

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ MÀNG MỎNG Ni(OH)₂ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA VÀ MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA CHÚNG

Nguyễn Xuân Việt, Trịnh Xuân Sến, Nguyễn Thị Cẩm Hà

Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTNH, Đại học QGHN

Đến Tòa soạn 22-5-2008

Abstract

The aim of this work was to study the influence of the concentration Ni(NO₃)₂ precursor, current density and deposited time on the structure and the electrochemical properties corresponding with nickel hydroxide thin films preparing by the electrochemically deposited method. The results indicated that these films were the α-Ni(OH)₂ form and the film was electrodeposited at 3 mA/cm², 300 seconds in 0.001 M Ni(NO₃)₂ solution shows the best electrochemical properties.

Keywords: Nickel hydroxides, thin film, electrodeposition.

1. GIỚI THIỆU

Tính chất điện hóa của niken hydroxit ở dạng màng mỏng đã được nghiên cứu rộng rãi [1, 5, 7], do có những ứng dụng quan trọng như: chế tạo vật liệu hấp thụ quang trong thiết bị điện sắc, chế tạo điện cực xúc tác cho các quá trình tổng hợp điện hóa. Trong lĩnh vực này màng niken hydroxit có kích thước hạt nano cho thấy có những tính năng vượt trội so với niken kim loại và niken hydroxit dạng bột nhờ kích thước tinh thể nhỏ, diện tích bề mặt lớn. Do đó việc nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của màng mỏng Ni(OH)₂ trở thành một vấn đề thu hút sự quan tâm lớn của các nhà khoa học [4].

Màng niken hydroxit được điều chế theo một số phương pháp như: kết tủa hoá học, sol-gel, điện kết tủa... trong đó điện kết tủa là phương pháp chế tạo màng mỏng niken hydroxit đơn giản, rẻ tiền nhưng cho hiệu quả cao. Màng niken hydroxit thu được thể hiện những tính chất điện hóa hơn hẳn so với màng mỏng điều chế bằng phương pháp sol-gel cũng như những phương pháp khác [2, 6].

Đề góp phần vào lĩnh vực nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả nghiên cứu chế tạo màng mỏng niken hydroxit bằng phương pháp kết tủa điện hóa và sơ bộ đánh giá chất lượng của sản phẩm thu được.

2. THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

2.1. Thực nghiệm

+ Màng mỏng Ni(OH)₂: Được điều chế bằng phương pháp kết tủa điện hóa từ dung dịch Ni(NO₃)₂

trên nền Ni kim loại tại catốt. Màng niken hydroxit sau điện phân được rửa sạch bằng nước cất và để khô ở nhiệt độ phòng. Ảnh hưởng của các điều kiện điện phân tới khả năng tạo màng, cấu trúc và tính chất điện hóa của Ni(OH)₂ như: nồng độ Ni(NO₃)₂, mật độ dòng điện và thời gian điện phân sẽ được khảo sát từng yếu tố các yếu tố khác giữ cố định.

+ Giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên thiết bị D8 Advance Bruker của Đức, sử dụng bức xạ kế Cu Kα (λ = 1,542 Å). Tốc độ quét 0,5° (2θ) trên phút, góc quét từ 5° đến 70° (2θ).

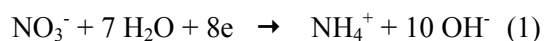
+ Ảnh SEM của mẫu được chụp trên thiết bị SEM-JEOL-JSM 5410LV (Nhật Bản). Chế độ chụp: 0Pa, 10kV, khoảng cách làm việc 8 ÷ 19 mm, độ phóng đại tối đa × 200.000 lần.

+ Các đường phân cực vòng được đo trên thiết bị PGS-HH8 do Phòng Ứng dụng máy tính - Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam chế tạo. Hệ đo điện hóa gồm điện cực so sánh clorua bạc và điện cực đối Pt. Tốc độ quét thế 50 mV/s trong môi trường KOH 1 M.

2.2. Kết quả và thảo luận

2.2.1. Cấu trúc của màng niken hydroxit tổng hợp bằng phương pháp điện kết tủa

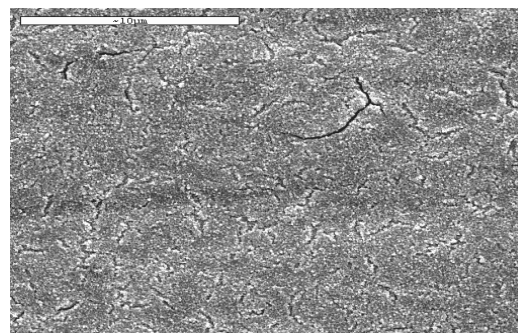
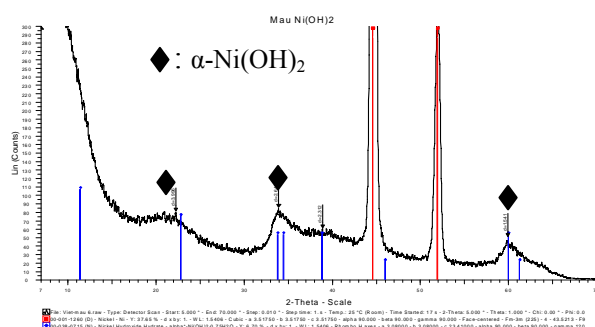
Sản phẩm Ni(OH)₂ được tạo thành từ dung dịch Ni(NO₃)₂ tại khu vực catốt theo phản ứng sau [1, 2, 4, 6]:



Phương trình (1) là phản ứng điện hóa, phương trình (2) là phản ứng hóa học, vì ngay sát bề mặt catot khoảng thể tích đủ nhỏ và tích số tan của $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bằng $T = 5,47 \times 10^{-16}$ nên lượng ion OH^- sinh ra sẽ làm tăng pH để phản ứng (2) diễn ra khá nhanh.

Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho

thấy tất cả các màng niken hydroxit thu được đều có cấu trúc của dạng $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, được thể hiện ở các pic đặc trưng tại 10° , 34° và 60° . Theo [1, 2, 5] dạng $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ được hình thành trong môi trường có pH thấp (trong khoảng từ 6,4 đến 9) ngay ở sát bề mặt điện cực do phản ứng (1) tạo ra. Trong dung dịch giá trị pH vẫn giữ không đổi.



a)

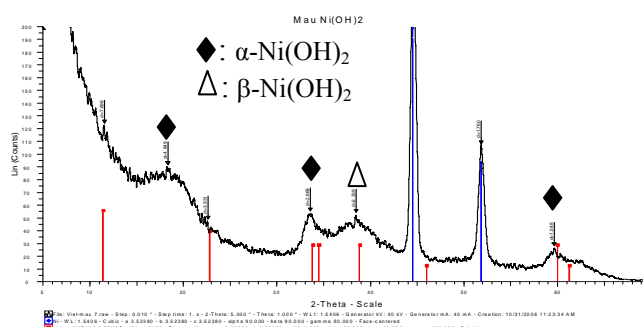
b)

Hình 1: a – Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng $\text{Ni}(\text{OH})_2$

b – Ảnh SEM của màng $\text{Ni}(\text{OH})_2$ với độ phóng đại đến 1 μm

Kết quả chụp ảnh SEM trên hình 1b cho thấy bề mặt của màng niken hydroxit khá đồng đều nhưng bị rạn nứt nhẹ chứng tỏ độ đàn hồi của màng niken

hydroxit không cao, có thể là do sức căng bề mặt của màng lớn. Ảnh SEM cũng cho thấy kích thước hạt niken hydroxit nằm trong khoảng từ 100 nm ÷ 400 nm.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sau khi ngâm 7 ngày trong KOH 1 M

Màng niken hydroxit điều chế bằng phương pháp điện kết tủa có cấu trúc dạng $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [3] khá bền trong môi trường kiềm không quá đậm đặc. Kết quả được thể hiện khi ta quét phân cực nhiều vòng và ngâm điện cực niken hydroxit trong môi trường KOH 1M trong 7 ngày mà cấu trúc của dạng $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ gần như không thay đổi. Trên giản đồ nhiễu xạ của điện cực niken hydroxit sau khi ngâm vẫn có những pic đặc trưng của dạng $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, trong khi đó những pic đặc trưng của dạng $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ xuất hiện ít và không rõ ràng.

Chúng tôi đã khảo sát độ bền của dạng $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ trong môi trường KOH 1 M bởi vì đây là môi trường mà điện cực dạng màng mỏng niken hydroxit có nhiều ứng dụng quan trọng như làm xúc tác cho quá trình oxi hóa nhóm $-\text{OH}$ của các hợp chất hữu cơ thành

nhóm $-\text{CHO}$ trong công nghệ dược, làm pin mặt trời và một số lĩnh vực khác [4, 5].

2.2.2. Tính chất điện hoá của điện cực màng mỏng niken hydroxit trong môi trường KOH 1 M

Tính chất điện hóa của màng niken hydroxit, được thể hiện trên đường phân cực vòng trong môi trường KOH 1 M với phản ứng điện hoá được biểu diễn theo phương trình 3 [4, 5]:



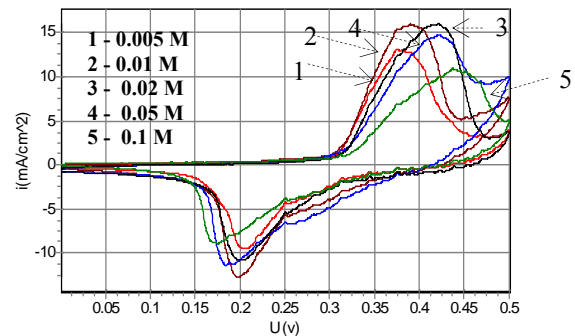
Vật liệu có khả năng hoạt động điện hóa càng tốt khi mật độ dòng pic anốt ($I_{p,a}$) và mật độ dòng catốt ($I_{p,c}$) càng cao với hiệu thế giữa pic anốt và pic catốt (ΔE) càng nhỏ.

+ Ảnh hưởng của nồng độ muối $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Kết quả ở phần trên cho thấy nồng độ muối $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ không ảnh hưởng tới cấu trúc của $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nhưng có thể ảnh hưởng tới tính chất điện hóa của $\text{Ni}(\text{OH})_2$ trong môi trường KOH 1 M. Các điện cực màng mỏng được chế tạo trong điều kiện $i = 3 \text{ mA/cm}^2$, thời gian 300 s với nồng độ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ từ 0,005 M ÷ 0,1 M được thể hiện trên hình 3 và bảng 1 cho thấy.

Điện cực màng mỏng niken hidroxit có hoạt tính điện hóa trong môi trường KOH 1 M không khác nhau nhiều, chứng tỏ nồng độ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ cũng không ảnh hưởng nhiều đến khả năng tạo màng của niken hidroxit. Với điện lượng (It) giống nhau đi qua dung dịch thì cũng chỉ có một lượng xấp xỉ nhau của ion NO_3^- bị khử thành OH^- do đó có thể nói chiều dày của lớp màng niken hidroxit tạo được trong các dung dịch này là không chênh lệch nhau quá nhiều. Độ dày của màng niken hidroxit là một yếu tố quan

trọng tác động tới hoạt tính điện hóa của nó [2, 4]. Trong quá trình khảo sát này cho kết quả dung dịch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ có nồng độ 0,01 M cho màng có khả năng hoạt động điện hóa tốt nhất.



Hình 3: Đường phân cực vòng của các màng $\text{Ni}(\text{OH})_2$ trong môi trường KOH 1 M, tốc độ quét 50 mV/s

Bảng 1: Giá trị mật độ dòng anốt ($I_{p,a}$), mật độ dòng catốt ($I_{p,c}$), thế đỉnh pic anốt ($E_{p,a}$) và thế đỉnh pic catốt ($E_{p,c}$) của các điện cực niken hidroxit điều chế với nồng độ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ khác nhau trong KOH 1 M

Tên mẫu	$I_{p,a}$, mA	$I_{p,c}$, mA	$ I_{p,a}/I_{p,c} $	$E_{p,a}$, mV	$E_{p,c}$, mV	ΔE , mV
0,005M	13,03	-9,39	1,39	377,2	203,3	173,9
0,01M	15,97	-12,71	1,26	391,0	198,4	192,6
0,02M	15,88	-10,81	1,47	423,6	199,0	224,6
0,05M	14,81	-11,22	1,32	421,8	191,7	230,1
0,1M	10,92	-8,89	1,23	437,6	175,2	262,4

+ Ảnh hưởng của mật độ dòng điện

Bảng 2 biểu diễn các thông số thu được từ đường cong phân cực của điện cực niken hidroxit được chế tạo ở các mật độ dòng điện khác nhau trong dung dịch KOH 1M (nồng độ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ là 0,01 M, thời gian điện phân là 300 s).

Bảng 2: Giá trị mật độ dòng anốt ($I_{p,a}$), mật độ dòng catốt ($I_{p,c}$), thế đỉnh pic anốt ($E_{p,a}$) và thế đỉnh pic catốt ($E_{p,c}$) của các điện cực niken hidroxit điều chế với mật độ dòng khác nhau trong KOH 1 M

Tên mẫu	$I_{p,a}$, mA	$I_{p,c}$, mA	$ I_{p,a}/I_{p,c} $	$E_{p,a}$, mV	$E_{p,c}$, mV	ΔE , mV
1(mA/cm^2)	10,1	-8,02	1,26	413,2	195,3	217,9
2(mA/cm^2)	14,33	-10,83	1,32	405,9	200,2	205,7
3(mA/cm^2)	15,97	-12,71	1,26	391	198,4	192,6
4(mA/cm^2)	11,16	-8,72	1,28	404,5	194,1	210,4
5(mA/cm^2)	9,39	-8,13	1,15	437	183,1	253,9

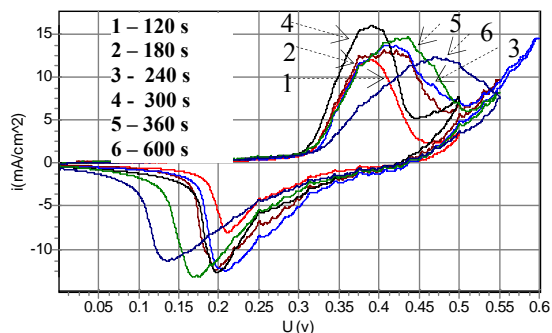
Số liệu thu được cho thấy, tính chất điện hóa của các điện cực màng mỏng niken hidroxit thu được bị ảnh hưởng đáng kể do trong quá trình tạo màng đã có sự khác nhau thực sự về lượng ion NO_3^- bị khử,

đẫn tới độ dày của các màng thu được khác nhau nhiều hơn. Kết quả trong bảng cũng cho thấy với mật độ dòng điện 3 mA/cm^2 màng niken hidroxit thu được có khả năng hoạt động điện hóa tốt nhất trong

môi trường KOH 1 M.

+Ảnh hưởng của thời gian điện phân

Với điều kiện: nồng độ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ là 0,01 M, mật độ dòng là 3 mA/cm^2 , thời gian điện phân từ 120 s \pm 600 s cũng ảnh hưởng tới độ dày của màng $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (hình 4), tức là ảnh hưởng trực tiếp tới hoạt tính điện hóa của màng. Thời gian điện phân 300s thu được màng mỏng có khả năng hoạt động điện hóa tốt nhất.



Hình 4: Đường phân cực vòng của các màng $\text{Ni}(\text{OH})_2$ trong môi trường KOH 1 M, tốc độ quét 50 mV/s

Những kết quả thu được ở những mục trên cho thấy tại điều kiện điện phân với nồng độ muối $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M; mật độ dòng điện 3 mA/cm^2 và thời gian điện phân 300s cho màng niken hidroxit có tính chất điện hóa tốt nhất trong môi trường KOH 1 M.

Liên hệ: **Nguyễn Cẩm Hà**

Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội
19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội
Email: nguyencamha74@gmail.com

3. KẾT LUẬN

Màng niken hydroxit điều chế bằng phương pháp điện kết tủa từ dung dịch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ có cấu trúc của dạng $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, khá bền trong môi trường kiềm loãng (KOH 1 M), và chuyển rất chậm sang dạng $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Điều kiện tối ưu điều chế điện cực màng mỏng niken hydroxit có tính chất điện hóa tốt nhất trong KOH 1 M từ dung dịch niken nitrat bằng phương pháp điện kết tủa được xác định là $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M; $i = 3 \text{ mA/cm}^2$ và thời gian điện phân 300 s.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. N. Mansour, C. A. Melendres. *Physic B*, Vol. 208&209, 580 - 584 (1995).
2. C. Tessier, P. H. Haumesser, P. Bernard, Delmas. *J. Electrochem. Soc*, Vol. 146 (1999).
3. G. Baral, S. Maximovitch, Njajjo- Evoke. *Electrochimica Acta*, Vol 41, 1305 - 1311 (1996).
4. Jae-Woo Kim, Su-moon Park. *J. Electrochem. Soc*, Vol. 146(3), 1075 - 1080 (1999).
5. Jürgen O, Besenhard. *Handbook of battery materials*, Wiley-VHC (1999).
6. Masaya Chigane, Masami Ishikawa, Hiroshi Inoue. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 64, 65 - 72 (2000).
7. Trịnh Xuân Sén, Nguyễn Thị Cẩm Hà, Nguyễn Xuân Việt. *Tạp chí Hóa học*, T. 43(3), 331 - 335 (2005).
8. Nguyễn Văn Lộc. *Kỹ thuật mạ điện* (1998).