

TÁC ĐỘNG CỦA TỈ LỆ MONOME (ANi/o-TOL) ĐẾN MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA NANOCOMPOZIT COPOLYME (ANi/o-Tol)/Fe₂O₃ NANO

Trần Văn An*, Lê Xuân Quế, Uông Văn Vỹ

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

Đến Toà soạn 20-11-2013; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

Nano composites PANi/POT/Fe₂O₃ synthesized by electrochemical method on 316 stainless steel in sulfuric acid solution 0.5 M, with different wt-ratios aniline/o-toluidines: 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, nanoscale Fe₂O₃ 2 % by weight of monomers, scan rate of the CV is 50 mV/s, step 5 mV and from -0.2 V to 1 V (SCE). PANi/POT/Fe₂O₃ was filtered, washed with distilled water to pH 7 then dried. Some principal properties of the nanocomposite were studied using CV technique, infrared spectroscopy (IR), thermal analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). With increasing the ratio of o-Tol, the oxidation potential of the copolymer was increased and however the reduction potential was decreased. The presence of Fe₂O₃ provides a higher conductivity of the obtained nanocomposites.

Keywords. Composites, electrochemical, PANi/POT/Fe₂O₃.

1. GIỚI THIỆU

Polyme dẫn là vật liệu được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: chống ăn mòn kim loại [1-3] điện tử viễn thông [4, 5], công nghệ sơn tầng hình [6, 7], xử lý môi trường [8] Một trong các polyme được quan tâm nghiên cứu là polyanilin và copolyme của anilin (ANi) với o-Toluidin (o-Tol), do có độ bền hóa cao và khả năng chống ăn mòn kim loại tốt ... [2, 9, 10]. Tính chất của chúng phụ thuộc vào điều kiện chế tạo, tỉ lệ monome, chất pha tạp ... [7, 11, 22, 13].

Một số công trình tiên phong đối với các copolyme trên cơ sở polyanilin đã được công bố sớm [14, 15] trong đó có copolyme với o-toluidin. Bergeron và Dao [15] đã tổng hợp điện hóa copolyme của anilin với N-butylanilin, sản phẩm thu được có độ dẫn điện tốt, đặc biệt có khả năng hòa tan trong một số dung môi hữu cơ thông dụng. Polyanilin và copolyme của anilin với N-metylanilin cũng có khả năng bảo vệ chống ăn mòn [2, 3, 7], đặc biệt khi tạo nanocompozit với nano Fe₂O₃. NiO [7]. Nanocompozit PANi với TiO₂ và SnO₂ được ứng dụng trong lĩnh vực môi trường và năng lượng [8]. Động học và cơ chế của phản ứng tổng hợp composit PANi/TiO₂ cũng đã được đề cập [16, 17].

Tuy nhiên, nano composit poly(anilin-co-o-toluidin) (PANi-co-POT) với Fe₂O₃ kích thước nanomet chưa được nghiên cứu và khảo sát sâu có hệ thống, phương pháp điện hoá trong trường hợp

này cũng chưa được khai thác hoàn thiện. Bài báo này nghiên cứu tác động của tỉ lệ monome ANi/o-Tol đến một số tính chất của nanocompozit copolyme (ANi/o-Tol) với Fe₂O₃ nano bằng phương pháp điện hoá và khảo sát một số tính chất của sản phẩm thu được.

2. THỰC NGHIỆM

Nanocompozit nền (PANi/POT) với Fe₂O₃ kích thước nano được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M. Bình điện hóa là hệ 3 điện cực: điện cực so sánh là calomen bão hòa (SCE), điện cực đối (CE) là platin và điện cực làm việc (WE) là thép không gỉ 316 có diện tích bề mặt là 1 cm². Thiết bị điện hóa là Autolab PGSTAT 30 (Eco chemie B.V Utrecht, the Netherlands) với phần mềm ghi và xử lý dữ liệu GPES, FRA được cài sẵn trong máy. Phương pháp phân cực vòng tuần hoàn đa chu kì (CV) được áp dụng để nghiên cứu quá trình copolyme hoá PANi/POT và tạo composit với nano Fe₂O₃.

Điện thế phân cực trong khoảng -0,2 V đến 1 V với tốc độ quét 50 mV/s, bước thế 5 mV. Tỉ lệ khối lượng ANi/o-Tol lần lượt là: 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 0/10. Bột Fe₂O₃ nano có khối lượng bằng 2 % tổng khối lượng monome tham gia phản ứng. Dung dịch tổng hợp được khuấy bằng máy khuấy từ Nahita 691-31 với tốc độ trung bình 200 vòng/phút.

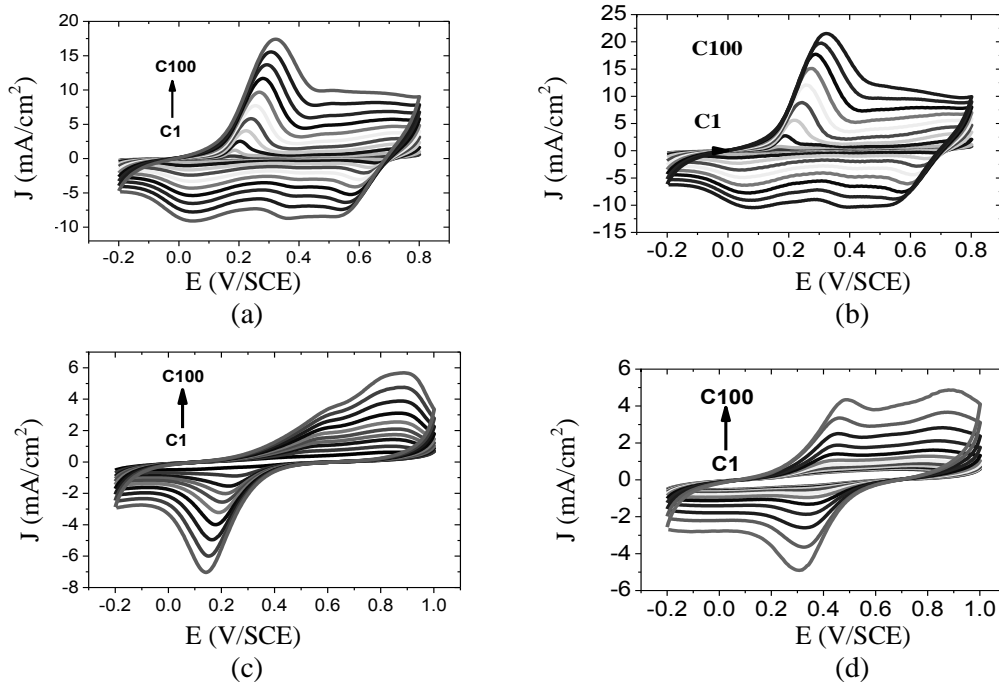
Vật liệu nanocompozit sau khi chế tạo được

ngâm, rửa trong nước cất đến pH = 7, sau đó sấy khô. Một số tính chất và cấu trúc của vật liệu được xác định bằng các phương pháp phân cực vòng (CV), đo độ dẫn, phân tích nhiệt (TGA), phổ hồng ngoại (IR), hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ CV tổng hợp nano composit

Phổ CV tổng hợp điển hình được giới thiệu trong hình 1 có tỉ lệ ANi/o-Tol khác nhau.



Hình 1: Phổ CV tổng hợp PANi (a) và composit PANi/Fe₂O₃ (b), POT/Fe₂O₃ (c), PANi/POT/Fe₂O₃ (d)

Sau 10 chu kỳ CV (quét thế từ -0,2 đến 0,8 V và ngược lại), trên điện cực thép không gỉ đã xuất hiện pic oxi hoá anốt (J_{pa}) và pic khử catốt (J_{pc}) là hai pic đặc trưng cho quá trình oxi hoá PANi (1-a) từ dạng không dẫn điện (LE) về dạng dẫn điện (EM) và ngược lại khử từ (EM) về dạng (LE) của PANi. Màu sắc của màng PANi xuất hiện trên điện cực phụ thuộc vào điện thế quét. Khi phân cực về phía anốt từ -0,2 đến 0,8 V (oxi hoá màng PANi từ dạng LE thành EM) màu sắc đậm dần, từ xanh đến xanh đen, và ngược lại (nhánh catốt) quét từ 0,8 đến -0,2 V (khử màng PANi từ EM về dạng LE) màu sắc màng PANi nhạt dần đến không màu.

Khi tổng hợp PANi/Fe₂O₃ (1-b) phổ CV thu được tương tự như tổng hợp PANi, tuy nhiên trên màng bám lúc đầu xuất hiện màu xanh đỏ, sau đó chuyển dần sang màu đen nâu. Màu sắc của màng là màu của PANi và Fe₂O₃.

PANi và PANi/Fe₂O₃ đều có 1 pic oxi hoá và 2 pic khử. Tuy nhiên do ảnh hưởng của Fe₂O₃ làm cho điện thế pic oxi hoá pic khử và pic oxi hoá của composit PANi/Fe₂O₃ cao hơn PANi.

Khi có mặt o-Tol thì đường CV xuất hiện thêm một pic oxi hoá đồng thời mất đi một pic khử (1-c).

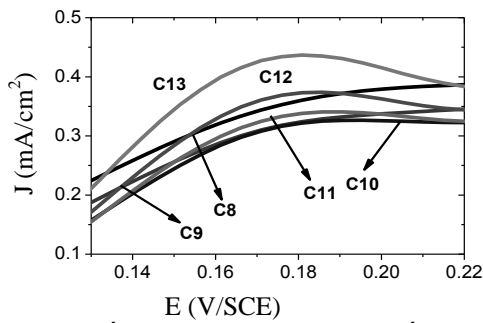
Pic oxi hoá thứ nhất (p_{a1}) có sự chuyển dịch từ khoảng thế 0,2-0,35 V đến khoảng 0,4-0,6 V. Pic oxi hoá thứ 2 (p_{a2}) xuất hiện trong khoảng 0,8-0,95 V. Pic khử (p_c) trong khoảng 0,4-0,2 V. Rõ ràng tỉ lệ o-Tol có tác động mạnh làm biến đổi cấu trúc cũng như điện thế tổng hợp copolyme. Trên thực tế, quá trình tổng hợp polyme và copolyme không xảy ra ở chu kỳ CV đầu tiên mà có sự chuyển tiếp nhưng khó xác định chu kỳ CV đầu tiên xuất hiện copolyme dẫn trên bề mặt điện cực. Phóng to vùng pic oxi hoá cho thấy rõ quá trình chuyển tiếp này (hình 2).

Để xác định pic oxi hoá ANi tạo thành PANi chính xác hơn cần có xử lý chi tiết hơn bằng cách lấy vi phân dJ/dE theo chu kỳ [18].

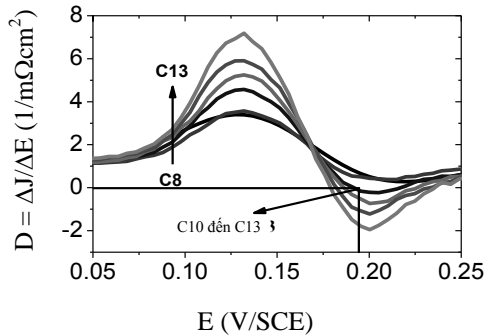
Với nhánh anốt (hình 3) thì bắt đầu từ chu kỳ 10 tại khoảng thế 0,19 V có giá trị $\Delta J/\Delta E = 0$. Tại giá trị này bắt đầu xuất hiện pic oxi hoá thứ nhất. Đây là chu kỳ đầu tiên xuất hiện màng composit PANi/Fe₂O₃ bám dính trên bề mặt điện cực gọi là chu kỳ chuẩn hoá c1 [18].

Tương tự cũng xác định được giá trị điện thế oxi hoá thứ nhất xuất hiện composit POT/Fe₂O₃ và composit của copolyme PANi/POT với Fe₂O₃. Pic oxi hoá thứ nhất của POT/Fe₂O₃ (c20) xuất hiện

chậm hơn của PANi/Fe₂O₃ (c10). Cho thấy quá trình tạo màng composit POT/Fe₂O₃ xảy ra khó khăn hơn của PANi/Fe₂O₃. Nguyên nhân là do nhóm -CH₃ ngăn gây hiệu ứng không gian loại I (S_I) làm cản trở sự tiếp cận của các monome o-Tol trong quá trình tổng hợp POT/Fe₂O₃. Nhóm metyl gây hiệu ứng cảm ứng dương (+I) yếu nên mật độ e tăng lên ở vị trí octo và para của vòng benzen không đáng kể.



Hình 2: Xuất hiện pic oxi hoá thứ nhất của PANi/Fe₂O₃



Hình 3: Biến thiên ΔJ/ΔE theo E nhánh anốt của PANi/Fe₂O₃

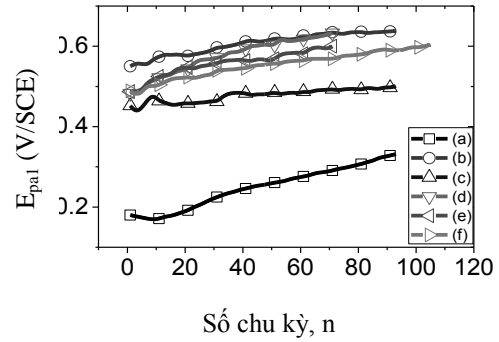
3.2. Tác động của tỉ lệ ANi/o-Tol

3.2.1. Biến đổi của pic oxi hoá (E_{pa1}, J_{pa})

Xử lý số liệu phổ CV ta thu được thông số điện thế oxi hoá thứ nhất (E_{pa1}) hình 4.

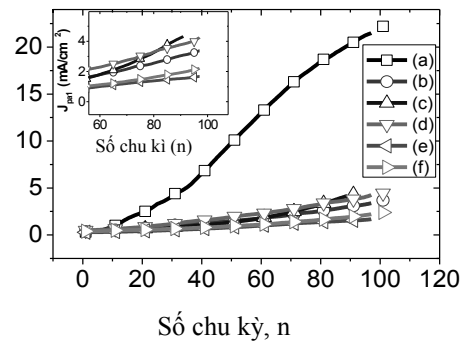
Điện thế oxi hoá thứ nhất của nanocomposit PANi/POT/Fe₂O₃ cao hơn PANi/Fe₂O₃ nhưng thấp hơn của POT/Fe₂O₃ (hình 4). Chứng tỏ khi hình thành màng composit PANi/POT/Fe₂O₃ thì năng lượng oxi hoá cao hơn của màng PANi/Fe₂O₃. Điều này cho thấy khi tạo màng composit thì PANi/POT/Fe₂O₃ có độ bền cao hơn PANi/Fe₂O₃. Rõ ràng tỉ lệ ANi/o-Tol ảnh hưởng mạnh đến thế oxi hoá thứ nhất của PANi/POT/Fe₂O₃, khi hàm lượng o-Tol tăng lên, E_{pa1} tương ứng cũng tăng. Trong quá trình hình thành polyme và copolyme thì o-Tol có vai trò lớn tới độ bền của màng.

Tác động của tỉ lệ monome (ANi/o-Tol)...



Hình 4: Biến thiên điện thế pic oxi hoá (E_{pa1}) composit của PANi (4a), POT (4b) và PANi/POT có tỉ lệ khối lượng ANi/o-Tol: 9/1 (4c); 8/2 (4d); 7/3 (4e); 6/4 (4f) với Fe₂O₃

Ngoài thông số điện thế E_{pa1} còn thu được thông số dòng pic oxi hoá thứ nhất J_{pa1} (hình 6).



Hình 5: Biến thiên dòng pic oxi hoá thứ nhất (J_{pa1}) composit của PANi (5a), POT(5b) và PANi/POT có tỉ lệ khối lượng ANi/o-Tol: 9/1 (5c); 8/2 (5d); 7/3 (5e); 6/4 (5f) với Fe₂O₃

Trong quá trình tổng hợp vật liệu composit thì dòng pic oxi hoá thứ nhất của PANi/Fe₂O₃ (5a) tăng nhanh hơn, mẫu PANi/POT/Fe₂O₃ tăng chậm hơn, cho thấy tác động của o-Tol làm giảm dòng pic oxi hoá thứ nhất (J_{pa1}).

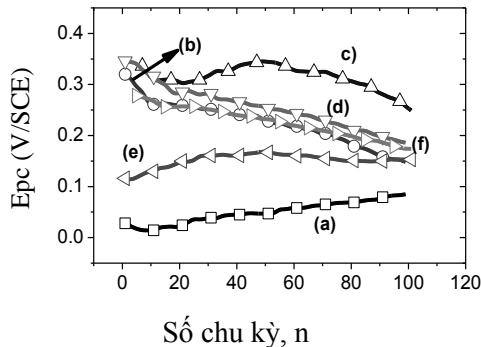
Khi số chu kì tăng thì vận tốc dòng pic oxi hoá tăng, mẫu PANi/Fe₂O₃ (5a) có tốc độ tăng dòng pic mạnh nhất. Khi tăng tỉ lệ o-Tol thì tốc độ tăng dòng pic giảm. Tốc độ dòng pic tăng ứng với quá trình phát triển mạnh polyme và tăng độ dày của màng composit PANi/POT/Fe₂O₃. Sau khi đạt giá trị cực đại thì v_{Jpa1} giảm chứng tỏ giai đoạn kết thúc quá trình polyme hoá.

3.2.2. Biến động pic khử (E_{pc}, J_{pc})

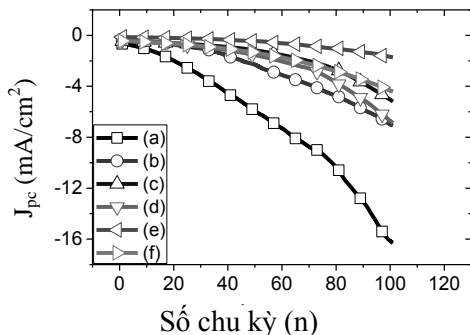
Biến thiên điện thế (E_{pc}) và dòng điện (J_{pc}) theo chu kỳ được giới thiệu trong hình 6 và 7.

Điện thế pic khử của PANi/Fe₂O₃ thấp nhất, tăng (6a) từ 0,025-0,075 V. Điện thế khử của POT/Fe₂O₃ giảm dần từ 0,33-0,15 V. Khi tăng tỉ lệ o-Tol trong

hỗn hợp monome ban đầu thì điện thế khử PANi/POT/Fe₂O₃ tăng dần. Tuy nhiên, khi tăng số chu kỳ thì điện thế của compozit PANi/POT với Fe₂O₃ lại giảm dần tương tự của POT/Fe₂O₃. Rõ ràng sự có mặt của o-Tol tác động làm giảm điện thế khử, đồng thời tỉ lệ o-Tol tăng lên thì điện thế khử tương ứng cũng tăng.



Hình 6: Biến thiên điện thế pic khử compozit PANi (6a), POT (6b), PANi/POT có tỉ lệ khối lượng ANi/o-Tol: 9/1 (6c); 8/2 (6d); 7/3 (6e); 6/4 (6f) với Fe₂O₃



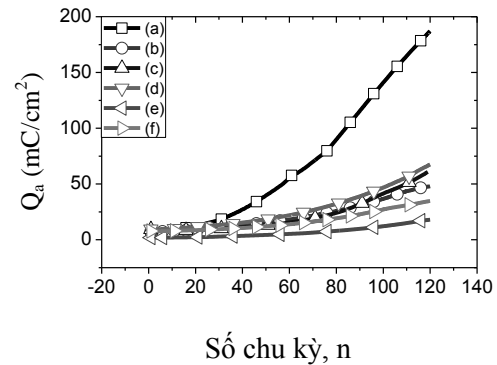
Hình 7: Biến thiên dòng pic khử (Jpc) compozit của PANi (7a), POT (7b), PANi/POT có tỉ lệ khối lượng ANi/o-Tol: 9/1 (7c); 8/2 (7d); 7/3 (7e); 6/4 (7f) với Fe₂O₃

Giới thiệu dòng pic khử (J_c) (hình 7) của vật liệu compozit của PANi, POT và PANi/POT với Fe₂O₃ kích thước nano. Compozit PANi/Fe₂O₃ có giá trị dòng pic nhỏ nhất (độ lớn lớn nhất), khi tăng tỉ lệ o-Tol thì độ lớn dòng pic khử càng giảm (hình 7). Rõ ràng trong quá trình tổng hợp nanocompozit có sự tác động qua lại của hỗn hợp monome ANi, o-Tol cũng như Fe₂O₃ làm tăng độ lớn dòng điện pic khử.

3.2.3. Biến động của điện lượng (Q_a, Q_c)

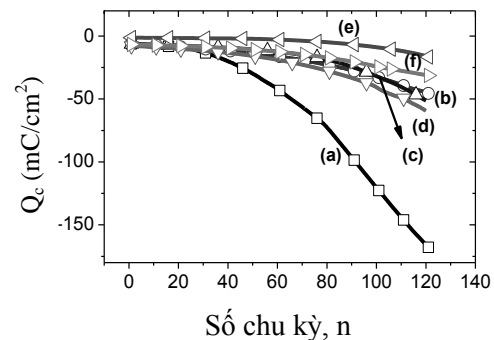
Oxit Fe₂O₃ không dẫn điện, khi hình thành màng polyme các hạt Fe₂O₃ bám xen kẽ vào màng polyme, copolyme tạo thành vật liệu compozit. Do đó, cũng ảnh hưởng đến điện lượng trong quá trình tổng hợp vật liệu. Hình 8 và 9 giới thiệu biến thiên điện lượng

oxi hoá và khử trong quá trình tổng hợp nanocompozit với tỉ lệ ANi/o-Tol khác nhau.



Hình 8: Biến thiên điện lượng oxi hoá (Q_a) compozit của PANi (8a), POT (8b) và PANi/POT có tỉ lệ khối lượng ANi/o-Tol: 9/1 (8c); 8/2 (8d); 7/3 (8e); 6/4 (8f) với Fe₂O₃

Điện lượng oxi hoá của PANi/Fe₂O₃ tăng mạnh nhất, cho thấy ANi dễ hình thành màng compozit PANi với Fe₂O₃. Compozit POT/Fe₂O₃ khó thành hơn, do trong phân tử o-Tol có nhóm methyl (-CH₃) gây hiệu ứng không gian loại I (S_I) cản trở các monome tiếp cận hình thành polyme, nhóm -CH₃ gây hiệu ứng cảm ứng dương (+I) nhưng yếu làm mật độ electron trong vòng benzen tăng không đáng kể, đặc biệt là vị trí octo và para nên quá trình oxi hoá tạo thành màng compozit dẫn điện khó khăn hơn PANi. Khi tăng hàm lượng o-Tol đã làm giảm điện lượng Q_a cũng như tốc độ tăng trưởng của điện lượng v_{Q_a}. Do đó o-Tol có tác động kìm hãm quá trình khơi mào cũng như phát triển mạch của polyme.

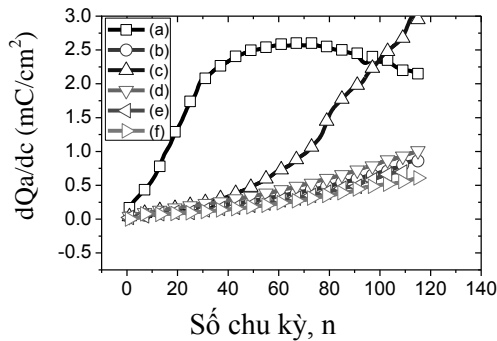


Hình 9: Biến thiên điện lượng khử (Q_c) compozit của PANi (9a), POT (9b) và PANi/POT có tỉ lệ khối lượng ANi/o-Tol: 9/1 (9c); 8/2 (9d); 7/3 (9e); 6/4 (9f) với Fe₂O₃

Cũng tương tự như biến thiên điện lượng oxi hoá (Q_a), biến thiên điện lượng khử (Q_c) cũng chịu tác động của Fe₂O₃ và tỉ lệ o-Tol. Sự chênh lệch điện lượng ΔQ_p = Q_a - (-Q_c) có thể xác định được lượng compozit PANi/POT/Fe₂O₃ thu được và biến thiên vận tốc điện lượng theo chu kỳ.

3.2.4. Biến động của vận tốc (v_{Qa} , v_{Jpa})

Trong xác định động học của phản ứng tổng hợp polyme thì biến động của vận tốc giữ một vai trò rất quan trọng. Hình 10 và 11 giới thiệu biến thiên vận tốc điện lượng oxi hoá $v_{Qa} = dQ_a/dc$ và tốc độ biến thiên dòng pic oxi hoá thứ nhất $v_{Jpa1} = dJ_{pa1}/dc$ theo số chu kỳ quét.

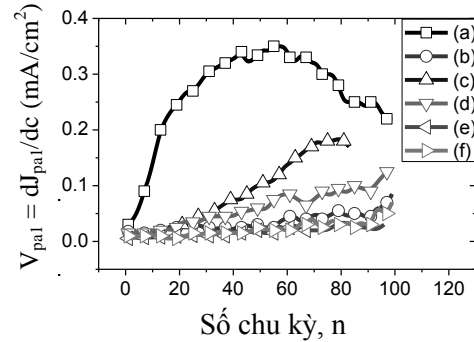


Hình 10: Biến thiên $v_{Qa} = dQ_a/dc$ theo chu kỳ của mẫu compozit của PANi (10a), POT (10b) và PANi/POT có tỉ lệ ANi/o-Tol khác nhau: 9/1 (10c); 8/2 (10d); 7/3 (10e); 6/4 (10f) với Fe_2O_3

Vận tốc biến thiên điện lượng oxi hoá v_{Qa} theo chu kỳ được tính bằng vi phân của điện lượng oxi hoá Q_a theo số chu kỳ quét c . Khi xử lý số liệu ta thu được hình mô tả quá trình biến đổi vận tốc điện lượng theo chu kỳ (hình 10). Giai đoạn đầu tốc độ biến đổi điện lượng chậm, ứng với quá trình khơi mào của phản ứng polyme hoá, copolyme hoá. Sau 20 chu kỳ tốc độ biến thiên điện lượng oxi hoá tăng nhanh ứng với giai đoạn phát triển mạch polyme. Ở chu kỳ 80 đến 90 thì tốc độ tăng của điện lượng oxi hoá giảm, ứng với giai đoạn tắt mạch polyme. Tỉ lệ o-Tol đến biến thiên tốc độ điện lượng oxi hoá, o-Tol càng tăng thì tốc độ biến đổi điện lượng càng giảm.

Thông số dòng pic J_{pa1} tỉ lệ với nồng độ chất ban đầu và xác định được tốc độ tăng trưởng dòng pic J_{pa1} theo chu kỳ: $v_{Jpa1} = dJ_{pa1}/dc$ (hình 11).

Biến thiên vận tốc pic oxi hoá thứ nhất của compozit có ảnh hưởng rõ rệt của o-Tol, mẫu (11a) không chứa o-Tol có vận tốc lớn nhất, nhanh đạt giá trị cực đại sau đó giảm dần, ứng với quá trình phát triển mạch của polyme cũng như giai đoạn tắt mạch. Khi tỉ lệ o-Tol tăng lên thì v_{Jpa1} giảm, điều đặc biệt với tỉ lệ ANi/o-Tol là 6/4 (11f) thì v_{Jpa1} còn thấp hơn cả vận tốc của POT. Khi tăng khối lượng Fe_2O_3 trong hệ phản ứng thì vận tốc dòng pic oxi hoá thứ nhất giảm, có thể do Fe_2O_3 không có khả năng dẫn điện đã kìm hãm quá trình oxi hoá compozit hình thành trên điện cực.



Hình 11: Biến thiên $v_{Jpa1} = dJ_{pa1}/dc$ theo chu kỳ c của mẫu compozit của PANi (11a), POT (11b) và PANi/POT có tỉ lệ ANi/o-Tol khác nhau: 9/1 (11c); 8/2 (11d); 7/3 (11e); 6/4 (11f) với Fe_2O_3

3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ ANi/o-Tol đến hình thái học của nanocompozit

3.3.1. Hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh hiển vi điện tử quét (hình 12) của compozit PANi/POT chứa 2 % nano Fe_2O_3 với tỉ lệ monome ANi/o-Tol khác nhau.

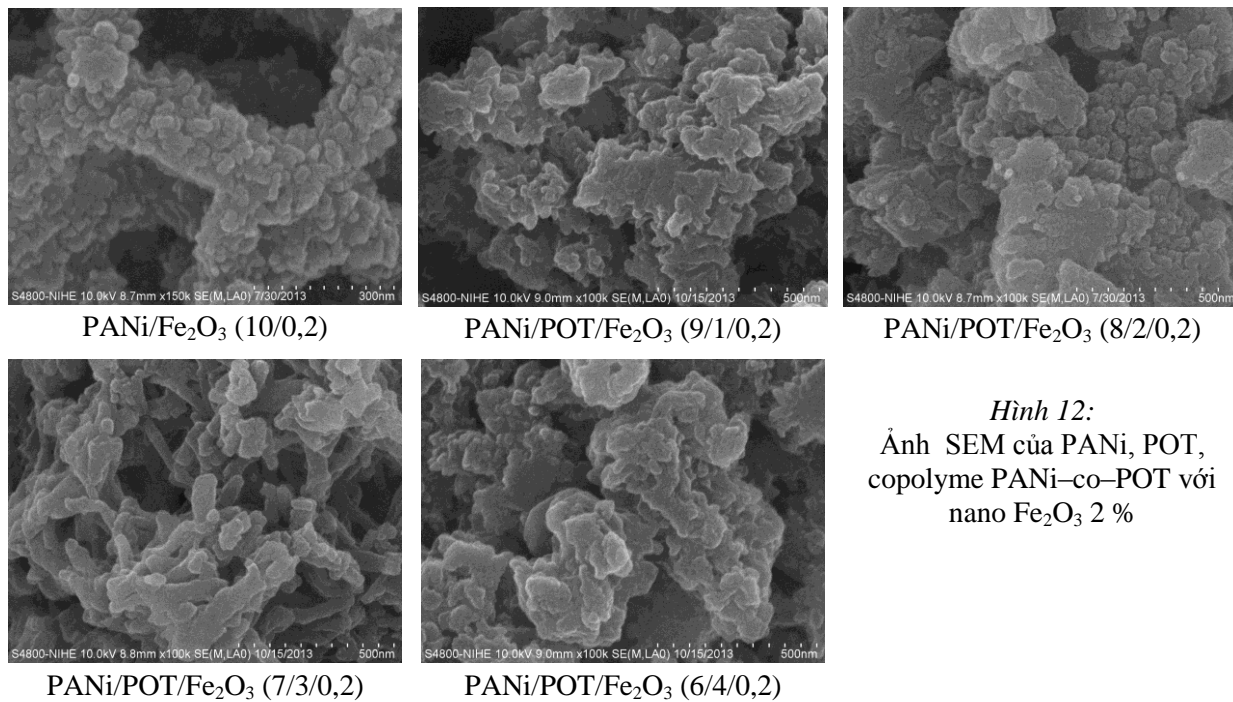
Nanocompozit thu được có kích cỡ các hạt và sợi khoảng 30-100 nm. Khi có Fe_2O_3 thì không còn tồn tại dạng màng hoặc kết tụ thành đám mà xuất hiện các hạt compozit, tuy nhiên số lượng các hạt ít do hàm lượng Fe_2O_3 trong mẫu chỉ chiếm 2 % khối lượng compozit. Bề mặt compozit PANi/POT/ Fe_2O_3 không đồng đều như bề mặt PANi/ Fe_2O_3 do trong quá trình copolyme hoá các monome có mặt oxi sắt (III) hình thành hỗn hợp các compozit.

3.3.2. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

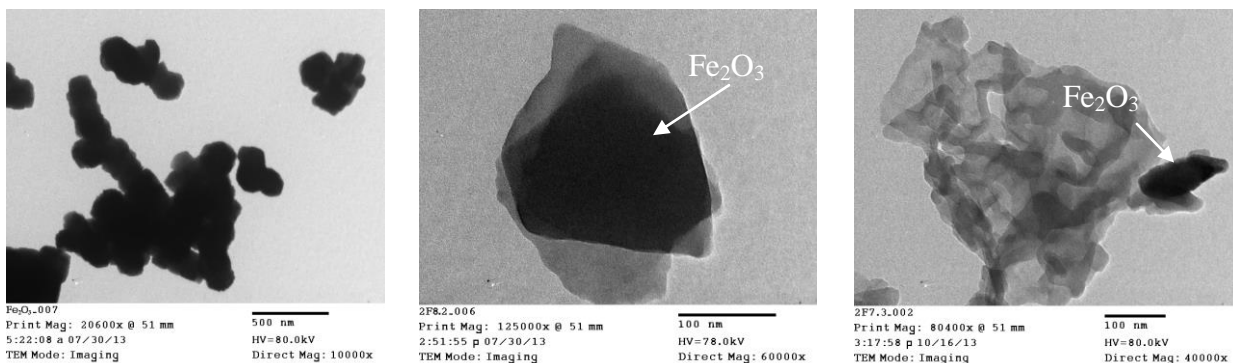
Khi hình thành polyme hoá thì các phân tử polyme bao quanh các hạt Fe_2O_3 tạo thành các hạt có kích thước từ 130-150 nm (13a và 13b). Phân nhân là các hạt Fe_2O_3 màu xám, phần vỏ là lớp màng sáng hơn có độ dày từ 10 đến 20 nm. Tuy nhiên do hàm lượng Fe_2O_3 cho vào ít (khoảng 2 % tổng khối lượng) nên dạng màng chỉ có polyme và copolyme chiếm tỉ lệ lớn. Vì vậy nanocompozit thu được gồm có hai thành phần phần màng polyme nên chiếm tỉ lệ lớn và một phần nhỏ có cấu trúc vô lõi.

3.4. Tác động của tỉ lệ monome đến tính chất nhiệt (TGA)

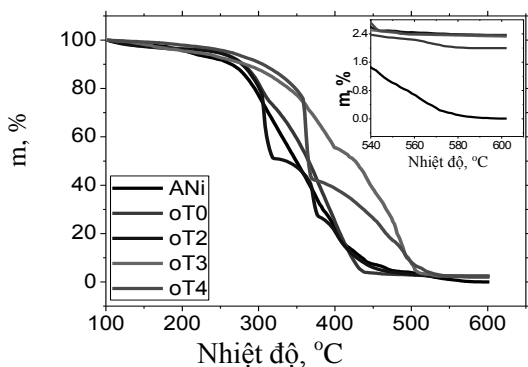
Hình 14 giới thiệu giản đồ phân tích nhiệt vật liệu nanocompozit nền PANi và copolyme của PANi/POT với Fe_2O_3 kích thước nano.



Hình 12:
 Ảnh SEM của PANi, POT, copolyme PANi-co-POT với nano Fe₂O₃ 2 %



Hình 13: Ảnh TEM Fe₂O₃ (a) và composít PANi/POT/Fe₂O₃ có tỉ lệ ANi/o-Tol 8/2 (b), 7/3 (c)



Hình 14: Giảm đồ phân tích nhiệt vì sai mẫu nanocomposít PANi/Fe₂O₃, PANi/POT/Fe₂O₃

Giảm đồ phân tích nhiệt cho thấy sự biến đổi khối lượng của PANi, composít PANi/Fe₂O₃ và composít của copolyme PANi-co-POT với Fe₂O₃ kích thước nano, trong đó Fe₂O₃ có khối lượng

khoảng 2 % so với tổng khối lượng monome tham gia phản ứng, tỉ lệ ANi/o-Tol khác nhau. Ở nhiệt độ 500 °C cơ bản các mẫu bị đốt cháy hết. 580-600 °C: PANi còn 0,002 %, các mẫu khác là > 2 % ... (hình nhỏ). Có sự khác biệt rõ rệt giữa các mẫu composít copolyme với mẫu composít PANi, các mẫu copolyme có các nấc giảm khối lượng khác nhau, đặc biệt mẫu PANi/POT/Fe₂O₃ (8/2/0,2) có 3 nấc giảm khối 250-320 °C; 320-380 °C và 380-450 °C.

Sự suy giảm khối lượng theo nhiều nấc cho thấy, trong quá trình tổng hợp composít PANi-co-POT có mặt Fe₂O₃ tỉ lệ o-Tol tác động làm cho quá trình tạo thành hỗn hợp composít của PANi, POT, PANi/POT với Fe₂O₃. Ngoài ra sự có mặt của Fe₂O₃ có tác động là hình thành các oligome có khối lượng phân tử thấp, dễ bay hơi ở khoảng 100-250 °C. Khi nhiệt độ đến 550 °C khối lượng mẫu hầu như không thay đổi, phần trăm chất trơ còn lại khoảng 2 % đối với mẫu PANi/Fe₂O₃ và 2,4 % với mẫu PANi/POT/Fe₂O₃ sau

Vật liệu nanocomposit PANi/POT/Fe₂O₃ thu được không đồng đều như composit của PANi với Fe₂O₃. Khi có mặt Fe₂O₃ composit thu được khá đồng đều, kích thước hạt cỡ 130-150 nm.

Đo phổ hồng ngoại cũng như phân tích nhiệt vi sai cho thấy trong quá trình tổng hợp điện hóa copolyme không có sự hiện diện của kim loại, tuy nhiên hàm lượng Fe₂O₃ trong copolyme cao hơn lượng cho vào, bên cạnh đó có sự xuất hiện rõ rệt pic dao động hóa trị Fe-O trong khoảng 400-500 cm⁻¹.

Khả năng dẫn điện của vật liệu composit PANi/POT chứa 2 % Fe₂O₃ kích thước nano cao hơn hẳn vật liệu PANi/POT. Điều này mở ra nhiều ứng dụng cho loại vật liệu này. Khi hàm lượng o-Tol tăng lên thì độ dẫn điện của vật liệu composit thu được giảm một rất nhanh theo hàm mũ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari. *Preparation of polyaniline-Fe₂O₃ composite and its anticorrosion performance*, Synthetic Metals, **157(18-20)**, 751-757 (2007).
- Evrin Hur, Gözden Bereket, Yu'cel Sahin. *Anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-toluidine) and poly(aniline-co-2-toluidine) coatings on stainless steel*, Current Applied Physics, **7**, 597-604 (2007).
- A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad and B. Saidani. *Soluble conducting poly(aniline-co-orthotoluidine) copolyme as corrosion inhibitor for carbon steel in 3% NaCl solution*, Desalination, **249(2)**, s 466-474 (2009).
- Subhash Kondawar, Ritu Mahore, Ajay Dahegaonkar, Shikha Agrawal. *Electrical Conductivity of Cadmium Oxide Nanoparticles Embedded Polyaniline Nanocomposites*, Advances in Applied Science Research, **2(4)**, 401-406 (2011).
- Borole, D. D.; Kapadi, U. R.; Mahulikar, P. P.; Hundiwale, D. G. *Influence of TiO₂ and SiO₂ on Electrochemical, Optical and Electrical Conductivity of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer*, Designed Monomers & Polymers, **12(6)**, 523-532 (2009).
- Zhongzhu Wang, Hong Bi, Jian Liu, Tao Sun, Xianliang Wu. *Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/γ-Fe₂O₃ nanocomposite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **320(16)**, 2132-2139 (2008).
- Nguyen Duc Nghia, Ngo Trinh Tung. *Study on synthesis and anticorrosion properties of polymer nanocomposites based on super paramagnetic Fe₂O₃.NiO nanoparticle and polyaniline*, Synthetic Metals, **159(9-10)**, 831-834 (2009).
- Rajeev Arora, Anupam Srivastav, Utam Kumar Mandal. *Polyaniline Based Polymeric Nanocomposite Containing TiO₂ and SnO₂ for Environmental and Energy Applications*, International Journal of Morden Engineering Research, **2(4)**, 2384-2395 (2012).
- Mobin M., Tanveer N. *Corrosion performance of chemically synthesized poly(aniline-co-o-toluidine) copolyme coating on mild steel*, Journal of Coatings Technology & Research, **9(1)**, 27 (2012).
- D. Kumar. *Synthesis and characterization of polyaniline-co-o-toluidine copolyme*, Synthetic Metals, **114(3)**, 369-372 (2000).
- D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Mahulikar and D. G. Hundiwale. *Electrochemical behaviour of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolyme in organic sulphonic acids*, Materials Letters, **58(29)**, 3816-3822 (2004).
- Q.-L. Yang, J. Zhai, L. Feng, Y. -L. Song, M. -X. Wan, L. Jiang, W.-G. Xu, Q.-S. Li. *Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline/γ-Fe₂O₃, Magnetic Nanocomposite*, **135-136**, 819-820 (2003).
- D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Kumbhar and D. G. Hundiwale. *Influence of inorganic and organic supporting electrolytes on the electrochemical synthesis of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolyme thin films*, Materials Letters, **56(5)**, 685-691 (2002).
- Y. Wei, W. W. Focke, G. E. Wnek, A. Ray, A. G. MacDiarmid. *J. Phys. Chem.*, **93**, 495 (1989).
- J. Y. Bergeron, L. H. Dao. *Polym. Commun.*, **32**, 403 (1991).
- Lê Xuân Quế, Thịnh Thị Thu Trang, Mai Thanh Nga, Dương Quang Huân, Trần Văn An. *Nghiên cứu động học quá trình polyme hoá điện hoá trong H₂SO₄ có mặt FeSO₄*, Tạp chí Hoá học, **49(6)**, 743-747 (2011).
- Lê Xuân Quế, Thịnh Thị Thu Trang, Nguyễn Huy Anh, Mai Thanh Nga, Dương Quang Huân, Trần Văn An, Đặng Đình Bạch. *Nghiên cứu động học phản ứng tổng hợp composit PANi/TiO₂*, Tạp chí Hoá học, **50(1)**, 68-73 (2012).
- Đình Văn Dũng, Lê Xuân Quế. *Phương pháp xác định điện thế polyme hoá ANi trong hệ điện hoá SS/PANi/H₂SO₄*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **45(1B)** (2007).

Liên hệ: **Trần Văn An**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: antran1910@gmail.com; Điện thoại: 01692 229 212.