

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC COMPOZIT OXIT SPINEL $Ni_xCo_{3-x}O_4$ /POLYPYROL XÚC TÁC PHẢN ỨNG KHỬ OXY

Đến Tòa soạn 13-3-2007

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN¹, PHẠM THỊ KIỀU DUYÊN²

¹Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

ABSTRACT

In this work we have studied the polypyrrol/oxide (Ppy/oxit) composite films electrodeposited on glassy carbon for electrocatalyst application of oxygen reduction reaction. Three oxides used NiO, Co_3O_4 and $Ni_{0.3}Mn_{2.7}O_4$ with very small size were prepared by thermal decomposition of nitrate salts. These oxides were incorporated in the polypyrrole films during the electrodeposition respectively to form Ppy/oxide composite films. Among the composite films obtained the polypyrrole/ $Ni_{0.3}Mn_{2.7}O_4$ gives the best electrocatalytic effect.

I - MỞ ĐẦU

Để xử lí các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thải công nghiệp, một trong các phương pháp được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu là sử dụng hiệu ứng phenton điện hoá hoặc quang điện hoá. Fenton điện hoá là quá trình khử oxi hoà tan trên điện cực catốt tạo H_2O_2 , H_2O_2 tạo thành có khả năng oxi hoá các ion kim loại chuyển tiếp như Fe^{2+} , Cu^+ , Co^{2+} ... có mặt trong dung dịch tạo radical OH^\bullet có khả năng oxi hoá rất mạnh, nó có thể oxi hoá các hợp chất hữu cơ trong nước thải công nghiệp tạo thành các hợp chất hữu cơ kém độc hại hơn, hoặc oxi hoá hoàn toàn tạo thành CO_2 và H_2O .

Quá trình khử oxi hoà tan trong dung dịch có thể diễn ra theo cơ chế nhận 2 electron tạo H_2O_2 hoặc nhận trực tiếp 4 electron tạo OH^\bullet , phụ thuộc vào bản chất tự nhiên của vật liệu điện cực. Với mục đích tạo được peroxit bằng phương pháp điện hoá nhằm ứng dụng trong xử lí các hợp chất hữu cơ nhờ hiệu ứng Fenton, trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi nghiên

cứu chế tạo nano oxit $Ni_xCo_{3-x}O_4$ và khả năng xúc tác điện hoá của oxit thu được trên chất mang là polypyrrol (Ppy) dẫn điện đối với phản ứng khử điện hoá oxi hoà tan tạo peroxit.

II - ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tập chung nghiên cứu ba loại oxit khác nhau: NiO, Co_3O_4 và oxit phức hợp $Ni_xCo_{3-x}O_4$. Các nano oxit được tổng hợp bằng phương pháp phân huỷ nhiệt đi từ các muối nitrat. Các oxit tạo thành được đưa vào trong Ppy trong quá trình tổng hợp điện hoá. Màng nano compozit Ppy/oxit tạo thành được tráng nước cất, lau khô và nghiên cứu các đặc tính xúc tác.

Các phản ứng điện hoá được tiến hành trên thiết bị Autolab (Hà Lan) đặt tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, trong bình đo hệ ba điện cực: điện cực đối là lưới Pt, điện cực so sánh là calomen bão hoà KCl và điện cực làm việc là cacbon kính có diện tích làm việc không đổi $0,071\text{ cm}^2$.

Hình thái học và thành phần của oxit sau khi

tổng hợp được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), hiệu Leica Stereoscan 440 sử dụng phần mềm Leo kết hợp với tán xạ năng lượng tia X (EDX). Phân tích cấu trúc pha của oxit được thực hiện nhờ phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Diffractometer Philips 1380, phát tia bằng cực Mo, năng lượng 30 KeV, $\lambda = 0,7093\text{Å}$ và phổ raman trên thiết bị Jobin-Yvon (Labram) với bước sóng kích thích 514,5 nm. Các thiết bị nghiên cứu bề mặt đều được đặt ở phòng thí nghiệm Bề mặt và Hệ thống điện hoá, Trường Đại học Paris 6, Cộng hoà Pháp.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

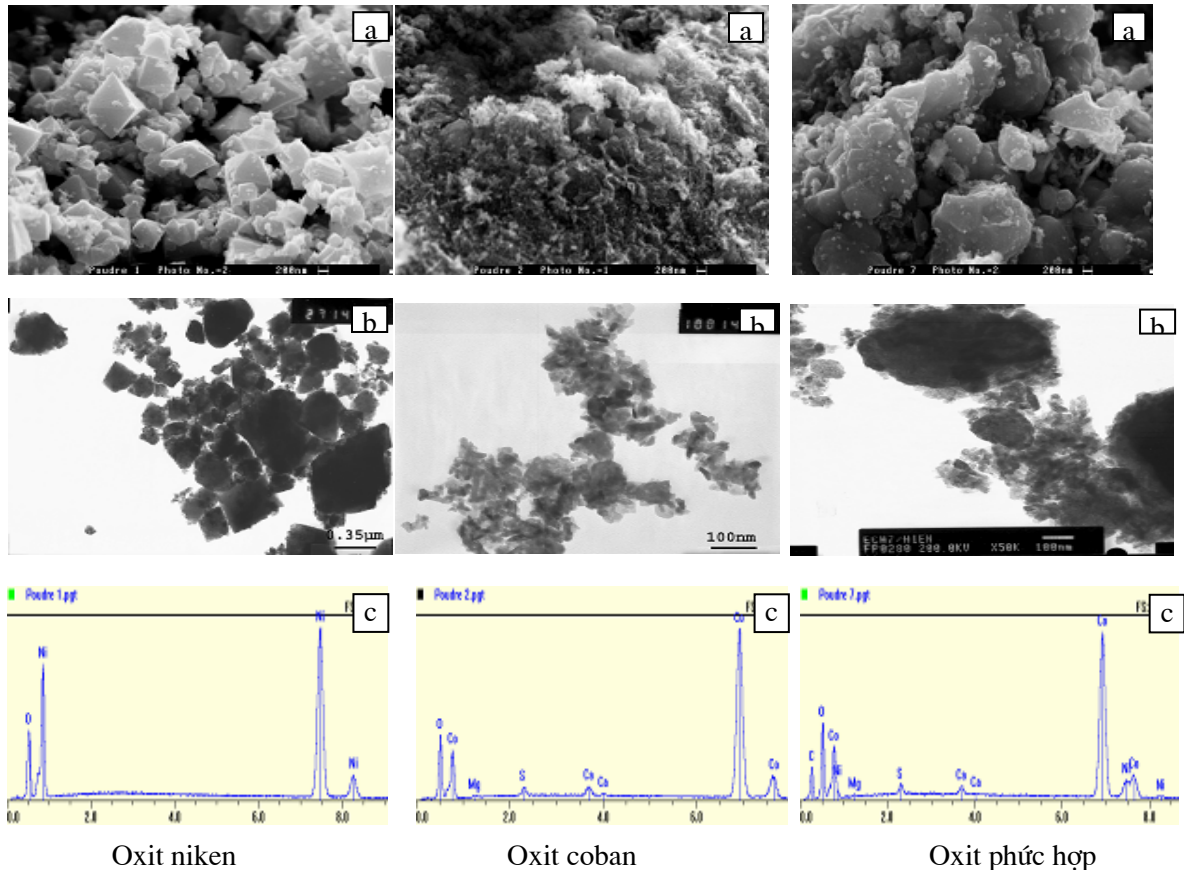
1. Chế tạo các nano oxit

Các nano oxit được tổng hợp theo phương pháp gốm cổ truyền đi từ các muối $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ hoặc hỗn hợp $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$

(trộn theo tỉ lệ số mol là 1:9), được nghiền nhỏ trong cối mã não, sau đó nung ở 300°C trong 16h để nhiệt phân huỷ các muối nitrat tạo oxit kim loại [1]. Chất rắn thu được để nguội, nghiền kỹ và nung ở 450°C trong 2 h để loại bỏ các tạp chất.

*Hình thái học và thành phần của oxit

Oxit thu được tồn tại dưới dạng bột mịn màu đen. Nhìn chung, hình thái học của các oxit được quan sát trên ảnh SEM là rất khác nhau (hình 1a). Oxit coban tồn tại dưới dạng hạt rất mịn, trong khi đó các oxit niken và oxit phức hợp coban và niken có kích thước lớn hơn. Tuy nhiên, các hạt oxit gắn kết với nhau nên trên ảnh SEM chỉ cho chúng ta thấy hình thái học bề mặt oxit mà không cho phép quan sát được hình dáng cũng như kích thước của từng hạt riêng biệt.



Hình 1: Phân tích hình thái học nhờ SEM (a), TEM (b) và thành phần của oxit nhờ EDX (c)

Để khắc phục khó khăn trên, các hạt oxit được phân tán và quan sát nhờ kính hiển vi điện tử truyền qua. Các ảnh TEM (hình 1b) cho phép quan sát rõ hình dạng cũng như kích thước của từng oxit. Oxit niken có dạng hình khối, hình dáng không xác định, kích thước hạt trung bình tương đối lớn cỡ vài trăm nano mét. Oxit coban có tinh thể dài và kích thước rất nhỏ khoảng vài chục nano mét. Trong khi đó, oxit phức hợp coban-niken dường như có hai dạng cấu trúc tinh thể khác nhau, một loại dài và nhỏ tương tự như cấu trúc tinh thể của oxit coban, loại kia có dạng hình đồng, kích thước lớn hơn rất nhiều, khoảng vài trăm nanomet.

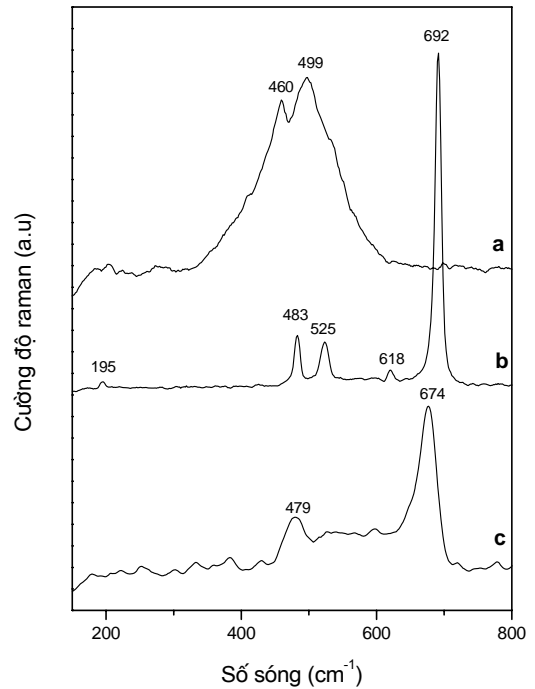
Phân tích thành phần oxit nhờ phổ tán xạ năng lượng cho thấy các oxit nhận được có thành phần chủ yếu là kim loại và oxi. Oxit coban và oxit phức hợp coban-niken còn xuất hiện thêm hàm lượng rất nhỏ các nguyên tố tạp chất như Ca, Mg và S. Điều này được giải thích do nguyên liệu đầu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ không hoàn toàn tinh khiết. Đối với oxit phức hợp niken-coban, hàm lượng giữa Ni:Co được xác định từ phổ tán xạ năng lượng tia X xấp xỉ 1:9 (hình 1c).

***Cấu trúc pha:**

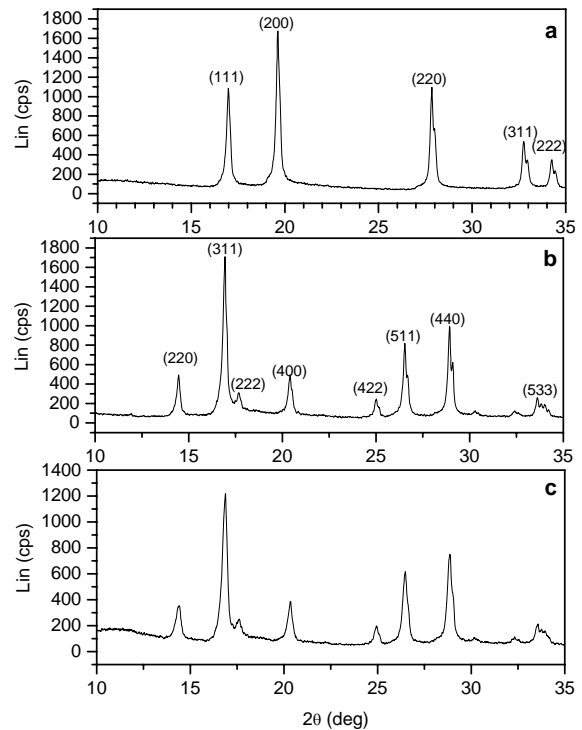
Nghiên cứu thành phần bằng phổ tán xạ năng lượng tia X cho phép khẳng định sự có mặt của các nguyên tố trong oxit, nhưng không cho phép khẳng định cấu trúc pha của oxit tạo thành. Cấu trúc pha của các oxit được khẳng định bằng phổ raman và phổ nhiễu xạ tia X lần lượt được thể hiện trên hình 2 và hình 3.

Các dải phổ đặc trưng ở số sóng 460, 499 cm^{-1} của oxit niken và ở số sóng 195, 483, 525, 618, 692 cm^{-1} của oxit coban đã khẳng định các oxit đơn thu được tồn tại dưới dạng NiO [2] và oxit spinel Co_3O_4 [3]. Trong khi đó phổ raman của oxit phức hợp (hình 2c) có hai dải phổ thu được tại 479 và 674 cm^{-1} có vị trí và cường độ hoàn toàn khác so với các oxit đơn, điều đó chứng tỏ oxit đồng-mangan tồn tại dưới dạng oxit phức hợp có cấu trúc khác so với các oxit đơn.

Cấu trúc pha của các oxit tạo thành còn được khẳng định nhờ phổ nhiễu xạ tia X. Đối với các oxit đơn, quan sát vị trí và cường độ các pic trên phổ nhiễu xạ tia X và so sánh với bảng phổ chuẩn [4] có thể khẳng định các oxit đơn tồn tại dưới dạng NiO cấu trúc cubic, Co_3O_4 cấu



Hình 2: Phổ raman của oxit niken (a), oxit coban (b) và oxit phức hợp (c)



Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của oxit niken (a), oxitcoban (b) và oxit phức hợp (c)

trúc spinel. Riêng đối với trường hợp oxit phức hợp, so sánh phổ nhiễu xạ tia X của oxit niken coban với oxit coban, chúng ta nhận thấy vị trí các dải phổ thu được cũng như cường độ các pic hoàn toàn đồng nhất. Điều đó khẳng định các oxit phức hợp thu được tương ứng với cấu trúc của oxit spinel $A_xB_{3-x}O_4$. Tính toán độ dài của các cạnh mạng tinh thể lập phương cho thấy $a = 8,00 \text{ \AA}$, trong khi đó độ dài lí thuyết $a = 8,07 \text{ \AA}$. Sự sai khác này là do sự khác biệt về kích thước nguyên tử giữa Ni và Co. Kết hợp với các kết quả phân tích thành phần, chúng ta có thể đưa ra công thức cấu tạo của oxit phức hợp có dạng $Ni_{0,3}Co_{2,7}O_4$.

2. Tổng hợp điện cực composit Ppy/oxit

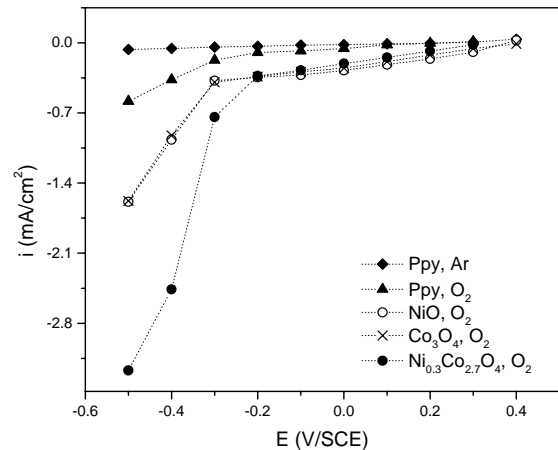
Điện cực nano-composit được tổng hợp điện hoá trên đế carbon kính bằng phương pháp dòng áp đặt tại mật độ 2 mA/cm^2 , với điện tích tổng hợp 1 C/cm^2 , trong dung dịch chứa KCl $0,5 \text{ M}$, pyrol $0,1 \text{ M}$ và các oxit kim loại 5 g/l . Các oxit trong dung dịch được tồn tại dưới dạng huyền phù lơ lửng nhờ tác dụng của khuấy từ. Sau tổng hợp, màng composit dẫn điện có màu đen xám, đồng nhất phủ trên toàn bộ bề mặt điện cực và có chiều dày khoảng 2 \mu m được xác định nhờ SEM ở mặt cắt ngang của bề mặt mẫu.

3. Nghiên cứu các đặc tính xúc tác của điện cực composit

Đặc tính xúc tác điện hoá của các màng composit Ppy/oxit đối với phản ứng khử oxi hoà tan được thể hiện qua quan hệ dòng — thế tĩnh (steady state polarization) tại các giá trị điện thế áp đặt không đổi lần lượt từ điện thế mạch hở của màng trong dung dịch nghiên cứu đến $-0,5 \text{ V}$, tương ứng với điện thế khử của O_2 tạo H_2O_2 .

Hình 4 biểu diễn quan hệ dòng thế tĩnh trong dung dịch KCl $0,5 \text{ M}$. Khi dung dịch vắng mặt O_2 (sục khí Ar), dòng điện không đổi và xấp xỉ bằng không chứng tỏ không có bất cứ phản ứng khử nào xảy ra trên bề mặt điện cực. Khi có mặt O_2 , có sự tăng lên của mật độ dòng điện catốt bắt đầu từ điện thế $-0,1 \text{ V}$, khẳng định quá trình khử của O_2 bắt đầu xảy ra và dòng điện tăng mạnh khi điện thế càng âm. Các kết quả thu được trên hình 5 cũng chỉ ra rằng sự có mặt của các oxit trong thành phần của màng polyme

đã làm tăng đáng kể cường độ dòng điện khử oxi. Hiệu quả xúc tác phản ứng khử oxi của oxit phức hợp tốt hơn so với các oxit đơn và tốt hơn nhiều trong trường hợp Ppy vắng mặt oxit.

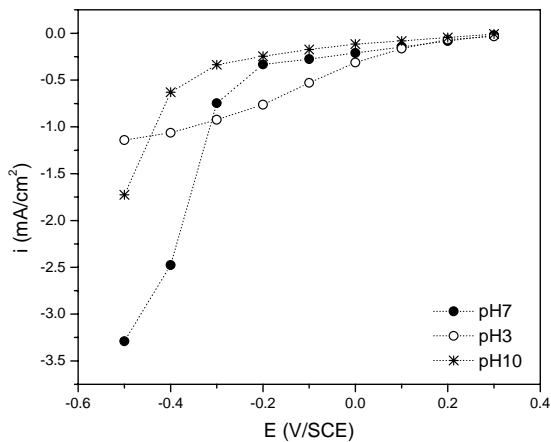


Hình 4: Đường cong phân cực thế tĩnh của các điện cực polime trong dung dịch KCl

Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng xúc tác điện hoá của điện cực Ppy/ $Ni_{0,3}Co_{2,7}O_4$ được biểu diễn trên hình 5. Trong môi trường axit, nồng độ H^+ trong dung dịch lớn hơn nhiều so với nồng độ O_2 hoà tan, do đó bên cạnh phản ứng khử oxi tạo peroxit, một phần lớn điện tích chạy qua điện cực được tiêu thụ cho phản ứng khử H^+ thành H_2 , dẫn đến hiệu suất phản ứng khử oxi thường thấp. Quan sát đường cong dòng - thế ổn định của các điện cực composit trong dung dịch axit cho thấy dòng điện catốt tăng bất đầu ở điện thế tương đối dương ($\sim 0,2 \text{ V/SCE}$), tương ứng với điện thế khử H^+ giải phóng H_2 trên catốt.

Trong môi trường kiềm, Ppy kém dẫn điện nhất. Độ dẫn của Ppy cũng là yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của hệ. Điện thế của phản ứng khử oxi trong môi trường này cũng dịch chuyển về phía catốt hơn ($E < -0,3 \text{ V}$) so với môi trường trung tính và môi trường axit.

So sánh độ lớn của cường độ dòng điện khử oxi trên điện cực catốt Ppy/ $Ni_{0,3}Co_{2,7}O_4$ cho phép khẳng định khả năng xúc tác điện hoá của điện cực này tăng theo thứ tự dung dịch axit, dung dịch kiềm và tốt nhất là trong dung dịch trung tính.



Hình 5: Đường cong phân cực thế tĩnh của điện cực Ppy/Ni_{0,3}Co_{2,7}O₄ trong các dung dịch pH khác nhau

IV - KẾT LUẬN

Các oxit kim loại chuyển tiếp NiO và Co₃O₄ và oxit phức hợp spinel Ni_{0,3}Co_{2,7}O₄ có kích thước rất nhỏ được tổng hợp trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp gốm cổ truyền. Các oxit tạo thành có kích thước nhỏ, diện tích riêng lớn được đưa vào trong màng Ppy trong quá trình tổng hợp điện hoá tạo composit dẫn điện có khả năng xúc tác điện hoá cho phản ứng khử oxi hoà tan tạo peroxit. Trong ba oxit nghiên

Tác giả liên hệ: **Nguyễn Thị Lê Hiền**
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới,
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

cứu, oxit phức hợp cho hiệu quả xúc tác cao nhất và khả năng xúc tác tối ưu trong môi trường trung tính. Các kết quả bước đầu thu được cho phép mở ra hướng nghiên cứu chế tạo vật liệu điện cực composit Ppy/Ni_{0,3}Co_{2,7}O₄ xúc tác cho phản ứng khử oxi tạo peroxit, tạo tiền đề cho các nghiên cứu ứng dụng trong xử lý môi trường gián tiếp bằng phương pháp điện hoá.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin trân thành ơn sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu cơ bản (Đề tài KHCB 517206) để thực hiện nội dung này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Nguyen Cong, V. de la Garza Guadarrama, J. L. Gautier and P. Chartier. *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issue 17, 15 July 2003, Pages 2389-2395.
2. Shirley S. Chan, Israel E. Wachs. *Journal of Catalysis*, 103, 224 - 227 (1987).
3. V G hadjiev, M N Iliev, I V Vergilov. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, L199-L201 (1988).
4. 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN, v.24.