

# CÔNG NGHỆ KẾT TỦA LẮNG ĐỘNG ĐIỆN HÓA BẰNG DÒNG XUNG CHẾ TẠO SỢI NANO ĐỒNG VÀ COMPOSITE Ni-SiC

NGUYỄN ĐỨC HÙNG, NGÔ HOÀNG GIANG, NGUYỄN DUY KẾT

## 1. MỞ ĐẦU

Công nghệ lắng đọng hóa học từ pha khí (Chemical Vapor Deposition: CVD) đã được sử dụng phổ biến để chế tạo vật liệu nano [1]. Tương tự như CVD, công nghệ kết tủa để lắng đọng điện hóa (Electrochemical Deposition: ED) cũng có thể được sử dụng để chế tạo các vật liệu nano theo nguyên lý “bottom-up: từ dưới lên”. Khác với quá trình “từ dưới lên” của công nghệ CVD được bắt đầu từ phân tử hoặc nguyên tử [2] có ở thể khí, công nghệ điện hóa thực hiện quá trình kết tủa và lắng đọng tạo vật liệu nano chủ yếu từ các ion hoặc các hạt nano lơ lửng có trong dung dịch điện li [3]. Công nghệ điện hóa cũng có thể chế tạo được các dạng vật liệu nano khác nhau như: hạt, sol, gel - không chiều; dây, sợi, ống - một chiều; màng, lớp - hai chiều hoặc nanocomposit [4 ÷ 6]. Ưu điểm của công nghệ điện hóa là thực hiện quá trình phản ứng ở nhiệt độ phòng và với dung dịch điện li nước nên khá kinh tế và thân thiện môi trường. Việc điều khiển kích thước vật liệu của quá trình công nghệ điện hóa được thực hiện bằng các chế độ công nghệ của kỹ thuật mạ [7] thông dụng cũng như kết hợp với kỹ thuật dòng xung [8, 9] và bề mặt điện cực catốt xốp có lỗ kích thước nanomet [10]. Với công nghệ điện hóa đã nêu trên có thể nghiên cứu chế tạo được sợi nano đồng và tạo lớp nanocomposit Ni-SiC.

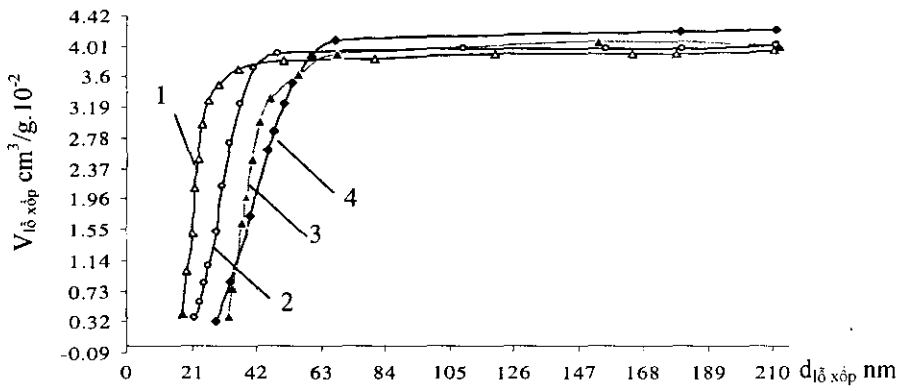
## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Thiết bị để thực hiện quá trình điện hóa là nguồn 1 chiều và nguồn xung đa năng [11]. Nhôm được anốt hóa tạo xốp lỗ có kích thước nano [12] để làm vật liệu điện cực cho quá trình tạo sợi đồng nano và điện cực thép CT3 để tạo composit Ni-SiC. Dung dịch điện li là hệ sunfat với thành phần và các chất thêm tương tự như công nghệ mạ đồng và mạ niken [13]. Dòng xung xoay chiều được sử dụng cho chế tạo sợi nano đồng, còn chế tạo nanocomposit Ni-SiC bằng xung vuông.

Kích thước lỗ xốp của màng ôxít nhôm anốt hóa được xác định trên thiết bị NOVA 2200 của Mỹ tại Viện HH-VL [14] còn kích thước vật liệu được xác định bằng cách chụp SEM trên thiết bị S4800 của hãng Hitachi tại Viện KHVL - Viện KH&CN VN. Bản chất hóa học của sản phẩm ED được xác định bằng phổ Ronghen trên thiết bị SIEMENS D5005 tại Khoa Vật lý, ĐHKHTN-ĐHQG và phổ hấp thụ nguyên tử với thiết bị AAS-3300 tại Viện Hóa học, Viện KH&CN VN.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

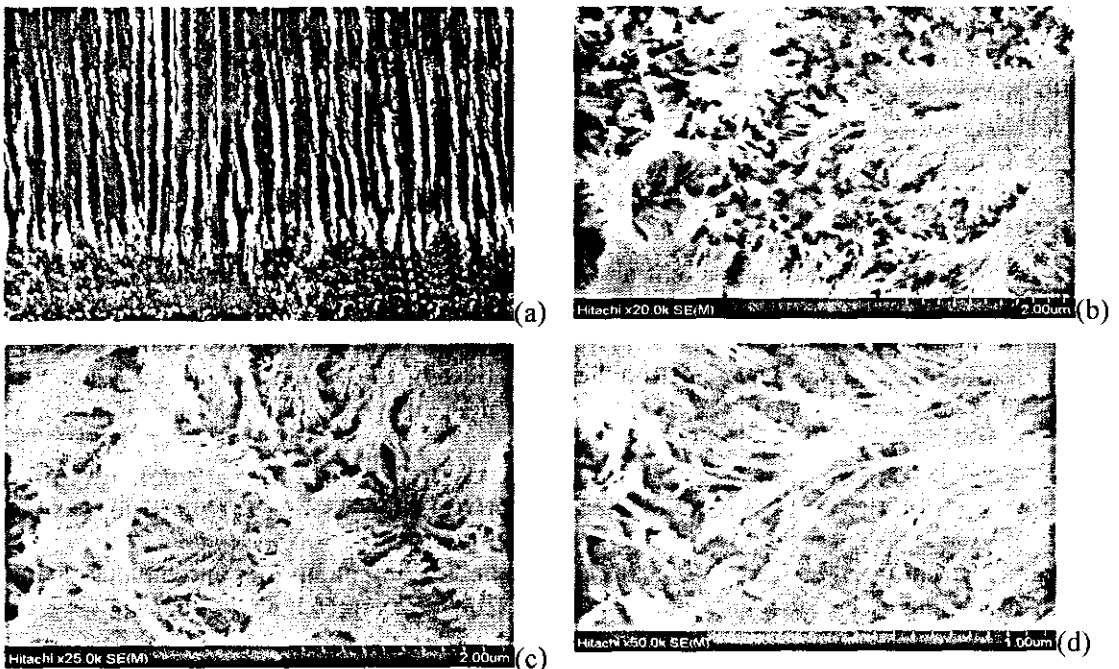
Hình 1 trình bày kết quả đo sự phân bố lỗ xốp của màng nhôm ôxít anốt hóa tạo thành tại các nhiệt độ dung dịch điện li khác nhau cho thấy lỗ xốp chủ yếu có kích thước trong vùng nano.



Hình 1. Quan hệ tính được theo NOVA giữa thể tích xốp và đường kính lỗ xốp màng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tạo thành tại U: 12V từ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1:  $15^\circ\text{C}$ , 2:  $20^\circ\text{C}$ , 3:  $25^\circ\text{C}$  và 4:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , T:  $20^\circ\text{C}$

Bảng 1. Quan hệ giữa đường kính trung bình, diện tích bề mặt lỗ xốp vào bản chất vật liệu, nhiệt độ và thời gian anốt hóa nhôm trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  180 g/l

TT	Vật liệu	t, $^\circ\text{C}$	t, phút	Chiều dày, $\mu\text{m}$	S, $\text{m}^2/\text{g}$	$d_{\text{TB}}$ , nm
1	Nhôm	25	30	12	6,4	37,5
2		20	35	12	19,5	31,5
3		15	25	12	42	27,5
4	Hợp kim nhôm	25	45	12	47	42,0

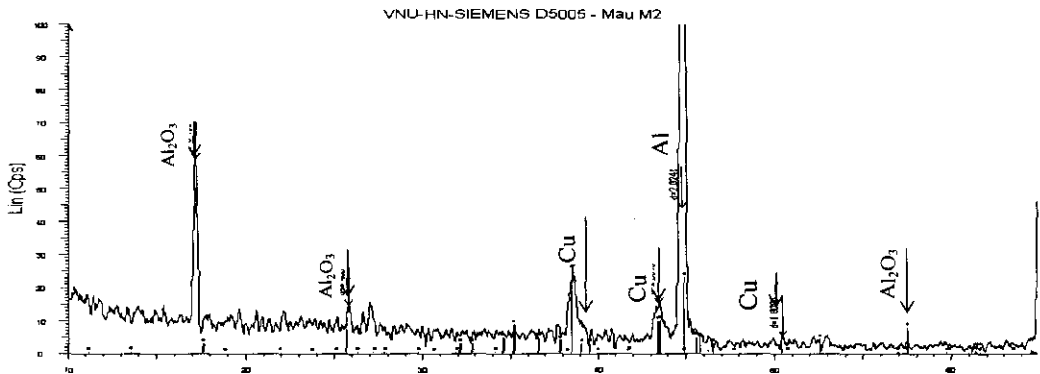


Hình 2. Ảnh SEM lỗ xốp màng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anốt (a) và sợi Cu nano phóng đại 20(b), 25(c), 50(d)

Bảng 1 cho thấy với chiều dài sợi nano tương ứng chiều sâu lỗ xốp 12  $\mu\text{m}$ , thì đường kính trung bình có thể biến đổi từ 27,5 nm đến 42 nm phụ thuộc vào chế độ công nghệ anốt hóa cũng như bản chất của điện cực nhôm.

Ảnh SEM (hình 2) của các lỗ xốp trên màng nhôm ôxít anốt hóa cũng như sợi nano đồng sau lắng đọng cho thấy đường kính và chiều dài của sợi nano đồng được quyết định bởi đường kính trung bình 37,5 nm và chiều sâu của lỗ xốp.

Bản chất hóa học của các sợi nano Cu đã được xác định bằng phổ Ronghen (hình 3) cho thấy rõ các pic tương ứng với dao động của đồng kim loại. Lượng đồng kim loại rất khác nhau xác định từ AAS trên bề mặt màng nhôm anốt hóa được trình bày tại bảng 2 cũng chứng tỏ ảnh hưởng của các chế độ công nghệ.



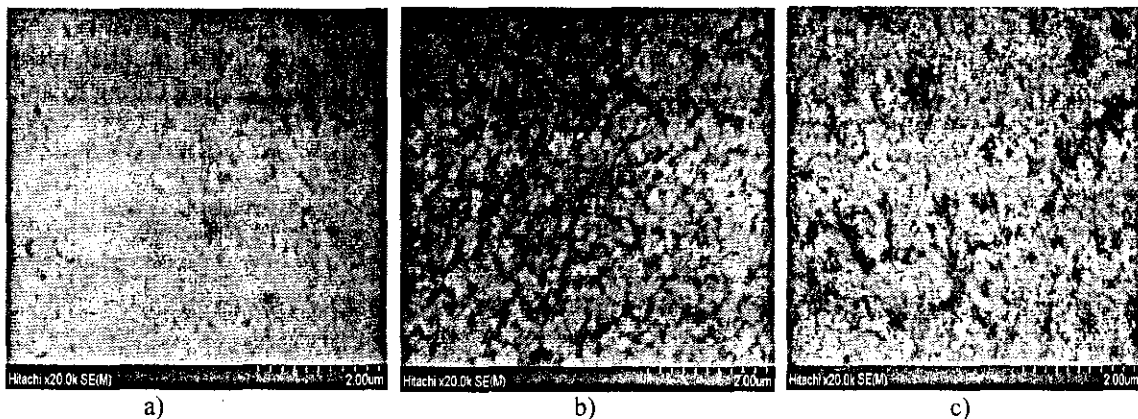
Hình 3. Giản đồ Ronghen màng nhôm anốt hoá đã lắng đọng điện hoá Cu tại  $\text{CuSO}_4 = 25 \text{ g/l}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 30 \text{ g/l}$ ,  $U \square = 9 \text{ V}$ ,  $t = 5 \text{ phút}$  và  $T = 25^\circ\text{C}$

Bảng 2. Lượng nanô đồng ( $\text{mg/l}$  hoặc  $\text{mg.cm}^2$ ) lắng đọng ở nồng độ axit ( $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ), nồng độ muối ( $c_{\text{CuSO}_4}$ ), điện thế xung ( $U \square$ ) và thời gian kết tủa ( $t$ ) khác nhau.

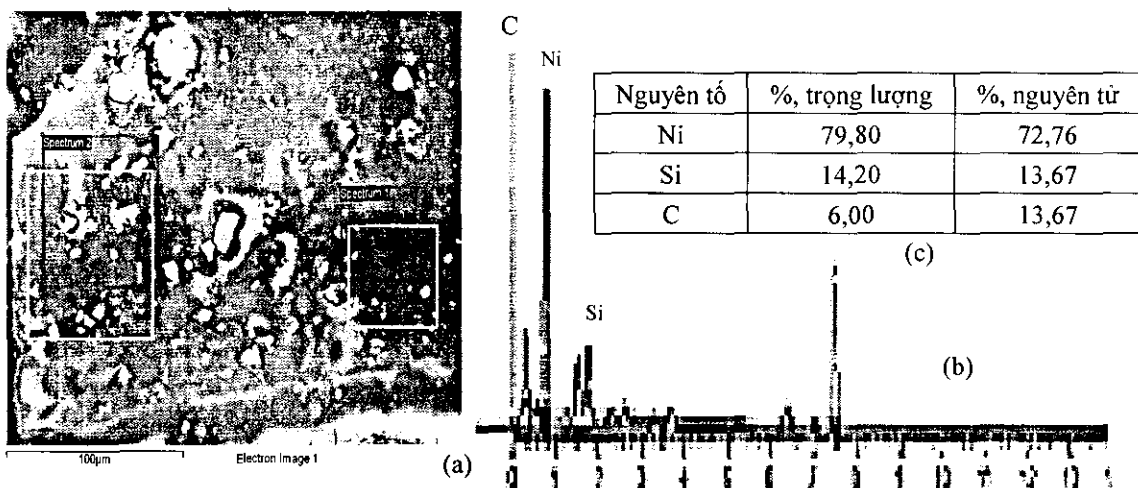
TT	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , g/l	$c_{\text{CuSO}_4}$ , g/l	$U \square$ , V	t, phút	$c_{\text{Cu}}$ , mg/l	$c_{\text{Cu}}$ , $\text{mg/cm}^2$
1	10	10	6	10	3,721	0,0186
2	10	10	9	10	23,148	0,1160
3	10	10	12	10	28,292	0,1410
4	10	10	15	10	31,200	0,1560
5	10	10	9	3	3,040	0,0152
6	10	10	9	5	9,859	0,0492
7	10	10	9	15	25,376	0,1268
8	30	10	9	10	21,680	0,1084
9	70	10	9	10	18,536	0,0927
10	100	10	9	10	14,146	0,0707
11	10	5	9	10	8,573	0,0428
12	10	15	9	10	28,978	0,1449
13	10	20	9	10	29,321	0,1466

Bảng 2 cho thấy lượng sợi đồng nano đến  $0,1268 \text{ mg/cm}^2$  được lắng đọng điện hóa bằng dòng xung xoay chiều chỉ trong thời gian 15 phút đã chứng tỏ lợi thế của chế độ mạ xung do làm giảm lớp khuếch tán [9] để quá trình phóng điện trong lỗ xốp được thực hiện thuận lợi.

Tương tự cũng nhờ kỹ thuật mạ xung vuông để làm giảm chiều dày lớp khuếch tán trên catốt việc đưa các hạt SiC kích thước trong vùng micro-nano lơ lửng trong dung dịch điện li vào thành phần của lớp mạ niken cũng thuận lợi (hình 4).



Hình 4. Ảnh SEM bề mặt các lớp mạ: (a). Ni-SiC PDC, (b). Ni-SiC DC, (c). Ni DC,



Hình 5. Kết quả phân tích thành phần lớp mạ Ni-SiC bằng phổ AAS  
(a) Ảnh SEM và vị trí phân tích; (b) Phổ AAS; (c) Thành phần lớp mạ

Hình 4 cho thấy với cùng độ phóng đại bề mặt lớp mạ Ni (c) không kín sít khi so với lớp mạ composite Ni-SiC (a và b), trong đó mạ bằng dòng xung đạt bề mặt kín sít nhất (a). Kết quả thu được chứng tỏ ưu việt của mạ xung làm giảm chiều dày lớp khuếch tán tạo điều kiện để hạt SiC gắn điện cực và kết tủa cùng khi niken phóng điện. Hạt SiC kết tủa cùng có cỡ hạt trong vùng micro - nano đã được chứng minh bằng phổ EDX (hình 5b) tại các vị trí ngẫu nhiên đều cho kết quả về thành phần SiC đến hơn 20% (hình 5, bảng c) và được phân bố khá đều trong lớp mạ niken tạo thành hệ composite Ni-SiC (hình 5a).

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng xung xoay chiều tuần hoàn có thể thực hiện quá trình lắng đọng điện hóa vào màng nhôm oxit anốt hóa để tạo sợi nano đồng với đường kính tương ứng lỗ xốp (37,5 nm) chiều dài tương ứng với chiều dày màng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15  $\mu\text{m}$ ). Lượng nanô đồng thu được sau khi hòa tan nhôm ôxít trong môi trường kiềm.

Xung vuông cũng tạo điều kiện thuận lợi để đồng thời kết tủa điện hóa các hạt SiC cỡ micro-nano với niken vào lớp mạ tạo nên hệ composit Ni-SiC đến hơn 20% SiC với khả năng phân bố khá đều và bề mặt lớp mạ kín sít.

*Lời cảm ơn.* Các tác giả xin cảm ơn học viên cao học Nguyễn Bá Cường và sinh viên Đinh Thị Ngọc Anh đã thực hiện một số thí nghiệm theo hướng dẫn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. A. Tomalia - Handbook of Nanoscience Engineering and Technology, CRC Press, 2003.
2. Nguyễn Đình Cự, Nguyễn Xuân Chánh - Công nghệ Nano - Điều khiển đến từng phân tử, nguyên tử, NXB KH&KT, 2004.
3. J. W. Schultze - Electrochemical Micro - and Nano - System Technology, Summary of Institute Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich - Heine - Universität Düsseldorf, Germany, 2004.
4. J. Xu, L. Jiang, - A comparative Study on Microstructures of Cobalt Nanowire Arrays by AC and DC Electrodeposition, 14<sup>th</sup> Asian - Pacific Corrosion Control Conference, October 21-24, Shanghai, China, 2006.
5. D. Zhou, E. V. Anoshkina, L. Chow, G. Chai - Synthesis of Carbon Nanotube by electrochemical Deposition at Room Temperature, Carbon 44 (2006) 1013.
6. Y. Y. Liu, J. Yu, H. Huang, B. H. Xu, X. L. Liu, Y. Gao, X. L. Dong - Synthesis and tribological Behavior of electroless Ni-P-WC Nanocomposite Coatings, Surface and Coatings Technology 201 (16-17) (2007) 7246.
7. Nguyễn Đức Hùng - Sổ tay kỹ thuật mạ, NXB KH&KT, 1992.
8. M. Li, L. Jiang, Y. Quian, S. Luo, J. Shen - Pulse Electrodeposition and Corrosion Resistance of Nanocrystalline Zinc Coating, 14<sup>th</sup> Asian - Pacific Corrosion Control Conference, October 21-24, Shanghai, China, 2006.
9. Nguyễn Đức Hùng - Mạ kim loại bằng dòng điện xung, Tạp chí KHK&TQS (6) (1987) 40.
10. T. Oekermann - Elektrochemische Abscheidung von nanoporösen Metalloxid - Filmen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen, Leibniz Universität Hannover, Germany, 2006.
11. Nguyễn Đức Hùng, Trần Đại Dũng - Chế tạo thiết bị cung cấp nguồn điện dạng xung để nghiên cứu các phản ứng điện hóa, Tạp chí KH&CN 43 (2) (2005) 96.
12. Nguyễn Đức Hùng, Ngô Hoàng Giang - Công nghệ kết tủa và ngưng đọng điện hóa kích thước nanômét, Proceedings of the national conference of fundamental Research projects on physical and theoretical Chemistry, 24<sup>th</sup> December, Hanoi, 2005.
13. Nguyễn Đức Hùng - Sổ tay kỹ thuật mạ, nhúng, phun, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 1993 và 2002.