

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG NIKEN/VONFRAM TRÊN NỀN ĐIỆN CỰC THÉP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN KẾT TỬA

TRỊNH XUÂN SÉN, PHẠM ĐỨC HÙNG, NGUYỄN XUÂN HOÀN

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

Đến Tòa soạn 30-3-2009

Abstract

Nickel-tungsten films on the steel substrate were prepared by electrodeposition technique using citrate-containing baths at room temperature. These films were deposited using conditions: $\{\text{NiSO}_4\ 0,025\text{M} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\ 0,025\text{M} + \text{Na}_2\text{WO}_4\ 0,05\text{M}\}$, $\text{pH} = 7 - 8$, current densities $I = 5 \div 35\ \text{mA/cm}^2$, and the deposition time $t = 60$ minutes. The morphology and the composition of nickel-tungsten films were characterized on the scanning electron microscopy (SEM) attached an energy dispersive spectroscopy (EDS). The phase compositions were also identified by X rays diffraction technique. The results shows that the present of tungsten on the films in some kinds of Ni(W), Ni_4W and these films have good electrochemical property in KOH medium.

1. MỞ ĐẦU

Niken và các hợp chất của nó được quan tâm nghiên cứu nhiều trên thế giới vì có nhiều ứng dụng quan trọng: chế tạo vật liệu điện cực cho acqui, vật liệu điện sắc, vật liệu xúc tác,... [1 - 6]. Trong số đó, dạng hợp chất niken pha tạp vonfram rất được quan tâm trong thời gian gần đây, đặc biệt ở dạng hợp kim niken/vonfram thể hiện tính chất cơ lý tốt hơn như khả năng chống ăn mòn cao, độ cứng cao [7, 8]. Tuy nhiên, tính chất điện hóa và khả năng ứng dụng của nó làm xúc tác cho các quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ vẫn chưa được quan tâm nghiên cứu. Các màng niken pha tạp vonfram chủ yếu được điều chế theo phương pháp điện phân đồng kết tủa với sự tham gia của muối xitrat đóng vai trò ligand tạo phức, ngăn cản sự hình thành hidroxit của niken và vonfram trong dung dịch mạ, đồng thời mở rộng khoảng pH làm việc của hệ từ 4 đến 10. Trong các nghiên cứu trước, điện cực nền thường được lựa chọn trên nền của kim loại đồng (Cu) [8 - 11] hay vàng (Au) [7, 12]. Gần đây nhất, song song với những nghiên cứu của chúng tôi, R. Juskenas và cộng sự đã công bố kết quả của nhóm trong việc nghiên cứu chế tạo màng Ni/W dạng hợp kim bằng phương pháp điện kết tủa sử dụng thép làm điện cực nền [13]. Các dung dịch chất điện ly được sử dụng trong bể mạ ở nồng độ lớn (từ 0,1 mol/l đến 0,5 mol/l), tỷ lệ ion trong dung dịch $[\text{WO}_4]^{2-}/\text{Ni}^{2+} = 1/1$ hoặc 2/1, nhiệt độ bể mạ xấp xỉ 60°C và mật độ dòng điện phân tối đa 50 mA/cm². Bề mặt màng niken/vonfram thu được với hình thái học thường không đồng đều hoặc xuất hiện nhiều đường nứt gãy với độ rộng vết nứt khoảng 100 nm đến 500 nm [7, 8, 11]. Chúng tôi thực hiện nghiên cứu này với mục

đích điều chế màng niken/vonfram bằng phương pháp điện phân dung dịch $\{\text{NiSO}_4, \text{Na}_2\text{WO}_4, \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\}$ ở nồng độ thấp của các cấu tử (nhỏ hơn 0,1 mol/l), ở pH không đổi và nhiệt độ thấp ($T = 30^\circ\text{C}$), sử dụng điện cực nền bằng thép. Khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng điện phân đến tính chất lớp màng thu được và tiến hành đánh giá tính chất điện hóa của các màng niken/vonfram trong môi trường kiềm (KOH) định hướng cho ứng dụng.

2. THỰC NGHIỆM

Dung dịch các chất trong bể điện phân để chế tạo màng niken/vonfram trên nền điện cực thép được sử dụng từ các hoá chất tinh khiết: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ký hiệu là Na_3Cit) và KOH. Dung dịch NaOH được dùng để điều chỉnh pH của dung dịch trong khoảng $\text{pH} = 7 - 8$, như đã chỉ ra trong nghiên cứu của O. Younes-Metzler [12]. Điện cực thép được mài bóng bằng giấy giáp, tẩy rửa sạch và hoạt hóa bề mặt bằng dung dịch HCl 1% trước khi tiến hành thí nghiệm.

Bể điện phân có thể tích 100 ml gồm hai điện cực anot niken hòa tan mắc nối tiếp, điện cực catốt thép được đặt song song với điện cực anot một khoảng cách 1cm được nhúng trong dung dịch chất điện ly. Các điện cực có diện tích 1 cm². Thí nghiệm điện phân chế tạo màng niken/vonfram được tiến hành trong điều kiện: cường độ dòng $I = 5 \div 35\ \text{mA/cm}^2$, nhiệt độ $T = 30^\circ\text{C}$, thời gian $t = 60$ phút.

Các phương pháp nghiên cứu: Xác định pha bằng nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị nhiễu xạ D8 Advance Bruker ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418\ \text{\AA}$, 2θ steps = 0,03°/step). Thành phần và hình thái học bề mặt màng niken/vonfram được khảo sát trên thiết bị hiển

vi điện tử quét SEM JMS-5410LV (Jeol) kết hợp phân tích thành phần hoá học bằng EDS ISIS300 (Oxford). Tính chất điện hóa đánh giá trên thiết bị Potensio-Galvanostat PGS-HH8; sử dụng điện cực so sánh bạc clorua, điện cực đối Pt và điện cực làm việc là điện cực dạng màng của niken/vonfram trên nền điện cực thép nhúng trong dung dịch KOH.

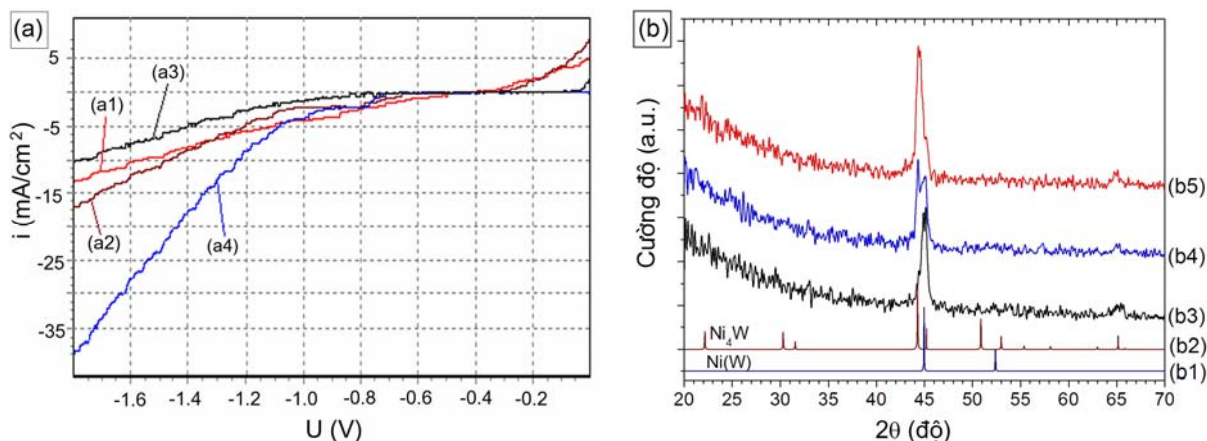
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo màng niken/vonfram trên nền điện cực thép

Lớp màng niken/vonfram thu được trong các nghiên cứu trước đây thường xuất hiện các đường nứt gãy hoặc bề mặt không đồng đều, gồ ghề [7, 8, 11]; có thể giải thích do một trong số các nguyên nhân chính sau: (i) sự kém tương thích giữa lớp màng niken/vonfram với điện cực nền Au hoặc Cu; (ii) nồng độ các cấu tử trong dung dịch điện phân lớn; (iii) nhiệt độ bề mặt điện phân cao thường xấp xỉ 60°C hoặc mật độ dòng điện phân lớn, làm tăng tốc độ khuếch tán các ion trong dung dịch kéo theo sự tăng tốc điện kết tủa kim loại trên nền điện cực. Khi sử dụng nền là điện cực thép, bề mặt màng sau điện phân không thấy các vết rạn, nhưng xuất hiện các biên hạt rõ nét được chỉ rõ trong nghiên cứu của R. Juskenas [13]. Nhằm khắc phục những vấn đề trên, một loạt các mẫu thí nghiệm khác nhau đã được chúng tôi tiến hành nghiên cứu đo phân cực catốt điện cực thép trong dung dịch các chất điện ly, sử dụng các cấu tử trong dung dịch ở nồng độ thấp từ 0,01 đến 0,1 mol/l (M), để đánh giá khả năng phóng

điện của các ion Ni^{2+} và $[\text{WO}_4]^{2-}$ với mục đích tìm ra khoảng nồng độ tối ưu của các cấu tử trước khi tiến hành điện phân ở nhiệt độ 30°C.

Kết quả đo phân cực đối với dung dịch Na_2WO_4 không thấy xuất hiện vùng ion $[\text{WO}_4]^{2-}$ bị điện phân và chỉ có sự thoát khí hydro trên bề mặt điện cực thép. Như vậy trong dung dịch nước, ion $[\text{WO}_4]^{2-}$ không có khả năng phóng điện một cách độc lập như ion Ni^{2+} (vùng giá trị thế từ -0,6 V đến -1,0 V chỉ có sự phóng điện của Ni^{2+} hình thành Ni và vùng giá trị thế từ -1,0 V trở về sau ứng với sự hình thành đồng thời cả Ni và H_2); đồng nghĩa với kết quả là không dễ dàng thu được kim loại vonfram hoặc các dạng oxit, hidroxit của nó độc lập thông qua con đường điện kết tủa. Sự phóng điện của ion $[\text{WO}_4]^{2-}$ chỉ xảy ra đồng thời cùng với sự phóng điện của ion Ni^{2+} trong dung dịch do sự tạo thành hợp chất phức kép giữa Ni^{2+} và $[\text{WO}_4]^{2-}$ với xitrat như đã chứng minh trong các nghiên cứu trước [7, 12] và được khẳng định trên hình 1a (các đường a1 đến a4). Tiến hành các thí nghiệm khảo sát đo phân cực catốt của điện cực thép theo sự biến thiên nồng độ của các cấu tử, chúng tôi nhận thấy khả năng phóng điện của ion Ni^{2+} và $[\text{WO}_4]^{2-}$ tốt nhất trong dung dịch xitrat khi nồng độ các cấu tử trong dung dịch điện phân là: NiSO_4 0,025 M, Na_2WO_4 0,05 M và Na_3Cit 0,025 M. Sử dụng dung dịch điện phân có nồng độ các cấu tử nêu trên, chúng tôi đã thực hiện các thí nghiệm điện phân để nghiên cứu và khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng điện phân đến tính chất màng niken/vonfram. Giá trị mật độ dòng điện phân (I) được thay đổi từ 5 ÷ 35 mA/cm².



Hình 1: Đường cong phân cực catốt của điện cực thép trong các dung dịch chất điện ly (a) và giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu màng niken/vonfram sau điện phân (b)

Đường (a1): Dung dịch NiSO_4 0,025M. Đường (a2): Dung dịch $\{\text{NiSO}_4$ 0,025M + Na_3Cit 0,025M $\}$.

Đường (a3): Dung dịch Na_2WO_4 0,05M. Đường (a4): Dung dịch $\{\text{NiSO}_4$ 0,025M + Na_3Cit 0,025M + Na_2WO_4 0,05M $\}$.

Đường (b1,b2): Giản đồ XRD chuẩn của Ni(W) và Ni₄W tương ứng.

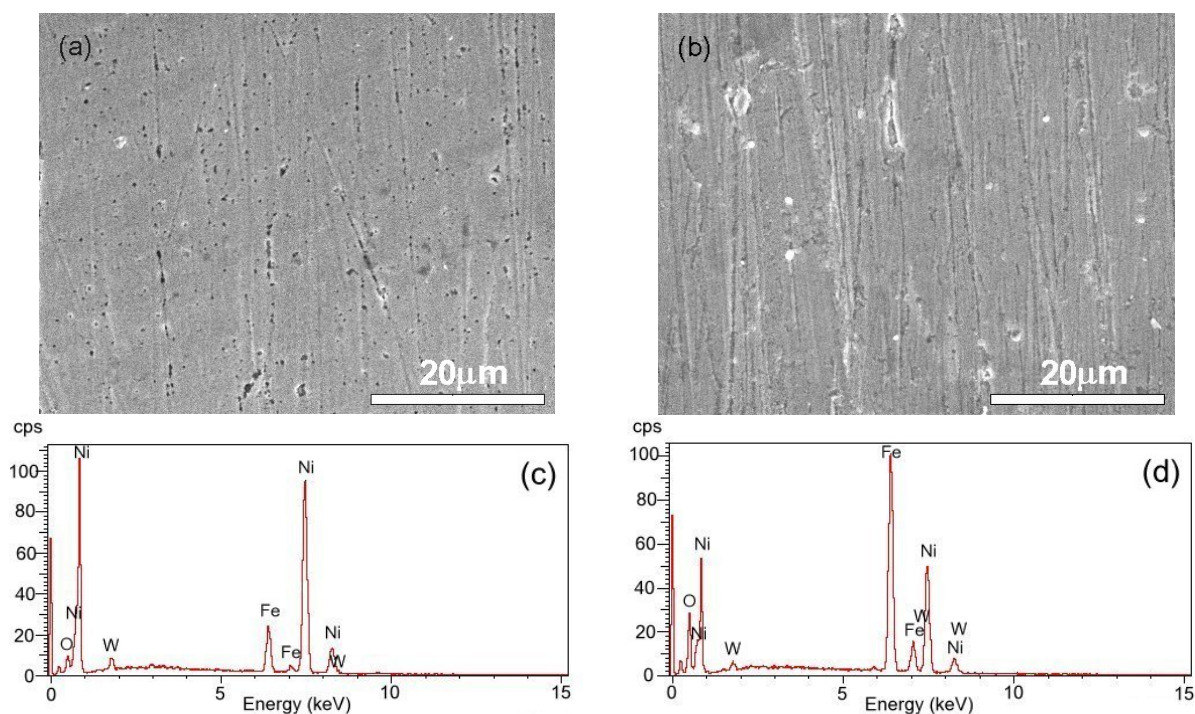
Đường (b3,b4,b5): Giản đồ XRD các mẫu màng niken/vonfram thực nghiệm.

Hình 1b là các giản đồ nhiễu xạ tia X một số mẫu màng niken pha tạp vonfram thu được sau khi điện phân trong 1 giờ, nhiệt độ 30°C (đường b3,b4,b5). So sánh các pha với cơ sở dữ liệu chuẩn

ICSD (đường b1,b2) [14] và các nghiên cứu [6, 8, 9, 13], cho thấy các mẫu điện phân thu được chủ yếu pha ở dạng kim loại của Ni hoặc hợp kim Ni(W). Ở đây, rất khó khẳng định chắc chắn do sự sai lệch không nhiều về hằng số mạng a trong cấu trúc của Ni ($Fm-3m$, $a = 3,517$ Å), và hợp kim Ni(W) ($Fm-3m$, $a = 3,501$ Å); ứng với mặt phẳng nhiễu xạ $\{111\}$, vị trí pic $2\theta = 44,8^\circ$. Bên cạnh còn xuất hiện các pic đặc trưng cho pha Ni₄W ($I4/m$, $a = 5,690$ Å, $c = 3,430$ Å), ứng với mặt phẳng nhiễu xạ $\{121\}$, $\{200\}$, $\{321\}$, vị trí pic tương ứng $2\theta = 44,3^\circ$, $45,0^\circ$ và $65,0^\circ$. Tuy nhiên do thí nghiệm được thực hiện trong khí quyển không khí, một phần niken và vonfram hình thành trong quá trình điện phân có thể bị oxi không khí oxi hóa và hình thành các dạng oxit hoặc hidroxit kim loại tồn tại ở trạng thái vô định hình hoặc có độ kết tinh không cao [2, 11]; góp phần giải thích độ nhiễu lớn của đường nền các giản đồ nhiễu xạ trên hình 1b. Giả thiết trên được khẳng định hoàn toàn thông qua phân tích EDS trên các màng

niken/vonfram thu được (hình 2c,d) với sự xuất hiện của pic đặc trưng cho nguyên tố oxi bên cạnh các pic với cường độ lớn đặc trưng cho Ni và các pic đặc trưng cho W trong mẫu. Hàm lượng W có trong mẫu so với Ni không vượt quá 20% về phần trăm khối lượng nguyên tử [8, 11].

Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét SEM (hình 2a,b) cho biết hình thái bề mặt màng niken/vonfram của các mẫu thu được sau điện phân. Trên bề mặt các mẫu không thấy có sự xuất hiện các đường nứt gãy, bề mặt tương đối phẳng mịn chứng tỏ các hạt bám trên bề mặt điện cực thép có độ đặc chắc cao. Các rãnh nhỏ song song nhìn thấy trên bề mặt màng niken/vonfram hình thành do quá trình mài bóng điện cực thép tạo nên hình ảnh tương phản cấu trúc bề mặt lớp mạ sau điện phân. Kết quả thu được gần tương tự cho các mẫu điện phân ở các giá trị mật độ dòng còn lại.



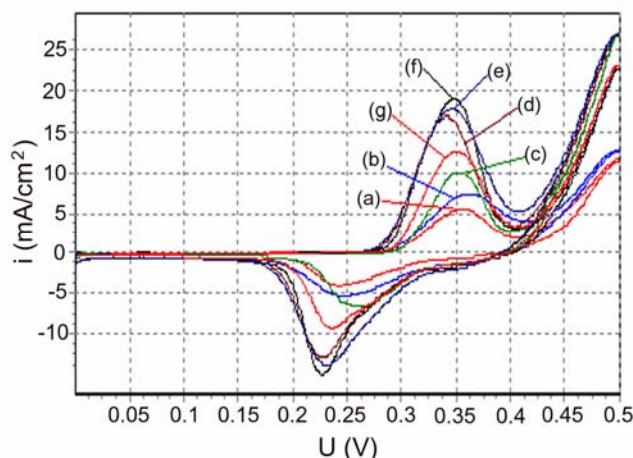
Hình 2: Ảnh chụp SEM/EDS màng niken/vonfram thu được sau điện phân ở giá trị mật độ dòng điện $I = 15$ mA/cm² (a,c) và $I = 25$ mA/cm² (b,d)

3.2. Khảo sát tính chất điện hóa trong môi trường KOH

Một loạt các mẫu màng niken và niken/vonfram được chúng tôi điều chế bằng phương pháp điện kết tủa trên nền điện cực thép từ dung dịch điện phân có thành phần các cấu tử tương ứng: $\{NiSO_4$ 0,025 M + Na_3Cit 0,025 M $\}$ và $\{NiSO_4$ 0,025 M + Na_3Cit 0,025 M + Na_2WO_4 0,05 M $\}$, trong điều kiện nhiệt độ $T = 30^\circ C$, thời gian $t = 60$ phút, mật độ dòng điện phân $I = 5 \div 35$ mA/cm². Các mẫu sau khi điện phân được đánh giá tính chất điện hóa qua việc đo phân cực

vòng trong môi trường KOH 1M với tốc độ quét thế 50 mV/s. Kết quả tóm tắt trong bảng 1 và hình 3.

Có thể nhận thấy, đối với màng niken tinh khiết, đường phân cực vòng đo trong môi trường KOH 1M thu được với các đỉnh pic anốt và catốt rõ nét tương ứng với sự chuyển hóa thuận nghịch Ni^{2+} thành Ni^{3+} và ngược lại [2,4]. Giá trị cường độ dòng pic anốt ($I_{p,a}$) và catốt ($I_{p,c}$) của màng niken thu được ứng với mẫu điện phân dưới điều kiện mật độ dòng $I = 15$ mA/cm² và 25 mA/cm² (hình 3a,b) hoàn toàn đồng nhất với nghiên cứu của J-W. Kim cùng cộng sự [1].



Hình 3: Đường phân cực vòng đo trong dung dịch KOH 1M của các điện cực màng niken và niken/vonfram thu được sau điện phân

Ký hiệu:

- Màng niken thu được khi điện phân tại : $I = 15$ mA/cm² (a); và $I = 25$ mA/cm² (b).

- Màng niken/vonfram thu được khi điện phân tại: $I = 5$ mA/cm² (c); $I = 15$ mA/cm² (d); $I = 20$ mA/cm² (e); $I = 25$ mA/cm² (f); và $I = 35$ mA/cm² (g).

Bảng 1: Giá trị cường độ dòng tại các đỉnh pic anot và catot.

Ký hiệu mẫu, hình 3	Màng niken		Màng niken/vonfram				
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
$I_{p,a}$, mA/cm ²	5,40	6,31	9,68	17,78	18,35	18,95	12,88
$I_{p,c}$, mA/cm ²	-4,12	-5,43	-6,56	-13,99	-14,59	-14,94	-9,87

Tuy nhiên khi có mặt vonfram, màng niken/vonfram cho giá trị cường độ dòng tại đỉnh pic anot và catot cao gấp khoảng 3 lần giá trị cường độ dòng pic anot và catot của màng niken tương ứng được điều chế trong cùng điều kiện điện phân. Ví dụ mẫu khi điện phân ở mật độ dòng $I = 15$ mA/cm² thì kết quả đo phân cực vòng trong môi trường KOH 1M cho cường độ dòng pic anot và catot của màng niken lần lượt bằng: $I_{p,a} = 5,40$ mA/cm², $I_{p,c} = -4,12$ mA/cm² (hình 3a); đối với màng niken/vonfram: $I_{p,a} = 17,78$ mA/cm², $I_{p,c} = -13,99$ mA/cm² (hình 3d). Khảo sát ảnh hưởng của mật độ dòng điện phân đối với các màng niken/vonfram cho thấy màng niken/vonfram có độ hoạt động điện hóa tốt nhất khi điện phân kết tủa màng dưới điều kiện cường độ dòng điện phân $I = 20 \pm 5$ mA/cm² (hình 3d,e,f). Khi màng điện phân ở mật độ dòng nhỏ hơn 15 mA/cm² hoặc lớn hơn 35 mA/cm² thì hoạt tính điện hóa giảm đi rõ rệt so với các mẫu được điện phân tại $I = 20 \pm 5$ mA/cm² (hình 3c,g). Như vậy, sự có mặt của vonfram trong thành phần màng niken đã cải thiện rõ rệt khả năng hoạt động điện hóa so với màng niken tinh khiết. Cơ sở lý luận để giải thích vai trò của vonfram có tác dụng cải thiện rõ nét hoạt tính điện hóa của màng niken hiện vẫn chưa được làm sáng tỏ, có thể giả thiết sự có mặt vonfram, với sự sai khác lớn về bán kính ion so với niken, làm cấu

trúc màng niken bị thay đổi do tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc mạng lưới tinh thể của niken dưới dạng Ni(W) hoặc Ni₄W, như đã được khẳng định trên các giản đồ nhiễu xạ tia X.

4. KẾT LUẬN

Bằng việc khảo sát và đo các đường cong phân cực catot của điện cực thép trong dung dịch các chất điện ly với sự thay đổi nồng độ các chất NiSO₄, Na₃Cit và Na₂WO₄, chúng tôi đã tìm ra được nồng độ tối ưu của các cấu tử: {NiSO₄ 0,025M + Na₃Cit 0,025M + Na₂WO₄ 0,05M} để chế tạo các lớp màng niken/vonfram trên nền điện cực thép bằng phương pháp điện kết tủa. Ở nồng độ loãng của các cấu tử, điều kiện điện phân tối ưu là: pH = 7 - 8, thời gian 60 phút, mật độ dòng $I = 20 \pm 5$ mA/cm². Màng niken/vonfram thu được có bề mặt tương đối mịn, không xuất hiện các đường nứt, gẫy trên bề mặt và có hoạt tính điện hóa cao gấp 3 lần so với màng niken tinh khiết khi đo phân cực trong môi trường kiềm KOH 1 M. Kết quả phân tích nhiễu xạ Ronghen và EDS màng niken/vonfram cho thấy sự có mặt của các pha dạng hợp kim của niken và vonfram như: Ni(W), Ni₄W và các oxit-hydroxit của niken/vonfram ở trạng thái không kết tinh. Các kết quả nghiên cứu thu được góp phần mở ra một hướng nghiên cứu ứng dụng cho màng

niken/vonfram trong lĩnh vực xúc tác điện hóa oxi hóa các hợp chất hữu cơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J-W. Kim, S-M. Park. J. Korean Electrochemical Society 8 (3), 117 - 124 (2005).
2. Nguyễn Thị Cẩm Hà. Luận án Tiến sĩ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội (2007).
3. K.S. Kumar et al. Surface and Coatings Technology 202, 19, 1764 - 1770 (2008).
4. I. Danaee et al. International Journal of Hydrogen Energy 33, I16, 4367 - 4376 (2008).
5. J-J. Huang, W-S. Hwang, Y-C. Weng. Thin Solid Films 516, I16, 5210 - 5216 (2008).
6. M. Surender, R. Balasubramaniam. Surface & Coatings technology 187, 93 - 97 (2003).
7. N. Eliaz, T.M. Sridhar, E. Gileadi. Electrochimica Acta, 50, 2893 - 2904 (2005).
8. I. Mizushim, P. T. Tang, H. N. Hansen. Electrochimica Acta 51, 888 - 896 (2005).
9. I. Mizushima, P.T. Tang. Surface & Coatings Technology 202, 3341 - 3345 (2008).
10. M. Ma, V. S. Donepudi, G. Sandi, Y. K. Sung. Electrochimica Acta 49, 4411-4416 (2004) .
11. H. Alimadadi et al. Materials and Design 30, 1356 - 1361 (2009).
12. O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi. Electrochimica Acta 48, 2551 - 2562 (2003).
13. R. Juskenas, I. Valsiunas, V. Pakstas. Electrochimica Acta 54, 2616 - 2620 (2009).
14. Gmelin Institute, FIZ Karlsruhe. Cơ sở dữ liệu XRD chuẩn ICSD (2008).

Liên hệ: **Nguyễn Xuân Hoàn**

Khoa Hóa học

Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm Hà Nội

Email: nguyensexuanhoan@gmail.com