

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

TRẦN THỊ HƯƠNG NỤ

**NGHIÊN CỨU VÀ TỔNG HỢP ZnO KÍCH THƯỚC NANO MÉT
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO NGUỒN ĐIỆN BẠC - KẼM**

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 8.44.01.13

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

**Hướng dẫn khoa học: 1. TS. Nguyễn Văn Tú
2. PGS.TS Đỗ Trà Hương**

THÁI NGUYÊN - 2019

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài “*Nghiên cứu và tổng hợp ZnO kích thước nano mét định hướng ứng dụng cho nguồn điện bạc - kẽm*” là do bản thân tôi thực hiện. Các số liệu, kết quả trong đề tài là hoàn toàn trung thực. Nếu điều tôi cam đoan là sai sự thật tôi sẽ hoàn toàn chịu trách nhiệm.

Thái nguyên, tháng 04 năm 2019

Tác giả đề tài

TRẦN THỊ HƯƠNG NỤ

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên tôi xin kính gửi lời cảm ơn chân thành nhất tới PGS.TS Đỗ Trà Hương, TS. Nguyễn Văn Tú những thầy cô luôn mẫu mực, đã tận tình, dành nhiều tâm huyết hướng dẫn, dạy bảo tôi trong thời gian làm thực nghiệm và hoàn thành báo cáo này.

Xin chân thành cảm ơn đội ngũ thầy cô giáo tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã truyền dạy những tri thức khoa học và tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất quá trình tôi thực hiện báo cáo này.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các cán bộ của Viện Hóa học - Vật liệu, Viện khoa học Công nghệ Quân sự; Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã cho phép tôi sử dụng cơ sở vật chất, máy móc trang thiết bị trong quá trình đo đạc mẫu, thực hiện các công việc thực nghiệm.

Báo cáo này được hỗ trợ to lớn từ nguồn kinh phí kinh phí của Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) mã số 104.06-2017.62. Tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ to lớn này.

Và cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn tới những người thân trong gia đình, các anh chị em bạn bè đồng nghiệp trường THPT Trần Quốc Tuấn nơi tôi đang công tác, những bạn bè thân thiết đã luôn cổ vũ, động viên kịp thời, ủng hộ, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập cũng như trong quá trình nghiên cứu, làm thực nghiệm và hoàn thành báo cáo này.

MỤC LỤC

Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mục lục	iii
Danh mục các chữ viết tắt.....	iv
Danh mục các bảng.....	v
Danh mục các hình	vi
MỞ ĐẦU	1
1. Mục tiêu của đề tài.....	2
2. Nội dung nghiên cứu.....	2
Chương 1. TỔNG QUAN	3
1.1. Giới thiệu nguồn điện bạc - kẽm và ứng dụng	3
1.2. Các quá trình điện cực	8
1.3. Giới thiệu vật liệu nano và ứng dụng trong điện hóa	11
1.3.1. Giới thiệu vật liệu nano	11
1.3.2. Ứng dụng vật liệu nano trong điện hóa	12
1.4. Giới thiệu về vật liệu ZnO và ứng dụng	15
1.4.1. Giới thiệu về ZnO	15
1.4.2. Ứng dụng của ZnO	16
1.5. Các phương pháp chế tạo vật liệu ZnO trong phòng thí nghiệm.....	17
1.6. Tình hình nghiên cứu và tổng hợp nano ZnO ở trong và ngoài nước	18
Chương 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	22
2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị	22
2.1.1. Hóa chất	22
2.1.2. Dụng cụ.....	22
2.2. Tổng hợp vật liệu ZnO.....	23
2.2.1. Tổng hợp vật liệu ZnO bằng phương pháp kết tủa.....	23
2.2.2. Tổng hợp vật liệu ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp nung	23
2.3. Xác định hình thái học, cấu trúc, thành phần, diện tích bề mặt vật liệu nano ZnO.....	24
2.4. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu	24

2.4.1. Chuẩn bị mẫu cực âm (anot).....	24
2.4.2. Chuẩn bị mẫu cực dương (catot)	25
2.5. Các phương pháp nghiên cứu	25
2.5.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	25
2.5.2. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)	26
2.5.3. Phương pháp phân tích diện tích bề mặt riêng (BET)	28
2.5.4. Phương pháp điện hóa	29
2.5.5. Phương pháp tán xạ laze (LS).....	30
2.5.6. Phương pháp phổ khối cộng hưởng từ plasma (ICP-MS)	30
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	32
3.1. Chế tạo vật liệu ZnO và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới hình thái cấu trúc bề mặt.....	32
3.1.1. Ảnh hưởng của thành phần dung dịch theo phương pháp kết tủa	32
3.1.2. Phương pháp thủy nhiệt kết hợp nung	34
3.2. Phân tích cấu trúc, thành phần vật liệu theo phương pháp XRD và SEM-EDS.....	39
3.2.1. Phân tích XRD	39
3.2.2. Phân tích EDS	39
3.2.3. Phân tích mẫu ZnO bằng phương pháp ICP-MS.....	41
3.3. Phân tích diện tích bề mặt, khả năng phân bố kích thước hạt vật liệu ZnO	42
3.3.1. Phân tích diện tích bề mặt điện cực theo phương pháp BET	42
3.3.2. Phân bố kích thước hạt theo tán xạ laze	46
3.4. Đo đặc tính điện hóa của hệ pin.....	49
3.4.1. Thử nghiệm khả năng phóng điện của điện cực kẽm (hệ ắc quy bạc-kẽm)	49
3.4.2. Đo tổng trở của hệ pin	51
KẾT LUẬN	52
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN	53
TÀI LIỆU THAM KHẢO	54
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

EDS	Phổ tán xạ năng lượng tia X, hay Phổ tán sắc năng lượng (Energy dispersive X-ray spectroscopy)
BET	Đo diện tích bề mặt theo phương pháp The Brunauer, Emmett and Teller
EIS	Phổ tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
SEM	Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope)
XRD	Nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction).

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. So sánh các tính chất, đặc trưng và các ưu, nhược điểm của nguồn điện bạc - kẽm so với các chủng loại nguồn điện khác	3
Bảng 1.2. Một số ứng dụng chi tiết của nguồn điện bạc - kẽm	6
Bảng 3.1. Kết quả phân tích EDS	41
Bảng 3.2. Kết quả phân tích ZnO bằng phương pháp ICP-MS	42

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Cấu tạo ắc quy bạc - kẽm. 1 - Điện cực dương; 2 - Điện cực âm; 3 - Lỗ đổ điện dịch, van an toàn.....	7
Hình 1.2. Cấu tạo pin cúc bạc - kẽm.....	8
Hình 1.3. Đường cong phóng/ nạp của ắc quy bạc - kẽm, ở các chế độ dòng khác nhau (a) $0,25\text{Adm}^{-1}$; (b) $0,5\text{A/dm}^2$; (c) $1,0\text{ A/dm}^2$; (d) $2,5\text{A/dm}^2$; (e) $5,0\text{ A/dm}^2$	9
Hình 1.4. Cấu trúc ZnO	15
Hình 2.1. Phản xạ của tia X trên họ mặt mạng tinh thể.....	25
Hình 2.2. Thiết bị kính hiển vi điện tử quét Jeol - 6610LA	27
Hình 2.3. Thiết bị đo diện tích bề mặt riêng Tri Start 3000, Micromeritics (Mỹ)	28
Hình 2.4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $P/V(\text{Po-P})$ vào P/Po	29
Hình 3.1. Ảnh SEM của mẫu nano ZnO tổng hợp ở 70°C , $\text{pH} = 11$ trên máy khuấy từ gia nhiệt từ dung dịch $25\text{ mL Zn}(\text{NO}_3)_2\ 0,1\text{M} + \text{NaOH}\ 0,1\text{M} + 20\text{ mL}$ hỗn hợp rượu nước (tỉ lệ thể tích $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$).	32
Hình 3.2. Ảnh SEM của mẫu nano ZnO tổng hợp ở 70°C , $\text{pH} = 11$ trên máy khuấy từ gia nhiệt từ dung dịch $25\text{ mL Zn}(\text{NO}_3)_2\ 1\text{M} + \text{NaOH}\ 0,1\text{M} + 20\text{ mL}$ hỗn hợp rượu nước (tỉ lệ thể tích $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$).	33
Hình 3.3. Ảnh SEM của mẫu nano ZnO tổng hợp ở 70°C , $\text{pH} = 11$ trên máy khuấy từ gia nhiệt từ dung dịch $25\text{ mL Zn}(\text{NO}_3)_2\ 2\text{M} + \text{NaOH}\ 0,1\text{M} + 20\text{ mL}$ hỗn hợp rượu nước (tỉ lệ thể tích $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$).	33
Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu M1 nano ZnO tổng hợp được	35
Hình 3.5. Ảnh SEM của mẫu M2 nano ZnO tổng hợp được	35
Hình 3.6. Ảnh SEM của mẫu M3 nano ZnO tổng hợp được	36
Hình 3.7. Ảnh SEM của mẫu M4 nano ZnO tổng hợp được	36
Hình 3.8. Ảnh SEM của mẫu M3 nung trong thời gian 9 giờ.	37
Hình 3.9. Ảnh SEM của mẫu M3 nung trong thời gian 15 giờ.	37
Hình 3.10. Ảnh SEM của mẫu M3 nung trong thời gian 20 giờ.	38
Hình 3.11. Ảnh SEM của mẫu M3 nung trong thời gian 24 giờ.	38

Hình 3.12. Biểu đồ XRD của mẫu M3 vật liệu nano ZnO tổng hợp được.....	39
Hình 3.13. Phổ EDS của mẫu M1.....	40
Hình 3.14. Phổ EDS của mẫu M2.....	40
Hình 3.15. Phổ EDS của mẫu M3.....	41
Hình 3.16. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ của mẫu M1; (b) Đồ thị đường BET của mẫu M1	43
Hình 3.17. (c) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ của mẫu M2; (d) Đồ thị đường BET của mẫu M2.	44
Hình 3.18. (e) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ của mẫu M3; (f) Đồ thị đường BET của mẫu M3	45
Hình 3.19. Phân bố kích thước hạt nano ZnO theo phương pháp tán xạ laze của mẫu M1	47
Hình 3.20. Phân bố kích thước hạt nano ZnO theo phương pháp tán xạ laze của mẫu M2.....	47
Hình 3.21. Phân bố kích thước hạt nano ZnO theo phương pháp tán xạ laze của mẫu M3.....	48
Hình 3.22. Phân bố kích thước hạt nano ZnO theo phương pháp tán xạ laze của mẫu M4.....	48
Hình 3.23. Khả năng phóng điện của ắc quy bạc - kẽm. (1) Vật liệu nano ZnO, chế độ nạp 0,1 C, sau đó phóng 0,1 C; (2) Vật liệu nano ZnO, chế độ nạp 0,1 C, sau đó phóng 0,5 C; (3) Vật liệu bột ZnO, chế độ nạp 0,1 C, sau đó phóng 0,1 C; (4) Vật liệu bột ZnO, chế độ nạp 0,1 C, sau đó phóng 0,5 C.....	50
Hình 3.24. Phổ tổng trở điện hóa của hệ pin Zn/KOH/Ag ₂ O, điện cực ZnO chế tạo từ điều kiện tổng hợp ở nhiệt độ 180°C, nạp điện 0,1C, trong 10 giờ, điều kiện đo 10mHz đến 100kHz, biên độ 5mV, tại điện thế mạch hở 1,55 V	51

MỞ ĐẦU

Hiện nay, nhu cầu dân sinh cũng như quốc phòng, an ninh đều cần một lượng lớn nguồn điện hoá như pin, ắc quy. Trong khi đó ở nước ta các nguồn điện hoá học có tính chất đặc biệt như năng lượng riêng, dung lượng cao (pin li-ti-ion, ắc quy kiềm, pin kiềm...) sử dụng chủ yếu vẫn phải nhập ngoại, giá thành cao, không làm chủ được công nghệ, điều này ảnh hưởng không nhỏ đến kinh tế quốc dân. Như vậy, việc nghiên cứu chế tạo và làm chủ công nghệ sản xuất nguồn điện hoá học với công nghệ tiên tiến trở nên hết sức cấp thiết.

Một trong những nguồn điện hóa được quan tâm nhiều nhất trong các hoạt động công nghệ cao là nguồn điện bạc - kẽm. Điện cực bạc/bạc oxit do có tính chất điện hóa đặc biệt: thế khử và tính thuận nghịch cao, có độ dẫn điện tốt cho phép phóng điện với mật độ dòng lớn... Trong nguồn điện bạc - kẽm, điện cực kẽm/kẽm oxit đóng vai trò hết sức quan trọng quyết định đến các đặc tính và tính chất điện hóa của nguồn điện, như: dung lượng, công suất, khả năng hoạt hóa,... Do vậy, để nâng cao đặc tính riêng và hiệu quả sử dụng lâu dài của nguồn điện này cho các mục đích quân sự và dân sự luôn là vấn đề được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm.

Kẽm oxit là một trong các vật liệu có nhiều ứng dụng khoa học và công nghệ quan trọng nhiều lĩnh vực như quang xúc tác, quang điện, huỳnh quang, cảm biến khí, điện tử, và điện hóa. Vật liệu có kích thước nano mét có diện tích bề mặt cao tăng động lực học và mức độ của các phản ứng oxi hóa khử, do đó dẫn đến công suất và năng lượng riêng cao. Việc giảm kích thước hạt của ZnO làm thay đổi tính chất vật lý và hóa học của nó do diện tích bề mặt tăng và giảm năng lượng lượng tử. Hệ điện hóa Zn/Ag₂O đã được ứng dụng trong việc chế tạo nguồn điện hóa học từ rất lâu, đặc biệt ứng dụng thành công trong quân sự, hàng không, vũ trụ. Trong ắc quy bạc - kẽm thường sử dụng điện cực kẽm dạng xốp là hỗn hợp bột kẽm - kẽm oxit được ép lên các lưới dẫn điện. Do vậy, thời gian gần đây việc chế tạo và ứng dụng kẽm oxit có kích thước nano vào lĩnh vực tích trữ năng lượng tập trung thu hút các nhà nghiên cứu điện hóa, chuyên gia nguồn điện hóa học. Tuy nhiên số các công trình công bố về lĩnh vực này còn ít, trong nước chưa có công bố nào. Chính vì vậy, chúng tôi lựa chọn đề tài: ***“Nghiên cứu và tổng hợp ZnO kích thước nano mét định hướng ứng dụng cho nguồn điện bạc - kẽm”***.