

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC LỚP PbO_2 KẾT TỦA ĐIỆN HÓA TRÊN NỀN TITAN

ĐINH THỊ MAI THANH, NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN

I. GIỚI THIỆU

Điện cực PbO_2 rất bền trong môi trường axit và có quá thế oxy cao hơn Pt và một số vật liệu khác [1, 2], do đó nó được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp điện hóa: chế tạo bản cực ác qui chì-axit, điện cực anốt cho nhiều quá trình tổng hợp, oxy hoá các chất hữu cơ và xử lý môi trường.

PbO_2 có thể tổng hợp trên nhiều vật liệu nền: platin, vàng, cacbon, oxit thiếc, titan, vật liệu gốm (Ebonex), thép không gỉ, chì và hợp kim chì [3 - 9]. Bằng phương pháp kết tủa điện hóa, lớp PbO_2 thu được là hỗn hợp của hai dạng thù hình α và β . α - PbO_2 có khả năng bám dính với vật liệu nền tốt hơn β - PbO_2 . Tỷ lệ α/β phụ thuộc vào nhiều yếu tố (nhiệt độ, pH, dòng, thế áp đặt...) [10, 11].

Titan có độ bền cơ lí hoá cao trong nhiều môi trường xâm thực, tạo màng PbO_2 trên titan có thể sử dụng làm điện cực anốt bền và có giá thành hợp lí. Trong quá trình tổng hợp PbO_2 , titan bị oxy hoá tạo thành oxit thụ động bề mặt điện cực. Lớp oxit này ngăn cản các phản ứng oxy hóa, làm giảm hiệu suất của các quá trình điện phân. Do đó việc xử lí bề mặt Ti trước khi mạ PbO_2 đóng một vai trò hết sức quan trọng. Sử dụng lớp trung gian không lỗ xốp và có độ dẫn tốt giữa Ti và PbO_2 đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới đặc biệt quan tâm nghiên cứu [12, 13]. Bài báo này giới thiệu kết quả tổng hợp PbO_2 qua hai giai đoạn trên nền Ti/Pt bằng phương pháp điện hóa. Lớp trung gian Pt tạo trên Ti bằng phương pháp bay hơi hoá học (Chemical Vapour Deposition). Tỷ lệ α/β và cấu trúc hình học của lớp mạ PbO_2 được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X, phương pháp phân cực vòng đa chu kì và kính hiển vi điện tử quét.

II. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Các thí nghiệm điện hóa được tiến hành trong bình ba điện cực: điện cực nghiên cứu là mẫu titan của Goodfellow, độ sạch 99,6%, diện tích làm việc 5 cm^2 . Titan được đánh bóng cơ học trên giấy nhám Buehler-Met cỡ 600, 800, 1200, sau đó được rửa sạch bằng methanol và nước cất. Trước khi mạ PbO_2 , titan được phủ một lớp mỏng platin dày 16 nm [14] bằng phương pháp bay hơi hoá học. Phương pháp này dựa trên cơ sở phân li oxy hóa của (methyleyclopentadienyl) trimethyl platin (IV) nồng độ 0,02 M trong dung môi cyclohexan. Platin được phủ trên titan ở nhiệt độ 350°C trong thời gian 4000 giây.

Điện cực so sánh được sử dụng là calomen bão hoà KCl. Điện cực đối là carbon 250 NG (carbon Lorraine) có diện tích làm việc lớn hơn nhiều so với điện cực làm việc.

Quá trình tổng hợp PbO_2 và đo phân cực vòng được thực hiện trên máy Potentiostat Autolab PGSTAT 30 (Hà Lan). Phân tích cấu trúc và hình thái học của lớp mạ PbO_2 được thực hiện trên máy nhiễu xạ tia X hiệu Philips 1380 và kính hiển vi điện tử quét hiệu Leica Stereoscan 440.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

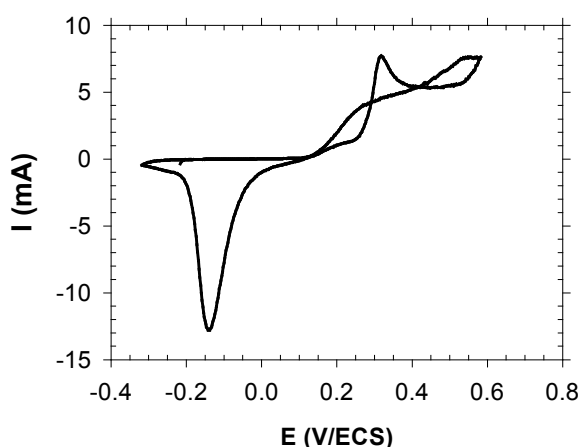
1. Tổng hợp điện hoá tạo màng PbO_2

Màng PbO_2 thu được trong dung dịch axit cho năng lượng hoạt hóa cao nhưng lại kém bám dính hơn so với dung dịch kiềm. Do đó, quá trình tổng hợp PbO_2 được tiến hành lần lượt trong dung dịch kiềm và dung dịch axit với mục đích tạo được màng PbO_2 bám dính tốt trên bề mặt kim loại nền đồng thời có hoạt tính điện hóa cao.

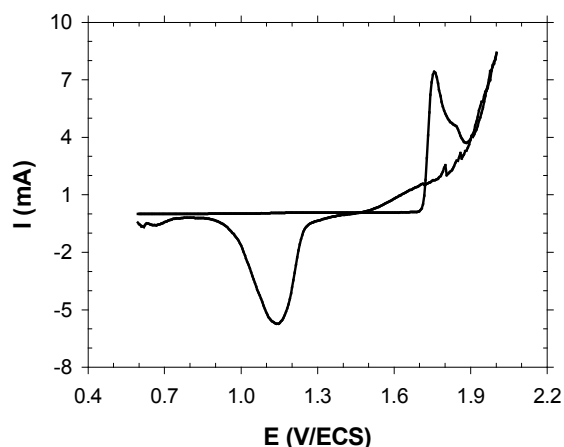
Khảo sát đặc tính điện hóa của điện cực Ti/Pt trong dung dịch D1 có tính kiềm (NaOH 3,5 M và PbO bão hòa) được giới thiệu trong hình 1. Trên nhánh anốt, bắt đầu từ 0,25 V có sự tăng lên của dòng tương ứng với sự xuất hiện kết tủa PbO_2 màu xám đen trên bề mặt điện cực.

Hình 2 giới thiệu đường cong quét thế vòng của điện cực Ti/Pt/ PbO_2 trong dung dịch D2 có tính axit ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 30%, Ta_2O_5 5g/L, pH2). Trong dung dịch này, PbO_2 kết tủa ở thế cao hơn 1,7 V.

Qua khảo sát, màng PbO_2 đồng nhất và có độ bám dính cao được tổng hợp qua hai giai đoạn: Trong dung dịch D1, tại điện thế không đổi 0,35V, ở 40°C trong thời gian 7200 giây. Sau đó, điện cực được lấy ra khỏi dung dịch D1 và tiếp tục tạo màng trong dung dịch D2, tại điện thế 1,8 V, ở 65°C trong thời gian 7200 giây.



Hình 1. Đường cong quét thế của Ti/Pt trong D1, $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 40^\circ\text{C}$



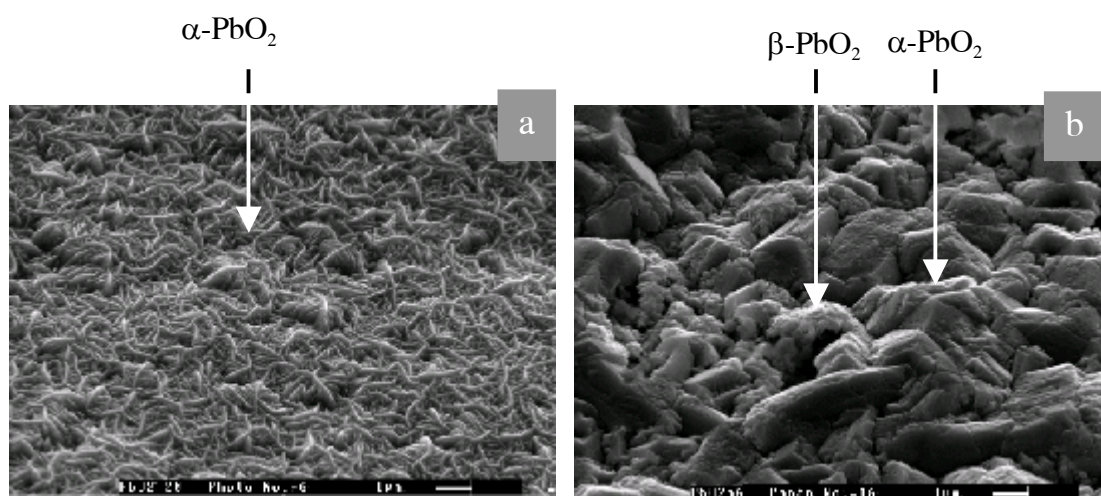
Hình 2. Đường cong quét thế của Ti/Pt/ PbO_2 trong D2, $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 65^\circ\text{C}$

2. Phân tích cấu trúc và hình thái học của lớp mạ PbO_2

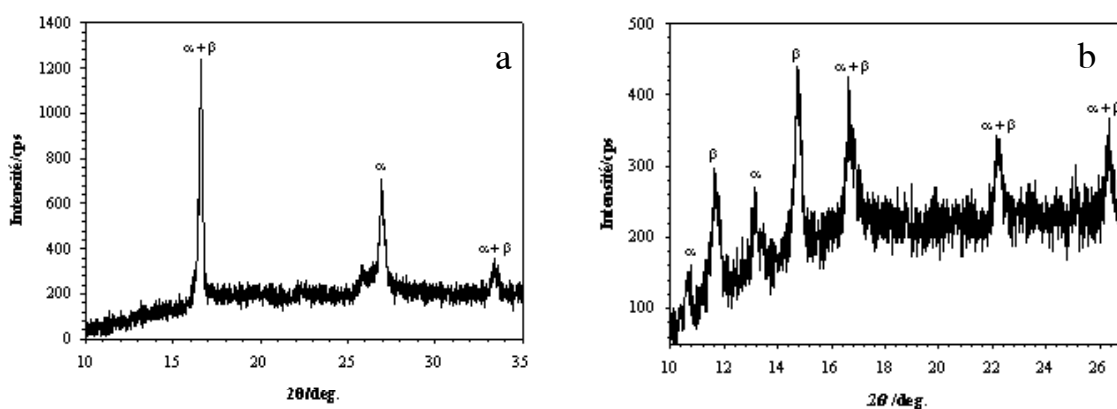
Lớp mạ PbO_2 thu được trong cả hai dung dịch D1 và D2 đồng nhất trên toàn bộ bề mặt điện cực (hình 3). Trong D1, các tinh thể $\alpha\text{-PbO}_2$ có dạng hình chóp với kính thước khoảng $1 \mu\text{m}$ (hình 3a). Trong dung dịch D2, hai dạng tinh thể α và β đã được quan sát: tinh thể nhỏ $\beta\text{-PbO}_2$ có kích thước khoảng $0,5 \mu\text{m}$ và $\alpha\text{-PbO}_2$ có dạng hình chóp, kích thước lớn hơn ba lần so với những tinh thể $\alpha\text{-PbO}_2$ thu được trong D1. Điều này chứng tỏ, kích thước và dạng thù hình của các tinh thể PbO_2 phụ thuộc vào nhiều yếu tố: vật liệu nền, pH, nhiệt độ... [12].

Để khẳng định sự có mặt hai dạng thù hình α và β , lớp mạ PbO_2 được phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 4). Các chỉ số vạch được ghi lại bằng phần mềm JCPDS chỉ ra trong bảng 1 và 2. Ba pic đặc trưng cho hai dạng tinh thể α và β được quan sát trên giản đồ phổ của lớp mạ PbO_2 thu được trong dung dịch D1 (hình 4a). Hai pic $2\theta = 16,46^\circ$ và $33,28^\circ$ tương ứng của α và β PbO_2 . Tại $26,79^\circ$ chỉ ra sự có mặt của α - PbO_2 (bảng 1).

Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X của lớp mạ PbO_2 thu được trong dung dịch D2 xuất hiện nhiều pic với cường độ khác nhau (hình 4b). Hai pic cường độ khá lớn tại $11,61^\circ$ và $14,69^\circ$ tương ứng với β - PbO_2 , hai pic α - PbO_2 có cường độ nhỏ hơn tại $10,57^\circ$ và $13,08^\circ$. Những pic còn lại đều đặc trưng cho cả hai dạng α và β PbO_2 (bảng 2).



Hình 3. Bề mặt lớp mạ PbO_2 trong dung dịch D1 (a) và trong dung dịch D2 (b)



Hình 4. Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X của lớp mạ PbO_2 trong dung dịch D1 (a) và trong dung dịch D2 (b)

Bảng 1. Chỉ số pic thực nghiệm của lớp mạ PbO₂ trong dung dịch D1

Pic thực nghiệm (2θ)	Pic lí thuyết của α-PbO ₂ (2θ) chỉ số (hkl)	Cường độ tương đối	Pic lí thuyết của β-PbO ₂ (2θ) chỉ số (hkl)	Cường độ tương đối
16,46°	(200) ở 16,44°	20	(020) ở 16,44°	30
26,79°	(311) ở 26,80°	30	—	—
33,28°	(400) ở 33,24°	30	(040) ở 33,24°	5

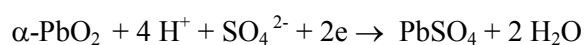
Bảng 2. Chỉ số pic thực nghiệm của lớp mạ PbO₂ trong dung dịch D2

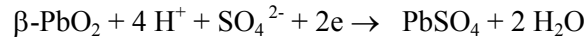
Pic thực nghiệm (2θ)	Pic lí thuyết của α-PbO ₂ (2θ) chỉ số (hkl)	Cường độ tương đối	Pic lí thuyết của β-PbO ₂ (2θ) chỉ số (hkl)	Cường độ tương đối
14,69°	—	—	(011) ở 14,55°	95
16,59°	(200) ở 16,44°	20	(020) ở 16,44°	30
11,61°	—	—	(101) ở 11,60°	100
22,14°	(130) ở 22,23°	45	(121) ở 22,04°	70
13,08°	(111) ở 13,05°	100	—	—
10,57°	(110) ở 10,63°	12	—	—
26,22°	(222) ở 26,28°	17	(130) ở 26,11°	16

Bằng phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X cho thấy, lớp mạ PbO₂ thu được trong hai dung dịch D1 và D2 đều có mặt của hai dạng thù hình α và β. Nhưng phương pháp này không cho phép đánh giá được tỉ lệ α/β của lớp mạ PbO₂.

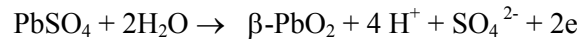
Phương pháp phân cực vòng là một trong các phương pháp hữu hiệu để đánh giá tỉ lệ tương đối của hai dạng thù hình α và β trên lớp mạ PbO₂. Hình 5 giới thiệu đường cong quét thế vòng của điện cực Ti/Pt/PbO₂ (tốc độ quét 10 mV/s) trong axit H₂SO₄ 4,7M. Trên nhánh catốt của chu kì thứ nhất, α và β PbO₂ bị khử ở thế 1,35V và 1,45V, cho sản phẩm là PbSO₄. ở nhánh phân cực anốt, PbSO₄ lại bị oxy hoá cho sản phẩm chủ yếu là β-PbO₂ [15]. Bắt đầu từ chu kì thứ hai, cường độ pic khử α-PbO₂ giảm mạnh và đến chu kì thứ 10, pic này gần như biến mất, ngược lại cường độ pic khử β-PbO₂ rất lớn.

Quá trình khử α và β PbO₂:



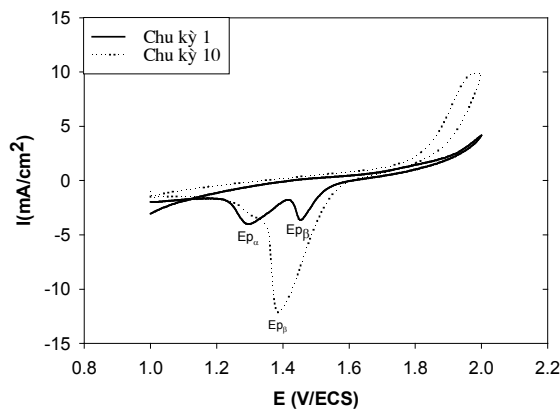


Quá trình oxy hoá PbSO₄

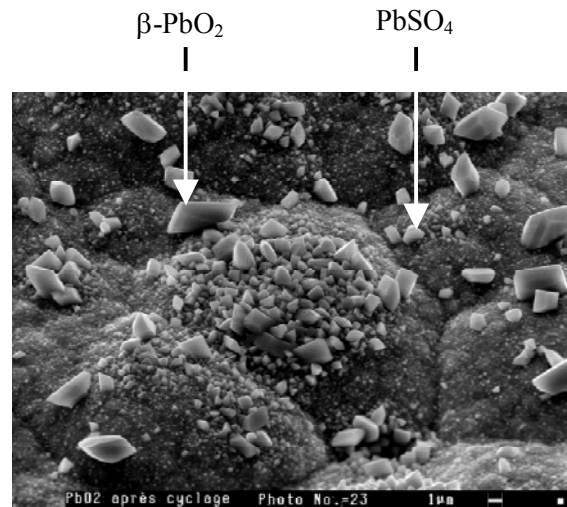


Bề mặt lớp mạ PbO₂ sau 10 chu kì quét thế trong H₂SO₄ 4.7 M, chỉ ra sự có mặt của các tinh thể PbSO₄ và β-PbO₂ (hình 6).

Từ diện tích của hai pic khử ở chu kì đầu tiên có thể tính được tỉ lệ tương ứng của hai dạng thù hình α và β trên bề mặt điện cực với sai số ± 5%. Kết quả được chỉ ra trong bảng 3. Tỉ lệ α/β của lớp mạ PbO₂ trong hai dung dịch D1 và D2 đều lớn hơn 1.



Hình 5. Đường cong quét thế trong dung dịch H₂SO₄ 4,7 M của điện cực Ti/Pt/PbO₂, được tổng hợp trong dung dịch D2



Hình 6. Bề mặt lớp mạ PbO₂, được tổng hợp trong dung dịch D2, sau 10 chu kì quét thế trong H₂SO₄ 4,7 M (tốc độ quét 10 V/s)

Bảng 3. Tỉ lệ α/β của lớp mạ PbO₂ trong hai dung dịch D1 và D2

Điện cực	Dung dịch	E _{pα} (V)	% α (± 5%)	E _{pβ} (V)	% β (± 5%)	Tỉ lệ α/β
Ti/Pt/PbO ₂	D1	1,32	54	1,43	46	1,17
Ti/Pt/PbO ₂	D2	1,36	63	1,47	37	1,7

IV. KẾT LUẬN

PbO₂ được tổng hợp bằng phương pháp thế áp đặt trên nền Ti/Pt trong hai dung dịch kiềm (D1) và axit (D2) có khả năng bám dính cao và cho tỉ lệ α/β lớn hơn 1. Thế kết tủa PbO₂ phụ thuộc vào pH của dung dịch. Phương pháp quét thế vòng cho phép chuyển hoá α-PbO₂ thành β-PbO₂, mở ra khả năng chế tạo điện cực bền anốt β-PbO₂, mang lại hiệu suất cao cho nhiều quá trình điện phân công nghiệp. Phương pháp quét thế vòng là một phương pháp hữu hiệu cho phép xác định được tỉ lệ của α và β trên màng PbO₂ tổng hợp được trong những điều kiện khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Devilliers, M.T. Dinh Thi, E. Mahô, Q. Le Xuan - *Electrochimie Acta* **48** (2003) 4301-4309.
2. J. P. Pohl, H. Rickert - In: *Electrodes of conductive metallic oxides, Part A*, S. Trasatti (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1980, Chapter 4.
3. M. Fleischmann, M. Liler - *Trans. Faraday. Soc.* **54** (1958) 1370.
4. D. Pletcher, F. C. Walsh - *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, New York, 1990, Chapters 5 and 7.
5. J. Lee, H. Varda, S. Uhm, Y. Tak - *Electrochemistry Communications* **2** (2000) 646.
6. D. Velayutham, M. Noel, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 2031.
7. C. N. Ho, B. J. Hwang - *Electrochim. Acta* **38** (1993) 2749.
8. G. Cifuentes, L. Cifuentes, R. Kammel, J. Torrealba, and A. Campi - *Z. Metallkd.* **89** (1998) 363.
9. J. E. Graves, D. Pletcher, R. L. Clarke, and F. C. Walsh - *J. Appl. Electrochim.* **21** (1991) 848.
10. D. Devilliers, M.T. Dinh Thi, and E. Mahô - *Journal of Electroanalytical Chemistry* (gửi đăng).
11. Ingela Petersson, Elisabet Ahlberg, and Bo Berghult - *Journal of Power Sources* **76** (1998) 98.
12. M. Ueda, A. Watanabe, T. Kameyama, Y. Matsumoto, M. Sekimoto, and T. Shimamune - *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 817.
13. J. Gonzalez-Garcia, J. Iniesta, E. Exposito, V. Garcia-Garcia, V. Montiel, and A. Aldaz - *Thin Solid Films* **352** (1999) 49.
14. O. Valet, P. Doppelt, P. K. Baumann, M. Schumacher, E. Balnois, F. Bonnet, and H. Guillon - *Microelectronic Eng.* **64** (2002) 457.
15. B. DEVOS - *Luận án Tiến sĩ, trường Đại học Pierre Marie Curie*, 09/1997.

SUMMARY

STUDY OF PbO_2 ELECTRODEPOSITION STRUCTURE ON TITANIUM SUBSTRATE

Lead dioxide has been electrodeposited onto titanium in two-solution alkali and acid by method potentiostatic. The techniques cyclic voltammetry, X-Ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) have been used to determine the ratio α/β more than 1 and morphologic structure of lead dioxide.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 14 tháng 8 năm 2004

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