Tạp chí Hóa học, T. 47 (3), Tr. 282 - 286, 2009

ĐẶC TÍNH ĐIỆN HOÁ CỦA ĐIỆN CỰC Ti/RuO_2 CHẾ TẠO TỪ DẠNG SOL-GEL MUỐI RUTENI

Đến Tòa soạn 1-7-2008

NGUYỄN DUY KẾT, PHẠM THỊ PHƯỢNG, NGUYỄN ĐỨC HÙNG

Viện Hoá học Vật liệu

ABSTRACT

Ti/RuO_2 electrode formed by solgel of rutheniumsalt and thermal decomposition techniques on titanium was studied by using cyclic voltammetry and galvanodynamic polarisation in solution: H_2SO_4 0.5 M and NaCl 3%. The electrocatalytic activity of Ti/RuO_2 electrode for the oxygen and chlorine evolution reaction depends on the propeties of titanium surface, the temperature of heating treatment and the number of cyclic voltammetry. With the RuO_2 coated on the anodized titanium surface the electrocatalytic activity for oxygen and chlorine reaction is 5 time higher by 400°C. But the ratio of i_{Cl_2}/i_{O_2} is on the non anodized titanium surface in NaCl 3% is higher.

I - MỞ ĐẦU

Điện cực Ti phủ ôxit của các kim loại quí ($DSA^®$) đã và đang được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp điện phân xut-clo. Nghiên cứu chế tạo điện cực Ti/RuO_2 trong nước có ý nghĩa quan trọng. Tính chất điện cực phụ thuộc nhiều vào thành phần lớp ôxit hoạt hoá và công nghệ chế tạo [1 - 3]. Lớp ôxit RuO_2 hoạt hoá của điện cực được hình thành qua quá trình phân huỷ nhiệt của muối $RuCl_3$. Để đưa muối $RuCl_3$ lên điện cực Ti kim loại có thể tiến hành theo 2 cách: 1- chuyển muối $RuCl_3$ vào dạng dung dịch [4 - 6], 2- chuyển muối $RuCl_3$ vào trong hệ sol-gel [7] rồi phủ lên điện cực. Khảo sát những đặc tính điện hóa của điện cực Ti/RuO_2 được chế tạo từ hệ sol-gel natrietylat nhằm mục đích chế tạo hoặc tái chế điện cực $DSA^®$ trong nước.

II - PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

***Các hoá chất sử dụng bao gồm:** Muối ruteni clorua $RuCl_3.2H_2O$ – CHLB Đức, C_2H_5OH, H_2SO_4, HF, HNO_3, HCl, $H_2C_2O_4$, NaF, NH_4F, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 đều là hoá chất tinh khiết của Trung Quốc. Vật liệu được sử dụng làm nền điện cực là titan kim loại 99,5%, kích thước 50x10x1mm được tẩy dầu mỡ, xâm thực trong dung dịch axit oxalic 1,5M $H_2C_2O_4$ [8]. Điện cực titan được anốt hóa trong dung dịch 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HF + 0,2 M axit citric với thời gian 2 giờ ở điện thế 40V.

***Chế tạo hệ sol-gel**

Dung môi tạo sol-gel cho các muối $RuCl_3$ là natrietylat. Dung dịch 1 M C_2H_5ONa được điều chế bằng cách cho 23 g Na tác dụng với 1 lít cồn tuyệt đối theo phản ứng:

$$Na + C_2H_5OH = C_2H_5ONa + H_2\uparrow \quad (1)$$

Do phản ứng (1) xảy ra toả nhiệt mạnh, nên cần thả ít một natri kim loại vào cốc cồn tuyệt đối đã được làm lạnh. Phản ứng kết thúc khi không còn natri kim loại nổi trên bề mặt. Bổ sung cồn để định mức thành 1 lít dung dịch.

Hệ sol-gel của muối $RuCl_3$ được tạo thành khi cho 1mol $RuCl_3$ tác dụng với 3 mol C_2H_5ONa trong dung môi rượu theo phản ứng (2).

$RuCl_3 + 3C_2H_5ONa = (C_2H_5O)_3Ru + 3NaCl$ (2)

Phản ứng trong dung môi cồn tuyệt đối ở 78°C vì vậy cần thực hiện trong hệ thống kín có hồi lưu etylic bằng sinh hàn, thời gian phản ứng là 2 giờ để đạt được hệ sol-gel đồng nhất. Khi phản ứng kết thúc thu được hệ bao gồm: C_2H_5ONa, $(C_2H_5O)_3Ru$ và NaCl. Nồng độ cực đại của $(C_2H_5O)_3Ru$ trong rượu etylic xấp xỉ 0,2 M ở nhiệt độ phòng.

***Chế tạo điện cực Ti/RuO_2 từ hệ sol-gel natrietylat**

(1) Nhúng thanh Ti đã xử lý bề mặt vào dung dịch sol-gel trong thời gian 1 - 2 phút.

(2) Để khô tự nhiên 10 - 15 phút.

(3) Sấy khô màng ở nhiệt độ 90 - 100°C trong 15 - 20 phút.

(4) Nung trong lò điện ở nhiệt độ thử nghiệm là: 200, 300, 400, 600°C. Thời gian nung 20 phút.

(5) Sấy khô điện cực ở 90 - 100°C, thời gian 10 - 15 phút.

(6) Kết thúc nung lần cuối cùng thời gian kéo dài 1 giờ.

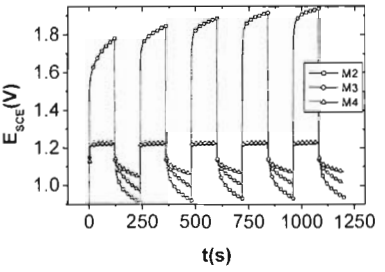
Quá trình từ 1 - 5 được lặp đi lặp lại 10 lần.

Điện cực Ti/TiO_2-RuO_2 sau chế tạo được cố định diện tích 1cm^2 bằng vecni và đo điện hóa bằng thiết bị Autolab PGS 30 của Hà Lan. Các phép đo dòng tĩnh (Galvanostatic–GS), thế vòng (Cyclic Voltametry–CV) và thế tĩnh (Potentiostatic - PS) thực hiện trong các dung dịch 0,5 M H_2SO_4 và 3% NaCl tại nhiệt độ phòng với điện cực so sánh là calomen bão hòa. Dung lượng điện hóa của điện cực Ti/TiO_2-RuO_2 được xác định từ các kết quả đo CV. Dòng thoát ôxi (dung dịch 0,5 M H_2SO_4) và clo (dung dịch 3% NaCl) được xác định thông qua phép đo Potentiostatic tại điện áp 1,2 V (SCE) như tài liệu [3, 4].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khả năng hoạt hoá của điện cực trơ hệ Ti/RuO_2

Khả năng hoạt hoá và độ ổn định của điện cực khảo sát bằng phương pháp GS trong dung dịch 0,5 M H_2SO_4 theo chế độ: đặt mật độ dòng không đổi là 2 mA/cm^2 thời gian 120s, sau đó ngắt dòng 120s liên tục 5 chu kỳ được trình bày trên hình 1. Hình 1 cho thấy, khi phân cực ở mật độ dòng i = 2 mA/cm^2 trong dung dịch 0,5 M H_2SO_4 điện thế trên điện cực nung ở nhiệt độ 200°C (M_2) cao nhất (1,9 V), còn ở 300°C (M_3) và 400°C (M_4) có điện thế xấp xỉ nhau 1,22 V. Trong khoảng thời gian 1200s đo phân cực theo phương pháp GS điện thế trên các điện cực M_3 và M_4 rất ổn định, trong khi điện cực M_2 có xu hướng tăng. Điều này chứng tỏ điện cực nung ở 300°C và 400°C có độ hoạt hoá và ổn định tốt hơn điện cực nung ở 200°C.



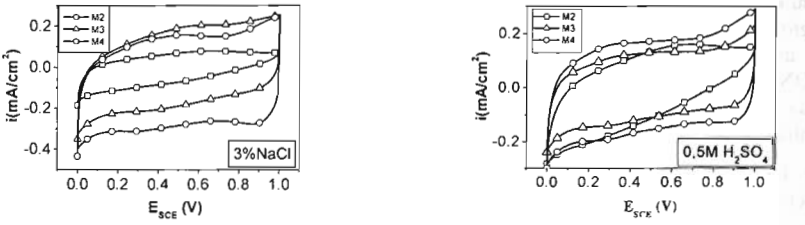
Hình 1: Đường GS của các điện cực Ti/RuO_2 trong 0,5 M H_2SO_4, i = 2 mA/cm^2, t = 120 s và i = 0, t = 120 s; nung: M_2 = 200°C, M_3 = 300°C, M_4 = 400°C

2. Ảnh hưởng nhiệt độ nung đến dung lượng hoạt hoá của điện cực Ti/RuO_2

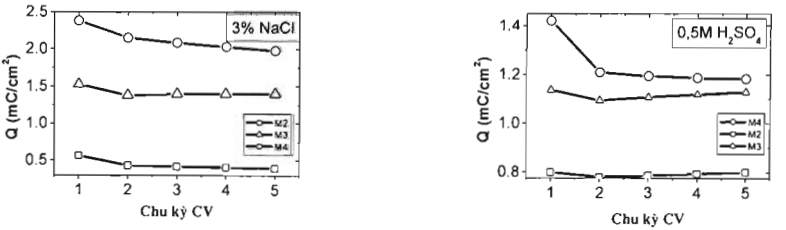
Dung lượng hoạt hoá điện hoá của điện cực Ti/RuO_2 được xác định trong 2 môi trường 3% NaCl và 0,5 M H_2SO_4 bằng phương pháp phân cực CV với khoảng quét thế từ 0 – 1 V/SCE, vận tốc 50 mV/s kết quả trình bày trong hình 2.

Trong khoảng thế từ 0 – 1 V/SCE trên điện cực xảy ra phản ứng ôxi hoá khử $Ru^{3+} \rightarrow Ru^{4+}$ là chủ yếu. Dung lượng Q xác định từ CV đặc trưng cho khả năng hoạt hoá điện hoá của điện cực được trình bày trong hình 3 cho thấy thứ tự hoạt hoá có thể xếp như sau $M_4 > M_3 > M_2$. Điện cực nung ở 400°C có dung lượng hoạt hoá cao nhất phù hợp với kết quả đã công bố [9]. Giá trị Q của điện cực M_4 lớn nhất tại chu kỳ 5 là 1,98 mC/cm^2 (3%NaCl) và 1,18 mC/cm^2 (0,5

M H_2SO_4). Hiện tượng hoạt hoá của điện cực thấp khi nung ở 200°C có thể do ở nhiệt độ này các sol-gel của muối ruteniclorua $(C_2H_5O)_3Ru$ chưa phân huỷ hết thành RuO_2.



Hình 2: Đường CV tại chu kỳ 5 của các điện cực Ti/RuO_2 trong 3% NaCl và 0,5M H_2SO_4, v = 50 mV/s với chế độ nung: M_2-200°C, M_3-300°C, M_4-400°C

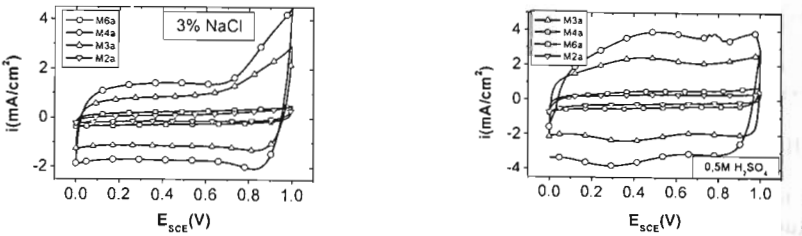


Hình 3: Dung lượng Q của các điện cực Ti/RuO_2 theo số chu kỳ quét CV đo trong dung dịch 3% NaCl và 0,5M H_2SO_4

3. Ảnh hưởng của chế độ anot hoá nền Ti đến dung lượng hoạt hoá của điện cực Ti/RuO_2

Để tăng diện tích bề mặt, tăng khả năng hoạt hoá của điện cực nhiều nghiên cứu đã chứng minh cần anốt hoá nền titan. Sau khi anốt hoá bề mặt titan sẽ tạo lớp diôxit titan xốp, diện tích bề mặt tăng lên nhiều lần, các muối hoạt hoá trong sol-gel dễ bám chắc vào titan hơn nên điện cực sẽ có độ bền cơ học cao hơn.

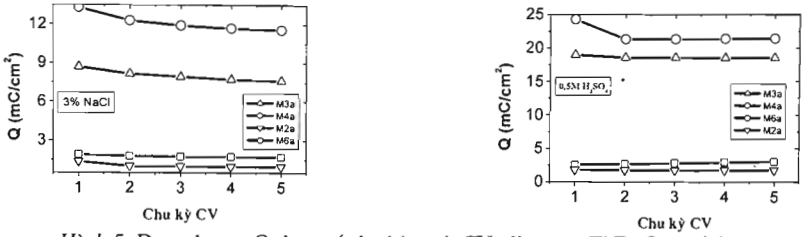
Hình 4 là đường CV chu kỳ thứ 5 của các điện cực sau khi anốt hóa đo trong 2 môi trường 3% NaCl và 0,5 M H_2SO_4.



Hình 4: Đường CV, chu kỳ 5, đo trong 3% NaCl, 0,5 M H_2SO_4, v = 50 mV/s, điện cực anốt hoá, tấm, nung: M_{2a}-200°C, M_{3a}-300°C, M_{4a}-400°C, M_{6a}-600°C

Dung lượng Q xác định từ CV đặc trưng cho khả năng hoạt hoá điện hoá của điện cực RuO_2 trên nền titan anốt hóa được trình bày trong hình 5. Từ hình 5 ta thấy điện cực nung ở 400°C cho dung lượng hoạt hoá lớn nhất ở chu kỳ 5 tương ứng là 11,57 mC (3% NaCl) và 21,42 mC (0,5 M H_2SO_4). Điện cực nung ở nhiệt độ 200 và 600°C dung lượng giảm còn dưới 3 mC.

Như vậy dung lượng hoạt hoá của điện cực Ti/RuO_2 anốt hoá nền Ti tăng lên khoảng 5 lần so với điện cực không anốt hoá nền Ti (hình 3). Nguyên nhân là khi anốt hoá trên điện cực tạo nhiều lỗ xốp, nên diện tích bề mặt riêng tăng lên. Rutheni etylat ở dạng sol-gel có khả năng thấm sâu vào bên trong lỗ xốp tạo nên bề mặt riêng của điện cực lớn hơn rất nhiều so với điện cực không anốt hoá.



Hình 5: Dung lượng Q theo số chu kỳ quét CV, điện cực Ti/RuO_2 anốt hoá do trong dung dịch 3% NaCl và 0,5 M H_2SO_4

4. Khả năng hoạt hoá với phản ứng thoát clo của điện cực Ti/RuO_2

Khả năng hoạt hoá của điện cực Ti/TiO_2-RuO_2 đối với phản ứng thoát oxi và clo được nghiên cứu bằng phương pháp do phân cực thế tĩnh ở điện thế 1,2 V/SCE [3, 4] là điện thế thoát oxy trong dung dịch 0,5 M H_2SO_4 và đồng thời thoát clo trong dung dịch 3% NaCl được trình bày trên hình 6.

Kết quả từ hình 6 cho thấy chế độ nung 400°C cho dòng hoạt hóa của điện cực cao nhất trong cả 2 dung dịch 0,5 M H_2SO_4 và 3% NaCl, trong đó điện cực được anốt hóa cao hơn nhiều lần. Tỷ lệ dòng thoát clo/dòng thoát ôxi của các điện cực không và có anốt hóa được trình bày tại bảng 1.

Nhóm điện cực không anốt hoá nền Ti giá trị dòng thoát clo và ôxi giảm dần theo thứ tự $M_4 > M_3 > M_2$. Giá trị này khá ổn định, tăng nhẹ theo nhiệt độ nung trong khoảng 8,6 đến 9,4 lần. Nhóm điện cực có anốt hoá nền Ti giá trị này thấp hơn dao động trong khoảng 2,9 - 4,9 lần. Như vậy điện cực không anốt hoá cho dung lượng nhỏ hơn khoảng 5 lần nhưng lại cho dòng thoát clo/ôxi cao hơn 2 - 3 lần so với điện cực có anốt hoá.

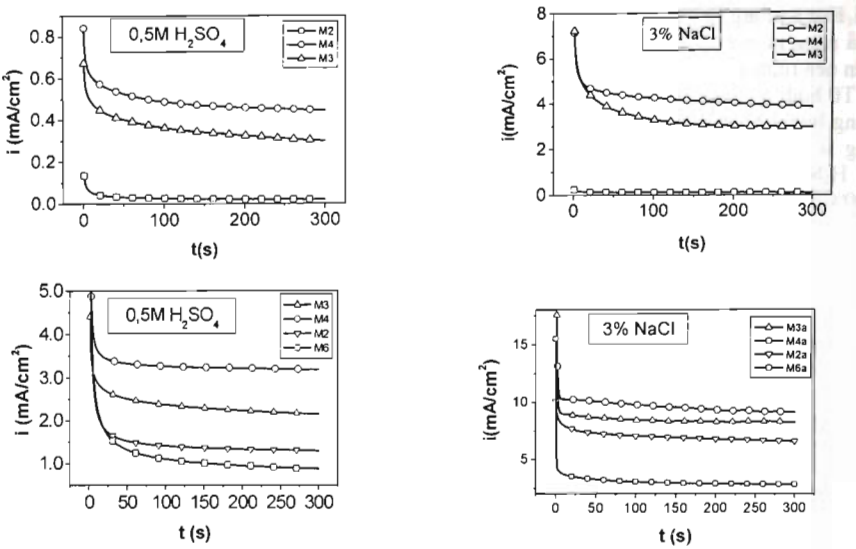
IV - KẾT LUẬN

Điện cực Ti/RuO_2 không anốt hoá cho dung lượng hoạt hoá thấp (< 2,5 mC/cm²). Với 3 nhiệt độ nung đã khảo sát là 200°C, 300°C và 400°C, điện cực nung ở 400°C là tốt nhất.

Điện cực Ti/RuO_2 anốt hoá có giá trị Q tăng lên khoảng 5 lần so với điện cực không anốt hoá, Q lớn nhất (21,42 mC) tại chu kỳ CV thứ 5 ở điện cực nung 400°C. Điện cực titan anốt hoá kém hoạt hoá với phản ứng thoát clo hơn điện cực không anot hoá.

Bảng 1: Tỷ lệ dòng thoát clo/dòng thoát ôxi của điện cực Ti/TiO_2-RuO_2

Mẫu	Tỷ lệ dòng thoát clo/dòng thoát ôxi	Mẫu	Tỷ lệ dòng thoát clo/dòng thoát ôxi
M_2	8,6	M_{2a}	4,9
M_3	8,7	M_{3a}	3,7
M_4	9,4	M_{4a}	2,9
		M_{6a}	3,0



Hình 6: Các đường quan hệ I-t của các điện cực Ti/TiO_2-RuO_2 đo trong dung dịch 0,5M H_2SO_4 và 3% NaCl, E = 1,2V/SCE

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trịnh Xuân Sén, Trần Thanh Thủy, Nguyễn Thị Cẩm Hà, Nguyễn Thị Mai. Hội nghị chuyên ngành Điện hóa và ứng dụng, 122 - 128, Hà Nội (2003).
2. Nguyen Ngoc Phong, Phan Luong Cam, Nguyen Viet Hue. Proceedings of the 16th International Corrosion Conference, Beijing, China, 19 - 24 (2005).
3. Thomas F. O'Brien: Handbook of Chlor-Alkali Technology, Vol. 1, 211 - 241 Springer (2005).
4. John Moorhouse. Vol. 8, Proceeding of the 2000 London International Chlorine Symposium, SCI's Electrochemical Technology Group, London, 57 - 81 (2001).
5. L. Franke, K. Hertwig, J. Kardos, K. Wiesener. Elektrochemische Technologie und Verfahrenstechnik, Akademie-Verlag, Berlin (1984).
6. Giuseppe Bianchi, et al. Vave metal electrode with vave metal oxide semi-conductive face, coating having a chlorine discharge in said coating, US Patent No. 3.948.751 (1968), No. 4.003.817 (1977); No. 4.070.504 (1978); No. 4.318.795 (1982).
7. J. W. Kim, S. M. Park. Journal of the Electrochemical Society, 14 (3) 1075 - 1080 (1999).
8. Nguyen Duc Hung, Pham Thi Phuong, Nguyen Duy Ket, Nguyen Nhi Tru, Hoang Minh Duc. VAST-Proceedings: International scientific conference on chemistry for development and intergration, Hanoi, 12÷14 Sept., 838 - 845 (2008).
9. Waefler, Jean-Pierre, Katz Michael. Manufacture of oxygen evolving anodes with film forming metal base and katalytic oxide coating comprising ruthenium, European Patent EP 0135475 (1985).

Tác giả liên hệ: **Nguyễn Đức Hùng**

Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Kỹ thuật Quân sự