

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Phạm Thị Tốt

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC QUANG ĐIỆN HÓA
TỔ HỢP CỦA PbO_2 VỚI TiO_2 , SnO_2
ĐỊNH HƯỚNG XỬ LÝ METYL DA CAM**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9440119

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Phan Thị Bình

Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Mai Thị Thanh Thùy

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ, ngày tháng năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Cùng với sự phát triển của nền kinh tế và công nghiệp thì vấn đề về ô nhiễm môi trường ngày càng nghiêm trọng, trong đó có sự ô nhiễm nguồn nước. Một trong các nguồn thải gây ô nhiễm nguồn nước là thuốc nhuộm bị thải ra từ các ngành dệt nhuộm, thực phẩm, giấy và in. Nước thải của các ngành công nghiệp này ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người. Nồng độ thuốc nhuộm trong nước thải cao sẽ làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời và tái tạo oxy, do đó sẽ ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của các loài thủy sinh. Hiện nay do ngành công nghiệp sản xuất thuốc nhuộm cũng rất phát triển với các loại thuốc nhuộm đa dạng về chủng loại và màu sắc nên các nguồn nước thải nhuộm cũng có đặc tính rất khác nhau. Trong số các loại thuốc nhuộm thì metyl da cam (MO) được quan tâm nghiên cứu nhiều vì nó độc hại cho môi trường và sức khỏe con người. MO thuộc nhóm thuốc nhuộm khó xử lý do nó có khả năng hòa tan trong nước cao và khó phân hủy sinh học. Để xử lý thuốc nhuộm trong nước thải có nhiều phương pháp khác nhau như: hấp phụ, keo tụ - tạo bông, xử lý vi sinh, xử lý bằng phương pháp oxy hóa xúc tác điện hóa,... Phương pháp oxy hóa xúc tác điện hóa là một phương pháp hiện đại có nhiều ưu điểm như: dễ thực hiện ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường, hiệu suất xử lý cao, thân thiện với môi trường và không tạo ra chất thải thứ cấp. Đối với các quá trình xúc tác này việc lựa chọn vật liệu làm anot rất quan trọng vì nó sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất xử lý chất màu hữu cơ. Vật liệu anot phải đảm bảo các yêu cầu sau: là vật liệu trơ, bền kích thước, dẫn điện tốt, có khả năng xúc tác điện hóa cho các phản ứng oxy hóa và có quá thế thoát oxy cao.

Chì đioxit (PbO_2) là một vật liệu bền kích thước, có cấu trúc ổn định, khả năng dẫn điện tương đương kim loại, có quá thế thoát oxy cao. Vì vậy mà PbO_2 thường được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như chế tạo sensor điện hóa, làm vật liệu anot để xúc tác điện hóa cho các phản ứng điện hóa học, làm vật liệu cực dương trong nguồn điện, làm vật liệu anot để xử lý nước thải nhà máy giấy,... Nhằm nâng cao khả năng xúc tác điện hóa và tăng độ bền của vật liệu các nhà khoa học thường nghiên cứu pha tạp thêm các oxit kim loại để tạo ra các vật liệu compozit có nhiều ưu điểm nổi trội. Trong luận án này PbO_2 được biến tính với TiO_2 và SnO_2 để tạo ra các compozit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ và $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$. Sử dụng các vật liệu này làm anot cho quá trình xử lý metyl da cam.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Xác định điều kiện tối ưu tổng hợp vật liệu PbO_2 , biến tính PbO_2 với TiO_2 ; SnO_2 để tạo ra các composit PbO_2-TiO_2 ; PbO_2-SnO_2 và $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ trên nền SS;
- Nghiên cứu cấu trúc hình thái học, tính chất điện hóa và quang điện hóa của vật liệu PbO_2 ; các composit của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 ;
- Sử dụng vật liệu PbO_2 ; các composit của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 làm anot cho quá trình xử lý MO bằng phương pháp điện hóa và quang điện hóa.

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu PbO_2 trên nền SS bằng phương pháp quét CV (thay đổi số chu kỳ quét và tốc độ quét thế);
- Nghiên cứu biến tính PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 để tạo ra composit PbO_2-TiO_2 ; PbO_2-SnO_2 và $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ trên nền SS;
- Nghiên cứu cấu trúc hình thái học, tính chất điện hóa và quang điện hóa của vật liệu PbO_2 , các composit của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 ;
- Nghiên cứu quá trình xử lý MO bằng phương pháp điện hóa và quang điện hóa sử dụng anot là điện cực PbO_2 ; các composit của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 ;
- Nghiên cứu động học của quá trình xử lý MO. Nghiên cứu thế oxi hóa khử (ORP) của dung dịch trước và sau xử lý. Đề xuất cơ chế xử lý.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Phần tổng quan tập hợp và phân tích các nghiên cứu trong và ngoài nước về các vấn đề liên quan đến nội dung luận án.

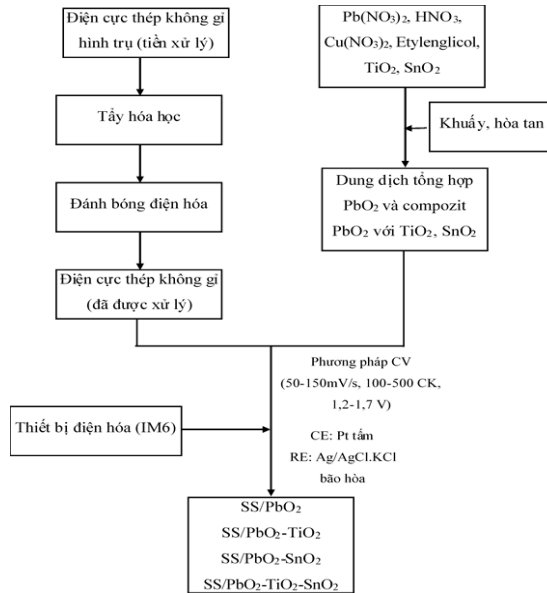
- 1.1. Cơ sở lựa chọn vật liệu điện cực anot cho các quá trình oxi hóa xúc tác điện hóa, quang điện hóa**
- 1.2. Giới thiệu về chì đioxit, titan đioxit, thiếc đioxit**
- 1.3. Vật liệu composit trên cơ sở PbO_2 với TiO_2 và SnO_2**
- 1.4. Nước thải nhuộm**

CHƯƠNG II. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

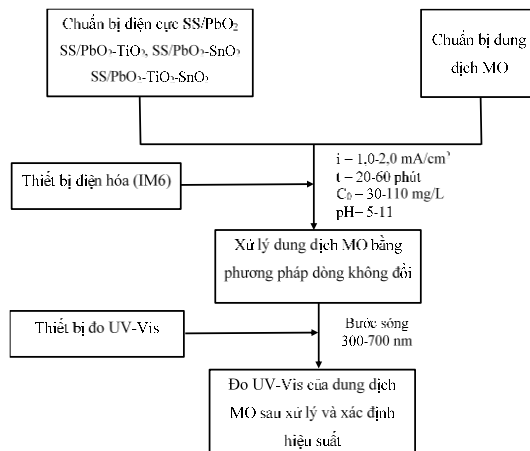
2.1. Thực nghiệm

Sử dụng thiết bị điện hóa IM6 để tổng hợp vật liệu PbO_2 và composit trên cơ sở PbO_2 , TiO_2 , SnO_2 trên nền SS bằng phương pháp quét CV. Sơ đồ quy trình tổng hợp được thể hiện trên hình 2.1.

MO được xử lý bằng phương pháp dòng không đổi trên thiết bị IM6 sử dụng hệ 3 điện cực: điện cực đối (Pt tấm), điện cực so sánh ($Ag/AgCl$, KCl bão hòa), điện cực làm việc (SS/PbO_2 , SS/PbO_2-TiO_2 , SS/PbO_2-SnO_2 , $SS/PbO_2-TiO_2-SnO_2$). Sơ đồ quy trình xử lý MO được thể hiện trên hình 2.2.



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp điện cực PbO_2 và composit trên cơ sở PbO_2 , TiO_2 , SnO_2



Hình 2.2. Sơ đồ quy trình xử lý MO

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp quét thế tuần hoàn
- Phương pháp tổng trở điện hóa
- Phương pháp đo đường cong phân cực

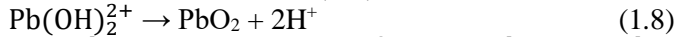
- Phương pháp dòng tĩnh
- Phương pháp EDX, Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM và đo độ dày lớp vật liệu điện cực
- Phương pháp UV-Vis
- Phương pháp đo HPLC/MS
- Phương pháp đo thế oxi hóa khử
- Phương pháp đo pH
- Phương pháp BET
- Phương pháp đo độ bám dính của lớp vật liệu điện cực

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

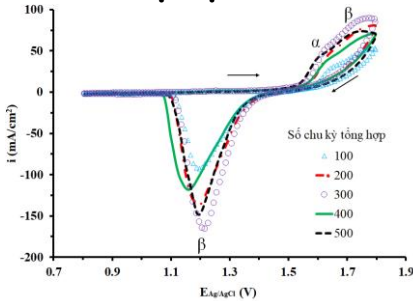
3.1. Nghiên cứu điều kiện tổng hợp vật liệu

3.1.1. Cơ chế hình thành lớp phủ PbO_2 trên nền thép không gỉ

Tổng hợp vật liệu PbO_2 trên nền thép không gỉ (SS) trong dung dịch tổng hợp chứa $Pb(NO_3)_2$ 0,5 M; HNO_3 0,1 M; $Cu(NO_3)_2$ 0,05 M và Etylenglicol 0,1 M bằng phương pháp quét CV. Cơ chế hình thành lớp phủ PbO_2 trên nền SS theo các phương trình (1.6)-(1.8) (xem mục 1.2). Hiệu suất tổng hợp PbO_2 khá cao đạt từ 96,48-99,25%.



3.1.2. Ảnh hưởng của số chu kỳ quét CV khi tổng hợp đến tính chất điện hóa của điện cực SS/ PbO_2



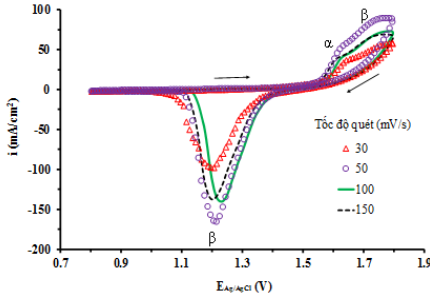
Hình 3.3. Ảnh hưởng của số chu kỳ CV khi tổng hợp điện cực SS/ PbO_2 (tốc độ quét 50 mV/s, khoảng thế quét 1,2-1,7 V) đến phổ CV của SS/ PbO_2 đo trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của số chu kỳ quét CV (tốc độ 50 mV/s) đến các thông số điện hóa thu được xác định từ hình 3.4

PbO_2 tổng hợp với số chu kỳ khác nhau	i_0 $\mu A/cm^2$	E_0 (V)
100	22,22	1,245
200	39,63	1,256
300	61,93	1,265
400	55,17	1,257
500	42,35	1,249

Kết quả cho thấy điện cực SS/PbO₂ chế tạo ở điều kiện 300 CV giá trị pic oxi hóa khử và mật độ dòng trao đổi cao nhất nên có khả năng xúc tác điện hóa tốt nhất.

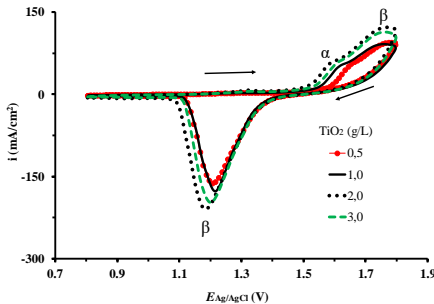
3.1.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét khi tổng hợp đến tính chất điện hóa của điện cực SS/PbO₂



Hình 3.5. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế trong quá trình tổng hợp điện cực SS/PbO₂ (300 CV, khoảng thế quét 1,2-1,7 V) đến phổ CV của SS/PbO₂ đo trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Kết quả cho thấy điện cực SS/PbO₂ chế tạo ở điều kiện 50 mV/s giá trị pic oxi hóa khử và mật độ dòng trao đổi i_0 lớn nhất nên có khả năng xúc tác điện hóa tốt nhất.

3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ và SnO₂ khi tổng hợp composit



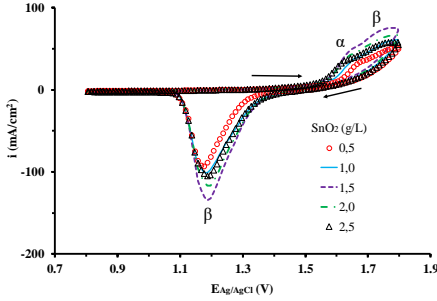
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ khi tổng hợp mẫu đến phổ CV của điện cực SS/PbO₂-TiO₂ đo trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế trong quá trình tổng hợp PbO₂ (300 CV) đến các thông số động học thu được từ hình 3.6

Tốc độ quét thế khi tổng hợp PbO ₂	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_0 (V)
30	57,32	1,236
50	61,93	1,265
100	24,03	1,237
150	21,55	1,267

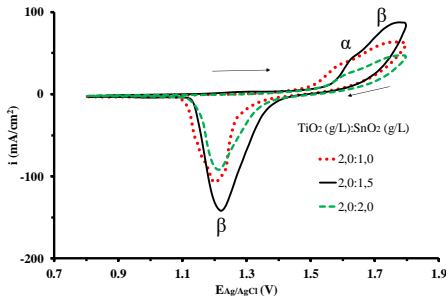
Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ khi tổng hợp ở 300 chu kỳ, 50 mV/s đến các thông số động học thu được từ đường cong phân cực

Nồng độ TiO ₂ thay đổi khi tổng hợp (g/L)	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_0 (V)
0,5	39,63	1,263
1,0	44,23	1,243
2,0	53,43	1,254
3,0	56,62	1,225



Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ SnO_2 khi tổng hợp mẫu đến phổ CV của điện cực $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ đo trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Từ giá trị pic oxi hóa khử và i_0 cho thấy điện cực $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ và $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ với nồng độ TiO_2 2,0 g/L và SnO_2 1,5 g/L có hoạt tính điện hóa tốt nhất (Hình 3.7, Bảng 3.8; Hình 3.9, Bảng 3.10, tương ứng). Khi kết hợp cả TiO_2 và SnO_2 ở nồng độ 2,0 và 1,5 g/L tương ứng sẽ tạo thành điện cực compozit ba thành phần $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ có hoạt tính tốt nhất (Hình 3.11, Bảng 3.12).



Hình 3.11. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 và SnO_2 khi tổng hợp mẫu đến phổ CV của điện cực $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ trong H_2SO_4 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

3.2. Nghiên cứu cấu trúc hình thái học của vật liệu PbO_2 và compozit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2

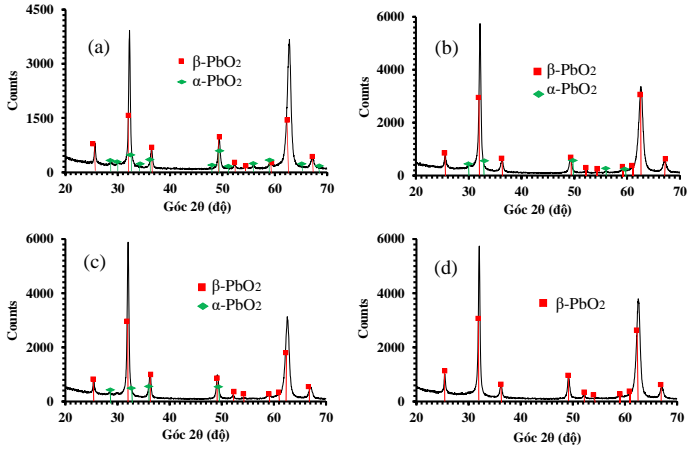
3.2.1. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X

Bảng 3.10. Ảnh hưởng của nồng độ SnO_2 khi tổng hợp ở 300 chu kỳ, 50 mV/s đến các thông số động học xác định được từ hình 3.10

Nồng độ SnO_2 thay đổi khi tổng hợp (g/L)	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_0 (V)
0,5	60,51	1,249
1,0	64,05	1,262
1,5	65,12	1,251
2,0	63,69	1,249
2,5	59,45	1,262

Bảng 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ khi tổng hợp ở 300 chu kỳ, 50 mV/s đến các thông số động học xác định được từ hình 3.12

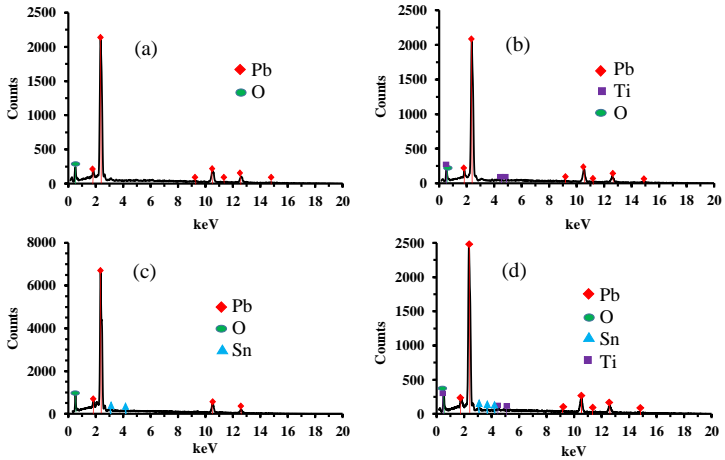
$\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ (g/L)	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_0 (V)
2,0:1,0	89,17	1,214
2,0:1,5	101,90	1,220
2,0:2,0	79,62	1,188



Hình 3.13. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (a) PbO_2 , (b) *composit* PbO_2-TiO_2 , (c) *composit* PbO_2-SnO_2 , (d) *composit* $PbO_2-TiO_2-SnO_2$

Thấy rõ các pic đặc trưng cho dạng thù hình $\beta-PbO_2$ và $\alpha-PbO_2$ (Hình 3.13) chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu PbO_2 tồn tại ở cả hai dạng thù hình. Tuy nhiên, không thấy xuất hiện pic đặc trưng của TiO_2 và SnO_2 do có kích thước rất nhỏ và lượng rất ít nên khó phát ra các tia phản xạ khi có tia X chiếu vào.

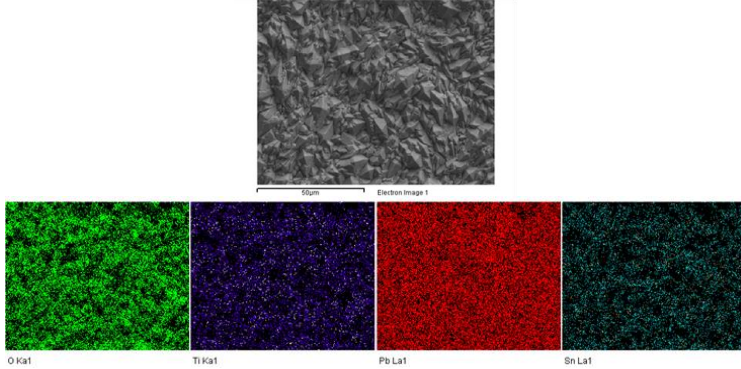
3.2.2. Phân tích phổ EDX



Hình 3.14. Phổ EDX (a) PbO_2 , (b) *composit* PbO_2-TiO_2 , (c) *composit* PbO_2-SnO_2 , (d) *composit* $PbO_2-TiO_2-SnO_2$

Từ kết quả phổ EDX (Hình 3.14) cho thấy rõ các pic đặc trưng cho Pb, O, Ti, Sn. Điều này chứng tỏ sự có mặt của TiO_2 và SnO_2 trong composít. Như vậy có thể nói rằng đã tổng hợp thành công vật liệu composít trên cơ sở PbO_2 , TiO_2 và SnO_2 bằng phương pháp quét CV.

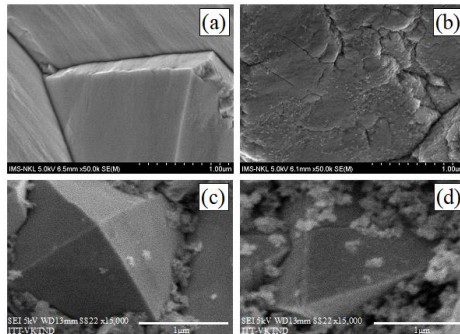
3.2.3. Phổ Element-Mapping



Hình 3.15. Phổ Element-mapping của composít $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ tổng hợp dưới điều kiện 300 chu kỳ, 50 mV/s

Kết quả cho thấy rõ các màu xanh lá cây, tím, đỏ và xanh lục đặc trưng cho sự có mặt của nguyên tố O, Ti, Pb và Sn trong composít.

3.2.4. Phân tích ảnh SEM

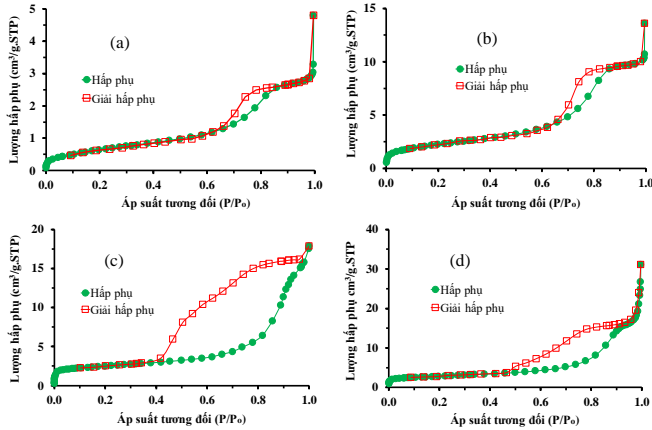


Hình 3.16. Ảnh SEM (a) PbO_2 , (b) composít $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, (c) composít $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$, (d) composít $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$

Quan sát ảnh SEM của vật liệu PbO_2 (Hình 3.16a) cho thấy các tinh thể lớn hình tứ diện xen kẽ với các tinh thể nhỏ. Các tinh thể lớn là cấu trúc của $\beta\text{-PbO}_2$ trong khi các tinh thể nhỏ thuộc về cấu trúc của $\alpha\text{-PbO}_2$, chứng tỏ vật liệu thu được đã chứa cả hai dạng thù hình của PbO_2 . Trên các composít xuất

hiện các tinh thể TiO_2 và SnO_2 nằm trên bề mặt và xen kẽ giữa các tinh thể PbO_2 (Hình 3.16b-d).

3.2.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2



Hình 3.17. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của (a) PbO_2 ; (b) composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$; (c) composit $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ và (d) composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$

Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 (Hình 3.17) của vật liệu PbO_2 và composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 thuộc loại IV với vòng trễ giữa đường hấp phụ và giải hấp phụ. Từ kết quả xác định diện tích bề mặt riêng cho thấy vật liệu composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ có diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với vật liệu PbO_2 và composit hai thành phần ($\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$; $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$). Điều này là do khi pha tạp thêm đồng thời TiO_2 và SnO_2 đã làm tăng số lượng hạt rắn trên bề mặt, hơn nữa các hạt TiO_2 và SnO_2 có kích thước nano đã làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

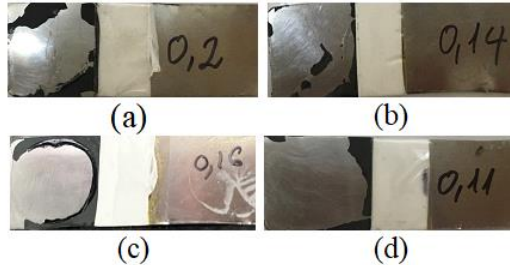
3.2.6. Xác định chiều dày của lớp vật liệu điện cực

Bảng 3.15. Chiều dày của lớp vật liệu điện cực trên nền SS

Vị trí đo	Chiều dày lớp vật liệu (μm)			
	PbO_2	$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$	$\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$	$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$
Vị trí 1	247,0	305,002	374,005	420,005
Vị trí 2	239,033	303,015	344,006	428,042
Vị trí 3	240,008	304,015	344,052	444,005
Trung bình	242,014	304,011	354,021	430,684

Từ kết quả trên bảng 3.15 cho thấy khi có mặt TiO_2 và SnO_2 thì chiều dày lớp vật liệu đã tăng lên và ở composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ có chiều dày lớn nhất.

3.2.7. Xác định độ bám dính của lớp vật liệu điện cực

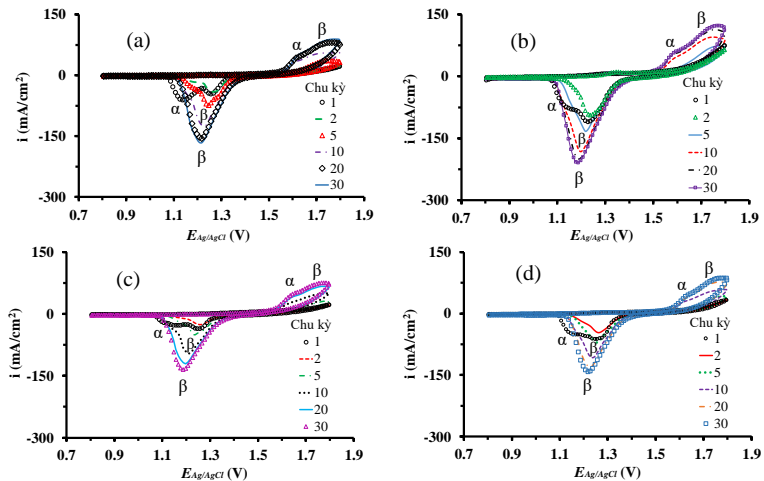


Hình 3.19. Độ bám dính của các lớp vật liệu (a) PbO_2 , (b) $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, (c) $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$, (d) $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ trên nền SS

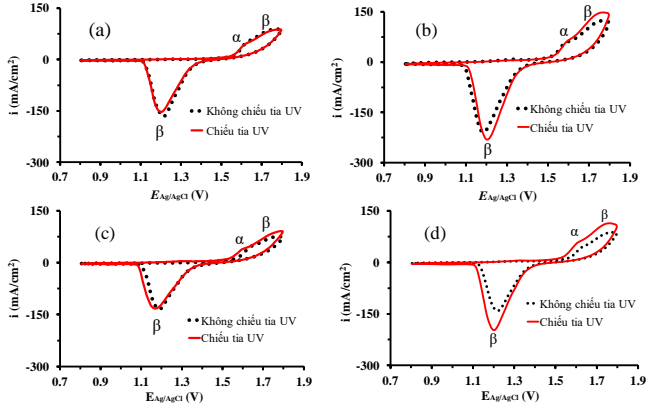
Kết quả cho thấy độ bám dính của lớp phủ PbO_2 trên nền SS là cao nhất đạt 0,2 MPa trong khi composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ là thấp nhất đạt 0,11 MPa. Như vậy khi pha tạp thêm TiO_2 và SnO_2 đã làm ảnh hưởng đến độ bám dính của lớp vật liệu trên nền SS (Hình 3.19b-d).

3.3. Nghiên cứu tính chất điện hóa và quang điện hóa của vật liệu PbO_2 ; composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2

3.3.1. Nghiên cứu phổ quét thế tuần hoàn



Hình 3.20. Phổ quét thế tuần hoàn của các điện cực (a) SS/PbO_2 , (b) $\text{SS/PbO}_2\text{-TiO}_2$, (c) $\text{SS/PbO}_2\text{-SnO}_2$, (d) $\text{SS/PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (tổng hợp tại 300 chu kỳ, 50 mV/s) đo trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M với tốc độ quét 100 mV/s



Hình 3.22. Phổ CV ở chu kỳ 30 của các điện cực (a) SS/PbO₂, (b) SS/PbO₂-TiO₂, (c) SS/PbO₂-SnO₂, (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

Ở chu kỳ đầu tiên (Hình 3.20) không xuất hiện pic anot mà chỉ có 2 pic catot tương ứng với quá trình khử PbO₂ ở dạng α và β về PbSO₄. Ở điện cực PbO₂ thì hai pic α , β phân biệt rõ ràng và chiều cao pic α lớn hơn pic β . Tuy nhiên đối với composit thì chiều cao pic α thấp hơn β và sự phân biệt hai pic chưa rõ ràng, điều này là do ảnh hưởng của SnO₂ và TiO₂ trong composit. Từ chu kỳ 2 pic khử dạng α biến mất dần và chỉ còn dạng vai pic. Pic khử dạng β ở chu kỳ 2 giảm một chút so với chu kỳ 1 nhưng sau đó lại tăng dần theo số chu kỳ quét. Ở chu kỳ 1 không xuất hiện pic oxi hóa nào cả, sang chu kỳ 5 đã xuất pic oxi hóa ở dạng β và đến chu kỳ 10 mới xuất hiện cả hai dạng α và β .

Khi chiếu tia UV thì chiều cao pic oxi hóa của điện cực SS/PbO₂ không có sự thay đổi nhiều trong khi đối với các điện cực composit tăng lên rất nhiều (Hình 3.22). Điều này chứng tỏ hoạt tính quang điện hóa của điện cực composit.

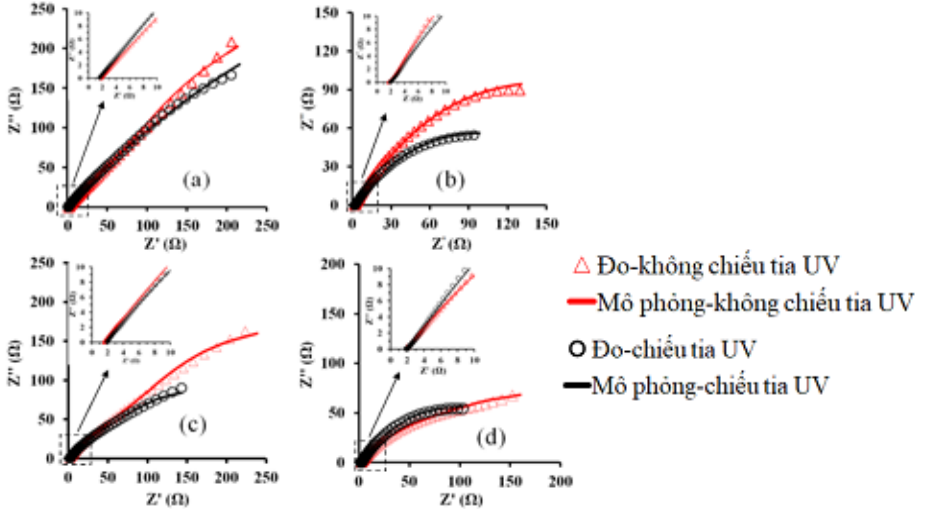
3.3.2. Xác định mật độ dòng trao đổi

Bảng 3.20. Bảng giá trị i_0 và E_0 thu được khi khảo sát các điện cực trong H₂SO₄ 0,5 M

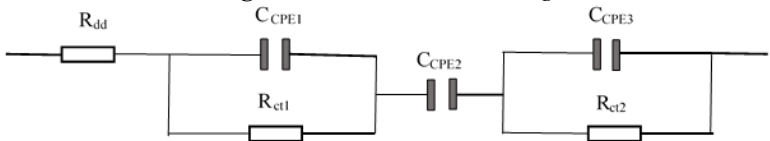
Điện cực	Không chiếu tia UV		Chiếu tia UV	
	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_0 (V)	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_0 (V)
SS/PbO ₂	61,9	1,265	74,7	1,255
SS/PbO ₂ -TiO ₂	53,4	1,254	79,3	1,256
SS/PbO ₂ -SnO ₂	65,1	1,251	119,6	1,263
SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	101,9	1,220	151,5	1,219

Khi được chiếu tia UV thì i_0 của các điện cực xác định được đều tăng, tuy nhiên điện cực SS/PbO₂ tăng ít hơn so với điện cực composit. Điện cực composit ba thành phần có i_0 cả khi chiếu và không chiếu tia UV đều cao nhất chứng tỏ có hoạt tính điện hóa tốt nhất (Bảng 3.20).

3.3.3. Nghiên cứu phổ tổng trở điện hóa



Hình 3.27. Phổ tổng trở điện hóa dạng Nyquist của các điện cực (a) SS/PbO₂, (b) SS/PbO₂-TiO₂, (c) SS/PbO₂-SnO₂, (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ đo trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV



Hình 3.28. Sơ đồ tương đương

R_{dd} : Điện trở dung dịch

C_{CPE1} : Thành phần pha không đổi của lớp màng điện cực

R_{ct1} : Điện trở chuyển điện tích của các quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực

C_{CPE2} : Thành phần pha không đổi của lớp giả điện dung

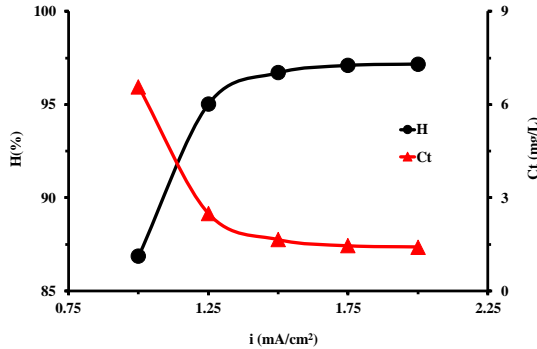
R_{ct2} : Điện trở chuyển điện tích của các quá trình xảy ra trong lỗ xốp

C_{CPE3} : Thành phần pha không đổi trong lỗ xốp

Kết quả cho thấy phổ tổng trở của PbO₂ trong H₂SO₄ 0,5 M khi chiếu và không chiếu tia UV có sự thay đổi không nhiều còn các composit thì giảm nhiều khi chiếu tia UV (Hình 3.27). Điều này chứng tỏ hoạt tính quang điện hóa của các composit.

3.4. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý MO trên điện cực PbO_2 và composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2

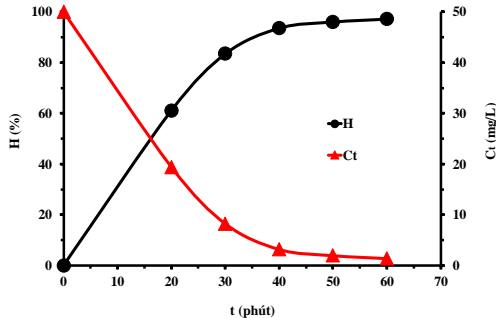
3.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng điện



Hình 3.32. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại với các mật độ dòng xử lý khác nhau tại thời gian 60 phút, nồng độ MO ban đầu 50 mg/L, pH = 7.

Khi tăng mật độ dòng xử lý từ 1,00 lên 1,75 mA/cm² thì hiệu suất xử lý tăng nhanh từ 86,86% lên 97,10% tương ứng với nồng độ MO còn lại trong dung dịch cũng giảm nhanh từ 6,57 xuống còn 1,45 mg/L, nhưng khi tiếp tục tăng mật độ dòng xử lý lên 2,0 mA/cm² thì hiệu suất xử lý hầu như không thay đổi, đạt ở mức 97,17%. Tại mật độ dòng xử lý 1,75 mA/cm² thì hiệu suất xử lý MO tốt nhất.

3.4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý

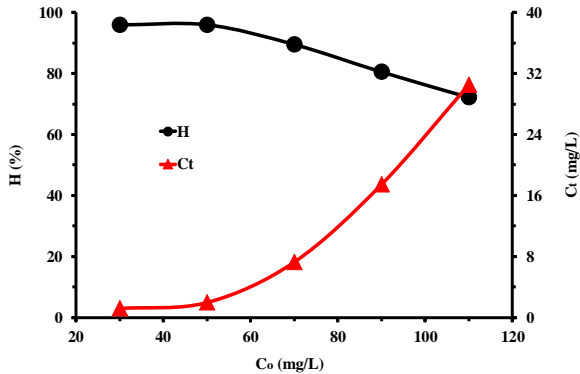


Hình 3.34. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại với các thời gian xử lý khác nhau tại mật độ dòng 1,75 mA/cm², nồng độ MO ban đầu 50 mg/L, pH = 7

Khi tăng thời gian xử lý thì hiệu suất xử lý tăng và nồng độ MO còn lại trong dung dịch giảm. Khi thời gian xử lý tăng từ 50 phút lên 60 phút thì hiệu

suất tăng lên không đáng kể từ 95,95 lên 97,10%. Như vậy chọn thời gian xử lý 50 phút là phù hợp.

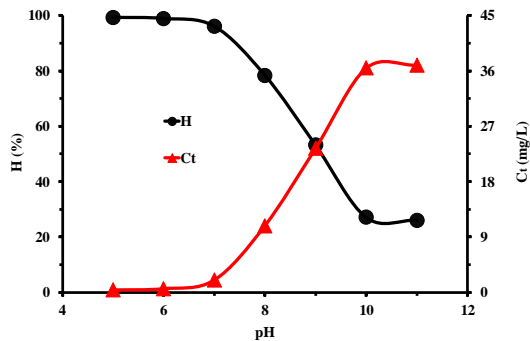
3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ MO ban đầu



Hình 3.36. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại với các nồng độ đầu khác nhau tại mật độ dòng $1,75 \text{ mA/cm}^2$, thời gian xử lý 50 phút, $\text{pH} = 7$

Khi nồng độ MO ban đầu tăng từ 30 mg/L lên 50 mg/L thì hiệu suất xử lý tăng từ 95,81 lên 95,95% (tương ứng với lượng MO đã xử lý được là 28,74 và 47,98 mg/L). Khi tiếp tục tăng nồng độ MO ban đầu thì hiệu suất xử lý giảm đi. Như vậy nếu chọn nồng độ MO ban đầu là 50 mg/L thì hiệu suất xử lý là lớn nhất.

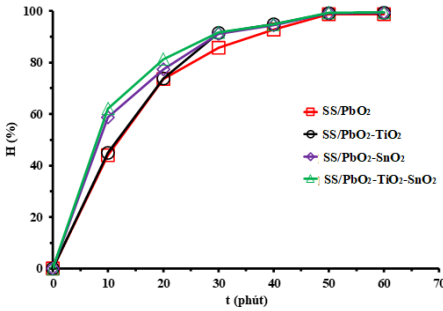
3.4.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH



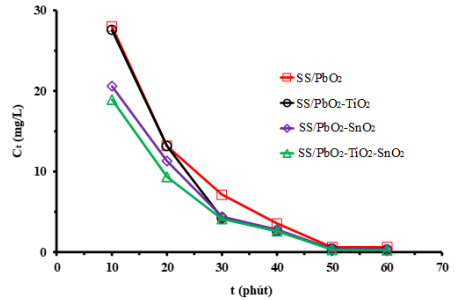
Hình 3.38. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại ở các pH khác nhau tại mật độ dòng $1,75 \text{ mA/cm}^2$, thời gian xử lý 50 phút, nồng độ MO ban đầu 50 mg/L.

Khi độ pH của dung dịch tăng hiệu suất xử lý giảm và nồng độ MO còn lại trong dung dịch tăng lên. Với độ pH = 6 thì hiệu suất xử lý đạt 98,72% và giá trị pH này là phù hợp nhất.

3.4.5. So sánh hiệu suất xử lý MO theo các thời gian xử lý khác nhau ở điều kiện phù hợp trên các điện cực đã chế tạo



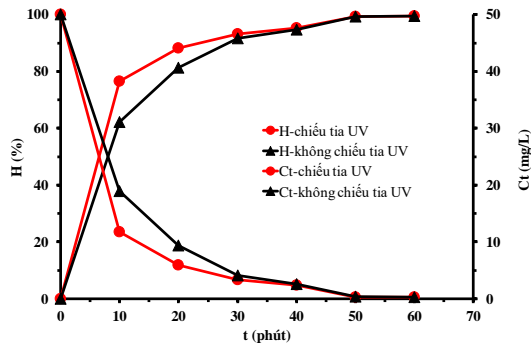
Hình 3.40. Hiệu suất xử lý MO trên các điện cực khác nhau theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$)



Hình 3.41. Nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$)

Hiệu suất xử lý MO trên điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ là cao nhất (Hình 3.40) tương ứng với nồng độ MO còn lại trong dung dịch là ít nhất (Hình 3.41). Trong khi hiệu suất xử lý MO trên điện cực SS/PbO₂ là thấp nhất tương ứng với nồng độ MO còn lại trong dung dịch là lớn nhất. Tại thời gian xử lý 10 phút hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch khi xử lý bằng điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ tương ứng là 62,13%, và 18,93 mg/L, trong khi hiệu suất xử lý MO bằng điện cực SS/PbO₂ chỉ đạt 43,99% và nồng độ MO còn lại trong dung dịch là 28 mg/L.

3.4.6. So sánh quá trình xử lý MO trên điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

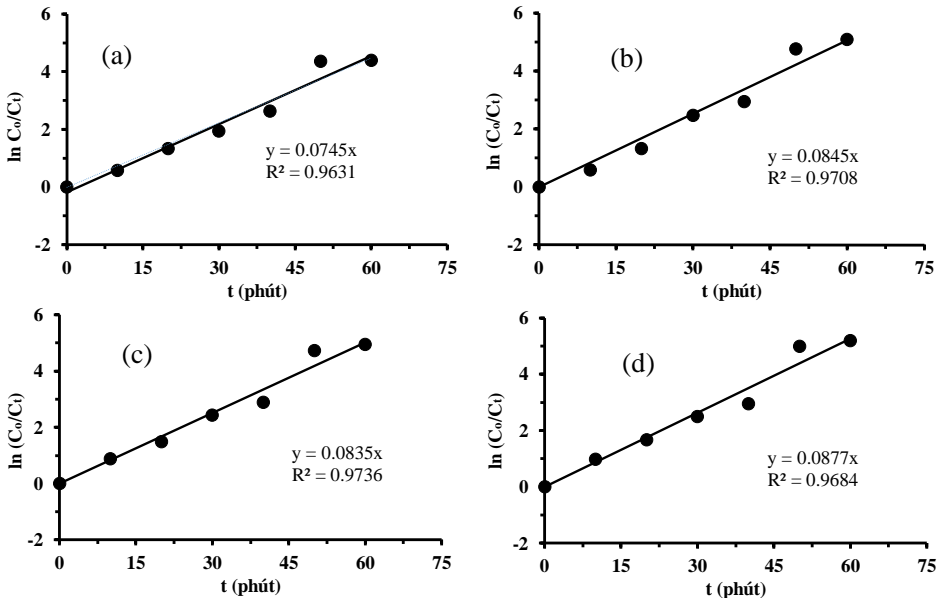


Hình 3.43. Hiệu suất xử lý MO trên các điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ theo thời gian xử lý trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

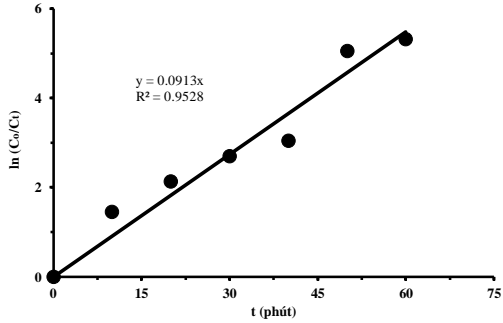
Khi chiếu ánh sáng tia UV vào thì hiệu suất xử lý cao hơn so với khi không chiếu tia UV và nồng độ MO còn lại trong dung dịch cũng thấp hơn (Hình 3.43). Đặc biệt trong giai đoạn đầu của quá trình xử lý hiệu suất xử lý tăng lên nhiều và nồng độ MO còn lại trong dung dịch giảm nhiều. Tại thời gian xử lý 10 phút hiệu suất xử lý tăng từ 62,13% lên 76,45% và nồng độ MO còn lại trong dung dịch giảm từ 18,93 xuống 11,77 mg/L. Điều này chứng tỏ dưới tác động của ánh sáng tia UV thì khả năng xúc tác của điện cực tăng lên nhờ i_0 được cải thiện.

3.4.7. Nghiên cứu động học quá trình xử lý MO khi chiếu và không chiếu tia UV

Từ đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian (Hình 3.44 và hình 3.46) ta xác định được hằng số tốc độ phản ứng k và giá trị R^2 . Kết quả cho thấy độ tuyến tính khá cao từ 0,9528 đến 0,9736 nên động học của phản ứng oxi hóa MO tuân theo động học của phản ứng bậc 1 là phù hợp.

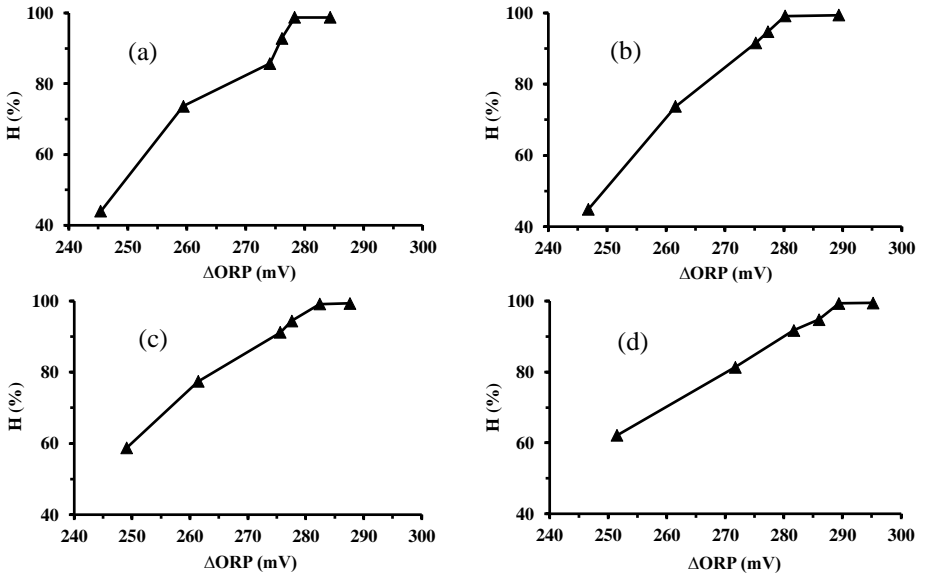


Hình 3.44. Đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian xử lý MO trên các điện cực (a) SS/PbO₂; (b) SS/PbO₂-TiO₂; (c) SS/PbO₂-SnO₂; (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$) khi không chiếu tia UV



Hình 3.46. Đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian xử lý MO trên điện cực $SS/PbO_2-TiO_2-SnO_2$ khi chiếu tia UV ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $pH=6$)

3.4.8. Nghiên cứu ORP của dung dịch sau xử lý khi chiếu và không chiếu tia UV

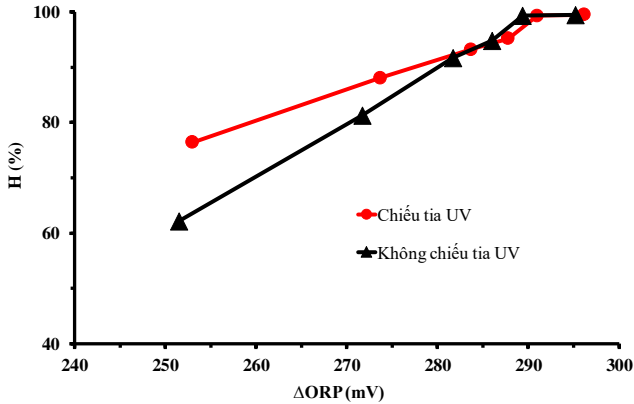


Hình 3.47. Đồ thị hiệu suất xử lý MO theo ΔORP trên các điện cực a) SS/PbO_2 ; b) SS/PbO_2-TiO_2 ; c) SS/PbO_2-SnO_2 ; d) $SS/PbO_2-TiO_2-SnO_2$ ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $pH=6$) khi không chiếu tia UV

Để đánh giá hiệu quả xử lý MO, ngoài hiệu suất xử lý thì ORP cũng là một chỉ tiêu để đánh giá. Giá trị của ORP thể hiện chất lượng của dung dịch, trong khi đó ΔORP (là hiệu số của ORP giữa nước thải đầu vào và đầu ra, hay

còn gọi là chỉ số ΔORP) phản ánh hiệu quả loại bỏ chất ô nhiễm. Giá trị ORP càng cao thì trạng thái oxi hóa của dung dịch càng tốt. Giá trị ΔORP càng cao thì hiệu quả loại bỏ chất ô nhiễm càng cao. Trên hình 3.47 thể hiện hiệu suất xử lý MO trên các điện cực khác nhau theo ΔORP . Quan sát trên hình ta thấy khi giá trị ΔORP tăng thì hiệu suất xử lý cũng tăng, tức là trạng thái oxi hóa của dung dịch càng cao và dung dịch càng sạch.

Dựa vào kết quả trên hình 3.48 ta thấy khi chiếu tia UV thì hiệu suất xử lý tăng và chỉ số ΔORP tăng so với khi không chiếu tia UV. Điều này chứng tỏ được hoạt tính xúc tác quang điện hóa của điện cực compozit $\text{SS/PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$.

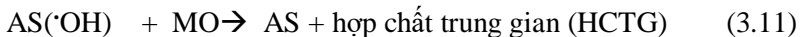
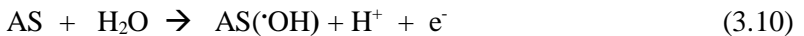


Hình 3.48. So sánh đồ thị hiệu suất xử lý MO theo ΔORP trên điện cực $\text{SS/PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$) khi chiếu và không chiếu tia UV

3.4.9. Đề xuất cơ chế xử lý MO

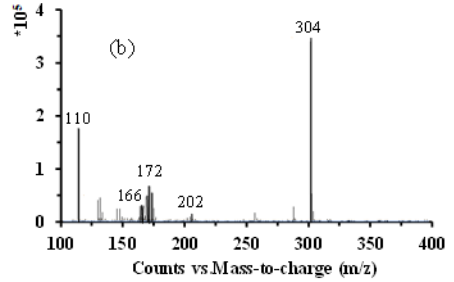
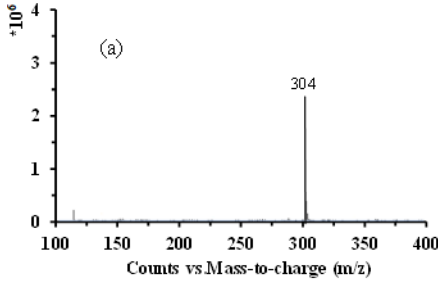
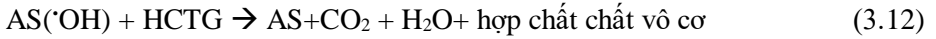
Cơ chế phản ứng xử lý MO có thể xảy ra theo hai bước như sau:

Ban đầu các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) hình thành do quá trình oxi hóa nước theo phản ứng (3.10). Chúng được hấp thụ vật lý trên bề mặt anot (AS) và trở nên rất hoạt động có thể oxi hóa các hợp chất hữu cơ thành các chất trung gian theo phản ứng (3.11).

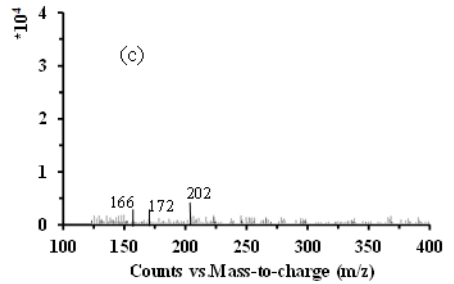


Sau đó MO sẽ bị các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) tấn công vị trí giàu điện tử như $-\text{N} = \text{N}-$ để phân hủy nó thành các hợp chất phenolic. Các hợp chất này tiếp tục

bị oxi hóa thành quinon, axit cacboxylic hữu cơ và các sản phẩm cuối cùng (CO_2 và H_2O) như phản ứng (3.12).



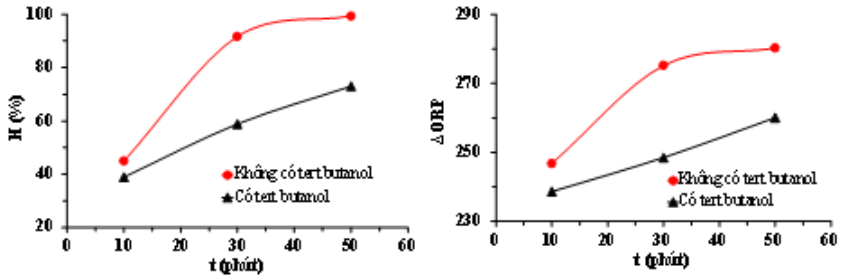
Phân tử khối	Hợp chất
304	<chem>CN(C)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)S(=O)(=O)([O-])[O-]</chem>
202	<chem>[O-]S(=O)(=O)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>
172	<chem>Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)([O-])[O-]</chem>
166	<chem>CN(C)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>
110	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>



- (a) Dung dịch gốc
 (b) Dung dịch sau xử lý 10 phút
 (c) Dung dịch sau xử lý 50 phút

Hình 3.49. Phổ HPLC/MS của dung dịch MO trước và sau xử lý

Quan sát trên hình 3.49 cho thấy với thời gian xử lý 10 phút (Hình 3.49b) trên phổ xuất hiện nhiều pic đặc trưng của các phân mảnh khác nhau, trong khi sau xử lý đến 50 phút (Hình 3.49c) thì số lượng các phân mảnh còn lại rất ít và chiều cao các pic đặc trưng giảm đi rất nhiều. Điều này chứng tỏ trước khi tạo thành CO_2 và H_2O thì MO bị oxi hóa thành các hợp chất trung gian và sau 50 phút xử lý thì hầu như đã loại bỏ được hết các chất trong dung dịch. Dựa vào kết quả này ta có thể đề xuất được cơ chế xử lý MO như trên hình 3.50.



Hình 3.51. Hiệu suất xử lý MO và ΔORP theo thời gian xử lý khi có và không có tert-butanol

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công điện cực SS/PbO₂ và các điện cực compozit (SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂-SnO₂, SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂) bằng phương pháp quét CV. Ở điều kiện tổng hợp tối ưu (tốc độ quét 50 mV/s, 300 chu kỳ quét, nồng độ TiO₂ 2,0 g/L, nồng độ SnO₂ 1,5 g/L) điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ có hoạt tính xúc tác điện hóa tốt nhất.

2. Bằng phương pháp CV và nhiễu xạ tia X đã chứng minh được sự tồn tại của hai dạng thù hình của PbO₂ là α , β trong các lớp phủ PbO₂ và các compozit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂. Đã chứng minh được sự có mặt của TiO₂, SnO₂ trong các vật liệu compozit bằng phương pháp EDX, Element-mapping và SEM.

3. Khi chiếu ánh sáng tia UV thì các điện cực compozit SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂-SnO₂, SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ đều có mật độ dòng anot tăng (phổ CV), mật độ dòng trao đổi tăng (đường cong phân cực I-E dạng logarit), tổng trở điện hóa (phổ EIS) giảm. Điều này chứng minh rằng các compozit đã chế tạo đều có hoạt tính quang điện hóa.

4. Đã xác định được điều kiện xử lý MO phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $t = 50 \text{ phút}$, $\text{pH} = 6$) khi sử dụng các điện cực đã chế tạo làm điện cực anot. Hiệu suất xử lý MO trên các điện cực compozit đạt từ 99,11 đến 99,32%, tăng nhẹ so với trên điện cực SS/PbO₂ (98,72%), trong đó hiệu suất xử lý MO đạt cao nhất trên SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ (99,32%). Hiệu suất xử lý MO của dung dịch phụ thuộc vào chỉ số oxi hóa khử (ΔORP), chỉ số này càng lớn phản ánh hiệu suất xử lý càng cao và dung dịch càng sạch.

5. Động học quá trình xử lý MO được xác định theo phản ứng bậc 1 với độ tuyến tính khá cao (0,9528-0,9736) trên cả điện cực SS/PbO₂ và compozit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV.

6. Đã đề xuất được cơ chế xử lý MO gồm 2 giai đoạn: Đầu tiên điện cực SS/PbO₂ và các compozit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂ sẽ oxi hóa nước để tạo ra các nhóm $\cdot\text{OH}$, sau đó các nhóm $\cdot\text{OH}$ sẽ oxi hóa MO để tạo thành các hợp chất hữu cơ trung gian và cuối cùng tạo thành CO₂ và H₂O theo các phản ứng ((3.10)-(3.12)).

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Đã tổng hợp thành công điện cực compozit hai thành phần (SS/PbO₂-TiO₂; SS/PbO₂-SnO₂) và ba thành phần (SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂) bằng phương pháp CV. Vật liệu compozit đạt cấu trúc nano.
- Đã chứng minh được các điện cực compozit có hoạt tính quang điện hóa xếp theo thứ tự tăng dần:
$$\text{SS/PbO}_2\text{-TiO}_2 < \text{SS/PbO}_2\text{-SnO}_2 < \text{SS/PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2.$$
- Đã chứng minh được điện cực compozit SS/PbO₂-TiO₂; SS/PbO₂-SnO₂ và SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ có khả năng xúc tác điện hóa và quang điện hóa cho quá trình xử lý MO, trong đó hiệu suất xử lý MO của điện cực compozit ba thành phần đạt cao nhất (99,36%) dưới tác dụng của tia UV trong thời gian 50 phút.
- Nghiên cứu động học quá trình xử lý MO, chứng minh được hiệu suất của quá trình xử lý MO phụ thuộc vào chỉ số ΔORP.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Phạm Thị Tốt**, Mai Thị Thanh Thùy, Nguyễn Thế Duyệt, Phan Thị Bình, “Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của PbO_2 trên nền thép không gỉ”, Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, **2020**, 69, 27-34.
2. **Tot T.Pham**, Thuy T. T. Mai, and Binh T. Phan, “Removal of methyl orange from aqueous solution by electrochemical process using stainless steel/ PbO_2 - TiO_2 stable electrode”, Desalination and Water Treatment, **2022**, 66, 202-211 (**SCIE**).
3. **Pham Thi Tot**, Mai Thi Thanh Thuy, Phan Thi Binh, “Electrochemical characterization of PbO_2 - TiO_2 composite prepared on stainless steel substrate by cyclic voltammetry method”, Vietnam Journal of Science and Technology, **2022**, 60 (4), 631-640.
4. **Phạm Thị Tốt**, Mai Thị Thanh Thùy, Phan Thị Bình, “Nghiên cứu xử lý methyl da cam bằng phương pháp oxi hóa điện hóa trên điện cực SS/PbO_2 ” Hội nghị khoa học toàn quốc về Dệt may - Da giày, lần thứ 3 - NSCTEX2022, **2022**, 36-41.