

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT COMPOZIT TiO_2 – PANi TRÊN NỀN Ti TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUÉT THỂ TUẦN HOÀN

Nguyễn Thế Duyệt¹, Phan Thị Bình^{2,*}

¹Khoa hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2
Đường Nguyễn Văn Linh, P. Xuân Hòa, TX. Phúc Yên, Vĩnh Phúc

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: Phanthibinh@ich.vast.vn

Đền Tòa soạn: Chấp nhận đăng:

TÓM TẮT

Vật liệu compozit TiO_2 – polyanilin (PANi) được tổng hợp bằng phương pháp quét thể tuần hoàn (điều kiện tổng hợp: khoảng quét thể $-0,4 \div 1,1$ V, tốc độ quét 20 mV/s, số chu kỳ quét được thay đổi từ 50 đến 200) từ dung dịch H_2SO_4 0,1 M + Anilin (Ani) 0,1 M + TiO_2 (tỉ lệ khối lượng TiO_2 : ANi = 1 : 12) trên thiết bị đo điện hóa IM6 (Đức). Tính chất của vật liệu được phân tích bằng hồng ngoại, ảnh SEM và ảnh TEM. Tính chất điện hóa của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp quét thể tuần hoàn (tốc độ quét 20 mV/s, khoảng thể $-0,4 \div 1,4$ V so với điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl bão hòa) và phân cực vòng trong môi trường axit H_2SO_4 (0,5 M). Kết quả cho thấy PANi đã được lai ghép với TiO_2 tạo thành compozit có cấu trúc nano và có hoạt tính điện hóa ổn định. Bằng phương pháp phân cực vòng cho thấy không xuất hiện quá trình ăn mòn điểm đối với vật liệu nghiên cứu.

Từ khóa: TiO_2 -PANi cấu trúc nano, vật liệu lai ghép vô cơ – hữu cơ, polianilin.

1. MỞ ĐẦU

Polyanilin (PANi) là một trong số ít polyme dẫn điện được quan tâm nghiên cứu nhiều trong thập niên vừa qua nhờ các đặc trưng điển hình: độ dẫn cao gần như kim loại, tính chất điện hóa thuận nghịch cao, thân thiện môi trường và dễ tổng hợp. Nhiều công trình đã công bố về quá trình lai ghép PANi với một số oxit vô cơ như TiO_2 , PbO_2 , MnO_2 , V_2O_5 tạo thành compozit định hướng ứng dụng trong lĩnh vực điện hóa [1 - 4]. Trong số các oxit vô cơ này, TiO_2 là chất bán dẫn có tính chất quang điện hóa cao và bền môi trường nên được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như chế tạo pin mặt trời [5], điều chế ozone [6], sen sơ khí [7]. PANi- TiO_2 được tổng hợp bằng con đường điện hóa [8] hoặc kỹ thuật sol-gel [9] đều cho thấy PANi đóng vai trò phân tán hạt TiO_2 trong phân tử và làm tăng khả năng dẫn điện của TiO_2 . Lai ghép vật liệu bằng sự kết hợp giữa điện hóa và sol-gel còn ít được quan tâm khai thác.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả về quá trình tổng hợp và nghiên cứu tính chất của vật liệu compozit TiO_2 – PANi trên nền Ti từ TiO_2 dạng sol-gel kết hợp phương pháp quét thể tuần hoàn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu

2.1.1. Hóa chất

Các hóa chất anilin và H_2SO_4 của Merk, TiO_2 anata dạng sol – gel (50 g/l) có kích thước khoảng 20 nm do Viện Vật lý ứng dụng Viện HL KH&CNVN tổng hợp.

2.1.2. Chế tạo điện cực composit TiO_2 -PANi

Trước hết điện cực Ti đường kính 5 mm được đánh bóng cơ học bằng giấy nhám loại 2000, rửa sạch bằng nước cất, sau đó đánh bóng điện hóa trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M.

Tiếp theo composit TiO_2 -PANi được tổng hợp trên nền điện cực Ti từ dung dịch H_2SO_4 0,1 M + Anilin 0,1 M + TiO_2 (TiO_2 : Anilin = 1 : 12) bằng phương pháp quét thế tuần hoàn (CV) trong khoảng điện thế $-0,4 \div 1,1$ V (tốc độ quét: 20 mV/s) trên thiết bị điện hóa IM6 (Đức). Số chu kỳ quét được thay đổi từ 50 đến 200.

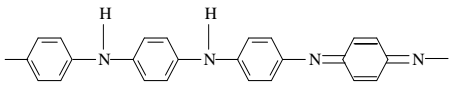
2.2. Đánh giá tính chất vật liệu

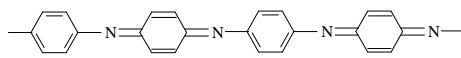
Sản phẩm được phân tích cấu trúc hình thái học bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp phân tích hồng ngoại, tính chất điện hóa được đánh giá bằng phương pháp CV (khoảng thế quét: $-0,4 \div 1,4$ V, tốc độ quét 20 mV/s) và phân cực vòng (tốc độ quét 5 mV/s) trong dung dịch axit sunfuric 0,5 M trên thiết bị điện hóa IM6 của Đức.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Quá trình tổng hợp composit bằng CV

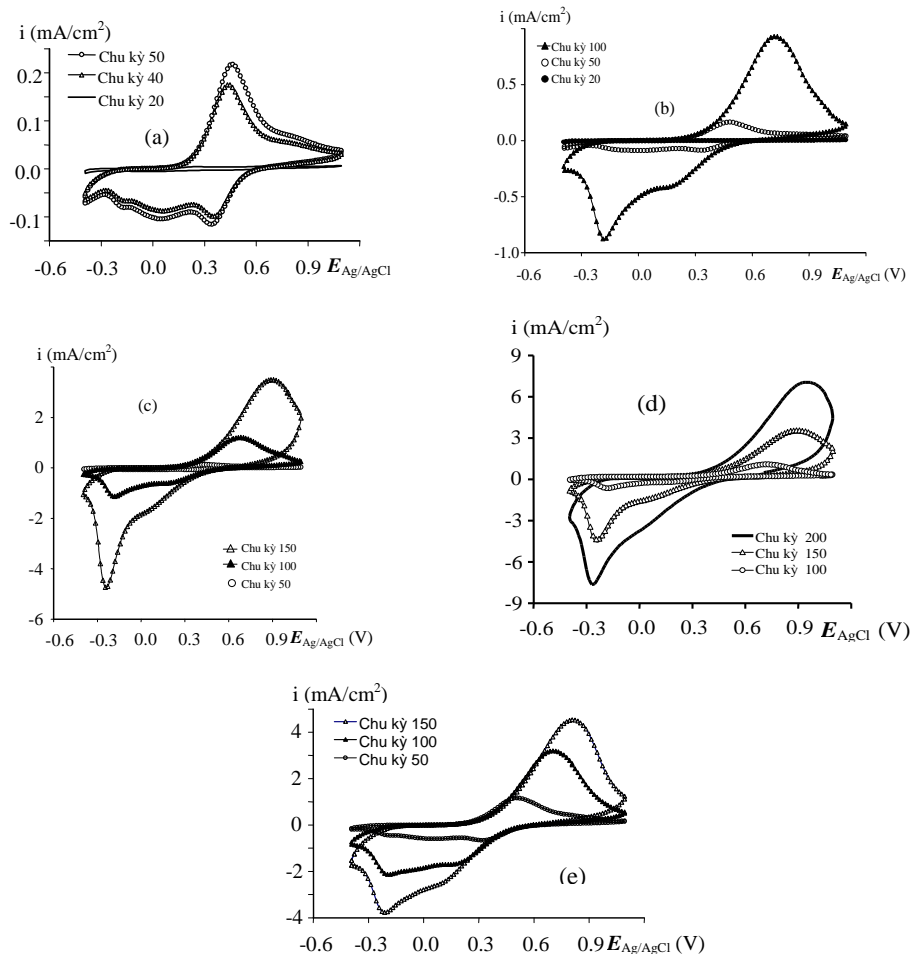
Trước hết ta thấy rằng trong quá trình tổng hợp vật liệu, chiều cao pic oxy hóa khử đã tăng lên theo số chu kỳ quét CV, chứng tỏ màng polyme PANi dẫn điện đã hình thành và phát triển. Trên hình 1a ta có thể quan sát rõ pic oxy hóa mạnh tại vị trí điện thế 0,45 V (tương ứng với

trạng thái emeraldin ) và pic yếu gần 0,8 V (tương ứng

với trạng thái pernigranilin ) xuất hiện cùng 3 pic khử tại 0,35 V, 0,05 V và -0,18 V. Khi số chu kỳ quét càng tăng lên (hình 1b & d) thì trạng thái emeraldin giảm dần trong khi pernigranilin lại tăng lên cho tới khi chỉ còn mình nó xuất hiện ở khoảng điện thế trên 0,9 V do ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng ở sát bề mặt điện cực đã giảm dần gây ra. Các pic oxy hóa khử không chỉ thể hiện các trạng thái tồn tại của PANi [10] mà còn phản ánh được lượng vật liệu đã hình thành trên điện cực thông qua chiều cao của chúng. So sánh giá trị mật độ dòng pic cho thấy số chu kỳ quét CV càng lớn thì lượng composit hình thành càng nhiều (hình 1c).

Hình 1c phản ánh chiều cao pic oxy hóa (3,49 mA; 0,907 V) thấp hơn và điện thế pic dịch chuyển về phía dương hơn so với quá trình hình thành PANi trên hình 1d (4,52 mA; 0,823 V) ở

cùng chế độ tổng hợp (150 chu kì). Nguyên nhân có thể là do TiO₂ dẫn điện kém có mặt trong thành phần composít đã hạn chế quá trình phát triển màng vật liệu.

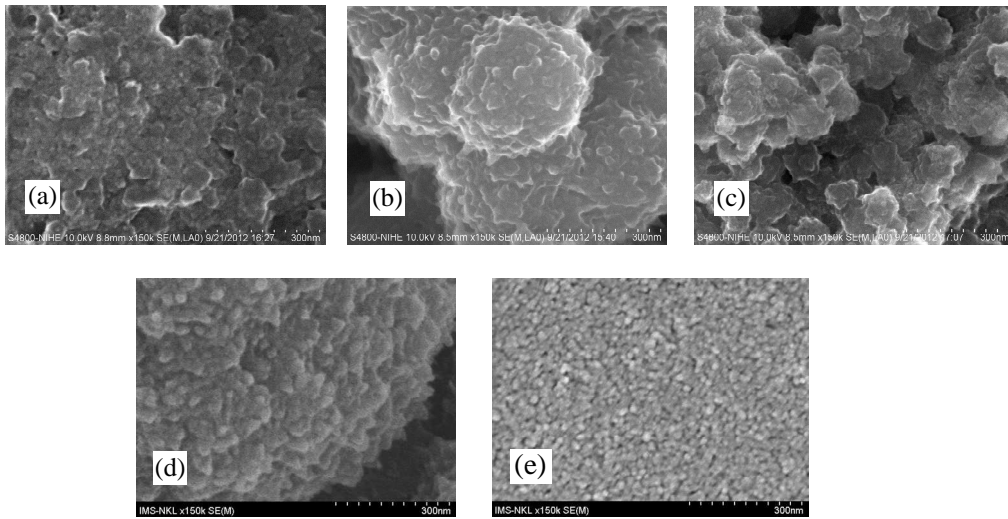


Hình 1. Ảnh hưởng của số chu kì quét CV đến quá trình tổng hợp composít (a: 50 chu kì; b: 100 chu kì; c: 150 chu kì; d: 200 chu kì) và PANi (e: 150 chu kì). Tốc độ quét 20 mV/s.

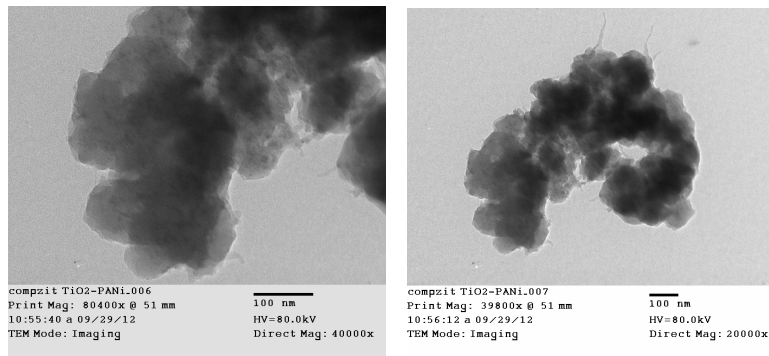
3.2. Phân tích cấu trúc hình thái học

Kết quả ảnh SEM trên hình 2(a, b, c) cho thấy vật liệu được hình thành ở dạng sợi polyme đan xen vào nhau có đường kính nằm trong vùng kích thước nano. Số chu kì quét tăng đã làm cấu trúc hình thái học của bề mặt thay đổi tạo thành các búi sợi to hơn nhờ lượng vật liệu được hình thành nhiều hơn. Ở cùng chế độ tổng hợp 150 chu kì cho thấy PANi hình thành các sợi nano đan xen nhau (hình 2d), trong khi composít PANi-TiO₂ (hình 2c) tạo thành các búi sợi nhờ sự có mặt của TiO₂. Ảnh 2e là hình thái học của TiO₂ có cấu trúc dạng hạt với kích thước nhỏ hơn 20 nm.

Trên hình 3 ta thấy sự đan xen giữa 2 màu đậm (TiO₂) và màu nhạt (sợi PANi). Từ kết quả hình 2 và 3 có thể nói rằng composít TiO₂-PANi đã được tổng hợp thành công.



Hình 2. Ảnh SEM của composit (a,b,c) và PANi (d) chế tạo bằng phương pháp CV (tốc độ quét 20 mV/s) với số chu kì quét khác nhau (a: 50 ; b: 100; c & d: 150), e: TiO₂



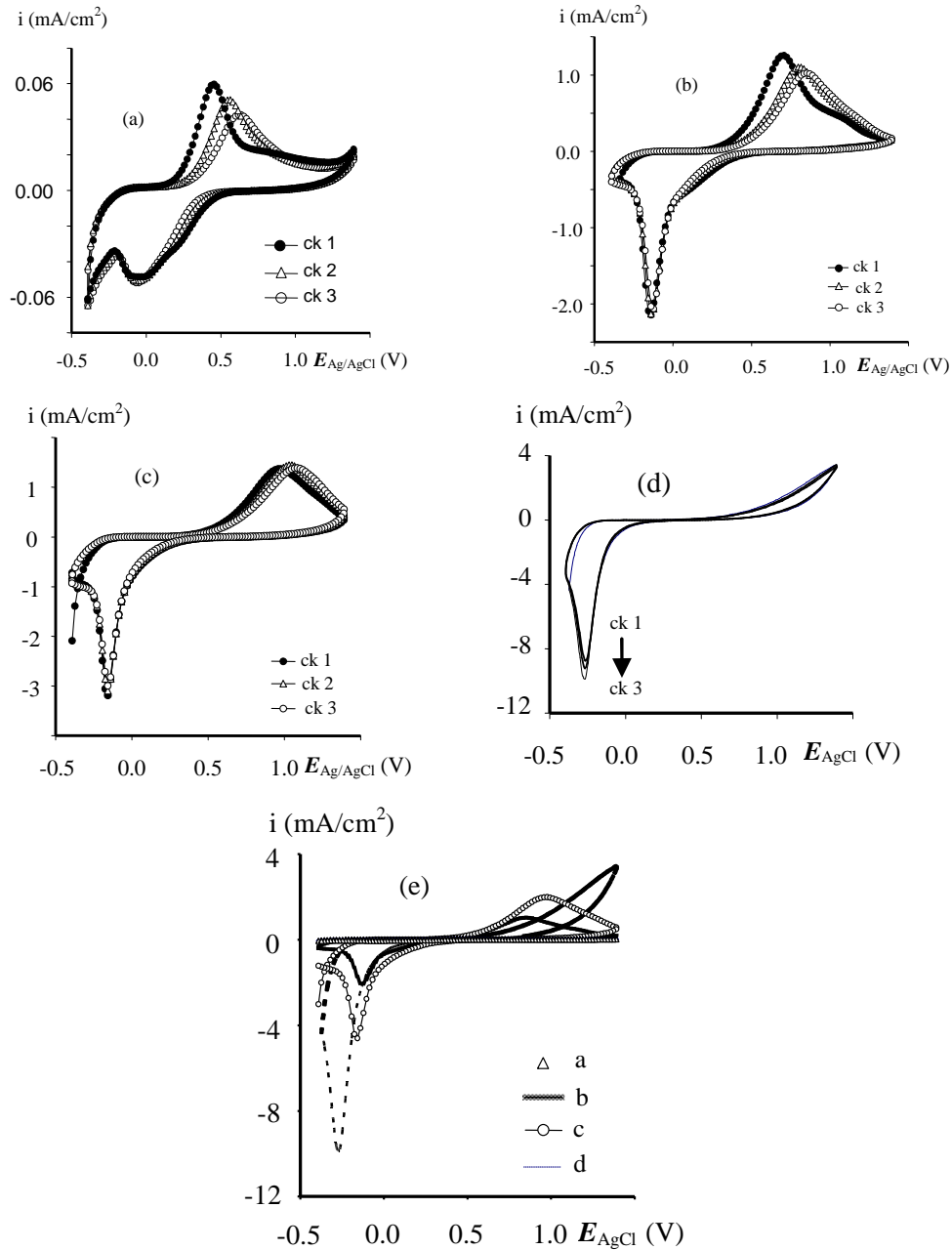
Hình 3. Ảnh TEM của composit chế tạo bằng phương pháp CV với 150 chu kì. Tốc độ quét 20 mV/s.

3.3. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu composit

Kết quả trên hình 4 cho thấy sự phân biệt rõ rệt giữa các composit chế tạo bằng số chu kì CV thay đổi từ 50 đến 200. Sau khi chế tạo hành công, composit được đo phổ CV trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M để so sánh tính chất điện hóa của chúng. Pic oxy hóa chỉ xuất hiện ở trường hợp a (50 chu kì), b (100 chu kì) và c (150 chu kì), trong khi ta không quan sát thấy nó xuất hiện ở trường hợp d (200 chu kì). Nguyên nhân có thể khi tổng hợp với 200 chu kì, cùng với chiều dày composit tăng lên nhiều quá thì sự có mặt TiO₂ trong lớp màng này lại làm giảm hoạt tính điện hóa của PANi. Ngoài ra ta cũng nhận thấy rằng chiều cao pic anot ở trường hợp c (150 chu kì) gần như không suy giảm mặc dù có sự dịch chuyển vị trí điện thế pic một chút về phía dương. Kết quả này thể hiện hoạt tính điện hóa tương đối ổn định hơn của mẫu c (150 chu kì) so với mẫu a (50 chu kì) và b (100 chu kì).

So sánh chu kì thứ nhất của 4 đồ thị a, b, c và d ta thấy composit chế tạo ở điều kiện 150 chu kì đạt chiều cao pic oxy hóa lớn nhất (hình 5e), vị trí điện thế xuất hiện pic cũng cao hơn.

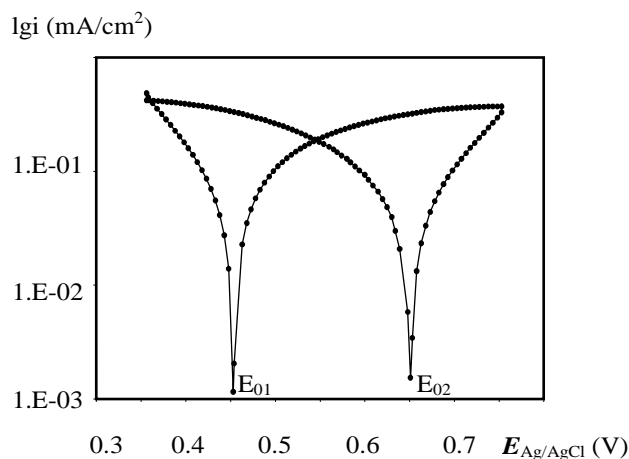
Có thể nói rằng compozit chế tạo với 150 chu kì CV có hoạt tính điện hóa tương đối tốt nhất trong số bốn mẫu đã khảo sát.



Hình 4. Phổ CV của compozit chế tạo với (a) 50 chu kì; (b) 100 chu kì; (c) 150 chu kì; (d) 200 chu kì, (e) so sánh chu kì thứ nhất của a, b, c và d. Tốc độ quét 20 mV/s.

Từ kết quả khảo sát phổ CV ở trên, chúng tôi lựa chọn mẫu c (chế tạo bằng 150 chu kì quét CV) để tiến hành phân cực vòng (hình 5). Mật độ dòng i_0 xác định được là $10,4 \mu A/cm^2$ và điện thế ăn mòn E_{01} là 0,351 V. Theo Darabara và cộng sự thì sự ăn mòn điểm sẽ xảy ra nếu có xuất

hiện vòng lặp trễ giao nhau giữa 2 nhánh anot khi quét đi và quét về [11]. Diện tích vòng lặp trễ này càng nhỏ thì khuynh hướng ăn mòn điểm càng giảm [12]. Quan sát không xuất hiện vòng lặp trễ trên hình 5, chứng tỏ không có hiện tượng ăn mòn điểm xảy ra đối với điện cực composít TiO₂-PANi trên nền titan.



Hình 5. Đường phân cực vòng của composít (chế tạo ở điều kiện 150 chu kì, tốc độ quét 20 mV/s). Tốc độ phân cực 5mV/s.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu composít TiO₂-PANi có cấu trúc dạng bụi sợi nano trên nền kim loại Ti bằng phương pháp quét thế vòng. Ở điều kiện chế tạo với 150 chu kì CV vật liệu có hoạt tính điện hóa tốt và tương đối ổn định so với các mẫu khác đã chế tạo với các chu kì khác nhau, không xuất hiện hiện tượng ăn mòn điểm trong môi trường H₂SO₄ 0,5 M.

Lời cảm ơn. Công trình này được Quỹ Phát triển khoa học và Công nghệ Quốc gia Nafosted tài trợ kinh phí (mã số: 104.99-2013.44).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 Duong Ngoc Huyen, Nguyen Trong Tung, Nguyen Duc Thien and Le Hai Thanh - Effect of TiO₂ on the Gas Sensing Features of TiO₂/PANi Nanocomposites, *Sensors* **11** (2011) 1924-1931.
- 2 Thi Binh Phan, Thi Tot Pham and Thi Thanh Thuy Mai - Characterization of nanostructured PbO₂-PANi composite materials synthesized by combining electrochemical and chemical methods, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **4** (2013) 015015 (5pp).
- 3 Ke-Qiang Ding - Cyclic voltammetrically prepared MnO₂-polyaniline composite and its electrocatalysis for oxygen reduction reaction (ORR), *Journal of the Chinese Chemical Society* **56** (2009) 891-897.
- 4 Vijaykumar B. Chanshetty, Sangshetty K., Sharanappa G. - Surface Morphology Studies and Thermal analysis of V₂O₅ doped polyaniline composites, *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)* **2**(5) (2012) 611-616.

- 5 Arman Sedghi, Hoda Nourmohammadi Miankushki - Influence of TiO_2 Electrode Properties on Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 12078 – 12089.
- 6 Kenta Kitsuka, Kazuhiro Kaneda, Mineo Ikematsu, Masahiro Iseki, Katsuhiko Mushiake and Takeo Ohsaka - n-Type TiO_2 Thin Films for Electrochemical Ozone Production, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2) (2010) F30-F34
- 7 Karunagaran B., Periyayya Uthirakumar, Chung S. J., Velumani S., Suh E. K. - TiO_2 thin film gas sensor for monitoring ammonia, *Materials Characterization* **58** (2007) 680–684.
- 8 Al-Nakib Chowdhury and Mosharrefa Akter - Electrochemical preparation, redox behaviour and stability of some electroactive films having organic/organic and organic/inorganic hybrid structures, *Asian Journal of Chemistry* **19** (2) (2007) 843-854.
- 9 Akash Katoch, Markus Burkhardt, Taejin Hwang, Sang S. Kim - Synthesis of polyaniline/ TiO_2 hybrid nanoplates via a sol–gel chemical method, *The Chemical Engineering Journal* **192** (2012) 262-268.
- 10 Gospodinova N., Terlemezyan L. - Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyanilin, *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998)1443–1484.
- 11 Darabara M., Bourithis L., Zinelis S., and Papadimitriou G. D. - Susceptibility to localized corrosion of stainless steel and NiTi endodontic instruments in irrigating solutions, *International Endodontic Journal* **37** (2004)705-710.
- 12 Chandler C., Kharshan M. and Furman A. - Sugar beets against corrosion, *Corrosion Reviews* **20** (4-5) (2002) 379-390.

ABSTRACT

STUDY ON SYNTHESIS OF TiO_2 – PANi COMPOSITE ON TITANIUM SUBTRATE BY CYCLIC VOLTAMMETRY

¹*Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University N^o2.
Nguyen Van Linh street, Xuan Hoa precinct, Phuc Yen circle, Vinh Phuc province*

²*Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet street, CauGiay district, Hanoi*

*Email: Phanthibinh@ich.vast.vn

TiO_2 -PANi composites were synthesized by cyclic voltammetry method in potential area of $-0,4 \div 1,1V$ versus Ag/AgCl/ saturated KCl electrode at scan rate of 20 mV/s in solution of 0.1M H_2SO_4 + 0.1M aniline + TiO_2 sol gel (TiO_2 : aniline = 1 : 12) with cycle number varied from 50 to 200 using an electrochemical workstation IM6 (Germany). The properties of materials were analysed by IR-spectrum, SEM and TEM-images. Their electrochemical properties were observed by cyclic voltammetry and cyclic polarization graphs in 0.5 M H_2SO_4 . The results showed that nanostructured TiO_2 -PANi composite prepared under cycle number of 150 was successfully obtaining with stable electrochemical activity and no pitting corrosion on it appeared.

Key words: Nano-structured TiO_2 -PANi composite, organic-inorganic hybrid material, PANi.