

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA KÍCH THƯỚC HẠT TỚI KHẢ NĂNG HOẠT HÓA CỦA ĐIỆN CỰC ÂM GỐC LaNi_5

Đến Tòa soạn 20-1-2009

UÔNG VĂN VỸ, NGUYỄN THỊ HỒNG, LÊ XUÂN QUẾ

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

ABSTRACT

Electrochemical activation process of nano and submicro $\text{LaNi}_{3,8}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ materials in KOH 6 M solution were studied by cyclic voltammetry. The obtained results show that the materials have been activated after 20 CV cycles. Electrochemical parameters such as E_0 , R_p , J_0 , Q_n , Q_p , β_c , β_a have been modified together with the particle dimension. The best electrochemical activation arrived at 200 nm particles materials.

I - GIỚI THIỆU

Vật liệu LaNi_5 được sử dụng làm hoạt chất cực âm trong ắc quy Ni-MH, dựa trên khả năng tích thoát hydro thuận nghịch trong quá trình phóng nạp. Dung lượng riêng, tốc độ phóng nạp, thời gian sống của ắc quy Ni-MH phụ thuộc chủ yếu vào tính chất của vật liệu và điện cực âm [1 - 8].

Hiện nay, nghiên cứu cải thiện khả năng tích thoát hydro của vật liệu AB_5 đang được quan tâm đặc biệt. Cùng với việc nghiên cứu thay thế La bằng các nguyên tố đất hiếm [2 - 3], Ni bằng kim loại chuyển tiếp khác [4], nghiên cứu chế tạo vật liệu có kích thước thích hợp trở thành một hướng nghiên cứu quan trọng [5 - 8]. Vật liệu LaNi_5 có kích thước hạt cỡ nanomet có bề mặt riêng lớn, khoảng cách tiếp xúc ngắn, hứa hẹn khả năng làm tăng hiệu quả kinh tế kỹ thuật, tốc độ phóng nạp và nhất là dung lượng riêng.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu quá trình hoạt hóa điện hóa vật liệu gốc LaNi_5 bằng phương pháp CV. Các thông số điện hóa như E_0 , R_p , J_0 , Q_n , Q_p , β_c , β_a cũng như các tính chất điện hóa bề mặt của điện cực được xử lý từ đường cong CV sẽ được đưa

ra thảo luận.

II - THỰC NGHIỆM

Vật liệu khối được chế tạo từ các kim loại tinh khiết bằng phương pháp nấu chảy hồ quang trong môi trường khí Argon. Thành phần nguyên tố và thành phần pha của hợp kim được kiểm tra bằng phương pháp tán xạ năng lượng (EDS) và nhiễu xạ tia X.

Sau đó nghiên bằng máy nghiền hành tinh Frist 6, ba loại vật liệu bột thu được có kích thước trung bình lần lượt 1,2 μm , 200 nm và 150 nm tương ứng với thời gian nghiền 5, 10 và 15 giờ. Kích thước hạt của vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét FESEM S-4800.

Điện cực âm được chế tạo từ bột $\text{LaNi}_{3,8}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ và bột Ni theo tỉ lệ 1:1, phụ gia polyanilin (3% khối lượng tổng). Hỗn hợp được ép lên tấm Ni xốp với áp lực 5000 kg/cm^2 tạo thành điện cực, sau đó gắn tiếp xúc với dây dẫn bằng keo bạc, cố định mối gắn bằng nhựa epoxy.

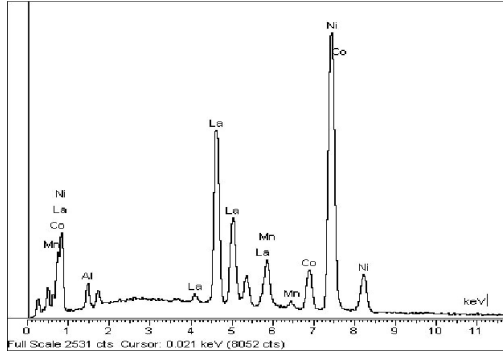
Khả năng hoạt hóa của điện cực được nghiên cứu bằng phương pháp phân cực vòng đa chu kỳ (CV), khoảng quét thế từ -0,8 V đến -1,3 V so với điện cực calomel bão hòa, trong dung

dịch KOH 6 M, vận tốc quét 30 mV/s.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

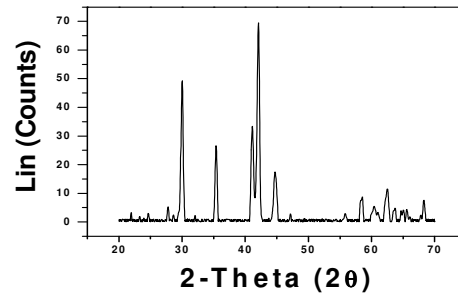
1. Chế tạo hợp kim nanô gốc LaNi₅

Phổ EDS và XRD của mẫu LaNi_{3,8}Co_{0,5}Mn_{0,4}Al_{0,3} chế tạo bằng hồ quang được giới

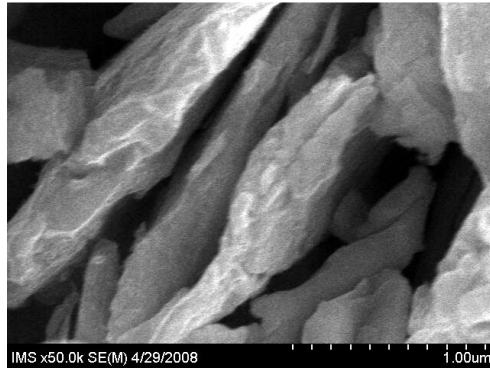


thiệu trong hình 1. Vật liệu chế tạo được có thành phần hợp thức (bảng 1). Phổ XRD có 4 vạch cực đại nhiễu xạ đặc trưng của LaNi₅, không chứa các pic lạ.

Ảnh SEM của vật liệu sau 10 giờ nghiền được giới thiệu trong hình 2, vật liệu chế tạo được có dạng phiến, bề dày trung bình 200 nm.



Hình 1: Phổ EDS và XRD của mẫu LaNi_{3,8}Co_{0,5}Mn_{0,4}Al_{0,3}



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu LaNi_{3,8}Co_{0,5}Mn_{0,4}Al_{0,3} nghiền hành tinh 10 giờ

Bảng 1: Thành phần nguyên tố của mẫu

LaNi_{3,8}Co_{0,5}Mn_{0,4}Al_{0,3}

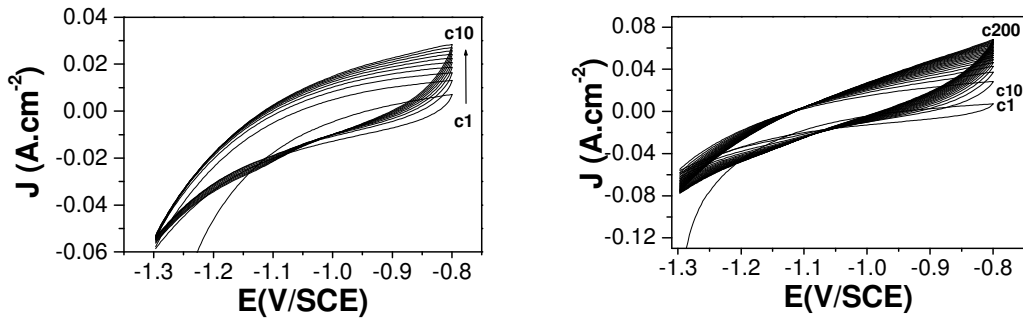
Nguyên tố	(%) khối lượng	(%) nguyên tử
Al	1,99	5,28
Mn	4,86	6,32
Co	6,97	8,46
Ni	50,58	61,61
La	35,60	18,33

2. Phổ CV của quá trình hoạt hóa

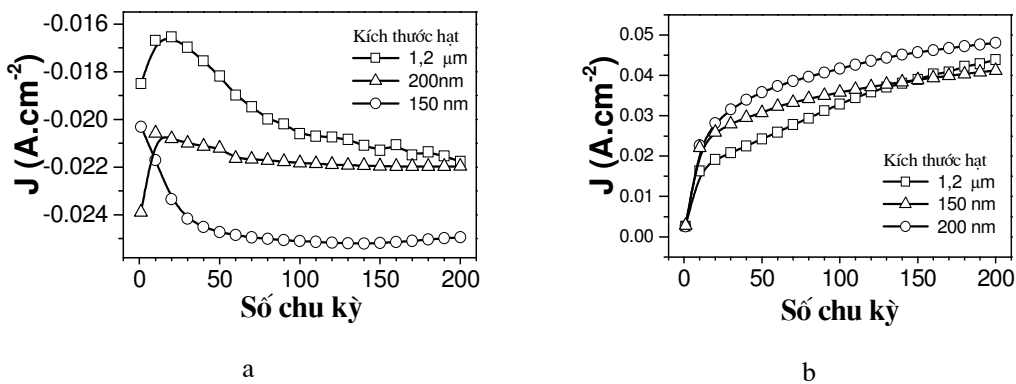
Điện cực sau khi chế tạo được hoạt hóa bằng phương pháp phân cực vòng đa chu kỳ (CV) như đã trình bày trong phần thực nghiệm. Phổ phân cực vòng đa chu kỳ điển hình của mẫu LaNi_{3,8}Co_{0,5}Mn_{0,4}Al_{0,3} với kích thước 200 nm được giới thiệu trong hình 3.

Dòng phóng và dòng nạp đều tăng dần khi số chu kỳ tăng. Trong 10 chu kỳ đầu dòng phóng tăng mạnh, sau đó tốc độ tăng chậm lại và dần ổn định sau 100 chu kỳ. Sau chu kỳ thứ 25, dòng phóng và dòng nạp của các mẫu có sự khác biệt rõ rệt. Mẫu có kích thước hạt 150 nm có dòng phóng và dòng nạp lớn nhất, mẫu có kích thước 1,2 μm có dòng phóng và dòng nạp

nhỏ nhất (hình 4).



Hình 3: Phổ CV của mẫu $\text{LaNi}_{3,8}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$, nghiền 10 giờ



Hình 4: Biến thiên của mật độ dòng tại -1,1 V (a) và -0,9 V (b)

3. Biến thiên dung lượng phóng - nạp

Biến thiên dung lượng phóng - nạp của điện cực âm theo kích thước hạt và số chu kỳ phóng nạp được giới thiệu trong hình 5. Dung lượng phóng - nạp của điện cực âm tăng mạnh trong khoảng 10 chu kỳ đầu, sau đó tăng chậm và dần ổn định. Mẫu có kích thước 200 nm có dung lượng phóng - nạp cao nhất, mẫu có kích thước 1,2 μm có dung lượng phóng - nạp thấp nhất.

4. Biến thiên các thông số điện hóa trong quá trình hoạt hóa

a) Biến thiên điện thế mạch hở (E_0)

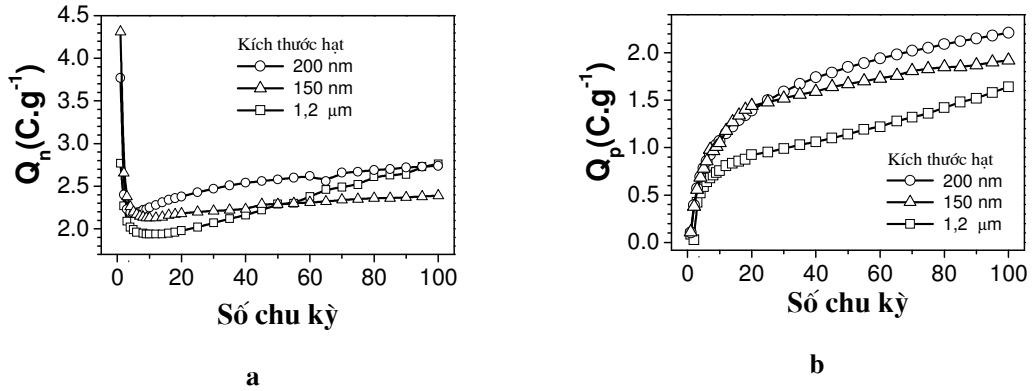
Thế mạch hở E_0 là một thông số nhiệt động

quan trọng, liên quan đến nồng độ hydro hấp phụ trên bề mặt vật liệu điện cực âm, nồng độ hydro hấp phụ càng lớn E_0 càng âm. Theo kết quả khảo sát trên ta thấy trong khoảng 10 chu kỳ đầu điện thế mạch hở tăng mạnh về chiều âm. Điều này chứng tỏ bề mặt điện cực được hoạt hóa mạnh trong 10 chu kỳ đầu. Sau đó E_0 dần ổn định, mẫu có kích thước hạt 150 nm có điện thế mạch hở âm nhất, mẫu có kích thước 1,2 μm có điện thế mạch hở dương nhất.

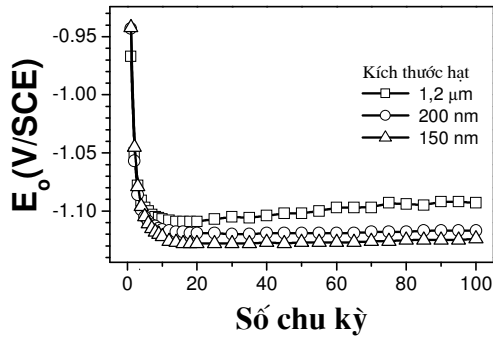
b) Biến thiên dòng trao đổi J_0 và điện trở phân cực R_p

Dòng trao đổi J_0 và điện trở phân cực R_p là những thông số quan trọng liên quan đến nồng

độ hydro hấp phụ trên bề mặt vật liệu điện cực âm và động học của phản ứng điện hóa [1].



Hình 5: Biến thiên dung lượng nạp Q_n (a) và dung lượng phóng Q_p (b)



Hình 6: Biến thiên điện thế mạch hở (E_o) theo số chu kỳ hoạt hóa CV

$$i_0 = F A_0 k_a^{(1-\alpha)} k_c^\alpha \theta^{x(1-\alpha)} (1-\theta)^\alpha a_{OH}^{y(1-\alpha)} a_{H_2O}^{z\alpha} \quad (1)$$

Trong đó:

k_a, k_c lần lượt là hằng số tốc độ của quá trình anốt, catốt.

θ là độ che phủ của hydro; x, y, z là phân tử số của $H_{(hf)}$, OH^- và H_2O .

a_{OH^-} và a_{H_2O} : hoạt độ của ion OH^- và H_2O tại ranh giới pha rắn / lỏng,

α : hệ số chuyển điện tích.

Tương tự như điện thế mạch hở, dòng trao đổi J_0 và điện trở phân cực R_p cũng biến đổi mạnh trong 10 chu kỳ đầu (hình 7). Trong 5 chu

kỳ đầu dòng J_0 tăng mạnh, điện trở phân cực giảm mạnh, chúng tỏ hiện tượng hấp thụ hydro vào bề mặt vật liệu tăng có tính đột biến. Sau đó các đại lượng này biến đổi chậm dần và đạt đến trạng thái ổn định sau chu kỳ thứ 15. Mẫu có kích thước 150 nm có mật độ dòng lớn nhất và điện trở phân cực nhỏ nhất, mẫu có kích thước 1,2 μm có mật độ dòng nhỏ nhất và điện trở phân cực lớn nhất.

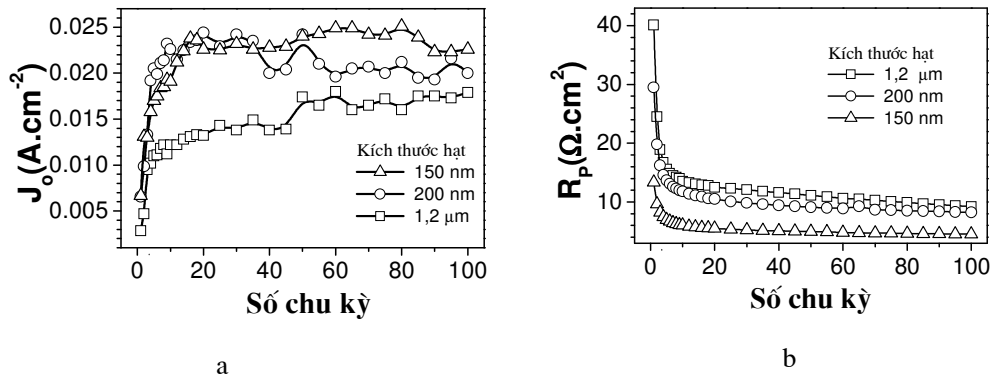
c) Biến thiên hệ số Tafel β_a và β_c

Trong 10 chu kỳ đầu cả β_a và β_c đều thay đổi rất mạnh, sau đó các giá trị này dần ổn định. Trong cả hai nhánh anốt và catốt giá trị β_a và β_c của mẫu có kích thước hạt 1,2 μm nhỏ nhất,

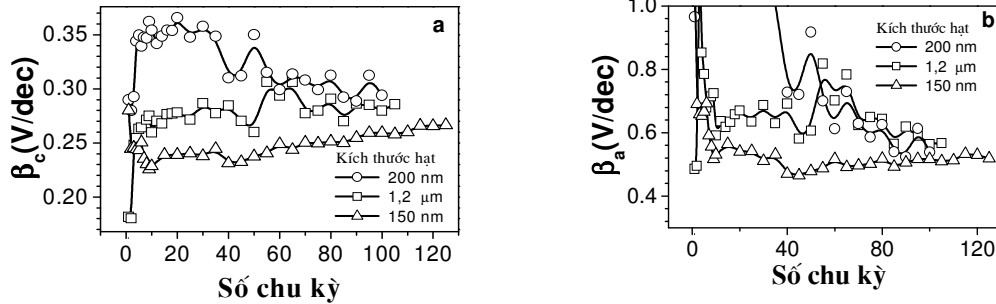
chúng tỏ phản ứng oxi hóa khử hydro trên mẫu này diễn ra dễ dàng hơn. Trong các mẫu trên, giá trị β_a lớn hơn rất nhiều so với β_c , điều này cho thấy phản ứng khử tạo hydro H xảy ra dễ dàng hơn phản ứng oxi hóa hydro H.

Khi kích thước hạt giảm, làm cho thông số

điện hóa biến đổi theo, dòng trao đổi J_0 và dung lượng phóng nạp tăng, điện trở phân cực giảm, đều có thể giải thích do bề mặt riêng của vật liệu tăng. Tuy nhiên, khi tăng thời gian nghiền, kích thước hạt giảm nhưng có thể gây ra những xô lệch mạng trên bề mặt hạt làm cho khả năng hoạt hóa của các mẫu giảm xuống.



Hình 7: Biến thiên dòng trao đổi J_0 (a) và điện trở phân cực R_p (b)



Hình 8: Biến thiên hệ số Tafel β_a (a) và β_c (b) trong quá trình hoạt hóa

IV - KẾT LUẬN

Bảng nguyên liệu và điều kiện kỹ thuật hiện nay đã chế tạo được vật liệu $\text{LaNi}_{3,8}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$, với kích thước hạt $d = 150 \text{ nm}$, 200 nm và $1,2 \text{ }\mu\text{m}$, có thành phần và cấu trúc hợp thức. Những nghiên cứu bằng phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ cho thấy vật liệu có khả năng hoạt hóa tốt sau 20 chu kỳ CV. Các thông số điện hóa như E_0 , R_p , J_0 , Q_n , Q_p , β_c , β_a đều biến đổi theo xu hướng tốt khi

giảm kích thước. Tuy nhiên, vật liệu có kích thước hạt $d = 200 \text{ nm}$ cho thấy khả năng hoạt hóa và các thông số điện hóa tốt nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. H. L. Notten. Chapter 7 in NATO ASI Series E (1994).
2. C. Iwakura, T. Oura, H. Inoue, M. Matsuoka. J. Electrochim. Acta, Vol. 41, 117 - 121 (1996).

3. Le Xuan Que, Nguyen Phu Thuy. Proc. Solid state ionics trends in the new millennium, 73 - 83 (2002).
4. Z. Chen, Y. Su, M. Lyz, D. Zhou and P. Huang. Materials Research Bulletin, Vol. 33(10), 1449 - 1455 (1998).
5. M. Jurezyk, W. Maischrzycky. J. Alloys. Comp., Vol. 311, 311 - 316 (2000).
6. M. Jurezyk, L. Smardz and A. Szajek, Materials Science and Engineering B, Vol. 108(1-2), 25 April 2004, EMRS 2003, Symposium C, 67 - 75.
7. Uong Van Vy. Research of charge-discharge properties on the LaNi₅ type ingot electrodes, Master thesis on Materials Science, International training institute for Materials science (ITIMS), Hanoi University of Technology (2005).
8. Luu Tuấn Tài, Trần Bảo Trung, Vũ Xuân Thăng, Uông Văn Vỹ, Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế. Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị toàn quốc Điện hoá và Ứng dụng lần thứ 2, 11/2006, 175 - 179.

Liên hệ: **Lê Xuân Quế**

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.