

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN HOÁ HỌC



CHU THỊ THU HIỀN

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, KHẢO SÁT ĐẶC TÍNH ĐIỆN HÓA CỦA
ĐIỆN CỰC $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ TRONG DUNG DỊCH CÓ CHỨA
HỢP CHẤT HỮU CƠ

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI – 2014

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN HOÁ HỌC



CHU THỊ THU HIỀN

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, KHẢO SÁT ĐẶC TÍNH ĐIỆN HÓA CỦA
ĐIỆN CỰC $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ TRONG DUNG DỊCH CÓ CHỨA
HỢP CHẤT HỮU CƠ

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 62.44.31.01

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Trần Trung

PGS.TS. Vũ Thị Thu Hà

HÀ NỘI – 2014

LỜI CAM ĐOAN

Tên tôi là Chu Thị Thu Hiền, nghiên cứu sinh chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý, khóa 2009 - 2013. Tôi xin cam đoan luận án tiến sỹ “*Nghiên cứu chế tạo, khảo sát đặc tính điện hóa của điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ trong dung dịch có chứa hợp chất hữu cơ*” là công trình nghiên cứu của riêng tôi, đây là công trình do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Trần Trung và PGS. TS. Vũ Thị Thu Hà. Các số liệu, kết quả trình bày trong luận án là hoàn toàn thu được từ thực nghiệm, trung thực và không sao chép.

Nghiên cứu sinh

Chu Thị Thu Hiền

LỜI CẢM ƠN!

Lời đầu tiên với lòng biết ơn sâu sắc nhất tôi xin gửi lời cảm ơn tới PGS.TS.Trần Trung và PGS.TS.Vũ Thị Thu Hà – những người đã truyền cho tôi tri thức, cũng như tâm huyết nghiên cứu khoa học, người đã tận tâm hướng dẫn, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành bản luận án này!

Tôi xin chân thành cảm ơn Quý thầy cô Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian tôi tham gia nghiên cứu sinh! Tôi cảm ơn sự hỗ trợ từ trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, đề tài Nafosted 104.05-2012.56

Tôi xin chân thành cảm ơn Quý thầy cô, các anh chị và các em Phòng Ứng dụng tin học trong hóa học – Viện Hóa học, Phòng Ăn mòn và Bảo vệ vật liệu – Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chia sẻ những kinh nghiệm quý báu và trợ giúp các trang thiết bị để tôi thực hiện các nghiên cứu.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc của mình đến GS.TS.Lê Quốc Hùng và TS.Nguyễn Ngọc Phong đã nhiệt tình hướng dẫn tôi thực hiện các phép đo đặc trưng và cách chế tạo điện cực cũng như các thảo luận để thực hiện luận án!

Và tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các đồng nghiệp, bạn bè – những người đã luôn quan tâm, động viên tôi trong suốt thời gian qua!

Cuối cùng, tôi xin dành tình cảm đặc biệt đến gia đình, người thân của tôi - những người đã luôn tin tưởng, động viên và tiếp sức cho tôi thêm nghị lực để tôi vững bước và vượt qua mọi khó khăn!

Tác giả

Chu Thị Thu Hiền

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	Error! Bookmark not defined.
LỜI CẢM ƠN!.....	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU	vi
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	vii
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	5
1.1. Kỹ thuật oxy hóa điện hóa cho xử lý nước thải.....	5
1.2. Vật liệu điện cực anốt	12
1.2.1. Giới thiệu chung về vật liệu điện cực	12
1.2.2. Một số loại vật liệu dùng để chế tạo điện cực anốt.....	13
1.2.3. Một số yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của anốt	15
1.2.4. Chế tạo điện cực anốt oxyt bằng phương pháp phân hủy nhiệt	17
1.3. Tình hình nghiên cứu điện cực anốt trơ và ứng dụng của chúng	19
1.4. Cơ sở lựa chọn điện cực anốt hệ Ti/ SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂	23
1.5. Tổng quan về nước thải có chứa hợp chất hữu cơ.....	29
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU...33	
2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất và vật liệu.....	33
2.1.1. Thiết bị, dụng cụ.....	33
2.1.2. Hóa chất và vật liệu	34
2.1.3. Các chương trình máy tính sử dụng trong nghiên cứu.....	35
2.2. Các phương pháp nghiên cứu	36
2.2.1. Các phương pháp vật lý.....	36
2.2.2. Các phương pháp điện hoá.....	39
2.2.3. Phương pháp phân tích thành phần dung dịch điện phân	44
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	50
3.1. Nghiên cứu chế tạo điện cực anốt trơ Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂	50
3.1.1. Nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt của các muối kim loại	50

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phân hủy tới đặc trưng cấu trúc tinh thể và hình thái học bề mặt của lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$	53
3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian điện kết tủa lớp phủ hoạt hóa của anốt.....	57
3.1.4. Quy trình chế tạo điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	61
3.2. Khảo sát độ bền điện hóa của anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	64
3.2.1. Vai trò và ảnh hưởng của lớp oxyt trung gian $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$	64
3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới độ bền của anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	67
3.2.3. Ảnh hưởng của biện pháp xử lý bề mặt nền titan đến độ bền của anốt.....	72
3.3. Nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	75
3.3.1. Khả năng hoạt động điện hóa của các hệ anốt	75
3.3.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến dạng đường Cyclic Voltammetry (CV) trong quá trình oxy hóa phenol	77
3.3.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến khả năng oxy hóa phenol..	79
3.3.4. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng oxy hóa phenol	90
3.3.5. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến khả năng oxy hóa phenol	92
3.3.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của NaCl tới khả năng oxy hóa phenol	95
3.3.7. Nghiên cứu mức độ oxy hóa phenol trên điện cực anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ theo thời gian.....	99
3.4. Kết quả khảo sát khả năng oxy hóa tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm của điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	105
3.5. Kết quả nghiên cứu biện pháp làm giảm sự khử hoạt hoá bề mặt anốt..	110
KẾT LUẬN.....	114
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....	116
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	117

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Việt	Ký hiệu	Tên tiếng Việt
SEM	Kính hiển vi điện tử quét	S	Diện tích
XRD	Nhiễu xạ tia X	V_{dd}	Thể tích dung dịch
TGA	Phân tích nhiệt trọng lượng	t	Thời gian
DTA	Phân tích nhiệt vi sai	λ	Bước sóng
CV	Quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry)	r	Kích thước hạt
HPLC	Sắc ký lỏng cao áp	v	Tốc độ quét thế
COD	Nhu cầu oxy hóa hóa học	E	Điện thế
TOC	Tổng lượng cacbon hữu cơ	E^{cb}	Điện thế cân bằng
SCE	Điện cực so sánh calomel bão hòa	j	Cường độ dòng điện
WE	Điện cực làm việc	i	Mật độ dòng
CE	Điện cực đối	R	Điện trở
RE	Điện cực so sánh	T	Nhiệt độ
NHE	Điện cực so sánh hidro	b	Hệ số Tafel
ICE	Hiệu suất dòng tức thời	q	Điện tích
EOI	Chỉ số oxy hóa điện hóa	n	Bậc phản ứng
GAC	Hấp phụ bằng than hoạt tính	Δ	Hiệu quang trình của hai tia phản xạ
BDD	Điện cực màng kim cương	d_{hkl}	Khoảng cách giữa hai mặt phản xạ
CVD	Lắng đọng hóa học pha hơi	2θ	Góc phản xạ
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam	H	Hiệu suất
RT	Thời gian lưu	F	Hằng số Faraday

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

<i>Bảng 1.1: Thế khử chuẩn của một số cặp oxy hóa khử thường được dùng trong lĩnh vực xử lý nước thải bằng phương pháp oxy hóa điện hóa</i>	<i>11</i>
<i>Bảng 1.2: Điện thế thoát oxy trên các anốt khác nhau.....</i>	<i>15</i>
<i>Bảng 1.3: Một số vật liệu anốt được chế tạo bằng phương pháp phân huỷ nhiệt....</i>	<i>19</i>
<i>Bảng 2.1: Các kết quả HPLC xây dựng đường chuẩn của phenol.....</i>	<i>46</i>
<i>Bảng 3.1: Độ chuyển hóa COD trong dung dịch điện phân phenol ở các môi trường pH khác nhau.....</i>	<i>89</i>
<i>Bảng 3.2: Sự thay đổi chỉ số COD ở các mật độ dòng và thời gian điện phân khác nhau</i>	<i>93</i>
<i>Bảng 3.3: Giá trị điện thế E_{in} bắt đầu quá trình oxy hóa phenol, và E_p tương ứng với mức độ oxy hóa cực đại trên phổ CV trong dung dịch có thành phần ban đầu: phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 5g/l, pH = 8 và có bổ sung NaCl, tại tốc độ quét thế 50 mV/s.....</i>	<i>98</i>
<i>Bảng 3.4: Giá trị điện thế E_{in} bắt đầu quá trình oxy hóa phenol và E_p tương ứng với mức độ oxy hóa cực đại trên phổ CV trong dung dịch sau những thời gian điện phân khác nhau tại dòng không đổi $i = 50 mA/cm^2$</i>	<i>101</i>
<i>Bảng 3.5: Hiệu suất chuyển hóa phenol sau các thời gian xử lý khác nhau</i>	<i>104</i>
<i>Bảng 3.6: Một số thông số của mẫu nước thải Dệt nhuộm</i>	<i>106</i>

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1: Sơ đồ minh họa của một hệ điện hóa.....	5
Hình 1.2: Đồ thị so sánh hiệu quả của các phương pháp xử lý nước thải của nhà máy dệt thông qua các yếu tố: chỉ số COD, độ màu và chi phí trên một đơn vị nước thải.....	8
Hình 1.3: Cơ chế oxy hóa các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa trên điện cực anốt	8
Hình 2.1: Hệ thống thiết bị phân tích điện hoá đa năng CPA-HH5	33
Hình 2.2: Giao diện điều khiển quá trình đo đặc sử dụng máy CPA-HH5....	35
Hình 2.3: Sơ đồ nguyên lý chung của phương pháp nhiễu xạ tia X.....	37
Hình 2.4: Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử quét SEM.....	39
Hình 2.5: Hình dạng của đường cong phân cực.....	42
Hình 2.6: Hệ thống đo điện hoá và cấu tạo mẫu đo	43
Hình 2.7: Sơ đồ khối của thiết bị HPLC	44
Hình 2.8: Đường chuẩn của phenol.....	46
Hình 3.1: Phổ DTA và TGA của $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	51
Hình 3.2: Phổ DTA và TGA của $\text{SbCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	52
Hình 3.3: Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của hỗn hợp oxyt $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ tạo thành ở các nhiệt độ nung khác nhau: a) 370 °C, b) 420 °C, c) 480 °C, d) 550 °C	54
Hình 3.4: Ảnh SEM bề mặt điện cực Titan: a) Sau khi tẩy dầu mỡ, b) Sau công đoạn xử lý bằng oxalic sôi 15%.....	56
Hình 3.5: Ảnh SEM mô tả hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu nền Titan sau khi xử lý bề mặt (a, b) và lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ trên nền Titan (c, d), sau khi nung ở 480 °C trong 60 phút ở các độ phóng đại 1000 và 5000 lần.....	57
Hình 3.6: Trạng thái bề mặt lớp phủ phụ thuộc vào thời gian điện kết tủa PbO_2 : a) 30 phút, b) 60 phút, c) 120 phút, d) 150 phút.	59

Hình 3.7: Ảnh SEM lớp phủ PbO_2 với thời gian điện kết tủa là 120 phút với độ phóng đại là 5000 và 12000 lần.	60
Hình 3.8: Phổ XRD của mẫu điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ sau thời gian phủ 120 phút.....	60
Hình 3.9: Sơ đồ khối quy trình chế tạo anốt trơ hệ $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$	62
Hình 3.10: Phổ CV của quá trình oxy hóa phenol ảnh hưởng bởi vật liệu điện cực: a) Ti ; b) $Ti/SnO_2-Sb_2O_3$; c) $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$; d) Ti/PbO_2 .	65
Hình 3.11: Sự thay đổi điện thế của các hệ anốt theo thời gian phân cực anốt ở mật độ dòng $500 mA/cm^2$ trong $H_2SO_4 1M$; (lớp phủ $SnO_2-Sb_2O_3$ tạo thành khi nung ở $480^\circ C$)	66
Hình 3.12: Sự phụ thuộc điện thế của hệ đo vào thời gian phân cực của anốt $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ được nung ở các nhiệt độ khác nhau. Mật độ dòng phân cực $500 mA/cm^2$ trong $H_2SO_4 1M$ ở $30^\circ C$	69
Hình 3.13: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc thời gian sống của điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ vào nhiệt độ phân hủy khi tạo lớp phủ trung gian.....	70
Hình 3.14: Ảnh SEM của bề mặt điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ có lớp phủ $SnO_2-Sb_2O_3$ được tạo thành khi nung ở $480^\circ C$ trước (a, b) và sau khi phân cực (c,d) ở mật độ dòng định $500 mA/cm^2$ trong 340 giờ.....	72
Hình 3.15: Ảnh hưởng của biện pháp xử lý bề mặt nền Ti đến độ bền của anốt... 74	
Hình 3.16: Đường cong phân cực vòng điển hình của cặp oxy hoá khử $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ trên điện cực Ti/PbO_2 và $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$. Dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ $0,01M$ trong $KCl 0,1M$; $v = 20 mV/s$	76
Hình 3.17: Dạng đường CV của điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ trong dung dịch nước chứa $500 mg/l$ phenol khi thay đổi tốc độ quét thế; a) $20mV/s$; b) $40mV/s$; c) $50mV/s$; d) $60mV/s$; e) $100mV/s$; f) $150mV/s$).....	78
Hình 3.18: Phổ CV của điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ và quá trình oxy hóa phenol trong các môi trường khác nhau: a) $pH=3$; b) $pH=7$; c) $pH=8$; d) $pH=10$, e) $pH=12$, f) đường nền, $pH=7$, không có phenol.....	81

- Hình 3.19: Sơ đồ mô tả con đường phản ứng oxy hóa radical $C_6H_5O^\bullet$ bởi radical HO^\bullet theo cơ chế tuần tự tạo hydroquinone, resocin và catechol..... 85
- Hình 3.20: Sơ đồ mô tả quá trình oxy hóa phenol tạo thành radical $C_6H_5O^\bullet$, tiếp theo đó các $C_6H_5O^\bullet$ tham gia vào các phản ứng hoặc oxy hóa điện hóa, hoặc phản ứng hóa học mà tạo ra hydroquinone, resocin và catechol, benzopuinone cùng các sản phẩm polymer trung gian khác 86
- Hình 3.21: Sơ đồ mô tả quá trình phân hủy sản phẩm trung gian benzoquinone theo cơ chế kết hợp oxy hóa điện hóa và oxy hóa hóa học để mở mạch và cắt mạch, tạo ra các sản phẩm mạch thẳng, trước khi các sản phẩm này bị oxy hóa điện hóa thành CO_2 và proton H^+ 87
- Hình 3.22: Sơ đồ mô tả khái quát quá trình oxy hóa phenol theo hai giai đoạn: giai đoạn oxy hóa thành các quinone, giai đoạn oxy hóa thành các chất trung gian mạch thẳng và sản phẩm cuối CO_2 , H_2O 88
- Hình 3.23: Phổ CV của quá trình oxy hóa phenol ảnh hưởng bởi nhiệt độ, tại $pH = 8$ 91
- Hình 3.24: Sự thay đổi chỉ số COD của dung dịch Na_2SO_4 7,5g/l, phenol 500mg/l, $pH=8$ theo thời gian điện phân tại các mật độ dòng điện phân 10, 30, 50, 70 mA/cm^2 94
- Hình 3.25: Phổ CV của quá trình oxy hóa phenol ảnh hưởng bởi nồng độ $NaCl$ 96
- Hình 3.26: Phổ CV của quá trình oxy hóa phenol trên hệ điện cực anốt $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ trong dung dịch có thành phần ban đầu: phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 5g/l, $NaCl$ 1% tại $pH = 8$, $T = 30^\circ C$, sau những thời gian điện phân khác nhau tại dòng không đổi $i = 50 mA/cm^2$ 100
- Hình 3.27: Kết quả phân tích HPLC của dung dịch chứa phenol sau các khoảng thời gian điện phân khác nhau..... 103

Hình 3.28: Sự thay đổi hàm lượng phenol theo thời gian điện phân trong dung dịch phenol 500 mg/l; Na_2SO_4 7,5 g/l, pH = 8,0; tại mật độ dòng điện phân $50\text{mA}/\text{cm}^2$	104
Hình 3.29: Phổ CV của quá trình xử lý tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm ở pH = 8, nhiệt độ phòng ($30\text{ }^\circ\text{C}$), tốc độ quét $50\text{mV}/\text{s}$ bởi điện cực anốt hệ $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ sau các thời gian điện phân khác nhau.....	107
Hình 3.30: Phổ CV tổng hợp của quá trình xử lý tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm ở pH = 8, nhiệt độ phòng ($30\text{ }^\circ\text{C}$), tốc độ quét $50\text{mV}/\text{s}$ bởi điện cực anốt hệ $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	108
Hình 3.31: Sự thay đổi chỉ số COD của mẫu nước thải Dệt nhuộm theo thời gian điện phân trong dung dịch có Na_2SO_4 7,5g/l, NaCl 1%, pH = 8; tại mật độ dòng điện phân $50\text{ mA}/\text{cm}^2$	109
Hình 3.32: Phổ CV trong dung dịch phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, pH = 8 trên điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$. Diện tích mẫu 4cm^2 . Tốc độ quét $50\text{mV}/\text{s}$	111
Hình 3.33: Phổ CV của điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ trong dung dịch phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, pH = 8 trước (a) và sau (b) khi phá vỡ màng thụ động.....	111

MỞ ĐẦU

Trong khoảng hai thập kỷ gần đây, công nghệ oxy hóa điện hóa đã được nghiên cứu rộng rãi để ứng dụng xử lý nước thải. Công nghệ này bao gồm quá trình oxy hóa trực tiếp và/hoặc gián tiếp của các chất hữu cơ chứa trong nước thải trên anốt hoặc trong dung dịch của thiết bị điện hóa. Dưới tác dụng của dòng điện các chất thải độc hại và khó phân hủy sinh học sẽ bị oxy hóa thành các sản phẩm trung gian ít độc hại hơn và dễ bị phân hủy sinh học hoặc có thể oxy hóa đến CO_2 và H_2O . Phương pháp xử lý điện hóa nước thải công nghiệp ngày càng được quan tâm do nó có những ưu điểm riêng như thiết bị đơn giản, khả năng phù hợp cao đối với quy mô vừa và nhỏ, đầu tư ban đầu thấp, tốc độ được điều khiển bằng dòng điện nên dễ tự động hóa, cần rất ít hoặc không cần hóa chất trong quá trình xử lý và là công nghệ “xanh” thân thiện với môi trường: ít sinh ra hóa chất độc thứ cấp, độ chọn lọc cao [1, 2].

Tuy nhiên, do nước thải công nghiệp là dung dịch chứa nhiều chất độc hại khác nhau nên để tăng hiệu quả xử lý cần thiết phải quan tâm tới vật liệu điện cực anốt. Về tổng thể, anốt hữu ích phải thoả mãn ba yêu cầu chính sau: *dẫn điện, có khả năng xúc tác điện hoá và bền vững.*

PbO_2 được coi là một điện cực oxyt kim loại xuất sắc và được sử dụng rộng rãi trong công nghệ điện hóa vì chi phí của nó thấp hơn so với các kim loại quý, dẫn nhiệt tốt, độ bền hóa trong ăn mòn, quá thế cao trong phản ứng thoát oxy [3, 4]. Tuy nhiên, trong lĩnh vực xử lý môi trường nước thải bị ô nhiễm các chất hữu cơ độc hại thì điện cực anốt PbO_2 ít được sử dụng bởi lẽ lượng chì tan ra trong quá trình oxy hoá có khả năng gây ô nhiễm thứ cấp, hơn nữa hiệu suất mật độ dòng hoạt động thấp. Do đó, trong lĩnh vực nghiên cứu ứng dụng phương pháp điện hoá để xử lý nước thải công nghiệp người ta ít dùng điện cực PbO_2 mà thường sử dụng các vật liệu anốt trợ dựa trên cơ sở hỗn hợp các oxyt kim loại chuyển tiếp và oxyt trợ, vừa có khả năng dẫn điện vừa có độ bền hoá học và điện hoá cao, và ít độc hơn với môi trường [5, 6, 7, 8].

Nếu giảm được mức độ hòa tan trong quá trình oxy hóa xử lý môi trường nước thải chứa tạp chất hữu cơ, cũng như đồng thời tăng được độ dẫn, hiệu suất dòng điện, sẽ mở rộng được phạm vi ứng dụng của vật liệu điện cực anốt PbO_2 .

Chính vì những lý do trên mà đề tài: ***“Nghiên cứu chế tạo, khảo sát đặc tính điện hóa của điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ trong dung dịch có chứa hợp chất hữu cơ”*** đã được đặt ra.

Mục tiêu của luận án:

- Chế tạo điện cực anốt $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$, khảo sát cấu trúc, hình thái và tính chất của điện cực chế tạo được;

- Nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực chế tạo được trong dung dịch có chứa hợp chất hữu cơ: Xác lập quan hệ giữa các thông số như pH, nhiệt độ, tốc độ quét, loại vật liệu, thế điện phân, mật độ dòng, thành phần chất điện ly và áp dụng cho xử lý mẫu nước thải thực tế có chứa hợp chất hữu cơ.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Cùng với xu thế chung trên thế giới về quản lý và kiểm soát môi trường, vấn đề khảo sát và xử lý các nguồn thải đang trở nên ngày càng cấp thiết. Việc khảo sát, tiến hành các biện pháp giảm thiểu ô nhiễm là quan trọng và cấp bách. Đề tài được thực hiện nhằm vào việc đưa ra các cơ sở khoa học phục vụ cho việc xử lý nước thải bằng phương pháp điện hóa một cách hiệu quả, thực thi và giảm giá thành, đóng góp vào công cuộc bảo vệ môi trường nói chung.

Hiện nay ở Việt Nam mới chế tạo và ứng dụng các hệ anốt truyền thống như graphit, PbO_2 , còn hệ anốt trên cơ sở titan được phủ hỗn hợp oxyt SnO_2 , Sb_2O_3 , PbO_2 chưa có nghiên cứu nào. Đây là loại vật liệu anốt có những tính chất ưu việt hơn hẳn các loại anốt truyền thống như độ bền ăn mòn cao, xúc tác điện hóa tốt, mật độ dòng hoạt động lớn... Việc nghiên cứu chế

tạo vật liệu anốt trợ trên cơ sở các oxyt kim loại chuyển tiếp dẫn điện bằng phương pháp phân hủy nhiệt và mạ điện cho từng quá trình điện hóa cụ thể rất có ý nghĩa thực tiễn. Các vật liệu điện cực mới có khả năng sử dụng trong thực tế, nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng của chúng trong lĩnh vực điện phân xử lý môi trường.

Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu chế tạo điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$

+ Khảo sát các điều kiện của quá trình chế tạo điện cực ảnh hưởng tới tính chất điện cực: chất xử lý bề mặt nền Titan, môi trường điện ly, nhiệt độ nhiệt phân, thời gian điện kết tủa;

+ Phân tích sự ảnh hưởng của các điều kiện chế tạo tới tính chất điện cực (cấu trúc tinh thể, hình thái học, độ bền màng, độ hoạt hóa, ...), từ đó tìm ra điều kiện tối ưu chế tạo điện cực có tính chất tốt, có khả năng ứng dụng cao.

- Nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực đã chế tạo trong dung dịch có chứa chất hữu cơ (phenol):

+ Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng oxy hóa phenol: loại vật liệu, thế điện phân, mật độ dòng, pH, nhiệt độ, thành phần chất điện ly...

+ Phân tích sự ảnh hưởng của các yếu tố tới khả năng oxy hóa chất hữu cơ, từ đó tìm ra điều kiện tối ưu cho việc xử lý phenol;

+ Khảo sát khả năng ứng dụng của điện cực chế tạo được vào xử lý mẫu nước thải thực tế.

Đối tượng, phương pháp và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là anốt tạo bởi hỗn hợp một số oxyt kim loại phủ trên nền titan. Các anốt được nghiên cứu chủ yếu trong các môi trường có Cl⁻ và môi trường axit nhằm chế tạo anốt có tính chất tốt và trong một số môi trường khác cho quá trình xử lý chất hữu cơ độc hại khó phân hủy như phenol.

Phương pháp nghiên cứu là phương pháp thực nghiệm. Bằng phương pháp phân hủy nhiệt các dung dịch muối clorua của các kim loại để chế tạo các điện cực oxyt trên nền titan. Quá trình chế tạo và tính chất của chúng được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng, các phương pháp phân tích cấu trúc và hình thái học (hiển vi điện tử quét SEM, nhiễu xạ tia X), các phương pháp điện hóa. Các phương pháp phân tích sắc ký lỏng cao áp (HPLC), nhu cầu oxy hóa học (Chemical Oxygen Demand - COD) được sử dụng để đánh giá quá trình và hiệu quả oxy hóa chất hữu cơ cần nghiên cứu.

Phạm vi nghiên cứu là điện cực anốt hệ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ phục vụ cho việc nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực trong dung dịch có chứa chất hữu cơ.

Cấu trúc của luận án

Phần mở đầu giới thiệu lý do chọn đề tài, mục đích, đối tượng, phương pháp, phạm vi nghiên cứu, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án.

Phần tổng quan:

Trình bày những vấn đề chính:

1. Kỹ thuật oxy hóa điện hóa cho xử lý nước thải
2. Giới thiệu về vật liệu điện cực, tình hình nghiên cứu, cách chế tạo và một số ứng dụng vật liệu điện cực anốt trơ trong công nghệ điện hóa
3. Cơ sở lựa chọn điện cực anốt hệ Ti/ SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂
4. Tổng quan về nước thải có chứa hợp chất hữu cơ

Phần kết quả và thảo luận: gồm 2 chương

Chương 2 trình bày các vấn đề:

1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất sử dụng trong quá trình nghiên cứu.
2. Nội dung thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chương 3 trình bày các kết quả nghiên cứu và thảo luận.

Phần kết luận trình bày các kết quả chính của luận án

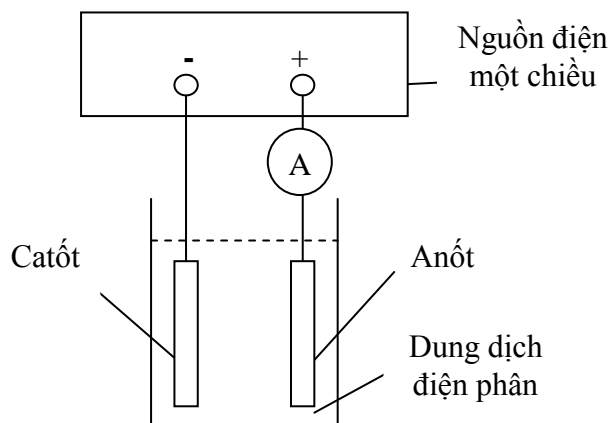
Các kết quả chủ yếu của luận án đã được công bố ở 8 bài báo đã đăng trên các tạp chí khoa học trong nước và hội nghị chuyên ngành.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Kỹ thuật oxy hóa điện hóa cho xử lý nước thải

Trong thời gian gần đây, công nghệ điện hóa đã được nghiên cứu rộng rãi để ứng dụng xử lý nước thải [9, 10]. Trong công nghệ này, các phản ứng điện hóa sử dụng năng lượng điện để điều khiển quá trình hóa học...

Hình 1.1 là một minh họa đơn giản của một hệ điện hóa. Hệ này bao gồm một điện cực dương (anôt) và một điện cực âm (catôt) đặt trong một dung dịch điện phân và cả hai được nối với một nguồn điện một chiều bên ngoài. Khi có dòng điện chạy qua hệ điện hóa thì trên bề mặt các điện cực sẽ xảy ra các phản ứng điện hóa. Tùy theo mục đích làm việc mà các phản ứng oxy hóa hoặc các phản ứng khử sẽ được quan tâm và các quá trình xử lý nước thải sẽ xảy ra tại catôt hoặc tại anôt [11, 12].



Hình 1.1: Sơ đồ minh họa của một hệ điện hóa

Các phương pháp điện hóa thường bao gồm hai thành phần: khử xảy ra trên điện cực âm (catôt) và oxy hóa xảy ra trên điện cực dương (anôt). Vì vậy, điện phân có thể được áp dụng đối với các chất thải mà nó có thể oxy hóa hoặc khử. Các công nghệ điện hóa thuận lợi là các quá trình điện cực chỉ bao gồm cung cấp (khử) hoặc lấy đi (oxy hóa) điện tử. Về nguyên tắc không cần bổ sung thêm các hóa chất hoặc bổ sung ít hóa chất không độc hại, cho nên công nghệ điện hóa được coi là một công nghệ “xanh” thân thiện với môi

trường. Do đó, ứng dụng của công nghệ điện hóa trong xử lý nước thải ngày càng được mở rộng [13, 14, 15].

Xử lý điện hóa có thể bao gồm các phương pháp trực tiếp hoặc gián tiếp, các phương pháp gián tiếp bao gồm các cặp oxy hóa – khử hoặc bằng điện phân tạo thành các chất oxy hóa mạnh. Ví dụ cặp oxy hóa – khử kim loại như Ce^{4+}/Ce^{3+} và Co^{3+}/Co^{2+} , còn các chất oxy hóa gián tiếp như ClO^- và H_2O_2 [16, 17, 18].

*** Ưu điểm:**

- *Độ linh hoạt:* Có khả năng xử lý nhiều loại chất ô nhiễm khác nhau với các dạng rắn, lỏng và khí. Có thể sử dụng quá trình oxy hóa, quá trình khử hoặc sự tách pha để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ với khoảng nồng độ thay đổi rộng từ loãng tới đặc và từ thể tích dung tích microlít tới hàng triệu lít.

- *Hiệu quả năng lượng:* Quá trình điện hóa thường làm việc tại nhiệt độ thường nên chi phí cho năng lượng thấp hơn so với các quá trình xử lý tương đương khác. Do có thể khống chế được điện thế làm việc, hệ điện hóa sẽ được thiết kế phù hợp cho mỗi đối tượng làm việc đảm bảo sao cho tổn hao năng lượng do phân bố dòng kém, điện áp rơi trên hệ và các phản ứng phụ là nhỏ nhất.

- *Dễ tự động hóa:* Do sử dụng các thông số điện như dòng điện I và điện thế E nên quá trình điện hóa đặc biệt dễ dàng tự động hóa, góp phần kiểm soát chất lượng nước thải và tiết kiệm chi phí sản xuất.

- *Không gây ô nhiễm môi trường:* tác nhân chính sử dụng trong quá trình điện hóa là các electron tham gia trong các phản ứng điện hóa nên phương pháp này rất sạch đối với môi trường. Mặt khác, độ chọn lọc cao của các phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực cũng góp phần làm giảm sự tạo thành của các sản phẩm phụ.

- *Hiệu quả kinh tế:* Thiết bị và điều kiện vận hành của quá trình điện hóa tương đối đơn giản. Nếu có thiết kế phù hợp, chi phí đầu tư tính trên một đơn vị chất ô nhiễm cũng sẽ không quá cao.

*** Nhược điểm:**

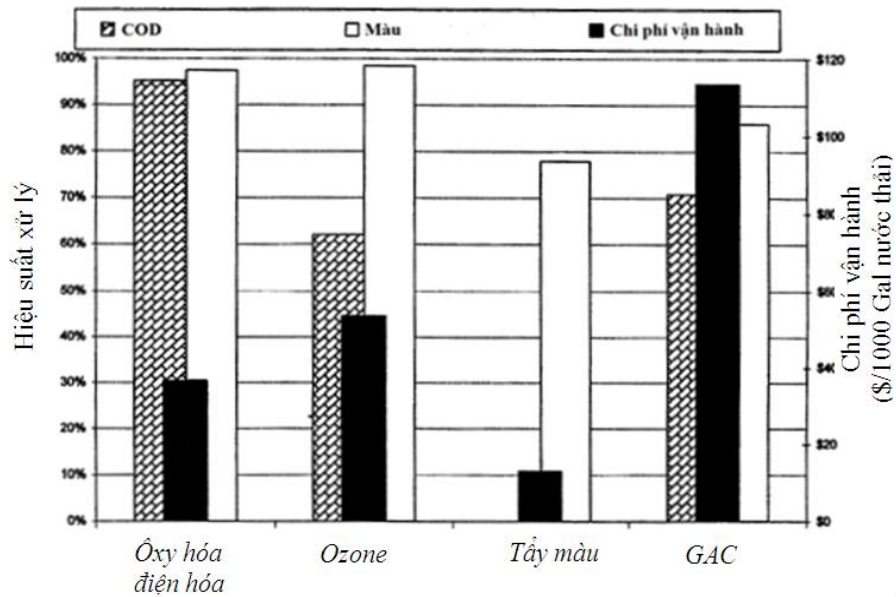
- *Sự thụ động*: Do trong quá trình điện phân có một màng polyme được tạo thành trên bề mặt điện cực làm thụ động điện cực làm việc. Điều này dẫn tới làm giảm tốc độ phản ứng, giảm hiệu suất làm việc của thiết bị và có thể làm mất khả năng hoạt động của toàn bộ hệ thống.

- *Giảm độ bền của vật liệu điện cực* do sự ăn mòn của hóa chất sau một thời gian làm việc dài.

Tùy theo cơ chế phản ứng của các quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực anốt, phương pháp oxy hóa điện hóa có thể được chia thành hai nhóm quan trọng:

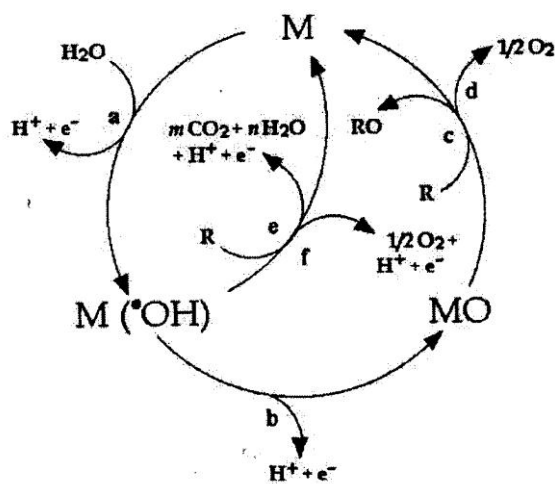
- Oxy hóa trực tiếp trên anốt
- Oxy hóa gián tiếp bằng cách sử dụng các chất oxy hóa thích hợp được tạo thành trong quá trình anốt

Khi quá trình điện phân bắt đầu trong hệ điện hóa, tại anốt sẽ xảy ra các phản ứng oxy hóa. Các chất có thể oxy hóa được trong nước thải sẽ bị oxy hóa để chuyển hóa thành các chất không độc hại hoặc ít độc hại với môi trường. Đối với các chất thải hữu cơ, các sản phẩm cuối cùng sau khi có thể đạt được sẽ có thể chỉ là CO_2 và H_2O [19, 20]. Do đó, phương pháp oxy hóa điện hóa hứa hẹn sẽ cung cấp một giải pháp vượt trội rất thân thiện với môi trường và không có sản phẩm ô nhiễm thứ cấp. Một ví dụ minh họa cho ưu thế của phương pháp oxy hóa điện hóa là các kết quả nghiên cứu (hình 1.2) thu được bởi Sarina J. Ergas và các cộng sự khi so sánh các công nghệ sử dụng để xử lý nước thải trong công nghiệp dệt [21, 22, 23, 24]. Có thể thấy rằng phương pháp điện hóa có hiệu quả cao trong cả vấn đề giảm chỉ số COD trong nước thải cũng như giảm độ màu trong nước thải nhưng chi phí tính trên một đơn vị nước thải không cao hơn so với các phương pháp khác [25, 26].



Hình 1.2: Đồ thị so sánh hiệu quả của các phương pháp xử lý nước thải của nhà máy dệt thông qua các yếu tố: chỉ số COD, độ màu và chi phí trên một đơn vị nước thải

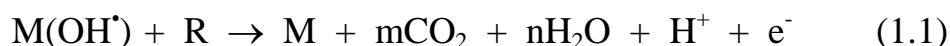
Hình 1.3 thể hiện các quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực anốt trong quá trình điện phân xử lý nước thải. Ở đây M là ký hiệu của vật liệu kim loại dùng làm điện cực anốt. Các chất hữu cơ được đặc trưng bởi R sẽ tham gia các phản ứng với M và các sản phẩm được tạo ra trong quá trình điện phân như O, H⁺... [27, 28, 29].



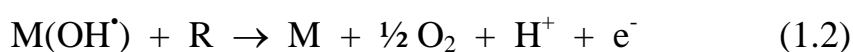
Hình 1.3: Cơ chế oxy hóa các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa trên điện cực anốt

* *Oxy hóa anôt trực tiếp:*

Quá trình oxy hóa trực tiếp bao gồm các giai đoạn a, e và f (hình 1.3). Tác nhân O₂ hoạt hóa được tạo thành là gốc OH[•] hấp phụ vật lý trên bề mặt điện cực anôt (giai đoạn a). Trong trường hợp này, tương tác giữa gốc OH[•] và anôt là yếu. Do đó, khi các chất hữu cơ xuất hiện tại anôt, gốc OH[•] sẽ oxy hóa các chất thải hữu cơ theo phản ứng:



Phản ứng này sẽ bị cạnh tranh bởi phản ứng tạo thành O₂ từ gốc OH[•]:



Vật liệu anôt trong cơ chế này không chỉ đóng vai trò là nguồn cung cấp điện tử cho quá trình oxy hóa chất thải mà còn có vai trò xúc tác cho sự hấp phụ của gốc OH[•] và hạn chế phản ứng phụ thoát O₂. Tương tác giữa gốc OH[•] và điện cực càng yếu thì khả năng phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ càng thấp [30, 31, 32].

Oxy hóa điện hóa các chất ô nhiễm có thể xảy ra trực tiếp trên anôt thông qua việc tạo thành oxy hoạt hóa được hấp thụ vật lý (các gốc hydroxyl hấp thụ OH[•]) hoặc oxy hoạt hóa hấp thụ hóa học (oxy trong mạng tinh thể oxyt MO_{x+1}). Quá trình này thường được gọi là oxy hóa anôt hay oxy hóa trực tiếp và quá trình oxy hóa anôt đã được mô tả bởi Comninellis[33, 34]; Oxy hóa điện hóa biến đổi các chất ô nhiễm độc hại không thể xử lý bằng vi sinh thành những chất hữu cơ có thể xử lý bằng vi sinh, vì vậy sau khi oxy hóa điện hóa dung dịch cần được xử lý bằng vi sinh. Ngược lại, “đốt cháy điện hóa” là oxy hóa điện hóa hoàn toàn thành CO₂ và H₂O và vì vậy không cần phải xử lý tiếp. Tuy nhiên, tính khả thi của quá trình này phụ thuộc vào 3 thông số sau: (1) sự tạo thành các gốc hydroxyl hấp thụ hóa học hoặc vật lý, (2) bản chất tự nhiên của vật liệu anôt và (3) quá trình cạnh tranh với phản ứng thoát oxy [35, 36].

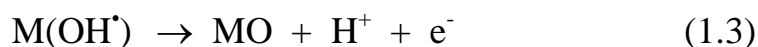
Oxy hóa điện hóa trực tiếp không cần cho thêm một lượng lớn hóa chất vào trong nước thải; hơn nữa không có khả năng tạo thành những sản phẩm

độc hại thứ cấp. Những ưu điểm này đã làm cho oxy hóa điện hóa trực tiếp có sức hút hơn các quá trình oxy hóa khác. Thông số quan trọng nhất trong quá trình này là *vật liệu anốt* [38, 39, 40, 41].

** Oxy hóa anốt gián tiếp:*

Oxy hóa anốt gián tiếp là quá trình sử dụng một chất được tạo thành từ phản ứng điện hóa tại anốt làm chất phản ứng để oxy hóa các chất ô nhiễm thành những sản phẩm ít độc hại hơn. Chất này đóng vai trò như một chất trung gian vận chuyển điện tử giữa các chất ô nhiễm và điện cực trong hệ điện hóa. Có nhiều loại chất trung gian khác nhau được tạo ra trên anốt tùy theo mục đích sử dụng và chúng được phân loại theo cơ chế của phản ứng oxy hóa.

Hình 1.3 cũng minh họa cơ chế của một quá trình oxy hóa gián tiếp sử dụng tác nhân trung gian là O₂ hoạt hóa gồm các giai đoạn a, b, c, và d. Sau giai đoạn hấp phụ gốc OH[•], gốc này tương tác với anốt và tạo thành ôxít MO theo phản ứng:



Cặp oxy hóa – khử MO/M sẽ đóng vai trò như một chất trung gian cho phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ theo phản ứng:



Hiệu quả của quá trình oxy hóa gián tiếp phụ thuộc vào 3 thông số:

- Sự tạo thành của gốc oxy hóa trung gian
- *Bản chất của vật liệu anốt*
- Sự cạnh tranh của phản ứng tạo ra gốc oxy hóa trung gian với phản ứng thoát oxy trên điện cực anốt.

Bên cạnh các chất trung gian có thể tái sinh, oxy hóa gián tiếp còn có thể làm việc trong các hệ liên quan tới các chất oxy hóa không thuận nghịch như Cl₂, HClO, peroxyt và O₃. Các chất này được tạo ra từ phản ứng điện cực tại anốt và có thể được dùng để phá hủy các chất ô nhiễm. Các chất oxy hóa trung gian không thuận nghịch được dùng nhiều nhất là Cl₂ và ClO⁻ được tạo

ra trong quá trình điện phân Cl^- [2, 31, 33, 42]. Trong hầu hết các trường hợp, cả hai loại chất ô nhiễm hữu cơ cũng như vô cơ sẽ bị loại bỏ khi nồng độ của Cl^- cao, điển hình là lớn hơn 3g/l. Tuy nhiên, các hợp chất trung gian hoặc sản phẩm cuối cùng bị clo hóa có thể được tạo thành trong quá trình điện phân nên đã gây trở ngại cho khả năng ứng dụng rộng rãi của phương pháp này. Một số chất thường dùng trong điện phân gián tiếp được liệt kê trong bảng 1.1 [11, 43].

Bảng 1.1: Thế khử chuẩn của một số cặp oxy hóa khử thường được dùng trong lĩnh vực xử lý nước thải bằng phương pháp oxy hóa điện hóa

Cặp oxy hóa khử	Thế khử chuẩn (V/NHE)	Cặp oxy hóa khử	Thế khử chuẩn (V/NHE)
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$	2,80	$\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-$	1,55
O_3/O_2	2,07	$\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$	1,50
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	2,00	Cl_2/Cl^-	1,36
$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$	1,70	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,77		

Những yêu cầu cơ bản cho một quá trình oxy hóa gián tiếp có hiệu suất cao là:

- Giá trị điện thế tại đó các chất trung gian được tạo thành không được quá gần giá trị điện thế của các quá trình thoát oxy và thoát hydro.
- Tốc độ của phản ứng tạo thành các chất trung gian cần phải lớn.
- Tốc độ của phản ứng giữa chất trung gian với các chất ô nhiễm cần phải lớn hơn tốc độ của các phản ứng cạnh tranh khác.
- Sự hấp phụ của các chất ô nhiễm cần phải là nhỏ nhất.

1.2. Vật liệu điện cực anôt

1.2.1. Giới thiệu chung về vật liệu điện cực

Công nghệ điện hóa đang ngày càng phát huy được tác dụng trong nhiều lĩnh vực kinh tế và kỹ thuật, đặc biệt trong công nghệ tổng hợp các hóa chất, vật liệu mới và xử lý ô nhiễm môi trường. Để nghiên cứu ứng dụng một cách hiệu quả các quá trình điện hóa nói chung và oxy hóa điện hóa nói riêng cần thiết phải có những hệ thiết bị và phương pháp nghiên cứu thích hợp, trong đó bản chất các loại vật liệu dùng làm điện cực anôt có vai trò hết sức quan trọng [12, 44, 45].

Vật liệu điện cực là một trong những yếu tố quan trọng xác định chiều hướng của phản ứng điện cực, quyết định tốc độ phản ứng, hiệu suất và chất lượng sản phẩm điện phân. Vật liệu điện cực thường phải thỏa mãn các điều kiện sau: dẫn điện tốt, có tác dụng xúc tác điện hóa hiệu quả đối với những phản ứng mong muốn, chịu được sự ăn mòn hóa chất, bền cơ học, dễ tạo dáng, giá cả hợp lý [28, 29, 46] .

Việc lựa chọn điện cực phải được xem xét cẩn thận bởi vì vật liệu điện cực và việc xử lý hoặc thay đổi bề mặt của nó có thể làm thay đổi hoàn toàn cơ chế quá trình phản ứng, tính chất sản phẩm trung gian, các sản phẩm phụ và do đó sẽ làm thay đổi đặc tính của sản phẩm cuối cùng. Trong công nghệ xử lý môi trường nước thải công nghiệp thì đây là một đặc điểm rất cần lưu ý [27, 30, 38, 47].

Tính chất của vật liệu điện cực thường được thể hiện qua quá thế của phản ứng trên điện cực, đó là đại lượng biểu thị sự thích hợp giữa khả năng của điện cực và chất tham gia phản ứng trên điện cực. Trong quá trình oxy hóa anôt trong môi trường nước, quá thế oxy của điện cực là một yếu tố quan trọng và có ý nghĩa như quá thế hydro của quá trình khử. Tuy nhiên việc lựa chọn vật liệu điện cực anôt có quá thế oxy khác nhau bị hạn chế khi xem xét đến tính chất ăn mòn của vật liệu [38, 48].

Nhiệm vụ khó khăn chính của việc phát triển công nghệ xử lý nước thải hữu cơ bằng phương pháp điện hóa là tìm kiếm những vật liệu anốt không độc hại, có khả năng *oxy hóa gián tiếp hoặc trực tiếp* và các điều kiện điện phân để có thể chuyển đổi chất thải hữu cơ độc hại thành những chất không độc hại với hiệu suất dòng cao. Các tính chất cần thiết khác của điện cực bao gồm giá thành thấp, không độc hại, độ bền và ổn định cao và độ hoạt hóa cao. Vấn đề hiệu suất dòng cũng đặc biệt chú ý bởi vì trong quá trình điện phân nước để tạo thành các gốc hydroxyl OH[•] mong muốn thì oxy cũng được tạo thành và đây là sản phẩm không mong muốn, nó làm giảm hiệu suất dòng. Do đó vật liệu anốt phải có *quá thế cao đối với quá trình thoát oxy* mới có thể oxy hóa trực tiếp các chất hữu cơ độc hại [41, 49, 50].

Về tổng thể, anốt hữu ích phải thỏa mãn ba yêu cầu chính sau: *dẫn điện tốt, có khả năng xúc tác điện hóa và bền vững*. Dẫn điện tốt là cần thiết để làm tăng hiệu quả sử dụng điện (không tốn điện). Những tính chất xúc tác điện hóa tốt là quan trọng để làm tăng độ sạch sản phẩm và hiệu quả điện phân. Anốt bền vững (hao mòn ít) sẽ kéo dài tuổi thọ của anốt, không gây bẩn sản phẩm và giảm giá thành trong việc duy trì bảo dưỡng. Ngoài ra, vật liệu điện cực anốt phải có điện trở nhỏ, tản nhiệt tốt, ít xảy ra phản ứng phụ, chịu nhiệt độ cao; có giá thành hợp lý, chế tạo đơn giản và không gây ô nhiễm môi trường [51, 52].

1.2.2. Một số loại vật liệu dùng để chế tạo điện cực anốt

Về mặt lý thuyết, bất kỳ vật dẫn điện tử nào cũng có thể sử dụng làm điện cực anốt, nhưng chỉ có một số vật liệu được sử dụng trong thực tế, thỏa mãn các điều kiện: giá thành thấp, có tính chất điện hóa hợp lý và có độ bền ăn mòn cao. Các vật liệu chế tạo anốt thường dùng là:

- *Graphit*: Vật liệu này có độ bền hóa cao, độ tiêu hao lớn 2 - 5 kg/A.năm, phụ thuộc mật độ dòng phân cực; độ dẫn điện khá lớn, có thể chế tạo ở các dạng khác nhau, gia công dễ dàng. Tính chất phụ thuộc khá nhiều vào công nghệ chế tạo. Tuy nhiên, nó không bền cơ học, chịu mài mòn kém,

dễ nứt vỡ; chỉ sử dụng rộng rãi trong môi trường ít chịu tác động của ngoại lực.

- *Chì và hợp kim của chì*: Có độ bền cơ học cao, mật độ dòng lớn 100-200 A/m²; dùng trong nhiều môi trường khác nhau, cả môi trường có độ xâm thực lớn; công nghệ chế tạo đơn giản. Nhưng lại dễ tạo ra lớp màng đặc sít, bám chắc trên bề mặt vật liệu, tăng điện trở làm tiêu hao điện, cản trở sự hoạt động của điện cực Pb; gây ô nhiễm môi trường rất lớn [54, 55, 56].

- *Thép không gỉ*: Thép chứa một hàm lượng lớn các nguyên tố Cr, Ni, Si có độ bền chống ăn mòn cao, tuy nhiên do có chứa các phụ gia trên nên dễ dàng tạo ra các màng thụ động [55].

- *Hợp kim nhôm, kẽm*: Đa số hợp kim nhôm có tính bền cơ học cao và được sử dụng rất rộng rãi trong kiến trúc, xây dựng và các ngành công nghệ cao sản xuất ô tô, máy bay, các dụng cụ nhà bếp. Hợp kim nhôm, kẽm được sử dụng làm vật liệu anốt tan trong bảo vệ kim loại của các công trình trong môi trường xâm thực; đóng vai trò là anốt hy sinh. Trong quá trình điện phân các ion Al³⁺, Zn²⁺ tan ra từ điện cực anốt đóng vai trò là tâm keo tụ tách các tạp chất trong nước thải. Các vật liệu này có lượng tiêu hao điện cực lớn, khả năng làm việc hạn chế ở mật độ dòng cao [58, 59].

- *Titan và hợp kim titan*

Titan có khả năng kéo dãn tốt, nhẹ, chống ăn mòn tốt và khả năng chịu được nhiệt độ rất cao. Có độ bền cơ, độ bền hóa rất cao trong nhiều môi trường, tốc độ ăn mòn thấp; mật độ dòng lớn 800 – 1000 A/m², có tính chất tốt. Hợp kim titan được dùng chủ yếu trong hàng không, tàu hải quân, tên lửa, trong ngành kỹ thuật công nghiệp. Titan có chứa các tạp chất của oxy, nitơ, sắt, silic và cacbon tăng độ dẻo và giảm tác động khi nhiệt độ cao. Trong các hợp chất titan chủ yếu tồn tại trạng thái oxy hóa là 4, hiếm khi ở trạng thái oxy hóa là 3 và 2. Khả năng chống ăn mòn cao do sự hiện diện trên bề mặt một tấm màng oxyt mỏng. Titan bền trong nước biển, trong dung dịch clorua, ClO⁻, HNO₃, oxalic, formic... Titan không bền khi có mặt các chất oxy hóa

như trong H_2SO_4 và HCl tinh khiết, hypochlorit... nhưng lại bền trong axit có chứa các ion Fe^{3+} ($FeCl_3$) hoặc Cu^{2+} ($CuCl_2$) [53, 60].

Trong mỗi công nghệ mới, vật liệu anốt đóng một vai trò quan trọng. Một điện cực lí tưởng dùng trong quá trình oxy hóa anốt phải đảm bảo được các tiêu chuẩn: độ bền cao, độ dẫn điện tốt, có khả năng xúc tác chọn lọc cho các phản ứng oxy hóa tại anốt và có quá thế cao cho phản ứng thoát oxy để đảm bảo hiệu suất cao cho quá trình oxy hóa các chất thải. Chính vì nguyên nhân trên trong lĩnh vực nghiên cứu ứng dụng phương pháp điện hóa để xử lý nước thải công nghiệp người ta thường sử dụng các vật liệu anốt trơ.

Bảng 1.2 [43] đưa ra sự so sánh quá thế thoát oxy trên những vật liệu anốt được nghiên cứu nhiều nhất.

Bảng 1.2: Điện thế thoát oxy trên các anốt khác nhau

Anốt	E [V(NHE)]	Điều kiện	Anốt	E [V(NHE)]	Điều kiện
Pt	1,3	0,5M H_2SO_4	SnO_2	1,9	0,5M H_2SO_4
IrO_2	1,6	0,5M H_2SO_4	Si/BDD	2,3	0,5M H_2SO_4
Graphit	1,7	0,5M H_2SO_4	Ti/BDD	2,7	0,5M H_2SO_4
PbO_2	1,9	1M $HClO_4$			

1.2.3. Một số yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của anốt

Cơ chế hoà tan của anốt phủ oxyt phụ thuộc vào điều kiện làm việc, như nồng độ ion Cl^- , nhiệt độ, pH và mật độ dòng. Việc đánh giá thời gian sống của anốt cũng đã được nghiên cứu, song cũng rất khó khăn vì tốc độ hoà tan rất chậm dưới điều kiện hoạt động bình thường và những thử nghiệm gia tốc hoàn toàn không giống các điều kiện bình thường. Các thử nghiệm gia tốc thường được thực hiện trong dung dịch axit với nồng độ ion Cl^- thấp và mật độ dòng cao. Dưới những điều kiện này quá trình giải phóng oxy chiếm ưu thế, và thời gian sống của điện cực không những phụ thuộc vào sự ăn mòn của lớp hoạt hoá mà còn phụ thuộc vào khả năng tạo lớp điện trở TiO_2 giữa bề mặt nền titan và lớp phủ hoạt hoá [44, 61, 62].

Khi một điện cực oxyt được nhúng vào trong dung dịch nước thì nó được che phủ bởi các nhóm H^+ hoặc OH^- mà nồng độ của chúng sẽ phụ thuộc vào bản chất tự nhiên của oxyt. Sự hấp phụ các ion lạ sẽ thay thế các ion H^+ hoặc OH^- . Sự hấp phụ của các anion phụ thuộc vào ái lực hấp phụ đặc biệt của chúng, nồng độ anion và thế điện cực. Ở những điện thế hoạt động bình thường sự hấp phụ của ion Cl^- trên bề mặt anôt PbO_2 sẽ phụ thuộc vào điện thế. Sự hấp phụ của Cl^- giảm khi pH dung dịch tăng. Khi những điều kiện dung dịch không thuận lợi cho việc hấp phụ ion Cl^- thì những cấu tử chứa oxy sẽ hấp phụ lên trên các điểm hoạt hoá và như vậy khả năng phản ứng giải phóng oxy sẽ tăng lên [63, 64].

a) Ảnh hưởng của mật độ dòng đến tốc độ hoà tan anôt.

Tăng mật độ dòng sẽ làm tăng tốc độ chuyển điện tích và điện thế của anôt, và tốc độ của các phản ứng riêng biệt sẽ tăng theo tính chất phân cực của chúng, ví dụ như trong trường hợp đơn giản nhất là theo các hệ số Tafel của chúng. Trong điện phân xút-clo hàm lượng oxy của khí thu được giảm khi mật độ dòng tăng. Nguyên nhân là do phản ứng thoát clo có hệ số Tafel thấp hơn hệ số Tafel của phản ứng thoát oxy, cho nên tốc độ riêng phần của phản ứng thoát clo tăng nhanh hơn tốc độ riêng phần của phản ứng thoát oxy khi mật độ dòng điện phân tăng. Tuy nhiên, điều đó không có thể ức chế tốc độ hoà tan anôt khi mật độ dòng cao, bởi vì tốc độ thoát oxy tuyệt đối cũng như tốc độ hoà tan anôt sẽ tăng khi mật độ dòng tăng. Như vậy, trong sản xuất khí clo thì lượng anôt tiêu thụ sẽ giảm so với lượng khí clo được sản xuất khi mật độ dòng tăng, trong khi đó trong bảo vệ catôt thì sử dụng mật độ dòng thấp hơn sẽ kéo dài thời gian hoạt động của anôt.

Sự hoà tan oxyt kim loại (ví dụ như PbO_2) xảy ra đồng thời và liên quan với sự thoát oxy. Điều đó đưa đến giả thiết rằng ở một điện thế hoặc một mật độ dòng tới hạn, tốc độ thoát oxy quá thấp thì sự hoà tan của lớp oxyt coi như không xảy ra.

b) Ảnh hưởng của nồng độ Cl^- đến tốc độ hoà tan anôt.

Tốc độ hoà tan anôt phụ thuộc vào quá trình thoát oxy, trong khi đó phản ứng thoát clo và oxy xảy ra trên bề mặt anôt là các phản ứng cạnh tranh và phụ thuộc vào nồng độ Cl^- . Tốc độ thoát oxy riêng phần tăng với sự giảm nồng độ Cl^- . Ví dụ khí clo được sản xuất trong các bể xút-clo chứa khoảng 2-3% oxy, nhưng trong sản xuất hypochlorit khí thoát ra của quá trình anôt có thể chứa trên 10% oxy. Tuy nhiên, không có thể xác định được rõ ràng phần oxy tạo thành do phân huỷ nước và phần oxy do oxy hoá các hợp chất oxy của clo. Điều đó rất quan trọng vì chỉ có quá trình thoát oxy bằng điện hoá mới cho là gây nên sự hoà tan của oxyt kim loại. Khi những điều kiện phù hợp cho sản xuất clo thì phần lớn oxy được tạo thành bằng hoá học, nhưng phần oxy được tạo thành do điện hoá (do phân huỷ nước) sẽ tăng khi điều kiện bắt đầu ưu tiên quá trình thoát oxy.

c) Ảnh hưởng của pH đến tốc độ hoà tan anôt.

Ảnh hưởng của pH dung dịch dẫn đến hao mòn anôt là do sự thay đổi tốc độ phản ứng thoát oxy và clo. Tăng pH, về mặt nhiệt động sẽ làm dễ dàng quá trình thoát oxy, nhưng tốc độ thoát clo cũng thấy tăng khi tăng pH. Độ axit trong các lỗ xốp của anôt tăng lên trong quá trình hoạt động do đó tốc độ thoát oxy giảm và như vậy tốc độ hoà tan bên trong anôt sẽ bị hạn chế.

Ảnh hưởng của pH đến hoà tan anôt trên cơ sở hỗn hợp oxyt kim loại là khá phức tạp do những oxyt kim loại có độ bền ăn mòn khác nhau [11, 52].

1.2.4. Chế tạo điện cực anôt oxyt bằng phương pháp phân huỷ nhiệt

Các kỹ thuật sử dụng để chế tạo điện cực oxyt phải đạt được những mục đích sau: (1) độ dẫn cao; (2) lớp phủ hoạt hóa phải mỏng để cho giá thành thấp nhất và để giảm ảnh hưởng có thể đến độ dẫn của lớp phủ; (3) việc chế tạo điện cực nhanh và dễ dàng; (4) lớp phủ có độ ổn định cơ học cao.

Anôt trơ trên cơ sở hỗn hợp oxyt kim loại thường được chế tạo từ kim loại nền và lớp phủ hoạt hóa điện hóa. *Kim loại nền* có khả năng thụ động,

bền hóa học và điện hóa dưới tác dụng của dòng anôt như titan hoặc tantali. *Lớp phủ hoạt hóa* là lớp hỗn hợp oxyt kim loại trong đó có oxyt kim loại chuyển tiếp dẫn điện. Hỗn hợp oxyt kim loại gồm những oxyt hoạt hóa và oxyt trơ, thành phần hoạt hóa thường là RuO_2 và IrO_2 và thành phần trơ thường là TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 để tăng độ bền của anôt và giảm giá thành [65, 66, 67]. Chức năng của lớp phủ hoạt hóa là cung cấp dòng điện đến bề mặt tiếp giáp điện cực - dung dịch và giữ cho các phản ứng anôt theo yêu cầu xảy ra.

Về nguyên tắc có nhiều phương pháp có thể sử dụng để chế tạo lớp oxyt trên các nền khác nhau như phương pháp điện phân, phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi CVD, phương pháp sol-gel..., nhưng trong thực tế *phương pháp phân hủy nhiệt* lớp dung dịch muối phủ trên bề mặt nền (titan) thường được sử dụng do kỹ thuật đơn giản nhưng hiệu quả, tính chất lớp phủ tốt, diện tích bề mặt thực cao (tăng độ hoạt hóa), đáp ứng tốt nhất các yêu cầu kỹ thuật của vật liệu điện cực anôt. Các bước cơ bản bao gồm hòa tan hợp chất chứa kim loại cần tạo oxyt trong dung dịch phù hợp, phủ dung dịch đó trên nền chẳng hạn Ti đã được xử lý bề mặt và nung ở nhiệt độ được chọn. Việc lựa chọn nhiệt độ nung phụ thuộc vào vật liệu ban đầu để tạo oxyt và bản chất vật liệu nền. Thông thường nhiệt độ nung phải đủ lớn để đảm bảo sự phân hủy lớn nhất nhưng đủ thấp để tránh quá thiêu kết sản phẩm cuối cùng. Việc tạo ra một số lớp phủ oxyt kim loại từ phương pháp phân hủy nhiệt các muối được tóm tắt trong bảng 1.3 [7, 41, 49, 68] (thay bằng TL 62, 69,70)

Bảng 1.3: Một số vật liệu anốt được chế tạo bằng phương pháp phân huỷ nhiệt

Anốt	Quy trình chế tạo
RuO ₂	Muối RuCl ₃ được hòa tan trong isopropanol hoặc butanol. Sau mỗi lần phủ dung dịch, mẫu được sấy ở 50 °C, sau đó nung ở 300-500 °C [69]
IrO ₂	Chế tạo tương tự như RuO ₂ từ IrCl ₄ và nhiệt độ nung từ 400-550 °C [69]
PtO ₂	H ₂ PtCl ₆ được hòa tan trong dung dịch axit, phủ lên nền titan, sấy ở nhiệt độ < 100 °C, sau đó nung ở 350-450 °C [70]
MnO ₂	Có thể chế tạo bằng phương pháp điện phân hoặc phân huỷ nhiệt. Trong phương pháp phân huỷ nhiệt, dung dịch Mn(NO ₃) ₂ được dùng làm dung dịch phủ và nhiệt độ nung là 190-200 °C [70]
SnO ₂	Muối SnCl ₄ được hòa tan trong isopropanol hoặc butanol. Sau mỗi lần phủ dung dịch, mẫu được sấy ở 50-60 °C, sau đó nung ở 300-500 °C [62, 70].

1.3. Tình hình nghiên cứu điện cực anốt trơ và ứng dụng của chúng

Điện cực anốt trơ (dimensionally stable anodes - DSA) là loại điện cực đặc biệt của hỗn hợp các oxyt kim loại chuyển tiếp (SnO₂, IrO₂, RuO₂, Sb₂O₃...) phủ trên nền titan. Chúng là những loại điện cực mới có độ bền điện hóa, hóa học và hoạt tính xúc tác cao đã và đang là mục tiêu nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên thế giới nhằm nâng cao tính năng và mở rộng phạm vi ứng dụng của anốt trong các lĩnh vực điện hóa khác nhau [23, 61, 62, 71].

Cho đến nay, trên thế giới nhiều hệ anốt trơ dựa trên DSA đã được phát triển và sử dụng rộng rãi trong các công nghệ điện hóa khác nhau như công nghệ điện phân: xút-clo, chlorat, tổng hợp các chất hữu cơ..., công nghệ bảo vệ catốt chống ăn mòn, công nghệ xử lý môi trường: sản xuất các chất khử trùng và oxy hóa, xử lý nước thải, nước ô nhiễm..., do các tính chất ưu việt của chúng như độ dẫn điện, khả năng xúc tác điện hóa và độ bền cao so với

các loại vật liệu anốt truyền thống khác (graphit, gang ferosilic, magnetit, PbO_2 ...).

Vào những năm 90, hàng loạt hỗn hợp oxyt hai hoặc ba cấu tử đã được thử nghiệm. Các loại oxyt iridi, ruteni và platin được chọn làm các cấu tử dẫn điện và xúc tác; còn các oxyt tantali, titan và thiếc được sử dụng như các chất ổn định không dẫn điện [60, 72, 73].

Điện cực Pt được nghiên cứu rộng rãi nhất trong lĩnh vực oxy hóa điện hóa. Điện cực Pt được ứng dụng rộng rãi để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ: nước thải urine, thuốc trừ sâu, tannins, các chất ô nhiễm hữu cơ hiện đại. Màng Pt phủ trên Ti cũng được ứng dụng để loại bỏ các chất nhuộm màu, tannery, axit benzoic và bisphenol-A. Theo Comminellis, sự oxy hóa lựa chọn có thể xảy ra trên điện cực với sự tạo thành PtO_x . Hiệu suất đối với điện cực này phụ thuộc rất nhiều vào quá trình chuẩn bị chế tạo điện cực. Các điện cực Pt cải tiến với các chất bổ sung như Pt/WO_x và $Ti/Pt-Ir$ cũng đã được nghiên cứu để oxy hóa các axit cacboxylic và các chất nhuộm màu. Trong cả hai nghiên cứu, hiệu suất dòng cao (80-100%) và gần 99% axit và gần 50% chất nhuộm màu đã bị oxy hóa [19, 33, 34, 63, 77].

Comminellis và cộng sự đã nghiên cứu oxy hóa điện hóa của phenol trên điện cực Pt cho xử lý nước thải. Dung dịch điện phân là Na_2SO_4 150g/l với pH là 3 và 12,5 và nồng độ phenol là 1,2, 4, 10 mmol/l. Kết quả thu được là chỉ số oxy hóa EOI không phụ thuộc vào mật độ dòng điện phân và nhiệt độ mà chỉ phụ thuộc vào pH và nồng độ phenol. Kết quả phân tích các hợp chất trung gian tạo thành trong phản ứng chứng minh hai con đường oxy hóa của phenol: Oxy hóa hóa học với sự tạo thành của gốc OH^\bullet và oxy hóa trực tiếp của các phân tử phenol hấp phụ trên bề mặt điện cực và/hoặc các hợp chất trung gian của nó thành CO_2 .

TiO_2 được sử dụng trong xử lý nước thải như một chất quang xúc tác. Bằng cách thêm vào Nb và Ta, độ dẫn của TiO_2 được cải thiện cho phép sử dụng như một chất xúc tác điện hóa cho quá trình oxy hóa chất ô nhiễm. Điện

cực này thường được chế tạo bằng cách nung nền Ti phủ màng Nb hoặc Ta bổ sung cho TiO_2 [7, 15, 18, 47]. Điện cực TiO_2 bền tại mật độ dòng thấp ($<30\text{A/m}^2$) nhưng tuổi thọ của nó giảm đáng kể khi làm việc tại mật độ dòng cao [67, 79].

Điện cực màng kim cương BDD là một vật liệu hiệu quả cho sự phá hủy các chất ô nhiễm như amoni, CN^- , phenol, chlorophenol, aniline, chất nhuộm màu, chất hoạt động bề mặt và nhiều hợp chất khác [72, 80, 81]. Không như các điện cực khác, màng BDD được kết tủa trên Si, Ta, Nb, và W bằng phương pháp bay hơi hóa học (CVD) và có độ bền điện hóa cao. Tuy nhiên, chỉ có điện cực BDD trên nền Si được ứng dụng rộng rãi mặc dù nó có những nhược điểm là dễ vỡ và độ dẫn của nền Si là tương đối thấp. Mặt khác, khả năng ứng dụng của BDD trên nền Nb, Ta và W là khó thực hiện do chi phí cho vật liệu nền quá cao [58]. Ti có đầy đủ các ưu điểm của một vật liệu nền hoàn hảo nên điện cực Ti/BDD đã và đang được nghiên cứu sử dụng để phân hủy một số chất ô nhiễm như các chất nhuộm màu, các axit cacboxylic, và các hợp chất phenol [58, 81, 82, 83, 84]. Carey và đồng nghiệp đã có Patent về sử dụng điện cực Si/ BDD để oxy hóa các chất ô nhiễm hữu cơ. Comninellis và cộng sự cũng đã nghiên cứu oxy hóa anôt của một chất hữu cơ trên Si/BDD cũng như cơ chế mà các chất này bị oxy hóa tại bề mặt điện cực. Giá trị hiệu suất dòng nhận được rất cao, thay đổi từ 33,4% đến hơn 95% phụ thuộc vào bản chất của chất ô nhiễm và điều kiện oxy hóa. Beck cũng đã thu được kết quả như Comninellis khi so sánh các điện cực Si/BDD, Ti/SnO_2 , Ta/PbO_2 và Pt cho oxy hóa phenol. Với điện lượng đi qua dung dịch là 20Ah, TOC giảm từ 1500 tới 50mg/l với Si/BDD và khoảng 300, 650 và 950g/l với các điện cực Ti/SnO_2 , Ta/PbO_2 và Pt tương ứng [1, 5, 13, 20, 30-33].

P.L.Hagans và các cộng sự đã nghiên cứu quá trình oxy hóa điện hóa phenol trên điện cực màng kim cương BDD. Thí nghiệm sử dụng một hệ điện phân tuần hoàn với dung dịch H_2SO_4 0,1M và phenol 10mM. Các phép đo quét thế vòng CV đã chỉ ra rằng quá trình oxy hóa của phenol bởi điện cực

BDD vẫn tiếp tục xảy ra sau nhiều chu kỳ đo CV. Kết quả phân tích tổng cacbon hữu cơ TOC cho thấy sự thay đổi của TOC phụ thuộc vào thời gian điện phân và dòng điện đi qua hệ. TOC có thể giảm tới $< 0,1\%$ đã chứng tỏ một quá trình chuyển hóa hoàn toàn của phenol thành CO_2 . [41, 49, 85]

Để so sánh khả năng làm việc của các điện cực hoạt hóa và điện cực không hoạt hóa, P. Canizaes và các cộng sự đã sử dụng điện cực BDD và điện cực thép không rỉ để điện phân oxy hóa điện hóa phenol. Nghiên cứu đã chỉ ra những sự khác nhau trong tính chất điện hóa của hai loại điện cực. Bề mặt điện cực thép không rỉ thay đổi nhiều trong khi điện phân làm ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa của phenol. Ngược lại điện cực BDD hầu như không bị thay đổi trong suốt quá trình làm việc. Các thông số nhiệt độ, mật độ dòng điện, nồng độ phenol ban đầu ảnh hưởng khác nhau đến cả hai loại điện cực. Khi sử dụng điện cực BDD tốc độ chuyển hóa phenol thành CO_2 giảm khi tăng nhiệt độ và mật độ dòng điện [15, 86].

Gần đây một số điện cực đa lớp biến tính bao gồm hỗn hợp hai hoặc ba oxyt như Ti/Sb-SnO_2 [62], $\text{Ti-Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ [83], $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$ [69], $\text{Ti/SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ [6], $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/Ce-PbO}_2$ [87] cũng đã được nghiên cứu và hiệu suất điện hóa đã được tăng lên.

N. Belhadj và cộng sự đã sử dụng các điện cực PbO_2 để nghiên cứu động học của quá trình điện phân phá hủy phenol. Ba loại điện cực đã được sử dụng là Ti/PbO_2 , $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{/PbO}_2$, $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{/Bi}_2\text{O}_5\text{-PbO}_2$ [6, 83, 84]. Lớp phủ trung gian $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ được chuẩn bị bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Các lớp PbO_2 và $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-PbO}_2$ được chuẩn bị bằng phương pháp mạ điện. Ảnh hưởng của ion perchlorate đến quá trình điện cực được nghiên cứu bằng cách đưa thêm axit HClO_4 vào trong dung dịch mạ điện dùng để chuẩn bị điện cực [39, 88]. Dung dịch điện phân có $\text{pH} = 2$ và nồng độ phenol ban đầu là 21 mM. Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng các ion perchlorate có ảnh hưởng đến quá trình vận chuyển của các nguyên tử O trên bề mặt điện cực. Mặc dù có cùng tốc độ phân hủy phenol nhưng điện cực PbO_2 chứa ion

perchlorate có tốc độ phá hủy 1,4 Benzoquinone thấp hơn 3 lần so với điện cực PbO_2 . Khi có thêm sự bổ sung của Bi thì hiệu suất phân hủy phenol trên bề mặt điện cực cao hơn và trong cả ba loại điện cực thì điện cực PbO_2 tinh khiết có hiệu suất phân hủy cao nhất [78, 89].

Tại Việt Nam, vấn đề xử lý nước thải có chứa các chất hữu cơ độc hại bằng phương pháp oxy hóa đã và đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Một số công trình nghiên cứu gần đây trong lĩnh vực điện hóa nghiên cứu xử lý các nước thải có chứa các hợp chất phenol sử dụng các loại anốt như Ti/PbO_2 , Ti/SnO_2 ... đã được thực hiện tại các đơn vị khoa học như: Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hóa học, Viện Khoa học Công nghệ Môi trường ... Trung tâm Môi trường thuộc Viện Kỹ Thuật Quân sự đã triển khai một hệ thống xử lý nước thải có chứa các chất nhạy nổ như TNT, TNR bằng phương pháp oxy hóa điện hóa tại nhà máy Z121 trên tỉnh Phú Thọ. Đặc biệt, tại Viện Khoa học Vật liệu, phòng Ăn mòn và Bảo vệ Vật liệu đã chế tạo thành công vật liệu anốt trợ nền Ti phủ hỗn hợp ôxít kim loại RuO_2 , IrO_2 , TiO_2 ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải.

1.4. Cơ sở lựa chọn điện cực anốt hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$

Ngoài các cơ sở đã trình bày trên, việc lựa chọn điện cực anốt hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ cho quá trình nghiên cứu trong đề tài còn dựa vào các cơ sở sau:

Trong lĩnh vực xử lý môi trường nước thải bị ô nhiễm các chất hữu cơ độc hại thì điện cực anốt dựa trên cơ sở hỗn hợp các oxyt kim loại chuyển tiếp và oxyt trợ, vừa có khả năng dẫn điện vừa có độ bền hóa học và điện hóa cao và ít độc hơn với môi trường được lựa chọn sử dụng bởi lẽ trong quá trình oxy hóa các chất này sẽ không tan ra, vì thế không có khả năng gây ô nhiễm thứ cấp, hơn nữa mật độ dòng hoạt động lại thấp [28, 29, 47, 90, 91].

Báo cáo về việc áp dụng PbO_2 như là một chất thay thế của điện cực Pt trong ngành công nghiệp ClO_4^- có từ trước 1930, nhưng nghiên cứu và chuẩn

bị của điện cực Ti dựa trên PbO_2 chỉ được bắt đầu từ 20 năm trước đây. Một số công trình nghiên cứu đã cho thấy PbO_2 được coi như là một điện cực oxyt kim loại tuyệt vời và được sử dụng rộng rãi trong quá trình oxy hóa điện hóa vì nó có chi phí thấp hơn so với các kim loại quý, có khả năng thay thế các loại vật liệu anốt quý như Pt, Au và công nghệ chế tạo đơn giản [3, 4]. Điện cực trên cơ sở oxyt kim loại PbO_2 được sử dụng trong quá trình điện hóa nhờ có khả năng dẫn điện cao, khả năng chống ăn mòn hóa học tốt, có khả năng xúc tác cao cho các phản ứng oxy hóa. Ngoài ra, màng mỏng PbO_2 còn có các ưu điểm là dẫn nhiệt tốt, bền trong các môi trường, có tính oxy hóa mạnh, chịu mật độ dòng lớn [71, 87, 89].

PbO_2 là một vật liệu đa hình với hai hình thức thù hình: dạng thoi α - PbO_2 với cấu trúc nhỏ gọn và tứ giác β - PbO_2 với cấu trúc xếp. Chủ yếu là sử dụng cấu trúc dạng β - PbO_2 để xử lý vì nó có tính hoạt hóa cao hơn nhiều và diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với dạng α - PbO_2 [90].

Việc chế tạo điện cực Ti/ PbO_2 đã được phát triển ứng dụng cho quá trình oxy hóa điện hóa loại bỏ hiệu quả o-nitrophenol từ dung dịch nước thải [46]. Song và cộng sự [74] sử dụng điện cực PbO_2 pha tạp Sb làm anốt trong môi trường axit nhằm xử lý 4-Chloro-3-methyl phenol đã đạt hiệu quả cao. Kirk đã nhận ra ứng dụng đầu tiên của của PbO_2 cho oxy hóa tạp chất hữu cơ aniline. Vật liệu anốt này được dùng để xử lý một vài hợp chất hữu cơ khác như indol, glucose, chloranilic axit, tryptophan và bezoquinone. Cùng thời gian này, lớp màng PbO_2 trên Ti được dùng để oxy hóa benzoquinone, phenol, chlorophenol, và một số chất hữu cơ độc hại khác [92, 93, 94]. Trong các nghiên cứu này, vật liệu anốt đã cho hiệu suất dòng điện cao. Tuy nhiên giá trị hiệu suất dòng điện rất khác nhau phụ thuộc điều kiện thí nghiệm. Kaba và các đồng nghiệp đã đạt được hiệu suất 95% khi các chất hữu cơ ô nhiễm từ nước thải sinh khối có chứa urine. Trong khi đó các thực nghiệm của Kirk chỉ thu được hiệu suất thấp (16-21%) và hiệu suất này phụ thuộc nhiều vào giá trị điện thế và các thông số thí nghiệm khác. Nhược điểm lớn nhất cho đến nay

làm hạn chế sự ứng dụng của điện cực PbO_2 là sự tạo thành của Pb^{2+} có thể gây ra ô nhiễm nước [71, 87, 89].

Tahar và Savall [90, 91, 95] mô tả quá trình oxy hóa phenol trên điện cực PbO_2 bằng cách sử dụng các chất nền kim loại khác nhau (Ti, Ta, và Pb) với sự thay đổi chế độ làm việc trong bể điện phân. Andrade và cộng sự [29, 47] nghiên cứu quá trình oxy hóa phenol trong H_2SO_4 bằng cách sử dụng điện cực PbO_2 tinh khiết hoặc F^- , Co^- và Co/F^- được pha tạp trong điện cực PbO_2 trong bộ phận máy lọc ép [47].

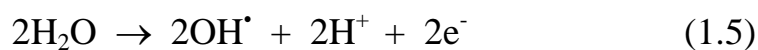
Có một số công trình nghiên cứu chế tạo hệ $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp hoà phân và sử dụng như là anốt có *quá thế oxy cao* để oxy hóa điện hóa các chất hữu cơ. Ưu điểm của hệ anốt này là không sử dụng các oxyt kim loại quý, nhưng độ dẫn của nó không cao và không xúc tác cho quá trình giải phóng oxy như các anốt chứa RuO_2 , IrO_2 hoặc PbO_2 [69, 87]

Song và các cộng sự [75] đã điều tra sự suy thoái điện hóa 0,70 mM 4-chloro-3-methyl phenol trên điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$. Hiệu quả loại bỏ TOC đạt 50% sau khi điện phân cho 8 giờ ở mật dòng là 100 A/m^2 . Wang et al đã nghiên cứu sự suy thoái điện hóa của 90 mg/L 2,4-dichlorophenol trên hệ điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$. Việc loại bỏ hiệu TOC đạt 36% sau khi điện phân cho 6 giờ với mật độ dòng là 5 mA/cm^2 . Lớp phủ SnO_2 cũng có hoạt tính tương tự như PbO_2 . Tại cực dương SnO_2 , các chất hữu cơ phản ứng với cả gốc hydroxyl hấp thụ và gốc hydroxyl tự do nên nâng cao hiệu quả cho việc xử lý các chất hữu cơ [38].

Theo Yinghan Zhenga và các cộng sự [90, 91], lớp xen giữa $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ đóng một vai trò rất quan trọng tạo điều kiện thuận lợi cho lớp PbO_2 được hình thành nhờ phương pháp mạ điện. Các điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ thu được không chỉ có sự ổn định điện cao mà còn có tác dụng tốt trong việc làm suy giảm các chất ô nhiễm. Khi phân cực ở mật độ dòng 4 A/cm^2 trong dung dịch H_2SO_4 0,5M, thời gian sống của điện cực đạt 59 giờ. Việc loại bỏ COD khoảng 94% và 53% cho xuống cấp

phenol 500 mg/l với mật độ dòng 100 A/m², và khoảng 82% và 25% cho xuống cấp 4- chlorophenol 1 mM với mật độ dòng 200 A/m² [91].

So sánh tính chất điện hóa của điện cực Pt và điện cực SnO₂ trong oxy hóa điện hóa phenol cũng đã được Comninellis và cộng sự thực hiện [66]. Sự khác biệt chính nhận được là: tại điện cực SnO₂ chỉ có một lượng rất nhỏ các hợp chất trung gian thom tồn tại trong khi đối với điện cực Pt lượng hợp chất trung gian này là rất lớn. Các axit aliphatic bị oxy hóa nhanh tại điện cực SnO₂ nhưng không hoạt hóa điện hóa đối với điện cực Pt. Cơ chế của quá trình oxy hóa điện hóa trên điện cực SnO₂ cũng đã được đề xuất. Bước đầu tiên gốc OH[•] được tạo thành do phản ứng điện phân của nước:



gốc OH[•] này sẽ oxy hóa phenol tại bề mặt điện cực thành CO₂[62, 65, 96, 97].

Để góp phần vào lĩnh vực này các nhóm nghiên cứu ở Việt Nam gồm các tác giả Trịnh Xuân Sén, Trương Thị Hạnh, Nguyễn Thị Bích Lộc (Khoa Hóa học, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên - Đại Học Quốc Gia Hà Nội) và Trần Quốc Tùy (Trung tâm Khoa học Kỹ thuật và Công nghệ Quân sự BQP) [44] cũng đã tiến hành nghiên cứu chế tạo điện cực PbO₂/Ti và tính chất điện hóa của chúng trong môi trường chất điện ly nhằm làm tăng độ bền và tính chất điện hóa của điện cực. Nhóm nghiên cứu đã dùng phương pháp điện phân để chế tạo lớp phủ PbO₂ trên nền titan kim loại. Kết quả nghiên cứu cho thấy, điện cực PbO₂ được chế tạo bằng phương pháp điện phân bao gồm hai lớp α -PbO₂ và β -PbO₂ có độ bền cao hơn điện cực chỉ có một lớp β -PbO₂; với thời gian điện phân là 30 phút, điện cực PbO₂ có khả năng trao đổi electron đối với hệ oxy hóa khử đã khảo sát và độ bền hòa tan anốt của nó trong dung dịch NaCl cao nhất; điện cực PbO₂ được chế tạo trên nền Ti có phủ lớp SnO₂ có độ bền hòa tan anốt trong dung dịch NaCl, Na₂SO₄ và Na₃PO₄ cao hơn các điện cực PbO₂/C (màng PbO₂ trên nền graphit cacbon) và PbO₂/Ti.

Một trong những nghiên cứu của ngành điện hóa hiện nay là chế tạo các điện cực dạng màng mỏng oxyt kim loại trên nền vật liệu trơ, đặc biệt là nền titan kim loại. Gần đây, một số điện cực được chế tạo bao gồm hệ nhị phân và bậc ba các hỗn hợp oxyt cũng đã được nghiên cứu và hiệu suất của quá trình điện phân được nâng cao [65, 83]. Một số điện cực anốt trên cơ sở hỗn hợp các oxyt hoạt hóa và oxyt trơ phủ trên nền titan bằng phương pháp phân hủy nhiệt ở nhiệt độ thấp có các đặc tính nổi trội được ứng dụng rộng rãi. Thành phần chính của dung dịch phủ bao gồm các cấu tử mang ion kim loại Ru, Ir, Ti, Sn, Sb, butanol và HCl [6, 70].

Anốt Ti/RuO₂-TiO₂ với 30% RuO₂ và nung ở 450 °C có tính chất điện hóa và độ bền tốt nhất, anốt này chỉ phù hợp cho quá trình thoát clo. Anốt trên cơ sở IrO₂ là Ti/IrO₂ (15%)-RuO₂ (15%)-TiO₂ và Ti/IrO₂ (10%)-Sb₂O₅-SnO₂ được nung ở 500⁰C bền đối với quá trình thoát oxy, có thể áp dụng cho các môi trường và mật độ dòng khác nhau. Lớp phủ trung gian IrO₂ giữa nền titan và lớp phủ hoạt hóa và oxy hóa nền titan bằng dung dịch NaOH + H₂O₂ sẽ làm tăng độ bền điện hóa của anốt. Sự khử hoạt hóa hay độ bền điện hóa của anốt giảm là do sự hòa tan dần dần của các điểm hoạt hóa và nền titan bị thụ động dưới tác động của quá trình thoát oxy [60, 69].

Điện cực anốt trơ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ được chế tạo có cấu trúc đa lớp oxyt hỗn hợp oxyt. Trong đó lớp ngoài cùng có hoạt tính xúc tác điện hóa cao là lớp PbO₂, lớp trung gian là hỗn hợp oxyt SnO₂-Sb₂O₃, cũng có hoạt tính xúc tác điện hóa cao trong quá trình oxy hóa các hợp chất có chứa phenol. Trong các oxyt nói trên chỉ có SnO₂ và PbO₂ là hoàn toàn không tan trong nước, còn Sb₂O₃ có tan trong nước nhưng rất ít. Nồng độ hòa tan trong nước chỉ là 370 ± 37 µg/L sau 7 ngày tiếp xúc ở nhiệt độ 20,8-22,9 °C. Cho dù điện cực Ti/SnO₂-SbO₃ đã được nghiên cứu chỉ ra có hiệu quả cao đối với quá trình oxy hóa phenol, hằng số tốc độ biểu kiến: 6,66x10⁻² min⁻¹, hiệu suất dòng tức thời (instantaneous current effect) là: 78,7%, mức độ suy giảm nồng độ phenol là 98.5%. Trong khi đó đối với điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, các

chỉ số tương ứng là: hằng số tốc độ biểu kiến: $2,49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (cùng bậc độ lớn), hiệu suất dòng tức thời 38,9%, mức độ phân hủy phenol 82,7% [98].

Nghiên cứu trên cũng cho thấy bề mặt của lớp điện cực $\text{SnO}_2\text{-SbO}_3$ có nhiều vết nứt lớn rất khó khắc phục, hơn nữa cho dù rất nhỏ nhưng Sb_2O_3 vẫn hòa tan trong môi trường nước, nên điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ không được các nhà nghiên cứu đánh giá không có khả năng tạo ra với kích thước sử dụng cho quy mô công nghiệp, kể cả điện cực có cấu hình dạng mắt lưới. Trong khi đó hiệu suất phân hủy phenol của điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ có thấp hơn, 82,7% so với 98,5% nhưng điện cực này lại được coi là một anode bền có kích thước qui mô công nghiệp (a dimension stable anode) trong công nghiệp điện phân do đặc tính bền, điện thế thoát oxy cao, độ dẫn cao, bền ăn mòn, và thời gian sống dài hơn [99].

Việc kết tủa điện hóa PbO_2 trực tiếp lên điện cực nền titan là hoàn toàn hiện thực, tuy nhiên lớp PbO_2 kết tủa có nhiều nứt gãy. Điều này có thể do sự khác nhau giữa cấu trúc tinh thể lớp TiO_2 mỏng của nền Ti và PbO_2 . Trong khi PbO_2 nói chung có cấu trúc orthorhombic, dạng khối hộp chữ nhật đứng với đáy là hình chữ nhật $a = 4,97 \text{ \AA}$, $b = 5,96 \text{ \AA}$, chiều cao $c = 5,44 \text{ \AA}$, còn TiO_2 dạng cấu trúc tetragonal, khối trụ đứng đáy vuông cạnh $a = 3,78 \text{ \AA}$, chiều cao $c = 9,51 \text{ \AA}$. Sự khác biệt quá lớn về chiều cao của ô mạng cơ sở trong cấu trúc tinh thể có lẽ là nguyên nhân gây nên nứt gãy và bong tróc khi mạ trực tiếp PbO_2 lên Ti. Trong khi đó với lớp trung gian, SnO_2 có cấu trúc tương đồng kiểu TiO_2 với $a = 4,74 \text{ \AA}$, $c = 3,2 \text{ \AA}$, đồng thời Sb_2O_3 với cấu trúc lập phương tâm mặt FCC với $a = 11,16 \text{ \AA}$, sẽ làm giảm bớt sự sai lệch về chiều cao, hằng số c giữa TiO_2 và PbO_2 khi kết tủa điện trực tiếp.

Màng mỏng SnO_2 có một số ưu điểm như dẫn điện tốt, hóa chất ổn định và có khả năng chống ăn mòn. Một lớp SnO_2 xen giữa lớp PbO_2 và nền Ti cũng có thể nâng cao tính dẫn điện của các điện cực và cải thiện đặc tính xúc tác[71].

Theo[87], màng mỏng SnO₂ cho nhiều lợi thế như dẫn điện tốt, có khả năng chống ăn mòn cao. SnO₂ tinh khiết là một chất bán dẫn dạng n. Dạng oxyt này thể hiện một điện trở suất cao tại nhiệt độ phòng và vì vậy không thể được dùng như một vật liệu điện cực, tuy nhiên, độ dẫn của SnO₂ có thể cải thiện đáng kể bằng cách bổ sung thêm B, Bi, F, P và Sb [52].

Trong lĩnh vực điện hóa, chất bổ sung chủ yếu cho SnO₂ là Sb [91]. Một lớp xen giữa Sn- pha lẫn trong PbO₂ vào trong nền Ti cũng có thể nâng cao tính dẫn điện và cải thiện đặc tính xúc tác của các điện cực [74, 87].

Một trong các xu hướng mở ra triển vọng ứng dụng của PbO₂ là tạo ra điện cực cấu trúc đa lớp hỗn hợp các oxyt kim loại khác có hoạt tính cao.

Vì thế, nếu sử dụng vật liệu SnO₂-Sb₂O₃ làm chất nền của lớp phủ và PbO₂ làm chất dẫn điện thì có thể giảm được đáng kể hàm lượng kim loại quý trong lớp phủ và cải thiện được đặc tính xúc tác của điện cực. Ngoài ra, cũng cần quan tâm nghiên cứu cơ chế hòa tan lớp phủ hay sự khử hoạt hóa của anốt trong quá trình giải phóng oxy, trên cơ sở đó có thể nâng cao độ bền, kéo dài tuổi thọ của anốt.

Để có thể tận dụng tính ưu việt của màng mỏng các oxyt kim loại SnO₂, Sb₂O₃ và PbO₂, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo điện cực anốt trơ hệ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂.

1.5. Tổng quan về nước thải có chứa hợp chất hữu cơ

Các tác nhân gây ô nhiễm nước thải đều ảnh hưởng xấu đến con người, đến các động thực vật sống. Giữa các chất ô nhiễm khác nhau thì các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải công nghiệp đặc biệt nguy hiểm.

Trong các chất hữu cơ độc hại, sự ô nhiễm của các hợp chất hydrocacbon thơm có chứa gốc benzen là nguy hiểm hơn cả. Chúng là những thành phần quan trọng trong xăng dầu, thường chứa các phân tử gây ung thư như benzen, toluen, ethylbenzen và xylen. Một vài hợp chất còn chứa các

nhóm thế vô cơ như N, Cl, S, P. Ngoài ra, các hợp chất này phần lớn là không có khả năng phân hủy bằng phương pháp sinh học [5, 17, 97].

Hiện nay một số hợp chất hữu cơ với tính chất độc hại cao và khó phân hủy như các hợp chất hữu cơ có trong thuốc trừ sâu, thuốc diệt côn trùng, diệt cỏ, thuốc kích thích tăng trưởng, thuốc bảo quản thực phẩm, phốt pho... đang có ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và sự phát triển của các loài động thực vật. Chúng có khả năng gây ngộ độc, viêm gan, nôn mửa, tiếp xúc lâu dài sẽ gây ung thư nghiêm trọng các cơ quan nội tạng [34, 80]. Chất tẩy trắng Xenon peroxyt, natri cacbonat gây viêm đường hô hấp, oxalate kết hợp với canxi tạo ra canxi oxalat gây đau thận, sỏi mật [67, 100].

Khi xâm nhập vào cơ thể các hợp chất hữu cơ có khả năng gây ra nhiều tổn thương cho các cơ quan và hệ thống khác nhau nhưng chủ yếu là tác động lên hệ thần kinh, hệ thống tim mạch và máu [95, 101]. Mức độ nguy hiểm, độc hại của từng chất hữu cơ độc hại khó phân hủy là khác nhau, nhưng đều có một số đặc điểm chung:

- Có độc tính cao;
- Khó phân hủy, có thể tồn tại nhiều năm thậm chí hàng chục, hàng trăm năm trước khi phân hủy thành dạng ít độc hơn.
- Có thể bay hơi xa và phát tán đi xa theo không khí hoặc nước.
- Tích lũy trong các mô mỡ động vật.

Các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thông qua vòng tuần hoàn nước, theo hơi nước vào không khí làm cho mật độ bụi bẩn trong không khí tăng lên. Không những vậy, các hơi nước này còn là giá bám cho các vi sinh vật và các loại khí bẩn công nghiệp độc hại. Một số khí được hình thành trong quá trình phân hủy chất hữu cơ trong nước như: SO_2 , CO_2 , CO ... ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường khí quyển.

Ngoài ra, nước bị ô nhiễm còn ảnh hưởng đến môi trường đất. Các chất hữu cơ thấm vào đất, gây ô nhiễm nghiêm trọng cho đất. Làm liên kết giữa

các hạt keo đất bị bẻ gãy, cấu trúc đất bị phá vỡ, làm thay đổi đặc tính lý học cũng như đặc tính hóa học của đất [39, 42, 50, 102].

Trong các chất hữu cơ gây độc phải kể đến phenol và các dẫn xuất của phenol. Chúng là nguyên liệu đầu rất quan trọng trong nhiều ngành công nghiệp. Các nguồn chính gây ra ô nhiễm phenol và dẫn xuất của phenol trong môi trường nước là các loại nước thải từ công nghiệp sơn, thuốc bảo vệ thực vật, chế biến than đá, nhựa polymer, dệt nhuộm, dầu mỏ... [28, 29, 46]. Năm 1963, toàn thế giới sản xuất khoảng 40 vạn tấn phenol. Hiện nay tổng sản lượng thế giới hàng năm khoảng 3,5 triệu tấn. Phần lớn phenol dùng để sản xuất chất dẻo phenol-fomandehit, sợi nilon, sợi caprolacton, nhựa epoxyt. Ngoài ra còn để sản xuất axit salicylic, các chất màu, dược phẩm, chất hóa dẻo, chất chống oxy hóa, tẩy uế côn trùng, thuốc trừ sâu, chất diệt cỏ, ...các sản phẩm nitro hóa phenol được dùng làm thuốc nổ [28, 29, 46].

Về khía cạnh môi trường, phenol và dẫn xuất của phenol được liệt vào các chất gây ô nhiễm môi trường. Chúng được xem là chất ô nhiễm hàng đầu vì chúng có thể gây hại đến sinh vật ngay ở những nồng độ thấp [30, 31, 38, 102].

Khi tấn công vào các tế bào, chúng gây sự đốt cháy mạnh ở tế bào do tiêu thụ nhiều oxy, làm cản trở quá trình photphoryl hóa, oxy hóa, ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ATP (Adênôsin triphôtphát). Do độc tính cao, phenol trong nước có tác động xấu đến môi trường sống của các loại thủy sinh và hạn chế sự phân hủy sinh học[41].

Xử lý nước thải phenol nồng độ cao không phải là một vấn đề phức tạp, chúng được xử lý bằng công nghệ thu hồi bằng chiết tách và công nghệ đốt. Khi nồng độ chất hữu cơ thấp thì sự lựa chọn công nghệ xử lý sẽ khó khăn hơn.

Dựa trên quan điểm về mặt kinh tế, công nghệ sinh học thường được đề xuất cho xử lý nước thải công nghiệp. Tuy nhiên, các hợp chất phenol có độ độc cao và có khả năng ức chế chức năng thông thường của các vi khuẩn phổ biến

do đó ảnh hưởng đến quá xử lý sinh học. Các chất mà không phản ứng vi sinh thì cũng có chiều hướng không phản ứng về mặt hóa học. Các hợp chất hữu cơ mạch vòng và có chứa nguyên tố halogen là những đặc trưng cấu trúc làm giảm khả năng phản ứng hóa học và làm tăng tính chất khó phân hủy của phân tử [29, 38, 39]. Do đó, xử lý nước thải chứa phenol nồng độ thấp đã được thực hiện bằng cách sử dụng các công nghệ ôzôn hóa hoặc oxy hóa hóa học kết hợp với quá trình hấp phụ và oxy hóa điện hóa.

Vì các lý do trên, dung dịch có chứa phenol được lựa chọn là đối tượng cho việc nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực chế tạo được trong đề tài.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất và vật liệu

2.1.1. Thiết bị, dụng cụ

- Hệ thiết bị CPA-HH5 là một hệ máy potenti-galvanostat đa năng sử dụng cho nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu và phân tích điện hoá. Các kỹ thuật đo được sử dụng trong nghiên cứu: Vôn-Ampe vòng (Cyclic Voltammetry), dòng không đổi (Galvanostatic). Thiết bị này được ghép nối với một hệ máy tính cá nhân (PC), thuận tiện cho việc nghiên cứu điện hóa. Các chương trình máy tính để điều khiển quá trình đo đạc và xử lý số liệu cũng được xây dựng phù hợp với các chức năng của máy và thuận tiện cho người sử dụng. Thiết bị điện hóa CPA-HH5 được chế tạo tại Phòng Ứng dụng Tin học trong Nghiên cứu hóa học (CACR) – Viện Hóa học, có độ phân giải cao và có thể đo được dòng đến vài nA.

+ Hệ thiết bị CPA-HH5: Gồm máy đo chính, máy tính



Hình 2.1: Hệ thống thiết bị phân tích điện hoá đa năng CPA-HH5

+ Hệ điện cực gồm: WE: điện cực làm việc (điện cực chế tạo được)

RE : điện cực so sánh (Calomen bão hòa)

CE: điện cực đối (thép không gỉ)

+ Các giá trị thế được biểu diễn trong luận án là giá trị thế so với điện cực so sánh Calomen bão hòa.

- Lò nung chuyên dụng 1100 °C Model L3/11 của hãng Nabertherm Đức.
- Bếp khuấy từ gia nhiệt 85-2 công suất 150W xuất xứ Trung Quốc.
- Hệ thống sắc ký lỏng cao áp (HPLC) Alliance series 2695, detector PDA 2996 - hãng Waters - Mỹ.
- Cân phân tích Adam AAA 160L; cân điện tử 4 số Shimddzu AUX220
- Một số dụng cụ thủy tinh như: pipet, micropipet, bình định mức, cốc, ống đong, ống nghiệm, bình đo hệ ba điện cực...
- Bóng đèn sợi đốt 100W
- Nhiệt kế
- Máy cất nước hai lần Hamilton Laboratory Glass Limited.

2.1.2. Hóa chất và vật liệu

2.1.2.1. Hóa chất

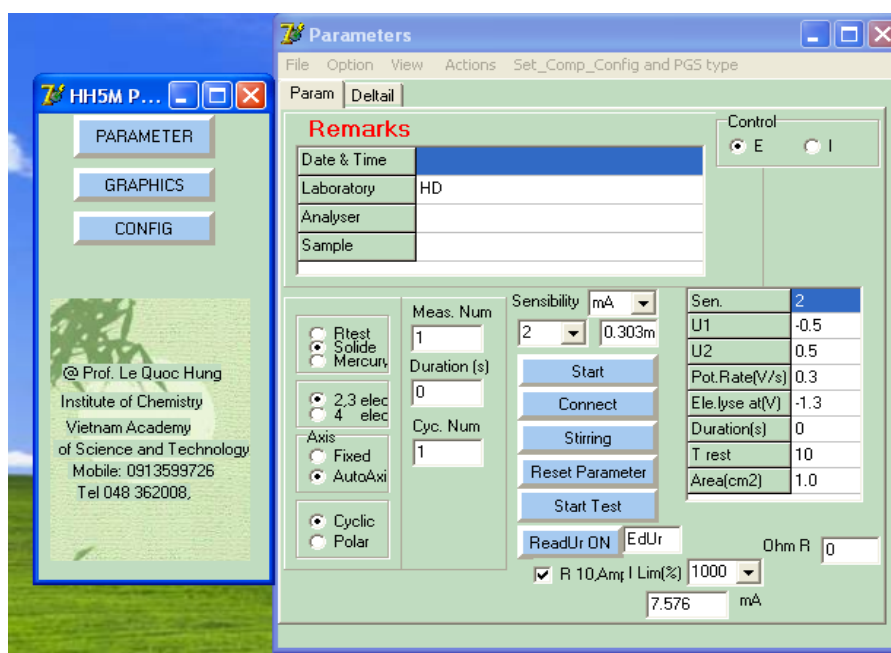
STT	Công thức	Tên đầy đủ	STT	Công thức	Tên đầy đủ
1	CH ₃ COCH ₃	Axeton	10	SnCl ₄	Thiếc (IV) clorua
2	HNO ₃	Axit nitric	11	SbCl ₃	Antimon (III) clorua
3	H ₂ SO ₄	Axit sunfuric	12	PbO	Chì (II) oxyt
4	HCl	Axit clohydric	13	Pb(NO ₃) ₂	Chì (II) nitrat
5	HF	Axit flohydric	14	Na ₂ SO ₄	Natri sunfat
6	C ₂ H ₂ O ₄	Axit oxalic	15	C ₃ H ₅ OH	Isopropanol
7	C ₂ H ₅ OH	Etanol	16	C ₆ H ₅ OH	Phenol
8	NaOH	Natri hydroxyde	17	K ₂ Cr ₂ O ₇	Kali đicromat
9	NaCl	Natri clorua	18	Ag ₂ SO ₄	Bạc sunphat

2.1.2.2. Vật liệu

- Vật liệu nền được sử dụng là Titan dạng tấm của Trung Quốc (ký hiệu là TA2) có thành phần tạp chất cực đại: 0,30%Fe; 0,10%C; 0,05%N; 0,15%H; 0,25%O. Tấm Titan có chiều dày 1mm..

- Thép không gỉ
- Keo Epoxy
- Giấy nhám với các kích thước hạt khác nhau 320 ÷ 600
- Cầu muối Aga, giấy lọc.

2.1.3. Các chương trình máy tính sử dụng trong nghiên cứu



Hình 2.2: Giao diện điều khiển quá trình đo đạc sử dụng máy CPA-HH5

Các mode đo được sử dụng trong nghiên cứu:

- Khống chế dòng: sử dụng cho các nghiên cứu kết tủa điện lớp phủ PbO_2 lên bề mặt điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3$; nghiên cứu đánh giá thời gian sống của anốt trơ.
- Khống chế thế: sử dụng cho các nghiên cứu khảo sát khả năng oxy hóa phenol.
- Quét thế tuần hoàn: sử dụng cho các nghiên cứu khả năng hoạt động của các anốt được tạo thành ở các điều kiện khác nhau; nghiên cứu sự ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình oxy hóa điện hóa phenol trên điện cực anốt trơ.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Các phương pháp vật lý

2.2.1.1. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng

Công cụ tốt nhất để nghiên cứu khoảng nhiệt độ phân huỷ của các dung dịch phủ trên nền Ti thành các oxyt là phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA - differential thermal analysis) và nhiệt trọng lượng (TGA - thermal gravity analysis). Các phương pháp này cho chúng ta biết được quá trình phân huỷ là toả nhiệt hay thu nhiệt, sự biến đổi trọng lượng mẫu khi nhiệt độ nung thay đổi, nhiệt độ phân huỷ của các chất.

Các phép phân tích nhiệt DTA và TGA được thực hiện trên máy Shimadzu DTA-50 và Shimadzu TGA-50H tại Phòng thí nghiệm hóa lý, Khoa hóa học, Trường Đại Học Sư Phạm Hà Nội.

2.2.1.2. Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X được ứng dụng rộng rãi trong khoa học vật liệu để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Ngoài ra phương pháp này còn được ứng dụng để xác định pha tinh thể, kích thước hạt trung bình... Các nghiên cứu trong đề tài, phương pháp nhiễu xạ tia X dùng để nghiên cứu cấu trúc và thành phần pha của lớp phủ oxyt.

Nguyên tắc: Theo lý thuyết cấu tạo tinh thể, mạng tinh thể được xây dựng từ các nguyên tử, phân tử hay ion phân bố đều đặn trong không gian theo một trật tự nhất định. Khi chùm tia X tới bề mặt tinh thể và đi sâu vào bên trong mạng lưới tinh thể thì mạng lưới này đóng vai trò như một cách tử nhiễu xạ đặc biệt. Các nguyên tử, phân tử và ion phân bố trên các mặt phẳng song song khi bị kích thích bởi chùm tia X sẽ thành các tâm phát ra các tia phản xạ. Hiệu quang trình của hai tia phản xạ bất kỳ trên hai mặt phẳng song song cạnh nhau được tính theo công thức:

$$\Delta = 2.d_{hkl}.\sin \theta_{hkl}$$

Khi các tia này giao thoa với nhau, sẽ thu được các cực đại nhiễu xạ thoả mãn phương trình Vulf – Bragg:

$$\Delta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Trong đó: Δ : Hiệu quang trình của hai tia phản xạ

θ_{hkl} : Góc giữa chùm tia X và mặt phẳng phản xạ

d_{hkl} : Khoảng cách giữa hai mặt phản xạ

h, k, l : Chỉ số Miller

n : Các số nguyên 0, 1, 2... chỉ các bậc phản xạ

Phương trình Vulf-Bragg là phương trình cơ bản dùng để nghiên cứu cấu trúc mạng tinh thể. Khi biết các giá trị góc quét λ , θ_{hkl} ta có thể xác định được d . So sánh giá trị của d với d chuẩn, sẽ xác định được thành phần, cấu trúc mạng tinh thể của chất cần nghiên cứu (vì mỗi chất có các giá trị d đặc trưng riêng).

Kích thước hạt trung bình của vật liệu được xác định theo phương trình Debye – Scherre:

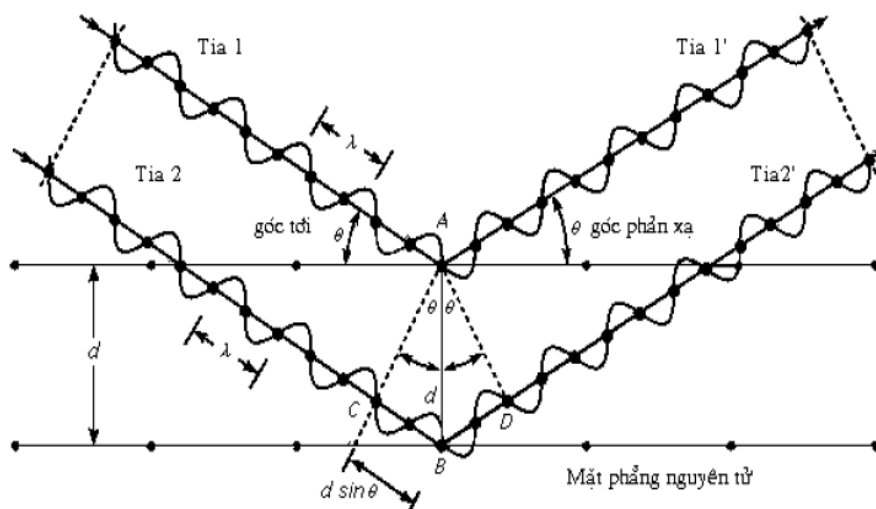
$$\bar{r} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Trong đó \bar{r} : kích thước hạt trung bình

λ : bước sóng tia X

β : độ rộng tại nửa chiều cao vạch nhiễu xạ cực đại

θ : góc nhiễu xạ của vạch nhiễu xạ cực đại



Hình 2.3: Sơ đồ nguyên lý chung của phương pháp nhiễu xạ tia X

Thực nghiệm: Giảm đồ XRD được ghi trên máy D8 – Advance 5005 – tại Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN. Điều kiện ghi: ống phát tia Ronghen làm bằng Cu với bước sóng $k_{\alpha}=1,5406 \text{ \AA}$, nhiệt độ $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, góc quét 2θ tương ứng với mỗi chất, tốc độ quét $0,02 \text{ }^{\circ}/\text{s}$ và đo trực tiếp lớp phủ tinh thể trên nền Ti, không cần phá mẫu tạo thành bột.

2.2.1.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM

Phương pháp hiển vi điện tử quét đã được sử dụng rộng rãi trong việc nghiên cứu hình thái bề mặt mẫu, nhất là với nghiên cứu mẫu màng mỏng.

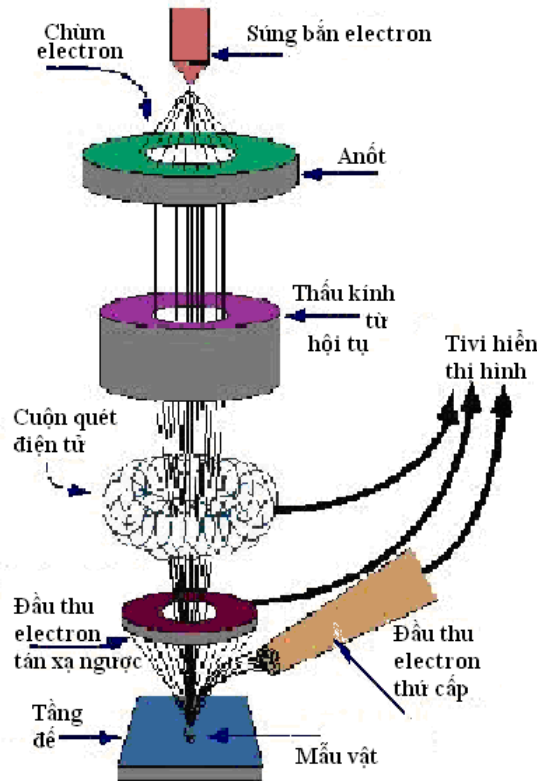
Nguyên lý: Một chùm tia điện tử đi qua các thấu kính điện tử tiêu tụ thành một điểm rất nhỏ chiếu lên bề mặt mẫu nghiên cứu. Khi các điện tử của chùm tia tới va chạm với các nguyên tử ở bề mặt vật rắn thì có nhiều hiệu ứng xảy ra.

Chùm tia điện tử đi qua các thấu kính (điện tử) sẽ được hội tụ lên mẫu nghiên cứu. Khi chùm điện tử đập vào mẫu, trên bề mặt mẫu phát ra các chùm điện tử thứ cấp. Mỗi điện tử phát xạ này qua điện thế gia tốc vào phần thu sẽ biến đổi thành một tín hiệu ánh sáng, tín hiệu được khuếch đại, đưa vào mạng lưới điều khiển tạo độ sáng trên màn ảnh. Độ sáng tối trên màn ảnh phụ thuộc vào lượng điện tử thứ cấp phát ra tới bộ thu và phụ thuộc hình dạng bề mặt mẫu nghiên cứu.

Trong kính hiển vi điện tử quét, các thấu kính dùng để tập trung chùm điện tử thành điểm nhỏ chiếu lên mẫu chứ không dùng để phóng đại. Cho tia điện tử quét trên mẫu với biên độ nhỏ d (cỡ micromet) còn tia điện tử quét trên màn hình với biên độ lớn D (tùy theo kích thước màn hình), ảnh có độ phóng đại D/d . Ảnh được phóng đại theo phương pháp này thì mẫu không cần phải cắt lát mỏng và phẳng, cho phép quan sát được mẫu kể cả khi bề mặt mấp mô.

Độ phóng đại của kính hiển vi điện tử quét thông thường từ vài chục ngàn đến vài trăm ngàn lần, năng suất phân giải phụ thuộc vào đường kính của chùm tia chiếu hội tụ trên mẫu.

Thực nghiệm: Ảnh SEM của các mẫu vật liệu được chụp trên thiết bị JSM-6499 của hãng Jeol tại Trung tâm đánh giá hư hỏng vật liệu COMFA, Viện khoa học vật liệu, Viện khoa học và công nghệ Việt Nam.



Hình 2.4: Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử quét SEM

2.2.2. Các phương pháp điện hoá

2.2.2.1. Phương pháp dòng tĩnh (Galvanostatic)

Nguyên lý: Kỹ thuật này ứng với việc giữ dòng điện chạy qua giữa điện cực làm việc và điện cực đối tại một giá trị không đổi. Ban đầu khi dòng điện chạy qua, điện tích trên điện cực làm việc sẽ được nạp cho đến khi điện thế đạt đến một giá trị mà tại đó xảy ra quá trình trao đổi điện tử của chất hoạt động điện hóa có mặt trong dung dịch, giả sử chất ở dạng oxy hóa (Ox). Tại cùng một thời điểm, do sự giảm nồng độ chất ban đầu C_{Ox} và sự tăng nồng độ chất sản phẩm C_R tạo thành trên bề mặt điện cực dẫn đến thế của điện cực làm việc dịch chuyển dần về phía điện thế âm cho đến khi C_{Ox} bằng không. Như

vậy, khi không có phản ứng điện cực, dòng tại điện cực sẽ là dòng tụ điện, i_{ch} . Khi phản ứng điện cực diễn ra, dòng áp lên điện cực sẽ bao gồm dòng tụ điện và dòng faraday, i_f .

Một ưu điểm của kỹ thuật dòng không đổi là sự sụt điện trở Ohm do điện trở của dung dịch tạo ra sẽ cũng không đổi, do đó dễ dàng được bù bằng một giá trị điện áp.

Thực nghiệm: Trong nghiên cứu này, phương pháp dòng tĩnh được dùng cho các khảo sát sau đây:

** Kết tủa điện lớp phủ PbO_2 lên bề mặt điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3$*

PbO_2 được kết tủa ở chế độ dòng tĩnh trên tấm Titan đã được phủ $SnO_2-Sb_2O_3$ trong dung dịch chứa PbO bão hòa trong $NaOH$ (140 g/l) với thời gian là 30, 60, 120, 150 phút ở 40 °C, mật độ dòng là 20 mA/cm² sau đó tiếp tục kết tủa PbO_2 từ dung dịch chứa $Pb(NO_3)_2$ 35% với thời gian là 30, 60, 120, 150 phút ở 40 °C, mật độ dòng là 80 mA/cm². Điện cực catot là một lồng thép không gỉ đường kính 4 cm.

** Đánh giá thời gian sống của anốt trơ*

Mục đích của nghiên cứu là đánh giá độ bền ăn mòn, độ bền hoạt hoá của vật liệu anốt. Mẫu đo dạng tấm phẳng và diện tích làm việc được khống chế là 4 cm². Điện cực được phân cực anốt ở mật độ dòng điện 500 mA/cm² hoặc 1000 mA/cm² (mật độ dòng cao hơn mật độ dòng hoạt động bình thường của anốt) trong dung dịch H_2SO_4 1M nhằm gia tốc quá trình hoà tan hoặc khử hoạt hoá của anốt, từ đó đánh giá nhanh thời gian sống của điện cực. Đó là thời gian đo được cho đến khi điện cực bị phá huỷ, tức là khi thế điện cực tăng vọt do lớp oxyt TiO_2 được tạo thành trên nền titan.

Điện cực anốt được phân cực ở mật độ dòng cao nên tốc độ thoát oxy lớn, việc đo thế điện cực anốt bị ảnh hưởng của các bọt khí oxy trên bề mặt anốt, điện thế đo được thường không ổn định. Để giải quyết vấn đề này chúng tôi đo hiệu điện thế của hệ nghiên cứu. Ở điều kiện thử nghiệm như nhau

(dung dịch, mật độ dòng và điện cực đối - thép không gỉ) nên giá trị hiệu điện thế thay đổi là do điện thế của anốt thay đổi.

** Oxy hoá điện hoá phenol*

Nhằm đánh giá ảnh hưởng của vật liệu điện cực anốt và điều kiện điện phân đến quá trình oxy hoá hợp chất phenol, phương pháp dòng không đổi đã được sử dụng. Mật độ dòng thường được sử dụng trong thực tế và nghiên cứu trong khoảng từ 0,015 đến 0,15 A/cm². Mật độ dòng được lựa chọn trong khoảng mật độ dòng trên tùy thuộc vào từng trường hợp cụ thể.

2.2.2.2. Phương pháp thế tĩnh (Potentiostatic)

Với kỹ thuật này, điện thế được áp lên điện cực làm việc một giá trị không đổi, sự biến đổi của dòng điện trên điện cực này được ghi theo thời gian. Ở đây, điện thế áp lên điện cực làm việc được khống chế bằng cách tạo ra bước nhảy thế từ mức điện thế mà tại đó không có dòng faraday (E_1) lên mức điện thế mà tại đó nồng độ chất hoạt động điện hóa tại bề mặt điện cực làm việc bằng không (E_2).

Ngay khi áp thế, bề mặt điện cực làm việc sẽ bị thay đổi do sự hình thành lớp điện kép và tạo ra dòng tụ điện. Đồng thời do điện thế áp sẽ tạo ra phản ứng điện hóa trên điện cực làm việc sinh ra dòng faraday. Do vậy, dòng đo được sẽ là tổng của cả hai dòng tụ điện và dòng faraday. Ban đầu, thế E_1 là thế tại đó không có phản ứng điện hóa xảy ra được áp lên làm việc (WE). Sau khi thế E_2 áp lên WE, phản ứng điện hóa sẽ xảy ra trong thời gian t tạo ra gradien nồng độ giữa vùng sát bề mặt điện cực với vùng thể tích dung dịch hình thành một dòng chất di chuyển đến bề mặt điện cực để tham gia phản ứng điện hóa. Dòng chất và dòng điện thu được sẽ tỉ lệ với gradien nồng độ tại bề mặt điện cực

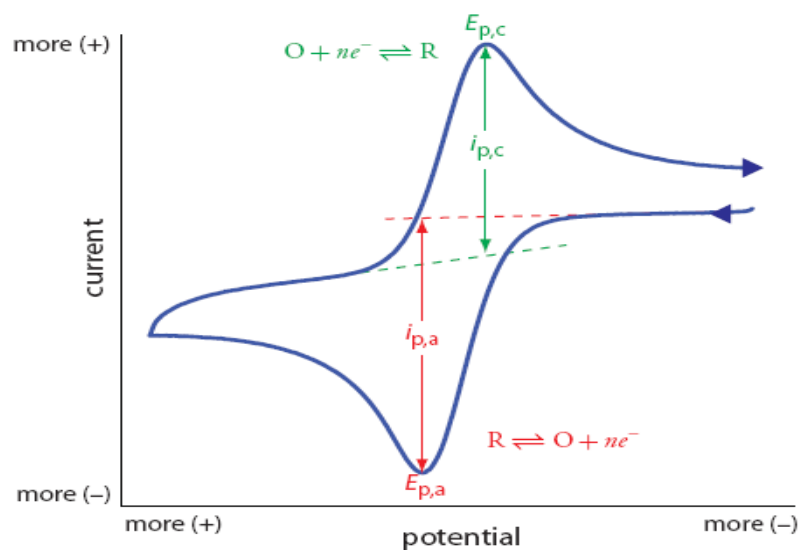
Phương pháp thế ổn định được sử dụng để nghiên cứu độ hoạt hoá xúc tác của anốt thông qua mật độ dòng ổn định đo được. Mật độ dòng điện ổn định ở điện thế nhất định là thước đo trực tiếp số lượng các điểm hoạt hoá trên diện tích bề mặt hình học của mẫu. Trong phương pháp thế ổn định, điện

cực được giữ ở điện thế không đổi 2V(SCE) trong dung dịch axit H₂SO₄ 1M và dòng điện được ghi lại sau 15 phút phân cực. Sau khoảng thời gian này mật độ dòng đạt được trạng thái ổn định. Ở điện thế 2V (SCE) hệ được khống chế bằng quá trình chuyển điện tích và chỉ có oxy được thoát ra.

2.2.2.3. Phương pháp quét thế vòng (Cyclic Voltammetry)

Vol-Amper quét thế vòng (Cyclic Voltammetry) là một kỹ thuật quét thế tuyến tính (Kỹ thuật thế động - Potentiodynamic). Trong quá trình quét thế, potentiostat sẽ đo dòng nhận được do phản ứng điện cực tạo ra và được biểu diễn theo sự biến đổi của điện thế áp lên điện cực. Đây là một trong những kỹ thuật đo rất hiệu quả và được dụng phổ biến trong phương pháp đo điện hóa để nghiên cứu bản chất và khả năng tham gia phản ứng điện hóa của các chất tham gia (Ox) ở chiều quét thuận và các chất sản phẩm tạo thành (R) ở chiều quét nghịch.

Độ hoạt hoá anốt phụ thuộc vào lượng các điểm hoạt hoá và diện tích bề mặt thực. Lượng các điểm hoạt hoá thay đổi phụ thuộc vào bản chất tự nhiên của phản ứng giải phóng các khí. Phản ứng thoát oxy không những xảy ra trên bề mặt điện cực mà còn xảy ra cả ở trong các lỗ xốp.



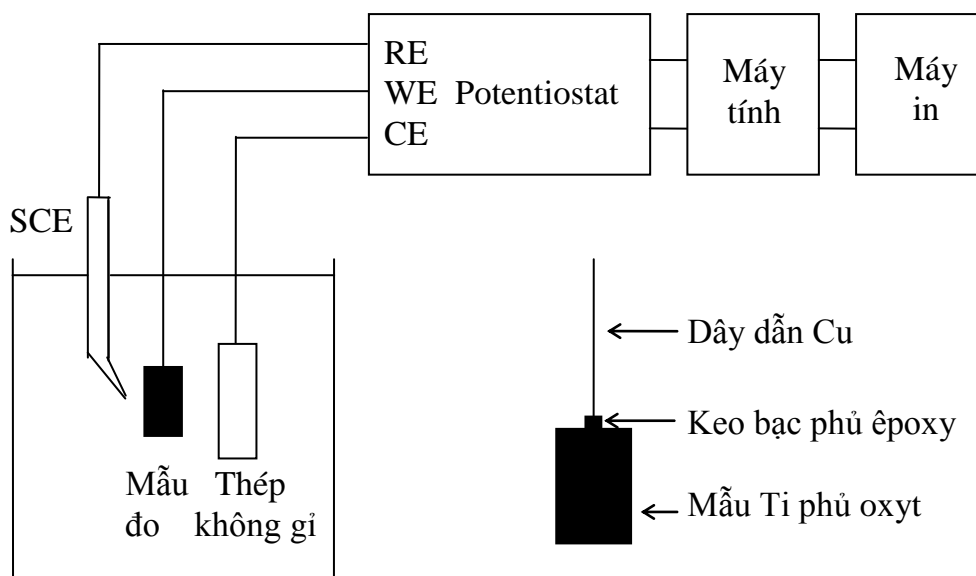
Hình 2.5: Hình dạng của đường cong phân cực

Trong nghiên cứu này, phương pháp quét thế vòng được dùng cho các khảo sát sau đây:

- Nghiên cứu khả năng hoạt động điện hóa của các anôt được tạo thành ở các điều kiện khác nhau

- Nghiên cứu sự ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình oxy hóa điện hóa hợp chất phenol trên điện cực anôt trơ.

Các phép đo điện hoá được thực hiện trong bình đo điện hoá là hệ ba điện cực (hình 2.6) với dung tích bình chứa 100 ml dung dịch. Trong phần lớn các phép đo, thép không gỉ được sử dụng làm điện cực đối, điện cực đối thép không gỉ được sử dụng trong điện phân phenol. Điện thế của điện cực làm việc được đo so với điện cực so sánh calomel bão hoà (SCE). Điện thế của điện cực SCE lớn hơn so với điện cực hydro tiêu chuẩn là 0,24V. Cầu agar và đầu Haber-Luggin được sử dụng nhằm làm giảm tối đa sự sụt thế giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh. Khoảng cách giữa đầu Luggin và điện cực làm việc khoảng 2 mm.



Hình 2.6: Hệ thống đo điện hoá và cấu tạo mẫu đo

Các phép đo điện hoá được thực hiện trên thiết bị điện hóa CPA-HH5 tại Phòng Tin học trong Nghiên cứu hóa học (CACR) – Viện Hóa học.

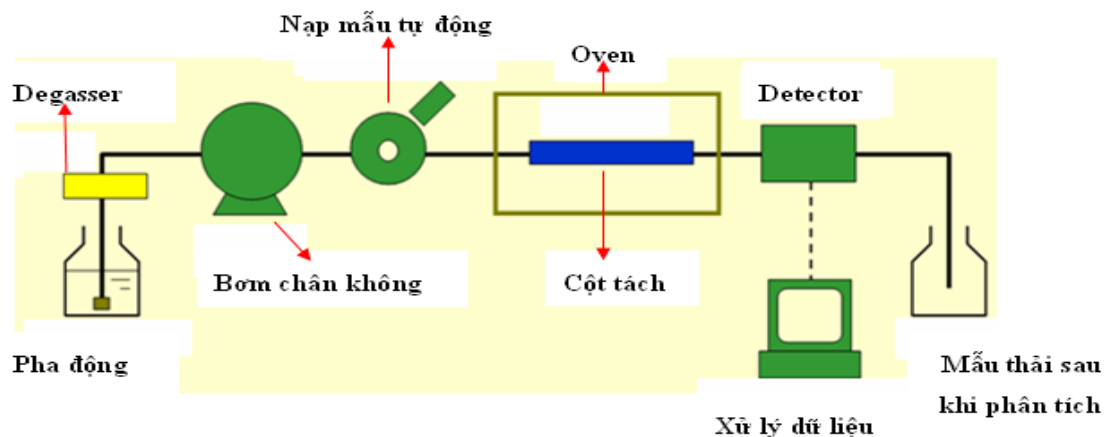
Đối với các mẫu đo điện hoá, dây dẫn được nối trực tiếp với nền Ti bằng keo bạc. Diện tích mẫu để đo điện hoá là 4 cm², phần còn lại và dây dẫn được phủ bằng nhựa epoxy.

2.2.3. Phương pháp phân tích thành phần dung dịch điện phân

2.2.3.1. Phương pháp sắc ký lỏng cao áp (HPLC).

Sản phẩm của quá trình oxy hóa các hợp chất phenol chứa nhiều hợp chất trung gian. Vì vậy, để xác định được thành phần sản phẩm phản ứng thường phải sử dụng phương pháp phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Nguyên tắc: Quá trình tách trong HPLC là quá trình tổ hợp của nhiều quá trình vừa có tính chất hóa học vừa có tính chất lý học. Quá trình này là những cân bằng động xảy ra ở trong cột sắc ký giữa pha tĩnh là chất rắn và pha động là chất lỏng. Nó là sự vận chuyển và phân bố của chất tan (hỗn hợp mẫu) theo từng lớp qua pha tĩnh. Trong quá trình đó chất tan luôn luôn được phân bố lại giữa hai pha, khi pha động luôn luôn chảy qua cột với một tốc độ nhất định. Trong quá trình sắc ký, chất nào bị lưu giữ mạnh nhất sẽ được rửa giải ra khỏi cột sau cùng, chất nào bị lưu giữ kém nhất sẽ được rửa giải ra trước tiên. Các detector sẽ dò nhận sự biến đổi tín hiệu điện khi có mặt chất phân tích và cho tín hiệu là pic chất trên sắc đồ. Thông thường, dựa vào thời gian lưu, có thể định tính được chất phân tích bằng cách so sánh với thời gian lưu của chất chuẩn trong cùng điều kiện phân tích.



Hình 2.7: Sơ đồ khối của thiết bị HPLC

Sắc đồ HPLC của dung dịch chứa phenol được ghi trên thiết bị HPLC Alliance series 2695, detector PDA 2996 của hãng Waters-Mỹ.

Điều kiện đo:

+ Cột phân tích: Sunfire -C18 RP (4,6 x 150 mm), 5 μ m

+ Pha động : Kênh A : H₂O + 0,1% axit fomic

Kênh B : Acetonitrile

+ Tốc độ dòng 1 ml/phút, chạy gradient

+ Tín hiệu đo ở các bước sóng (sig) (Detector PDA): phenol (sig 271 nm)

+ Áp suất: 280 bar

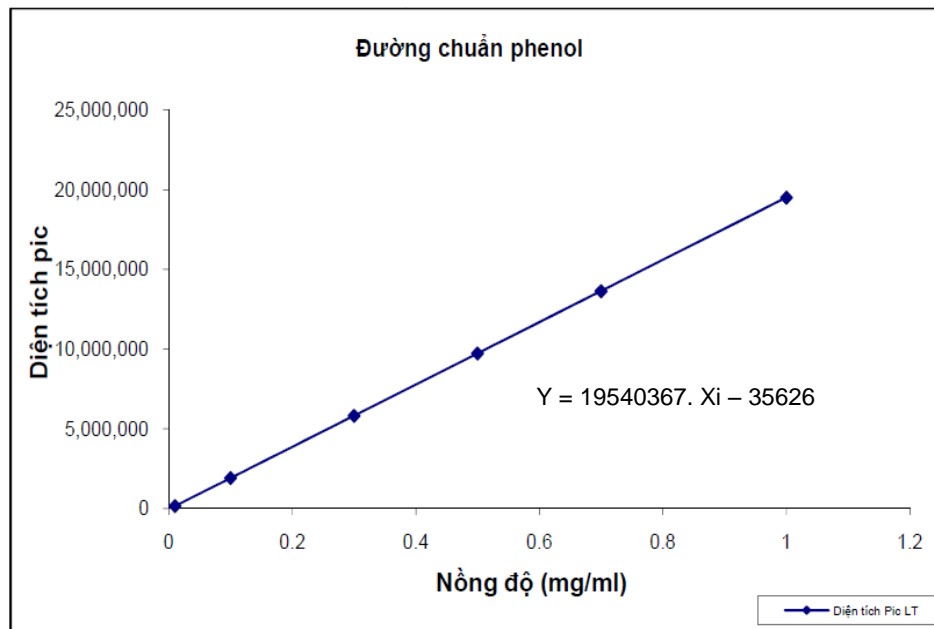
* *Xây dựng đường chuẩn:*

Phenol chuẩn (Merck) được cân chính xác 25 mg cho vào bình định mức (25 ml) sau đó thêm MeOH cho đến vạch ta được dung dịch gốc. Pha loãng dung dịch gốc thành các dung dịch có nồng độ 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; và 1 mg/ml, sau đó chạy lần lượt các dung dịch có nồng độ trên qua hệ thống HPLC với cột phân tích: Sunfire -C18 RP (4.6 x 150 mm), 5 μ m

Các nồng độ phenol chuẩn 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 và 1 mg/ml đã được đo lặp lại 3 lần, kết quả thu được có sự ổn định rất cao về giá trị tích phân (diện tích pic), và thời gian lưu (RT). Điều này chứng tỏ rằng các giá trị thông số của phương pháp mà chúng tôi đã lựa chọn cho hệ thống HPLC là phù hợp cho việc phân tích định lượng phenol. Kết quả thu được (bảng 2.1), từ kết quả này sẽ tiến hành xây dựng đường chuẩn.

Bảng 2.1: Các kết quả HPLC xây dựng đường chuẩn của phenol

TT	Nồng độ (mg/ml)	Diện tích pic (amu)	Diện tích pic lý thuyết	Thời gian lưu RT (phút)
1	0,01	197208	159778	10,1
2	0,1	1956410	1918411	10,1
3	0,3	5796558	5826484	10,1
4	0,5	9613691	9734558	10,1
5	0,7	13676378	13642631	10,1
6	1	19546354	19504741	10,1



Hình 2.8: Đường chuẩn của phenol

Từ kết quả bảng 2.1, dựa vào phương pháp bình phương tối thiểu (hồi quy tuyến tính một lớp), phương trình hồi quy tuyến tính được xác định là :

$$Y = 19540367. X_i - 35626 \quad (2.1)$$

Như vậy, với sự ổn định của việc lặp lại các lần đo cộng thêm sự tương quan chặt chẽ giữa nồng độ phenol và diện tích pic thu được trên phổ HPLC, phương pháp này tối ưu cho việc phân tích định lượng phenol trong các mẫu nghiên cứu.

** Phân tích định tính:*

Căn cứ vào thời gian lưu t_R của chất chuẩn hoặc theo phổ UV ứng với các pic sắc ký.

** Phân tích định lượng:*

Theo phương pháp ngoại chuẩn, dựa vào tính ổn định các thông số làm việc của thiết bị như nhiệt độ, tốc độ dòng, áp suất và lượng bơm vào... có độ lặp cao người ta lập đường chuẩn bằng cách xây dựng đồ thị phụ thuộc giữa các lượng mẫu với nồng độ chất chuẩn khác nhau với diện tích pic tương ứng hoặc chiều cao pic của các mẫu đưa vào. Áp diện tích pic hoặc chiều cao pic của các mẫu cần định lượng vào đồ thị chuẩn đã được xây dựng trong máy, ta sẽ xác định được nồng độ chất cần phân tích.

2.2.3.2. Phương pháp xác định nhu cầu oxy hoá học COD

Phương pháp đo nhu cầu oxy hoá học (COD-chemical oxygen demand) được sử dụng để xác định hiệu suất dòng oxy hoá. Bản chất của phương pháp này là oxy hoá các chất hữu cơ có mặt trong dung dịch sau khi điện phân bằng bicromat kali. Bằng phương pháp chuẩn độ sẽ xác định được lượng bicromat kali còn dư không bị khử hết trong dung dịch, từ đó xác định được COD của dung dịch. Sau mỗi một khoảng thời gian điện phân nhất định, lấy khoảng 1ml dung dịch để phân tích COD và hiệu suất dòng tức thời ICE (Instantaneous Current Efficiency).

** Cách xác định chỉ số COD:*

Chỉ số COD của dung dịch có chứa phenol (chất hữu cơ) được xác định bằng kalibicromat theo TCVN (6491 – 1999).

Hỗn hợp dung dịch gồm 2 ml mẫu dung dịch cần phân tích + 1ml $K_2Cr_2O_7$ 0,1N + 3ml (10g Ag_2SO_4 + 35ml H_2O + 965ml H_2SO_4 98%) đun ở $150^\circ C$ trong thời gian 2 giờ, sau đó để nguội và pha loãng thành 15 ml.

Dùng muối Morhn (sắt amoni sunphat $(NH_4)_2FeSO_4$) 0,12N với chỉ thị feroin để chuẩn độ lượng $K_2Cr_2O_7$ còn dư sau khi phản ứng với các chất có

trong mẫu, cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ xanh lục sang nâu đỏ. Làm tương tự như trên với một mẫu nước cất (mẫu trắng).

Nhu cầu oxy hóa học (COD) tính bằng mg theo công thức:

$$COD = [(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000] / V \quad (2.2)$$

trong đó:

V_1 là thể tích dung dịch sắt amoni sunphat dùng cho chuẩn mẫu trắng (ml)

V_2 là thể tích dung dịch sắt amoni sunphat dùng cho mẫu phân tích (ml)

N là nồng độ đương lượng của dung dịch sắt amoni sunphat

V là thể tích mẫu nước kiểm nghiệm (ml)

8 là khối lượng mol đương lượng của oxy

* *Độ chuyển hóa COD được xác định bằng công thức :*

$$\text{Độ chuyển hóa} = \frac{COD_t - COD_s}{COD_t} \cdot 100 (\%) \quad (2.3)$$

Trong đó: COD_t là giá trị COD của mẫu nước trước khi xử lý.

COD_s là giá trị COD của mẫu nước sau khi xử lý.

2.2.4. Phương pháp nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố tới hiệu suất điện phân

Các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất quá trình điện phân được xem xét là: thời gian điện phân (t), nhiệt độ dung dịch điện phân (T °C), pH môi trường, mật độ dòng (i), nồng độ chất phụ gia (C_{NaCl}), bản chất vật liệu anốt v.v...

Khi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của một tham số yếu tố nào đó thì chỉ cho thay đổi tham số đó còn các tham số còn lại giữ cố định. Trên cơ sở đó khảo sát lựa chọn điều kiện đạt hiệu suất phân hủy cao. Tổ hợp kết quả nghiên cứu ta sẽ chọn được điều kiện phù hợp về công nghệ để đạt hiệu suất phân hủy cao của quá trình điện phân.

* *Hiệu suất của quá trình oxy hoá được xác định bằng phương trình sau:*

$$H = \frac{\Delta COD \cdot V_{dd} \cdot F}{8 \cdot i \cdot S \cdot \Delta t} \quad (2.4)$$

Trong đó: ΔCOD là độ biến thiên chỉ số COD (g/l).
 V_{dd} là thể tích dung dịch điện ly (l).
 S là diện tích bề mặt điện cực (cm^2).
 i là mật độ dòng điện (A/cm^2).
 F là hằng số Faraday (96487C mol^{-1}).
 Δt là thời gian oxy hóa (s).
 8 là khối lượng mol đương lượng của oxy.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu chế tạo điện cực anốt trơ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂

Để có thể tận dụng tính ưu việt của màng mỏng các oxit kim loại SnO₂, Sb₂O₃ và PbO₂, hệ điện cực anode trơ đa lớp hệ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ được chúng tôi lựa chọn.

Mục đích chính của nghiên cứu này là tăng cường khả năng hoạt động điện hóa và tính ổn định của điện cực Ti/PbO₂ bởi việc tạo cấu trúc đa lớp của một số oxit kim loại do đó đảm bảo tính bền điện hóa, có độ dẫn tốt, có khả năng xúc tác cho quá trình loại bỏ phenol từ nước thải. Điện cực đa lớp Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ được chế tạo bởi kỹ thuật phân hủy nhiệt và mạ điện. Cả bề mặt và các lớp bên trong của màng mỏng được nghiên cứu đặc trưng bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ X-ray (XRD). Các đặc tính điện hóa của các điện cực này đã được nghiên cứu bởi phương pháp quét thế tuần hoàn CV.

3.1.1. Nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt của các muối kim loại

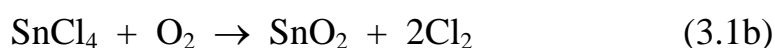
Để nghiên cứu khoảng nhiệt độ phân hủy của các dung dịch chứa muối thiếc và muối antimon phủ trên nền Ti thành các oxit, phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA - differential thermal analysis) và nhiệt trọng lượng (TGA - thermal gravity analysis) đã được sử dụng. Các phương pháp này cho chúng ta biết được quá trình phân hủy là tỏa nhiệt hay thu nhiệt, sự biến đổi trọng lượng mẫu khi nhiệt độ nung thay đổi, nhiệt độ phân hủy của các chất.

Các muối kim loại SbCl₃, SnCl₄ được nung trong nồi platin từ nhiệt độ phòng đến 800 °C trong không khí với tốc độ tăng nhiệt là 10°C/phút. Phổ TGA – DTA được ghi trên máy Shimadzu DTA-50H. Kết quả nhận được (hình 3.1, 3.2) của các mẫu chỉ ra rằng có sự thay đổi giảm trọng lượng theo quá trình tăng nhiệt độ.

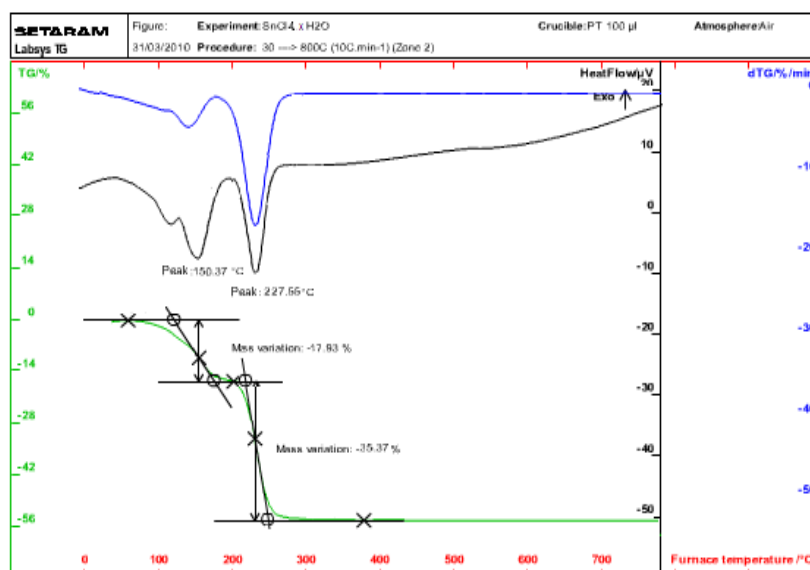
Hình 3.1 trình bày phổ DTA và TGA của SnCl₄.xH₂O cho thấy SnCl₄.xH₂O bị phân hủy theo 2 giai đoạn:

+ Giai đoạn 1 là quá trình bay hơi và mất nước vật lý của $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, quá trình này xảy ra trong nhiệt độ từ khoảng 40 °C đến 140 °C, trong đó xuất hiện pic ở 120,0 °C, tiếp đó là phần mất nước hóa học, với pic xuất hiện ở 162 °C, với tổng độ hụt khối là 17,83%.

+ Giai đoạn 2 là quá trình phân hủy nhiệt hoàn toàn của $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, quá trình này xảy ra trong nhiệt độ từ khoảng 180 °C đến 280 °C, trong đó xuất hiện pic ở 227,56 °C với độ hụt khối là 35,37%. Quá trình này chậm hẳn lại sau 300°C và kết thúc hoàn toàn ở gần 400 °C. Như vậy thiếc oxyt SnO_2 sẽ bắt đầu hình thành ở nhiệt độ khoảng 180 °C nhờ sự phân hủy của SnCl_4 khan, kết thúc ở nhiệt độ khoảng 400 °C. Phản ứng xảy ra có thể là như sau:



Kết quả nghiên cứu mẫu thu được bằng phổ XRD đã chứng minh sản phẩm cuối cùng là SnO_2 (hình 3.3).

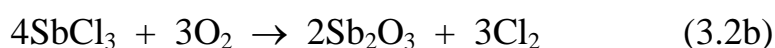


Hình 3.1: Phổ DTA và TGA của $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

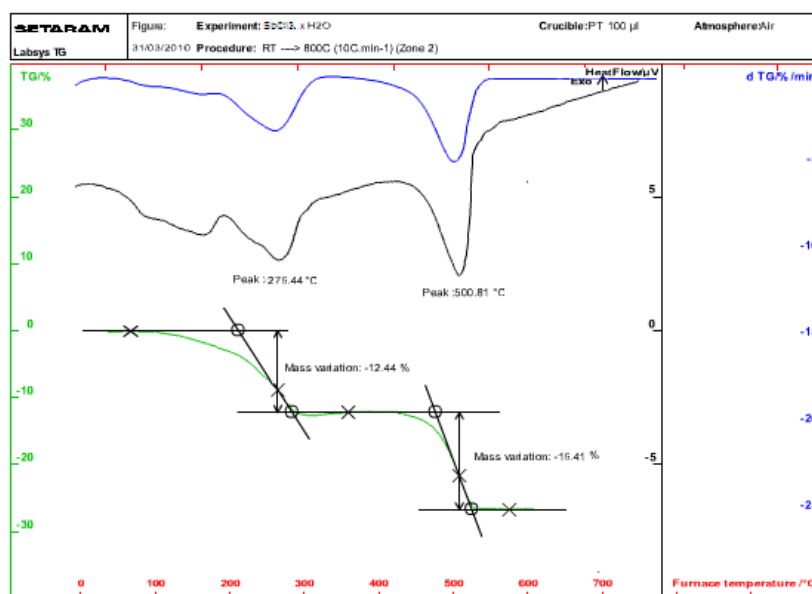
Tương tự, khảo sát đối với muối $\text{SbCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kết quả thu được cho thấy $\text{SbCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cũng bị phân hủy theo 2 giai đoạn: từ 70 °C – 300 °C là quá trình mất nước vật lý và hóa học của muối $\text{SbCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, với các pic ở 156,50 °C và 276,44 °C, với tổng độ hụt khối là 12,44%. Tuy nhiên sau khi đạt đến

độ hụt khối do mất nước đạt đến cực đại tại 310 °C, thì cũng từ nhiệt độ này bắt đầu có sự phân hủy của SbCl_3 xảy ra đồng thời với quá trình hấp phụ oxy để quá trình oxy hóa để tạo thành Sb_2O_3 xảy ra theo phản ứng (3.2b). Chính vì vậy ở khoảng nhiệt độ 310-400 °C, khối lượng mẫu tăng nhẹ. Ngay sau đó tại nhiệt độ 410 °C bắt đầu có quá trình giảm trọng lượng mạnh và quá trình này kết thúc ở khoảng nhiệt độ 530 °C, pic xuất hiện ở 500,81 °C với độ hụt khối là 16,41% đây là quá trình thu nhiệt và quá trình này ổn định khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên 800 °C (hình 3.2).

Kết hợp với kết quả nghiên cứu phổ nhiễu xạ tia X (hình 3.3) cho thấy quá trình phân hủy nhiệt muối SbCl_3 đã tạo thành Sb_2O_3 theo phản ứng:



Như vậy quá trình tạo thành Sb_2O_3 , theo kết quả nghiên cứu DTA và TGA ở trên cho thấy oxyt này có thể bắt được được tạo thành ngay khi SbCl_3 khan bị phân hủy và hấp thụ oxy cho quá trình oxy hóa ở nhiệt độ trên 310 °C.

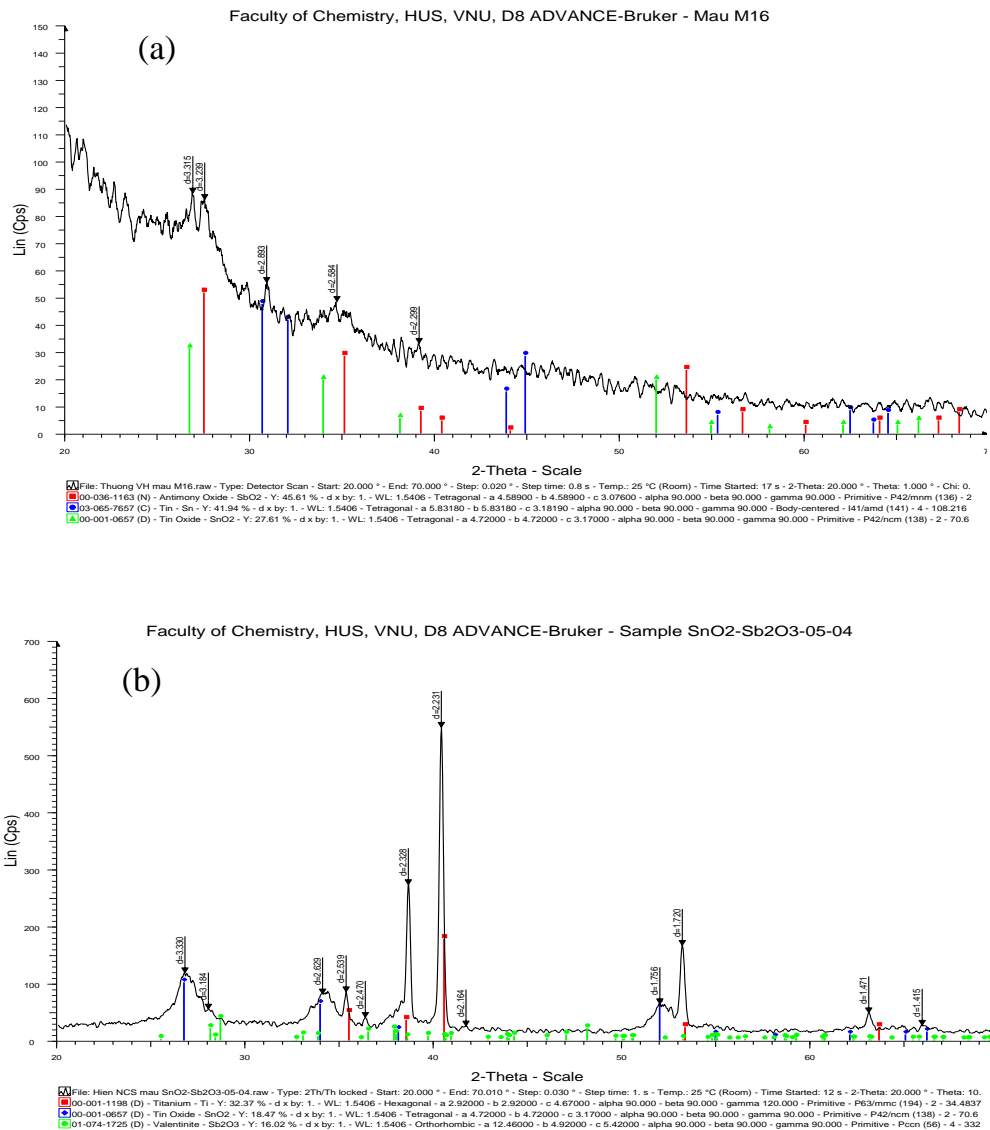


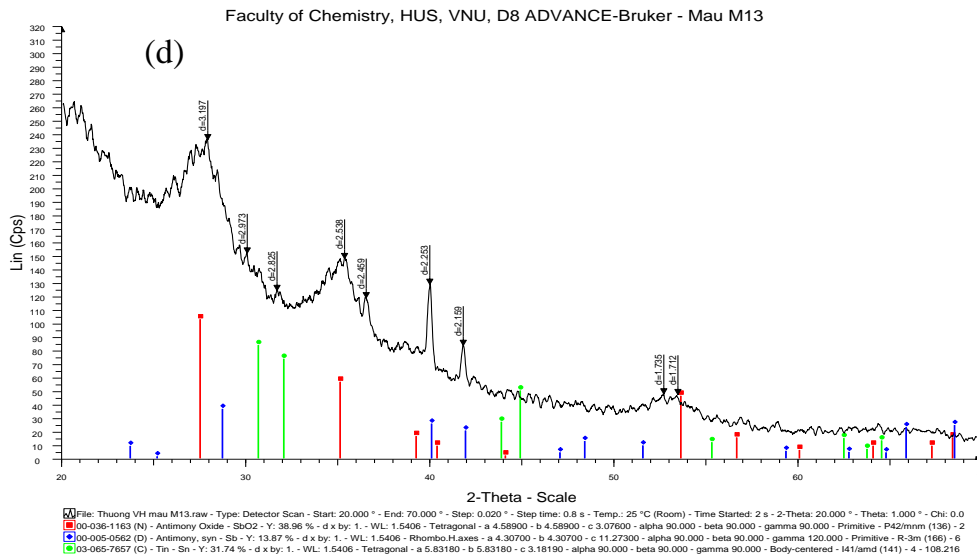
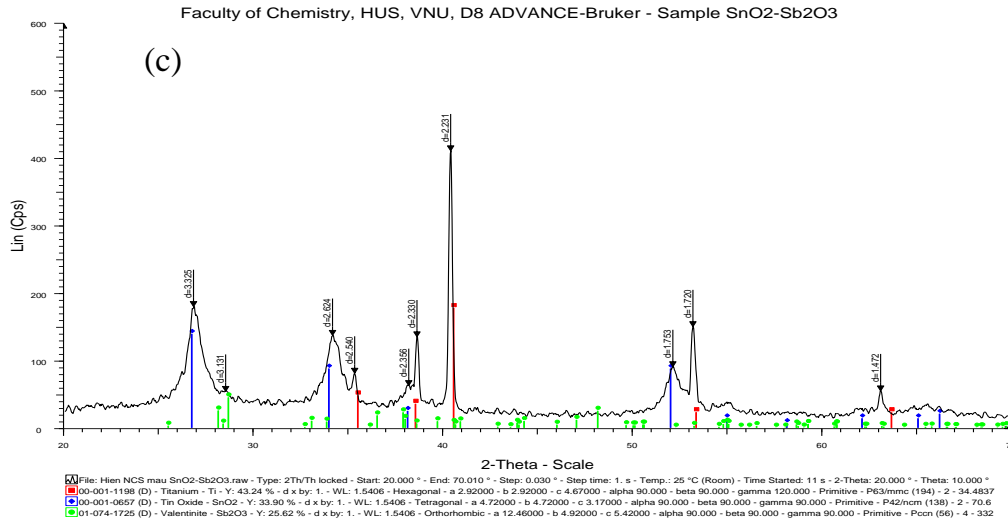
Hình 3.2: Phổ DTA và TGA của $\text{SbCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phân hủy tới đặc trưng cấu trúc tinh thể và hình thái học bề mặt của lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

3.1.2.1. Đặc trưng cấu trúc tinh thể

Hình 3.3 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu thử nghiệm để tạo lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ khi nung mẫu ở các nhiệt độ khác nhau: 370, 420, 480, 550 °C.





Hình 3.3: Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của hỗn hợp oxyt SnO₂-Sb₂O₃ tạo thành ở các nhiệt độ nung khác nhau: a) 370 °C, b) 420 °C, c) 480 °C, d) 550 °C

Kết quả thu được cho thấy mẫu thử nghiệm ở nhiệt độ nung khác nhau đều cho các pic điển hình của SnO₂. Tuy nhiên ở nhiệt độ nung thấp (370 °C), ngoài sự xuất hiện các pic đặc trưng cho SnO₂ thì còn có pic đặc trưng cho SbO (2θ = 30,8°, hình 3.3a). Ở nhiệt độ nung cao hơn 420 và 480 °C, ngoài pic của SnO₂, chỉ có pic đặc trưng cho Sb₂O₃, như vậy đã có sự chuyển hóa SbO thành Sb₂O₃. Khi nhiệt độ nung tăng lên đến 550 °C, phổ nhiễu xạ Ronghen không còn sắc nét, các pic doãng rộng, cường độ pic suy giảm cho thấy một phần oxyt Sb₂O₃ đã bị oxy hóa tiếp lên oxyt có mức độ oxy hóa cao

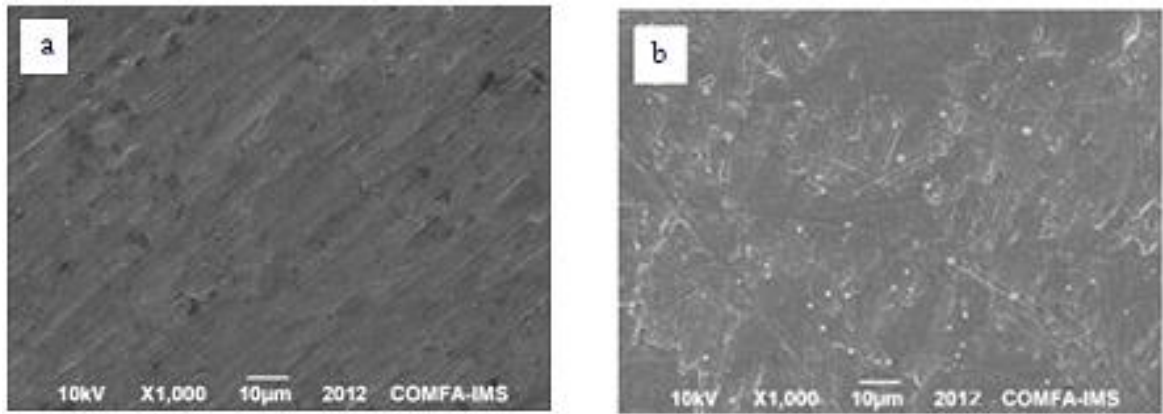
hơn, như antimony tetroxyde Sb_2O_4 ($2\theta = 42,7^\circ$) và antimony pentoxyde Sb_4O_{10} ($2\theta = 34,5^\circ$). Điều này có thể kết luận rằng khi nung trong môi trường khí quyển ở nhiệt độ không quá cao thì các hợp chất clorua của Sn, Sb đều chuyển sang tồn tại dưới dạng oxyt. Tuy nhiên khi mẫu được nung ở 480°C (hình 3.3c) cường độ pic điển hình của Sb_2O_3 hiển thị rõ ràng hơn so với khi mẫu được nung ở nhiệt độ 420°C (hình 3.3b), vì thế nhiệt độ 480°C là nhiệt độ nung mẫu tối ưu được lựa chọn để tạo lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ trên bề mặt điện cực nền Titan.

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X của mẫu điện cực titan được phủ một lớp mỏng $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp phân hủy nhiệt tại nhiệt độ là 480°C (hình 3.3c) tương ứng với khối lượng lớp phủ khoảng $0,0058\text{ g/cm}^2$ xuất hiện các pic điển hình tại các giá trị 2θ bằng 26,8; 34; 38,2; 52; 55; 58; 62; 65,1; 66,2 đặc trưng cho SnO_2 , điều đó chứng tỏ rằng SnCl_4 đã bị phân hủy nhiệt thành SnO_2 . Tương tự như vậy, các đỉnh pic tại các giá trị 2θ bằng 25,5; 28; 29; 33; 33,9; 36; 36,5; 39,5; 41 của Sb_2O_3 cũng được thể hiện trong phổ nhiễu xạ tia X (hình 3.3). Trên phổ đồ này vẫn còn xuất hiện một số đỉnh pic của Ti tại các giá trị 2θ bằng 35,5; 38,5; 41; 53,5; 63,5 nhưng với cường độ yếu, điều này đã chứng tỏ nền titan vẫn chưa được phủ kín bởi lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$, kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được từ ảnh SEM (hình 3.5c,d).

Để đảm bảo không tạo ra TiO_2 (vì TiO_2 làm tăng điện trở tiếp giáp giữa nền titan và lớp phủ hoạt hoá), nên titan chỉ được nung ở nhiệt độ không quá cao, do vậy từ kết quả ở trên, nhiệt độ nung mẫu là 480°C đã được lựa chọn để chế tạo các mẫu với lớp phủ gồm Sb_2O_3 và SnO_2 trên nền titan.

3.1.2.2. Đặc trưng hình thái học bề mặt của lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

Mẫu Titan trước khi phủ lớp oxyt cần được xử lý cơ học bằng cách mài bằng giấy nhám có độ mịn từ 320-600 sau đó tẩy dầu mỡ (hình 3.4a), tiếp theo được xử lý hóa học bằng oxalic sôi 15% (hình 3.4b).

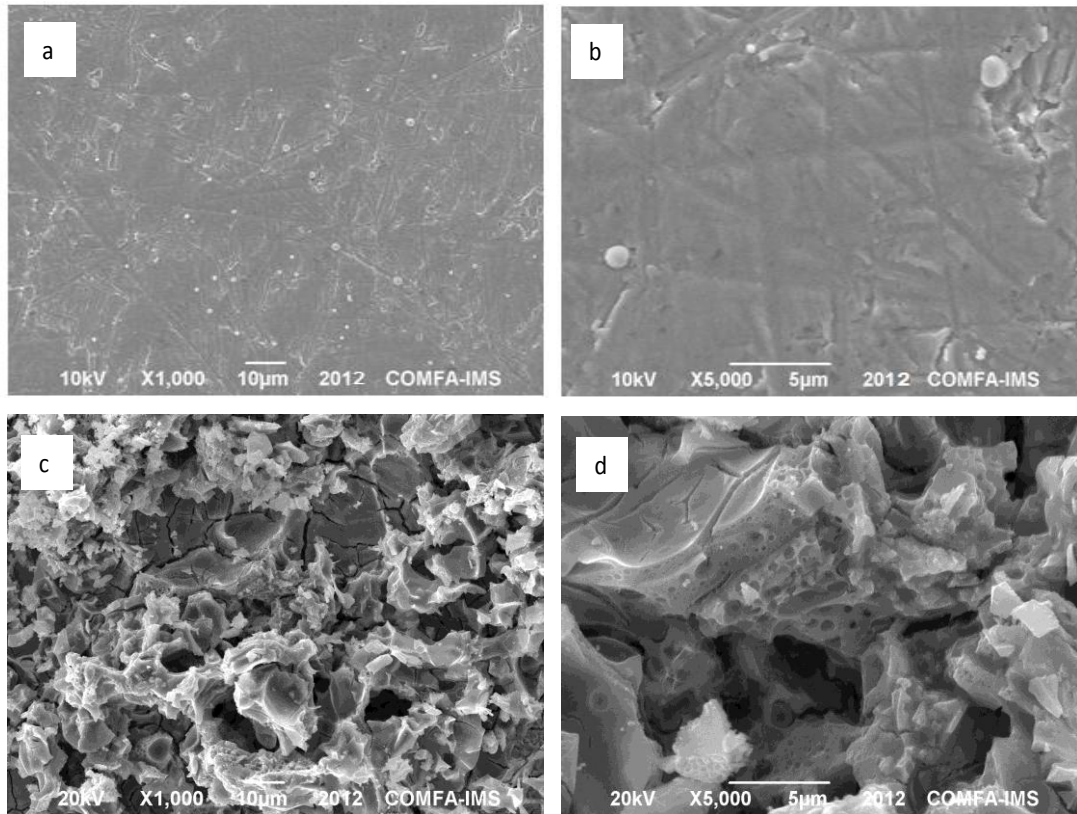


Hình 3.4: Ảnh SEM bề mặt điện cực Titan: a) Sau khi tẩy dầu mỡ, b) Sau công đoạn xử lý bằng oxalic sôi 15%

Hình 3.4 cho thấy hình thái bề mặt tấm titan thay đổi rõ rệt là do lớp oxyt titan đã bị loại bỏ, khiến cho bề mặt điện cực có độ nhám đồng đều làm tăng khả năng bám dính của lớp phủ lên điện cực.

Các mẫu sau khi được xử lý bằng axit oxalic sôi 15% được quét dung dịch chứa hỗn hợp SnCl_4 và SbCl_3 (6,0g SnCl_4 ; 1,2g SbCl_3) được hòa tan trong 4ml HCl đậm đặc và 26ml isopropanol để tạo lớp phủ trung gian $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Kết quả SEM (hình 3.5) cho thấy các mẫu vật liệu nền Titan sau khi nung ở nhiệt độ nung 480°C không bị cong vênh. Bề mặt mẫu nền Titan không có lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ có xuất hiện đám hạt tinh thể phân bố đều trên bề mặt do khi nung ở nhiệt độ 480°C đã tạo thành các oxyt titan. So với bề mặt điện cực nền Titan, hình thái bề mặt điện cực có lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ thay đổi rõ rệt (hình 3.5c, d), bao gồm các phiến xếp thành hình cánh hoa, các phiến phẳng với các vết nứt, rỗ xốp và khả năng phân tán cao, cấu trúc này là điển hình cho điện cực oxyt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ như trong các báo cáo khoa học khác [72, 75, 87]. Các vết nứt được tạo thành là do sức giãn nở nhiệt không đều giữa kim loại nền titan và lớp phủ oxyt và cũng do chế độ nung nhiệt. Tuy vậy vết nứt còn phụ thuộc vào các yếu tố khác như: thành phần lớp phủ, nhiệt độ nung, chiều dày lớp phủ...

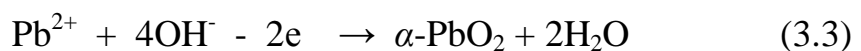


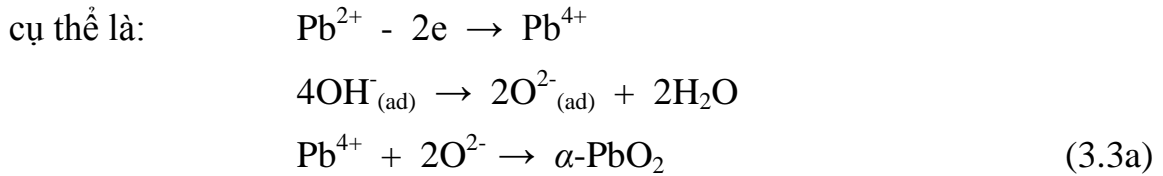
Hình 3.5: Ảnh SEM mô tả hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu nền Titan sau khi xử lý bề mặt (a, b) và lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ trên nền Titan (c, d), sau khi nung ở 480°C trong 60 phút ở các độ phóng đại 1000 và 5000 lần.

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian điện kết tủa lớp phủ hoạt hóa của anốt

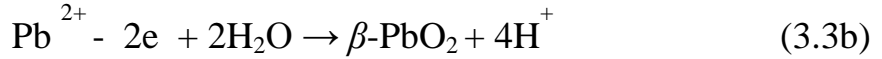
Màng PbO_2 được tạo ra bằng phương pháp oxy hóa điện hóa điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ trong các dung dịch chứa Pb^{2+} . Màng PbO_2 thu được trong dung dịch axit kém bám dính hơn so với dung dịch kiềm, hơn nữa độ dẫn của $\beta\text{-PbO}_2$ là cao hơn $\alpha\text{-PbO}_2$, còn $\alpha\text{-PbO}_2$ có độ bám dính tốt [90]. Điều này chỉ ra rằng có thể tăng độ dẫn của PbO_2 bằng cách tăng hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$, tuy nhiên cần thiết phải tạo được độ bám dính cho lớp phủ này. Vì vậy khi tạo lớp phủ PbO_2 có độ hoạt hóa cao lên bề mặt mẫu trước tiên ta sử dụng dung dịch PbO bão hòa trong 140 g/l NaOH tại 40°C để tạo một lớp màng bám dính tốt $\alpha\text{-PbO}_2$, sau đó sử dụng dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 35% để tạo lớp $\beta\text{-PbO}_2$.

Phản ứng xảy ra trong quá trình tạo lớp phủ $\alpha\text{-PbO}_2$ như sau:

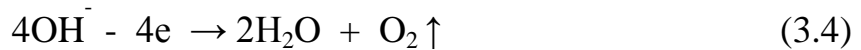




Quá trình điện cực tạo lớp phủ $\beta\text{-PbO}_2$ trên bề mặt anốt là:



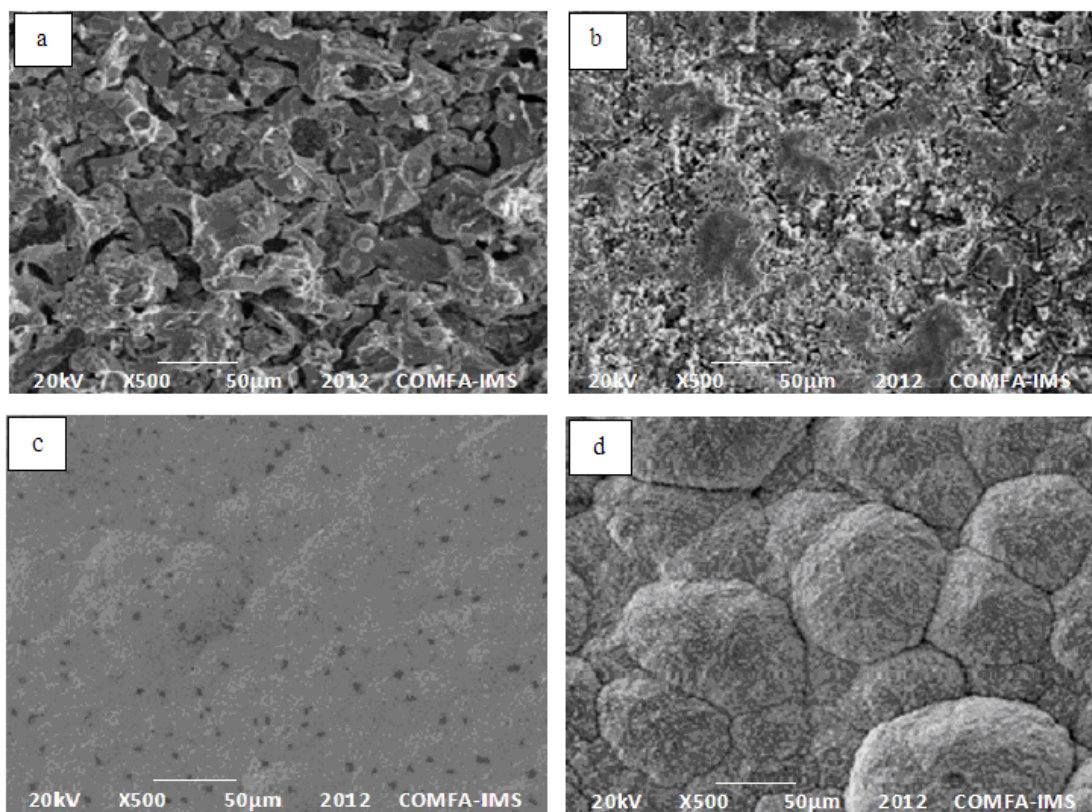
Ở mật độ dòng quá cao, sẽ xuất hiện quá trình thoát oxy theo phản ứng:



nên lượng PbO_2 thu được sẽ giảm, vì vậy mật độ dòng anốt lựa chọn khi tạo lớp phủ $\alpha\text{-PbO}_2$ lên bề mặt mẫu là 20 mA/cm^2 , và $\beta\text{-PbO}_2$ từ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ là 80 mA/cm^2 .

Hình thái bề mặt các mẫu điện cực thay đổi rõ rệt khi thời gian điện kết tủa PbO_2 là khác nhau, kết quả được đánh giá bằng ảnh SEM (hình 3.6).

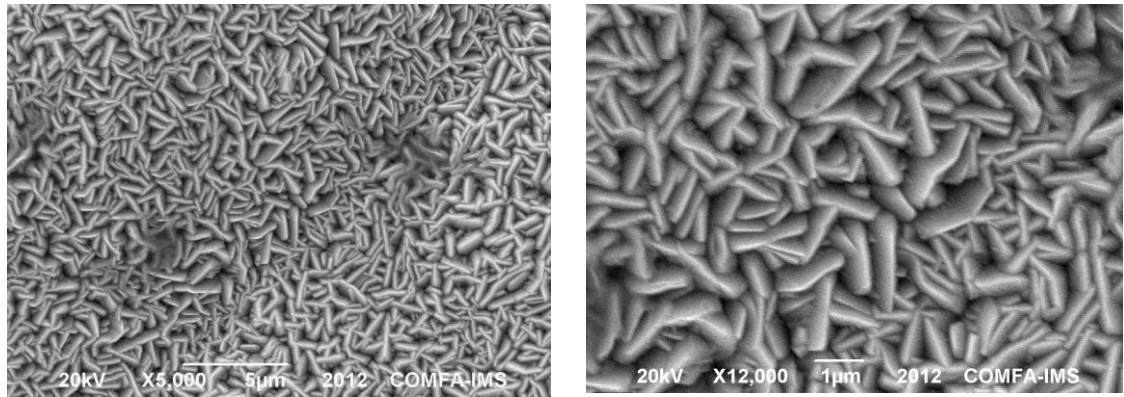
Hình 3.6a cho thấy rằng bề mặt điện cực thể hiện dưới dạng “bùn nứt” khi thời gian điện kết tủa PbO_2 là 30 phút, bề mặt này gần giống lớp phủ trung gian hình 3.5c. Điều này cho thấy với thời gian điện kết tủa ngắn như vậy thì lớp phủ PbO_2 đã được hình thành rõ rệt nhưng vẫn đang còn tồn tại các vết lõm, các rãnh hay kẽ hở do quá trình tách nước theo phản ứng điện cực đã nêu. Khi điện kết tủa PbO_2 với thời gian là 60 phút (hình 3.6b), số lượng vết nứt sẽ giảm hơn so với lớp phủ với thời gian phủ 30 phút (hình 3.6a), lớp phủ trên bề mặt điện cực có dạng các khối hạt dính kết vào nhau, có xu hướng tạo thành các khối riêng biệt với nhiều đốm trắng. Tăng thời gian điện kết tủa lên 120 phút thì bề mặt điện cực không còn các kẽ nứt, bề mặt trở nên mịn hơn (hình 3.6c). Nhưng khi thời gian lên đến 150 phút thì trên bề mặt điện cực không còn lớp phủ đồng nhất, mà gồm các khối các tinh thể PbO_2 kiểu “hoa súp lơ” kín sít và đám lấm tẩm màu trắng trên bề mặt, có thể là dạng hydroxyt chì (hình 3.6d). Tuy nhiên lại xuất hiện các kẽ nứt giữa các búp, đồng thời khi đó trong dung dịch điện phân có màu vàng, điều này được giải thích là do trong dung dịch có oxy thoát ra làm bong tách lớp phủ và oxy hóa các oxyt SnO_2 và Sb_2O_3 thành các oxyt của Sn và Sb có mức oxy hóa cao hơn.



Hình 3.6: Trạng thái bề mặt lớp phủ phụ thuộc vào thời gian điện kết tủa PbO_2 :
 a) 30 phút, b) 60 phút, c) 120 phút, d) 150 phút.

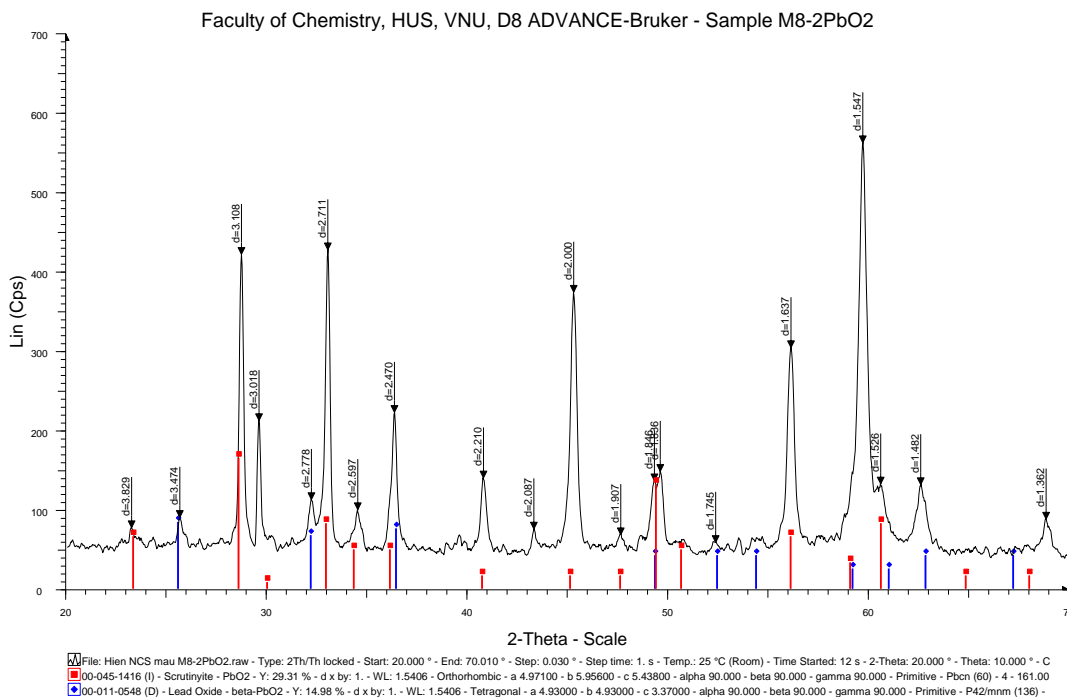
Như vậy, khi tăng thời gian điện kết tủa từ 30 đến 150 phút thì bề mặt điện cực thay đổi rõ rệt đó là chuyển hình thái bề mặt từ dạng “bùn nứt” sang hình thái sít chặt, đồng đều với sự tồn tại các tinh thể PbO_2 , rồi lại kiểu “hoa súp lơ” với cá kè nứt. Riêng với thời gian 120 phút cho ta bề mặt sít chặt với những đốm nhỏ sẫm màu có thể là oxyt chì đỏ Pb_3O_4 .

Nghiên cứu ảnh SEM có độ phóng đại cao hơn, 1200 lần (hình 3.7) cho thấy lớp phủ PbO_2 thu được trong thời gian điện phân là 120 phút đồng nhất trên toàn bộ bề mặt, được cấu tạo bởi những khối oxyt hình đa diện.



Hình 3.7: Ảnh SEM lớp phủ PbO_2 với thời gian điện kết tủa là 120 phút với độ phóng đại là 5000 và 12000 lần.

Sự tồn tại của hai dạng thù hình α và β , lớp mạ PbO_2 được khẳng định nhờ phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 3.8).



Hình 3.8: Phổ XRD của mẫu điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ sau thời gian phủ 120 phút

Kết quả nhiễu xạ tia X (hình 3.8) của mẫu điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3$ được phủ một lớp PbO_2 sau thời gian phủ 120 phút xuất hiện các pic điển hình của $\alpha-PbO_2$ tại các giá trị 2θ bằng 23,2; 28,8; 30; 33; 34,2; 40,6; 45; 49,2; 50,6; 56,2; 60,8; 65; 68. Tương tự, các pic điển hình của $\beta-PbO_2$ xuất hiện tại

các giá trị 2θ bằng 25,5; 32,1; 36,4; 52,5; 54,5; 59; 61; 63; 67. Ở đây không xuất hiện các pic đặc trưng cho SnO_2 và Sb_2O_3 vì toàn bộ bề mặt lớp hỗn hợp hai oxyt bị che phủ hoàn toàn khi thời gian oxy hóa tạo màng PbO_2 đủ lớn. Điều này cho thấy điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ đã được chế tạo thành công.

Kết quả của nhiễu xạ tia X và ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM cho thấy thời gian điện phân ảnh hưởng nhiều đến tính chất lớp phủ. Với thời gian điện phân là 30 và 60 phút thì bề mặt lớp phủ chưa kín sít và xuất hiện các pic của lớp trung gian. Quá trình điện kết tủa PbO_2 với thời gian là 120 phút lên bề mặt điện cực có lớp phủ đồng đều và kín sít (hình 3.6c). Tuy nhiên với thời gian điện kết tủa PbO_2 trong 150 phút thì trên bề mặt điện cực kín sít nhưng lại xuất hiện những đốm nhỏ sẫm màu (hình 3.6d). Điều này cho thấy thời gian điện kết tủa PbO_2 trên điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ tối ưu nhất là 120 phút.

3.1.4. Quy trình chế tạo điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$

Từ các kết quả: nghiên cứu cấu trúc tinh thể bằng phổ nhiễu xạ Ronghen XRD, nghiên cứu hình thái cấu trúc bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét của các lớp oxyt hỗn hợp $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ và PbO_2 , nghiên cứu độ bền điện hóa, độ hoạt động điện hóa của điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ cho phép xây dựng quy trình chế tạo điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ như sau (xem sơ đồ hình 3.9):

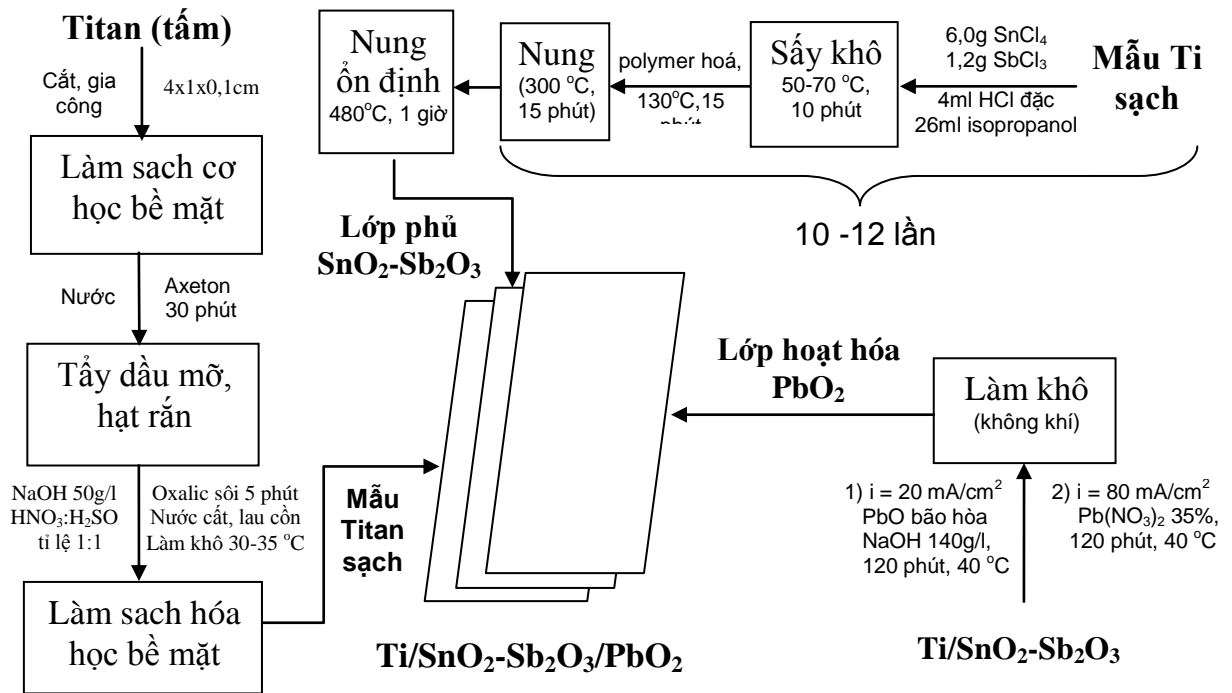
a) *Vật liệu để chế tạo mẫu anốt.*

* *Vật liệu nền:*

Vật liệu nền được sử dụng là tấm titan của Trung quốc ký hiệu là TA có thành phần tạp chất cực đại như sau: 0,30%Fe; 0,10%C; 0,05%N; 0,015%H; 0,25%O. Tấm Ti có chiều dày là 1mm.

* *Vật liệu ban đầu để tạo oxyt:*

Lớp phủ oxyt đã được chế tạo từ các muối clorua thiếc SnCl_4 , clorua antimon SbCl_3 hoặc oxyt antimon Sb_2O_3 . Đây là những hoá chất tinh khiết phân tích của hãng Merk. Ngoài ra còn dùng một số hoá chất khác trong quá trình chế tạo anốt như isopropanol, HCl, NaOH...



Hình 3.9: Sơ đồ khối quy trình chế tạo anốt trơ hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$

b) Quy trình chế tạo điện cực anốt trơ

Anốt trơ hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ được chế tạo theo các bước sau:

❖ Chuẩn bị vật liệu nền Titan:

Vật liệu nền là tấm Titan được cắt với kích thước 40x10x1mm. Những mẫu này được xử lý như sau:

+ Mẫu được gia công mài cạnh và ép phẳng, mài bóng bằng giấy nhám từ thô đến mịn có độ mịn từ 320 đến 600. Đảm bảo bề mặt đồng đều không bị xước.

+ Sau khi làm sạch cơ học, các mẫu này được tẩy rửa bằng nước và dung dịch axeton trong thời gian 30 phút để loại bỏ các hạt rắn và dầu mỡ.

+ Rửa mẫu bằng nước nóng;

+ Tẩy hóa học trong dung dịch NaOH 50g/l, rồi nhúng vào hỗn hợp dung dịch axit $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ tỉ lệ 1:1. Sau đó, mẫu được rửa sạch bằng lượng lớn nước, ngâm vào axit oxalic sôi (15%) trong 5 phút để loại bỏ hoàn toàn TiO_2 .

+ Rửa mẫu nhẹ bằng bàn chải dưới dòng nước, sau đó rửa bằng nước cất và lau sạch bằng cồn

+ Làm khô trong không khí ở nhiệt độ 30-35 °C

Mẫu được xử lý xong, chuẩn bị cho quá trình tạo lớp phủ.

❖ *Tạo lớp phủ trung gian SnO₂-Sb₂O₃*

Dung dịch phủ có thành phần như sau: 6,0g SnCl₄; 1,2g SbCl₃, được hòa tan trong 4ml HCl đậm đặc và 26ml isopropanol.

+ Các mẫu titan sau khi xử lý như trên được quét hoặc nhúng dung dịch phủ tương ứng trên bề mặt.

+ Làm khô mẫu trong bóng đèn ở nhiệt độ 50-70 °C trong 10 phút;

+ Tiếp theo được polymer hoá ở 130 °C trong 15 phút.

+ Sau đó mẫu được nung trong lò đã nóng sẵn ở 300°C trong 15 phút;

+ Các bước trên được lặp lại nhiều lần (10-12 lần) để đạt được chiều dày mong muốn.

+ Lớp phủ cuối cùng được nung ở nhiệt độ 370 °C, 420 °C, 480 °C, 550 °C (tùy theo từng thí nghiệm) trong thời gian 1 giờ.

❖ *Kết tủa điện hóa PbO₂*

PbO₂ được kết tủa ở chế độ dòng tĩnh trên tấm Titan đã được phủ SnO₂-Sb₂O₃ bằng cách anốt hóa trong dung dịch chứa PbO bão hòa trong NaOH (140 g/l) với thời gian là 30, 60, 90, 120, 120 phút ở 40 °C, $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ sau đó tiếp tục kết tủa PbO₂ từ dung dịch chứa Pb(NO₃)₂ 35% với thời gian là 30, 60, 90, 120, 120 phút ở 40 °C, $i = 80 \text{ mA/cm}^2$. Điện cực catot là một lồng thép không gỉ đường kính 6 cm, có diện tích lớn hơn nhiều lần so với điện cực làm việc.

Sau khi phủ PbO₂ bằng phương pháp điện hóa, mẫu được lấy ra và rửa sạch bằng nước cất, sấy khô để tránh hiện tượng dung dịch phủ đọng lại trên bề mặt sẽ làm thay đổi tính chất lớp phủ và làm ó bề mặt.

❖ *Kiểm tra và hoàn thiện sản phẩm.*

Sau khi làm nguội trong không khí, mẫu chế tạo được kiểm tra để loại những sản phẩm bị lỗi, nứt nẻ... Các sản phẩm đạt điều kiện được đem gia công chế tạo thành các mẫu để khảo sát.

Qua những kết quả nghiên cứu ở trên có thể đưa ra kết luận sau:

- Hệ anốt trơ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ có thể chế tạo được theo quy trình kết hợp phân hủy muối hỗn hợp SnCl_4 , SbCl_3 ở 480°C , và điện kết tủa tạo lớp phủ PbO_2 trong thời gian 120 phút bằng phương pháp dòng không đổi từ dung dịch PbO bão hòa trong NaOH 140g/l tại mật độ dòng $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ và dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 35% tại mật độ dòng $i = 80 \text{ mA/cm}^2$.

3.2. Khảo sát độ bền điện hóa của anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$

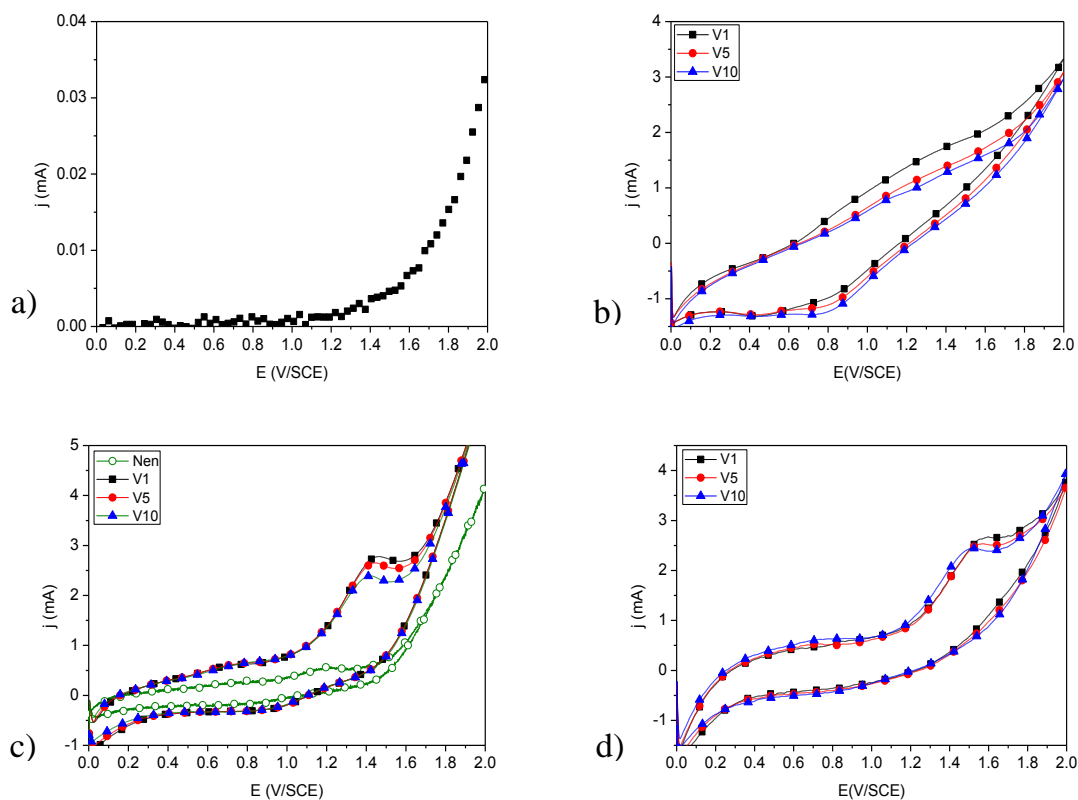
3.2.1. Vai trò và ảnh hưởng của lớp oxyt trung gian $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

- Các hệ anốt sử dụng: $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$; Ti/PbO_2 ; $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$
- Phương pháp quét thế vòng CV
- Dung dịch điện phân có chứa 500 mg/l phenol và 7,5 g/l Na_2SO_4 , pH = 8
- Các thông số điện phân: nhiệt độ $T = 30^\circ\text{C}$; tốc độ quét thế 50 mV/s, khoảng quét thế 0-2 V

Quan sát kết quả quét thế vòng CV trên hình 3.10 thấy rằng:

Khi thực hiện quá trình quét thế trên điện cực anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ thì không thấy xuất hiện pic oxy hóa phenol trong quá trình quét CV, nhưng tồn tại một gờ hơi nhô lên (hình 3.10b) so với đường nền (hình 3.10a), trải rộng trong khoảng điện thế từ 0,6-1,6 V. Chứng tỏ quá trình oxy hóa phenol đã xảy ra, tuy nhiên tốc độ oxy hóa phenol là thấp. Như vậy lớp phủ trung gian, hỗn hợp oxyt $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ có tác dụng trong việc oxy hóa phenol.

Điện cực anốt Ti/PbO_2 khi đưa vào xử lý phenol thì thấy rằng có hiển thị pic phenol nhưng không rõ ràng (hình 3.10d), pic oxy hóa xuất hiện ở điện thế xấp xỉ 1,6V (CV1). Trong khi đó, quá trình oxy hóa phenol trên điện cực anốt hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ thể hiện rất rõ với sự xuất hiện của pic oxy hóa sắc nét (hình 3.10c), đạt cực đại tại điện thế 1,45V (CV1). Điều này cho thấy vật liệu anốt hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ là thích hợp cho quá trình oxy hóa phenol.

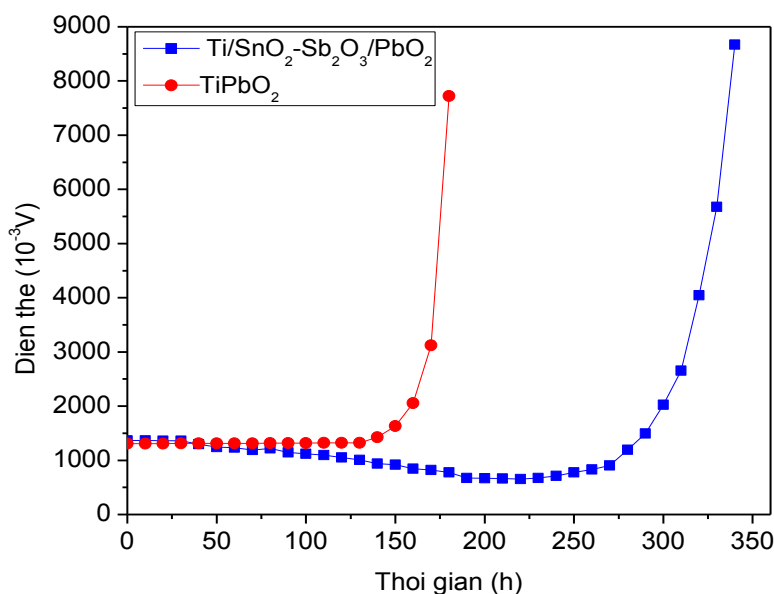


Hình 3.10: Phổ CV của quá trình oxy hóa phenol ảnh hưởng bởi vật liệu điện cực: a) Ti; b) Ti/SnO₂-Sb₂O₃; c) Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂; d) Ti/PbO₂

Cụ thể hơn, ảnh hưởng của lớp phủ trung gian SnO₂-Sb₂O₃ được nghiên cứu bằng cách so sánh thời gian hoạt động giữa điện cực anốt Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ có lớp phủ trung gian và điện cực anốt Ti/PbO₂ không có lớp phủ trung gian (PbO₂ được kết tủa trực tiếp lên kim loại nền Ti sau khi được xử lý). Lớp phủ trung gian SnO₂-Sb₂O₃ của các điện cực được tạo thành từ sự phân hủy nhiệt dung dịch phủ các muối kim loại SnCl₄, SbCl₃ trong môi trường axit HCl, gồm 6,0g SnCl₄; 1,2g SbCl₃, được hòa tan trong 4ml HCl đậm đặc và 26ml isopropanol. Dung dịch phủ này được đưa lên nền titan bằng cách quét và làm khô bằng bóng điện ở 50 – 70 °C trong 10 phút, tiếp theo được polymer hoá ở 130°C trong 15 phút, sau đó nung ở nhiệt độ 300°C trong 15 phút, quá trình này lặp lại khoảng 10 lần. Và lớp cuối cùng nung ở 480 °C trong thời gian 1 giờ. Tiếp theo lớp phủ hoạt động điện PbO₂ được tạo thành bằng phương pháp kết tủa điện dòng không đổi từ dung dịch gồm PbO bão

hòa trong NaOH 140 g/l ở 40 °C trong 120 phút và dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 35% ở 40 °C trong 120 phút.

Hành vi điện hóa galvanostatic của hai hệ anốt có và không có lớp phủ trung gian $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ theo thời gian phân cực anốt ở mật độ dòng 500 mA/cm^2 trong H_2SO_4 1M, kết quả nghiên cứu được biểu diễn trên hình 3.11.



Hình 3.11: Sự thay đổi điện thế của các hệ anốt theo thời gian phân cực anốt ở mật độ dòng 500 mA/cm^2 trong H_2SO_4 1M; (lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ tạo thành khi nung ở 480 °C)

Hình 3.11 cho thấy:

- Đối với anốt Ti/PbO_2 : điện cực hoạt động ổn định, gần như không đổi với điện thế ban đầu khoảng 1,31V, trong khoảng 130 giờ hoạt động. Sau đó điện thế của hệ tăng rất nhanh, lấy điện cực anốt ra kiểm tra cho thấy lớp oxyt PbO_2 bị phân rã và có hiện tượng bong tróc, đôi chỗ có thể đã hở cả nền Ti. Như vậy TiO_2 sẽ được tạo thành gây thụ động điện cực làm cho điện thế tăng vọt rất mạnh (hình 3.11). Nếu coi thời gian sống của điện cực là khoảng thời gian đến khi hiệu điện thế của điện cực anốt tăng đến 1,5V (điện thế mà ở đó anốt hoàn toàn mất hoạt hoá như trên đồ thị) thì thời gian sống của anốt Ti/PbO_2 là khoảng 145 giờ.

- Điện cực anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ thể hiện độ hoạt hoá tốt, ổn định tốt sau 260 giờ và thời gian sống khoảng 290 giờ thử nghiệm. Sau đó điện thế bắt đầu tăng mạnh, mức độ hoạt hoá giảm. Điện thế ban đầu của điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ có cao hơn một chút, 1,37V, so với 1,31V của điện cực Ti/PbO_2 , và ổn định giảm chậm trong 125 giờ đầu. Tiếp theo điện thế giảm mạnh hơn và đạt cực tiểu ở 0,65V sau 230 giờ hoạt động. Sau đó điện thế trên điện cực anốt này bắt đầu tăng, và được 290 giờ thử nghiệm thì điện thế tăng mạnh vượt giá trị 1,5V. Như vậy thời gian sống của điện cực anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ dài hơn nhiều so với điện cực Ti/PbO_2 ở cùng một điều kiện thí nghiệm. Khi thí nghiệm kết thúc, bề mặt mẫu vẫn còn lớp phủ, nền titan không bị lộ ra. Hơn nữa cũng không thấy xuất hiện lớp bột đen dưới đáy bình như trường hợp điện cực Ti/PbO_2 . Những điều này chứng tỏ lớp phủ hoạt động điện PbO_2 và lớp phủ trung gian $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ có khả năng gắn kết tốt với nhau, và riêng mỗi lớp không có hiện tượng phân rã thành mùn lắng đọng dưới đáy bình điện hóa. Sự tăng mạnh của điện áp oxy hóa ở giai đoạn cuối xảy ra ở cả hai loại điện cực này có thể bao gồm quá trình tạo màng thụ động do sự bong tróc gây hở điện cực nền mà tạo ra TiO_2 , cũng như quá trình sunphat hóa bề mặt lớp hoạt động điện PbO_2 .

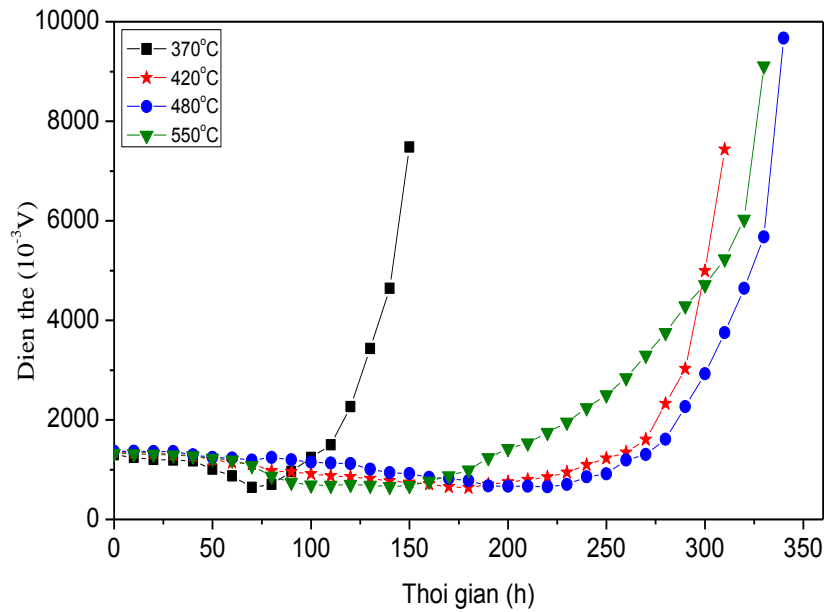
3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới độ bền của anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$

Các kết quả nghiên cứu ảnh SEM và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) ở trên (mục 3.1.2), xét về hình thái cấu trúc bề mặt và đặc trưng cấu trúc tinh thể, cho thấy nhiệt độ nung ủ điện cực có thể được chấp nhận ở 480°C. Tuy nhiên hành vi điện hóa galvanostatic (dòng không đổi) chịu ảnh hưởng của nhiệt độ nung ủ cũng cần được xem xét.

Các thí nghiệm galvanostatic được thực hiện trong dung dịch H_2SO_4 1M ở mật độ dòng cao 500 mA/cm², ghi lại biến thiên của điện thế theo thời gian để từ đó đánh giá độ bền của điện cực hay còn gọi là thời gian sống của điện cực. Sự phụ thuộc điện thế của hệ đo vào thời gian dưới sự phân cực

dòng không đổi 500 mA/cm^2 được biểu diễn trên hình 3.12 cho thấy: với tất cả các mẫu điện cực, sự biến thiên điện thế điện cực đều theo một quy luật, giai đoạn đầu điện thế giảm rất từ từ, có thể tương ứng với lớp phủ PbO_2 được hoạt hóa làm giảm điện trở lớp bề mặt, điện thế có xu hướng giảm nhẹ, khoảng 50 giờ đầu tiên. Tùy theo nhiệt độ nung ủ điện cực mà giai đoạn này có thể kéo dài hơn, đến 125 giờ (đường 480°C , hình 3.12). Sau giai đoạn này, điện thế giảm mạnh hơn và đạt đến cùng một giá trị cực tiểu $0,65\text{V}$, tương ứng với giai đoạn hòa tan lớp PbO_2 , với thời gian khoảng 150 giờ tiếp theo. Điều đáng chú ý là độ dốc trong hai giai đoạn điện thế điện cực giảm cho đến giá trị cực tiểu là khác nhau đối với tất cả các mẫu điện cực. Điều này chắc chắn do bản chất khác nhau của lớp hoạt động bên ngoài và lớp oxyt hỗn hợp trung gian, và cũng có nghĩa là có sự bong tách dần của cả hai lớp hoạt động điện (PbO_2 và $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$) khi có điện thế dương đủ lớn áp đặt lên điện cực. Tuy điều đã biết rõ rằng trong thực tế, ở điều kiện thường: không áp đặt điện thế, nước tinh khiết, PbO_2 là không tan trong nước, còn Sb_2O_3 tan rất ít trong nước. Quá trình giảm điện thế ở các điện cực cùng đến một giá trị cực tiểu cũng là một minh chứng cho thấy sự bong tách dần của cả hai lớp oxyt trong điều kiện thực nghiệm.

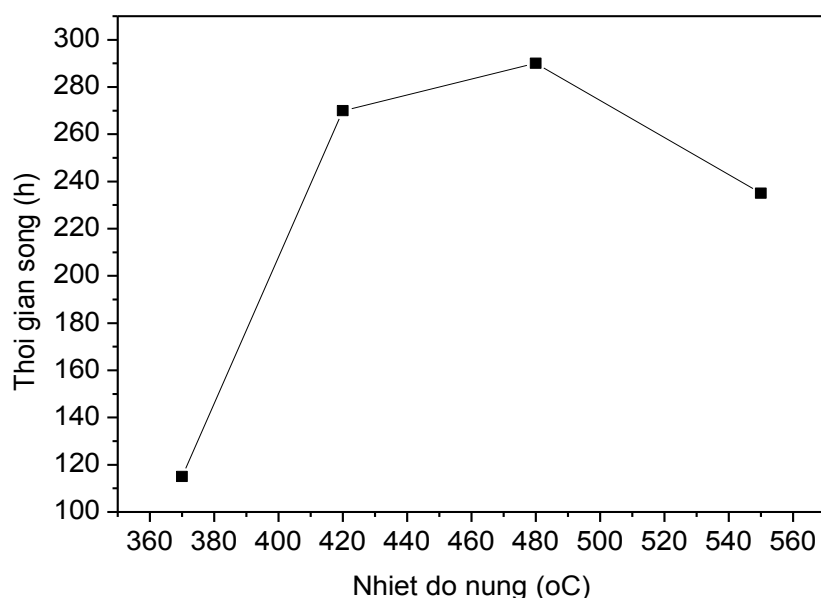
Khi đạt đến giá trị điện thế cực tiểu cũng là lúc lớp oxyt trung gian $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ bắt đầu tan. Quá trình thụ động điện cực Ti nền diễn ra sau đó, trước hết bắt đầu tại các kẽ nứt của lớp oxyt trung gian (hình 3.5). Khi lớp hoạt động điện trung gian tan hết, bề mặt điện cực nền Ti lộ ra, tiếp xúc với dung dịch, lập tức bị oxy hóa tạo thành lớp TiO_2 không dẫn điện. Điện cực bị thụ động và thế tăng vọt lên. Hình 3.12 chỉ ra rằng thời gian sống của điện cực (khoảng thời gian đến khi điện thế của điện cực đạt giá trị $1,5\text{V/SCE}$) phụ thuộc rõ ràng vào nhiệt độ nung.



Hình 3.12: Sự phụ thuộc điện thế của hệ đo vào thời gian phân cực của anốt $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ được nung ở các nhiệt độ khác nhau. Mật độ dòng phân cực $500 mA/cm^2$ trong $H_2SO_4 1M$ ở $30^\circ C$.

Khi nung mẫu ở nhiệt độ thấp ($370^\circ C$) thời gian sống của điện cực ngắn nhất (chỉ khoảng 115 giờ). Quan sát điện cực cho thấy bề mặt không được chắc, rỗ xốp và khuyết tật nhiều. Trong trường hợp này nguyên nhân có thể là có sự phân rã cơ học do sự thoát khí trong các lỗ xốp gây nên. Còn khi nung ở các nhiệt độ cao hơn thì thời gian sống tăng dần là do sự khuếch tán và tạo liên kết giữa các nguyên tử kim loại và nguyên tử oxy ở hai lớp oxyt khuếch tán vào nhau làm giảm điện trở tiếp xúc bề mặt, thu hẹp bề mặt phân chia các lớp oxyt, tăng khả năng bám dính giữa hai lớp $SnO_2-Sb_2O_3$ với PbO_2 , cũng như giữa lớp oxyt hỗn hợp $SnO_2-Sb_2O_3$ với kim loại nền Ti.

Khi nung ở nhiệt độ cao $420-480^\circ C$ lớp oxyt hỗn hợp có cấu tạo tinh thể rất đặc trưng với các pic nhiễu xạ XRD cao, rõ rệt tách biệt (hình 3.3b, c). Tuy vậy, không phải cứ nung ở nhiệt độ cao hơn thì lớp phủ chắc hơn.



Hình 3.13: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc thời gian sintering của điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ vào nhiệt độ phân hủy khi tạo lớp phủ trung gian

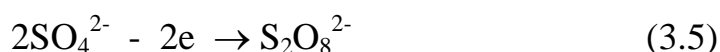
Khi nhiệt độ nung tăng lên 550 °C, ngoài sự khác nhau về hệ số giãn nở nhiệt giữa các lớp oxyt hay oxyt với nền Ti đủ lớn, nên khả năng bám dính giảm, còn có do sự hình thành các oxyt antimony bậc cao tetroxyde Sb₂O₄ và pentoxyde Sb₄O₁₀ (xem phổ XRD, hình 3.3), nghĩa có sự khuếch tán oxy nguyên tử qua lớp PbO₂ vào lớp oxyt hỗn hợp trung gian. Điều này làm cho cấu trúc tinh thể PbO₂ có thể bị thay đổi không còn như ngay sau khi kết tủa điện. Còn lớp oxyt trung gian trở nên sít chặt hơn với mật độ oxy nguyên tử cao hơn. Hai điều nêu trên dẫn đến lớp PbO₂ có thể trở nên dễ tan, bong tróc nên điện thế điện cực nhanh chóng đạt giá trị cực tiểu hơn so với khi nung ở 420 °C và 480 °C, đồng thời lớp oxyt TiO₂ khó hình thành trên toàn bề mặt điện cực hơn (do lớp oxyt trung gian trở nên sít chặt hơn) làm cho quá trình tăng điện thế kéo dài, trước khi tăng vọt. So sánh thời gian đạt đến giá trị điện thế cực tiểu cho thấy: điện thế điện cực nhanh chóng đạt đến giá trị cực tiểu sau khoảng 70 giờ (370 °C) so với 180 và 220 giờ khi nung ở 420 °C hoặc 480 °C (xem hình 3.12), ở 550 °C là 125 giờ.

Trong các thử nghiệm cho thấy kết quả nung mẫu ở 480°C cho thời gian sống của điện cực là dài nhất (khoảng 290 giờ) (hình 3.13).

Sau khi thử nghiệm dòng không đổi ở 500 mA/cm², trạng thái bề mặt của các anốt hệ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ ở các nhiệt độ nung 370 °C, 420 °C, 550 °C được quan sát và thấy rằng: kết quả tương tự nhau, lớp phủ hầu như bị hoà tan hết, hơn nữa trên bề mặt anốt xuất hiện màu tím xanh (bản thân PbO₂ có màu đen) và có bột đen ở đáy bình thử nghiệm, các hạt tinh thể bị ăn mòn dần các lớp oxyt bị phân rã rồi bị bong tách khỏi nền Ti. Riêng đối với bề mặt điện cực anốt Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ có lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃ được tạo thành khi nung ở 480°C, khi thử nghiệm kết thúc, bề mặt mẫu vẫn còn lớp phủ, không thấy hở nền titan. Kết quả này cũng được ghi nhận bằng hình ảnh SEM của mẫu điện cực sau khi đã phân cực ở mật độ dòng không đổi 500 mA/cm² (hình 3.14).

Khi kết thúc thí nghiệm (sau 340 giờ), điện thế của anốt Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ có lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃ được tạo thành khi nung ở 480 °C tăng đến giá trị rất cao (gần 10V), nền titan bị ăn mòn lỗ và dẫn đến sự bong tách các hạt oxyt. Sau thời gian thử nghiệm lớp oxyt hầu như còn nguyên vẹn về mặt vật lý, bề mặt mẫu vẫn còn lớp oxyt, tuy nhiên do sự liên kết kém nên chỉ cần tác động cơ học nhẹ chúng có thể bị gãy và bong tróc.

Sự tăng vọt điện thế điện cực, gần như thẳng đứng, ở trên các mẫu điện cực là sự hình thành lớp TiO₂ trên toàn bề mặt điện cực nền. Còn quá trình tăng mạnh điện thế trước đó có thể có quá trình oxy hóa SO₄²⁻ tạo thành S₂O₈²⁻ và phản ứng với PbO₂:

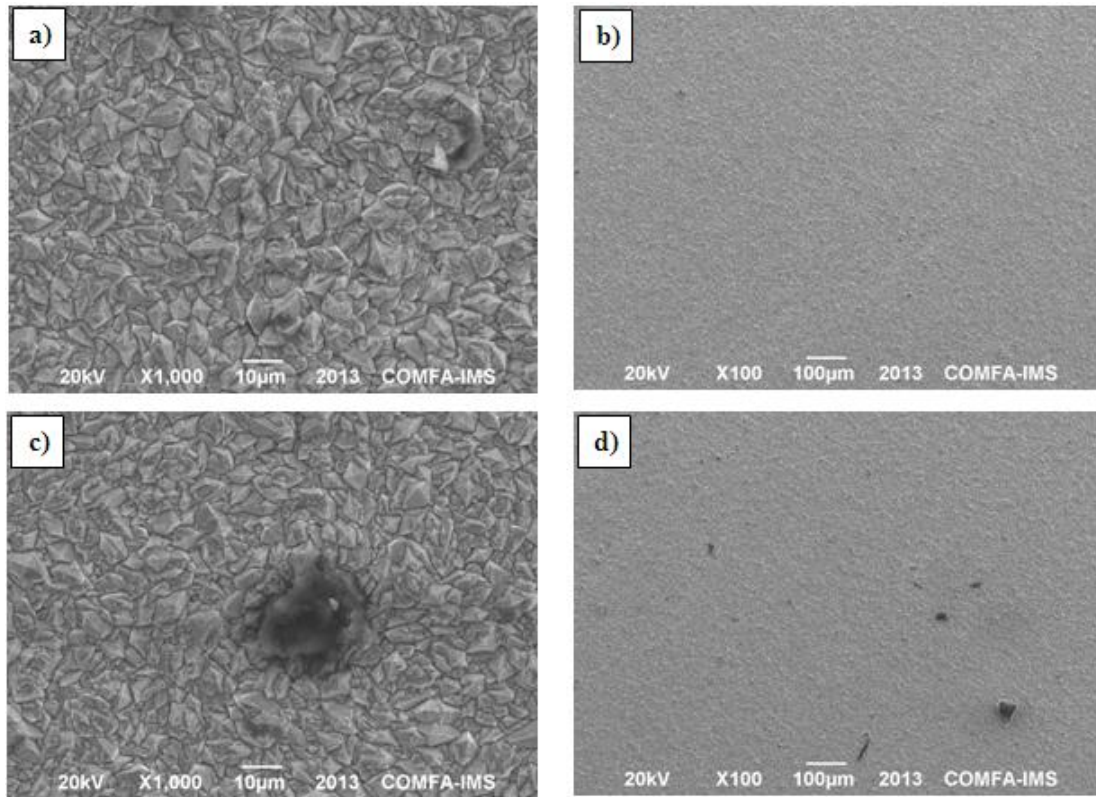


và quá trình thoát oxy từ nước:



Các phản ứng trên sẽ làm phân rã dần các lớp oxyt, tạo ra kẽ nứt, rồi bong tróc tạo điều kiện cho phản ứng (3.6) xảy ra trên bề mặt kim loại nền

Titan và tạo thành TiO_2 , dẫn đến làm mất khả năng bám dính của lớp oxyt do đó bị bong tách khi kết thúc thí nghiệm.

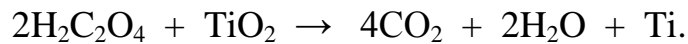


Hình 3.14: Ảnh SEM của bề mặt điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ có lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ được tạo thành khi nung ở 480°C trước (a, b) và sau khi phân cực (c,d) ở mật độ dòng định $500\text{ mA}/\text{cm}^2$ trong 340 giờ

3.2.3. Ảnh hưởng của biện pháp xử lý bề mặt nền titan đến độ bền của anốt

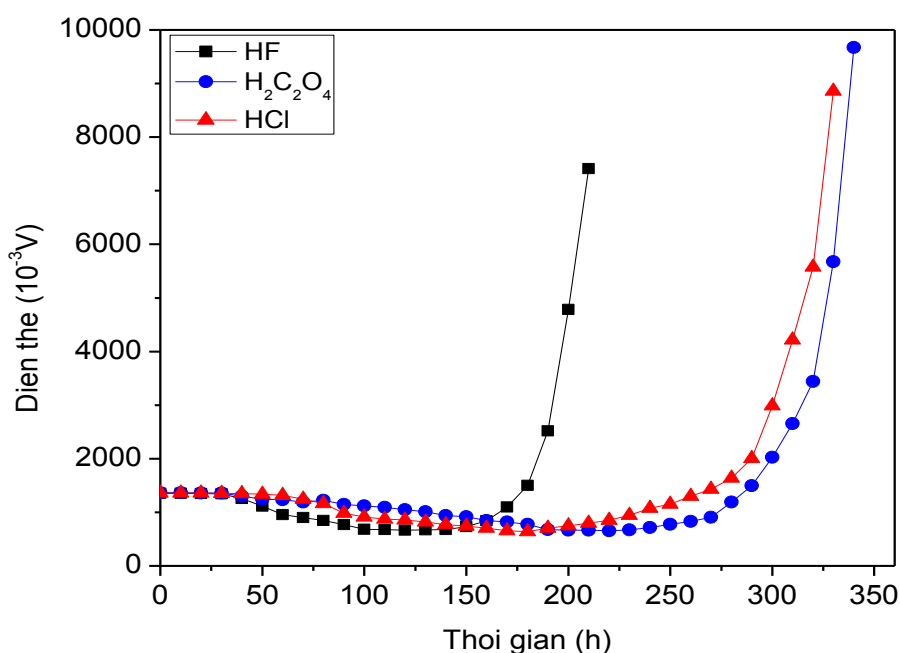
Titan là kim loại dễ bị thụ động do tạo thành lớp oxyt TiO_2 trên bề mặt khi bị phân cực anốt. Lớp oxyt này ngăn cản sự hoà tan tiếp theo của nền titan. Lớp oxyt kim loại nền cũng có thể bị tạo thành trong quá trình tạo lớp phủ bằng phương pháp phân huỷ nhiệt. Điều này lại có hại do làm giảm khả năng bám dính của lớp oxyt hỗn hợp $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ với kim loại nền Ti, đồng thời lại làm tăng điện trở tiếp giáp giữa nền titan và lớp phủ hoạt hoá, làm giảm tính dẫn điện của điện cực, cũng như sự bám dính của lớp oxyt hoạt động điện lên kim loại nền. Do đó trước khi tạo lớp phủ hỗn hợp oxyt $\text{SnO}_2\text{-}$

Sb₂O₃, điện cực nền Ti được xử lý trong axit oxalic sôi, một tác nhân khử, nhằm loại bỏ màng oxyt theo phản ứng:



Ngay sau đó điện cực Ti được nhúng vào dung dịch hỗn hợp muối SnCl₄ và SbCl₃. Quá trình nung ủ tiếp theo được thực hiện nhằm tạo lớp oxyt SnO₂-Sb₂O₃ được sử dụng như là lớp trung gian bảo vệ kim loại nền titan và tăng cường liên kết nền titan với lớp hoạt hoá PbO₂ bên ngoài.

Dung dịch phủ tạo lớp trung gian SnO₂-Sb₂O₃ ngoài các tác nhân chính, còn có dung môi hữu cơ như isopropanol và axit HCl hoặc tác nhân xâm thực khác. Tác dụng của axit là hòa tan lớp oxy nguyên thủy trên bề mặt kim loại titan, đồng thời tạo môi trường hòa tan các muối SnCl₄ và SbCl₃. Isopropanol được sử dụng như chất hoạt động bề mặt làm giảm sức căng bề mặt của lớp các muối SnCl₄ và SbCl₃ khi sấy khô, và tránh hiện tượng nứt vỡ. Điều này cũng tạo ra sự gắn kết chặt với kim loại titan nền của lớp oxyt SnO₂-Sb₂O₃ được tạo thành trong quá trình xử lý nhiệt. Dung dịch để tạo lớp trung gian thường chứa ion kim loại xúc tác điện hoá với nồng độ thấp nhằm tạo lớp phủ mỏng nhưng phủ kín bề mặt. Lớp phủ đầu tiên thường bị rỗ, do nồng độ loãng, chất xúc tác điện hoá (Sn, Sb) tạo thành không che kín được bề mặt nền titan. Tại những lỗ rỗ sẽ tạo thành oxyt kim loại nền TiO₂ khi xử lý nhiệt. Khi phủ lớp tiếp theo, axit tấn công oxyt titan ở những lỗ rỗ của lớp đầu và chất xúc tác điện hoá cùng với ion titan tạo thành hỗn hợp oxyt khi được xử lý nhiệt. Và cứ như thế lớp phủ trung gian sẽ che phủ toàn bộ bề mặt nền, tạo điều kiện cho lớp phủ xúc tác điện hoá bên ngoài liên kết chặt với nền titan và làm giảm điện trở tiếp xúc. Lớp phủ trung gian thường rất mỏng nên không ảnh hưởng nhiều đến thế điện cực. Các biện pháp xử lý bề mặt nền titan trước khi phủ bằng các tác nhân khác nhau sẽ ảnh hưởng đến độ bền của anốt. Kết quả thu được biểu diễn trên hình 3.15.



Hình 3.15: Ảnh hưởng của biện pháp xử lý bề mặt nền Ti đến độ bền của anốt

Hình 3.15 trình bày độ bền của anốt Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ với cách xử lý điện cực nền trong các dung dịch khác nhau. Kết quả cho thấy:

+ Tại thời điểm $t = 0$, điện thế ban đầu có khác nhau và nằm trong khoảng 1,30-1,35 V/SCE, nhưng đều có xu hướng giảm và cùng đạt giá trị cực tiểu tại 0,65 V.

+ Khi điện cực được xử lý bằng HF điện thế nhanh chóng đạt đến giá trị cực tiểu sau 125 giờ, thời gian sống (hiệu điện thế $\leq 1,5$ V/SCE) là 180 giờ.

+ Điện cực được xử lý bằng H₂C₂O₄, đạt được tính ổn định cao nhất, thời gian điện thế đạt giá trị cực tiểu kéo dài tới 210 giờ, và thời gian sống là 290 giờ.

+ Điện cực được xử lý bằng HCl 20%, thời gian sống ngắn hơn, chỉ còn 275 giờ, và hiệu điện thế đạt giá trị cực tiểu tại 185 giờ.

Như vậy, điện cực anốt được xử lý trong HCl 20% và axit oxalic có tính ổn định cao và thời gian sống lâu hơn nhiều so với điện cực được xử lý bằng HF.

Qua những kết quả nghiên cứu về độ bền điện hóa của anot Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ ở trên có thể đưa ra kết luận sau:

- Điện cực anot Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ thể hiện độ hoạt hoá tốt, ổn định tốt sau 260 giờ và thời gian sống khoảng 290 giờ thử nghiệm dài hơn nhiều so với điện cực Ti/PbO₂ (145 giờ).

- Trong các phương pháp xử lý bề mặt Titan, điện cực được xử lý bằng H₂C₂O₄ đạt được tính ổn định cao nhất, thời gian điện thế đạt giá trị cực tiểu kéo dài tới 210 giờ, và thời gian sống là 290 giờ.

3.3. Nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂

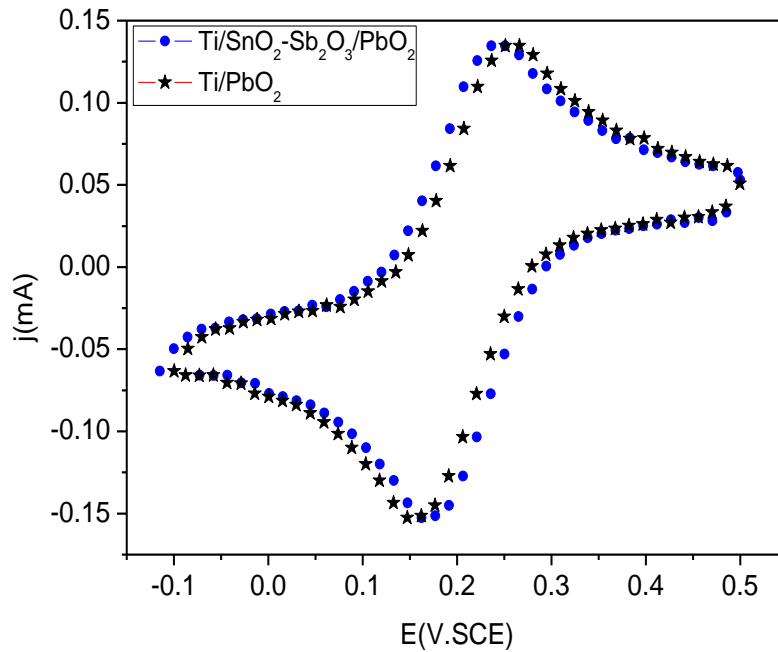
3.3.1. Khả năng hoạt động điện hóa của các hệ anot

Như đã biết phản ứng điện hóa $Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$ trong dung dịch K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆] xảy ra với tốc độ rất nhanh, dạng oxy hóa (Fe³⁺) và dạng khử (Fe²⁺) đều hòa tan và ổn định và cân bằng trong dung dịch, nên có tính thuận nghịch cao. Người ta thường sử dụng hệ này để khảo sát đặc tính điện hóa của các loại điện cực chế tạo.

Để xác định ảnh hưởng của thành phần lớp phủ đến độ hoạt hoá hay khả năng trao đổi điện tích của điện cực Ti/PbO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, dung dịch chứa cặp oxy hoá khử [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ có nồng độ 0,01M đã được sử dụng. Cặp oxy hoá khử này không có sự liên kết hoá học giữa chúng với bề mặt điện cực, do đó quá trình trao đổi điện tử không bị ảnh hưởng bởi sự hấp phụ.

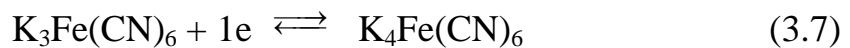
Hình 3.16 là đường cong phân cực vòng điển hình của cặp oxy hoá khử [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ trên điện cực Ti/PbO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂.

Đối với các điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, Ti/PbO₂, đường cong có dạng tương tự nhau song chiều cao các pic oxy hóa (i_{p,a}), pic khử (i_{p,c}) và hiệu của điện thế pic oxy hóa và pic khử (ΔE_p) khác nhau. Dạng đường cong cho thấy tính chất thuận nghịch rất tốt của cặp oxy hoá khử trên điện cực này.



Hình 3.16: Đường cong phân cực vòng điển hình của cặp oxy hoá khử $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ trên điện cực Ti/PbO_2 và $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$. Dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01M trong KCl 0,1M; $v = 20$ mV/s.

Phản ứng điện hóa xảy ra trên điện cực khi quét CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01M và KCl 0,1M là phản ứng thuận nghịch:



Phương trình tính giá trị thế điện cực ở 25 °C:

$$E = E^o + \frac{0,0592}{n} \lg \left[\frac{Fe(CN)_6^{3+}}{Fe(CN)_6^{2+}} \right] \quad (\text{với } n = 1)$$

Từ hình 3.16, áp dụng với các điện cực tự chế tạo, ta có:

+ Đối với điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$

$$\Delta E_P = E_{p,a} - E_{p,c} = 0,2450 - 0,1845 = 0,0605 \text{ V}$$

+ Đối với điện cực Ti/PbO_2

$$\Delta E_P = E_{p,a} - E_{p,c} = 0,2492 - 0,1805 = 0,0687 \text{ V}$$

suy ra giá trị $n \approx 1$ hoàn toàn phù hợp với lý thuyết của hệ thuận nghịch.

Nghiên cứu này đã chứng minh được điện cực Ti/PbO_2 và điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ có thể tạo nên những hệ điện hóa hoạt động thuận nghịch.

So với điện cực Ti/PbO₂, thì điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ có điện thế pic anôt ($i_{p,a}$) âm hơn, điện thế pic catot ($i_{p,c}$) lại dương hơn, mặc dù là có thêm lớp trung gian SnO₂-Sb₂O₃, và đặc biệt là độ lớn dòng pic i_a và i_c trong cả hai trường hợp là như nhau. Điều này cho thấy dù có sự sụt thế thêm ở lớp trung gian nhưng điện trở tiếp xúc với kim loại nền Ti đã được loại bỏ đáng kể.

3.3.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến dạng đường Cyclic Voltammetry (CV) trong quá trình oxy hóa phenol

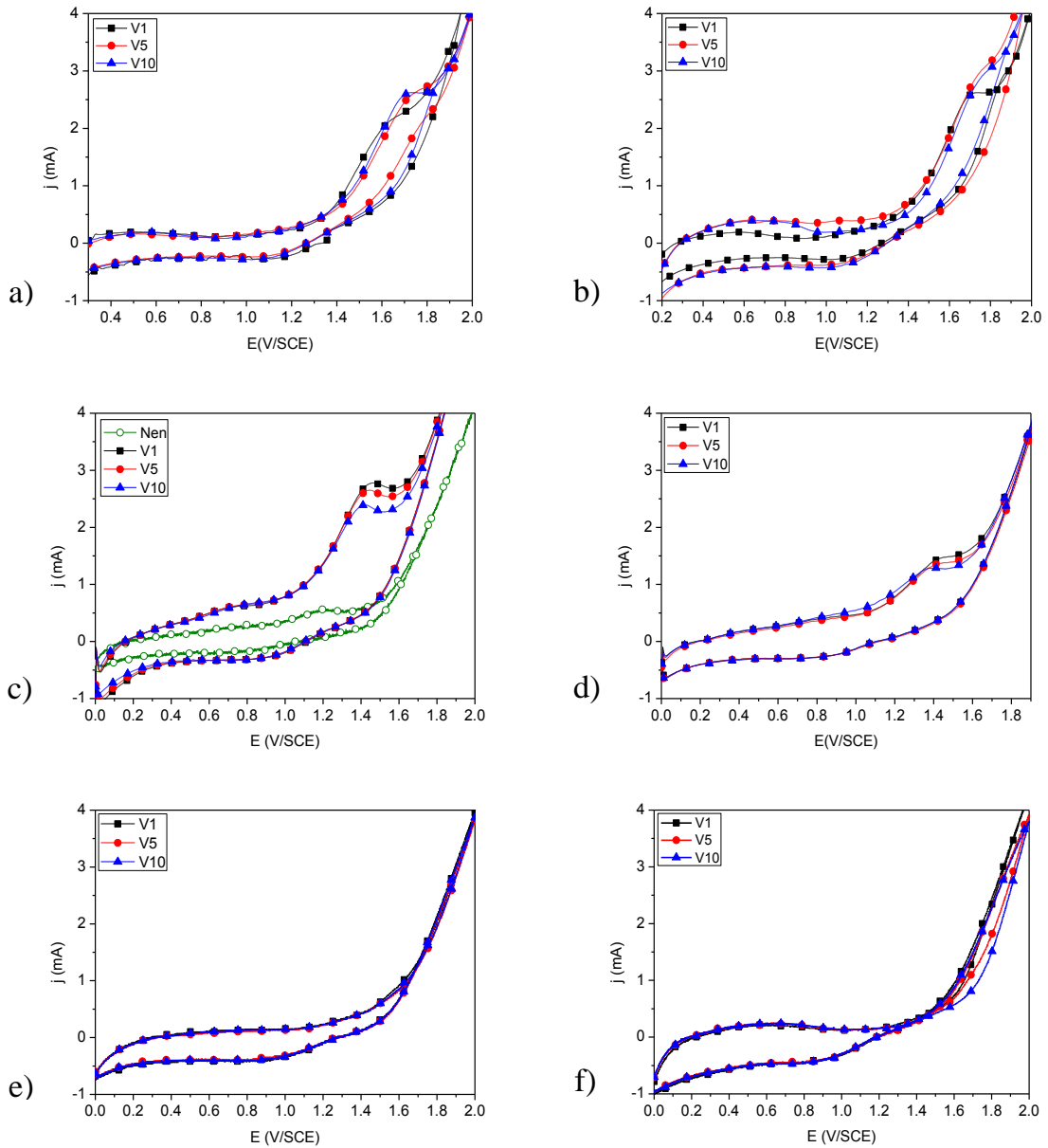
Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến dạng đường CV trong quá trình oxy hóa phenol của điện cực anôt Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, chúng tôi đã thực hiện quá trình oxy hóa phenol bằng phương pháp quét thế vòng CV ở các tốc độ quét khác nhau là: 20, 40, 50, 60, 100, 150 mV/s. Từ đó, lựa chọn tốc độ quét thế thích hợp để thu được phổ CV có các pic đặc trưng rõ rệt cho quá trình oxy hóa phenol.

- Dung dịch điện phân có chứa 500 mg/l phenol và 7,5 g/l Na₂SO₄, pH = 8
- Các thông số điện phân: nhiệt độ phòng (30°C), khoảng quét thế 0-2 V

Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét thế (v) đến dạng đường CV của quá trình oxy hóa phenol cũng còn góp phần làm rõ cơ chế phản ứng. Kết quả đo đường cong dòng-thế với các tốc độ quét thế khác nhau trong khoảng thế từ 0 - 2V được trình bày ở hình 3.17.

Sau các thực nghiệm nghiên cứu khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ quét đến khả năng oxy hóa phenol thấy rằng:

+ Đường CV có pic nổi trội rõ rệt khi tốc độ quét thế là 50 mV/s (hình 3.17c). Điều này cho thấy có sự tương hòa giữa quá trình chuyển điện tử khỏi điện cực với tốc độ khuếch tán của phenol đến điện cực cũng như sản phẩm ra khỏi bề mặt điện cực.



Hình 3.17: Dạng đường CV của điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ trong dung dịch nước chứa 500 mg/l phenol khi thay đổi tốc độ quét thế; a) 20mV/s; b) 40mV/s; c) 50mV/s; d) 60mV/s; e) 100mV/s; f) 150mV/s

+ Ở các tốc độ quét thấp hơn 20, 40 mV/s (hình 3.17a, b), điện thế bắt đầu phóng điện của quá trình oxy hóa phenol là ở điện thế khoảng 1,32 V/SCE, dương hơn nhiều so với 1,15 V/SCE tại tốc độ quét thế 50 mV/s. Điều này là do trong cùng một khoảng thời gian, khi tốc độ quét thế thấp thì lượng điện tích chuyển đến bề mặt thấp, dẫn đến mức độ hấp phụ phenol, chất

hoạt động điện trên bề mặt điện cực thấp. Kết quả là quá trình oxy hóa phenol chậm, pic không xuất hiện mà chỉ có một vai doãng rộng với độ lớn khoảng $0,3 \text{ mA/cm}^2$ (sau khi đã trừ đường nền) so với $0,5 \text{ mA/cm}^2$ cho trường hợp quét thế với tốc độ 50 mV/s .

+ Tại tốc độ quét thế cao hơn 60 mV/s (hình 3.17d) các pic oxy hóa hiển thị có chiều cao pic giảm rõ rệt, và khi tăng tốc độ quét thế lên $100, 150 \text{ mV/s}$ (hình 3.17e, f) thì không thấy pic oxy hóa hiển thị. Nhưng ở giai đoạn đầu, nạp điện vào lớp kép, dạng đường CV không tăng thoải như ở các thí nghiệm trước đó, mà hơi gồ lên như một vai doãng rộng trong khoảng điện thế $0,1 \div 1,0 \text{ V/SCE}$. Điều này có thể do sự tích tụ mạnh các phenolate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ trong lớp kép và bị hấp phụ mạnh lên bề mặt điện cực với mật độ lớn, làm cho quá trình polymer hóa có thể xảy ra mạnh ngay từ đầu, dẫn đến ngăn cản quá trình oxy hóa tiếp theo của phenol. Đó là nguyên nhân dẫn đến không xuất hiện pic oxy hóa phenol khi quét thế ở tốc độ cao $100, 150 \text{ mV/s}$. Kết quả là quá trình oxy hóa nước và anion OH^- sẽ chiếm ưu thế. Như vậy mức độ oxy hóa phenol không xảy ra khi tốc độ quét thế tăng đến $100, 150 \text{ mV/s}$, trong khi điện tích dương đến điện cực lại tăng lên. Sự tích tụ phenol và các sản phẩm trung gian tạo ra các sản phẩm polymer cũng được thấy rõ ngay tại tốc độ quét thế 60 mV/s , giá trị độ lớn pic đặc trưng cho quá trình oxy hóa phenol và sản phẩm trung gian giảm dần qua các chu kỳ, nhưng tại $20, 40 \text{ mV/s}$ thì sau CV1, dòng pic tăng lên ở CV5, nhưng lại giảm ở CV10 (so với CV1). Như vậy mức độ hoạt động của điện cực giảm do ảnh hưởng của sự che phủ bề mặt bởi quá trình dime hóa, polyme hóa đã nêu.

Các kết quả trên cho thấy trong điều kiện thực nghiệm của nghiên cứu này, tốc độ quét 50 mV/s là thích hợp, được lựa chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.3.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến khả năng oxy hóa phenol

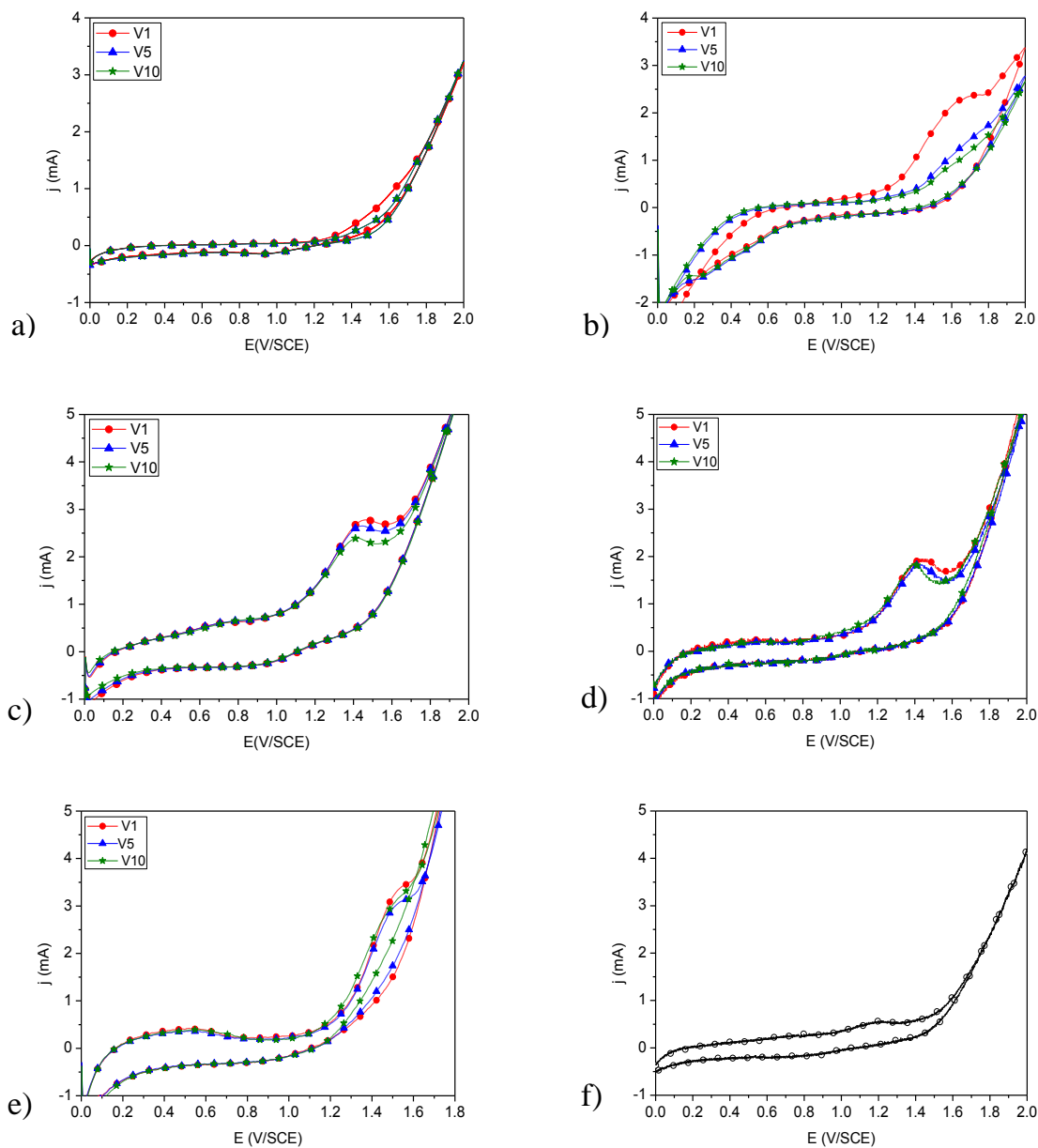
Ảnh hưởng của pH đến khả năng oxy hóa phenol trên điện cực anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ được thể hiện qua nghiên cứu hành vi Cyclic

Voltammetry tại tốc độ quét thế 50 mV/s của điện cực trong dung dịch có thành phần và điều kiện sau: Na_2SO_4 7,5 g/l, phenol 500 mg/l, nhiệt độ phòng (30°C), pH của dung dịch thay đổi từ 3,0 đến 12,0 được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 5% hoặc H_2SO_4 5%.

Hình 3.18 là phổ CV của điện cực anốt $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ trong dung dịch nước có phenol, nồng độ 500 mg/l, tại tốc độ quét thế 50 mV/s. Các kết quả cho thấy, hình dáng các đường CV và vị trí các pic oxy hóa phenol phụ thuộc rất nhiều vào giá trị pH dung dịch.

Trong dung dịch nền, không có phenol (hình 3.18 f), trong dung dịch nước chỉ có muối dẫn Na_2SO_4 , không xuất hiện pic oxy hóa nào. Khi quét thế từ 0,0 đến 2,0 V/SCE, tại điện thế 1,4 V dòng bắt đầu tăng vọt do quá trình oxy hóa nước và giải phóng oxy.

Khi pH của dung dịch được giảm đến giá trị pH = 3, phổ CV thu được (hình 3.18a) cho thấy các vòng quét đều không xuất hiện pic oxy hóa thể hiện quá trình oxy hóa phenol đã xảy ra, và giá trị dòng anốt là thấp hơn hẳn so với dòng anốt ở cùng điện thế của điện cực trong dung dịch trung tính cùng thành phần, nhưng không có phenol (hình 3.18f) do dung dịch pH = 3 có tính axit, có độ dẫn điện cao hơn dung dịch pH = 7. Kết quả này có thể cho thấy trong môi trường pH = 3 phenol khó có thể khuếch tán vào được lớp kép, tiếp cận bề mặt điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ để có thể bị oxy hóa tại đó, nhưng lại ảnh hưởng đến khả năng khuếch tán vào lớp kép của các phân tử nước. Bằng chứng là dòng anốt do sự phóng điện của các phân tử H_2O giảm so với trường hợp trong dung dịch nền.



Hình 3.18: Phổ CV của điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ và quá trình oxy hóa phenol trong các môi trường khác nhau: a) pH=3; b) pH=7; c) pH=8; d) pH=10, e) pH=12, f) đường nền, pH=7, không có phenol

So với dung dịch cùng pH = 7 nhưng không có phenol (hình 3.18f), khi dung dịch nền được bổ sung phenol với nồng độ 500 mg/l (hình 3.18b) dạng đường cong CV đã thay đổi hẳn, đã xuất hiện một “vai” oxy hóa ngay từ chu kỳ đầu tiên. Điều này chứng tỏ quá trình oxy hóa phenol trong môi trường trung tính (pH = 7) đã xảy ra, bắt đầu ở điện thế 1,15 V/SCE, và đạt tới dòng

giới hạn ở 1,73 V/SCE. Tuy nhiên ở các chu kỳ tiếp sau (CV5 và CV10) độ lớn của “vai” oxy hóa phenol giảm hẳn. Quá trình oxy hóa phenol bắt đầu ở điện thế dương hơn, 1,3 V/SCE. Điều này cho thấy tổng trở của quá trình oxy hóa phenol tăng mạnh. Bên cạnh đó dòng nạp điện vào lớp kép ở các CV5, CV10 của điện cực anốt cho quá trình oxy hóa bắt đầu từ 0,5 V âm hơn nhiều so với ở chu kỳ đầu CV1 là 0,7 V. Điều này chứng tỏ sản phẩm oxy hóa phenol ngay từ chu kỳ đầu có nhiều dạng chất trung gian hấp phụ trên bề mặt điện cực. Điều này không chỉ tạo ra trở lực cho quá trình oxy hóa tiếp theo mà còn tạo ra sự tích tụ điện tích kiểu “giả tụ điện” pseudo capacitor. Đây là tụ điện xuất hiện do sự hấp phụ các sản phẩm của quá trình điện cực hình thành nên, và được mắc nối tiếp với tụ điện lớp kép. Cho nên dòng nạp điện vào lớp kép luôn nhỏ hơn (hình 3.18b).

Khi pH của dung dịch tăng lên, pH = 8, nồng độ OH⁻ trong dung dịch là đáng kể, chắc chắn anion này sẽ bị hấp phụ trên bề mặt điện cực trong điều kiện quét thế anốt. Vì vậy dòng nạp điện có giá trị dương ngay ở điện thế rất thấp 0,14 V, và quá trình oxy hóa phenol vì thế cũng bắt đầu với điện thế âm hơn. Quá trình oxy hóa phenol trong dung dịch pH = 7 bắt đầu tại điện thế 1,15 V/SCE, còn trong môi trường pH = 8, hình 3.18c cho thấy trên đường CV tồn tại một pic oxy hóa phenol, quá trình oxy hóa phenol bắt đầu từ điện thế 1,05V/SCE và đạt giá trị cực đại tại 1,46 V ở chu kỳ đầu tiên và 1,43 và 1,40 V ở những chu kỳ sau. So với trường hợp pH = 3, ta thấy dòng anốt trong môi trường pH = 8 cao hơn hẳn, kể cả những chu kỳ sau. Như vậy ngoài sự oxy hóa phenol, phóng điện của nước, OH⁻ cũng đã tham gia phóng điện. Điều lưu ý ở đây là pic oxy hóa phenol không sắc nhọn, mà doãng rộng, có dạng tù. Điều này chỉ có thể do quá trình oxy hóa phenol không đến ngay sản phẩm cuối là CO₂ và H₂O, mà tạo thành các sản phẩm trung gian trước và cùng các sản phẩm trung gian bị oxy hóa đến sản phẩm cuối. Sự đồng nhất về hình dạng pic oxy hóa, cũng như sự sụt giảm từ từ giá trị dòng pick từ 2,75 mA/cm² (CV1) đến 2,68 mA/cm² (CV5) và 2,40 mA/cm² (CV10) càng xác

nhận nhận định trên. Như vậy sau 10 chu kỳ sự oxy hóa phenol và các hợp chất trung gian vẫn diễn ra trong dung dịch.

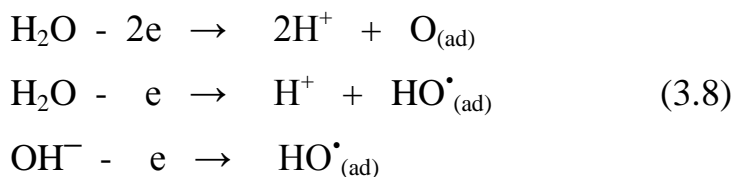
Khi pH của dung dịch đạt đến giá trị cao hơn, pH = 10, đường cong CV (hình 3.18d) vẫn có dạng giống như trường hợp trong dung dịch có pH = 8, nhưng dạng pic oxy hóa phenol sắc nhọn hơn, độ rộng chân pic hẹp hơn. Quá trình oxy hóa phenol cũng bắt đầu ở điện thế 1,05 V/SCE. Sự thay đổi giá trị dòng pic oxy hóa giữa các chu kỳ là rất nhỏ, từ 1,98 mA/cm² ở CV1 chỉ giảm đến 1,82 mA/cm² ở CV10, đã chỉ ra rằng quá trình khuếch tán phenol và sản phẩm trung gian vào lớp kép cho quá trình oxy hóa là thuận lợi và ổn định.

Khi pH = 12 (hình 3.18e), các đường CV lại trở về có dạng gần giống như chu kỳ đầu trong trường hợp pH = 7. Nhưng dòng oxy hóa của phenol nhanh chóng đạt tới giá trị tới hạn ở điện thế 1,6 V, âm hơn nhiều so với trường hợp pH = 7, là khoảng 1,8 V. Trong những chu kỳ đầu tồn tại một vai trò đặc trưng cho quá trình oxy hóa phenol xảy ra, và với điện thế bắt đầu oxy hóa 1,19 V/SCE nhưng đến chu kỳ 10 thì gần như mất hẳn.

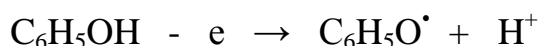
So sánh độ rộng của chân pic oxy hóa của các CV1, trong trường hợp pH = 7, pH = 8, pH = 10, pH = 12 cho thấy: tại pH = 8 độ rộng chân pic đạt tới 0,75V (1,8-1,05 = 0,75 V), lớn hơn nhiều so với 0,5 V của ba trường hợp còn lại. Điều này cho thấy khả năng oxy hóa phenol trong môi trường pH = 8 dễ dàng hơn trong môi trường pH = 7, pH = 10 và pH = 12.

Một cách vắn tắt có thể nói khi phân cực anốt, sự hấp phụ bề mặt điện cực của các phân tử phenol sẽ bị cạnh tranh bởi các phân tử nước và OH⁻ trong môi trường kiềm, những phân tử tham gia vào phản ứng điện cực. Bên cạnh đó do tương tác tĩnh điện giữa anion SO₄²⁻ với bề mặt tích điện dương, nên anion này chắc chắn sẽ tham gia vào trong cấu trúc lớp kép và cũng có thể tham gia vào phản ứng điện cực. Tuy nhiên chỉ có hai quá trình oxy hóa của nước và OH⁻ là tạo ra tác nhân oxy hóa hóa học phenol và sản phẩm trung gian của nó, bên cạnh quá trình oxy hóa trực tiếp của phenol trên điện cực anốt. Cụ thể là quá trình oxy hóa phenol chịu ảnh hưởng rất mạnh bởi quá

trình thoát oxy nguyên tử hay quá trình tạo ra HO[•] radical trong quá trình oxy hóa H₂O và OH⁻ theo các phản ứng:



Các tác nhân oxy hóa trong phản ứng (3.8) bị hấp phụ trên bề mặt điện cực sẽ tham gia trực tiếp với phenol hay với sản phẩm của quá trình oxy hóa phenol cũng bị hấp phụ trên bề mặt điện cực anốt.

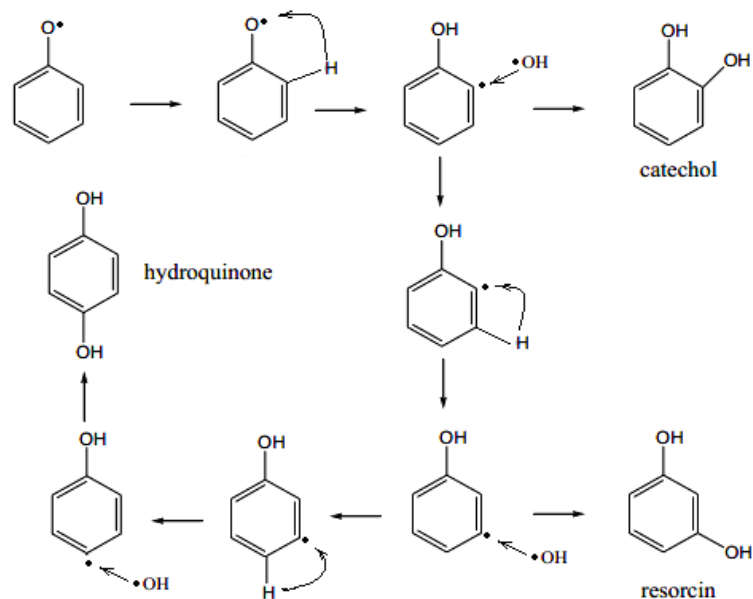


Các radical C₆H₅O[•] sẽ bị tấn công bởi các radical hydroxyl HO[•] và sẽ tiếp tục bị oxy hóa theo cơ chế tuần tự hoặc cơ chế kết hợp như chúng tôi đề xuất dưới đây:

1. Theo cơ chế tuần tự:

Các radical C₆H₅O[•] bị hấp phụ trên bề mặt điện cực, do các nguyên tử hydro tích điện dương sẽ bị lực đẩy tĩnh điện của bề mặt, sẽ hướng ra phía ngoài bề mặt điện cực và bị hút lệch về phía nguyên tử C có electron lẻ. Sự tương tác này có thể gây ra chuyển vị của nguyên tử hydro và tạo ra gốc radical mới. Khi đó radical hydroxyl HO[•] sẽ tấn công và tạo thành các sản phẩm trung gian: hydroquinone, resocin và catechol. Đây là một trong các giai đoạn oxy hóa phenol đến sản phẩm cuối cùng là CO₂ và H₂O theo con đường thuần túy hóa học.

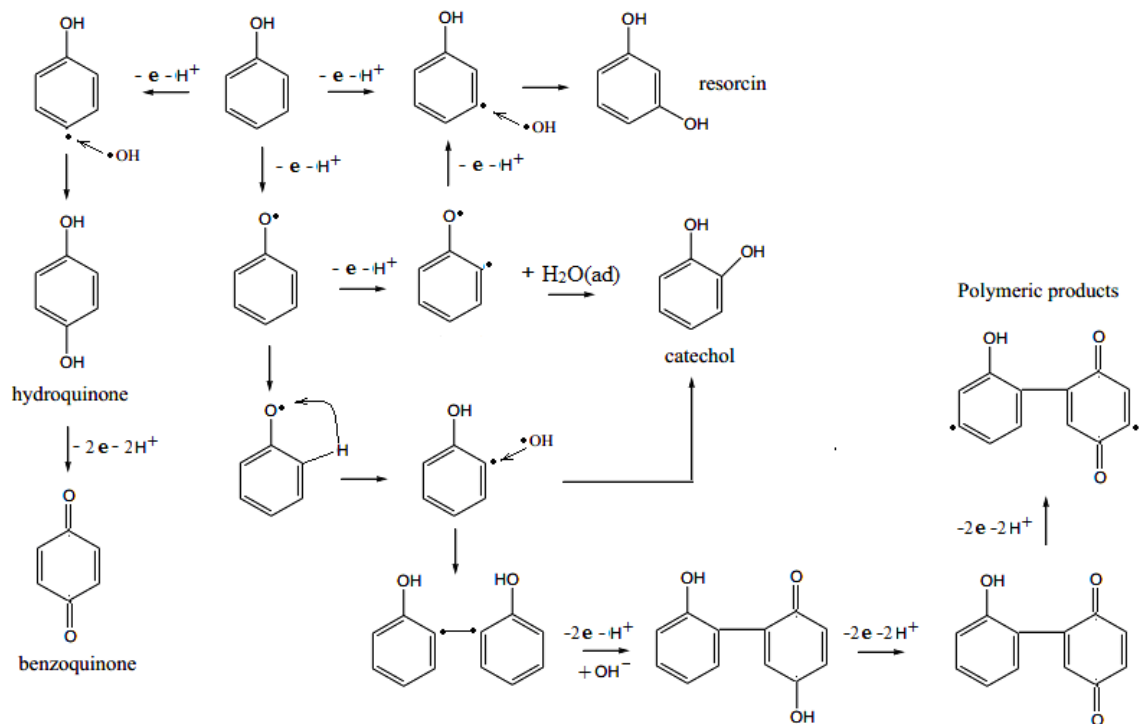
Hình 3.19 trình bày sơ đồ mô tả con đường phản ứng oxy hóa radical C₆H₅O[•] bởi radical HO[•] theo cơ chế tuần tự tạo hydroquinone, resocin và catechol.



Hình 3.19: Sơ đồ mô tả con đường phản ứng oxy hóa radical $C_6H_5O^\bullet$ bởi radical HO^\bullet theo cơ chế tuần tự tạo hydroquinone, resocin và catechol

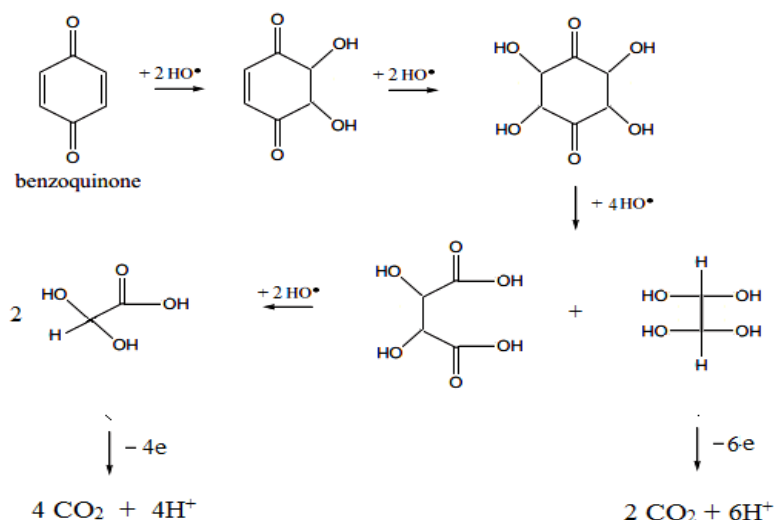
2. Theo cơ chế kết hợp:

Theo cơ chế này được mô tả trên sơ đồ hình 3.20, radical $C_6H_5O^\bullet$ sau khi được tạo thành nhờ quá trình oxy hóa điện hóa vẫn bị hấp phụ trên bề mặt điện cực, ngoài sự chuyển vị nội phân tử của nguyên tử hydro như mô tả ở sơ đồ hình 3.20, các radical $C_6H_5O^\bullet$ tiếp tục tham gia vào các phản ứng oxy hóa điện hóa và phản ứng hóa học (xem sơ đồ hình 3.20) để tạo thành các sản phẩm trung gian, và tiếp tục bị oxy hóa đến sản phẩm cuối là CO_2 và H_2O .



Hình 3.20: Sơ đồ mô tả quá trình oxy hóa phenol tạo thành radical $C_6H_5O^\bullet$, tiếp theo đó các $C_6H_5O^\bullet$ tham gia vào các phản ứng hoặc oxy hóa điện hóa, hoặc phản ứng hóa học mà tạo ra hydroquinone, resocin và catechol, benzoquinone cùng các sản phẩm polymer trung gian khác

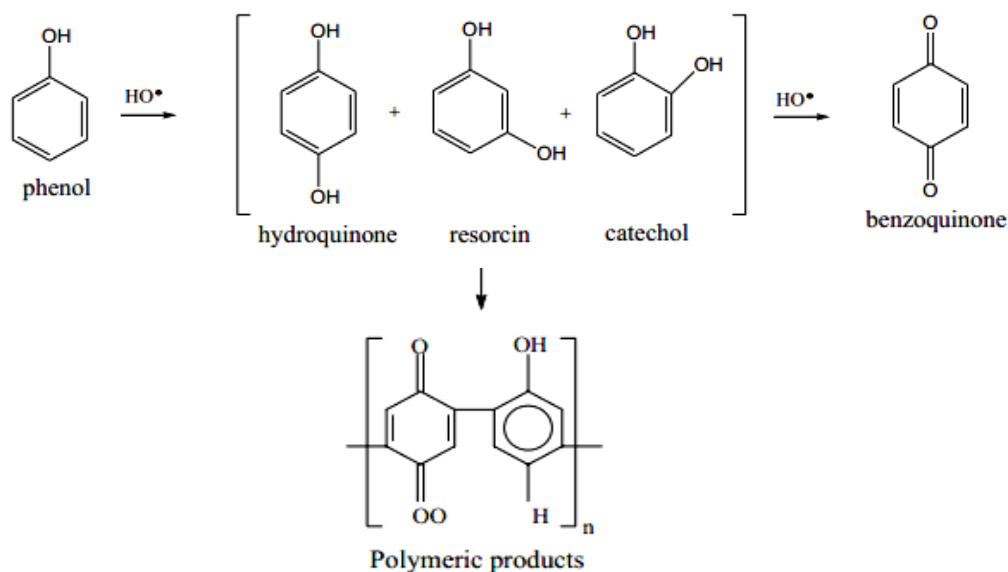
Quá trình tiếp theo là quá trình tạo các sản phẩm trung gian mạch thẳng, hay còn gọi là quá trình mở mạch. Đây cũng là một quá trình theo cơ chế kết hợp quá trình oxy hóa điện hóa và oxy hóa hóa học bởi radical HO^\bullet . Theo nghiên cứu của S. Ergas, B. Therriault và cộng sự [5] quá trình oxy hóa điện hóa các sản phẩm trung gian đến sản phẩm cuối cùng sẽ tạo ra proton H^+ . Trên cơ sở đó, cũng như cấu trúc cấu sản phẩm cuối CO_2 , chúng tôi đề xuất (xem sơ đồ hình 3.21), có tính chất minh họa trên một dạng sản phẩm trung gian benzoquinone, cơ chế mở mạch, cắt mạch và oxy hóa đến sản phẩm cuối. Proton H^+ tạo ra trong quá trình này sẽ kết hợp với anion OH^- thành nước (trong môi trường kiềm) hoặc được giải phóng ra dưới dạng khí hydro theo phản ứng khử ở catot.



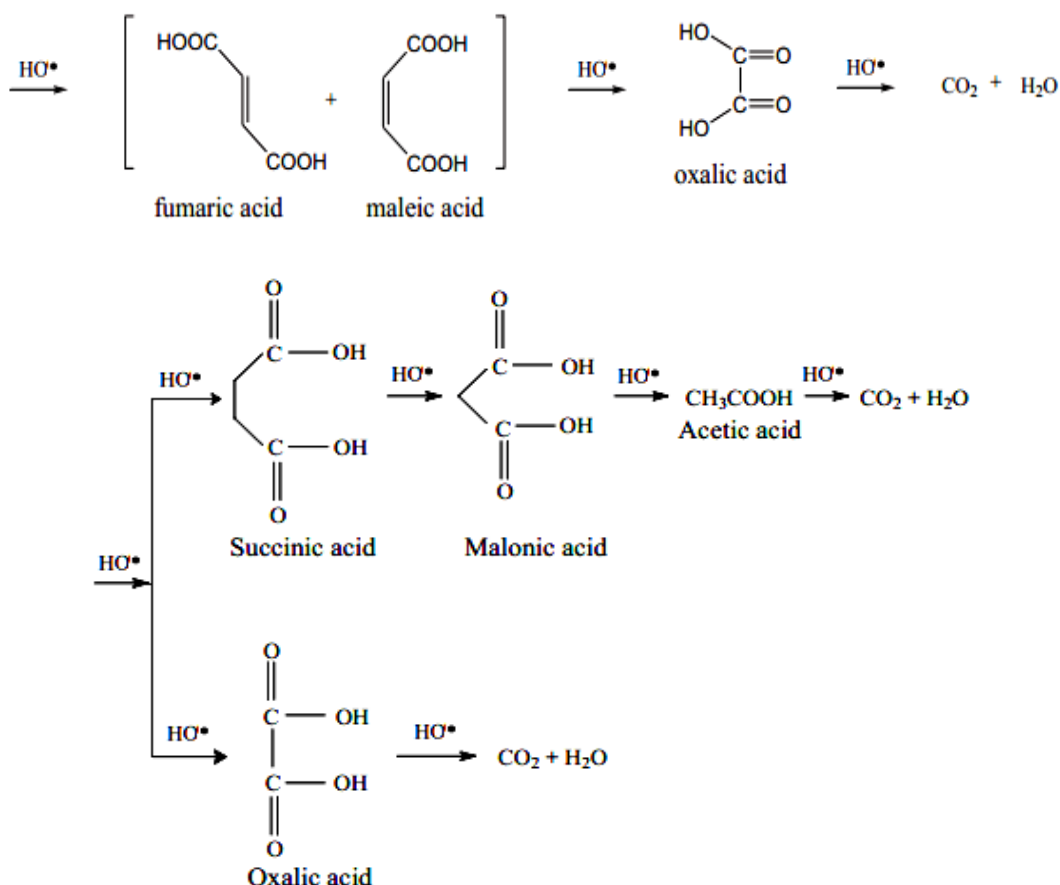
Hình 3.21: Sơ đồ mô tả quá trình phân hủy sản phẩm trung gian benzoquinone theo cơ chế kết hợp oxy hóa điện hóa và oxy hóa hóa học để mở mạch và cắt mạch, tạo ra các sản phẩm mạch thẳng, trước khi các sản phẩm này bị oxy hóa điện hóa thành CO_2 và proton H^+

Trên đây là hai cơ chế tuần tự (thuần túy hóa học) và cơ chế kết hợp được chúng tôi đề xuất để làm sáng tỏ thêm sơ đồ cơ chế khái quát quá trình oxy hóa điện hóa phenol trong môi trường nước đã được F. Ma X. Duan, Z. Yuan và cộng sự đề xuất theo sơ đồ hình 3.22 [103]. Hình 3.22 trình bày: quá trình oxy hóa điện hóa phenol trước hết tạo ra các đồng phân quinone: hydroquinone, resorcin, catechol, tiếp đến benzoquinone, rồi đến fumaric axit và maleic acid, rồi oxalic acid, cuối cùng là CO_2 và nước. Toàn bộ quá trình bao gồm ba giai đoạn: tạo các quinone, phá vòng tạo hợp chất mạch thẳng, oxy hóa thành CO_2 và nước (xem sơ đồ hình 3.22).

+ Giai đoạn oxy hóa tạo thành các quinone:



+ Giai đoạn oxy hóa tạo mạch thẳng và đến sản phẩm cuối:



Hình 3.22: Sơ đồ mô tả khái quát quá trình oxy hóa phenol theo hai giai đoạn: giai đoạn oxy hóa thành các quinone, giai đoạn oxy hóa thành các chất trung gian mạch thẳng và sản phẩm cuối CO_2 , H_2O

Những điều trình bày ở trên cho thấy: tại pH = 8, quá trình oxy hoá phenol là thuận lợi hơn cả. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả xác định COD của dung dịch chứa phenol trước và sau khi xử lý 30 phút trong các môi trường pH khác nhau (pH = 3, 7, 8, 10, 12) bằng phương pháp dòng không đổi ở $i = 50\text{mA/cm}^2$. Giá trị COD và độ chuyển hóa của quá trình xử lý được thể hiện ở bảng 3.1.

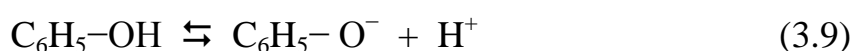
Bảng 3.1: Độ chuyển hóa COD trong dung dịch điện phân phenol ở các môi trường pH khác nhau

Thứ tự mẫu	Chế độ	Giá trị COD (mgO_2/l)	Độ chuyển hóa COD (%)
Mẫu 1	Ban đầu (pH = 6)	1675	0
Mẫu 2	pH = 3	1658	2,81
Mẫu 3	pH = 7	1487	11,23
Mẫu 4	pH = 8	1025	38,81
Mẫu 5	pH = 10	1125	32,86
Mẫu 6	pH = 12	1268	24,30

Từ các kết quả đo phổ CV (hình 3.18) và chỉ số COD (bảng 3.1) cho thấy quá trình oxy hoá phenol trong môi trường kiềm xảy ra trên điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ dễ dàng hơn trong môi trường axit và môi trường trung tính. Sự khác biệt này có thể giải thích như sau:

- Do oxy nổi vòng thơm của phenol còn 2 cặp electron chưa liên kết nên có mang hiệu ứng âm điện hơn, do đó khi $[\text{H}^+]$ giảm (ngay cả khi phenol chưa tạo phenolat) hiệu ứng âm điện này đã phát huy tác dụng, dễ dàng chuyển đến bề mặt anot hơn.

- Do sự xuất hiện của ion phenolate trong dung dịch theo cân bằng sau:



Anion phenolate $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$ dễ dàng khuếch tán vào trong lớp điện tích kép nhờ tương tác tĩnh điện với điện cực tích điện dương, cũng đồng nghĩa là

quá trình oxy hóa trực tiếp của phenol trong môi trường pH = 8 trở nên tốt hơn. Sự xuất hiện của ion phenolate được thấy rõ ràng hơn trong môi trường pH = 8, 10. Mặt khác, chính phenol là axit yếu nên trong môi trường kiềm các chất này sẽ tham gia phản ứng:



Quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ trong dung dịch nước có bước phá hủy phân tử nước tạo gốc hấp phụ HO[•] và HO[•] sinh ra sẽ phá hủy phenol [4,5]:



Ngoài ra, quá trình oxy hóa phenol tạo thành các sản phẩm trung gian: catechol, benzoquinon, axit fomic, axit oxalic và cuối cùng bị khoáng hóa thành CO₂, H₂O có sinh ra H⁺ [5], nên ở môi trường axit độ chuyển hóa phenol thấp hơn so với môi trường kiềm. Tuy nhiên, nếu môi trường có pH quá cao sẽ dẫn đến phá hủy điện cực PbO₂ và làm giảm hiệu suất quá trình oxy hoá phenol.

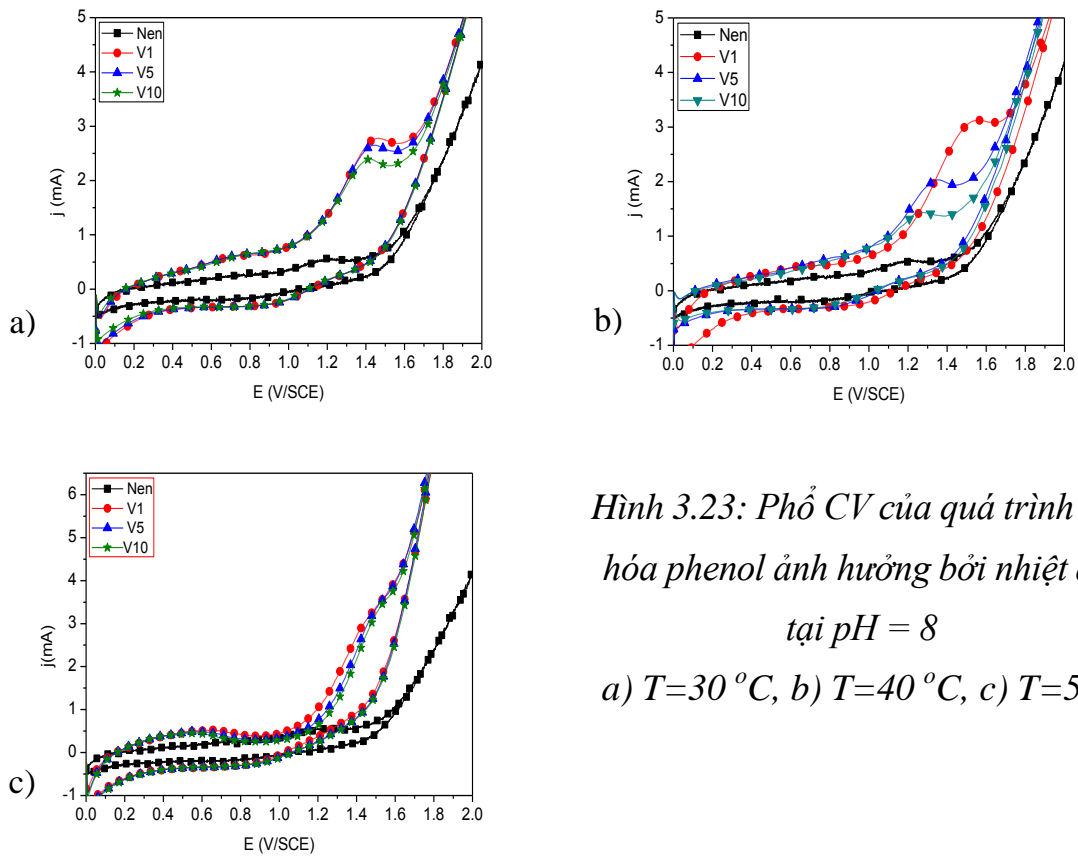
Do đó, môi trường pH = 8 được lựa chọn để thực hiện các thí nghiệm nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

3.3.4. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng oxy hóa phenol

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ tới khả năng oxy hóa phenol chúng tôi lựa chọn khảo sát ở các nhiệt độ: nhiệt độ phòng (30 °C), 40 °C và 50 °C. Nhiệt độ được khống chế nhờ máy khuấy từ có điều nhiệt.

- Điện cực sử dụng Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂
- Phương pháp quét thế vòng CV
- Dung dịch điện phân có chứa 500 mg/l phenol và 7,5 g/l Na₂SO₄
- Các thông số điện phân:
 - + pH tối ưu đã khảo sát (pH = 8)
 - + Nhiệt độ (°C): 30; 40; 50
 - + Tốc độ quét thế 50 mV/s
 - + Khoảng quét thế 0-2 V

Khi thực hiện các thí nghiệm quét thế vòng CV để nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ tới khả năng oxy hóa phenol, kết quả thu được ở hình 3.23.



Hình 3.23: Phổ CV của quá trình oxy hóa phenol ảnh hưởng bởi nhiệt độ, tại pH = 8

a) $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Hình 3.23 cho thấy:

+ Tại $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (hình 3.23a), quá trình oxy hóa phenol bắt đầu xảy ra ở điện thế 1,05 V/SCE, và đạt cực đại tại 1,45 V/SCE ở chu kỳ đầu tiên (V1). Các chu kỳ sau độ lớn của pic oxy hóa giảm dần, đồng thời thế pic cũng dịch chuyển về phía âm hơn.

+ Tại nhiệt độ $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ((hình 3.23b) thì ở chu kỳ đầu tiên pic oxy hóa phenol cũng bắt đầu xảy ra ở điện thế 1,05V/SCE nhưng đạt cực đại ứng với giá trị thế dương hơn ($E = 1,55\text{V}$). Ở các chu kỳ tiếp theo pic oxy hóa giảm dần, đồng thời thế pic cũng dịch chuyển về phía âm hơn và chiều cao pic oxy hóa giảm rõ rệt từ CV1 đến CV10. Mặt khác, so sánh chiều cao pic oxy hóa ở chu kỳ đầu trong hai trường hợp $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ và $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ là tương đương nhau. Điều này chứng tỏ khả năng oxy hóa phenol ở khoảng nhiệt độ $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ khó hơn ở

nhiệt độ 30 °C. Nguyên nhân có thể là do nhiệt độ tăng làm tăng chuyển động nhiệt của các phân tử, nghĩa là khả năng hấp phụ trên bề mặt điện cực giảm đi. Để bù lại sự tăng điện thế sẽ làm tăng lực tương tác tĩnh điện nhằm ổn định quá trình hấp phụ của các phân tử trước khi bị oxy hóa.

+ Khi tăng nhiệt độ lên 50 °C thì pic oxy hóa phenol gần như không hiển thị (hình 3.23c). Điều này ngoài nguyên nhân như đã nêu trên, thì có thể thấy rằng ở nhiệt độ 50 °C các hợp chất trung gian tạo thành từ quá trình oxy hóa phenol trên bề mặt điện cực dễ liên kết với nhau để tạo thành các hợp chất dime, polime che phủ bề mặt điện cực gây nên hiện tượng thụ động hoá điện cực. Bên cạnh đó, sự dime hóa, polime hóa cũng xảy ra trong dung dịch tạo thành các đại phân tử kích thước lớn, ảnh hưởng đến quá trình phenol khuếch tán vào lớp kép để tiếp tục bị oxy hóa. Các yếu tố đó làm cản trở quá trình oxy hóa phenol.

Vì vậy nhiệt độ phòng (30 °C) là điều kiện nhiệt độ thích hợp cho quá trình oxy hóa điện hóa phenol và sẽ được lựa chọn để thực hiện trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.5. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến khả năng oxy hóa phenol

Trong quá trình oxy hóa - khử điện hóa thì mật độ dòng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến tốc độ và hiệu suất quá trình. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến khả năng oxy hóa phenol trên hệ điện cực anốt Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ bằng phương pháp dòng không đổi, cũng như độ chuyển hóa COD được nghiên cứu trong dung dịch 500 mg/l phenol và 7,5 g/l Na₂SO₄, tại pH = 8, nhiệt độ phòng (30 °C). Mật độ dòng điện khảo sát lần lượt tại các giá trị: 10, 30, 50, 70 mA/cm².

Dung dịch chứa phenol sau khi điện phân bằng phương pháp dòng tĩnh tại các mật độ dòng điện khác nhau được xác định giá trị COD. Bảng 3.2 và hình 3.24 biểu diễn sự thay đổi chỉ số COD của dung dịch Na₂SO₄ 7,5g/l,

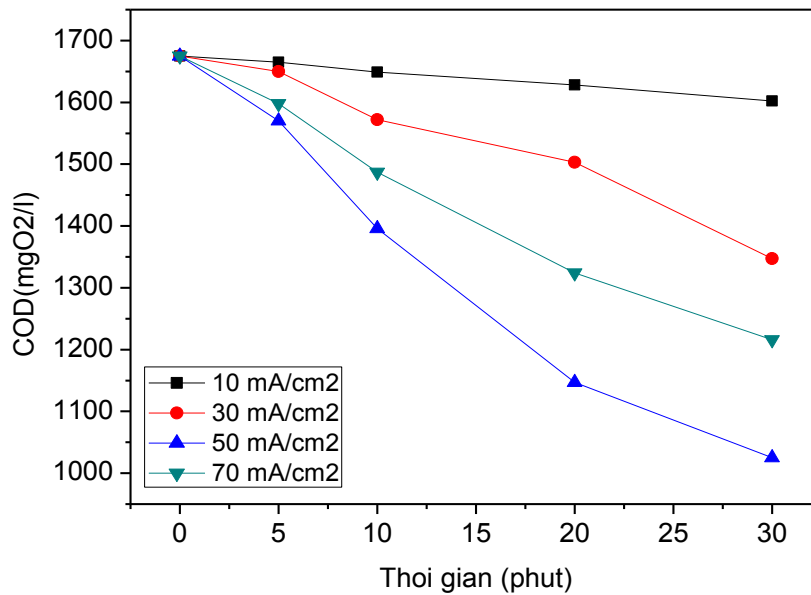
phenol 500mg/l, pH = 8 tại các mật độ dòng điện phân khác nhau theo thời gian.

Bảng 3.2: Sự thay đổi chỉ số COD ở các mật độ dòng và thời gian điện phân khác nhau

TT	Thời gian điện phân (phút)	Chỉ số COD			
		10 mA/cm ²	30 mA/cm ²	50 mA/cm ²	70 mA/cm ²
1	0	1675	1675	1675	1675
2	5	1665	1650	1570	1598
3	10	1649	1572	1396	1487
4	20	1628	1503	1147	1324
5	30	1602	1347	1025	1216

Trên đồ thị hình 3.24, giá trị COD giảm dần theo thời gian điện phân. Tại giá trị mật độ dòng điện phân thấp 10 mA/cm², sự thay đổi của COD là không nhiều. Sau 30 phút điện phân chỉ số COD của dung dịch điện phân giảm từ giá trị ban đầu (1675 mgO₂/l) xuống còn 1602 mgO₂/l. Khi tăng mật độ dòng điện phân thì lượng phenol được chuyển thành CO₂ cũng tăng lên nghĩa là giá trị COD của dung dịch giảm tương ứng với sự giảm hàm lượng các chất hữu cơ trong dung dịch. Với giá trị mật độ dòng điện phân qua hệ là 50 mA/cm² sau 30 phút điện phân thì chỉ số COD giảm xuống còn là 1025 mgO₂/l.

Hình 3.24 cũng cho thấy khi mật độ dòng tăng thì lượng phenol đã được chuyển hóa thành CO₂ giải phóng ra khỏi dung dịch nhiều hơn do các sản phẩm trung gian sinh ra trong quá trình oxy hoá phenol như catechol, benzoquinon, axit fumaric tiếp tục bị oxy hóa và dễ chuyển hoá thành CO₂ và H₂O. Do đó, phần phenol còn lại trong dung dịch nước thải hoặc được chuyển hóa thành các hợp chất trung gian khác tồn tại trong dung dịch giảm làm cho giá trị COD của dung dịch còn lại giảm.



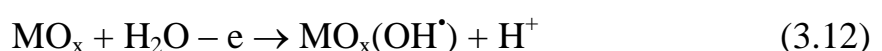
Hình 3.24: Sự thay đổi chỉ số COD của dung dịch Na_2SO_4 7,5g/l, phenol 500mg/l, pH=8 theo thời gian điện phân tại các mật độ dòng điện phân 10, 30, 50, 70 mA/cm²

Tuy nhiên, giá trị COD trong dung dịch thay đổi chậm hơn so với ở mật độ dòng $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ khi mật độ dòng cao ($i = 70 \text{ mA/cm}^2$). Điều này được giải thích như sau:

Quá trình chuyển hóa phenol thành CO_2 hoặc thành các hợp chất hữu cơ trung gian khác là do tác dụng của các gốc oxy hóa mạnh OH^\bullet hoặc các oxy nguyên tử tạo ra trên bề mặt điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ cũng như sự oxy hóa điện hóa trực tiếp đã được đề xuất trong sơ đồ cơ chế kết hợp (hình 3.20 và 3.21). Sự tạo thành các gốc oxy hóa mạnh này là do quá trình điện phân của nước theo một quá trình phức tạp gồm nhiều phản ứng.

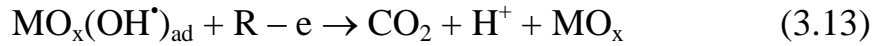
Nếu quá trình oxy hóa chất hữu cơ là quá trình oxy hóa hóa học thì:

Ban đầu trên bề mặt anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ sẽ xuất hiện các phản ứng:



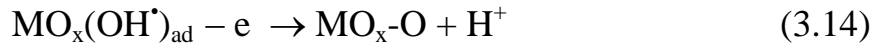
M ở đây là các kim loại Pb.

Gốc OH^* là một chất oxy hóa mạnh có khả năng trực tiếp tham gia phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ trong dung dịch thành CO_2 .



R là ký hiệu cho các chất hữu cơ có mặt trong dung dịch

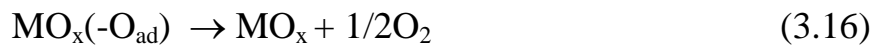
Tuy nhiên, trên bề mặt điện cực có thể xảy ra giai đoạn tiếp theo là sự chuyển hóa của $\text{MO}_x(\text{OH}^*)$ thành $\text{MO}_x\text{-O}$ có chứa một nguyên tử oxy.



Các oxy nguyên tử này bị hấp phụ hóa học với lớp ôxít hoạt hóa của lớp phủ và chúng có khả năng oxy hóa các chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt điện cực theo phản ứng:



Một phản ứng song song khác không mong muốn có thể xảy ra với hợp chất $\text{MO}_x(\text{-O})_{\text{ad}}$ là:



Trong quá trình điện phân oxy hóa các hợp chất phenol các phản ứng mong muốn là tạo ra các gốc oxy hóa mạnh OH^* hoặc các oxy nguyên tử để hiệu suất của quá trình oxy hóa trên bề mặt điện cực đạt được cao.

Mặt khác, khi mật độ dòng cao ($i = 70 \text{ mA/cm}^2$) sẽ xảy ra phản ứng oxy hoá cạnh tranh của nước tạo oxy làm cản trở quá trình oxy hoá phenol do đó làm giảm khả năng oxy hóa phenol thành sản phẩm cuối cùng CO_2 và H_2O .

Vì vậy, giá trị mật độ dòng $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ cho hiệu quả tốt nhất của quá trình điện phân oxy hoá phenol.

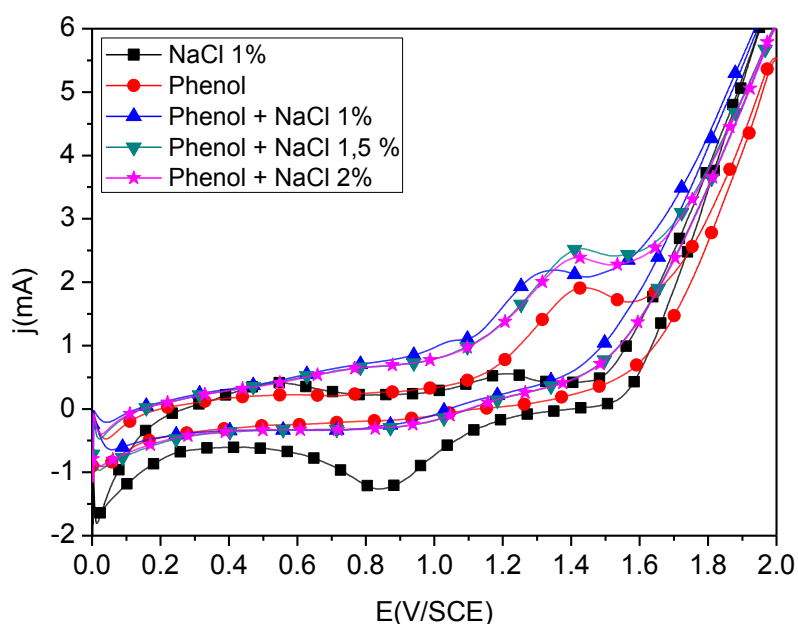
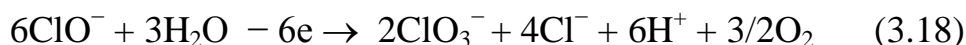
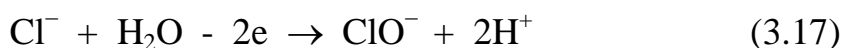
3.3.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của NaCl tới khả năng oxy hóa phenol

Để nghiên cứu ảnh hưởng của NaCl đến quá trình phân hủy điện hóa của hợp chất phenol, các thí nghiệm điện phân được thực hiện trong các dung dịch có thành phần 500 mg/l phenol, 7,5 g/l Na_2SO_4 , pH = 8,0 với sự có mặt của NaCl 1%, 1.5%, 2%.

Điểm quan trọng trong việc áp dụng phương pháp điện hoá để xử lý nước thải là sự tương hợp của quá trình điện hoá với ion Cl^- trong dung dịch,

vì quá trình oxy hoá điện hoá dung dịch chứa ion Cl^- được biết là sẽ tạo thành hypochlorit ClO^- và clo (thường được gọi là nước gia ven). Chính những chất oxy hoá này có thể oxy hoá các chất hữu cơ hoà tan trong dung dịch hoặc những sản phẩm oxy hoá trung gian. Thật vậy:

Trên đường CV của dung dịch nước chỉ có mặt NaCl (hình 25) ta thấy rõ hai pic oxy hóa từ tại 0,56 V và 1,25 V/SCE với cường độ thấp, cỡ 0,5 mA, có thể tương ứng với quá trình oxy hóa Cl^- tạo thành ClO^- và ClO_3^- , tương ứng với các phản ứng oxy hóa sau:



Hình 3.25: Phổ CV của quá trình oxy hóa phenol ảnh hưởng bởi nồng độ NaCl

Khảo sát các đường CV trên hình 3.25 của điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ trong các dung dịch phenol có bổ sung thêm NaCl lần lượt với nồng độ 1%, 1.5% và 2% (pH = 8 cho tất cả các dung dịch) cho thấy: so với các kết quả thu được cho dung dịch có phenol mà không có NaCl, các pic oxy hóa phenol bắt đầu từ điện thế âm hơn nhiều, bắt đầu từ điện thế cỡ 0,5 V so với 1,15 V, cường độ của pic oxy hóa cũng mạnh hơn. Hơn nữa trong quá

trình quét thế ngược (quét catot) lại xuất hiện hai “vai” khử doãng rộng, tương ứng với quá trình tái tạo lại Cl^- từ hypochlorite và hypochlorate.

Kết quả trên cho thấy điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$:

Trong dung dịch có mặt đồng thời NaCl và phenol, khi nồng độ Cl^- tăng pic oxy hóa phenol có tăng lên, nhưng lại đạt giá trị cực đại ở điện thế dương hơn. Tại nồng độ Cl^- thấp, 1%, pic oxy hóa đạt cực trị tại 1,3 V, còn ở nồng độ 1,5 và 2%, là ở 1,4 V/SCE. Trong cả ba trường hợp khi có đồng thời phenol và NaCl gần như không xuất hiện pic khử. Điều này chứng tỏ đã có sự tương tác giữa phenol và các gốc ClO^- và ClO_3^- .

Như vậy bên cạnh quá trình oxy hóa điện hóa trực tiếp trên bề mặt điện cực anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$, các phân tử phenol hấp phụ và các sản phẩm của quá trình oxy hóa trên bề mặt điện cực cũng đã bị oxy hóa hóa học bởi gốc ClO^- và ClO_3^- (được tạo ra trong quá trình oxy hóa) ngay trong trạng thái bị hấp phụ trên bề mặt điện cực và trong lòng thể tích dung dịch theo phản ứng:



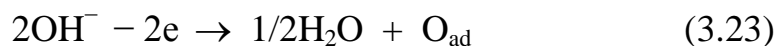
Do gần như tất cả các anion ClO^- và ClO_3^- được tạo ra đã tham gia vào phản ứng oxy hóa hóa học các hợp chất hữu cơ đồng thời tái sinh lại Cl^- , nên nồng độ các anion này còn lại rất thấp, để có thể bị khử điện hóa trên bề mặt điện cực.

Như vậy, sự có mặt của NaCl trong dung dịch có tác dụng xúc tác cho quá trình điện phân phân hủy các chất hữu cơ thông qua sự tạo thành các anion ClO^- và ClO_3^- từ ion Cl^- . Cũng chính quá trình oxy hóa hóa học phenol và các sản phẩm trung gian bởi các anion ClO^- và ClO_3^- , mà pic khử của chúng trên phổ CV trong quá trình quét nghịch giảm rất mạnh trong quá trình quét ngược trên phổ CV khi có mặt đồng thời cả phenol và NaCl .

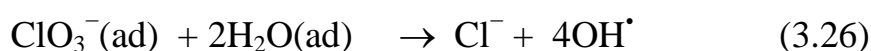
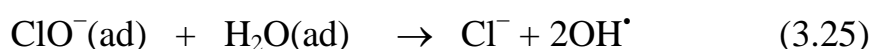




Tiếp theo các anion OH^- sẽ lại bị hấp phụ trên bề mặt điện cực và bị oxy hóa điện hóa các theo phản ứng:



Như vậy về thực chất các phản ứng (3.23) và (3.24) là nguồn cung cấp electron cho các phản ứng (3.21) và (3.22). Khi đó có thể viết phản ứng tổng như sau:



Các quá trình oxy hóa tạo ClO^- , ClO_3^- và OH^\bullet từ Cl^- để trở thành tác nhân oxy hóa phenol cùng các sản phẩm trung gian thành CO_2 và H_2O sẽ được tái tạo theo một chu trình khép kín bao gồm các phản ứng từ (3.18) đến (3.26).

Để có thể lựa chọn được nồng độ NaCl thích hợp cho quá trình oxy hóa phenol, bảng 3.3 trình bày các thông số điện hóa của các pic oxy hóa trên phổ CV cho thấy khi có mặt NaCl , pic oxy hóa của các hợp chất phenol không chỉ mạnh lên, mà điện thế oxy hóa cũng dịch về phía âm hơn.

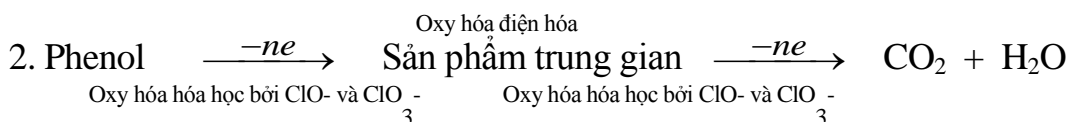
Bảng 3.3: Giá trị điện thế E_{in} bắt đầu quá trình oxy hóa phenol, và E_p tương ứng với mức độ oxy hóa cực đại trên phổ CV trong dung dịch có thành phần ban đầu: phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 5g/l, $\text{pH} = 8$ và có bổ sung NaCl , tại tốc độ quét thế 50 mV/s

Nồng độ NaCl (%)	E_{in} [V]	E_p [V]	I_p [mA]
0	1,05	1,45	2,0
1	0,5	1,3	2,3
1,5	0,5	1,4	2,5
2	0,5	1,4	2,4

Kết quả thực nghiệm thu được cho thấy: khi có mặt NaCl trong dung dịch điện phân, điện thế chuyển về giá trị âm hơn và pic oxy hóa xuất hiện rõ ràng, khả năng oxy hóa phenol trở nên dễ dàng hơn khi không bổ sung thêm NaCl, đặc biệt đối với trường hợp bổ sung thêm NaCl 1%. Do đó nồng độ NaCl 1% được lựa chọn để bổ sung thêm vào dung dịch điện phân phenol.

Xác định chỉ số COD của dung dịch điện phân theo thời gian điện phân cho thấy: chỉ số COD giảm mạnh theo thời gian điện phân khi có mặt thêm NaCl 1% trong dung dịch điện phân (từ 1768 mgO₂/l xuống 55 mgO₂/l sau 6 giờ điện phân), độ chuyển hóa COD là 96,89%. Nghiên cứu ở đây cho thấy với nồng độ NaCl 1%, quá trình điện phân xử lý phenol gần như kết thúc sau 6h điện phân. Hầu hết các chất hữu cơ tồn tại trong dung dịch này đã được oxy hóa thành các sản phẩm cuối cùng là CO₂, nước và các hợp chất trung gian.

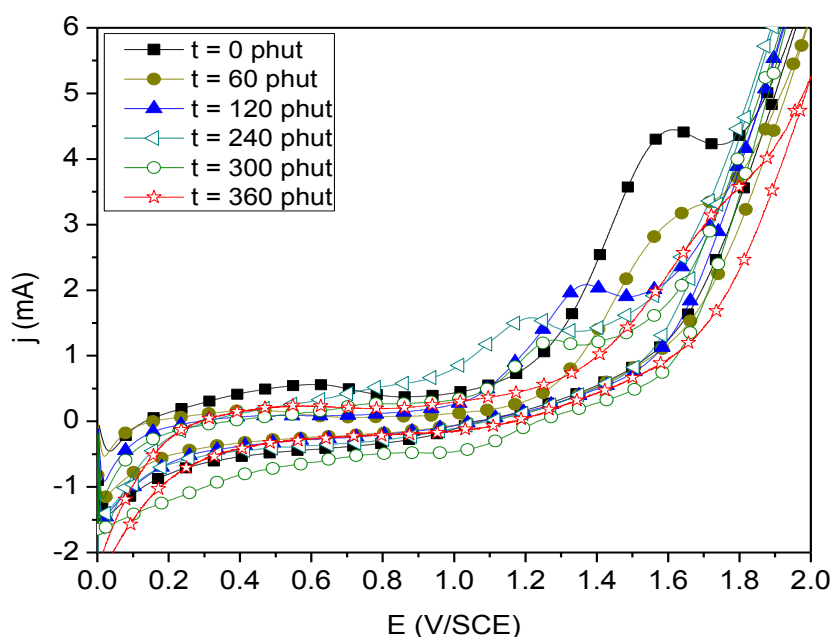
Như vậy có thể có hai con đường oxy hoá hợp chất phenol đồng thời xảy ra trong dung dịch khi có mặt của NaCl. Oxy hoá trực tiếp phenol và các sản phẩm oxy hoá trung gian (O_{tg}) của nó có thể xảy ra trên bề mặt anôt:



3.3.7. Nghiên cứu mức độ oxy hóa phenol trên điện cực anôt Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ theo thời gian

Hình 3.26 trình bày các phổ đường CV của điện cực anôt Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ trong dung dịch điện phân: phenol 500 mg/l, Na₂SO₄ 7,5 g/l, NaCl 1%, sau những khoảng thời gian điện phân khác nhau tại chế độ dòng không đổi $i = 50\text{mA/cm}^2$.

Điều kiện thực hiện quét thế tuần hoàn CV: pH = 8; T = 30°C; tốc độ quét $v = 50 \text{ mV/s}$; khoảng quét thế 0 - 2 V.



Hình 3.26: Phổ CV của quá trình oxy hóa phenol trên hệ điện cực anốt $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ trong dung dịch có thành phần ban đầu: phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 5g/l, NaCl 1% tại pH = 8, $T = 30^\circ C$, sau những thời gian điện phân khác nhau tại dòng không đổi $i = 50 mA/cm^2$

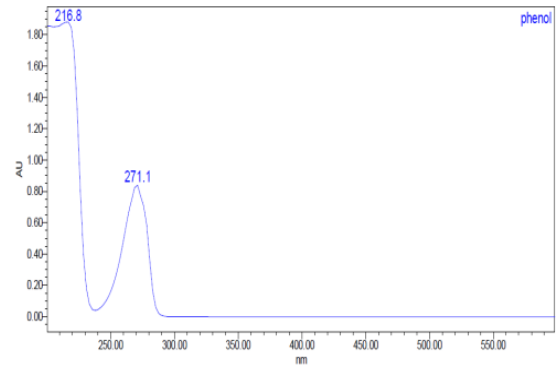
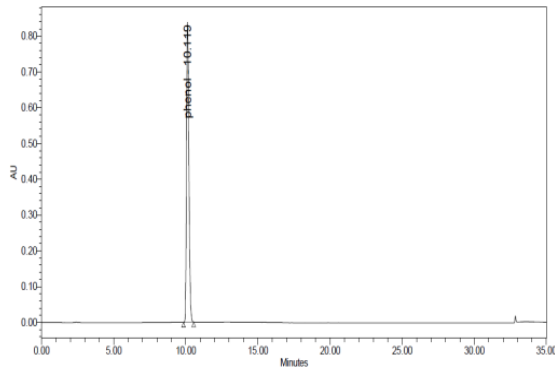
Hình 3.26 và bảng 3.4 cho thấy tại vòng quét đầu tiên ($t = 0$ phút) thì quá trình oxy hóa phenol bắt đầu tại 0,8 V và pic oxy hóa là đạt cực đại tại điện thế 1,6 V khi dung dịch chưa bị điện phân, còn các vòng quét tiếp theo sau 60 phút, 120 phút, 240 phút, 300 phút thì chiều cao của pic giảm dần và điện thế bắt đầu oxy hóa phenol cũng chuyển dịch sang thế âm hơn, thấp nhất tới giá trị 0,5 V, ứng với dung dịch có thời gian điện phân lớn hơn 240 phút. Điện thế của pic chuyển dịch sang thế âm hơn, thấp nhất ứng với dung dịch có thời gian điện phân 240 phút, tại 1,2 V. Điều này có thể nhận định rằng ban đầu phenol đã dần chuyển hóa thành chất trung gian và trong điều kiện được khảo sát, các hợp chất trung gian dễ dàng chuyển thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 và nước.

Bảng 3.4: Giá trị điện thế E_{in} bắt đầu quá trình oxy hóa phenol và E_p tương ứng với mức độ oxy hóa cực đại trên phổ CV trong dung dịch sau những thời gian điện phân khác nhau tại dòng không đổi $i = 50 \text{ mA/cm}^2$

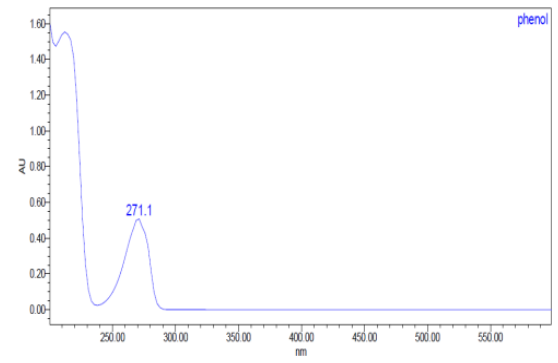
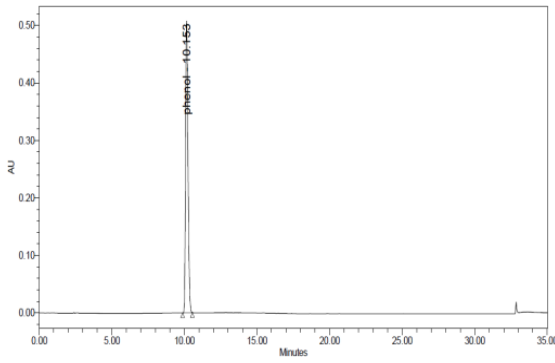
Thời gian t(phút)	E_{in} [V]	E_p [V]	I_p [mA]
0	0,80	1,60	4,50
60	0,80	1,60	3,00
120	0,75	1,40	2,10
240	0,50	1,22	1,50
300	0,60	1,25	1,25

Sau 360 phút xử lý phenol bằng phương pháp dòng không đổi, quét CV cho đường cong không còn thấy xuất hiện pic oxy hóa phenol, điều này có thể dự đoán rằng phenol và các hợp chất trung gian đã chuyển hết thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 và nước

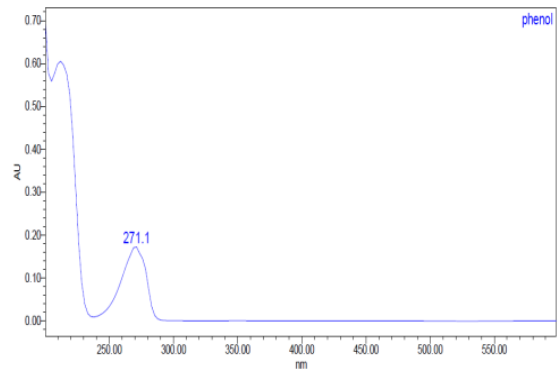
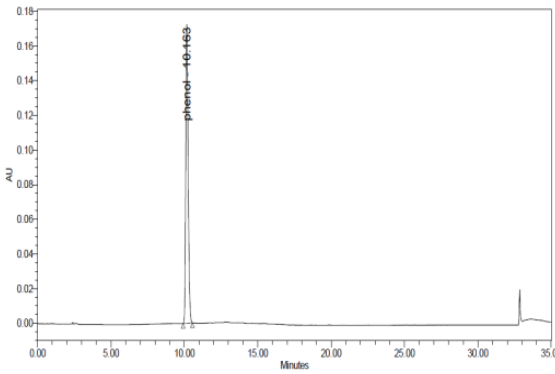
Thực hiện quá trình oxy hóa điện hóa phenol có nồng độ phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, NaCl 1%, pH = 8, T = 30 °C bằng phương pháp dòng không đổi với mật độ dòng $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ ở các thời gian khác nhau, các mẫu được phân tích bằng phương pháp HPLC thu được kết quả ở hình 3.27, 3.28 và bảng 3.5.



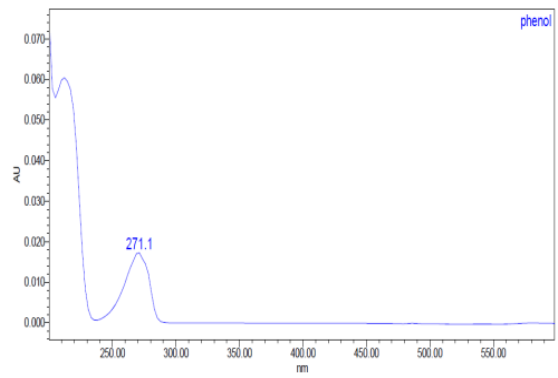
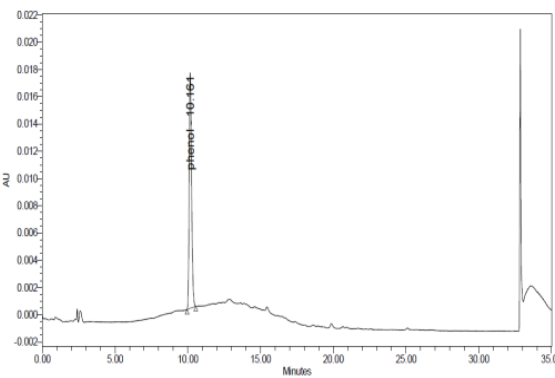
a) $t = 0$ phút



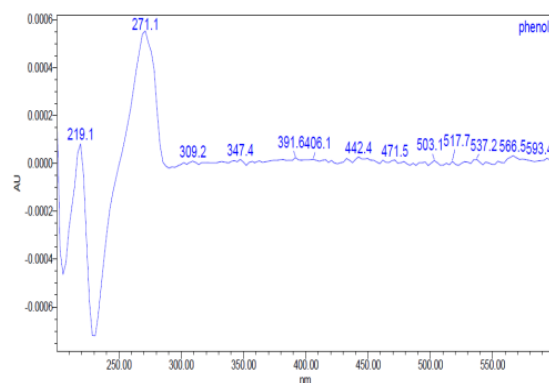
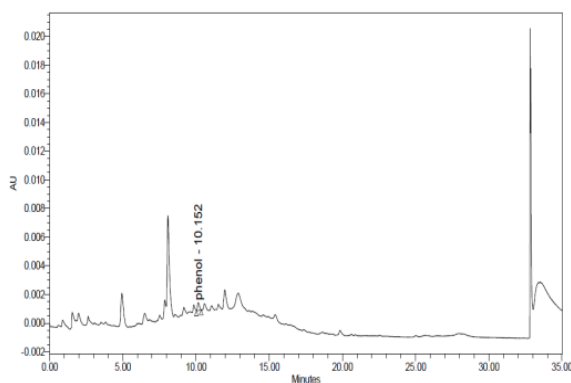
b) $t = 60$ phút



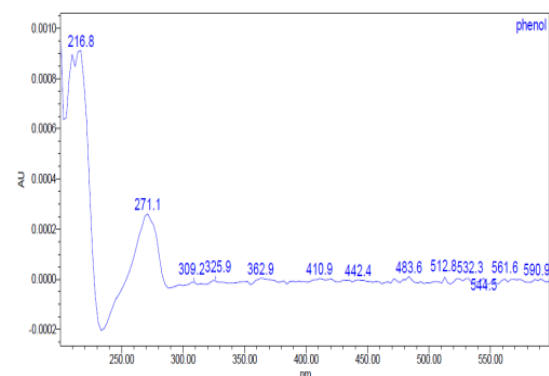
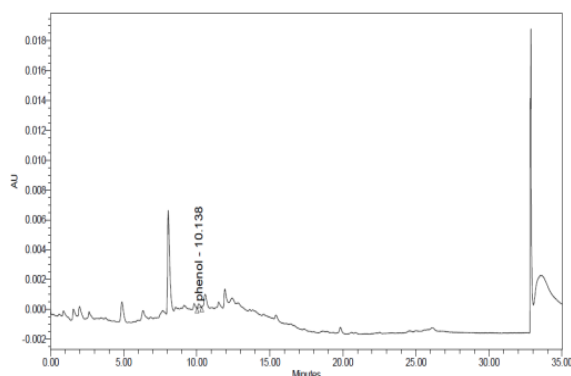
c) $t = 120$ phút



d) $t = 240$ phút



e) t = 300 phút



f) t = 360 phút

Hình 3.27: Kết quả phân tích HPLC của dung dịch chứa phenol sau các khoảng thời gian điện phân khác nhau

Trong các kết quả phân tích HPLC từ hình 3.27, pic của phổ HPLC ứng với hợp chất phenol gần như biến mất sau 6h điện phân.

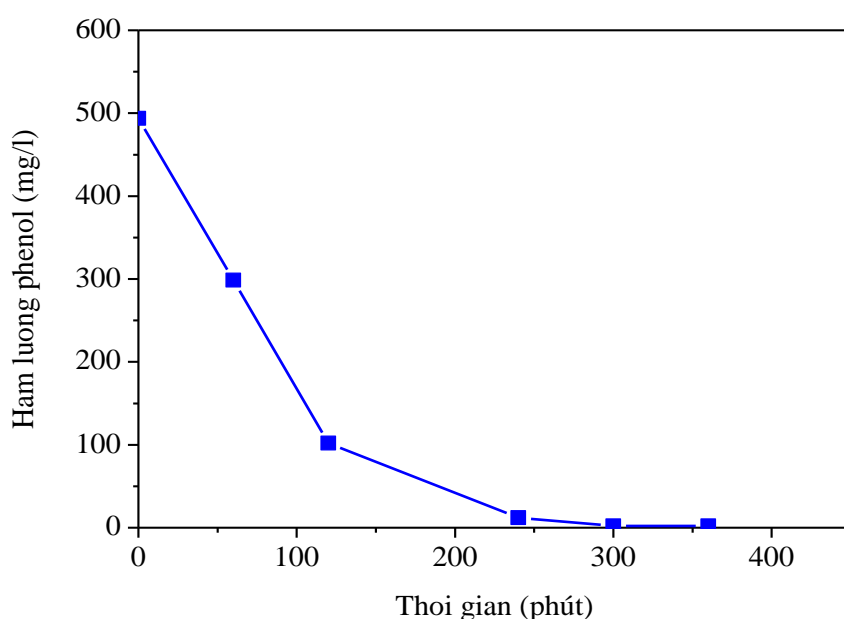
Dựa vào phương trình hồi quy tuyến tính (2.1) từ việc xây dựng đường chuẩn xác định phenol bằng phương pháp phân tích HPLC:

$$Y = 19540367 \cdot X_i - 35626$$

trong đó X_i là nồng độ phenol tính được thông qua giá trị Y là diện tích pic HPLC thu được các kết quả trong bảng 3.5 và hình 3.28.

Bảng 3.5: Hiệu suất chuyển hóa phenol sau các thời gian xử lý khác nhau

TT mẫu	Thời gian điện phân (phút)	Thời gian lưu (phút)	Diện tích pic (amu)	Nồng độ phenol (mg/ml)	Hiệu suất chuyển hóa phenol (%)
1	Ban đầu	10.119	9613691	0,493815	0
2	60	10.153	5796558	0,298468	39,56
3	120	10.163	1956410	0,101945	79,36
4	240	10.161	197208	0,011916	97,59
5	300	10.152	5087	0,002084	99,58
6	360	10.138	2553	0,001954	99,60



Hình 3.28: Sự thay đổi hàm lượng phenol theo thời gian điện phân trong dung dịch phenol 500 mg/l; Na_2SO_4 7,5 g/l, pH = 8,0; tại mật độ dòng điện phân $50mA/cm^2$.

Các kết quả cho thấy hàm lượng phenol giảm mạnh sau 120 phút điện phân đạt 79,36%, tiếp tục điện phân dung dịch trong 120 phút nữa kết quả cho độ chuyển hóa của phenol đạt 97,59%. Và sau 360 phút điện phân thì hàm lượng phenol trong dung dịch gần như đã chuyển hoàn toàn thành các sản

phẩm cuối cùng là CO_2 và nước hoặc tạo thành các sản phẩm trung gian. Hiệu suất chuyển hóa phenol trong dung dịch sau 360 phút điện phân đạt 99,60%.

Qua những kết quả nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ ở trên có thể đưa ra kết luận sau:

- Khả năng oxy hóa phenol trong dung dịch phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l tốt nhất tại $\text{pH} = 8$, $T = 30^\circ\text{C}$, $v = 50 \text{ mV/s}$, $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, nồng độ NaCl 1% trên điện cực anot hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$. Hiệu suất chuyển hóa phenol bằng phương pháp dòng không đổi đạt 99,60% sau 360 phút điện phân.

- Hai cơ chế: cơ chế tuần tự hóa học liên quan đến vận chuyển proton nội phân tử và cơ chế kết hợp điện hóa và hóa học trong quá trình oxy hóa phenol trong dung dịch nước đã đề xuất cho phép hiểu rõ hơn cơ chế tổng quát [100] đã được đề xuất trước đó.

- Vai trò và ảnh hưởng của Cl^- đã được khảo sát cho thấy, không chỉ có vai trò khử thụ động và hoạt hóa điện cực, mà còn tham gia tạo các radical ClO^- , ClO_3^- , và HO^\bullet là những tác nhân oxy hóa phenol và các sản phẩm trung gian theo cơ chế hóa học (các phản ứng 3.19 đến 3.26). Trong đó các phản ứng (3.25) và (3.26) có thể lần đầu tiên được đề xuất trong nghiên cứu này, xác nhận thêm vai trò của Cl^- trong quá trình tạo ra HO^\bullet .

3.4. Kết quả khảo sát khả năng oxy hóa tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm của điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$

Trong các nguồn phát sinh ô nhiễm từ ngành Dệt may, nước thải là mối quan tâm đặc biệt do quá trình nhuộm và hoàn tất sử dụng một lượng lớn nguyên liệu thô, nước, thuốc nhuộm và chất trợ nhuộm. Hầu như tất cả các công đoạn của quá trình nhuộm và hoàn tất đều phát sinh nước thải, thành phần nước thải thường không ổn định, thay đổi theo loại thiết bị nhuộm, nguyên liệu nhuộm, khi sử dụng các loại thuốc nhuộm khác nhau có bản chất và màu sắc khác nhau. Nước thải nhuộm thường có độ nhiệt độ, độ màu và

COD cao. Nước thải phát sinh từ nhà máy dệt nhuộm thường khó xử lý do cấu tạo phức tạp của thuốc nhuộm cũng như nhiều loại thuốc nhuộm và trợ nhuộm được sử dụng trong quá trình nhuộm và hoàn tất.

Để nghiên cứu khả năng xử lý tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm bởi điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$, chúng tôi đã thử nghiệm trên mẫu nước thải Dệt nhuộm khu Công nghiệp Phố Nối B với các thông số ban đầu như sau:

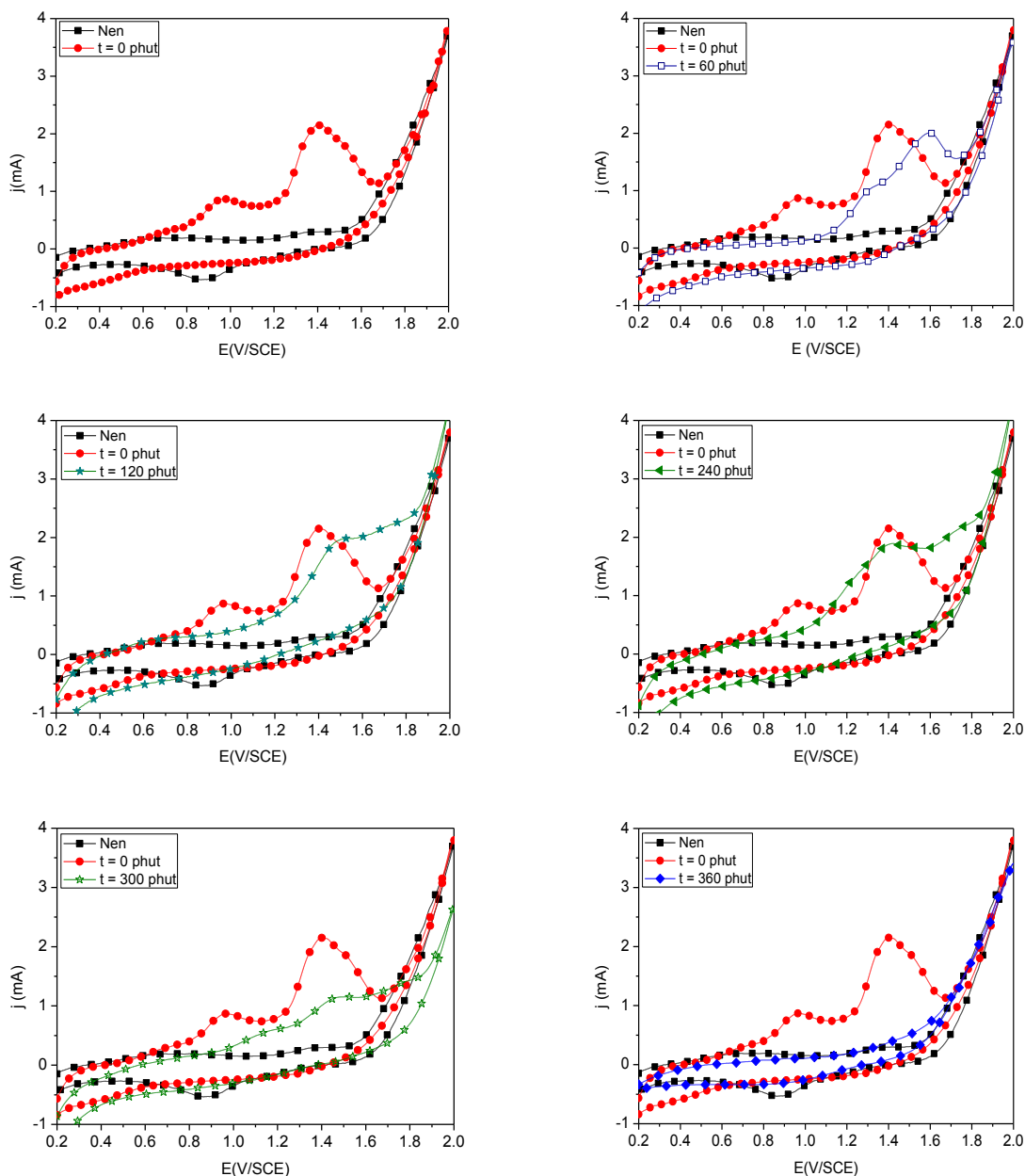
Bảng 3.6: Một số thông số của mẫu nước thải Dệt nhuộm

Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị ban đầu	QCVN40-2011 (BTNMT) – Cột B
Nhiệt độ	°C	52	40
pH		9	5,5 – 9
COD	mg/l	2586	150

Cột B bảng 3.6 quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt;

Mẫu nước thải lấy về được lắng, lọc để loại bỏ hết cặn có trong dung dịch. Sau đó tiến hành xử lý tạp chất hữu cơ trong mẫu bằng phương pháp dòng không đổi với các thông số điện phân giống chế độ tối ưu đã khảo sát với phenol trong các khoảng thời gian khác nhau: 30, 60, 120, 240, 300, 360 phút.

Thực hiện quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ trong mẫu nước thải Dệt nhuộm bằng phương pháp dòng tĩnh tại mật độ dòng $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ và trong các khoảng thời gian khác nhau với các thông số thể tích mẫu nước thải $V = 100 \text{ ml}$, diện tích bề mặt điện cực $S = 4 \text{ cm}^2$. Sau mỗi khoảng thời gian khảo sát, mẫu dung dịch lại được quét CV một vòng (hình 3.29) và xác định giá trị COD.

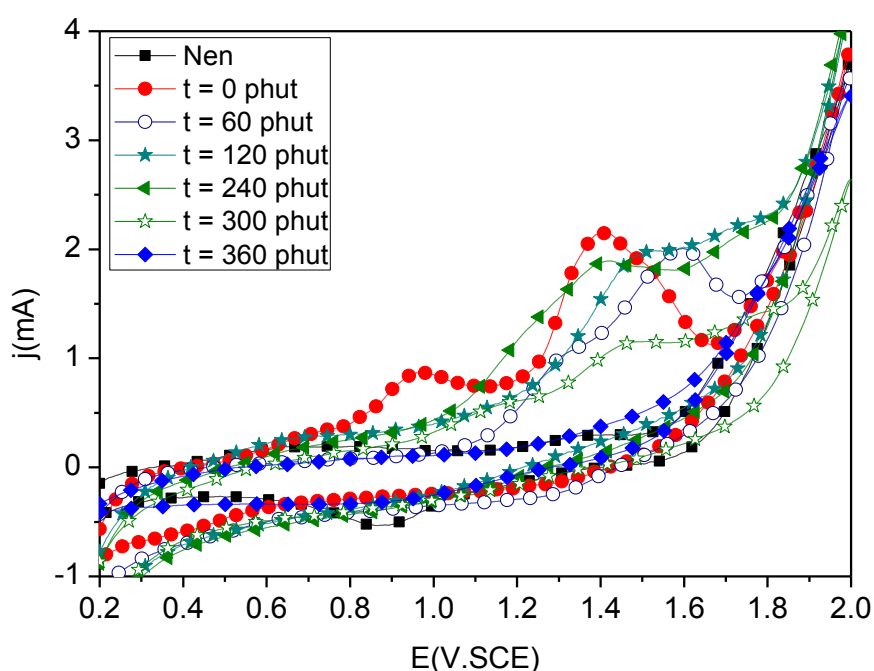


Hình 3.29: Phổ CV của quá trình xử lý tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm ở pH = 8, nhiệt độ phòng (30 °C), tốc độ quét 50mV/s bởi điện cực anốt hệ $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ sau các thời gian điện phân khác nhau

Kết quả từ hình 3.29a cho thấy ban đầu phổ CV thu được khi xử lý mẫu nước thải gồm nhiều pic oxy hóa trong đó có một đỉnh pic oxy hóa cao nhất xuất hiện ở giá trị thế khoảng 1,4 V. So sánh các vòng quét CV trong quá trình oxy hóa phenol và oxy hóa các tạp chất hữu cơ trong nước thải ngành Dệt nhuộm thấy các pic oxy hóa các tạp chất hữu cơ nhiều hơn, rõ nét hơn, từ

hơn so với pic oxy hóa phenol. Đó có thể là do trong nước thải ngành Dệt nhuộm không những chứa phenol mà còn chứa các tạp chất hữu cơ khác nên đỉnh pic oxy hóa hiển thị là pic oxy hóa tích hợp của các pic oxy hóa các chất có trong mẫu nước thải.

Sau các thời gian điện phân số pic oxy hóa hợp chất hữu cơ giảm dần, pic oxy hóa chuyển dần về khoảng thế âm hơn, chiều cao của pic giảm dần và gần như mất hẳn sau thời gian 360 phút điện phân (hình 3.29, 3.30).



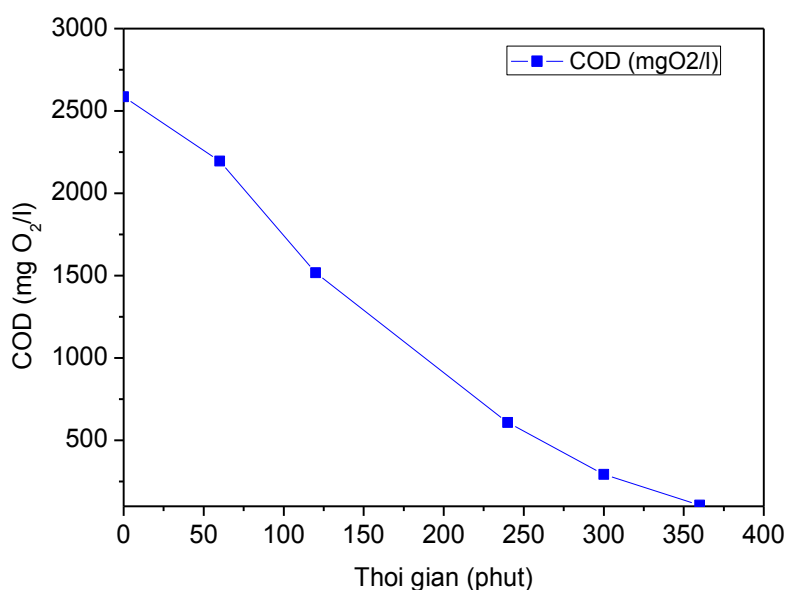
Hình 3.30: Phổ CV tổng hợp của quá trình xử lý tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm ở $pH = 8$, nhiệt độ phòng ($30^{\circ}C$), tốc độ quét $50mV/s$ bởi điện cực anốt hệ $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$.

Có thể thấy rằng quá trình oxy hóa các tạp chất hữu cơ trong nước thải ngành Dệt nhuộm cũng tương tự với quá trình xử lý phenol. Quá trình cũng xuất hiện các pic oxy hóa chủ yếu trong khoảng $1,2 - 1,6$ (V), các pic oxy hóa thấp dần và dịch về phía âm hơn sau các mức thời gian khác nhau và sau 360 phút xử lý thì trên phổ CV không xuất hiện pic oxy hóa (hình 3.30).

Các mẫu dung dịch nước thải trước và sau khi xử lý ở các khoảng thời gian khác nhau được xác định chỉ số COD, từ đó tính độ chuyển hóa COD của quá trình oxy hóa phenol. Kết quả độ chuyển hóa COD thu được trong bảng 3.7 và hình 3.31.

Bảng 3.7: Độ chuyển hóa COD trong quá trình oxy hóa chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm

TT	Thời gian xử lý t (phút)	Giá trị COD (mgO ₂ /l)	Độ chuyển hóa COD (%)
1	0	2568	0,00
2	60	1925	15,12
3	120	1517	41,34
4	240	608	76,49
5	300	293	88,67
6	360	106	95,17



Hình 3.31: Sự thay đổi chỉ số COD của mẫu nước thải Dệt nhuộm theo thời gian điện phân trong dung dịch có Na₂SO₄ 7,5g/l, NaCl 1%, pH = 8; tại mật độ dòng điện phân 50 mA/cm².

Như vậy, sau 360 phút xử lý phenol và các tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm cho độ chuyển hóa COD đạt trên 95%.

Qua những kết quả nghiên cứu thử nghiệm ứng dụng điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ xử lý hợp chất hữu cơ trong mẫu nước thải thực tế ở trên có thể đưa ra kết luận sau:

Có thể sử dụng điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ chế tạo được để loại bỏ tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm. Độ chuyển hóa COD đạt được là 95,17% sau thời gian 360 phút điện phân dưới chế độ dòng không đổi tại mật độ dòng $i = 50 \text{ mA/cm}^2$.

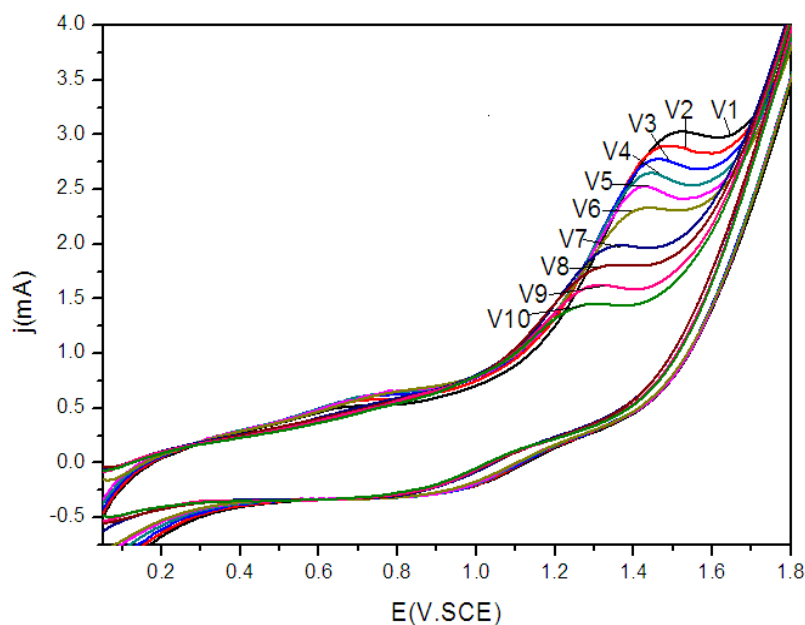
3.5. Kết quả nghiên cứu biện pháp làm giảm sự khử hoạt hoá bề mặt anôt

Trong quá trình điện phân oxy hóa phenol, các điện cực làm anôt thường bị thụ động do sự tạo thành màng polyme trên bề mặt trong quá trình điện phân. Có nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để hạn chế ảnh hưởng này nhằm góp phần làm tăng thời gian làm việc của vật liệu anôt. Bằng các phương pháp CV và phương pháp đo dòng điện tức thời theo thời gian, H. Almazanai đã nghiên cứu ảnh hưởng tự ức chế xảy ra trong quá trình oxy hóa điện hóa của phenol trên điện cực Pt. Các kết quả thu được cho thấy các màng polyme tạo thành trên điện cực khá bền làm cho bề mặt điện cực bị thụ động. Khử hiện tượng thụ động và tái sinh lại anôt Pt trong oxy hóa điện hóa của phenol đã được nghiên cứu bởi D. Fino và các cộng sự. Các thí nghiệm thể tĩnh đã chỉ ra sự tái sinh anôt Pt có thể đạt được sau khi phân cực Anôt tại điện thế 1,1 V (so với điện cực Hg/HgSO_4). Sự hoạt hóa lại này sẽ dễ dàng hơn khi có mặt ion Cl^- [52, 104].

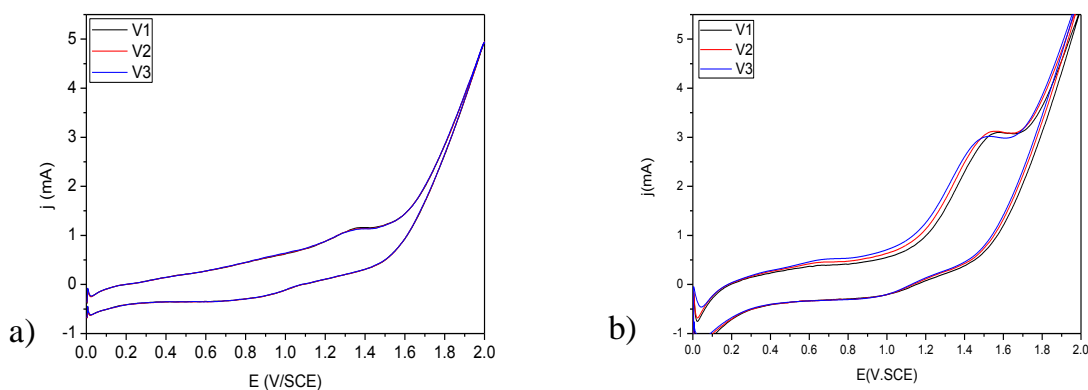
Quá trình oxy hóa của phenol trên điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ được nghiên cứu bằng phương pháp dòng không đổi trong dung dịch phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, pH = 8 với mật độ dòng điện phân $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, cứ sau 30 phút điện phân bằng phương pháp dòng không đổi lại thực hiện quét thế vòng CV (Cyclic voltammetry), kết quả thu được trên hình 3.32.

Các kết quả CV trên hình 3.32 cho thấy: quá trình oxy hóa phenol trên điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ bắt đầu tại điện thế 1,1 V/SCE và đạt giá trị cực

trị tại điện thế 1,5 V/SCE cho vòng CV thứ nhất (V1), sau đó giảm dần đến 1,25V/SCE cho vòng CV thứ 10 (V10), các pic oxy hóa phenol giảm dần sau mỗi chu kì. Kết quả nghiên cứu trong bảng 3.4 cho thấy mức độ phenol bị oxy hóa trong vài phút đầu tiên là rất nhỏ. Như vậy sự sụt giảm mạnh dòng pic từ V1 đến V10 cho thấy bề mặt điện cực đã bị thụ động. Để làm sáng tỏ nhận định này chúng tôi đưa điện cực này sang dung dịch có chứa phenol như dung dịch ban đầu (phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, pH = 8) kết quả cho thấy chỉ xuất hiện một “vai” oxy hóa phenol (hình 3.33a) có cường độ thấp.

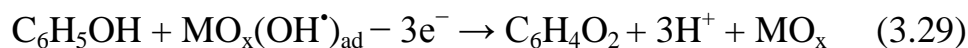


Hình 3.32: Phổ CV trong dung dịch phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, pH = 8 trên điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$. Diện tích mẫu 4cm^2 . Tốc độ quét 50mV/s .



Hình 3.33: Phổ CV của điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ trong dung dịch phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, pH = 8 trước (a) và sau (b) khi phá vỡ màng thụ động

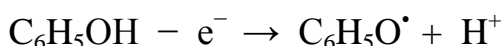
Việc dịch chuyển pic anôt (hình 3.32) về phía âm hơn có thể là do sự hình thành các sản phẩm trung gian mạch thẳng dễ bị oxy hóa hơn như trình bày trong cơ chế dưới đây:



.....



Tuy nhiên, trong các quá trình oxy hóa này có xuất hiện một sản phẩm trung gian là các gốc phenoxy được tạo ra theo cơ chế:



Các gốc phenoxy này có thể kết hợp với các phân tử phenol khác để tạo thành để tạo thành một lớp màng polyphenylene. Kết quả là bề mặt điện cực bị thụ động nên quá trình oxy hóa của phenol bị làm chậm lại ngay lập tức.

Như vậy, trong quá trình oxy hóa phenol trên bề mặt điện cực có xuất hiện lớp màng polymer làm thụ động điện cực. Việc xử lý loại bỏ lớp màng để hoạt hóa lại bề mặt điện cực là một vấn đề cần thiết. Để thực hiện công việc này chúng tôi đã thử nghiệm phương pháp phân cực anôt đối với điện cực làm việc.

Khi xử lý điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ đã bị thụ động nhờ phân cực anôt trong dung dịch H₂SO₄ 1M tại giá trị điện thế xảy ra quá trình thoát oxy là 2V trong thời gian 15 phút, quan sát quá trình thực nghiệm thấy xuất hiện các bọt khí oxy thoát ra trên bề mặt điện cực khá nhiều. Hiện tượng này được thực hiện nhờ quá trình thoát oxy tại giá trị điện thế này.

Điện cực thụ động sau khi được xử lý, đưa vào quét CV trong dung dịch phenol 500 mg/l, Na₂SO₄ 7,5 g/l, pH = 8 thấy pic oxy hóa phenol xuất

hiện với cường độ mạnh, sắc nét (hình 3.33b). Như vậy đã có quá trình phá huỷ màng polyme trên bề mặt điện cực. Điều này có thể do ảnh hưởng của quá trình thoát oxy trên bề mặt điện cực tại các giá trị điện thế này. Các bọt khí oxy đã làm bong tróc lớp màng về mặt cơ học. Mặt khác, trong cơ chế thoát oxy trên bề mặt điện cực có trải qua giai đoạn tạo thành gốc OH^\bullet , là một chất oxy hoá mạnh đã tham gia oxy hoá tiếp lớp màng thành các sản phẩm khác tách ra khỏi bề mặt điện cực. Do đó điện cực đã được hoạt hoá trở lại và khi quét CV pic oxy hoá phenol đã xuất hiện.

Trong kết quả nghiên cứu ở mục 3.3.6 về ảnh hưởng của sự có mặt của NaCl, đã cho thấy: có việc dịch chuyển pic oxy hóa phenol về phía âm hơn, cường độ dòng pic oxy hóa còn lớn hơn hẳn khi trong dung dịch điện phân không có mặt NaCl, điều này chứng tỏ bề mặt điện cực trở nên hoạt động hơn. Như vậy anion Cl^- đã có vai trò khử thụ động điện cực trong quá trình oxy hóa phenol. Khi đó trên bề mặt điện cực sẽ không xuất hiện lớp màng polymer làm thụ động điện cực.

KẾT LUẬN

Quá trình nghiên cứu chế tạo điện cực anốt trơ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ và khảo sát đặc tính điện hóa của điện cực trong dung dịch có chứa phenol đã thu được những kết quả sau:

1. Chế tạo điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$:

Đã xây dựng được quy trình, và áp dụng chế tạo thành công hệ điện cực anốt trơ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ bằng phương pháp phân hủy nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau và phương pháp mạ điện ở các thời gian điện kết tủa khác nhau. Điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ được chế tạo theo quy trình kết hợp phân hủy muối hỗn hợp SnCl_4 , SbCl_3 ở $480\text{ }^\circ\text{C}$, và điện kết tủa tạo lớp phủ PbO_2 120 phút. Thời gian sống của điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ khoảng 290 giờ.

2. Khảo sát đặc tính điện hóa của hệ điện cực $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ đã chế tạo thông qua các thử nghiệm trên dung dịch mẫu giả có chứa phenol 500 mg/l:

- Đã khảo sát ảnh hưởng của pH, nhiệt độ, tốc độ quét, mật độ dòng, thành phần vật liệu điện cực, nồng độ NaCl đến khả năng oxy hóa phenol. Khả năng oxy hóa phenol tốt nhất tại $\text{pH} = 8$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 50\text{ mV/s}$, $i = 50\text{ mA/cm}^2$, nồng độ NaCl 1% trên điện cực anốt hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$.

- Sử dụng phương pháp dòng không đổi với $i = 50\text{ mA/cm}^2$ để xử lý phenol trong dung dịch phenol 500 mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, NaCl 1%, $\text{pH} = 8$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ bởi điện cực anốt hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$, sau 360 phút điện phân hiệu suất chuyển hóa phenol đạt 99,60%.

3. Đã đề xuất hai cơ chế: cơ chế tuần tự hóa học liên quan đến vận chuyển proton nội phân tử và cơ chế kết hợp điện hóa và hóa học trong quá trình oxy hóa phenol trong dung dịch nước. Điều này cho phép hiểu rõ hơn cơ chế tổng quát đã được đề xuất trước đó.

4. Vai trò và ảnh hưởng của Cl^- đã được khảo sát cho thấy, không chỉ có vai trò khử thụ động và hoạt hóa điện cực, mà còn tham gia tạo các radical ClO^- , ClO_3^- , và HO^\bullet là những tác nhân oxy hóa phenol và các sản phẩm trung

gian theo cơ chế hóa học (các phản ứng 3.19 đến 3.26). Trong đó các phản ứng (3.25) và (3.26) có thể lần đầu tiên được đề xuất trong nghiên cứu này, xác nhận thêm vai trò của Cl^- trong quá trình tạo ra HO^\bullet .

5. Thử nghiệm ứng dụng điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ xử lý hợp chất hữu cơ trong mẫu nước thải thực tế:

Bước đầu sử dụng điện cực $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ chế tạo được để loại bỏ tạp chất hữu cơ trong nước thải Dệt nhuộm. Độ chuyển hóa COD đạt được là 95,17% sau thời gian 360 phút điện phân dưới chế độ dòng không đổi tại mật độ dòng $i = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

* Về công nghệ:

1. Đã xây dựng được quy trình, và áp dụng chế tạo thành công một loại vật liệu điện cực đa lớp mới hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$.

2. Đã đề xuất được hai cơ chế: cơ chế tuần tự hóa học liên quan đến vận chuyển proton nội phân tử và cơ chế kết hợp điện hóa và hóa học trong quá trình oxy hóa phenol trong dung dịch nước. Điều này cho phép hiểu rõ hơn cơ chế tổng quát đã được đề xuất trước đó.

* Về mặt ứng dụng:

Một giải pháp công nghệ hợp lý cho quá trình xử lý phenol đã được đề xuất: oxy hóa phenol trong dung dịch phenol 500mg/l, Na_2SO_4 7,5 g/l, NaCl 1%, pH = 8, T = 30°C bởi điện cực anốt hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ bằng phương pháp dòng không đổi với mật độ dòng điện là 50 mA/cm², sau 6h điện phân hiệu suất chuyển hóa phenol đạt 99,6%.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Chu Thị Thu Hiền**, Trần Trung, Vũ Thị Thu Hà, *Đặc tính hình thái học của điện cực được tạo bởi lớp phủ các oxyt kim loại trên nền Titan*, Tạp chí Hóa học, **2012**, 50(4B), 199-202
2. **Chu Thị Thu Hiền**, Trần Trung, Vũ Thị Thu Hà, *Influence of electrochemical PbO_2 time on the structure and electrochemical properties of $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$* , Vietnam Journal of Chemistry, **2013**, 51(2), 176-180
3. **Chu Thị Thu Hiền**, Trần Trung, Nguyễn Ngọc Phong, Vũ Thị Thu Hà, *Fabrication of nable anodic electrode based on Titanium using mixture of $SnO_2-Sb_2O_3-PbO_2$ metallic oxydes*, Vietnam Journal of Chemistry, **2013**, 51(5A), 157-162
4. **Chu Thị Thu Hiền**, Trần Trung, Triệu Thị Nhạn, Nguyễn Thị Thương, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Ngọc Phong, *Khảo sát ảnh hưởng của thời gian điện kết tủa lớp phủ PbO_2 đến bề mặt điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3$* , Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, **2014**, 22, 53-57
5. **Chu Thị Thu Hiền**, Trần Trung, Vũ Thị Thu Hà, *Phương pháp điện hóa trong xử lý ô nhiễm môi trường nước*, Kỷ yếu Hội nghị Quốc gia về Giáo dục vì sự phát triển bền vững, **2010**, 100-105
6. **Chu Thị Thu Hiền**, Trần Trung, Vũ Thị Thu Hà, *Nghiên cứu một số đặc tính điện hóa của điện cực anốt được tạo bởi lớp phủ các oxyt kim loại trên nền Titan*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, **2014**, 23, 53-56
7. **Chu Thị Thu Hiền**, Trần Trung, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Ngọc Phong, *Ảnh hưởng của nhiệt độ phân hủy các muối đến thành phần và hình thái bề mặt điện cực $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$* , Tạp chí Khoa học và Công nghệ (Chờ đăng)

8. **Chu Thị Thu Hiền**, Trần Trung, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Ngọc Phong, *Nghiên cứu ảnh hưởng của pH và hàm lượng NaCl tới khả năng oxy hóa phenol sử dụng điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂*, Tạp chí Hóa học (Chờ đăng)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Guohua Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **2004**, 38 (1), 11-41.
2. Jiann-Long Chen, Guan-Chang Chiou & Chih-Chao Wu, Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes, *Desalination*, **2010**, 264 (1–2), 92-96.
3. J. Kong, et al., Preparation and characterization of PbO_2 electrodes doped with different rare earth oxydes, *Electrochim. Acta*, **2007**, 53 2048-2054.
4. S. Cattarin U. Casellato, M. Musiani, Preparation of porous PbO_2 electrodes electrochemical deposition of composites, *Electrochim. Acta* **2003**, 48 3991–3998
5. S. Ergas, B. Therriault & D. Reckhow, Evaluation of Water Reuse Technologies for the Textile Industry, *Journal of Environmental Engineering*, **2006**, 132 (3), 315-323.
6. M. E. Makgae, et al., Preparation and surface characterization of $\text{Ti/SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ thin films as electrode material for the oxidation of phenol, *Materials Chemistry and Physics*, **2005**, 92 (2–3), 559-564.
7. A. J. Terezo & E. C. Pereira, Preparation and characterization of $\text{Ti/RuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ electrodes obtained by polymeric precursor method, *Electrochimica Acta*, **1999**, 44 (25), 4507-4513.
8. G. Chen X. Chen, Stable $\text{Ti/RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ electrodes for O_2 evolution, *Electrochim. Acta* **2005**, 50 4155 - 4159
9. D. Wu Z.M. Shen, J. Yang, T. Yuan, W.H. Wang, J.P. Jia, Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials* (**2006**), B 131 90–97.
10. Melanie Asselin PatrickDrogui, Satinder K. Brar, Hamel Benmoussa, Jean-Franc, Ois Blais, Electrochemical removal of pollutants from agro-

- industry wastewaters, *Separation and Purification Technology*, **2007**, 61 301–310
11. Trịnh Xuân Sén, Điện hóa học, *NXB Đại học Quốc gia Hà Nội*, **2004**.
 12. Pei Kang Shen & Xiao Lan Wei, Morphologic study of electrochemically formed lead dioxyde, *Electrochimica Acta*, **2003**, 48 (12), 1743-1747.
 13. Marappan Sathish & RamPrasad Viswanath, Electrochemical degradation of aqueous phenols using graphite electrode in a divided electrolytic cell, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2005**, 22 (3), 358-363.
 14. Youssef Samet, Lamia Agengui & Ridha Abdelhédi, Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxyde electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2010**, 650 (1), 152-158.
 15. Rosana A. Di Iglia Rosangela L. Pelegrino, Caio G. Sanches, Luis A. Avaca, Rodnei Bertazzoli, Comparative study of commercial oxyde electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions, *J. Braz. Chem. Soc*, **2002**, 13 60-65.
 16. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez & G. M. Swain, Electrochemistry and the environment, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1994**, 24 (11), 1077-1091.
 17. Ramalho R.S., Introduction for Wastewater Treatment Process, *Laval University, Quebec, Canada.*, **1977**.
 18. A. M. Polcaro, et al., Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2003**, 33 (10), 885-892.
 19. H. Kuramitz, et al., Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode, *Chemosphere*, **2001**, 45 (1), 37-43.
 20. J. L. Kaar, et al., Impact of ionic liquid physical properties on lipase activity and stability, *J Am Chem Soc*, **2003**, 125 (14), 4125-31.

21. Carlos A. Martínez-Huitle & Sergio Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chemical Society Reviews*, **2006**, 35 (12), 1324-1340.
22. Carlos A Martínez-Huitle & Enric Brillas, Electrochemical Alternatives for Drinking Water Disinfection, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47 (11), 1998-2005.
23. G. Li, et al., Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with beta-PbO₂ electrodes modified by TiO₂, *Water Res*, **2006**, 40 (2), 213-20.
24. Chengfang Li & Gongwu Song, Photocatalytic degradation of organic pollutants and detection of chemical oxygen demand by fluorescence methods, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2009**, 137 (2), 432-436.
25. Sophie Legeai, et al., Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition, *Electrochemistry Communications*, **2008**, 10 (11), 1661-1664.
26. H. Kuramitz, et al., Electrochemical removal of p-nonylphenol from dilute solutions using a carbon fiber anode, *Water Res*, **2002**, 36 (13), 3323-9.
27. Jin-Fang Zhi, et al., Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107 (48), 13389-13395.
28. G. Zhao, et al., The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes, *Chemosphere*, **2008**, 73 (9), 1407-13.
29. CarmemL P. S. Zanta, et al., Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2003**, 33 (12), 1211-1215.

30. Xiaoling Xu, et al., Evaluation of photocatalytic production of active oxygen and decomposition of phenol in ZnO suspensions, *Rare Metals*, **2011**, 30 (1), 188-191.
31. Di Wu, et al., Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals, *Microchemical Journal*, **2007**, 85 (2), 250-256.
32. Jinzhi Wei, et al., Effectiveness and pathways of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 189 (1–2), 84-91.
33. Ch Comninellis & A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1995**, 25 (1), 23-28.
34. Christos Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, **1994**, 39 (11–12), 1857-1862.
35. Qiongfang Zhuo, et al., Efficient Electrochemical Oxidation of Perfluorooctanoate Using a Ti/SnO₂-Sb-Bi Anode, *Environmental Science & Technology*, **2011**, 45 (7), 2973-2979.
36. Xiuping Zhu, et al., Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes, *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42 (13), 4914-4920.
37. Nengfei Yu, et al., Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor, *Electrochimica Acta*, **2009**, 54 (14), 3835-3841.
38. Y. Wang, et al., Electrochemical properties of the erbium-chitosan-fluorine-modified PbO₂ electrode for the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution, *Chemosphere*, **2010**, 79 (10), 987-96.

39. Y. Wang, Z. Shen & X. Chen, Effects of experimental parameters on 2,4-dichlorophenol degradation over Er-chitosan-PbO₂ electrode, *J Hazard Mater*, **2010**, 178 (1-3), 867-74.
40. W. T. Tsai, et al., Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor, *J Hazard Mater*, **2009**, 168 (1), 269-75.
41. R. A. Torres, et al., Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment, *Chemosphere*, **2003**, 50 (1), 97-104.
42. A. G. Vlyssides, et al., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, *Waste Management*, **2000**, 20 (7), 569-574.
43. Christopher M.A. Brett and Ana Maria Olivera Brett, Electrochemistry Principles, Methods and Application, *Oxford University Press*, **1993**, Appendix 4.
44. Trịnh Xuân Sến và các cộng sự, Nghiên cứu chế tạo điện cực PbO₂/Ti và tính chất điện hóa của chúng trong môi trường chất điện ly, *Tạp Chí Hóa học*, **2007**, 5 45-48.
45. V. Suryanarayanan, et al., The influence of electrolyte media on the deposition/dissolution of lead dioxide on boron-doped diamond electrode – A surface morphologic study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2006**, 592 (2), 175-182.
46. F. R. Zaggout & N. Abu Ghalwa, Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode, *J Environ Manage*, **2008**, 86 (1), 291-6.
47. Derek Pletcher Yusairie Mohd, The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate, *Electrochimica Acta*, **2006**, 52 786-793.
48. Toshinari Suzuki, et al., Environmental Fate of Bisphenol A and Its Biological Metabolites in River Water and Their Xeno-estrogenic Activity, *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38 (8), 2389-2396.

49. Chao Tan, et al., Preparation and characteristics of a nano-PbO₂ anode for organic wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 166 (1), 15-21.
50. L. H. Tran, et al., Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode, *J Hazard Mater*, **2009**, 164 (2-3), 1118-29.
51. A. M. Polcaro, et al., Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants, *Electrochimica Acta*, **2000**, 46 (2-3), 389-394.
52. Nguyễn Ngọc Phong, Nghiên cứu chế tạo điện cực anốt trơ titan phủ hỗn hợp ôxít kim loại, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **2003**, 41.
53. Leonardo S. Andrade, et al., On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater, *Chemosphere*, **2007**, 66 (11), 2035-2043.
54. Xiaoyue Duan, et al., Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2013**, 44 (1), 95-102.
55. A.E. Elsherief, Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode, *Electrochimica Acta*, **2003**, 48 2667-2673.
56. Nasser Abu Ghalwa Farid R Zaggout, Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode, *Journal of Environmental Management*, **2008**, 86(1):291-6.
57. D. Devilliers, et al., Cr(III) oxidation with lead dioxide-based anodes, *Electrochimica Acta*, **2003**, 48 (28), 4301-4309.
58. Sourour Chaâbane Elaoud, et al., Electrochemical degradation of sinapinic acid on a BDD anode, *Desalination*, **2011**, 272 (1-3), 148-153.

59. b Inoussa Zongoa, Jean-Pierre Leclerca, Hama Amadou Maïgab, Joseph Wéthéb, Francois Lapicquea, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Separation and Purification Technology*, **2009**, *66* 159–166
60. Efthalia Chatzisyneon, et al., Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies, *Catalysis Today*, **2010**, *151* (1–2), 185–189.
61. Peng Ju, et al., Electrocatalytic degradation of bisphenol A in water on a Ti-based PbO₂-ionic liquids (ILs) electrode, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, *179* (0), 99–106.
62. J. T. Kong, et al., Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol, *J Environ Sci*, **2007**, *19* (11), 1380–6.
63. G. V. Korshin, J. Kim & L. Gan, Comparative study of reactions of endocrine disruptors bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination, *Water Res*, **2006**, *40* (5), 1070–8.
64. Trương Công Đức Lê Tự Hải, Trần Văn Thắm, Điện kết tinh PbO₂ trên nền graphit bằng phương pháp oxy hóa anôt ion Pb²⁺ trong dung dịch Pb(NO₃)₂, *Tạp chí Khoa học và công nghệ Đà Nẵng*, **2008**, *5* 28.
65. B. Correa-Lozano, Ch Comminellis & A. De Battisti, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1996**, *26* (1), 83–9.
66. Ch Comminellis & C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1993**, *23* (2), 108–112.
67. C. H. Chiou & R. S. Juang, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles, *J Hazard Mater*, **2007**, *149* (1), 1–7.

68. S. Tanaka, et al., Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2002**, 32 (2), 197-201.
69. Hanchang Shi Jinluan Chen, Jinghua Lu, Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO₂–IrO₂–TiO₂/Ti electrodes, *J Appl Electrochem* **2007**, 37 1137–1144.
70. Kelly L. Meaney & Sasha Omanovic, Sn_{0.86}–Sb_{0.03}–Mn_{0.10}–Pt_{0.01}-oxyde/Ti anode for the electro-oxidation of aqueous organic wastes, *Materials Chemistry and Physics*, **2007**, 105 (2–3), 143-147.
71. Hongyi Li, et al., Preparation of Ti/PbO₂–Sn anodes for electrochemical degradation of phenol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2013**, 689 (0), 193-200.
72. Xueming Chen, Furong Gao & Guohua Chen, Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂–Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2005**, 35 (2), 185-191.
73. Hao An, et al., The synthesis and characterization of Ti/SnO₂–Sb₂O₃/PbO₂ electrodes: The influence of morphology caused by different electrochemical deposition time, *Applied Surface Science*, **2011**, 258 (1), 218-224.
74. S. Song, et al., Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes, *J Hazard Mater*, **2010**, 175 (1-3), 614-21.
75. Shuang Song, et al., Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂–Sb/PbO₂ electrodes, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55 (11), 3606-3613.
76. Satoshi Kaneco, et al., Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, 163 (3), 419-424.

77. Marcio Inoue, et al., Degradation of bisphenol A using sonochemical reactions, *Water Research*, **2008**, 42 (6–7), 1379-1386.
78. K. Y. Li, C. H. Kuo & J. L. Weeks, A kinetic study of ozone-phenol reaction in aqueous solutions, *AIChE Journal*, **1979**, 25 (4), 583-591.
79. C. Adán, et al., Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2007**, 72 (1–2), 11-17.
80. J. Y. Choi, et al., Anodic oxidation of 1,4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, *J Hazard Mater*, **2010**, 179 (1-3), 762-8.
81. A. Morão, et al., Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49 (9–10), 1587-1595.
82. M. S. Nahar, K. Hasegawa & S. Kagaya, Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles, *Chemosphere*, **2006**, 65 (11), 1976-82.
83. Brad Miller & Aicheng Chen, Effect of concentration and temperature on electrochemical oscillations during sulfide oxidation on Ti/Ta₂O₅–IrO₂ electrodes, *Electrochimica Acta*, **2005**, 50 (11), 2203-2212.
84. P. A. Michaud, et al., Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2003**, 33 (2), 151-154.
85. T. Tang, et al., Electroenzymatic oxidation of bisphenol A (BPA) based on the hemoglobin (Hb) film in a membraneless electrochemical reactor, *J Hazard Mater*, **2010**, 181 (1-3), 413-8.
86. Jin Su, et al., Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite, *Desalination*, **2011**, 269 (1–3), 163-169.

87. Hui Lin, et al., Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution, *Electrochimica Acta*, **2013**, 97 (0), 167-174.
88. A. B. Velichenko, et al., Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions, *Journal of Power Sources*, **2009**, 191 (1), 103-110.
89. Xiaohong Li, Derek Pletcher & Frank C. Walsh, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII. Further studies of the lead dioxide positive electrode, *Electrochimica Acta*, **2009**, 54 (20), 4688-4695.
90. Yinghan Zheng, et al., Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂/α-PbO₂/β-PbO₂ electrodes for pollutants degradation, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 174 (1), 304-309.
91. Y. Zheng, et al., Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂/alpha-PbO₂/beta-PbO₂ electrodes for pollutants degradation, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 174 (1), 304-309.
92. U. Schümann & P. Gründler, Electrochemical degradation of organic substances at PbO₂ anodes: Monitoring by continuous CO₂ measurements, *Water Research*, **1998**, 32 (9), 2835-2842.
93. A. M. Polcaro, et al., On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1999**, 29 (2), 147-151.
94. Lê Tụ Hải, Nghiên cứu động học và cơ chế quá trình oxy hóa điện hóa ion Pb²⁺ trong dung dịch Pb(NO₃)₂ tạo màng PbO₂, *Tạp chí Khoa học và công nghệ Đà Nẵng*, **2008**, 6 18.
95. Noureddine Belhadj Tahar & André Savall, Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta / PbO₂ Anode, *Journal of The Electrochemical Society*, **1998**, 145 (10), 3427-3434.

96. Y. Jiang, et al., Effect of nitro substituent on electrochemical oxidation of phenols at boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*, **2010**, 78 (9), 1093-9.
97. Teodor Adrian Enache & Ana Maria Oliveira-Brett, Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2011**, 655 (1), 9-16.
98. Gu Bin Wang Yaqiong, Xu Wenlin, J., Chemical Industry and Engineering of China, **2007**, 58 2087-2093.
99. Cui Y. H. Feng Y. J., Liu J. F., J., *Molecular Catalysis* **2006**, 25 429-235.
100. Yong Chen, et al., Treatment of high explosive production wastewater containing RDX by combined electrocatalytic reaction and anoxyc–oxyc biodegradation, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 168 (3), 1256-1262.
101. M. A. Barakat, J. M. Tseng & C. P. Huang, Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**, 59 (1–2), 99-104.
102. Ivette Vera Pérez, Steven Rogak & Richard Branion, Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2004**, 30 (1), 71-87.
103. F. Ma X. Duan, Z. Yuan, L. Chang, X. Jin, Electrochemical Degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ electrode, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2013**, 44 95-102.
104. M. Panizza & G. Cerisola, Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta*, **2005**, 51 (2), 191-199.