

NGHIÊN CỨU MẠ CROM TỪ DUNG DỊCH PHỨC Cr III 2-KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH KHỬ PHỨC Cr³⁺ BẰNG PHÂN CỰC CV

Đến tòa soạn 13 - 07 - 2016

Nguyễn Xuân Huy

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

Nguyễn Duy Kết

Viện Hóa học Vật liệu, Viện KHCN Quân sự

Lê Xuân Quế

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL CR DEPOSITION IN CRIII COMPLEX SOLUTION 2-STUDYING THE REDUCTION OF CR³⁺ COMPLEX BY CV POLARIZATION

An electrochemical system suitable has been developed to investigate the discharge of chromium 3+ complex with amino acetic acid, in boric acid solution + ammonium sulphate, by means of multi-cyclic polarization (Cyclic Voltammetry CV). The electrochemical system was stably discharged from 2nd polarization cycles c2. Net discharge line of 3+ chromium complex is determined from the cathodic branches of CV curves, increments between $E > -1,2V / SCE$, and fell sharply during that $E < -1.2 V / SCE$. The maximum value of net discharge line increases with the concentration of chromium complexes in range about 0,05M to 0.5M. With more negative potential than $-1.2 V / SCE$ the discharge of others species than chromium complex is dominant, so it almost does not depend on the concentration of chromium 3+ ions added into the solutions

1. MỞ ĐẦU

Quá trình mạ điện hóa crom, trong bể mạ phức CrIII, phụ thuộc mạnh vào bản chất nhiệt động học của dung dịch mạ [1 - 3]. Việc xác định điện thế phản ứng khử CrIII E_r có ý nghĩa quyết định đến chọn khoảng điện thế nghiên cứu. Từ giá tại dòng động học J, quan trọng nhất là dòng tới hạn J_c , cho phép lựa chọn mật độ dòng phù hợp để mạ nhanh hay chậm, chất lượng và hiệu suất mạ [1, 3, 4].

Trong phần 1, điều kiện thực nghiệm mạ crom trang trí đã được nghiên cứu, và xác định được thành phần dung dịch bể mạ, điều kiện nhiệt độ, pH, mật độ dòng, phù hợp để tạo được lớp mạ có màu sáng đồng đều [5]. Tuy nhiên một số tính chất điện hóa của phản ứng khử phức crom 3+ trong hệ điện hóa cho lớp mạ trang trí chưa được

khảo sát. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu quá trình khử điện hóa ion crom trong bể mạ phức CrIII sử dụng kỹ thuật phân cực tuần hoàn đa chu kỳ (Cyclic Voltammetry - CV).

2. THỰC NGHIỆM

Các điều kiện thí nghiệm, hóa chất thiết bị, đã được giới thiệu chi tiết trước đây [5]. Những chi tiết mới liên quan sẽ được trình bày trực tiếp trong bài.

Phương pháp phân cực vòng đa chu kỳ (CV) được nghiên cứu sâu và giới thiệu có hệ thống trong tài liệu [6]. Sau đây là những nét chính.

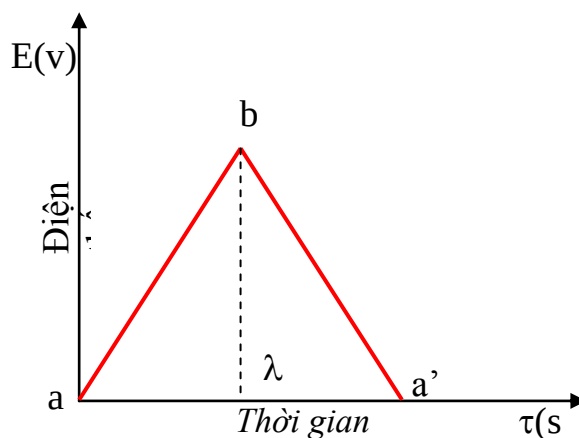
Trong phương pháp CV điện thế được biến thiên tuyến tính tăng dần đến một giá trị nào đó sau đó lại giảm tuyến tính về giá trị ban đầu (hình 1.). Khi đó điện thế phân cực E phụ thuộc t theo phương trình:

$$E = E_{sta} + v(t-2\lambda)$$

Trong đó:

- E_{sta} là điện thế đầu, xuất phát phân cực; mV
- v là tốc độ quét ; mV/s
- λ là thời gian ứng với một nửa chu kỳ quét; s

Khi $t = \lambda$ điện thế phân cực đạt đến giá trị “cuối” E_{end} , điểm b trong hình 1, sau đó giảm dần về đến E_{sta} là hết một chu kỳ (một c). Đến chu kỳ c2 quá trình phân cực lại lặp lại tuần hoàn.



Hình 1. Biến thiên điện thế theo thời gian trong phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ

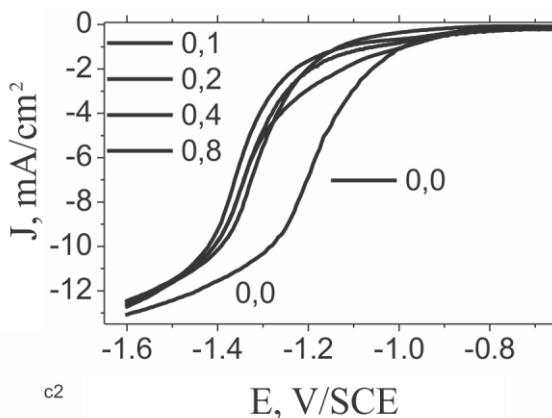
Phương pháp phân cực vòng đa chu kỳ (CV) là phương pháp điện hóa mạnh cho phép khảo sát động học và cơ chế nhiều phản ứng điện cực [6].

3. KẾT QUẢ

* Đường CV của chất tạo phức amino-axetic

Chất tạo phức axit aminoaxetic được pha vào dung dịch axit boric có sunphat amon [5] theo nồng độ khác nhau. Dung dịch mẫu trắng (không có crom 3+) này được

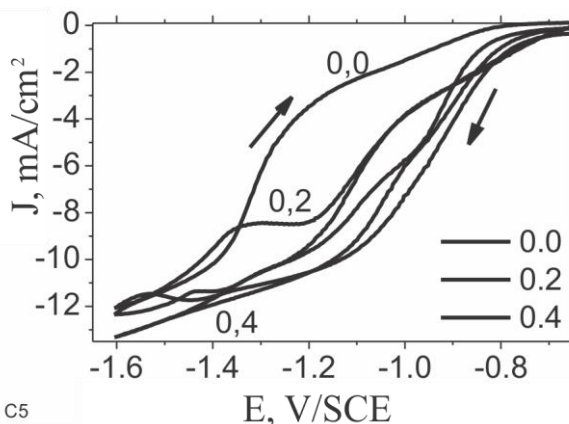
đo phân cực trên điện cực đồng. Đường CV điển hình của mẫu trắng với nồng độ chất tạo phức khác nhau được giới thiệu trong hình 2. Từ -0,1V dòng phân cực catốt của dung dịch không có axit aminoaxetic (đường 0.0 trong đồ thị) bắt đầu tăng mạnh.



Hình 2. CV đo trong dung dịch chất tạo phức, không có ion crom
Nồng độ chất tạo phức axit aminoaxetic (M) ghi trong đồ thị

Tuy nhiên khi cho thêm chất tạo phức vào điện thế phản ứng này tăng mạnh về phía âm và ở điện thế -1,3 V đường phân cực CV hầu như không phụ thuộc vào nồng độ axit aminoaxetic. Như vậy chất tạo phức làm tăng phân cực phản ứng khử H^+ .

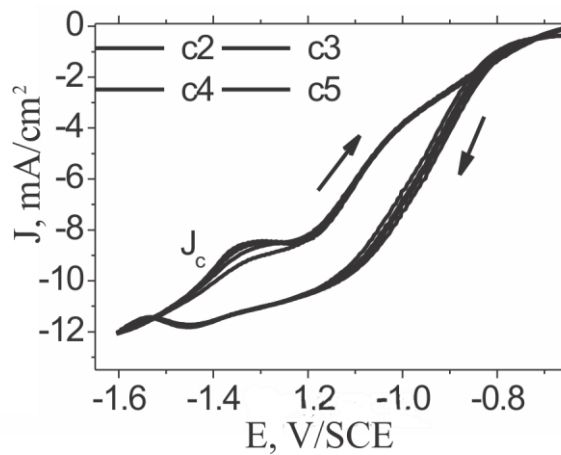
Đường phân cực vòng đa chu kỳ (CV đa chu kỳ), trên điện cực đồng trong dung dịch có tác nhân tạo phức là axit amino axetic nồng độ 1,2M, với nồng độ ion Cr^{3+} 0M đến 0,40M được giới thiệu trong hình 3. Với dung dịch chưa có Cr^{3+} đường cong phân cực không thể hiện có phản ứng khử crom, độ phân cực lớn (đường số 0 trong đồ thị hình 2 và 3.). Tuy nhiên với nồng độ 0,2M Cr^{3+} dòng phóng điện cao hơn nhiều so với trường hợp không có crom 3+, đường 0,2 và 0,4 hình 3. Rõ ràng là nhánh anốt đường 0,2M Cr^{3+} có dòng tới hạn rõ nét hơn hẳn nhánh anốt đường 0,0. Dòng tới hạn này chủ yếu do phản ứng của phức Cr^{3+} với axit aminoaxêtic quyết định.



Hình 3. CV dung dịch có nồng độ Cr^{3+} khác nhau,
0,0M, 0,2M và 0,4M Cr^{3+} , ghi trong đồ thị

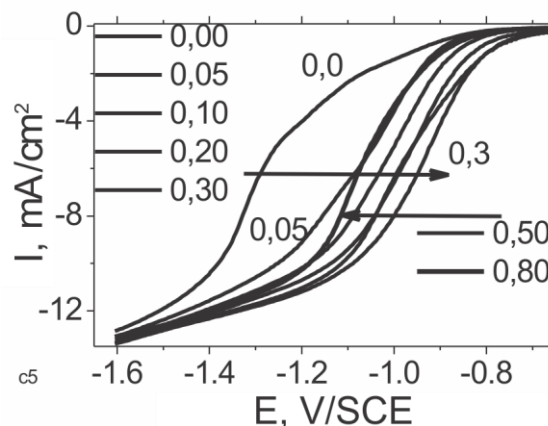
Phổ CV khử phức Cr^{3+} khá ổn định, các đường cong chu kỳ c1 đến c5 tương tự nhau, nhất là trên nhánh catốt, hình 4. Vùng dòng tới hạn J_c trên nhánh anốt của CV,

tương tự như nhánh anốt đường cong 0,2 hình 3, có sự chênh lệch giữa các chu kỳ quét, nguyên nhân có thể do biến động bề mặt và vận chuyển khuếch tán chất phản ứng khác nhau sau mỗi chu kỳ.



Hình 4. CV phức Cr^{3+} với nồng độ $0,2\text{M Cr}^{3+}$, chu kỳ c2 – c5

Nhánh phân cực catốt trên điện cực đồng trong dung dịch có tác nhân tạo phức là axit aminoaxetic nồng độ $0,8\text{M}$, với nồng độ ion Cr^{3+} 0M đến $0,80\text{M}$ được giới thiệu trong hình 5. Khác biệt giữa nồng độ 0 và $0,05\text{M Cr}^{3+}$ là rõ nét nhất, theo nồng độ crom $3+$ tăng đến $0,3\text{M}$ đường cong dịch chuyển tuần tự về phía dương. Tuy nhiên với nồng độ crom $3+$ tăng lên, đến $0,5\text{M}$ và $0,8\text{M}$, đường cong lại dịch chuyển về phía âm, nồng độ càng cao dịch chuyển càng lớn, hình 5.

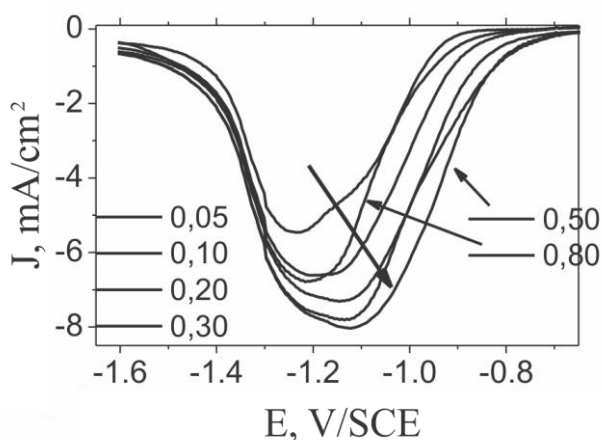


Hình 5. Tác động của nồng độ ion Cr^{3+} đến nhánh catốt đường phân cực CV

Nguyên nhân dịch chuyển này có thể do tỉ lệ chất tạo phức axit aminoaxetic với tỉ lệ Cr^{3+} giảm, làm cho quá trình tạo phức không hoàn toàn, do đó dòng phóng điện của phức crom $3+$ giảm đi.

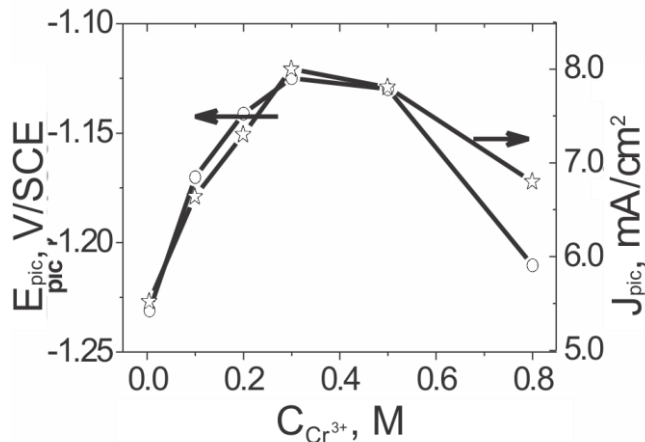
Từ đồ thị hình 5 cho thấy luôn có dòng phóng điện không Cr^{3+} , đường 0,0 trong mỗi đường phân cực với phức crom $3+$. Nếu loại bỏ dòng phóng điện phụ này có thể xác định chính xác được dòng phóng điện thuần phức Cr^{3+} , do đó cũng dễ dàng tính

được hiệu suất dòng phóng điện. Hình 6 giới thiệu dòng phóng điện thuần phức Cr^{3+} dạng này.



Hình 6. Dòng phóng điện thuần phức Cr^{3+} phụ thuộc vào điện thế phân cực và nồng độ

Dạng đường cong dòng động học phóng điện phức crom 3+ trong hình 6 cho thấy, nồng độ Cr^{3+} tăng thì dòng phóng điện tăng lên trong khoảng thế $> -1,2\text{V/SCE}$. Sự tăng dòng này phụ thuộc cả vào thế phân cực và nồng độ. Tuy nhiên với $E < -1,2\text{V/SCE}$ dòng thuần phức crom 3+ giảm tương tự như nhau, hầu như không có tác động của nồng độ Cr^{3+} . Giá trị cực đại của dòng phóng điện thuần phức crom 3+ và điện thế tương ứng, xác định từ hình 6, phụ thuộc mạnh vào nồng độ Cr^{3+} , hình 7.



Hình 7. Biến thiên thế vào dòng thuần phức Cr^{3+} tại cực đại theo nồng độ Cr^{3+}

Như vậy, trong khoảng nồng độ 0,05M đến 0,3M giá trị cực đại của dòng thuần phức crom 3+ tăng theo nồng độ, sau đó giảm dần ở nồng độ 0,5M và 0,8M. Ở nồng độ khoảng 0,3M dòng cực đại nhưng điện thế phân cực dương nhất. Nồng độ tác nhân tạo phức ban đầu là 0,8M nên nồng độ crom 3+ phù hợp nhất, trong vùng khử thuần phức Cr^{3+} có thể và dòng pic lớn nhất, trong khoảng 0,2 đến 0,4M, tương ứng với tỉ lệ nồng độ [chất tạo phức / Cr^{3+}] bằng 4 - 2. Lựa chọn tỉ lệ nồng độ này sẽ thuận lợi đối với quá trình mạ phức Cr^{3+} [5].

3. KẾT LUẬN

Trong quá trình nghiên cứu đã xác định được điều kiện điện hóa cần thiết để khảo sát quá trình phóng điện của phức crom 3+ với axit aminoaxêtic bằng kỹ thuật phân cực vòng đa chu kỳ (CV). Trên nhánh catôt của phân cực CV đã xác định được dòng phóng điện thuần phức crom 3+, vùng điện thế phóng điện cạnh tranh giữa phức crom và các hoạt chất điện hóa có trong bề mặt, trong đó chủ yếu là ion H^+ . Giá trị cực đại của dòng phóng điện thuần phức crom 3+ phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ ion Cr^{3+} ban đầu đưa vào dung dịch có chất tạo phức nồng độ 0,8M. Trong vùng điện thế lớn hơn điện thế ứng với dòng thuần phức crom 3+ cực đại, phóng điện thuần phức crom được ưu tiên hơn và phụ thuộc vào điện thế cũng như nồng độ. Tuy nhiên trong vùng điện thế âm hơn điện thế pic E_{pic} hiệu suất dòng giảm do phóng điện cạnh tranh của các hoạt chất có trong bề mặt, chủ yếu là H^+ , vì thế hầu như không phụ thuộc nồng độ ion Cr^{3+} ban đầu đưa vào dung dịch.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Minh Hoàng (2000), “MẠ ĐIỆN”, NBX KH & KT, Hà Nội
2. .K. Dennis, T.E. Such, (1993) “NIKEL AND CHROMIUM PLATING”, Woodhead Publishing, 3rd Edition, Cambridge
3. N.V. Mandich, D.L. Snyder, Ed. M. Schlesinger, M. Paunovic (2000), "ELECTRODEPOSITION OF CHROMIUM IN MODERN ELECTROPLATING" John Wiley & Sons, Inc., New York
4. Elisabete S.C. Ferreira, C.M. Pereira, A.F. Silva, (2013), “ELECTROCHEMICAL STUDIES OF METALLIC CHROMIUM ELECTRODEPOSITION FROM A Cr(III) BATH” Journal of Electroanalytical Chemistry 707
5. Nguyễn Xuân Huy, Nguyễn Duy Kết, Lê Xuân Quế, (2016) Nghiên cứu mạ crom từ dung dịch phức Cr(III), 1- Điều kiện kết tủa lớp mạ có bề mặt cảm quan phù hợp, Bài gửi đăng TCHH 2016,
6. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, (2001), “ELECTROCHEMICAL METHOD: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS” 2nd Edition, ISBN: 978-0-471-04372-0, Wiley Ed, New York.