

NGHIÊN CỨU POLYME HÓA ANILIN BẰNG PHÂN CỰC ĐIỆN HÓA

Đến Tòa soạn 4-3-2003

HOÀNG THỊ NGỌC QUYÊN¹, LÊ XUÂN QUẾ², ĐẶNG ĐÌNH BẠCH³

¹ITIMS, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

ABSTRACT

PANi can be synthesized by electrochemical techniques in an acid solution on metal electrodes. Three techniques usually applied are cyclic voltammetry (CV), potentiostatic (PS) and galvanostatic (GS) polarisation, among them GS method has many advantages.

Using electric current density $J = 7 \text{ mA/cm}^2$, concentration of aniline monomer 5 up to 30 g/l in H_2SO_4 1M solution, synthesis of polyaniline was realised continuously during 3 h and 5 h. It has been found that both polymer product conversion and electric current reaction productivity, H_m and H_j respectively, are relatively high. H_j depends strongly on the monomer concentration.

I - GIỚI THIỆU

Polyme dẫn điện đang được quan tâm phát triển ở nhiều nước công nghiệp trên thế giới, trong đó polyanilin (PANi), mặc dù được phát hiện từ lâu, nhưng gần đây mới được nghiên cứu và ứng dụng mạnh mẽ. Một trong những lĩnh vực ứng dụng điển hình PANi là tạo màng bảo vệ chống ăn mòn [1, 2].

PANi được tổng hợp bằng hai phương pháp: polyme hóa hóa học và polyme hóa điện hóa. Quá trình tổng hợp PANi bằng phương pháp điện hóa được thực hiện trên điện cực anốt, trong dung dịch axit có monome anilin (ANi) hòa tan. Cho đến nay cơ chế tổng hợp điện hóa PANi nói riêng và polyme dẫn nói chung, vẫn chưa được lý giải một cách thuyết phục. Tuy nhiên về tổng thể cơ chế polyme hóa điện hóa PANi được mô tả theo sơ đồ các bước chính như sau [3]: a) Khuếch tán và hấp phụ anilin, b) oxi hóa anilin, c) hình thành polyme trên bề mặt điện cực, d) ổn định màng polyme, e) oxi hóa - khử bản thân màng PANi.

Theo cơ chế tổng hợp điện hóa trên, có hai

giai đoạn liên quan trực tiếp đến phản ứng điện cực: giai đoạn khuếch tán và hấp phụ, phụ thuộc trực tiếp vào nồng độ monome và giai đoạn oxi hóa anilin, phụ thuộc vào nồng độ ANi đồng thời vào phân cực điện hóa.

Cả nồng độ monome và mật độ dòng đều có ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ và hiệu suất polyme hóa.

Trong thực tế có ba phương pháp phân cực điện hóa chính để chế tạo PANi:

1. Phương pháp phân cực vòng (cyclic voltammetry, ký hiệu CV) điện thế phân cực được quét tuyến tính tuần hoàn, từ điện thế E1 đến điện thế E2 và ngược lại, theo thời gian với vận tốc quét không đổi, dòng điện phản hồi được ghi lại để thiết lập đường cong i - E.

2. Phương pháp phân cực thế tĩnh (potentiostatic, ký hiệu PS) là phương pháp áp điện thế không đổi E và đo dòng phản hồi theo thời gian, thiết lập đường cong phân cực i - t.

3. Phương pháp phân cực dòng tĩnh (galvanostatic, ký hiệu GS) áp dòng điện không đổi

lên mẫu và đo điện thế điện cực E theo thời gian, thiết lập đường cong phân cực E - t.

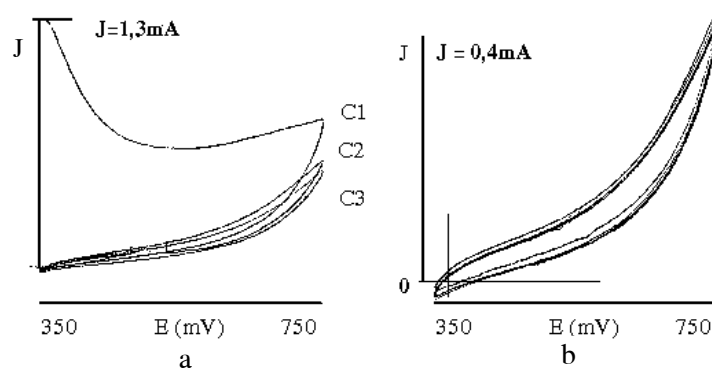
Chúng tôi giới thiệu dưới đây đặc điểm polyme hóa anilin (ANi) trong dung dịch axit bằng ba phương pháp phân cực điện hóa nói trên, trong đó việc ứng dụng phương pháp phân cực dòng tĩnh GS để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ monome đến quá trình tổng hợp PANi trong axit sunphuric được trình bày chi tiết. Điều kiện thực nghiệm liên quan được giới thiệu cùng với nội dung trong bài.

II - POLYME HÓA ĐIỆN HÓA ANi

1. Phương pháp phân cực vòng CV

Điều kiện polyme hóa ANi bằng phân cực vòng đa chu kỳ được giới thiệu trong [1, 3 - 5]. Phân cực vòng được thực hiện trong bình điện hóa hệ ba điện cực, nhiệt độ phòng, không khuấy, với máy potentiostat Wenking 72 của CHLB Đức.

Hình 1 giới thiệu đường cong phân cực vòng đa chu kỳ của thép CT3 trong dung dịch H_2SO_4 2M, từ 350 mV đến 750 mV.



Hình 1: Phổ phân cực vòng thép CT3 trong axit sunfuric, 350-750 mV
a: C1 (chu kỳ 1) - C3, b: C4 - C15

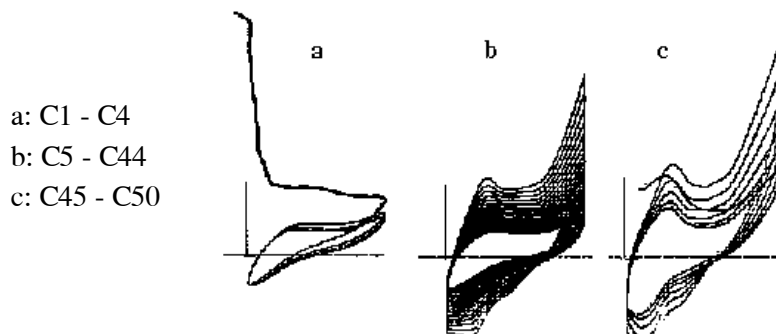
Độ nhạy đơn vị đo dòng điện: b gấp hơn 3 lần a

Càng tăng chu kỳ phân cực, dòng thụ động càng nhỏ. Sau C4, dòng thụ động đạt giá trị nhỏ nhất, các đường phân cực vòng trùng khít lên nhau (hình 1b).

Nếu có ANi 2% trong dung dịch, dòng phân cực tăng lên, xuất hiện màng PANi màu đen trên bề mặt điện cực (hình 2). Ba chu kỳ đầu tiên là

quá trình thụ động điện cực và khơi mào polyme hóa. Bắt đầu từ C4 dòng polyme hóa tăng nhanh, xuất hiện pic oxi hóa và pic khử PANi [4].

Thực tế cho thấy, việc xác định động học polyme hóa khá phức tạp. Với hai pic oxi hóa khử màng PANi trên đây, khó xác định được điện lượng thuần túy polyme hóa ANi.



Hình 2: Phổ phân cực vòng polyme hóa ANi tạo màng PANi trên thép CT3
 H_2SO_4 2M + 2% anilin, 300-700mV, 30mV/s,

2. Phương pháp phân cực thế tĩnh PS

Đối với polyme hóa bằng thế tĩnh PS, cần áp một điện thế đủ lớn để đồng thời thụ động nền, đồng thời oxi hóa anilin.

Quá trình thụ động của thép CT3 và sự khơi mào polyme hóa bằng phân cực thế tĩnh (PS) trong dung dịch nghiên cứu được giới thiệu trong hình 3.

Khi áp thế, dòng tăng cao đột ngột do tích điện cho lớp kép và có thể do cả hiện tượng oxi hóa trên bề mặt điện cực, đạt đến 500 mA/cm^2 . Thoát khí mạnh trên điện cực âm chứng tỏ quá trình khử hidro. Sau đó dòng điện giảm nhanh do thụ động trên bề mặt điện cực làm việc. Với thế PS 800 mV , dòng J_{\min} nhất quan sát được là J_{\min} nằm trong khoảng $2 - 6 \text{ mA/cm}^2$ (hình 3), lúc này chưa xuất hiện kết tủa PANi màu đen trên bề mặt điện cực.

Khi xuất hiện phản ứng polyme hóa điện hóa anilin, dòng điện tăng lên, và đạt đến giá trị ổn định (hình chèn trong hình 3). Dòng polyme hóa ổn định phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ anilin trong dung dịch.

Kết quả thực nghiệm cho thấy cần áp thế tĩnh cao hơn 700 mV để thụ động thép CT3 và khơi mào polyme hóa. Với phân cực bằng điện thế không đổi, điều quan trọng là lựa chọn được giá trị điện thế phù hợp [7].

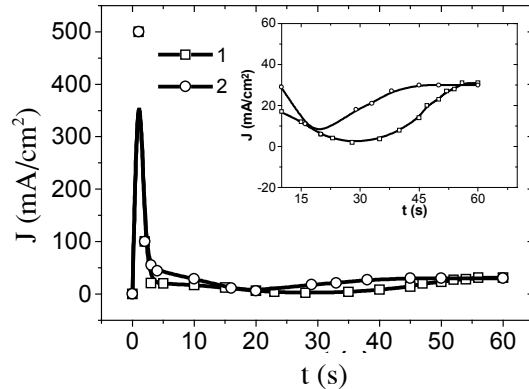
Tuy nhiên trong hệ nghiên cứu sử dụng phân cực thế tĩnh trên, dòng điện polyme hóa khá lớn, màng PANi phát triển nhanh, thường có độ xốp cao, dạng bột, không đều. Phân cực thế tĩnh PS không cho phép kiểm soát được tốc độ phản ứng.

III - PHƯƠNG PHÁP PHÂN CỰC DÒNG TĨNH GS

1. Một số đặc điểm của phân cực dòng tĩnh

Để tạo màng PANi đồng đều có độ xốp thấp trên điện cực, thường sử dụng phân cực dòng tĩnh GS, với ưu điểm nổi bật là điều chỉnh được tốc độ polyme hóa.

Với mật độ dòng phân cực không đổi, tốc độ polyme hóa lý thuyết được coi là hằng số, đồng thời dễ dàng xác định chính xác điện



Hình 3: Biến thiên dòng phân cực theo thời gian H_2SO_4 2 M, 2% thể tích ANi, thép CT3, 800 mV/SCE . Hai thí nghiệm cùng điều kiện

Hình chèn là phóng to đồ thị từ 10–60 s, dòng polyme hóa không đổi sau 50 s phân cực

lượng Faraday của hệ. Đây chính là điểm trội nổi bật của phương pháp GS so với các phương pháp PS và CV. Tuy nhiên cho đến nay chưa có kết quả thực nghiệm giới thiệu một cách hệ thống việc nghiên cứu polyme hóa ANi. Sau đây là một số kết quả khảo sát quá trình tổng hợp PANi bằng ứng dụng phương pháp GS.

Mật độ dòng được lựa chọn là 7 mA/cm^2 [8], tương đương với khả năng polyme hóa khoảng 10^{-6} g ANi trong một giây trên diện tích 1 cm^2 . Với mật độ dòng nhỏ, tốc độ polyme hóa chậm nhưng PANi thu được mịn hơn. Với mật độ dòng lớn, hầu hết PANi bị oxi hóa [9].

Polyme hóa ANi được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Điện cực làm việc là thép không gỉ có hàm lượng crom gần 18%. Điều kiện thực nghiệm polyme hóa ANi đã được giới thiệu trước đây [4, 5, 6, 8]. Sau khi chế tạo, PANi sản phẩm được rửa sạch bằng nước cất, loại bỏ hết chất tan. Sau đó để khô ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm được sấy khô ở 95°C trong 2 giờ, bảo quản trong bình kín khí có hút ẩm.

Hiệu suất khối lượng polyme hóa H_m (%) được tính theo công thức :

$$H_m (\%) = \frac{m_p}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

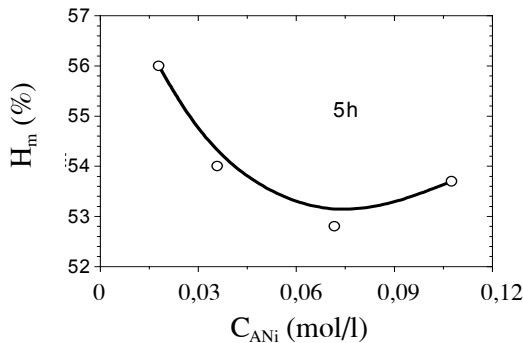
trong đó m_0 là khối lượng monome ANi hòa tan trong dung dịch trước khi phản ứng, m_p là khối

lượng polyme sấy khô thu được, qui theo lượng monome ANi đã tham gia phản ứng. Khối lượng m_0 của monome ANi được sử dụng là 5, 10, 20 và 30 g/l, thời gian phản ứng là 3 và 5 giờ.

Hiệu suất dòng H_j (%) được tính theo tỷ lệ giữa kết quả thực nghiệm và tính lý thuyết tính theo định luật Faraday. Lượng ANi tham gia phản ứng polyme hóa về mặt lý thuyết được tính theo công thức Faraday đã biết:

$$m_{lt} = \frac{It}{zF} M \quad (2)$$

trong đó m_{lt} (g) là khối lượng chất phản ứng lý thuyết. Theo cơ chế polyme hóa điện hóa ANi [3] $z = 1$. Hiệu suất dòng H_j (%) được tính bằng công thức :



Hình 4: Hiệu suất khối lượng polyme hóa H_m tính theo nồng độ monome C_{ANi}

Như vậy với phương pháp phân cực dòng tĩnh, có thể khảo sát dễ dàng một số thông số động học của polyme hóa ANi, góp phần hoàn thiện và kiểm soát được quá trình chế tạo PANi điện hóa.

IV - KẾT LUẬN

Phản ứng tổng hợp điện hóa PANi có thể được thực hiện bằng phân cực vòng đa chu kỳ (CV), phân cực thế tĩnh (PS) và phân cực dòng tĩnh (GS). Phương pháp GS có nhiều ưu điểm nổi bật so với các phương pháp CV và PS, được sử dụng để chế tạo PANi.

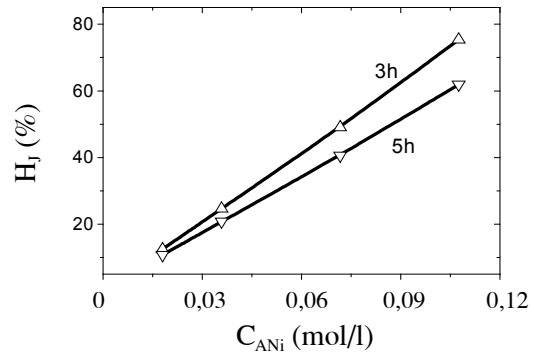
Đã xác định được hiệu suất chuyển hóa sản phẩm polyme hóa bằng phương pháp GS trong dung dịch axit sunphuric 1M, với mật độ dòng

$$H_j (\%) = \frac{m_p}{m_{lt}} \cdot 100 \quad (3)$$

2. Kết quả thực nghiệm và thảo luận

Hiệu suất H_m với mật độ dòng $J = 7 \text{ mA/cm}^2$ sau 5 giờ được giới thiệu trong hình 4. Sự phụ thuộc của H_j vào nồng độ ANi được giới thiệu trong hình 5.

Hiệu suất H_m đạt đến 56% trong dung dịch loãng. Với dung dịch đặc hơn hiệu suất chỉ đạt khoảng 54%. Hiệu suất H_j tăng gần như tuyến tính với nồng độ ANi. Hiệu suất dòng sau 5 giờ phản ứng thấp hơn so với 3 giờ có thể do nồng độ monome ANi ban đầu bị giảm ở mức độ nhất định.



Hình 5: Sự phụ thuộc H_j vào nồng độ ANi trong dung dịch

điện 7 mA/cm^2 và nồng độ monome $C = 5 - 30 \text{ g/l}$. Hiệu suất chuyển hóa sản phẩm khá cao, đạt 54 - 56%. Hiệu suất dòng có thể đạt đến 80%. Kết quả nghiên cứu trên làm rõ hơn hiệu quả polyme hóa điện hóa anilin để chế tạo polyalinin dẫn điện.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 8530502.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D.W. de Berry. J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 3, P. 1022 (1985).
2. Cl. Deslouis et M. Keddad. Lettre des Sciences Chimiques, CNRS (France), 2 (1999).

3. Junfeng Shou and David O. Wipf. J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 4, P. 1203 (1997).
4. Phạm Đình Đạo, Trần Kim Oanh, Lê Xuân Quế. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Tập XXXVIII, số 3B, Tr. 87 - 91 (2000).
5. Lê Xuân Quế, Bùi Thị Thu Hà. Tuyển tập Hội nghị chuyên ngành Điện hóa và ứng dụng, Hà Nội, Tr. 74 - 79 (2001).
6. Lê Xuân Quế, Bùi Thị Thu Hà, Đặng Đình Bạch. Tạp chí Hóa học, T. 40, số 1, Tr. 49 - 53 (2002).
7. Lê Xuân Quế, Đỗ Thị Hải. Tuyển tập Hội nghị KH & CN Hóa hữu cơ toàn quốc lần 2, Hà Nội, Tr. 436 - 440 (2001).
8. Hoàng Ngọc Quyên. Luận văn thạc sĩ, ITIMS, (2002).
9. Trần Kim Oanh. Luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên (2000).