

## TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA VÀ ĐẶC TÍNH CỦA NANOCOMPOZIT NỀN POLY(ANi/o-Tol) VỚI Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANO

Trần Văn An\*, Lê Xuân Quê, Uông Văn Vỹ

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

Đền Tòa soạn 17-12-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

### Abstract

PANi-POT/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PATF) nanocomposites were synthesized by electrochemical method on 316 stainless steel in 0.5 M sulfuric acid solution, with aniline/o-toluidine weight ratios 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, and 6/4, nano  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 % by total weight of monomers. The electrochemical synthesis process were studied by cyclic voltammetry technique (CV), scan rate 50 mV/s, step 5 mV and scan range from -0.2 V to 1 V (SCE). PANi-POT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites were washed with double distilled water to pH = 7, then dried. Properties of the nanocomposite were studied using infrared spectroscopy (IR), thermal gravity analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

**Keywords.** Electrochemical, nano composite, poly(ANi/o-Tol), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1. GIỚI THIỆU

Polyanilin (PANi), poly-o-toluidin (POT) và poly(anilin-co-o-toluidin) (PAT) là các polyme dẫn được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: chống ăn mòn kim loại [1, 2, 3], điện tử viễn thông [4, 5], sơn tầng hình [6, 9], xử lý môi trường [8] ... Do các polyme này có độ bền hóa cao, khả năng dẫn điện và chống ăn mòn kim loại tốt ...[2]. Tính chất cơ-lý-hóa của chúng phụ thuộc chủ yếu vào phương pháp, điều kiện chế tạo, tỉ lệ monome, chất pha tạp ... [6, 8].

Một số công trình khoa học về các copolyme trên cơ sở polyanilin đã được công bố [2, 11] trong đó có copolyme của anilin (ANi) với o-toluidin (o-Tol). Copolyme của ANi với o-Tol cũng có khả năng bảo vệ chống ăn mòn [2, 3, 6], đặc biệt khi tạo compozit với Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.NiO nano [6]. Nanocompozit PANi với TiO<sub>2</sub> và SnO<sub>2</sub> được nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực môi trường và năng lượng [7]. Ngoài ra động học và cơ chế của phản ứng tổng hợp compozit PANi/TiO<sub>2</sub> cũng đã được đề cập [11].

Tuy nhiên nanocompozit nền poly (anilin-co-o-toluidin) với Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kích thước nano chưa được nghiên cứu và khảo sát sâu có hệ thống, đặc biệt là ứng dụng phương pháp điện hoá để nghiên cứu tính chất chưa được khai thác hoàn thiện. Bài báo này nghiên cứu quá trình tổng của nanocompozit nền poly(ANi/o-Tol) với Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PATF) kích thước nano bằng phương pháp điện hoá và khảo sát một số

tính chất của vật liệu chế tạo được.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết gồm: anilin (Merck), o-toluidin (Merck) độ tinh khiết > 99 %,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (China) màu đỏ và kích thước hạt < 100 nm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (China) đặc nồng độ 95-98 %, nước cất hai lần, cồn tuyệt đối (Trung Quốc).

#### 2.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu

Hỗn hợp monome ANi, o-Tol có tỉ lệ khối lượng ANi/o-Tol lần lượt là: 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 0/10 hoà tan trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Bột Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano có khối lượng bằng 2 % tổng khối lượng monome được cho vào dung dịch tổng hợp, khuấy đều trong thời gian 30 phút.

Bình điện hóa là hệ gồm 3 điện cực: điện cực so sánh là calomen bão hòa (SCE), điện cực đối (CE) bằng platin và điện cực làm việc (WE) là thép không gỉ 316 có diện tích bề mặt hiệu dụng là 1 cm<sup>2</sup>. Điện cực làm việc được tẩy dầu, tẩy gỉ, đánh bóng bằng giấy nhám có độ nhám 1000, 1200, 1500, sau đó rửa sạch bằng nước cất và sấy khô bằng cồn.

Vật liệu nanocompozit sau khi chế tạo được bóc tách khỏi điện cực làm việc, ngâm, rửa trong nước cất đến pH = 7, sấy khô ở nhiệt độ 70-80 °C.

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

Tính chất và cấu trúc của vật liệu được xác định bằng các phương pháp phân cực vòng (CV), phân tích nhiệt (TGA), phổ hồng ngoại (IR), hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

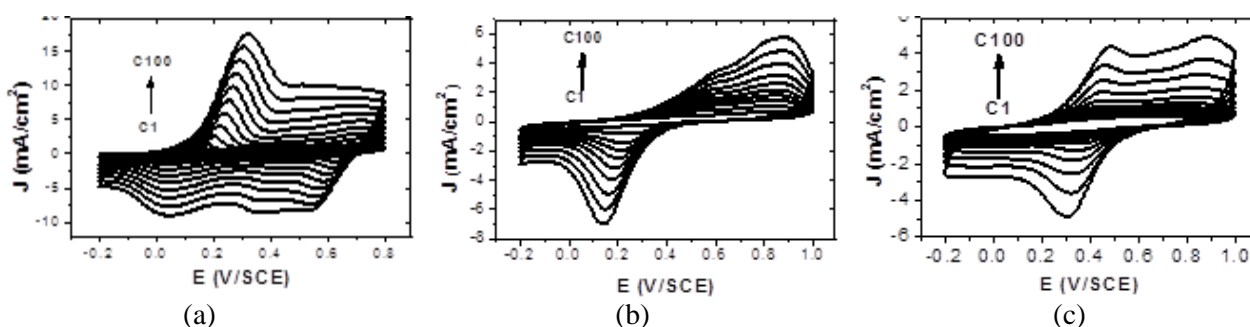
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Phổ CV tổng hợp nanocompozit PATF

Hình 1 giới thiệu phổ CV tổng hợp PANi/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, POT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và PATF.

Trong hình 1, phổ CV tổng hợp PATF (c) biến dạng hơn so PANi/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và POT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trên phổ

CV của PATF với xuất hiện 3 pic gồm 2 pic oxi hoá và 1 pic khử. Khi số chu kỳ quét tăng điện thế pic oxi hoá thứ nhất (p<sub>a1</sub>) dịch chuyển từ khoảng thế 0,2-0,35 V đến khoảng 0,4-0,6 V, pic oxi hoá thứ nhất của PATF dịch về chiều dương hơn so với nanocompozit nền PANi và nền POT. Pic oxi hoá thứ 2 (p<sub>a2</sub>) xuất hiện trong khoảng 0,8-0,95 V. Pic khử (p<sub>c</sub>) giảm dần từ 0,4 V xuống 0,2 V. Mật độ dòng điện tổng hợp nanocompozit PATF (c) tăng chậm hơn so với PANi/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a). Điều này cho thấy sự có mặt của monome o-Tol làm giảm quá trình hình thành và phát triển của màng polyme. Nguyên nhân là do phân tử o-Tol có nhóm thế metyl (-CH<sub>3</sub>) ở vị trí ortho gây nên hiệu ứng không gian loại I (S<sub>1</sub>) làm cản trở sự tiếp cận của các trung tâm phản ứng.



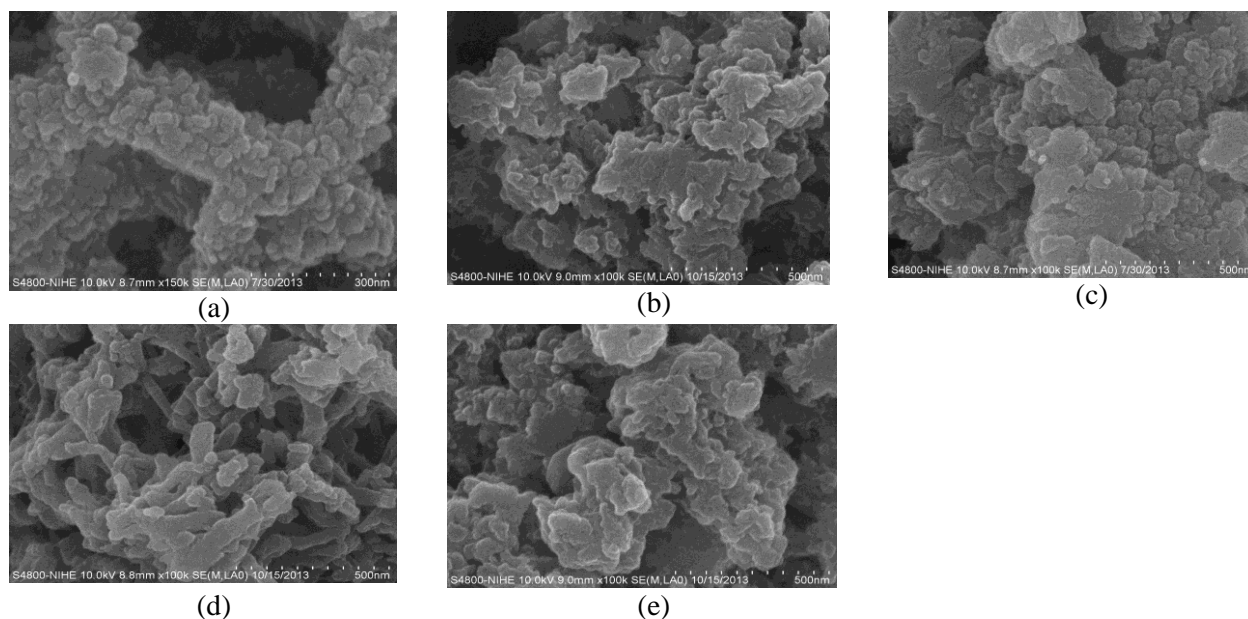
Hình 1: Phổ CV tổng hợp nanocompozit PANi/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), POT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) và PANi/POT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)

### 3.2. Hình thái học của nanocompozit

#### 3.2.1. Hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của composit PANi/POT chứa 2 % nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với tỉ lệ monome ANi/o-Tol khác nhau được giới thiệu trong hình 2.

Quan sát bề mặt nanocompozit bằng hiển vi điện tử quét (SEM) ta thấy bề mặt vật liệu có dạng màng và đám hạt, kích cỡ các hạt khoảng 30-100 nm. Bề mặt mẫu PANi/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) khá đồng đều, tuy nhiên bề mặt PATF khá rời rạc. Điều này có thể giải thích trong quá trình tổng hợp PATF từ hỗn hợp ANi và o-Tol thì vật liệu thu được ngoài PATF còn chứa PANi/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và POT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

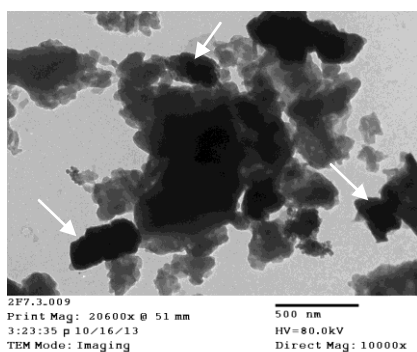


Hình 2: Ảnh SEM của nanocompozit có tỉ lệ monome Ani/o-Tol: 10/0 (a); 9/1 (b); 8/2 (c); 7/3 (d); 6/4 (e)

Khi có  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  thì không còn tồn tại dạng màng hoặc kết tụ thành đám mà xuất hiện các hạt compozit [1, 10], tuy nhiên số lượng các hạt ít do hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trong mẫu chỉ chiếm 2% khối lượng compozit. Bề mặt compozit PANi/POT/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  không đồng đều như bề mặt PANi/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  có thể trong quá trình copolyme hoá các monome có mặt oxi sắt (III) hình thành hỗn hợp các compozit.

### 3.2.2. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Hình 3 giới thiệu ảnh TEM của nanocompozit PATF có tỉ lệ Ani/o-Tol là 8/2.



Hình 3: Ảnh TEM của nanocompozit PATF

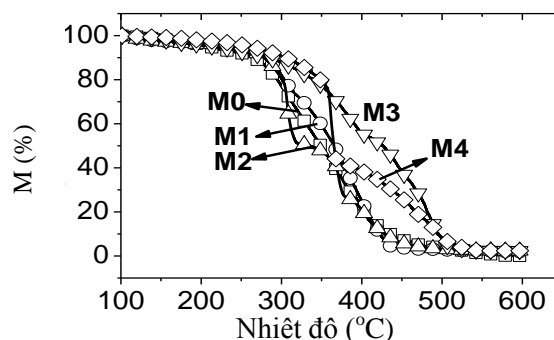
Kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua cho thấy vật liệu PATF tổng hợp từ ANi, o-Tol và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  có dạng màng riêng rẽ hoặc bám trên bề mặt các hạt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tạo nên các hạt có kích thước lên tới 200 nm (hình 3).

### 3.3. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Quan sát giản đồ phân tích nhiệt hình 4 cho thấy ảnh hưởng khác nhau của tỉ lệ Ani/o-Tol đến tính chất nhiệt của vật liệu. Ở nhiệt độ 300 °C các mẫu vật liệu bắt đầu phân huỷ mạnh, đến 350 °C các mẫu bị giảm mất 50 % khối lượng, tới 450 °C cơ bản vật liệu bị đốt cháy hết, trong đó mẫu M3 và M4 có độ bền nhiệt hơn cả. Có sự biến đổi khối lượng khác biệt rõ rệt giữa các mẫu compozit nền copolyme với mẫu compozit nền PANi, các mẫu copolyme có các vùng khối lượng khác nhau tương ứng với khoảng nhiệt độ: 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 compozit PATF từ hỗn hợp monome ANi, o-Tol đã hình thành nên hỗn hợp compozit nền PANi, POT, PANi/POT với  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Chất rắn còn lại sau khi phân huỷ vật liệu còn trên 2%, có thể giải thích trong thành phần của vật liệu ngoài  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  còn có thể chứa  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ . Dựa vào giản đồ phân tích nhiệt (hình 4) ta thấy các mẫu

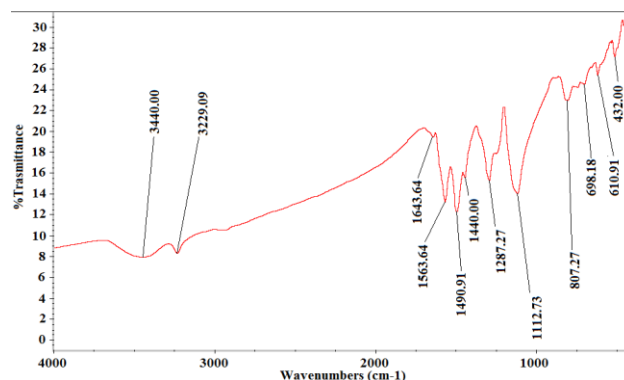
nanocompozit PATF có độ bền nhiệt cao hơn của PANi/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  từ 10 °C đến 70 °C, đặc biệt là mẫu M3 và M4. Rõ ràng sự có mặt của o-Tol làm tăng độ bền nhiệt của mẫu.



Hình 4: Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của nanocompozit nền PANi (M0) và PAT có tỉ lệ ANi/o-Tol tương ứng: 9/1 (M1), 8/2 (M2), 7/3 (M3), 6/4 (M4)

### 3.4. Phổ hồng ngoại (IR)

Trên phổ hồng ngoại IR của nanocompozit PATF, số sóng khoảng  $3440\text{ cm}^{-1}$  đến  $3450\text{ cm}^{-1}$  là dao động hóa trị của nhóm  $\text{NH}_2$ . Khoảng  $3228\text{ cm}^{-1}$  đến  $3232\text{ cm}^{-1}$  là dao động hóa trị của amin bậc 1. Trong khoảng 2918 đến  $2926\text{ cm}^{-1}$  là tần số dao động hóa trị của nhóm  $-\text{CH}_3$ . Điều này chứng tỏ trong quá trình tổng hợp copolyme thì polyme thu được đều chứa nhóm  $-\text{CH}_3$ . Các pic xuất hiện vùng  $1442\text{ cm}^{-1}$  đến  $1638\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động hóa trị của vòng benzen và các vòng quinoit, tuy nhiên các pic này thấp hơn PANi tinh khiết do sự tác động mạnh của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1]. Đặc biệt các đỉnh pic dao động biến dạng hiện rõ có số sóng ở  $807\text{ cm}^{-1}$  và  $610\text{ cm}^{-1}$  chứng tỏ có sự ảnh hưởng của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trong mẫu phân tích. Vùng pic  $610\text{ cm}^{-1}$  xuất hiện rõ ràng đặc trưng cho dao động biến dạng của pha tinh thể  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1]. Trong vùng phổ 400-500  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của liên kết Fe-O [1].



Hình 5: Phổ IR của PANi/POT/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$

## 4. KẾT LUẬN

Vật liệu nanocompozit PANi/POT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa với sự có mặt của các monome ANi, o-Tol và bột Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kích thước nano, phản ứng thực hiện trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M với tỉ lệ ANi/o-Tol khác nhau. Monome o-Tol làm chậm quá trình hình thành, phát triển màng composit trên điện cực làm việc. Vật liệu nanocompozit PANi/POT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chế tạo được có bề mặt không đồng đều, ở dạng màng hoặc đám hạt. Các mẫu nanocompozit PATF có độ bền nhiệt cao hơn của PANi/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> từ 10 °C đến 70 °C, đặc biệt là mẫu với tỉ lệ Ani/o-Tol tương ứng là 7/3 và 6/4.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari. *Preparation of polyaniline-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and its anticorrosion performance*, Synthetic Metals, **157(18-20)**, 751-757 (2007).
2. Evrim Hur, Gozen 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, 597-604, 7 (2007).
3. A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad and B. Saidani. *Soluble conducting poly (aniline-co-orthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel in 3 % NaCl solution*, Desalination, **249(2)**, 466-474 (2009).
4. 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).
5. Borole, D. D.; Kapadi, U. R.; Mahulikar, P. P.; Hundiwale, D. G. *Influence of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> on Electrochemical, Optical and Electrical Conductivity of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer*, Designed Monomers & Polymers, **12(6)**, 523-532 (2009).
6. Nguyen Duc Nghia, Ngo Trinh Tung. *Study on synthesis and anticorrosion properties of polymer nanocomposites based on super paramagnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•NiO nanoparticle and polyaniline*, Synthetic Metals, **159(9-10)**, 831-834 (2009).
7. Rajeev Arora, Anupam Srivastav, Utam Kumar Mandal. *Polyaniline Based Polymeric Nanocomposite Containing TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> for Environmental and Energy Applications*, International Journal of Modern Engineering Research (IJMER), **2(4)**, 2384-2395 (2012).
8. D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Mahulikar and D. G. Hundiwale. *Electrochemical behaviour of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer in organic sulphonic acids*, Materials Letters, **58(29)**, 3816-3822 (2004).
9. Syed Khasim, S C Raghavendra, M Revanasiddappa, K C Sajjan, Mohana Lakshmi and Muhammad Faisal. *Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline/ γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites*, Bull. Mater. Sci., **34(7)**, 1557-1561 (2011).
10. Y. Wei, W.W. Focke, G. E. Wnek, A. Ray, A.G. MacDiarmid. *Synthesis and Electrochemistry of Alkyl-ring Substituted Polyanilines*, J. Phys. Chem. **93**, 495 (1989).
11. 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/TiO<sub>2</sub>*, Tạp chí Hóa học, **50(1)**, 68-73 (2012).

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.