

KHẢ NĂNG CHẾ TẠO DUNG DỊCH NANO KIM LOẠI BẰNG QUÁ TRÌNH HÒA TAN ANOT VỚI ĐIỆN ÁP CAO

Nguyễn Đức Hùng

Viện Hóa học – Vật liệu

*Email: *nguyenduchung1946@gmail.com*

Đến Tòa soạn: 21/11/2011; Chấp nhận đăng: 24/12/2012

TÓM TẮT

Quá trình hòa tan anot các kim loại Ag, Cu, Al, Fe với một điện áp DC cực cao có khả năng hình thành dung dịch nano. Các hạt kim loại khảo sát bằng ảnh TEM cho kích thước nhỏ hơn 100 nm với dạng hình cầu hoặc hình trụ, nhưng dễ dàng có xu hướng tập hợp cụm với kích thước > 100 nm khi xác định bằng đường cong phân bố cỡ hạt.

Nồng độ của các dung dịch nano kim loại thu được bằng cách hòa tan anot cao áp có thể xác định được bằng các phương pháp: AAS từ hao hụt trọng lượng của anot và tính từ định luật Faraday và đạt giá trị từ 0,27 mg / l đến 3,25 mg / l.

Hiệu suất điện hóa của quá trình hòa tan anot cao áp là thấp do phải làm nóng nước và quá trình phân ly nước để tạo thành khí trên các điện cực. Khí này có thể tham gia trong quá trình hình thành các hạt nano kim loại trong dung dịch nước.

Từ khóa: dung dịch nano kim loại; dung dịch nano Ag, Cu, Fe, Al, hòa tan anot cao áp; công nghệ nano điện hóa.

1. MỞ ĐẦU

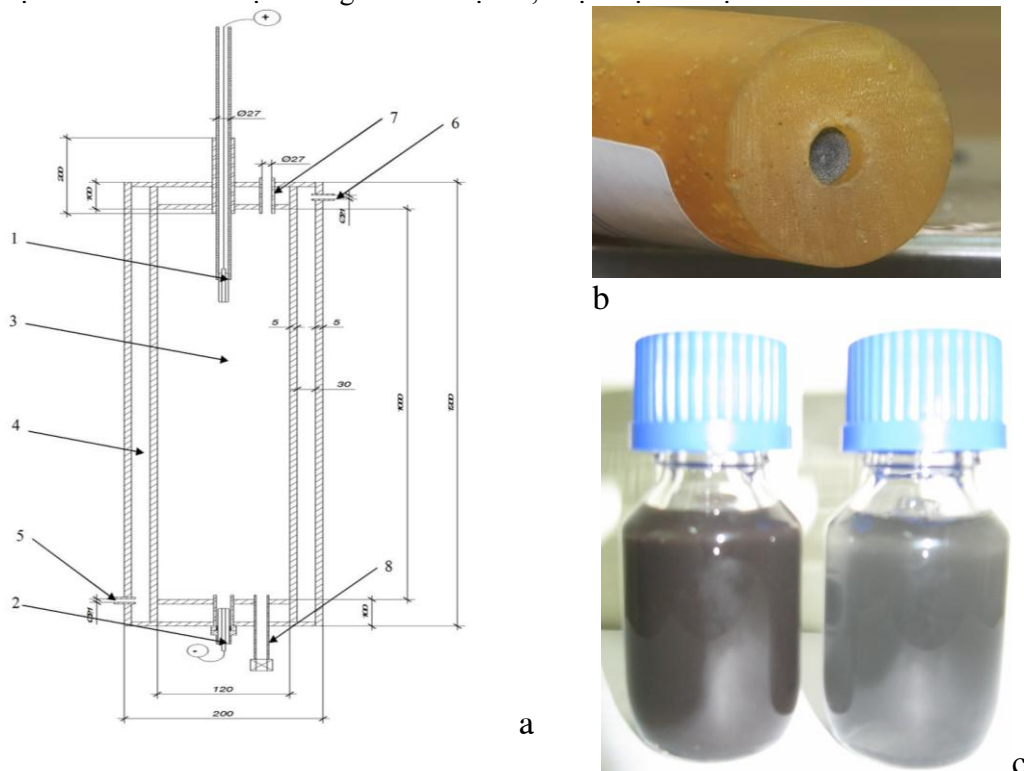
Do nano kim loại có nhiều ứng dụng trong các ngành điện tử, xúc tác, xử lý môi trường, y, dược... nên thúc đẩy việc nghiên cứu tạo ra nhiều phương pháp điều chế khác nhau [1 - 4]. Phương pháp hòa tan điện hóa anot với điện áp cao [5 - 6] có nhiều lợi thế như kỹ thuật điện hóa dễ thực hiện và điều khiển, dung môi là nước cất, không sử dụng hóa chất nên sản phẩm thu được không lẫn các sản phẩm phụ, có độ tinh khiết cao, đang tạo nên sự chú ý nghiên cứu trong thời gian gần đây [7 - 9]. Kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp hòa tan anot điện áp cao không chỉ áp dụng điều chế dung dịch nano các kim loại bền trong nước như bạc, đồng mà còn có thể sử dụng để điều chế các dung dịch nano các kim loại hoạt động hơn như sắt, nhôm.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các kim loại sử dụng làm điện cực là: Ag, Cu, Fe, Al được gia công dạng trụ với kích thước $\varnothing_1 \times h_1 = 6 \times 150$ mm rồi đúc bọc kín xung quanh bằng nhựa epoxy với kích thước $\varnothing_2 \times h_2 = 18 \times 120$ mm tạo diện tích tiết diện điện cực: 29,1834 mm².

Bình phản ứng điện hóa được trình bày tại hình 1 gồm 2 lớp được chế tạo từ ống nhựa PVC. Ống trong để chứa nước cất 2 lần có kích thước: $\text{Ø}_3 \times h_3 = 120 \times 1000$ mm tương đương với thể tích: 11,3 lít. Phía dưới đáy được hàn với van tháo sản phẩm và vị trí lắp catốt còn phía trên hàn với van thoát khí và vị trí lắp anốt. Ống PVC ngoài có kích thước: $\text{Ø}_4 \times h_4 = 200 \times 1200$ mm. Không gian giữa 2 ống có thể tích: 26,38 chứa nước làm mát được dẫn vào phía dưới và thoát ra ở phía trên ống.

Chỉnh lưu cao áp 25 kV/250 mA tạo nguồn điện một chiều hiển thị số giá trị thế và dòng được điều chỉnh thế và dòng ra vô cấp với chế độ bảo hiểm tự động quá dòng và quá thế. Chế độ phản ứng được nghiên cứu là ổn áp và ổn dòng. Kích thước và hình dáng hạt nano được xác định bằng phân tích phân bố cỡ hạt bằng thiết bị LA-950V2 Laser Scattering Particle Distribution Analyzer của hãng HORIBA tại Viện Hóa học - Vật liệu và kính hiển vi điện tử truyền qua TEM trên thiết bị JEOL JEM-1010 tại Phòng hiển vi điện tử, Viện Vệ sinh dịch tễ Pasteur.



Hình 1. Bình phản ứng (a), anốt bị hòa tan (b) dung dịch nano kim loại (c): 1, 2- Anốt, Catốt, 3- Khoan nước cất, 4- Khoan nước làm mát, 5, 6- Van dẫn nước làm mát vào và ra, 7- Van thoát khí, 8- Van tháo sản phẩm nano.

Thành phần dung dịch được xác định bằng các phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử có độ chính xác đến 2 % trong khoảng nồng độ 0,1 ÷ 0,0005 mg/ml tại Viện Hóa học, Viện KH&CN Việt Nam trên thiết bị Perkin-Elmer AAS-3300.

Quá trình hòa tan anốt bị tác động bởi mật độ dòng nên cũng có thể xác định được nồng độ của kim loại hòa tan theo định luật Faraday:

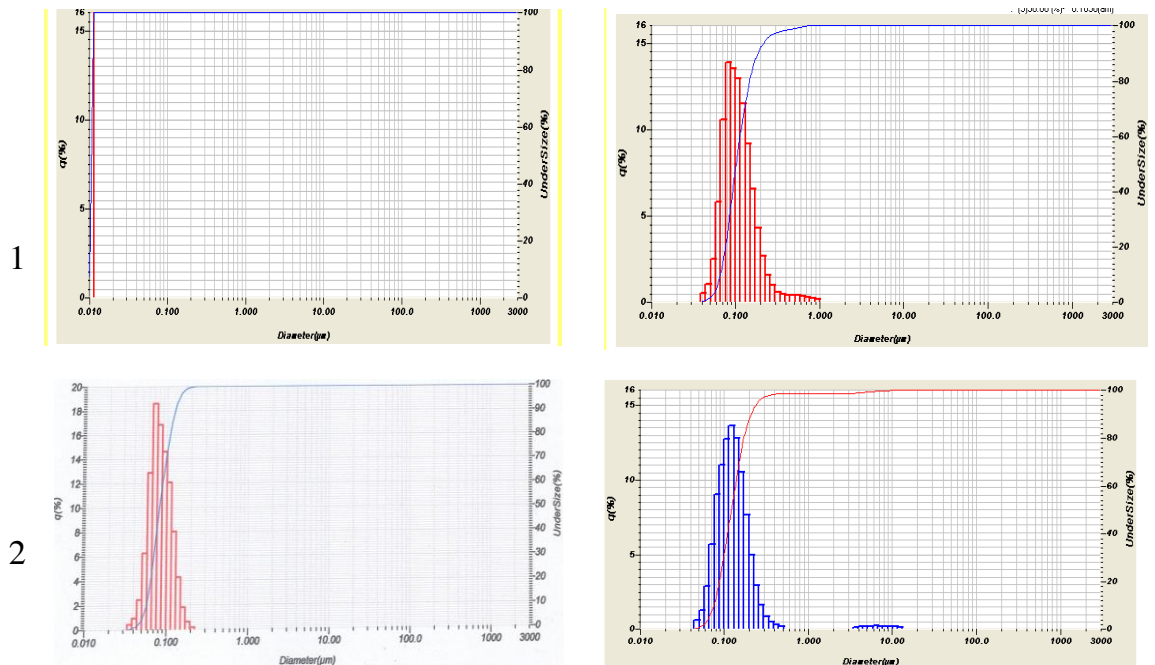
$$c = \frac{m}{V} = \frac{AIt}{nF} \quad (1)$$

trong đó: m (mg) là lượng kim loại bị hòa tan ở điện cực anot tính từ định luật Faraday, V (lít) là thể tích nước cất của bình phản ứng, A (g) là khối lượng mol của kim loại, I (mA) là cường độ dòng anot, t (giây) là thời gian điện phân, F là hằng số Faraday bằng 96.500 và n là số điện tử cho và nhận.

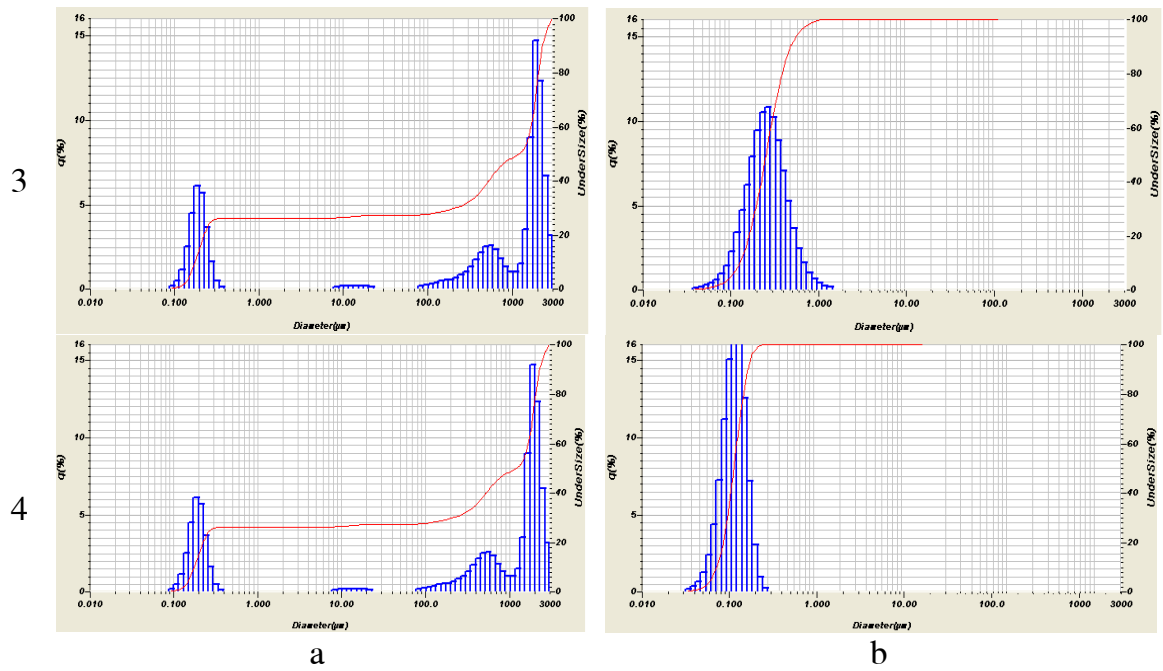
Do quá trình hòa tan anot của điện cực kim loại làm giảm khối lượng nên nồng độ dung dịch thu được cũng có thể tính từ sự hao hụt khối lượng của anot bằng cân điện tử EG 220-3 NM.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

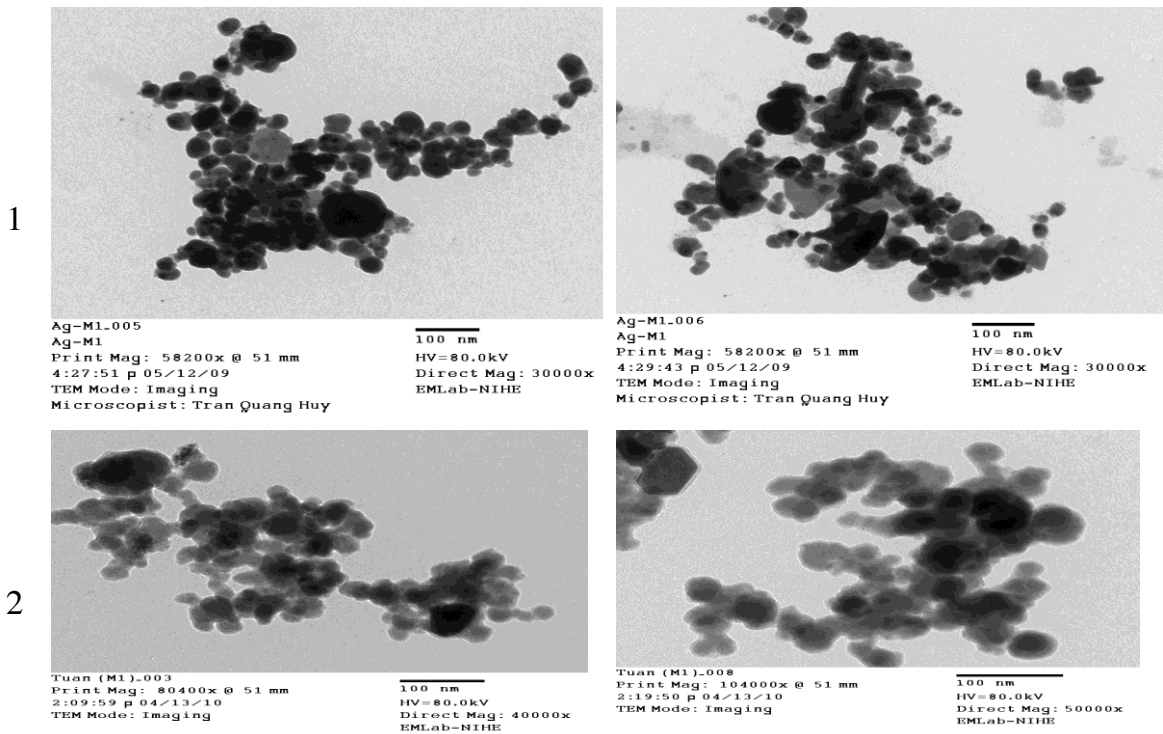
Kết quả phân tích sự phân bố cỡ hạt của các sản phẩm thu được từ quá trình hòa tan anot các điện cực Ag, Cu, Fe và Al có các dạng như trình bày tại hình 2. Từ kết quả hình 2 ta thấy hạt của các kim loại đều được phân bố khá tập trung với kích thước chủ yếu trong phạm vi nanô mét, phụ thuộc vào thời điểm đo cỡ hạt và chế độ hòa tan anot ổn áp tại 14 kV hay ổn dòng tại 130 mA. Đặc biệt nếu đo ngay sau khi phản ứng giá trị cỡ hạt thu được đạt đến 100 % dưới 10nm. Sau 60 phút kích thước hạt lớn lên và tập trung chủ yếu vùng từ 100 nm hoặc lớn hơn. Điều đó chứng tỏ có thể xảy ra hiện tượng keo tụ lại của các hạt bạc theo thời gian lưu giữ. Đối với Ag cực đại tại 87 nm chiếm đến 13,84 % và các cỡ hạt đến ≤ 150 nm đã chiếm hơn 81 % số hạt còn với Cu đỉnh của đường phân bố cực đại cỡ 100 nm cho cả 2 trường hợp hòa tan anot ổn áp và ổn dòng. Đỉnh của đường phân bố cỡ hạt đối với quá trình hòa tan anot Fe và Al đều lớn hơn, khoảng 200 nm cho cả 2 trường hợp hòa tan anot ổn áp (hình 2a) và ổn dòng (hình 2b) song với chế độ ổn áp có xuất hiện các đỉnh ở kích thước lớn, còn chế độ ổn dòng phân bố tập trung chủ yếu tại cỡ hạt ~ 300 nm với Fe và ~ 200 nm với Al. Khi thay đổi điện áp, dòng và thời gian phản ứng các dạng đường cong phân bố cỡ hạt về cơ bản vẫn tập trung, nhưng độ lớn cỡ hạt có thay đổi.



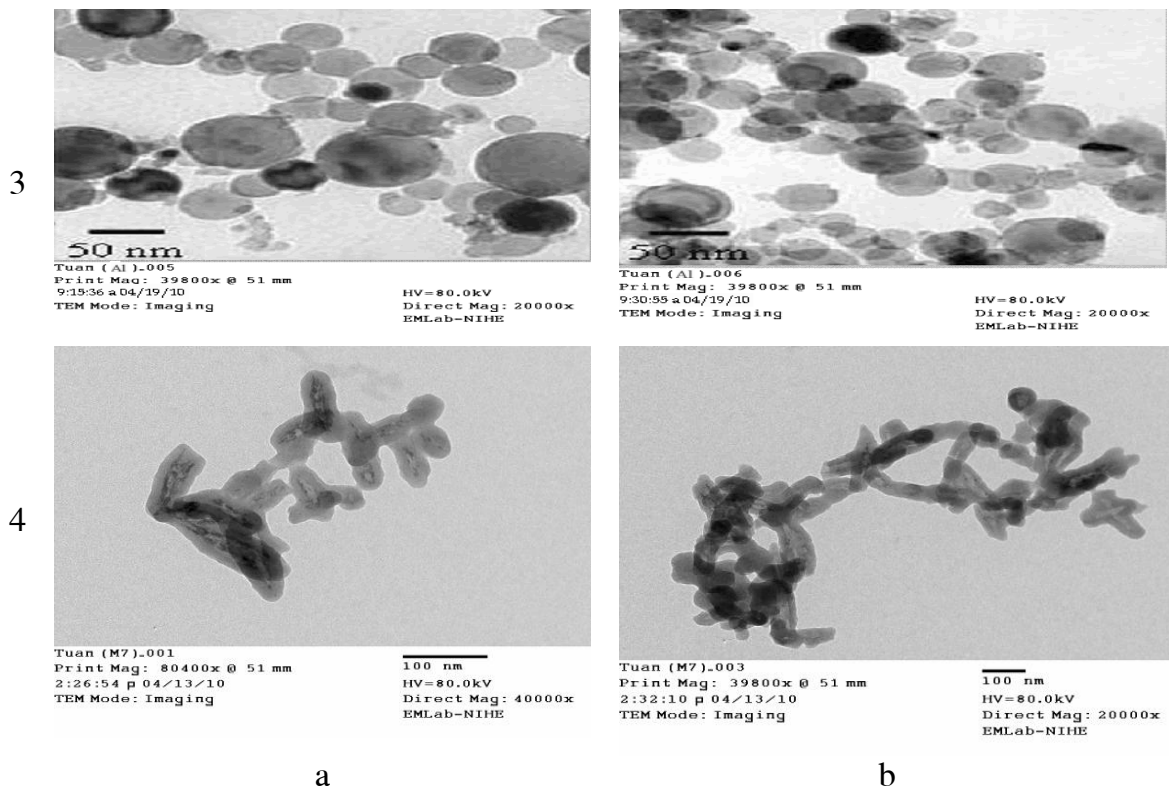
Hình 2. Các đường cong phân bố cỡ hạt đối với các sản phẩm hòa tan anot: 1- Ag, 2- Cu.



Hình 2 (tiếp). Các đường cong phân bố cỡ hạt đối với các sản phẩm hòa tan anot: 3- Fe và 4-Al với các chế độ điện phân: a- ổn áp, b- ổn dòng.



Hình 3. Ảnh TEM của các hạt nano thu được sau khi hòa tan anot cao áp của các điện cực 1-Ag, 2-Cu.



Hình 3 (tiếp). Ảnh TEM của các hạt nano thu được sau khi hòa tan anot cao áp của các điện cực: 3-Al, 4-Fe; tại các chế độ: a-ôn áp, b- ôn dòng.

Ảnh TEM thu được tại hình 3 cho thấy dạng hạt tạo thành từ quá trình hòa tan anot điện áp cao chủ yếu là hình cầu (Ag, Cu, Al) hoặc hình trụ tròn (Fe) với kích thước các hạt đều nhỏ cỡ 100 nm, đồng thời có thể nhận thấy rõ với chế độ ổn áp (hình 3a) thu được các hạt có kích thước không đồng đều, còn chế độ ổn dòng (hình 3b) thu được các hạt có kích thước đều hơn. Tuy nhiên ảnh TEM cũng cho thấy các hạt nano đều có xu hướng kết dính vào nhau nên đường phân bố cỡ hạt tại hình 2 sẽ nhận được nhiều hạt lớn hơn 100 nm thực chất chỉ là hình ảnh của các đám hạt có kích thước khác nhau.

Kết quả phân tích tính chất hạt nano bạc cho thấy dung dịch không tạo kết tủa trắng với ion clo, chứng tỏ không tồn tại ion Ag^+ . Lượng nano bạc kim loại tính được theo các phương pháp khác nhau được trình bày tại bảng 1.

Kết quả từ bảng 1 cho thấy hàm lượng nano bạc tính được từ các phương pháp khác nhau là khác nhau và nhỏ dần theo thứ tự: phương pháp trọng lượng > tính theo định luật Faraday > phân tích hóa học > AAS. Giá trị tính từ định luật Faraday tuy nhỏ hơn hàm lượng tính được từ trọng lượng bạc của anot bị hao hụt nhưng cũng chứng tỏ quá trình hòa tan anot bạc với điện áp cao cũng được phản ánh qua quy luật điện hóa Faraday. Tuy nhiên sản phẩm hòa tan anot lại không tồn tại dạng ion mà dạng hạt bạc kim loại nên rất có thể là ion bạc bị khử ngay trong dung dịch bởi khí hiđrô mới sinh ra trên catốt. Dự đoán này sẽ còn được làm rõ hơn khi tiếp tục nghiên cứu trong bình phản ứng bằng thủy tinh có thể quan sát được các hiện tượng trên các điện cực. Kết quả bảng 1 cũng cho thấy mẫu 2 với điện áp cao hơn, thời gian phản ứng lâu hơn 2 lần sẽ cho dung dịch có hàm lượng nano bạc nhiều hơn 2 lần tính từ thực tế hao hụt trọng lượng anot

bạc và gần 3 lần tính từ lí thuyết điện hóa theo định luật Faraday. Điều đó cũng chứng tỏ với điện thế cao hơn hiệu ứng hòa tan anốt do cao áp sẽ tăng nhiều hơn quá trình điện hóa. Sự khác biệt giữa các phương pháp phân tích khác nhau ngoài lí do sai số do bản chất của phương pháp cũng còn chứa đựng nhiều vấn đề phải cần làm rõ.

Bảng 1. Hàm lượng nanô bạc xác định theo các phương pháp khác nhau.

Phương pháp	Tính từ hao trọng lượng		Tính từ định luật Faraday		Phân tích hóa học		Xác định từ AAS	
	g/1.10 ⁻⁴	ppm	g/1.10 ⁻⁴	ppm	g/1.10 ⁻⁴	ppm	g/1.10 ⁻⁴	ppm
Mẫu 1	5,446	58,81	3,692	39,87	3,410	34,1	1,090	10,09
Mẫu 2	12,710	137,25	10,170	109,85	9,390	93,9	4,079	40,79

So sánh các kết quả xác định nồng độ nanô đồng, nhôm, sắt trong dung dịch theo 3 phương pháp: phân tích AAS, phân tích theo hao hụt trọng lượng anốt và tính theo định luật Faraday từ dòng ăn mòn được trình bày tại bảng 2. Kết quả từ bảng 2 cho thấy giá trị nồng độ của đồng được xác định theo phương pháp AAS tương đương với giá trị xác định theo phương pháp hao hụt trọng lượng anốt đối với quá trình hòa tan anốt đồng và 7 đến 11 lần đối với anốt nhôm. Đối với anốt sắt do lượng hòa tan nhỏ nên phương pháp hao hụt trọng lượng không xác định được.

Bảng 2. So sánh nồng độ của các dung dịch nanô Cu, Al, Fe được xác định theo các phương pháp phân tích khác nhau.

STT	Kí hiệu mẫu	Theo AAS c _{Me} , mg/l	Theo Δm _{anot} c _{Me} , mg/l	Tính theo Faraday	
				c _{Me} , mg/l	HS, %
1	Cu - 2.1	3,05	2,97	17,18	18,69
2	Cu - 2.2	3,21	3,18	23,51	12,97
3	Cu - 2.3	3,25	3,22	24,83	13,09
4	Cu - 2.4	3,13	3,09	31,83	9,83
5	Cu - 2.5	2,71	2,72	36,48	7,43
6	Cu - 2.6	2,57	2,63	32,72	7,85
7	Al - 2.1	1,18	1,20	4,43	26,64
8	Al - 2.2	1,25	1,21	4,45	27,65
9	Al - 2.3	1,27	1,24	3,78	33,62
10	Al - 2.4	1,25	1,19	3,26	38,29
11	Al - 2.5	1,11	1,15	4,20	26,45
12	Fe - 2.1	0,27	-	4,87	5,54
13	Fe - 2.2	0,27	-	3,19	8,46
14	Fe - 2.3	0,54	-	4,50	12,00
15	Fe - 2.4	0,54	-	3,83	14,10
16	Fe - 2.5	0,27	-	3,96	6,82

Nhưng giá trị nano kim loại tính được từ dòng ăn mòn theo định luật Faraday so với phương pháp khác lớn hơn từ khoảng 6 đến hơn 13 lần đối với anot Cu, từ 2 đến 4 lần với anot Al và từ 7 đến 18 lần đối với anot Fe. Hiệu suất của quá trình hòa tan anot tính được cũng rất thấp, chỉ đạt từ 7,85 % đến 18,69 % đối với quá trình hòa tan anot đồng, từ 5,54 % đến 14,1 % đối với quá trình hòa tan anot sắt còn đối với quá trình hòa tan anốt nhôm cao hơn từ 26,45 % đến 38,29 %. Như vậy từ các giá trị hiệu suất của phản ứng điện hóa thấp so với các quá trình điện hóa tại điện thế thấp thông thường [10] cho thấy lượng điện ở điện áp cao được chuyển thành nhiệt làm nóng dung dịch phản ứng cũng như thúc đẩy các phản ứng điện cực khác trong dung dịch nước như quá trình điện phân nước tạo các khí hydro ở catốt và ôxi ở anot. Vì vậy cơ chế của phản ứng điện hóa hòa tan anot để tạo thành dung dịch kim loại kích thước nanô tại điện áp cao rất có thể có sự tham gia của các khí vừa được tạo ra từ dung dịch và là vấn đề thú vị đang cần phải tiếp tục nghiên cứu.

4. KẾT LUẬN

Quá trình hòa tan anot các kim loại: Ag, Cu, Al, Fe với dòng một chiều điện áp siêu cao đều có khả năng tạo thành dung dịch nanô. Kích thước của các hạt kim loại xác định bằng ảnh TEM đều nhỏ hơn 100 nm, có dạng hình cầu hoặc trụ cầu nhưng dễ có xu hướng kết tụ đám nên đường cong phân bố cỡ hạt > 100 nm và có thể còn tụ lại thành đám có kích thước lớn hơn.

Hàm lượng nanô của các dung dịch thu được từ quá trình hòa tan anot có thể xác định bằng các phương pháp: phân tích AAS, từ hao hụt trọng lượng anot hòa tan hoặc tính từ dòng hòa tan theo định luật Faraday. Dung dịch nanô của các kim loại thu được có hàm lượng từ 3,19 mg/l đến 36,48 mg/l tùy thuộc vào bản chất kim loại.

Hiệu suất quá trình hòa tan anot bằng dòng một chiều điện áp cao có giá trị thấp do lượng điện sẽ làm nóng dung dịch nước và thực hiện quá trình phân ly nước tạo khí trên các điện cực. Các khí mới sinh này có thể tham gia vào quá trình tạo hạt nano kim loại trong dung dịch nước.

Lời cảm ơn. Tác giả xin cảm ơn quỹ NAFOSTED đã tạo điều kiện để thực hiện đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K. - The Chemistry of Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
2. Bhushan B. - Handbook of Nanotechnology, Springer Verlag, Berlin, 2004.
3. Schmid G. et al. - Wissenschaftsethik und Technikfolgenbeurteilung - Nanotechnology, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
4. Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K. - Nanomaterials Chemistry, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
5. Loen J. - Electrochemical Nanotechnology, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998.
6. Alkire C., Kolb D. M., Kipkowski J., Ros P. N. - Advances in Electrochemical Science and Engineering, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
7. Nguyễn Đức Hùng - Chế tạo vật liệu nano kim loại bằng công nghệ điện hoá và khả năng ứng dụng, Tạp chí KT & TB **10** (97) (2008) 38-42.

8. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Tiến Dũng - Chế tạo dung dịch bạc kim loại bằng phương pháp điện hóa, Tạp chí Nghiên cứu KH&CNQS **8** (2) (2009) 67-71.
9. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Minh Thùy, Đào Thanh Tuấn - Dung dịch nhôm nano điều chế bằng quá trình hòa tan anốt điện áp cao, Tạp chí Nghiên cứu KH&CNQS **8** (14) 97-101.
10. Nguyễn Đức Hùng - Sổ tay kỹ thuật mạ điện, NXB KH&KT Hà Nội, 1989.

ABSTRACT

ABILITY OF MANUFACTURING FOR METAL NANO SOLUTION BY ANODIC DISSOLVING PROCESS WITH ULTRA-HIGH DC VOLTAGE

Nguyen Duc Hung

Institute for Chemistry and Materials

*Email: nguyenduchung46@gmail.com

The process of dissolving metal anodes of Ag, Cu, Al, Fe with a ultra-high DC voltage is capable of forming nano-solution. The TEM images showed that size of metal particles is smaller than 100 nm with spherical or cylindrical shape, and they are easy to tend to aggregate into clusters of size > 100 nm, as estimated by particle distribution curve.

Content of the nano-solution obtained by dissolving the anode can be determined by such methods as: AAS analysis, calculation from weight loss of soluble anode and calculation from dissolving current via Faraday's law. The solution of the metal nanoparticles obtained from the concentration of 0.27 mg / l to 3.25 mg / l.

Performance of soluble anode process with high voltage direct current power is low, due to the processes to heat water and to make it dissociated to form gas on the electrodes. This gas may participate in the process of forming metallic nanoparticles in aqueous solution.

Keywords: metal nano solution ; nano solution of Ag, Cu, Al, Fe; anodic dissolution with high voltage; electrochemical nanotechnology.