

TRÙNG HỢP ĐIỆN HÓA MÀNG BẢO VỆ POLYPYRROL TRỰC TIẾP TRÊN NỀN THÉP CACBON SỬ DỤNG SALICYLAT LÀM ION ĐỐI

Đến Tòa soạn 28-3-2006

NGUYỄN TUẤN DUNG

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

SUMMARY

A homogeneous and adherent Polypyrrole (PPy) film can be electrodeposited on carbon steel surface in the aqueous media using salicylate counter-ion. Protective properties of obtained PPy films were studied in the solution NaCl 0.1 M by following the open circuit potential of system vs. immersion time. The influence of synthesis medium (pH value, monomer and electrolyte concentrations) and of applying current density was investigated. The protection time of the best PPy film electrosynthesized in acidic medium was about one week, whereas it was two weeks in the case of neutral synthesis medium. The result observed on the iron surface was about 3 months. It is very interesting to notice that the best protective PPy film can be obtained by a soft procedure, e.g. neutral medium and grand applying current density, which is well suitable for industry application.

I - MỞ ĐẦU

Từ năm 1985, sau phát hiện của DeBerry về khả năng thụ động hóa bề mặt sắt của polyanilin, các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước đặc biệt quan tâm tới khả năng bảo vệ kim loại của polymer dẫn. Cùng với thời gian người ta tìm được các điều kiện chế tạo màng polyme dẫn (chủ yếu là polyanilin, polypyrrole) bảo vệ chống ăn mòn cho sắt, thép mỗi ngày một hiệu quả hơn [1 - 10]. Tuy nhiên vẫn còn nhiều bất cập do quy trình tổng hợp còn tương đối phức tạp và khả năng bảo vệ chưa cao.

Những nghiên cứu gần đây của chúng tôi về quá trình tổng hợp điện hóa trực tiếp màng polypyrrol (PPy) trên nền kẽm cho thấy việc sử dụng ion salicylat làm chất kích hoạt tỏ ra rất hiệu quả [9, 10]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày tiếp tục các kết quả nghiên cứu ứng dụng ion đối salicylat trong trường hợp kim loại nền là thép cacbon: nghiên cứu quá trình

polyme hóa điện hóa và các tính chất của màng PPy tạo thành, nhất là khả năng bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường clorua.

II - THỰC NGHIỆM

Màng Polypyrrol được tổng hợp trên máy potensinstat-galvanostat AUTOLAB trong bình điện hóa ba điện cực: điện cực làm việc là đĩa thép cacbon hình tròn $\phi 5$ mm, điện cực so sánh là calomen bão hòa (SCE), điện cực đối là tấm lưới platin.

Phương pháp điện hóa sử dụng để tổng hợp PPy là phương pháp áp dòng không đổi.

Chất hoạt hóa sử dụng là axit salicylic (SacH) và salicylate natri (SacNa).

Khả năng bảo vệ của màng PPy được nghiên cứu đánh giá bằng phương pháp đo điện thế mạch hở (E_{oc}) theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 0,1 M.

Cấu trúc hình thái học của vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JSM 5300-Jeol.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

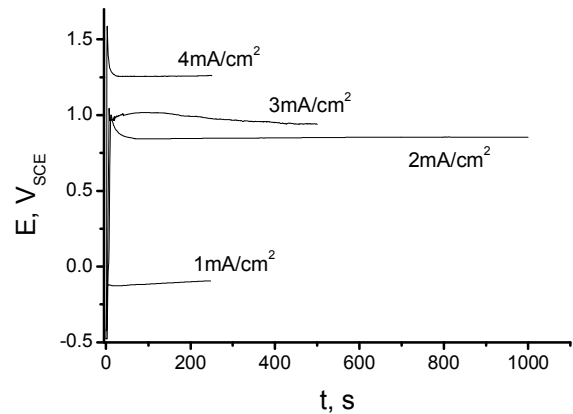
1. Màng Polypyrrol tổng hợp trong môi trường axit

a) Tổng hợp điện hóa

Quá trình polyme hóa điện hóa pyrrol (Py) được thực hiện bằng phương pháp áp dòng không đổi trong dung dịch nước có chứa SacH 0,01 M và Py 0,2 M. Hình 1 biểu diễn các đường biến thiên điện thế (E) theo thời gian (t) thu được trên điện cực thép cacbon với các giá trị dòng áp đặt khác nhau.

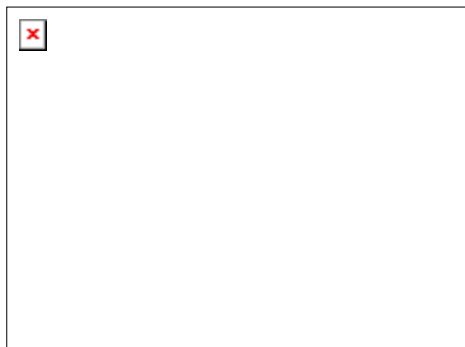
Từ hình 1 ta thấy nếu áp một dòng điện với cường độ $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ lên điện cực thép, điện thế E sẽ tăng lên nhanh chóng từ giá trị điện thế ăn mòn của thép trần (khoảng $-0,5 \text{ V}$ theo SCE) và giữ ổn định ở khoảng $-0,1 \text{ V}$. Giá trị này quá thấp so với điện thế oxy hóa pyrrol (từ $+0,6 \text{ V}$ theo SCE). Điều này chứng tỏ trên bề mặt điện cực làm việc chỉ có quá trình thụ động hóa mà không có quá trình polyme hóa diễn ra. Thực tế không có màng polyme nào tạo thành trên bề mặt điện cực. Trong các trường hợp $j > 1 \text{ mA/cm}^2$, giá trị điện thế ổn định của điện cực

làm việc đạt trên $0,8 \text{ V}$, chứng tỏ quá trình anot hóa pyrrol. Ta có thể quan sát thấy màng polypyrrol màu đen, rất bóng và đồng nhất phủ lên bề mặt điện cực. Chúng bám dính rất tốt lên bề mặt thép, độ bám dính đạt 100% theo tiêu chuẩn DIN 53151.



Hình 1: Đường biến thiên điện thế theo thời gian của điện cực thép trong dung dịch SacH 0,01 M + Py 0,2 M với các giá trị dòng áp đặt khác nhau

Hình 2 trình bày các ảnh SEM với độ phóng đại 1000 (a) và 20000 lần (b) của màng PPy chế tạo được trong môi trường SacH. Ta thấy rõ ràng ở đây màng PPy liên tục và rất đồng nhất.



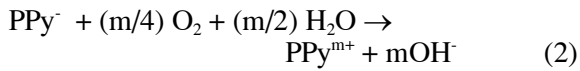
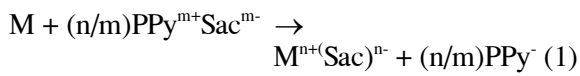
Hình 2: Ảnh SEM của màng PPy chế tạo trong môi trường SacH với $Q = 1 \text{ C/cm}^2$

Khả năng bảo vệ thép của các màng PPy tạo thành được đánh giá bằng phương pháp đo điện thế mạch hở E_{oc} theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M. Hình 3 trình bày một ví dụ trong số kết quả thu được trong trường hợp

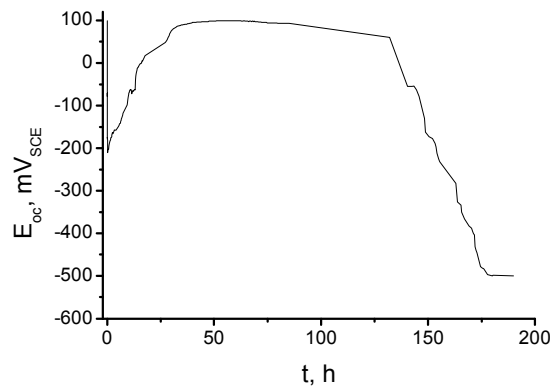
màng PPy chế tạo trong dung dịch SacH 0,015 M + Py 0,3 M, $j = 2 \text{ mA/cm}^2$. Từ hình 3 cho thấy, đầu tiên E_{oc} đạt khoảng $0,1 \text{ V}$, đây chính là giá trị điện thế cân bằng do phản ứng oxy hóa khử của màng dẫn PPy, rất cao so với E_{corr} của

thép trần. E_{oc} sau đó giảm nhanh xuống khoảng -0,2 V rồi lại dần dần tăng lên trở về giá trị điện thế ban đầu. Hiện tượng này có thể giải thích do quá trình thụ động hóa bề mặt thép nhờ hoạt động oxi hóa khử của polyme dẫn (phương trình 1 và 2). Thời gian bảo vệ chính là khoảng thời gian màng PPy có khả năng giữ điện thế ở giá trị cao hơn giá trị ăn mòn của thép trần, trong trường hợp này là 170h hay 7 ngày.

Phản ứng oxi hóa khử của PPy thụ động hóa bề mặt thép có thể được biểu diễn như sau:



Để khảo sát ảnh hưởng điều kiện tổng hợp tới khả năng bảo vệ của màng PPy, chúng tôi thay đổi nồng độ monome và giá trị dòng áp đặt trong khi giữ nguyên giá trị điện tích không đổi $Q = 1C/cm^2$ (để tạo những màng PPy có chiều dày bằng nhau). Nồng độ chất điện ly SacH giữ nguyên là 0,01 M vì khả năng tan trong nước của SacH rất thấp. Kết quả khảo sát thời gian bảo vệ của màng PPy tổng hợp dưới các điều kiện khác nhau được trình bày ở bảng 1.



Hình 3: Sự thay đổi E_{oc} của điện cực thép phủ PPy theo thời gian ngâm trong NaCl 0,1 M.

Từ các kết quả trình bày trong bảng 1 cho thấy, ứng với mỗi trường hợp nồng độ monome khác nhau, giá trị j tối ưu cũng có thể khác nhau. Trong trường hợp $[Py] = 0,2 M$, màng PPy có khả năng bảo vệ tốt nhất là 2h khi $j = 2 mA/cm^2$. Cũng như vậy đối với trường hợp $[Py] = 0,3 M$, thời gian bảo vệ rất cao: 7 ngày. Trong khi đó nếu tăng nồng độ Py lên 0,4 M, giá trị j tối ưu là $4 mA/cm^2$ và thời gian bảo vệ là 6,5 ngày. Như vậy màng PPy tổng hợp trong dung dịch SacH 0,015 M và Py 0,3 M, $j = 2 mA/cm^2$ có khả năng bảo vệ thép tốt nhất.

Bảng 1: Thời gian bảo vệ của màng PPy tổng hợp trong môi trường axit salicylic với các thông số điện hóa khác nhau

	$[Py] = 0,2 M$	$[Py] = 0,3 M$	$[Py] = 0,4 M$
$j = 1 mA/cm^2$	không có màng	5h	1h
$j = 2 mA/cm^2$	2h	7 ngày	1 ngày
$j = 3 mA/cm^2$	15 phút	5 ngày	6,5 ngày
$j = 4 mA/cm^2$	10 phút	1 ngày	2 ngày

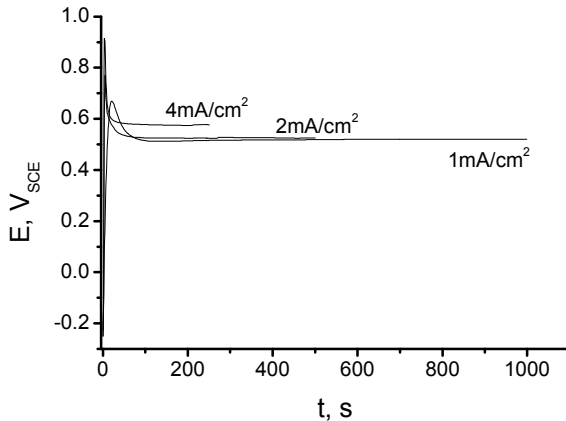
Màng PPy tổng hợp trong môi trường trung tính

Môi trường trung tính do có độ dẫn thấp hơn môi trường axit nên cần phải sử dụng chất điện ly với nồng độ cao hơn, ví dụ 0,5 M. Trái với axit salicylic, muối salicylat natri (SacNa) hòa tan rất tốt trong nước. Nồng độ Py lựa chọn là 0,3 M là nồng độ tối ưu trong trường hợp SacH. Hình 4 biểu diễn các đường biến thiên điện thế

(E) theo thời gian (t) thu được trên điện cực thép carbon trong dung dịch này với các giá trị dòng áp đặt khác nhau.

Từ hình 4 cho thấy, khác với trường hợp SacH, với cường độ dòng áp đặt $j = 1 mA/cm^2$ ta cũng có thể thực hiện polyme hóa pyrrol, ở đây giá trị điện thế ổn định ở khoảng 0,5 V. Đối với các trường hợp j cao hơn, giá trị điện thế tăng nhẹ nhưng thấp hơn nhiều so với trường hợp

SacH. So sánh với môi trường axit, màng PPy tạo thành trong môi trường trung tính cũng đồng nhất và bám dính rất tốt, tuy nhiên bằng mắt thường ta cũng có thể nhận thấy chúng xốp hơn nhiều và kém bóng rõ rệt. Mặt khác, trong khi có thể tổng hợp màng PPy trong dung dịch SacH 0,01 M, đối với môi trường trung tính SacNa 0,01 M quá trình anot hóa Py không xảy ra.



Hình 4: Đường biến thiên điện thế theo thời gian của điện cực thép trong dung dịch SacNa 0,5 M + Py 0,3 M với các giá trị dòng áp đặt khác nhau

Hình 5 trình bày các ảnh SEM của màng PPy tổng hợp được trong môi trường SacNa với giá trị điện tích tổng hợp $Q = 0,2 \text{ C/cm}^2$ (5a) và

$Q = 1 \text{ C/cm}^2$ (5b, 5c). Ta nhận thấy trong trường hợp này màng PPy cũng rất đồng nhất. Tuy nhiên, khác với trường hợp sử dụng SacH, chúng thể hiện cấu trúc hạt ngay từ giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp. Bằng mắt thường ta cũng có thể quan sát được sự khác nhau này, màng PPy chế tạo trong môi trường axit rất mịn, bóng, đặc xít. Trong khi ở trường hợp môi trường trung tính màng PPy rất xốp, chắc chắn khả năng che phủ kém hơn hẳn trường hợp trên. Nhưng một điều thú vị là trên thực tế chúng lại bảo vệ thép tốt hơn hẳn, để lý giải điều này cần các nghiên cứu phân tích sâu hơn nữa. Nhờ phương pháp phân tích SEM ta cũng có thể xác định được chiều dày của màng PPy là khoảng $5 \mu\text{m}$ (hình 5c).

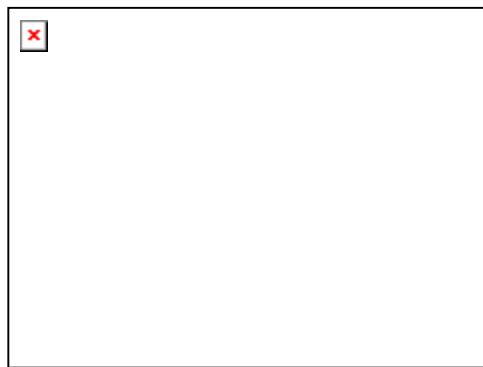
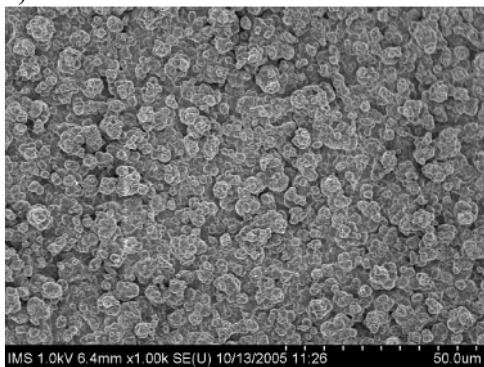
Tương tự như trường hợp môi trường axit, ở đây chúng tôi cũng tiến hành khảo sát ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp tới thời gian bảo vệ của màng PPy. Nồng độ chất điện ly SacNa thay đổi từ 0,5 tới 2 M, nồng độ monome Py thay đổi từ 0,3 tới 0,7 M, giá trị dòng áp đặt thay đổi từ 1 đến 15 mA/cm^2 . Lượng điện tích tổng hợp được giữ nguyên là 1 C/cm^2 trong mọi trường hợp, chiều dày các màng coi như bằng nhau khoảng $5 \mu\text{m}$ (đo bằng SEM). Kết quả khảo sát thời gian bảo vệ của màng PPy tổng hợp dưới các điều kiện khác nhau được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Thời gian bảo vệ của màng PPy tổng hợp trong môi trường trung tính với các thông số điện hóa khác nhau

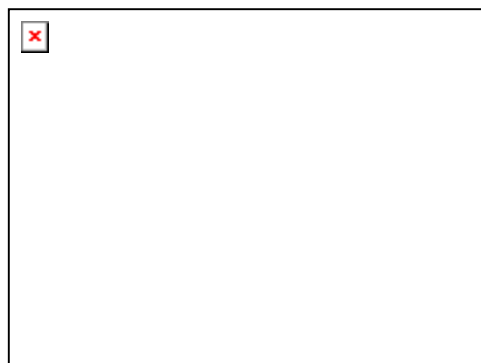
J, mA/cm ²	[SacNa] = 0,5 M		[SacNa] = 1 M			[SacNa] = 2 M		
	[Py] 0,3 M	[Py] 0,5 M	[Py] 0,3 M	[Py] 0,5 M	[Py] 0,7 M	[Py] 0,3 M	[Py] 0,5 M	[Py] 0,7 M
1	10'	-	-	-	-	2 ngày	12 ngày	9 ngày
2	15h	1h	10'	1h	-	12h	10 ngày	5 ngày
3	5h	12h	7h	-	-	-	20h	-
4	15'	1h	1 ngày	2 ngày	-	-	12h	-
6	-	-	10h	10 ngày	3 ngày	-	15'	-
8	-	-	-	14 ngày	10 ngày	-	-	-
10	-	-	-	12 ngày	12 ngày	-	-	-
15	-	-	-	8 ngày	10 ngày	-	-	-



a)



b)



c)

Hình 5: Ảnh SEM của màng PPy chế tạo trong môi trường SacNa với $Q = 0,2 \text{ C/cm}^2$ (a) và $Q = 1 \text{ C/cm}^2$ (b,c)

Từ các kết quả trong bảng 2 ta có thể đưa ra một số nhận xét như sau:

Đối với mỗi trường hợp nồng độ SacNa và Py khác nhau, giá trị j tối ưu cũng khác nhau.

Để chế tạo màng PPy có khả năng bảo vệ tốt, cần sử dụng chất điện ly với nồng độ cao, 1 M hay thậm chí 2 M. Đối với trường hợp $[\text{SacNa}] = 0,5 \text{ M}$, khả năng bảo vệ của màng PPy rất kém, có thể môi trường này có độ dẫn

yeu, khả năng kích hoạt (doping) polyme không đủ mạnh. Với nồng độ SacNa 0,01 M không thể thực hiện được quá trình anot hóa Py, không giống như SacH 0,01 M.

Trong cả hai trường hợp $[\text{SacNa}] = 1 \text{ M}$ và $[\text{SacNa}] = 2 \text{ M}$, cần sử dụng monome với nồng độ lớn hơn 0,3 M để đạt kết quả tốt hơn hẳn. Tuy nhiên tốt nhất nên dùng $[\text{Py}] = 0,5 \text{ M}$.

Đối với trường hợp $[\text{SacNa}] = 1 \text{ M}$, cần sử

dùng dòng áp đặt ở khoảng giá trị cao, từ 6 mA/cm² trở lên. Ngược lại, đối với trường hợp [SacNa] = 2 M màng PPy bảo vệ tốt nhất lại được chế tạo với dòng áp đặt thấp, 1 mA/cm². Như vậy sử dụng dung dịch [SacNa] = 1 M để chế tạo màng có lợi hơn nhiều, vừa tiết kiệm hóa chất, vừa giảm đáng kể thời gian tạo màng (khoảng 10 lần).

So sánh kết quả thu được từ hai môi trường axit và trung tính ta thấy tuy màng PPy chế tạo từ môi trường trung tính xốp hơn nhiều nhưng khả năng chống ăn mòn vẫn cao hơn. Thời gian bảo vệ đạt cao nhất là 2 tuần trong trường hợp [SacNa] = 1 M, [Py] = 0,5 M, j = 8 mA/cm². Kết quả thử nghiệm trên điện cực sắt (độ sạch 99,99%), thời gian bảo vệ đạt được là gần 3 tháng.

IV - KẾT LUẬN

Chúng tôi đã nghiên cứu quá trình tổng hợp trực tiếp màng polypyrrol điện hóa lên nền thép cacbon bằng phương pháp áp dòng không đổi trong môi trường axit salicylic và salicylat natri. Kết quả cho thấy màng PPy chế tạo được rất đồng nhất và bám dính rất tốt lên bề mặt kim loại. Tuy nhiên hình thái cấu trúc của chúng rất khác nhau: môi trường axit tạo ra màng PPy có cấu trúc liên tục, phẳng nhẵn, trong khi môi trường trung tính tạo ra màng PPy có cấu trúc dạng hạt, màng xốp hơn nhiều.

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường clorua của màng PPy được nghiên cứu đánh giá bằng phương pháp đo điện thế mạch hở theo thời gian. Các kết quả cho thấy thời gian bảo vệ phụ thuộc nhiều vào điều kiện tổng hợp như pH môi trường, giá trị dòng áp đặt, nồng độ monome, nồng độ muối điện ly. Màng PPy tổng hợp trong môi trường axit có khả năng bảo vệ tốt nhất là 1 tuần, trong môi trường trung tính là 2 tuần. Kết quả thu được đối với nền sắt tinh

khiết (độ sạch 99,99%) thời gian bảo vệ là gần 3 tháng. Như vậy sử dụng salicylat làm ion đối có thể chế tạo màng PPy có khả năng bảo vệ sắt, thép đặc biệt tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. Ahmad et A. G. MacDiarmid. Synth. Met., 78, 103 (1996).
2. B. Wessling, J. Posdorfer. Electrochim. Acta, 44, 2139 (1999).
3. To Thi Xuan Hang, Trinh Anh Truc, Nguyen Tuan Dung, N. Pebere, M. C. Pham. Proceeding of the 3rd International Workshop on Materials Science - IWOMS'99, Hanoi, November 2-4, 1999, p. 829.
4. W. Su, J. O. Iroh. Electrochim. Acta, 46, 15 (2000).
5. P. Herasti, P. Ocon. Appl. Surf. Sci., 172, 276 (2001).
6. H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan. Electrochim. Acta, 46, 4259 (2001).
7. Meneguzzi, M. C. Pham, J. C. Lacroix, B. Piro, A. Adenier, C. A. Ferreira, P. C. Lacaze. J. Electrochem. Soc., 148, B121 (2001).
8. Tuan Dung Nguyen, M. C. Pham, B. Piro, J. Aubard, H. Takenouti and M. Keddani. J. Electrochem. Soc., 151 (6), B325 (2004).
9. Nguyễn Tuấn Dung, Nghiên cứu tổng hợp điện hóa màng Polypyrrol trực tiếp trên nền thép tráng kẽm, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, đã nhận đăng.
10. Nguyễn Tuấn Dung, Vũ Kế Oánh. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 43, số 2B, Tr. 89 (2005).