

CHẾ TẠO MÀNG MỎNG OXIT NIKEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL TRÊN NỀN TITAN KIM LOẠI VÀ MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA MÀNG TRONG DUNG DỊCH KOH 1 M

Đến Tòa soạn 15-9-2006

TRỊNH XUÂN SÉN, PHẠM ĐỨC HÙNG

Khoa Hóa học, Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

In this paper, nickel oxide thin films on the titanium substrate were prepared by the sol-gel dip-coating technique with the precursors $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and acetic acid. The obtained thin films have a good adhesion to the substrate. The electrochemical behaviors of the NiO_xH_y thin films were investigated in KOH 1 M solution by the voltammetry technique. The effect of addition of platinum, heating temperature and the dip coating number on the electrochemical behavior was also investigated. The thin films have high electrochemical properties at 270°C and at third dip coating.

I - GIỚI THIỆU

Màng mỏng oxit niken là một vật liệu quan trọng, đã và đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước vì có nhiều ứng dụng quan trọng: chế tạo điện cực dương trong ắc quy kiềm, điện cực xúc tác để oxy hóa điện hóa các chất hữu cơ, vật liệu điện sắc [1, 2]. Nhằm đóng góp vào lĩnh vực nghiên cứu màng mỏng oxit niken, chúng tôi đã chế tạo màng oxit niken bằng phương pháp sol-gel đi từ tiền chất $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, axit axetic và một số phụ gia khác trên nền kim loại titan [3 - 5].

II - THỰC NGHIỆM

- Sử dụng các hóa chất tinh khiết hóa học để tiến hành thí nghiệm.

Điều chế sol: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ được điều chế theo phương pháp kiềm, bằng cách nhỏ giọt dung dịch LiOH 4 M vào dung dịch NiSO_4 1 M cho

đến khi pH = 12. Kết tủa $\text{Ni}(\text{OH})_2$ được rửa bằng nước cất đến pH = 8 để loại bỏ các tạp chất rồi được hòa tan bằng axit axetic đến pH = 4. Một lượng glycerin, polyvinylacol được thêm vào dung dịch. Sau cùng dung dịch được đun hồi lưu không khí trong 12 tiếng ở nhiệt độ 80°C. Sol thu được màu xanh và có độ nhớt cao.

Xử lý nền titan: nền titan được làm nhẵn bằng các loại giấy giáp, rồi được ngâm trong dung dịch HCl 10% và xử lý cho đến khi bề mặt hoàn toàn thấm ướt.

Kỹ thuật nhúng phủ: tạo màng oxit niken trên nền titan bằng cách nhúng phủ với tốc độ 5 cm/s.

Điều chế màng mỏng oxit niken: màng oxit niken được chế tạo ở những điều kiện khác nhau:

+ Số lần nhúng phủ: 1, 2, 3, 4 lần.

+ Nhiệt độ nung màng: 240°C, 270°C, 320°C; thời gian lưu màng 15 phút.

- Phương pháp nghiên cứu: Sử dụng thiết bị

Potentiogalvanostat PGS-HH8 để tiến hành nghiên cứu tính chất điện hóa. Cấu trúc tinh thể của mẫu màng mỏng oxit niken được khảo sát bởi thiết bị nhiễu xạ tia X (máy VNU - SIMENS - 5005, với ống phát xạ tia X bằng đồng, bước sóng $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$, tốc độ quét $0,2^{\circ}/s$). Hình thái cấu trúc bề mặt được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (máy SEM-JEOL-JSM 5410LV, (Nhật Bản)).

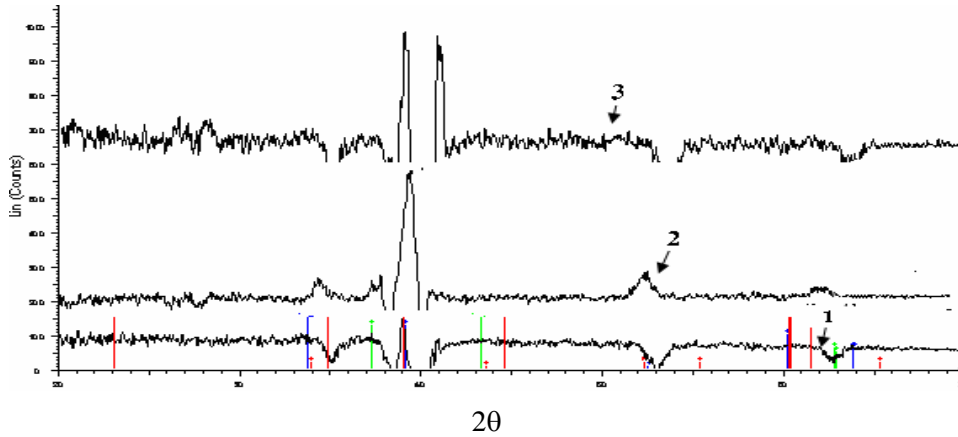
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Cấu trúc và thành phần của màng mỏng oxit niken

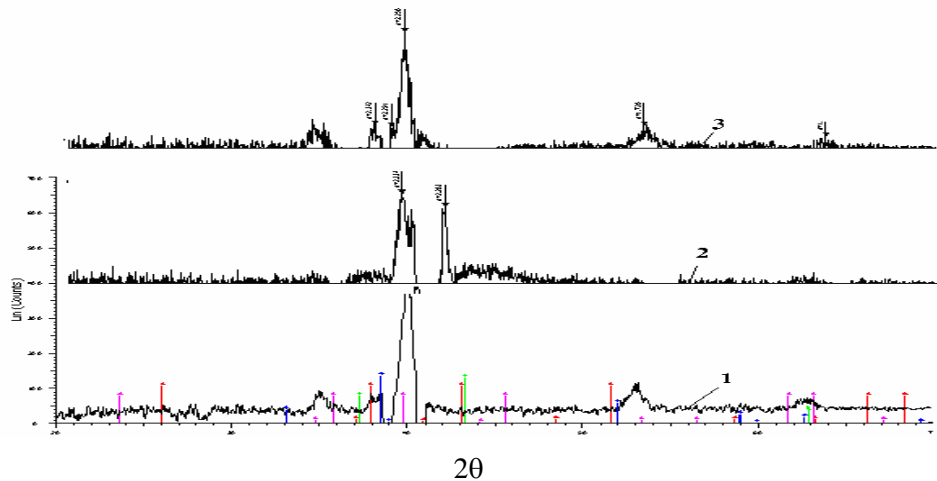
a) Giảm độ nhiễu xạ XRD

Khi phân tích giảm độ nhiễu xạ tia X, chúng tôi dùng phương pháp trừ nền để loại bỏ những vạch nhiễu xạ cực đại của nền titan.

Giảm độ nhiễu xạ tia X (hình 1) của các mẫu được điều chế khi nhúng phủ trên nền titan ở nhiệt độ 240°C có vạch đặc trưng của niken hidroxit $2\theta = 39^{\circ}$. Thành phần của màng không biến đổi theo số lần nhúng phủ và gồm: $4\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiOOH}$ dạng lục phương, NiOOH dạng lục phương và $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dạng lục phương, NiO dạng hình thoi.



Hình 1: Giảm độ nhiễu xạ tia X của màng oxit niken điều chế ở 240°C với số lần nhúng phủ khác nhau trên nền titan: (1) 2 lần; (2) 3 lần; (3) 4 lần



Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ tia X của màng oxit niken điều chế ứng với 3 lần nhúng phủ nhưng ở các nhiệt độ khác nhau trên nền titan: (1) 240°C ; (2) 270°C ; (3) 320°C

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 2), thu được các màng hợp chất oxit niken phủ trên nền titan có thành phần và cấu trúc pha khác nhau được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Thành phần và cấu trúc pha của màng hợp chất oxit niken phủ trên nền titan ở những nhiệt độ xử lý khác nhau

Nhiệt độ xử lý	Dạng hợp chất	Cấu trúc tinh thể
240°C	NiO	Hình thoi
	NiOOH	Lục phương
	Ni(OH) ₂	Lục phương
	4Ni(OH) ₂ -NiOOH	Lục phương
270°C	Ni(OH) ₂	Lục phương
	NiO ₂	Hình thoi
320°C	Ni(OH) ₂	Lục phương
	Ni ₂ O ₃	Lục phương

Từ bảng 1 cho thấy thành phần và cấu trúc pha của màng thay đổi theo nhiệt độ xử lý. Ở cả ba nhiệt độ thành phần màng luôn có Ni(OH)₂,

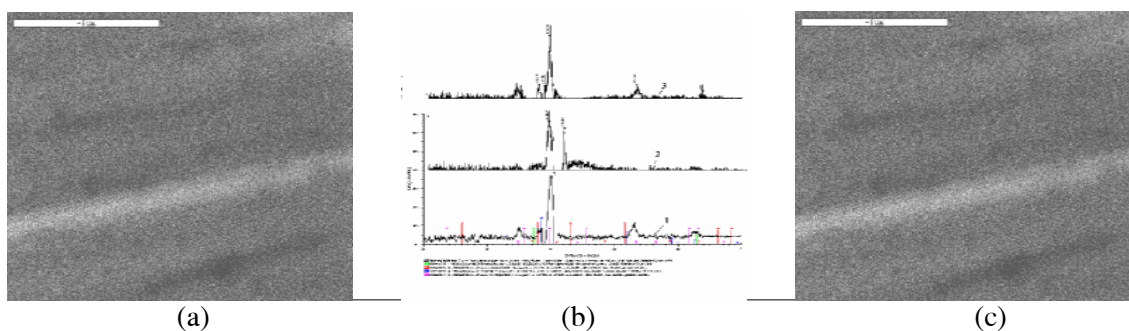
ở 240°C oxit niken tồn tại dưới dạng NiOOH, ở 270°C oxit niken tồn tại dưới dạng NiO₂ và tại 320°C oxit niken tồn tại dưới dạng Ni₂O₃.

b) Trạng thái bề mặt màng mỏng oxit niken

Sử dụng phương pháp chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM), chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu sự biến đổi hình dạng bề mặt màng theo nhiệt độ xử lý.

Quan sát ảnh SEM của các mẫu được điều chế ở 240°C, 270°C (hình 3a và 3b), rút ra một số kết luận: ở nhiệt độ 240°C và 270°C với 3 lần nhúng phủ, màng thu được có ảnh SEM khá giống nhau. Màng phủ kín bề mặt, không có hiện tượng nứt bong. Trên màng các hạt phân bố đều, có kích thước nhỏ.

Khi khảo sát ảnh SEM của màng điều chế ở 320°C (hình 3c), ta có kết quả khác với các mẫu điều chế ở 240°C và 270°C. Ở 320°C, màng rõ không đều và bị bong. Điều này là do khi nhiệt độ càng cao, màng oxit niken mất nước càng nhiều, màng bị phân hủy và độ bám dính của màng trên nền càng giảm. Điều này giải thích cho độ hoạt động điện hóa của màng oxit niken ở điều kiện xử lý nhiệt 320°C là kém nhất.



Hình 3: Ảnh SEM của màng oxit niken điều chế trên nền titan với 3 lần nhúng phủ ở những nhiệt độ xử lý khác nhau: (a) 240°C; (b) 270°C và (c) 320°C

2. Tính chất điện hóa của màng oxit niken trong dung dịch KOH 1 M

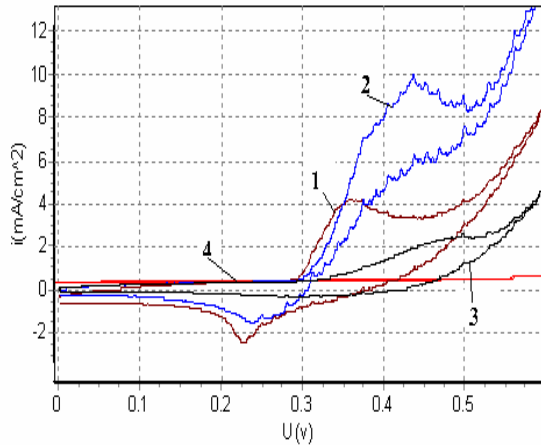
a) Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất điện hóa của màng oxit niken

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến tính chất màng oxit niken, chúng tôi đã tiến hành điều chế các mẫu ở các nhiệt độ khác nhau 240°C, 270°C và 320°C với số lần nhúng phủ là

3 lần.

Kết quả đo đường cong phân cực vòng (hình 4) cho thấy, trong môi trường KOH 1 M, titan hoàn toàn bị thụ động. Trên đường cong phân cực của nền titan trong môi trường KOH 1 M không xuất hiện các pic anot và catot. Khi có màng Ni(OH)₂ trên nền titan, trên đường cong phân cực xuất hiện các pic anot, catot và mật độ dòng tại các đỉnh pic anot giảm theo thứ tự: tại

270°C, $i_{p,a} = 9,91 \text{ mA/cm}^2$; tại 240°C, $i_{p,a} = 4,08 \text{ mA/cm}^2$; tại 320°C, $i_{p,a} = 2,54 \text{ mA/cm}^2$. Mật độ dòng tại các đỉnh pic catot có độ lớn giảm theo thứ tự: tại 240°C, $i_{p,c} = -2,89 \text{ mA/cm}^2$; tại 270°C, $i_{p,c} = -1,52 \text{ mA/cm}^2$; tại 320°C, $i_{p,c} = -0,35 \text{ mA/cm}^2$. Như vậy nhiệt độ tốt nhất để điều chế màng oxit niken trên nền titan là 270°C.

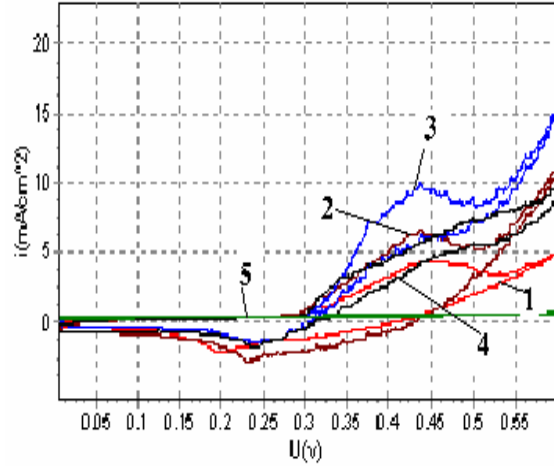


Hình 4: Đường cong phân cực vòng của điện cực màng mỏng oxit niken trên nền titan được điều chế ở các nhiệt độ khác nhau với 3 lần nhúng phủ trong dung dịch KOH 1 M
(1) 240°C; (2) 270°C; (3) 320°C; (4) Nền titan

b) Ảnh hưởng của số lần nhúng phủ đến tính chất điện hóa của màng oxit niken

Các màng mỏng oxit niken được điều chế trên nền titan với số lần nhúng phủ khác nhau từ 1 đến 4 lần. Sau đó được nung ở cùng nhiệt độ 270°C. Kết quả đo đường cong phân cực (hình 5) cho thấy rằng với với một lần nhúng phủ mật độ dòng tại đỉnh pic anot nhỏ nhất $i_{p,a} = 3,48 \text{ mA/cm}^2$, vì lượng chất bám phủ trên nền titan còn ít. Với ba lần nhúng phủ mật độ dòng tại đỉnh pic anot lớn nhất và có độ lớn $i_{p,a} = 9,91 \text{ mA/cm}^2$. Điều này có thể suy đoán rằng với ba lần nhúng phủ trên bề mặt titan tạo ra lớp màng có cấu trúc mịn và chặt khít và quá trình chuyển hóa $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ xảy ra dễ dàng hơn. So với 3 lần nhúng phủ, mật độ dòng tại đỉnh pic anot với 4 lần nhúng lại giảm, $i_{p,a} = 7,31 \text{ mA/cm}^2$. Điều này cho phép giả thiết rằng, với số lần nhúng phủ đạt giới hạn (ứng với 3 lần) sẽ tạo ra màng có chất lượng. Khi tiếp tục nhúng phủ, độ dày của màng

mỏng sẽ tăng dẫn đến sự thay đổi cơ tính của màng. Và tính chất điện hóa của màng thay đổi.

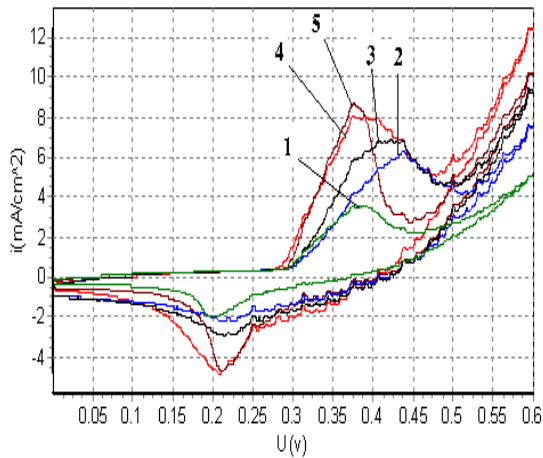


Hình 5: Đường cong phân cực vòng của các màng mỏng oxit niken được điều chế với số lần nhúng phủ khác nhau trong dung dịch KOH 1 M
(1) 1 lần; (2) 2 lần; (3) 3 lần; (4) 4 lần; (5) Nền titan

c) Ảnh hưởng của platin đến tính chất điện hóa của màng oxit niken

Cấu tử platin đã được thêm vào sol với những lượng khác nhau (tính theo phần trăm khối lượng $\frac{m(g)Pt}{m(g)Ni} \cdot 100\%$): 0,66%; 1,11%; 3,33%; 6,66%.

Chúng tôi chọn nhiệt độ nung màng ở 240°C. Số lần nhúng phủ là 3 lần. Từ các đường cong phân cực (hình 6) ta thấy mật độ dòng tại các đỉnh pic anot, catot của mẫu không có platin có độ lớn là nhỏ nhất so với các mẫu có platin. Khi tăng hàm lượng platin từ 0% đến 0,66% thì mật độ dòng tại các đỉnh pic anot và pic catot của màng tăng đáng kể (từ $i_{p,a} = 3,55 \text{ mA/cm}^2$ đến $6,29 \text{ mA/cm}^2$, $i_{p,c} = -2,00 \text{ mA/cm}^2$ đến $-2,15 \text{ mA/cm}^2$). Mật độ dòng tại các đỉnh pic anot và pic catot tiếp tục tăng khi hàm lượng platin tăng. Mẫu có platin thêm vào với hàm lượng 3,33% và hàm lượng 6,66% có mật độ dòng tại các đỉnh pic anot và catot gần bằng nhau. Mặt khác, mật độ dòng catot và anot của các mẫu được nung ở 240°C và 270°C là gần bằng nhau. Vậy khi thêm platin thì độ hoạt động điện hóa của màng tăng lên đồng thời có thể giảm nhiệt độ xử lý màng.



Hình 6: Đường cong phân cực vòng của màng oxit niken có platin phủ trên nền titan ở 240°C với 3 lần nhúng phủ trong dung dịch KOH 1 M (1) 0%; (2) 0,66%; (3) 1,11%; (4) 3,33%; (5) 6,66%

IV - KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp sol-gel sử dụng các tiền chất $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ và axit axetic đã điều chế được màng mỏng oxit niken trên nền kim loại titan có tính chất điện hóa cao, nghĩa là màng mỏng có khả năng chuyển hóa $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ cao trong dung dịch KOH 1 M.

2. Với 3 lần nhúng phủ và nhiệt độ xử lý ở

270°C đã thu được màng mỏng oxit niken có kích thước hạt nhỏ, không rạn nứt và có hoạt tính điện hóa trong dung dịch KOH 1 M là cao nhất.

3. Sự có mặt của platin trong thành phần của màng oxit niken đã làm tăng hoạt tính điện hóa của màng. Với lượng chất platin được thêm vào (trong khoảng 0,66% ÷ 6,66% khối lượng), hoạt tính điện hóa của màng oxit niken tăng khi tăng hàm lượng platin.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer. The physics and chemistry of sol-gel processing, Sol-gel science, Academic Press, Sang Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo. Bkc.Inc.Tokyo Japan (1996).
2. R. Cerc-Korosec, P. Bukovec, B. Pihlar, A.S urca, B. Orel, G. Drazic. Solid State Ionics, Vol. 165, P. 191 - 200 (2003).
3. Young Ran Park, Kwang Joo Kim. J. Crystal Growth, Vol. 258, P. 380 - 384 (2003).
4. R. Cerc - Korosec, P. Bukovec, B. Pihlar, J. Padeznic Gomilsek. Thermochimica Acta, Vol. 402, P. 57 - 67 (2003).
5. Zheng Jiao, Minghong Wu, Zheng Qin and Hong Xu. Nanotechnology, Vol. 14, P. 458 - 461 (2003).