

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG NIKEN HYDROXIT TRÊN ĐIỆN CỰC VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Đến Tòa soạn 23-12-2008

TRỊNH XUÂN SÉN, TRƯỜNG THỊ HẠNH, NGUYỄN THỊ CẨM HÀ
Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

ABSTRACT

The nickel hydroxide/oxyhydroxide films on the gold substrate were formed by electrodeposition. The formation of the films on the gold electrode were studied by cyclic voltammetry between the potential range of 0.00 - 1.00 V (vs. SCE) in the solution consisting of Ni^{2+} , complexing ligands and NaOH. These films were estimated by X-Ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The oxidation electrochemical ability of ethanol on nickel hydroxide/oxyhydroxide thin film on the gold substrate were investigated.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu niken hydroxit được sử dụng rộng rãi để chế tạo điện cực catốt trong các nguồn điện hóa học, đặc biệt là trong ác quy kiềm (Ni/Fe; Ni/Cd; NiMH□).

Chế tạo niken hydroxit trên nền chất dẫn điện sẽ tạo ra trực tiếp các điện cực niken oxihydroxit/hydroxit có chất lượng cao [1 - 3]. Những loại điện cực này có hoạt tính điện hóa cao hơn hẳn điện cực dạng khối của niken hydroxit [4]. Nhằm đóng góp vào lĩnh vực nghiên cứu trên, bài báo này giới thiệu các kết quả nghiên cứu về việc chế tạo màng mỏng niken oxihydroxit/hydroxit trên nền dẫn điện bằng kim loại vàng và khảo sát tính chất điện hóa của nó.

II - THỰC NGHIỆM

Sử dụng thiết bị Potentiogavanostat PGS-HH8 (ghép nối máy tính xử lý các số liệu) để đo các đường cong động học điện hóa dạng phân cực vòng của điện cực nghiên cứu trong hệ điện hóa khảo sát. Bình đo điện hóa gồm ba điện cực:

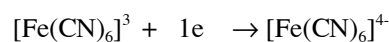
điện cực nghiên cứu là vàng có độ tinh khiết 99,99%, diện tích làm việc 0,3 cm², phần còn lại được cách điện bằng nhựa teflon; điện cực so sánh là Calomen bão hòa clorua(SCE); và điện cực phụ trợ là Platin

Sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) Siemens D5005 ($CuK_{\alpha} = 4,5406 \text{ \AA}$); thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOSIEM 540 để nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của màng oxit.

Sử dụng các hóa chất tinh khiết và nước cất để pha chế dung dịch.

Màng mỏng niken hydroxit/oxihydroxit trên nền kim loại vàng được chế tạo bằng phương pháp điện hóa theo quy trình sau: tiến hành phân cực vòng nhiều chu kỳ điện cực vàng trong dung dịch A gồm các thành phần: EDTA 0,01 M; $Ni(NO_3)_2$ 0,01 M và NaOH 0,1 M trong khoảng thế từ 0,00 - 1,00 V, tốc độ quét thế 0,05 V/s.

Đánh giá và so sánh khả năng trao đổi electron của điện cực vàng phủ niken hidroxit với một số điện cực khác Pt, Ni và Au tinh khiết thông qua phản ứng điện cực:

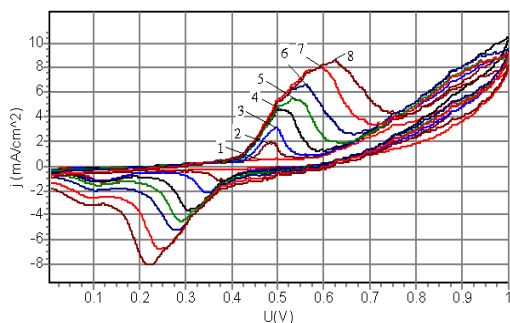


trong khoảng thế -0,2 V - 0,5 V với tốc độ quét 0,05 V/s trong dung dịch: NaOH 0,1 M + K₄[Fe(CN)₆] 0,1 M + K₃[Fe(CN)₆] 0,1 M (dung dịch B).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Chế tạo màng niken hydroxit/oxihydroxit trên nền kim loại vàng

Các đường phân cực vòng của quá trình hình thành màng mỏng nikenhydroxit/oxi hydroxit được thể hiện trên hình 1.

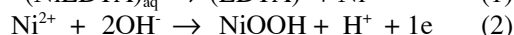


Hình 1: Đường phân cực vòng điện cực vàng trong dung dịch A: 1. 10 vòng; 2. 20 vòng; 3. 30 vòng; 4. 40 vòng; 5. 50 vòng; 6. 70 vòng; 7. 90 vòng; 8. 100 vòng

Trên các đường phân cực vòng xuất hiện hai đỉnh pic: đỉnh pic anốt (Pa) và đỉnh pic catốt

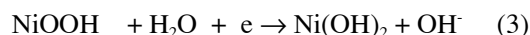
(Pc) ứng với hai trạng thái oxi hóa của ion niken là Ni(III) và Ni(II). Trong môi trường kiềm cặp oxi hóa khử tồn tại ở dạng các hydroxit NiOOH/Ni(OH)₂.

Trong dung dịch kiềm có mặt EDTA sự hình thành màng niken oxihydroxit trên điện cực vàng gắn liền với quá trình phân cực anốt. Các phương trình phản ứng diễn ra như sau [5]:



Sự hình thành NiOOH trên điện cực vàng trong khoảng thế 0,47 V - 0,63 V (SCE) ứng với số vòng quét từ 10 đến 100.

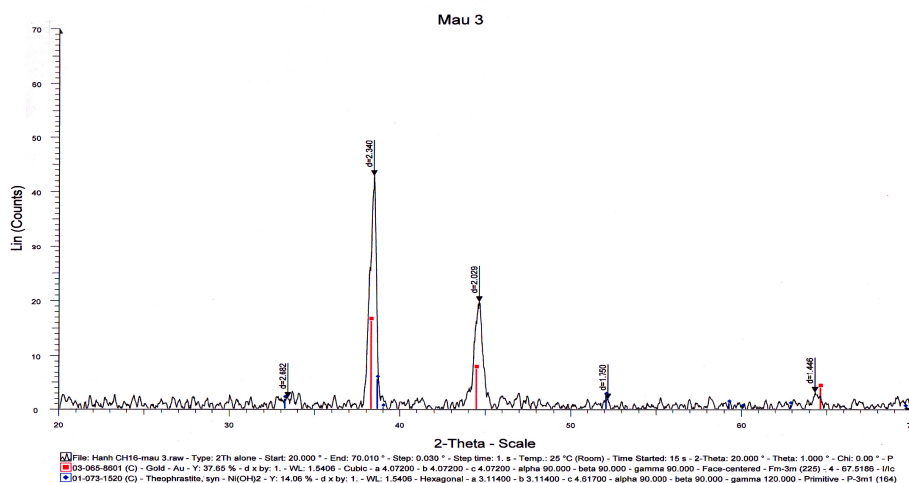
Khi phân cực catốt ion niken có số oxi hóa cao sẽ bị khử về trạng thái oxi hóa thấp theo phản ứng:



sự hình thành Ni(OH)₂ trên điện cực vàng xảy ra trong khoảng thế từ 0,38 V - 0,28 V (SCE) ứng với số vòng quét từ 10 đến 100.

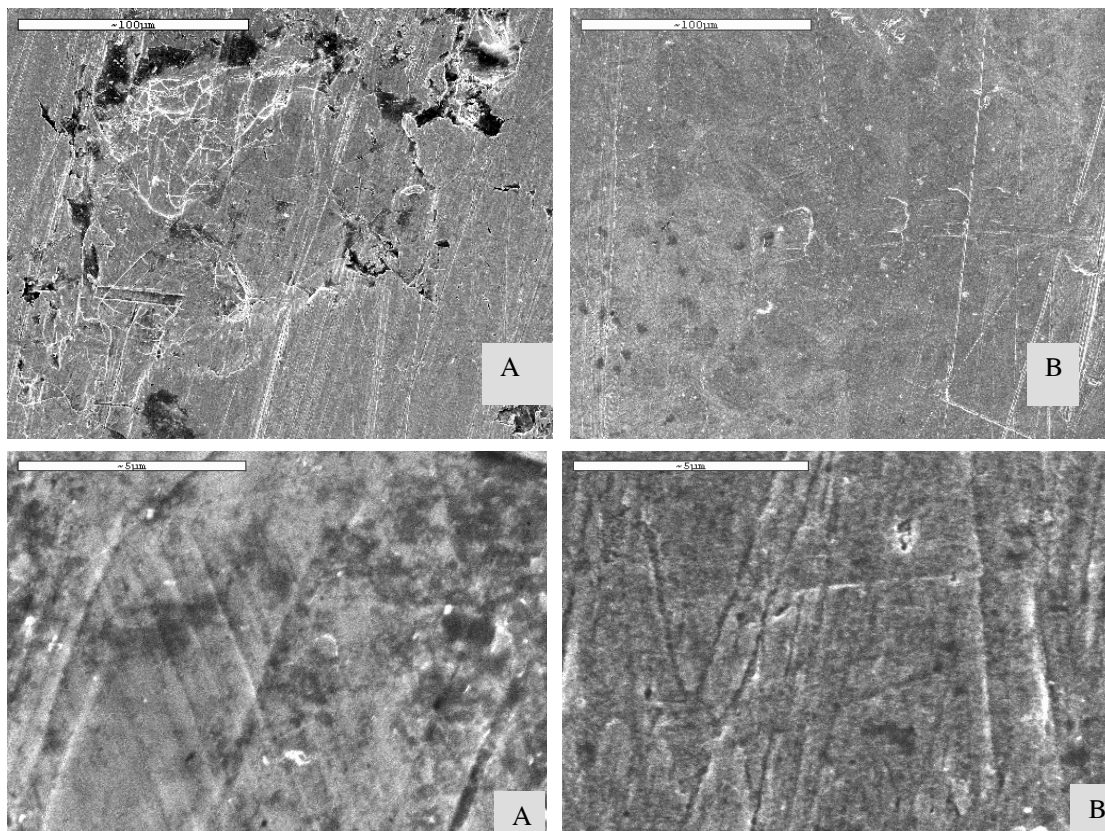
Khi tăng số vòng phân cực thì mật độ dòng tại các đỉnh pic anốt iPa và catốt iPc đều tăng, điều đó chứng tỏ rằng tăng số vòng phân cực thì lượng chất của cặp oxi hóa khử NiOOH/Ni(OH)₂ trên điện cực vàng tăng lên.

Sự có mặt của dạng niken hydroxit trên bề mặt điện cực vàng sau khi phân cực vòng được khẳng định qua giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 2).



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng niken hydroxit trên nền vàng

Ảnh SEM hình 3 cho thấy màng mỏng niken hydroxit trên nền vàng cũng có tác dụng che phủ các khiếm khuyết của nền vàng và làm cho nền vàng có cấu trúc mịn hơn. Điều này rất có ý nghĩa trong việc nghiên cứu tăng khả năng xúc tác của điện cực vàng đối với quá trình oxi hoá điện hoá.



Hình 3: Ảnh SEM của điện cực vàng chưa tạo màng (A) và điện cực vàng đã tạo màng niken hydroxit (B) với độ phóng đại khác nhau

2. Ảnh hưởng của vật liệu điện cực nền đến sự hình thành màng niken hydroxit

Hoạt động của cặp oxi hóa khử luôn gắn liền với quá trình trao đổi electron, vì vậy việc nghiên cứu sự hình thành màng niken hydroxit trên các nền dẫn điện khác nhau là có ý nghĩa nhất định nhằm tạo ra điện cực niken hydroxit có chất lượng cao. Trong phần này chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự tạo màng niken hydroxit bằng phương pháp điện hóa trên một số nền kim loại Au, Pt, Ni và Cu.

Quá trình tạo màng niken hydroxit được thực hiện bằng phương pháp quét thế vòng trong khoảng thế từ 0,00 - 1,00 V với tốc độ quét thế 0,05 V/s trong dung dịch có EDTA đối với các điện cực Au, Pt, Ni và Cu. Các kết quả được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1 cho thấy, trong cùng điều kiện thí nghiệm, trên điện cực vàng tạo ra được màng niken hydroxit có dung lượng Ni(III) và Ni(II) cao hơn hẳn các điện cực nghiên cứu khác. Điều đó được thể hiện bằng dòng i_{pa} và i_{pc} của điện cực vàng cao hơn hẳn các điện cực khảo sát và với nền niken kim loại tăng gần gấp 4 lần.

Bảng 1: Các giá trị thế E(V) ứng với các giá trị mật độ dòng (mA/cm²) tại các đỉnh pic anốt và pic catốt của các màng niken hydroxit trên các điện cực khác nhau

Các điện cực nền	Tại đỉnh pic anốt		Tại đỉnh pic catốt		$\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$
	I_{pa} , mA/cm ²	E_{pa} , V	I_{pc} , mA/cm ²	E_{pc} , V	
Au	8,48	0,61	7,91	0,22	0,39
Pt	5,08	0,53	2,91	0,33	0,20
Ni	2,22	0,62	2,67	0,14	0,48
Cu	Không tạo màng				

Từ kết quả trên cũng cho phép giả thiết rằng màng niken hydroxit trên điện cực vàng có khả năng trao đổi electron đối với hệ oxi hóa khử trong dung dịch có hệ $[Fe(CN)_6]^{3+}/[Fe(CN)_6]^{2+}$ tốt hơn các điện cực khảo sát (bảng 2).

Bảng 2: Giá trị thế điện cực và mật độ dòng tại các đỉnh pic anốt và catốt của các điện cực khảo sát trong dung dịch B

Điện cực	Tại đỉnh pic anốt		Tại đỉnh pic catốt		ΔE , V	I_0 , mA/cm ² (**)
	I_{pa} , mA/cm ²	E_{pa} , V	I_{pc} , mA/cm ²	E_{pc} , V		
Ni/Au	33,50	0,31	33,65	0,16	0,15	5,06
Pt	17,86	0,32	17,87	0,14	0,18	3,24
Au	10,26	0,32	11,53	0,13	0,19	2,29
Ni	12,10	0,31	10,43	0,16	0,15	1,49

(**) Dòng trao đổi i_0 (mA/cm²) của phản ứng (4) trên các điện cực khảo sát.

Từ các số liệu trong bảng 2 cho thấy giá trị mật độ dòng i_{pa} và i_{pc} của hệ điện cực vàng phủ lớp niken hydroxit trong dung dịch B cho giá trị cao nhất so với các điện cực khảo sát. Điều đó chứng tỏ rằng khả năng trao đổi electron của màng này là cao hơn tất cả những điện cực khảo sát. Kết hợp với việc so sánh các giá trị dòng trao đổi i_0 của phản ứng (4) trên các điện cực nghiên cứu cho phép khẳng định khả năng trao đổi electron của các điện cực khảo sát giảm theo chiều sau đây: Ni/Au > Pt > Au > Ni.

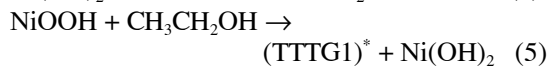
3. Khả năng xúc tác điện hóa của các điện cực màng niken hydroxit đối với quá trình oxi hóa điện hóa rượu etanol

Sử dụng điện cực niken để oxi hóa điện hóa rượu trong môi trường kiềm đã được nghiên cứu và công bố trong nhiều công trình [6] song vấn đề luôn được các nhà khoa học quan tâm là

chọn và chế tạo điện cực để tiến hành oxi hóa rượu có hiệu suất cao. Nhằm đóng góp vào vấn đề này, chúng tôi sử dụng điện cực vàng phủ màng niken hydroxit để tiến hành oxi hóa điện hóa rượu.

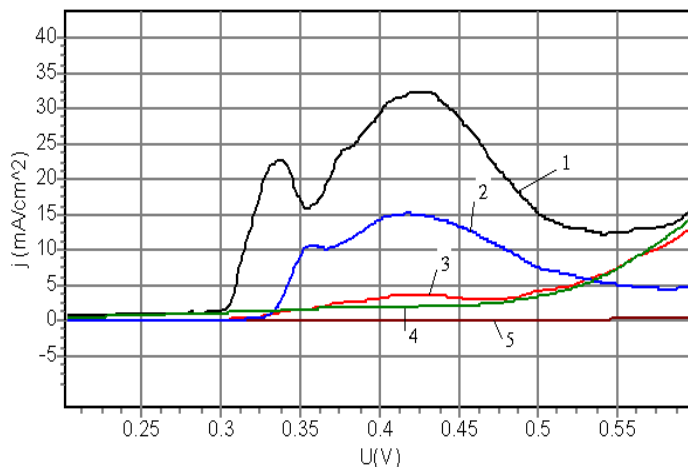
Quá trình oxi hóa rượu được tiến hành bằng phương pháp phân cực anốt điện cực vàng phủ niken hydroxit trong dung dịch kiềm KOH 1 M có mật etanol 0,1 M, kết quả thu được thể hiện trên hình 4.

Sự oxi hóa điện hóa rượu trên điện cực niken trong môi trường xảy ra trong các phản ứng sau [2]:



(*) *Trạng thái trung gian kí hiệu là TTTG*





Hình 4: Đường cong phân cực đơn của các điện cực trong dung dịch KOH 1 M + Etanol 0,1 M:

1. Điện cực màng niken hydroxit trên nền Au(Ni/Au); 3. Điện cực Ni kim loại
2. Điện cực màng niken hydroxit trên nền Pt; 4. Điện cực Au kim loại; 5. Điện cực Pt

Như vậy sự có mặt của trạng thái oxi hóa NiOOH rất quan trọng đối với quá trình chuyển hóa etanol thành axit axetic.

Hình 4 cho thấy, trên các đường phân cực 4 và 5 không xuất hiện pic anốt điều đó chứng tỏ trên các điện cực không có màng niken hydroxit thì không xảy ra quá trình oxi hóa rượu etanol.

Ngược lại trên điện cực kim loại niken, platin, vàng phủ niken hydroxit đều xuất hiện pic anốt ứng với quá trình oxi hóa rượu etanol. Mặt khác cũng thấy rằng, đỉnh pic anốt của điện cực vàng phủ niken hydroxit cao hơn hẳn các điện cực khảo sát, nghĩa là điện cực vàng phủ màng niken hydroxit có khả năng chuyển hóa rượu etanol thành axit là tốt nhất so với các điện cực khảo sát.

IV - KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp điện hóa đo đường phân cực vòng của điện cực vàng trong dung dịch có mặt EDTA, Ni^{2+} và NaOH đã tạo được màng niken hydroxit trong khoảng thế 0,00 V - 1,00 V, tốc độ quét 0,05 V/s.

2. Màng niken hydroxit trên nền vàng có khả năng trao đổi electron đối với hệ oxi hóa

khử Ferroferri xianua trong môi trường kiềm cao hơn các điện cực Pt, Ni, Au.

3. Điện cực vàng phủ niken hydroxit được dùng làm điện cực để oxi hóa điện hóa chuyển etanol thành axit axetic có hiệu quả cao hơn các điện cực kim loại vàng, kim loại platin, niken.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trịnh Xuân Sén, Trương Thị Thảo. Tạp chí Hóa học, T. 44 (5), 574 - 578 (2006).
2. Trịnh Xuân Sén, Trương Thị Thảo. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T. 11(4), 45 - 49 (2006).
3. Trịnh Xuân Sén, Trương Thị Hạnh, Nguyễn Hoàng Sa. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T 13(2), 92 - 95 (2008).
4. Trịnh Xuân Sén, Phạm Đức Hùng. Tạp chí Hóa học, T. 45 (3), 330 - 334 (2007).
5. Inochizo G. Casella, RoccoSpera. Journal of electro analytical chemistry, Vol. 587, 55 - 62 (2005).
6. A. Abdel Aal, Hanaa B. Hassan, M.A. Abdel Rahim. Journal of electro analytical chemistry, 619 - 620, 17 - 25 (2008).

