hóa của màng polyme dẫn sẽ quyết định khả năng làm việc và tuổi thọ của tế bào điện hoá. Bài báo này trình bày quá trình nghiên cứu tạo màng polyanilin trên vật liệu nền nhôm và khảo sát quá trình động học xảy ra. Kết quả thu được là màng polyme có hoạt tính điện hóa rất tốt: điện trở chuyển điện tích giảm và chiều cao của pic oxi hóa tăng lên theo số chu kỳ quét thế tuần hoàn.

II - THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Hóa chất: Để tạo màng polyanilin trên nhôm, chúng tôi sử dụng hỗn hợp anilin của hãng Prolabo của Pháp và axit sunfuric (hãng Merck) có nồng độ 0,3 M và 1 M tương ứng.

Bình đo điện hoá: Gồm điện cực nghiên cứu là nhôm có tiết diện 1 cm², điện cực đối là lưới platin, điện cực so sánh là calomen.

Thiết bị nghiên cứu: Các phép đo được tiến hành nghiên cứu trên hệ thiết bị Electrochemical Workstation IM6 (Zahner-Elektrik, CHLB Đức).

Tạo màng polyanilin: Tiến hành tạo màng polyanilin trên nền vật liệu nhôm, chúng tôi sử dụng hỗn hợp (anilin 0,3 M + H₂SO₄ 1 M) dưới chế độ dòng 1,75 mA/cm², thời gian là 10 phút trên thiết bị IM6. Sau khi tạo màng, rửa sạch monome bám dính trên bề mặt màng bằng nước cất rồi đem khảo sát tính chất điện hóa trong dung dịch axit sunfuric nồng độ 1 M.

Màng PANi được tiến hành khảo sát trong dung dịch axit sunfuric 1 M bằng hai phương pháp tổng trở và quét thế tuần hoàn:

- Phương pháp phổ tổng trở được tiến hành

do tại thế cân bằng ở dải tần số 100 mHz đến 100 kHz, biên độ 10 mV.

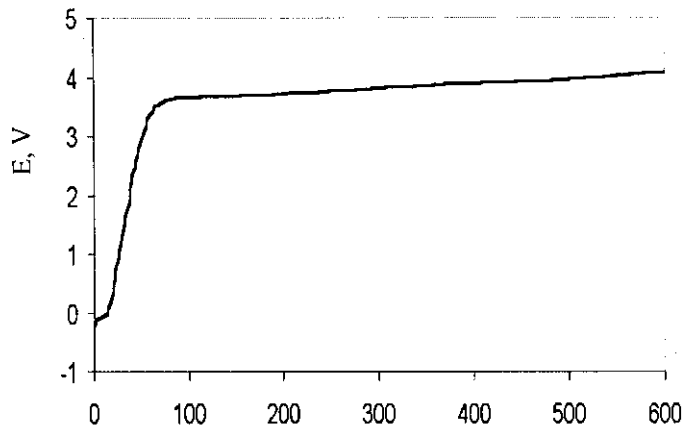
- Phương pháp quét thế tuần hoàn (CV) được tiến hành đo trong khoảng thế từ -0,5 V đến 0,25 V, tốc độ quét thế 20 mV/s, số chu kỳ quét là 20.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

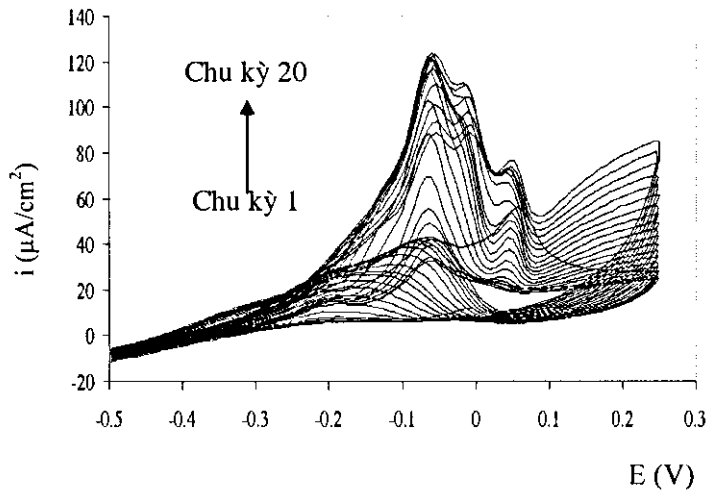
Hình 1 phản ánh điện thế đáp ứng trong quá trình tạo màng bằng dòng không đổi (1,75 mA/cm²). Ở vài giây đầu tiên điện thế tăng rất chậm và tăng đột ngột trong khoảng 50 giây tiếp

theo, giá trị điện thế lúc này đạt tới gần 3,5 V. Giai đoạn tiếp theo điện thế tăng rất chậm.

Hình 2 phản ánh đường cong quét thế tuần hoàn của màng PANi ở tốc độ 20 mV/s và bảng 1 là giá trị pic dòng oxi hóa tại vị trí điện thế tương ứng ở chu kỳ thứ 5, 10 và 20. Các pic anốt lớn dần theo số chu kỳ quét, tức là khả năng oxi hóa tăng lên. Tuy nhiên chúng ta thấy ở các chu kỳ đầu chỉ xuất hiện 2 pic oxi hóa, ở các chu kỳ tiếp theo có thể quan sát thấy 3 pic, sau chu kỳ thứ 15 đã hình thành 4 pic anốt rất rõ rệt. Điều này khẳng định rằng màng polyme càng ngày càng trở nên hoạt hoá.



Hình 1: Đường cong đáp ứng thế khi tạo màng PANi trên nền nhôm trong hỗn hợp dung dịch (anilin 0,3 M + H₂SO₄ 1 M)



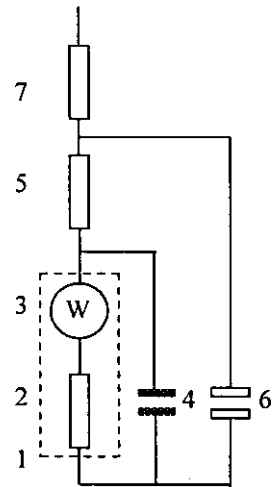
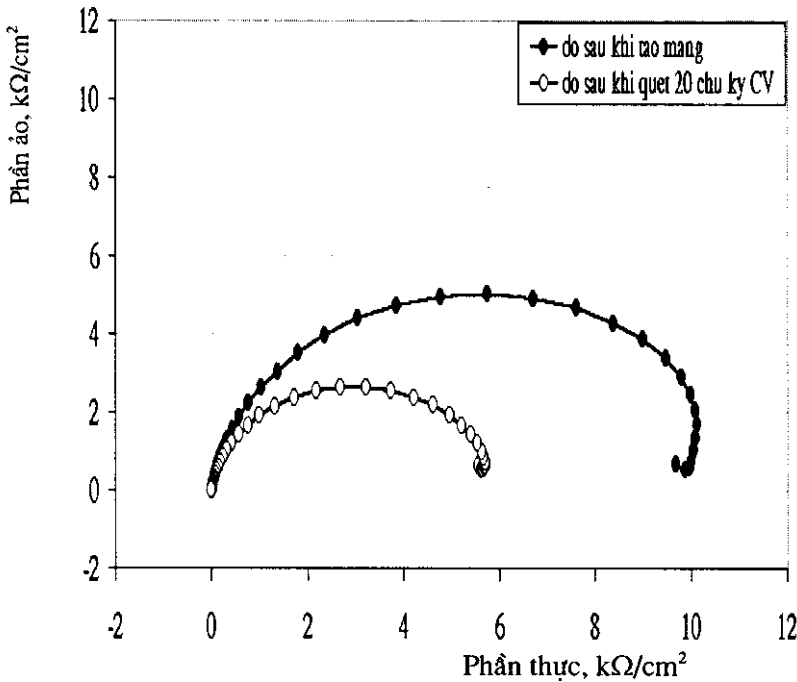
Hình 2: Phổ CV của màng PANi trên nhôm với tốc độ 20 mV/s (dung dịch đo H₂SO₄ 1 M)

Bảng 1: Giá trị pic dòng oxy hóa của phổ tuần hoàn vòng

STT chu kỳ CV	Pic 1		Pic 2		Pic 3		Pic 4	
	$I_{a1}, \mu A$	E_{a1}, mV	$I_{a2}, \mu A$	E_{a2}, mV	$I_{a3}, \mu A$	E_{a3}, mV	$I_{a4}, \mu A$	E_{a4}, mV
5	16,4	-191	49,3	-62	-	-	-	-
10	21,8	-194	103	-65	-	-	31,9	49
20	49,7	-122	93,5	-50	91,8	-5	74,1	49

Hình 3 phản ánh kết quả đo tổng trở của màng PANi sau khi chế tạo và sau khi đã tiến hành quét 20 chu kỳ CV với tốc độ 20 mV/s. Thông qua phần mềm mô phỏng chúng tôi đã tìm được sơ đồ tương đương gồm 7 thành phần phù hợp với kết quả thực nghiệm. Sơ đồ tương đương cho thấy các thành phần từ 1 ÷ 4 phản ánh quá trình xảy ra trong lỗ xốp của màng và 5 ÷ 6 phản ánh tính chất trên bề mặt màng. Như vậy quá trình chuyển điện tích và khuếch tán chỉ xảy ra trong lòng các lỗ xốp. Từ bảng 2 ta thấy

rằng sau khi chạy 20 chu kỳ CV, điện trở chuyển điện tích (2) đã giảm từ 11,23 xuống 5,93 kΩ và điện trở khuếch tán (3) tăng từ 6,201 lên 137,5 DW. Mặc dù có sự tăng giảm lớn như vậy nhưng sau 1ps điện trở hồi phục (1) của hai thành phần này lại có giá trị như nhau (107,5 kΩ). Giá trị của thành phần pha không đổi trong lỗ xốp (4) tăng từ 1,15 lên 2,89 μF, điện dung lớp kép của màng (6) tăng từ 2,06 lên 2,952 μF, điện trở màng (5) giảm từ 15,29 Ω xuống 9,563 Ω.



Hình 3: Phổ tổng trở dạng Nyquist của màng PANi đo ở tần số 100 mHz - 100 kHz, biên độ 10 mV (dung dịch đo: 1 M H₂SO₄)

Trong đó: 1: Điện trở hồi phục của (2+3); 2: Điện trở chuyển điện tích trong lỗ xốp
3: Điện trở khuếch tán trong lỗ xốp; 4: Thành phần pha không đổi trong lỗ xốp
5: Điện trở màng; 6: Điện dung lớp kép của màng; 7: Điện trở dung dịch.

Bảng 2: Giá trị các thành phần trong sơ đồ tương đương

Đặc điểm	1		2	3	4		5	6	7
	ps	k Ω	k Ω	DW	μ F	m	Ω	μ F	Ω
Sau khi chế tạo	1	107,5	11,23	6,201	1,15	0,817	15,29	2,06	0,646
Sau 20 chu kỳ CV	1	107,5	5,93	137,3	2,89	0,855	9,563	2,952	0,644

Nhìn chung thì tổng trở màng PANi sau các chu kỳ làm việc đã giảm đi rõ rệt, điều này chứng tỏ hoạt tính điện hóa của màng đã tăng lên rất đáng kể và phù hợp với nhận xét trong phân khảo sát CV của màng PANi.

IV - KẾT LUẬN

Tổng hợp màng polyanilin ở điều kiện: mật độ dòng 1,75 mA/cm², hỗn hợp dung dịch (anilin 0,3 M + H₂SO₄ 1 M), thời gian tạo màng 10 phút đã cho thấy hoạt tính điện hóa của màng khá cao, có khả năng làm giảm khoảng 47% điện trở chuyển điện tích, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trao đổi điện tích của màng. Từ các kết quả thu được có thể tiếp tục nghiên cứu để chế tạo tụ điện.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn Quỹ học bổng Humboldt đã hỗ trợ thiết bị nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. Dennis, Tallman Geoff Sinks. Anton Pominis Gordon G. Wallace. J. Solid State Electrochem. 6, P. 73 - 84 (2002).
2. K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amlnerkar. Materials Chemistry and Physics, 61, P. 173 - 191 (1999).
3. M. Morita. J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, 32, 365 (1994).
4. H. Tsutsumi, S. Yamashita and T. Oishi. Synthetic Metals, 85, P. 1361 - 1362 (1997).