

TÍNH CHẤT ĐIỆN HOÁ CỦA HỆ OXI HOÁ KHỬ Ni^{3+}/Ni^{2+}
TRÊN NỀN GRAPHIT XỐP TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM
**The electrochemical properties of Ni^{3+}/Ni^{2+} redox system on the
treated graphite in the alkaline solution**

TRỊNH XUÂN SÉN, NGUYỄN THỊ CẨM HÀ,
PHẠM QUANG TRUNG
Khoa Hoá, Đại học KHTN, ĐHQGHN

Abstract

The electrochemical activities of graphite electrodes, which were treated by H_2SO_4 98% at $60^\circ C$, have been investigated using anodic polarization method. The results showed that: in the H_2SO_4 3M, the overpotential of Oxygen and Hydrogen of industrial graphite electrodes, after being treated are lower than non-treated and spectra-coal electrodes. They has ability to adsorb Ni^{2+} ion. The electrochemical conversion ability of Ni^{2+} to Ni^{3+} of the spongy graphite containing Ni^{2+} electrode much higher than pure Nickel electrode in the KOH solution.

1. Mở đầu

Trong công nghệ điện hoá người ta sử dụng graphít làm điện cực anot cho các quá trình sản xuất một số lượng chất vô cơ và hữu cơ. Ngày nay người ta đã thay thế nó bằng các điện cực oxít kim loại - điện cực oxít rutêni trên nền Titan, điện cực hỗn hợp ôxít rutêni và một số oxít khác trên nền titan trong công nghệ điều chế xút clo. Do khả năng dẫn điện tốt và độ bền cao về mặt hoá học của graphít, cho nên việc nghiên cứu hoàn thiện loại điện cực này vẫn luôn được các

nhà khoa học quan tâm nghiên cứu, một trong những hướng quan trọng của vấn đề này là tạo điện cực graphít biến tính [1][2][3].

Nhằm góp phần vào lĩnh vực trên, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến vấn đề điều chế điện cực oxi hoá khử Ni^{3+}/Ni^{2+} trên nền graphít xốp và nghiên cứu tính chất điện hoá của nó trong môi trường kiềm.

2. Các kết quả nghiên cứu và thảo luận

2.1. Các phương pháp thí nghiệm

Trong quá trình thí nghiệm đã sử dụng các thiết bị sau đây.

- Thiết bị hấp thụ quang Hach (Model: DR.4000U) được dùng để phân tích nồng độ dung dịch chứa ion Ni^{2+} .

- Sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X SIEMENS D5005 và phân tích nhiệt DTG, DTA. 2960. SDT V3.OF để nghiên cứu cấu trúc sản phẩm.

Các đường cong phân cực của hệ điện hoá nghiên cứu được nhờ thiết bị Potentiostat PGS. HH8 kèm theo máy tính sử lý số liệu với hệ ba điện cực (điện cực so sánh: điện cực Calomen bão hoà clorua (SCE), điện cực phụ trợ bằng Platin và điện cực nghiên cứu - điện cực làm việc).

Hoá chất sử dụng là các hoá chất loại AR.

2.2. Các kết quả và thảo luận

2.2.1. Chế tạo điện cực graphít xốp và tính chất của nó trong môi trường H_2SO_4

Sử dụng graphít có kích thước 10 x 10 x 3 mm để chế tạo điện cực graphít xốp theo các bước sau đây.

Dùng giấy ráp mịn mài nhẵn các điện cực graphít sau đó ngâm chúng vào dung dịch H_2SO_4 98% ở 60°C trong những khoảng thời gian khác nhau 5h, 10h, 20h, 30h.

Sau thời gian xử lý, các điện cực được rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi hết axit và đem sấy khô trong 24h.

Từ bảng 1 cho thấy khối lượng riêng trung bình của graphít thay

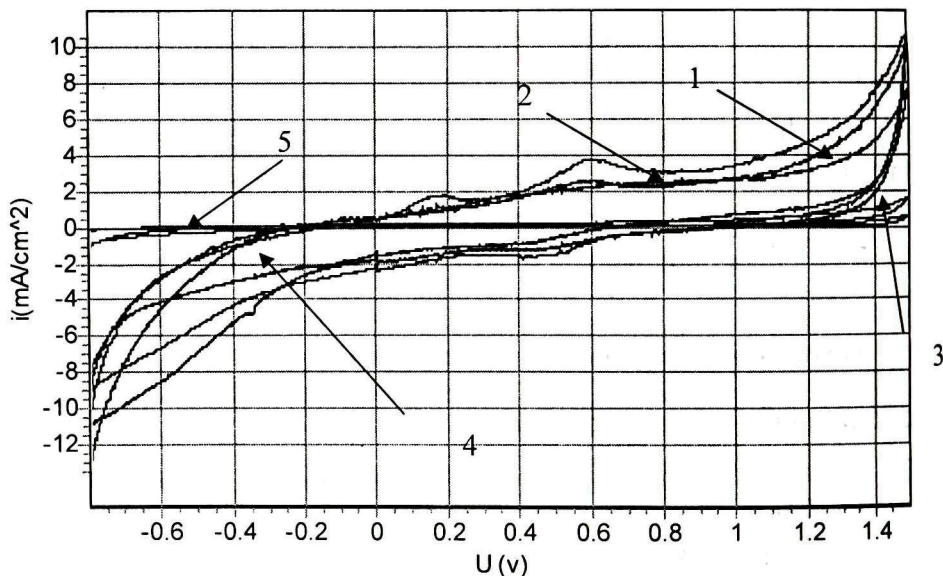
đổi theo thời gian xử lý. Sau 30h ngâm trong H_2SO_4 98% graphit có khối lượng riêng trung bình giảm, chứng tỏ nó có độ xốp tăng.

Bảng 1: Sự phụ thuộc của khối lượng riêng trung bình của graphit g/cm^3 thay đổi theo thời gian xử lý trong H_2SO_4 98% ở 60°

Thời gian xử lý (giờ =h)	0	5	10	20	30
Khối lượng riêng TB của graphit g/cm^3	3,05	2,94	2,88	2,71	2,69

2.2.2. Ảnh hưởng của độ xốp đến khả năng hoạt động của điện cực

Sử dụng thiết bị PGS.HH8 đo đường phân cực von- ampe vòng của các điện cực than trong môi trường H_2SO_4 3M để đánh giá khả năng hoạt động của chúng đối với quá trình phân huỷ H_2O tạo hydro và oxy.



Hình 1: Đường cong phân cực của các điện cực graphit trong dung dịch H_2SO_4 3M

1. Điện cực graphit xử lý 30h
2. Điện cực graphit xử lý 20h
3. Điện cực graphit xử lý 10h
4. Điện cực graphit không xử lý 0h
5. Điện cực từ than quang phổ.

Từ hình 1 cho thấy các điện cực graphit đã được xử lý trong H_2SO_4 98% ở các thời gian khác nhau khi bị phân cực trong môi

trường H_2SO_4 3M trong khoảng thế từ - 0,8 ở 1,6 V (SCE) nhận được các đường phân cực khác nhau.

Điện cực graphít từ than quang phổ và graphít không xử lý cho mật độ dòng rất thấp, “gần bằng không” với thế thoát oxi khoảng 1,55 V và thế thoát hidro khoảng - 0,7 V.

Các điện cực graphít xốp được xử lý bằng H_2SO_4 98% trong các thời gian khác nhau đều cho mật độ dòng phân cực cao. Mật độ dòng càng tăng khi thời gian xử lý tăng (xem bảng 2).

Bảng 2. Giá trị dòng anot i_a (mA/cm²) tại thế không đổi 0,8 V của các điện cực graphít xốp trong dung dịch H_2SO_4 3M

Loại điện cực	Than quang phổ	Mẫu 0 ^h	Mẫu 10 ^h	Mẫu 20 ^h	Mẫu 30 ^h
i_a (mA/cm ²)	rất nhỏ	rất nhỏ	2,00	2,1	3,00

Mặt khác, điện cực than đã được xử lý bằng dung dịch H_2SO_4 98% còn làm giảm thế thoát oxi và hidro khi phân cực trong môi trường H_2SO_4 3M trong khoảng thế từ - 0,7V ở 1,5V khi thời gian xử lý vật liệu tăng. Trên đường phân cực vòng của các điện cực graphit được xử lý bằng H_2SO_4 98% trong môi trường H_2SO_4 3M có xuất hiện các đỉnh pic của một hệ oxi hoá khử ứng với các giá trị thế $E_c = 0,48V$ và $E_a = 0,6V$. Các đỉnh pic này càng rõ khi thời gian xử lý graphit tăng lên (xem kết quả bảng 3).

Bảng 3: Bảng giá trị thế oxi hoá E_a và thế khử E_c ứng với mật độ dòng Pic anot i_{pa} và Pic catốt i_{pc} của điện cực graphít xốp trong dung dịch H_2SO_4 3M

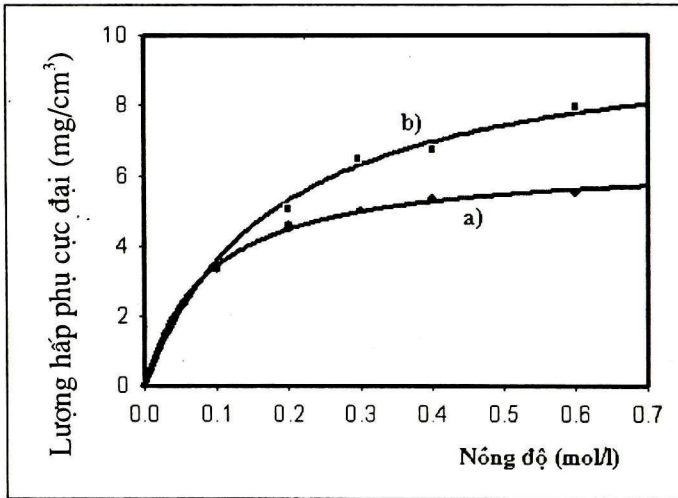
Loại điện cực		Than quang phổ	Mẫu 0h	Mẫu 10h	Mẫu 20h	Mẫu 30h
Pic anot	E_a (V) SCE	Không có	Không có	0,60	0,60	0,60
	i_{pa} (mA/cm ²)			2,00	2,60	3,90
Pic catốt	E_c (V)			0,48	0,48	0,48
	i_{pc} (mA/cm ²)			1,1 0	1,3	1,8

2.3. Tính chất điện hoá của điện cực niken xốp diện tích lớn - hệ oxy hoá khử Ni^{3+}/Ni^{2+} trên nền graphit xốp trong môi trường kiềm

2.3.1 Khả năng hấp phụ của Ni^{2+} trên điện cực graphit xốp

Điện cực Ni^{3+}/Ni^{2+} trên nền graphit xốp được chế tạo bằng cách cho Ni^{2+} hấp phụ lên nền graphit xốp. Sử dụng phương pháp phân tích trắc quang trên máy Hach DR 4000U để phân tích và đánh giá lượng Ni^{2+} hấp phụ trên nền graphit xốp.

Trên hình 2 trình bày lượng hấp phụ của Ni^{2+} trên graphit xốp được xử lý bằng H_2SO_4 98% ở $60^{\circ}C$ trong thời gian 20h và 30h phụ thuộc nồng độ dung dịch $Ni(NO_3)_2$



Hình 2 Sự phụ thuộc của lượng Ni^{2+} hấp phụ trên graphit xốp vào nồng độ dung dịch $Ni(NO_3)_2$ ở nhiệt độ phòng $30^{\circ}C$

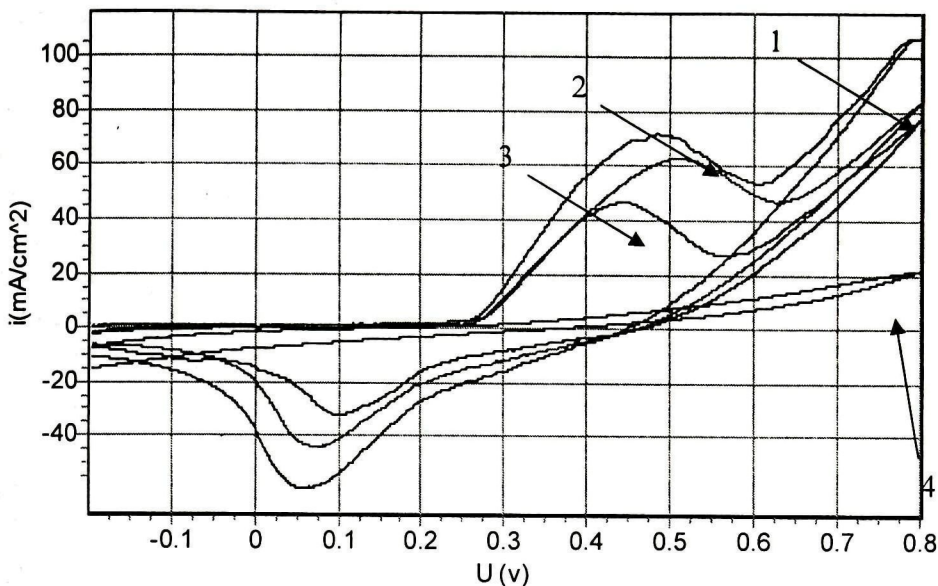
a) Graphit xốp được xử lý 20h

b) Graphit xốp được xử lý 30h

Các đường cong (a) và (b) trên hình 2 có dạng đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Điều này cho phép giả thiết rằng trên nền graphit xốp, ion Ni^{2+} được hấp phụ ở dạng đơn lớp và graphit xốp hơn thì khả năng hấp phụ Ni^{2+} tăng hơn nhưng vẫn ở dạng đơn lớp.

2.3.2. Tính chất điện hoá của điện cực Ni^{2+}/Ni^{3+} trên nền graphit xốp trong môi trường kiềm

Tiến hành đo phân cực vòng các điện cực graphit xốp đã hấp phụ Ni^{2+} trong môi trường KOH 6M cho phép đánh giá khả năng chuyển hoá Ni^{2+} thành Ni^{3+} khi có sự phân cực anốt. Các kết quả được thể hiện trên hình 3 và bảng 4.



Hình 3. Đường phân cực vòng của điện cực $Ni^{2+}/\text{graphit}$ xốp (mẫu 30h) trong môi trường KOH 6M.

- 1) Mẫu không nung sau 10 vòng quét 2) Mẫu không nung sau 17 vòng quét
3) Mẫu không nung sau 25 vòng quét 4) Mẫu nung ở 3000C (sau 25 vòng quét)

Bảng 4. Mật độ dòng anot i_{pa} và catốt i_{pc} ứng với các đỉnh Pic của các đường phân cực vòng của hệ điện cực $Ni^{2+}/\text{graphit}$ xốp trong dung dịch KOH 6M

Loại điện cực	i_{pa} (mA/cm ²)	$-i_{pc}$ (mA/cm ²)
Mẫu không nung sau 10 vòng quét thế	71,7	59,1
Mẫu không nung sau 25 vòng quét thế	46,5	31,3
Mẫu nung ở 300 ^o C	33,7	23,8
Ni kim loại AR	3,0	2,15

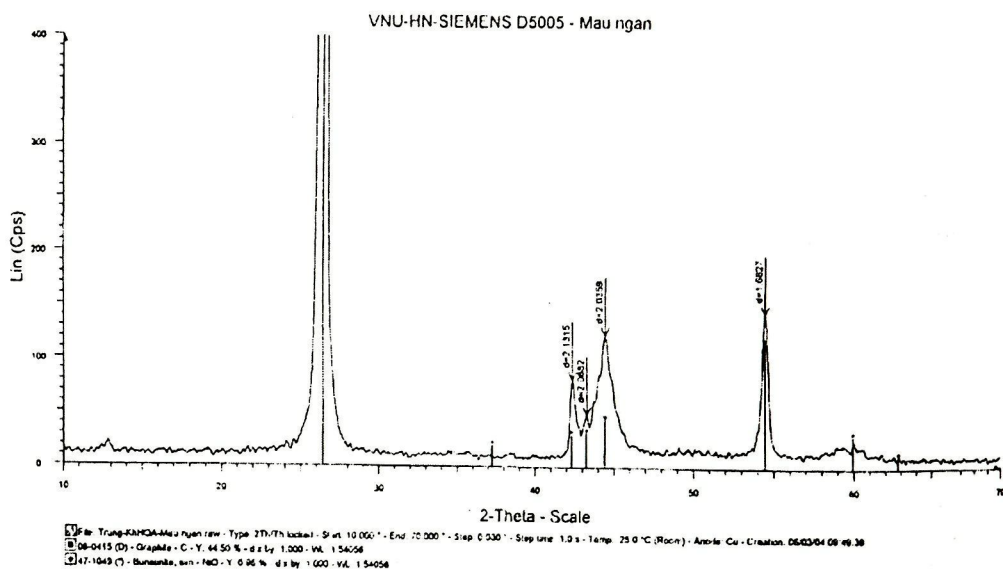
Các số liệu bảng 4 rút ra từ hình 3 cho thấy rằng trong môi trường kiềm các ion Ni^{2+} tồn tại trên graphit ở dạng $Ni(OH)_2$ và sự oxi hoá

điện hoá để chuyển Ni^{2+} thành Ni^{3+} xảy ra trong khoảng thế 0,05V ÷ 0,5V theo phương trình:



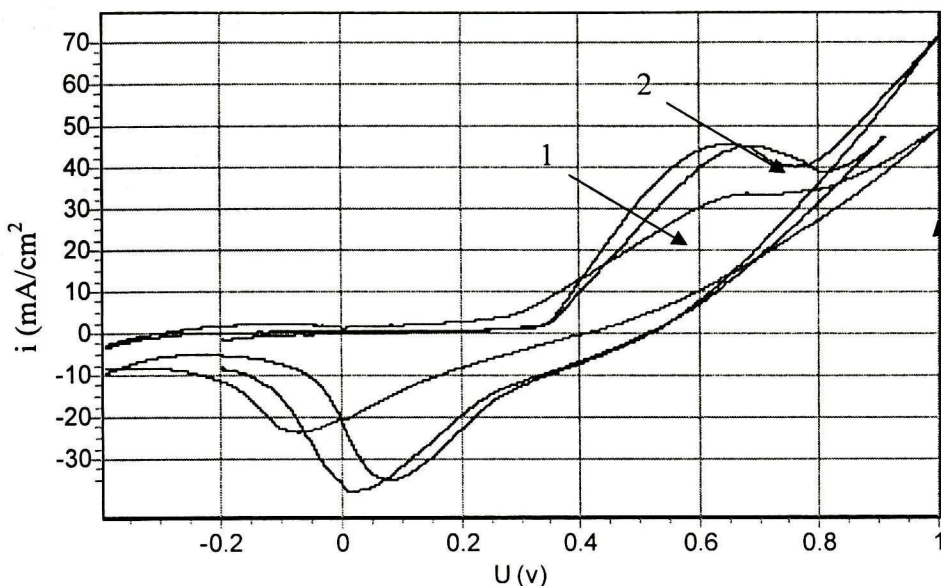
Khác với các kết quả đã công bố [4][5][6], trên điện cực Ni^{2+} /graphit xốp có mật độ dòng chuyển hoá của hệ oxi khử theo phương trình (1) rất cao và tăng gấp gần 30 lần so với điện cực niken tinh khiết. Độ tăng này giảm dần khi số vòng quét thế của quá trình phân cực vòng tăng lên. Đối với điện cực Ni^{2+} /graphit xốp không nung sau 25 vòng quét khả năng chuyển hoá $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ mất dần. Điều này có thể giải thích bằng sự tách của ion Ni^{2+} ra khỏi bề mặt và đi vào dung dịch.

Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu graphit hấp phụ Ni^{2+} nung tại các nhiệt độ 150°C, 200°C và 300°C cho phép khẳng định rằng: ở 200°C ion Ni^{2+} tồn tại ở dạng NiO và có tính hoạt động điện hoá cao. Điều này được thể hiện trên hình 4, 5.



Phổ X-Ray của mẫu nung ở 200°C

Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của điện cực graphit xốp hấp phụ Ni^{2+} sau khi nung ở 200°C



Hình 5. Đường phân cực vòng của điện cực Ni^{2+} /graphit xốp (mẫu 30h) trong dung dịch KOH 1M

- 1) Điện cực được nung ở $150^{\circ}C$ 2) Điện cực được nung ở $200^{\circ}C$
 3) Điện cực được nung ở $300^{\circ}C$

So với điện cực Ni^{2+} /graphit xốp không nung, độ chuyển hoá theo phản ứng (1) trên điện cực Ni^{2+} /graphit xốp trong môi trường kiềm KOH 1M sau khi nung bị giảm đi khoảng 37%, song độ chuyển hoá này còn cao hơn so với điện cực niken tinh khiết khoảng 10 lần. Sau khi nung độ bền của điện cực được tăng lên và sau 400 vòng phân cực điện cực vẫn hoạt động tốt. Điều đó có thể giả thiết rằng trong quá trình nung, lượng $Ni(OH)_2$ chuyển hoá không hoàn toàn thành NiO hoạt động và dạng NiO tạo ra đã bám chắc lên bề mặt của graphit xốp.

3. Kết luận

1. Các điện cực graphit xốp được xử lý bằng H_2SO_4 98% ở $60^{\circ}C$ có tác dụng giảm quá thế thoát oxi và hidro khi phân cực chúng trong dung dịch H_2SO_4 3M.

2. Điện cực graphit xốp được chế tạo từ graphit công nghiệp được

xử lý trong H_2SO_4 98% ở 60°C sau $20 \div 30\text{h}$ có khả năng hấp phụ ion Ni^{2+} dạng đơn lớp.

3. Ở nhiệt độ 150°C và 200°C lớp hấp phụ Ni^{2+} trên nền graphit xếp (mẫu xử lý 30h) bám vào nền graphit dạng NiO và tạo ra điện cực $\text{Ni}^{2+}/\text{graphit}$ xếp có khả năng oxi hoá điện hoá chuyển $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ trong dung dịch KOH 1M \div 6M lớn hơn trên điện cực niken tinh khiết khoảng 10 lần và khá bền vững.

Tài liệu tham khảo

1. Gerardin G. Botte and Raph E. White, *J.Electrochem. Soc* Vol 148, N1, 2001.

2. Quynmin PAN, KunKun Guo, Lingzhiwang and Shibi Fang, *J.Electrochem. Soc.* Vol 149 N9, 2002.

3. SOON-Ki Jeong, Minoru Inaba, Takeshi Ase and zempachi Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol 148, N9, 2001.

4. Trịnh Xuân Sén, Nguyễn Thị Cẩm Hà, Lê Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Bích Lộc. *10th ASIAN chemical congress. Hanoi, Vietnam.* October - (2003).

5. Trịnh Xuân Sén, Nguyễn Thị Cẩm Hà. *Procceding of the 11th Asian Pacific corrosion control conference*, Vol 2, 752-759 (1999).

6. Trịnh Xuân Sén, Nguyễn Thị Cẩm Hà, Nguyễn Xuân Việt, *Gửi đăng Tạp chí hoá học.*