

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội – 2023

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS. Phan Thị Bình
2. TS. Mai Thị Thanh Thùy

Hà Nội – 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án tiến sĩ “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” là công trình nghiên cứu của riêng tôi được thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS. TS. Phan Thị Bình và TS. Mai Thị Thanh Thùy. Luận án không trùng lặp với bất kỳ công trình nghiên cứu nào khác. Các số liệu và kết quả trình bày trong luận án là hoàn toàn thu được từ thực nghiệm tại phòng Điện hóa ứng dụng thuộc Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, trung thực và chưa được công bố trên tạp chí nào ngoài những công trình của tác giả.

Nghiên cứu sinh

Phạm Thị Tốt

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên với lòng biết ơn sâu sắc nhất tôi xin gửi lời cảm ơn tới PGS. TS. Phan Thị Bình và TS. Mai Thị Thanh Thùy, những người Thầy đã tận tâm hướng dẫn khoa học, định hướng nghiên cứu đề luận án được hoàn thành, đã động viên khích lệ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cùng các cán bộ trong phòng Đào tạo đã quan tâm giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Hóa học – Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam cùng các cán bộ trong Viện đã quan tâm giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh chị em trong phòng Điện hóa ứng dụng, Viện Hóa học đã luôn giúp đỡ, ủng hộ và có những đóng góp về chuyên môn cho tôi trong suốt quá trình thực hiện và bảo vệ luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu trường Đại học Công nghiệp Dệt may Hà Nội cùng các anh chị em đồng nghiệp trong Khoa Công nghệ Sợi dệt đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian tôi tham gia nghiên cứu sinh. Xin trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí học tập từ nhà Trường.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lời cảm ơn sâu sắc nhất đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn quan tâm, khích lệ, động viên và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án này.

Xin trân trọng cảm ơn!

Tác giả luận án

Phạm Thị Tốt

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC KÝ HIỆU	ix
DANH MỤC HÌNH VẼ	xi
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN	4
1.1. Cơ sở lựa chọn vật liệu điện cực anot cho các quá trình oxi hóa xúc tác điện hóa, quang điện hóa	4
1.1.1. Giới thiệu về xúc tác điện hóa, xúc tác quang điện hóa	4
1.1.2. Yêu cầu của vật liệu điện cực anot.....	7
1.2. Giới thiệu về chì đioxit, titan đioxit, thiếc đioxit	8
1.2.1. Chì đioxit.....	8
1.2.2. Titan đioxit	12
1.2.3. Thiếc đioxit	18
1.3. Vật liệu compozit trên cơ sở PbO ₂ với TiO ₂ và SnO ₂	21
1.3.1. Compozit PbO ₂ -TiO ₂	22
1.3.2. Compozit PbO ₂ -SnO ₂	23
1.3.3. Compozit PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	25
1.4. Nước thải nhuộm	26
1.4.1. Đặc tính nước thải nhuộm.....	26
1.4.2. Các phương pháp xử lý nước thải nhuộm.....	28
1.4.3. Giới thiệu về metyl da cam và các phương pháp xử lý	29
CHƯƠNG II. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	35

2.1. Thực nghiệm.....	35
2.1.1. Hóa chất và thiết bị thí nghiệm	35
2.1.2. Tổng hợp PbO ₂ , composit PbO ₂ với TiO ₂ và SnO ₂ trên nền thép không gỉ	35
2.1.3. Nghiên cứu tính chất vật liệu	37
2.1.4. Nghiên cứu tính chất điện hóa, quang điện hóa.....	38
2.2. Phương pháp nghiên cứu.....	39
2.2.1. Phương pháp quét thể tuần hoàn	39
2.2.2. Phương pháp tổng trở điện hóa	40
2.2.3. Phương pháp đo đường cong phân cực	42
2.2.4. Phương pháp dòng tĩnh	43
2.2.5. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	44
2.2.6. Phương pháp EDX, kính hiển vi điện tử quét (SEM) và đo độ dày lớp vật liệu điện cực.....	45
2.2.7. Phương pháp UV-Vis	47
2.2.8. Phương pháp đo HPLC/MS	49
2.2.9. Phương pháp đo thế oxi hóa khử.....	50
2.2.10. Phương pháp đo pH.....	50
2.2.11. Phương pháp đo BET.....	51
2.2.12. Phương pháp đo độ bám dính của lớp vật liệu điện cực.....	51
CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	52
3.1. Nghiên cứu điều kiện tổng hợp vật liệu	52
3.1.1. Cơ chế hình thành lớp phủ PbO ₂ trên nền thép không gỉ	52
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	54
3.1.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét khi tổng hợp đến tính chất điện hóa của điện cực SS/PbO ₂	58

3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 và SnO_2 khi tổng hợp composit.....	61
3.2. Nghiên cứu tính chất của vật liệu PbO_2 và các composit của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2	69
3.2.1. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X	69
3.2.2. Phân tích phổ EDX.....	70
3.2.3. Phổ Element-Mapping	71
3.2.4. Phân tích ảnh SEM	72
3.2.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2	73
3.2.6. Xác định chiều dày của lớp vật liệu điện cực	74
3.2.7. Xác định độ bám dính của lớp vật liệu điện cực.....	76
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	76
3.3.1. Nghiên cứu phổ quét thế tuần hoàn.....	76
3.3.2. Xác định mật độ dòng trao đổi.....	83
3.3.3. Nghiên cứu phổ tổng trở điện hóa.....	86
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	93
3.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng điện	93
3.4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý.....	95
3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ MO ban đầu	97
3.4.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH.....	99
3.4.5. So sánh hiệu suất xử lý MO theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp trên các điện cực đã chế tạo.....	101
3.4.6. So sánh quá trình xử lý MO trên điện cực composit $\text{SS/PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV	106
3.4.7. Nghiên cứu động học quá trình xử lý MO khi chiếu và không chiếu tia UV	108

3.4.8. Nghiên cứu ORP của dung dịch sau xử lý khi chiếu và không chiếu tia UV	114
3.4.9. Đề xuất cơ chế xử lý MO.....	118
KẾT LUẬN.....	122
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	123
DANH SÁCH CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	124
TÀI LIỆU THAM KHẢO	125

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
Abs	Absorbance	Độ hấp thụ quang
BOD	Biological Oxygen Demand	Nhu cầu oxi sinh học
BCE	Biofilm-cathode Electrode	Điện cực catot dạng màng vi sinh
COD	Chemical Oxygen Demand	Nhu cầu oxi hóa học
CV	Cyclic Voltammetry	Quét thế tuần hoàn
CE	Counter Electrode	Điện cực đối
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Phổ tổng trở điện hóa
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
HPLC/MS	High Performance Liquid chromatography–mass spectrometry	Sắc ký lỏng - khối phổ
MO	Methyl Orange	Metyl da cam
MFC	Microbial Fuel Cell	Pin nhiên liệu vi sinh
ORP	Oxidation - reduction potential	Thế oxi hóa khử
RE	Reference Electrode	Điện cực so sánh
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SS	Stainless steel	Thép không gỉ

TiO ₂ -NTs	TiO ₂ nanotubes	TiO ₂ dạng ống nano
UV-Vis	Ultraviolet-Visible	Phổ tử ngoại khả kiến
WE	Working Electrode	Điện cực làm việc
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC KÝ HIỆU

Ký hiệu	Ý nghĩa	Ký hiệu	Ý nghĩa
A	Mật độ quang	i_a	Mật độ dòng anot
C_{CPE1}	Thành phần pha không đổi của lớp màng điện cực	i_c	Mật độ dòng catot
C_{CPE2}	Thành phần pha không đổi của lớp giả điện dung	l	Chiều dài cuvet
C_{CPE3}	Thành phần pha không đổi trong lỗ xốp	OH_{ads}	OH hấp phụ
C	Nồng độ mol/L của hợp chất màu	O_s	Chất oxi hóa trong lòng dung dịch
C_d	Điện dung	O^*	Chất oxi hóa trên bề mặt điện cực
E_o	Điện thế chuẩn của điện cực	R_s	Chất khử trong lòng dung dịch
E_g	Năng lượng vùng cấm	R^*	Chất khử trên bề mặt điện cực
E_1	Điện thế điện cực ở trạng thái 1	R	Hằng số khí
E_2	Điện thế điện cực ở trạng thái 2	R_{ct1}	Điện trở chuyển điện tích của các quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực

$E_{p,a}$	Điện thế píc anot	R_{ct2}	Điện trở chuyển điện tích của các quá trình xảy ra trong lỗ xốp
$E_{p,c}$	Điện thế píc catot	R_{dd}	Điện trở dung dịch
ϵ	Hệ số hấp thụ phân tử gam	T	Nhiệt độ
F	Hằng số Faraday	U_o	Biên độ thế
f	Tần số	Z_f	Tổng trở của quá trình Faraday
ΔG	Năng lượng Gibbs	Z	Tổng trở
ΔH_s	Nhiệt sinh	Z'	Tổng trở (phần thực)
h	Hằng số Plank	Z''	Tổng trở (phần ảo)
I_o	Biên độ dòng	Φ	Độ lệch pha
i_o	Mật độ dòng trao đổi	λ	Bước sóng
$I_{p,a}$	Cường độ dòng píc anot		
$I_{p,c}$	Cường độ dòng píc catot		

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Nguyên lý của quá trình xúc tác điện hóa trên điện cực anot.....	4
Hình 1.2. Nguyên lý của quá trình xúc tác điện hóa trên điện cực anot bán dẫn.....	5
Hình 1.3. Cơ chế phân hủy chất hữu cơ trên điện cực anot xúc tác điện hóa	6
Hình 1.4. Nguyên lý của quá trình xúc tác quang điện hóa trên điện cực anot bán dẫn	7
Hình 1.5. Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình của PbO_2	8
Hình 1.6. Sơ đồ quá trình chuyển hóa PbO_2 thành PbO ở nhiệt độ cao	9
Hình 1.7. Ảnh SEM của nano PbO_2	10
Hình 1.8. Ảnh SEM của vật liệu PbO_2 được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau (a) thủy phân, (b) thủy nhiệt, (c) lấy từ tấm cực dương của ắc quy thương mại, (d) tổng hợp hóa học	10
Hình 1.9. Ảnh SEM của vật liệu PbO_2 được tổng hợp bằng (a) dòng không đổi, (b) thế không đổi	11
Hình 1.10. Ảnh SEM của PbO_2 được tổng hợp bằng phương pháp quét thế tuần hoàn.....	12
Hình 1.11. Cấu trúc tinh thể của TiO_2 , dạng rutile (tứ phương, $P4_2/mmm$), dạng brookite (trực thoi, $Pbca$), dạng anatase ($I4_1/amd$).....	13
Hình 1.12. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của TiO_2	15
Hình 1.13. Nguyên lý của quá trình xúc tác quang hóa trên vật liệu TiO_2	15
Hình 1.14. Đường cong phân cực của hệ bán dẫn/dung dịch khi chiếu và không chiếu tia UV.....	16
Hình 1.15. Mô hình tinh thể SnO_2 . Cấu trúc kiểu tứ phương trên các hình b, c, d..	18
Hình 1.16. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của SnO_2	20
Hình 1.17. Ảnh SEM của (a) điện cực PbO_2 , (b) điện cực nano composit PbO_2-TiO_2	22
Hình 1.18. Ảnh SEM của (a) PbO_2 , (b) PbO_2-SnO_2 (0,5 g/L), (c) PbO_2-SnO_2 (1,0 g/L), (d) PbO_2-SnO_2 (2,0 g/L)	24
Hình 1.19. Cấu trúc hóa học của MO	29
Hình 1.20. Sự chuyển dạng của MO từ môi trường axit và bazơ	30
Hình 1.21. Phương trình phản ứng tổng hợp MO	30
Hình 1.22. Xử lý MO bằng hệ hai điện cực.....	31
Hình 1.23. Cơ chế xúc tác điện hóa phân hủy MO.....	32

Hình 1.24. Cơ chế xúc tác điện hóa phân hủy MO trên điện cực PbO ₂ hai chiều xóp.....	32
Hình 1.25. Hiệu suất xử lý MO trên điện cực (a) PbO ₂ , (b) PbO ₂ -TiO ₂ trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV.....	33
Hình 1.26. Pin nhiên liệu vi sinh (MFC) sử dụng catot là lớp màng sinh học (BCE).....	34
Hình 2.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp điện cực PbO ₂ và composit trên cơ sở PbO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂	36
Hình 2.2. Sơ đồ quy trình xử lý MO.....	39
Hình 2.3. Quan hệ giữa dòng - thế trong quét thế tuần hoàn	40
Hình 2.4. Sơ đồ mạch điện tương đương.....	41
Hình 2.5. Biểu diễn Z trên mặt phẳng phức	42
Hình 2.6. Đường cong phân cực dạng lg <i>i</i> -E.....	42
Hình 2.7. Quan hệ I-t và đáp ứng E-t trong phương pháp dòng tĩnh.....	44
Hình 2.8. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO với các nồng độ khác nhau.....	48
Hình 2.9. Độ hấp thụ quang theo nồng độ MO tại bước sóng hấp thụ cực đại.....	49
Hình 3.1. Phổ CV chu kỳ cuối khi tổng hợp PbO ₂ trên nền SS với tốc độ quét 50 mV/s thay đổi số chu kỳ quét từ 100-500	52
Hình 3.2. Phổ CV chu kỳ cuối khi tổng hợp PbO ₂ trên nền SS với số chu kỳ quét 300 và tốc độ quét thay đổi từ 30-150 mV/s.....	53
Hình 3.3. Ảnh hưởng của số chu kỳ CV khi tổng hợp điện cực SS/PbO ₂ (tốc độ quét thế 50 mV/s, khoảng thế quét 1,2-1,7 V) đến phổ CV của SS/PbO ₂ trong H ₂ SO ₄ 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V).....	55
Hình 3.4. Ảnh hưởng của số chu kỳ quét CV khi tổng hợp (tốc độ quét 50 mV/s) đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/PbO ₂ trong H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	57
Hình 3.5. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế trong quá trình tổng hợp điện cực SS/PbO ₂ (300 chu kỳ, khoảng thế quét 1,2-1,7 V) đến phổ CV của SS/PbO ₂ trong H ₂ SO ₄ 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V).....	59
Hình 3.6. Ảnh hưởng tốc độ quét thế trong quá trình tổng hợp (300 CV) đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/PbO ₂ trong H ₂ SO ₄ 0,5 M (tốc độ quét 5 mV/s)	60

Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 khi tổng hợp mẫu đến phổ CV của điện cực SS/ PbO_2 - TiO_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).....	61
Hình 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 khi tổng hợp đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/ PbO_2 - TiO_2 trong H_2SO_4 0,5 M (tốc độ quét 5 mV/s)	63
Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ SnO_2 khi tổng hợp đến phổ CV của điện cực SS/ PbO_2 - 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).....	64
Hình 3.10. Ảnh hưởng của nồng độ SnO_2 khi tổng hợp đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/ PbO_2 - SnO_2 trong H_2SO_4 0,5 M	65
Hình 3.11. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 và SnO_2 khi tổng hợp đến phổ CV của điện cực SS/ PbO_2 - TiO_2 - 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).....	67
Hình 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 và SnO_2 khi tổng hợp đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/ PbO_2 - TiO_2 - SnO_2 trong H_2SO_4 0,5 M	68
Hình 3.13. Giảm nhiễu xạ tia X (a) PbO_2 , (b) compozit PbO_2 - TiO_2 , (c) compozit PbO_2 - SnO_2 , (d) compozit PbO_2 - TiO_2 - SnO_2	69
Hình 3.14. Phổ EDX (a) PbO_2 , (b) compozit PbO_2 - TiO_2 , (c) compozit PbO_2 - SnO_2 , (d) compozit PbO_2 - TiO_2 - SnO_2	70
Hình 3.15. Phổ Element-mapping của compozit PbO_2 - TiO_2 - SnO_2 tổng hợp dưới điều kiện 300 chu kỳ, 50 mV/s	72
Hình 3.16. Ảnh SEM (a) PbO_2 , (b) compozit PbO_2 - TiO_2 , (c) compozit PbO_2 - SnO_2 , (d) compozit PbO_2 - TiO_2 - SnO_2	72
Hình 3.17. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của (a) PbO_2 ; (b) compozit PbO_2 - TiO_2 ; (c) compozit PbO_2 - SnO_2 và (d) compozit PbO_2 - TiO_2 - SnO_2	73
Hình 3.18. Chiều dày của lớp vật liệu điện cực trên nền SS (a) PbO_2 , (b) compozit PbO_2 - TiO_2 , (c) compozit PbO_2 - SnO_2 , (d) compozit PbO_2 - TiO_2 - SnO_2	75
Hình 3.19. Độ bám dính của các lớp vật liệu (a) PbO_2 , (b) PbO_2 - TiO_2 , (c) PbO_2 - SnO_2 , (d) PbO_2 - TiO_2 - SnO_2 trên nền SS.....	76
Hình 3.20. Phổ quét thế tuần hoàn của 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 (tổng hợp tại 300 chu kỳ, 50 mV/s) trong H_2SO_4 0,5 M với tốc độ quét 100 mV/s	77

Hình 3.21. Phổ quét thế tuần hoàn của 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 (tổng hợp với 300 chu kỳ, 50 mV/s) trong H ₂ SO ₄ 0,5 M với tốc độ quét 100 mV/s khi chiếu tia UV	80
Hình 3.22. Phổ CV ở chu kỳ 30 của 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 đo trong H ₂ SO ₄ 0,5 M dưới điều kiện chiếu và không chiếu tia UV	81
Hình 3.23. Đường cong phân cực I-E dạng logarit của các điện cực (tổng hợp với 300 chu kỳ, 50 mV/s) trong H ₂ SO ₄ 0,5 M với tốc độ quét 100 mV/s.....	84
Hình 3.24. Phổ I-E dạng logarit của 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 đo trong H ₂ SO ₄ 0,5 M ở điều kiện chiếu và không chiếu tia UV	85
Hình 3.25. Phổ tổng trở điện hóa dạng Bode của 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 đo trong H ₂ SO ₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV.....	87
Hình 3.26. Tổng trở của các điện cực tại 10 mHz trong H ₂ SO ₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV	87
Hình 3.27. Phổ tổng trở điện hóa dạng Nyquist của 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 đo trong H ₂ SO ₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV.....	88
Hình 3.28. Sơ đồ tương đương.....	90
Hình 3.29. Điện trở chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt điện cực của các điện cực trong H ₂ SO ₄ 0,5 M dưới điều kiện chiếu và không chiếu tia UV.....	92
Hình 3.30. Điện trở chuyển điện tích xảy ra trong các lỗ xốp của các điện cực trong H ₂ SO ₄ 0,5 M dưới điều kiện chiếu và không chiếu tia UV.....	92
Hình 3.31. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý với các mật độ dòng khác nhau	93
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.....	94
Hình 3.33. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý với các thời gian khác nhau	95
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/cm ² , nồng độ MO ban đầu 50 mg/L, pH = 7.....	96

Hình 3.35. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý từ các nồng độ ban đầu khác nhau.....	97
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 mA/cm ² , thời gian xử lý 50 phút, pH = 7.....	98
Hình 3.37. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý với các pH ban đầu khác nhau	99
Hình 3.38. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại ở các pH khác nhau tại mật độ dòng 1,75 mA/cm ² , thời gian xử lý 50 phút, nồng độ MO ban đầu 50 mg/L.....	101
Hình 3.39. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý 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 theo thời gian xử lý ở điều kiện $i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$ và $\text{pH}=6$	102
Hình 3.40. Hiệu suất xử lý MO trên các điện cực khác nhau theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$).....	104
Hình 3.41. Nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$).....	105
Hình 3.42. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý trên điện cực composit SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ theo thời gian xử lý ở điều kiện (a) không chiếu tia UV, (b) chiếu tia UV.....	106
Hình 3.43. Hiệu suất xử lý MO trên các điện cực composit SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ theo thời gian xử lý trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV	108
Hình 3.44. Đồ thị $\ln(C_o/C_t)$ theo thời gian xử lý MO 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 ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$) khi không chiếu tia UV.....	111
Hình 3.45. Đồ thị $(1/C_t - 1/C_o)$ theo thời gian xử lý MO 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 ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$) khi không chiếu tia UV	111
Hình 3.46. Đồ thị $\ln(C_o/C_t)$ 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 ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$)..	113
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 ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$) khi không chiếu tia UV	116

<i>Hình 3.48. So sánh đồ thị hiệu suất xử lý MO theo ΔORP trên điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $pH = 6$) khi chiếu và không chiếu tia UV.....</i>	<i>117</i>
<i>Hình 3.49. Phổ HPLC/MS của dung dịch MO trước và sau xử lý</i>	<i>119</i>
<i>Hình 3.50. Cơ chế xử lý MO.....</i>	<i>120</i>
<i>Hình 3.51. Hiệu suất xử lý MO và ΔORP theo thời gian xử lý khi có và không có tert-butanol</i>	<i>121</i>

DANH MỤC BẢNG BIỂU

<i>Bảng 1.1. Một số tính chất vật lý của PbO₂</i>	<i>8</i>
<i>Bảng 1.2. Cơ chế hình thành các dạng thù hình của TiO₂, tất cả các dạng thù hình đều chuyển thành dạng rutile ở nhiệt độ trên 600-700°C</i>	<i>13</i>
<i>Bảng 1.3. Thông số cấu trúc các dạng thù hình của TiO₂</i>	<i>14</i>
<i>Bảng 1.4. Các loại hóa chất sử dụng trong công đoạn tẩy trắng.....</i>	<i>26</i>
<i>Bảng 1.5. Hóa chất sử dụng trong công đoạn nhuộm</i>	<i>26</i>
<i>Bảng 1.6. Đặc tính của nước thải dệt nhuộm chưa qua xử lý.....</i>	<i>27</i>
<i>Bảng 2.1. Độ hấp thụ quang của các dung dịch metyl da cam tại bước sóng 465 nm</i>	<i>49</i>
<i>Bảng 3.1. Bảng giá trị điện lượng và khối lượng PbO₂ được tạo thành trên điện cực SS với tốc độ quét 50 mV/s thay đổi số chu kỳ quét từ 100-500.....</i>	<i>53</i>
<i>Bảng 3.2. Bảng giá trị điện lượng và khối lượng PbO₂ được tạo thành trên điện cực SS với 300 chu kỳ quét thế và tốc độ quét thay đổi từ 30-150 mV/s</i>	<i>54</i>
<i>Bảng 3.3. Ảnh hưởng của số chu kỳ quét CV trong quá trình chế tạo điện cực SS/PbO₂ đến giá trị các pic oxi hóa và pic khử của sản phẩm ở chu kỳ thứ 30.....</i>	<i>56</i>
<i>Bảng 3.4. Ảnh hưởng của số chu kỳ quét CV (tốc độ 50 mV/s) đến các thông số điện hóa được xác định từ hình 3.4</i>	<i>58</i>
<i>Bảng 3.5. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế trong quá trình chế tạo điện cực SS/PbO₂ đến giá trị các pic oxi hóa và pic khử của sản phẩm ở chu kỳ thứ 30.....</i>	<i>59</i>
<i>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</i>	<i>60</i>
<i>Bảng 3.7. Giá trị các pic oxi hóa khử ứng với nồng độ TiO₂ khác nhau khi tổng hợp điện cực composit.....</i>	<i>62</i>
<i>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</i>	<i>63</i>
<i>Bảng 3.9. Giá trị các pic oxi hóa và pic khử của điện cực khi sử dụng nồng độ SnO₂ khác nhau trong quá trình tổng hợp vật liệu</i>	<i>65</i>

<i>Bảng 3.10. Ảnh hưởng của nồng độ SnO₂ khi tổng hợp ở 300 chu kỳ, 50 mV/s đến các thông số động học xác định được từ hình 3.10.....</i>	<i>66</i>
<i>Bảng 3.11. Giá trị các pic oxi hóa và pic khử của điện cực ứng với tỉ lệ nồng độ TiO₂:SnO₂ khác nhau khi tổng hợp.....</i>	<i>67</i>
<i>Bảng 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂:SnO₂ khi tổng hợp ở 300 chu kỳ, 50 mV/s đến các thông số động học xác định được từ hình 3.12.....</i>	<i>68</i>
<i>Bảng 3.13. Phần trăm (%) khối lượng các nguyên tố trong vật liệu điện cực.....</i>	<i>71</i>
<i>Bảng 3.14. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu PbO₂ và compozit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂.....</i>	<i>74</i>
<i>Bảng 3.15. Chiều dày của lớp vật liệu điện cực trên nền SS.....</i>	<i>75</i>
<i>Bảng 3.16. Giá trị các pic oxi hóa và pic khử tương ứng tại các chu kỳ khác nhau.....</i>	<i>78</i>
<i>Bảng 3.17. Giá trị các pic oxi hóa tại chu kỳ 30 của các điện cực SS/PbO₂ và SS/compozit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV.....</i>	<i>82</i>
<i>Bảng 3.18. Giá trị các pic khử tại chu kỳ 30 của các điện cực SS/PbO₂ và SS/compozit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV.....</i>	<i>83</i>
<i>Bảng 3.19. Bảng giá trị i_o và E_o thu được khi khảo sát các điện cực trong H₂SO₄ 0,5 M..</i>	<i>84</i>
<i>Bảng 3.20. Bảng giá trị i_o và E_o thu được khi khảo sát các điện cực trong H₂SO₄ 0,5 M..</i>	<i>85</i>
<i>Bảng 3.21. Bảng giá trị các thành phần trong sơ đồ tương đương của điện cực SS/PbO₂ và compozit SS/PbO₂ với TiO₂ và SnO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV.</i>	<i>91</i>
<i>Bảng 3.22. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo mật độ dòng điện xử lý.....</i>	<i>93</i>
<i>Bảng 3.23. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý.....</i>	<i>95</i>
<i>Bảng 3.24. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch từ các nồng độ ban đầu khác nhau.....</i>	<i>98</i>
<i>Bảng 3.25. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch tại các giá trị pH khác nhau.....</i>	<i>100</i>
<i>Bảng 3.26. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý ở điều kiện xử lý phù hợp (i = 1,75 mA/cm², C_o= 50 mg/L, pH=6).....</i>	<i>103</i>
<i>Bảng 3.27. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV.....</i>	<i>107</i>

<i>Bảng 3.28. Giá trị $\ln (C_0/C_t)$ và $(1/C_t - 1/C_0)$ theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$) khi không chiếu tia UV.....</i>	<i>109</i>
<i>Bảng 3.29. Bảng giá trị các thông số động học của quá trình xử lý MO trên các điện cực khác nhau thu được từ hình 3.44 và 3.45.....</i>	<i>112</i>
<i>Bảng 3.30. Giá trị $\ln (C_0/C_t)$ theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$) khi chiếu tia UV.....</i>	<i>113</i>
<i>Bảng 3.31. Hiệu suất và giá trị ORP theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$) khi không chiếu tia UV.....</i>	<i>114</i>
<i>Bảng 3.32. Hiệu suất và giá trị ORP theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$) khi chiếu tia UV.....</i>	<i>117</i>
<i>Bảng 3.33. Hiệu suất và giá trị ΔORP theo thời gian xử lý khi có và không có tert-butanol tại điều kiện xử lý $i=1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0=50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$ bằng điện cực SS/PbO₂-TiO₂.....</i>	<i>121</i>

MỞ ĐẦU

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 [1-3]. Nước thải của các ngành công nghiệp này ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người. Nếu lượng thuốc nhuộm trong nước thải cao sẽ làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời và tái tạo oxi, do đó sẽ ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của các loài thủy sinh [4]. 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 axit có công thức tổng quát là $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, nó chứa nhóm mang màu azo ($-N=N-$) độc hại. MO thuộc nhóm thuốc nhuộm khó xử lý do nó có khả năng hòa tan trong nước cao và khó phân hủy sinh học [5]. Để xử lý thuốc nhuộm trong nước thải nhuộm có nhiều phương pháp khác nhau như: hấp phụ [3,6], keo tụ - tạo bông [7], xử lý vi sinh [8], hấp phụ hóa học [9], hấp phụ sinh học [10], xử lý bằng phản ứng xúc tác quang hóa [11], xử lý thông qua phản ứng Fenton [12], keo tụ điện hóa [13] và xử lý bằng phương pháp oxi hóa xúc tác điện hóa [1,14]. Phương pháp oxi 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 [15,16]. Vì vậy mà phương pháp này đang được quan tâm và nghiên cứu để nâng cao hiệu suất xử lý các chất độc hại nói chung và chất màu hữu cơ nói riêng, đặc biệt là vai trò của quá trình xúc tác quang điện hóa. 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 oxi hóa và có quá thế thoát oxi 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 oxi 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 [17-19], làm vật liệu cực dương trong nguồn điện [20], làm vật liệu anot để xử lý nước thải nhà máy giấy [21],... 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 khác như: Ce_3O_4/PbO_2 [22], PbO_2-TiO_2 [23-28], PbO_2-AgO [29], $PbO_2-Mn_3O_4$ [30], PbO_2-SnO_2 [31-33].

Titan đioxit (TiO_2) là vật liệu bán dẫn có khả năng diệt khuẩn tốt, an toàn với môi trường, có khả năng xúc tác quang hóa và quang điện hóa. Do nano- TiO_2 (n- TiO_2) có độ bền và khả năng xúc tác quang hóa cao nên được ứng dụng rộng rãi để xử lý môi trường [34,35].

Thiếc đioxit (SnO_2) là một vật liệu bán dẫn, tồn tại ở dạng tinh thể. Là một vật liệu bền có khả năng xúc tác điện hóa và quang điện hóa tốt. Vì vậy mà SnO_2 được nghiên cứu và ứng dụng trong một số lĩnh vực như: làm anot điện hóa để xử lý nước thải,...[31].

Vật liệu nền làm anot trong quá trình kết tủa điện hóa cũng là một yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình chế tạo điện cực và chất lượng của điện cực. Vật liệu anot phải bền hóa học, dẫn điện tốt, quá thế thoát oxi cao để không làm ảnh hưởng đến khả năng kết tủa điện hóa của các vật liệu. Titan là vật liệu nhẹ, có khả năng kéo dẫn tốt, chống ăn mòn và chịu được nhiệt độ rất cao, có độ bền cơ, độ bền hóa rất cao trong nhiều môi trường. Tuy nhiên titan dễ tạo ra một lớp oxit ở phía ngoài khi để trong không khí ảnh hưởng đến quá trình điện kết tủa các oxit kim loại.

Thép không gỉ (stainless steel, SS) chứa một hàm lượng lớn các nguyên tố Cr, Ni và Si có khả năng chống ăn mòn cao, tuy nhiên do có chứa các phụ gia trên nên dễ dàng tạo ra các màng thụ động, nhưng lớp màng thụ động này dễ dàng được loại bỏ khi xử lý điện cực.

Trên cơ sở tổng quan các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy đến thời điểm hiện tại chưa có công trình công bố nào trong nước nghiên cứu chế tạo vật liệu composit ba thành phần $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ trên nền SS bằng phương pháp quét thế tuần hoàn (CV). Cũng chưa thấy công trình nghiên cứu nào liên quan đến khả năng xúc tác quang điện hóa của điện cực composit này đối với quá trình oxi hóa điện hóa MO. Vì vậy mà đề tài “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” đã được đặt ra.

Mục tiêu 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 composít 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 composít của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 .
- Sử dụng vật liệu PbO_2 ; các composít 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.

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 composít 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 composít 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 composít 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.

Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của luận án:

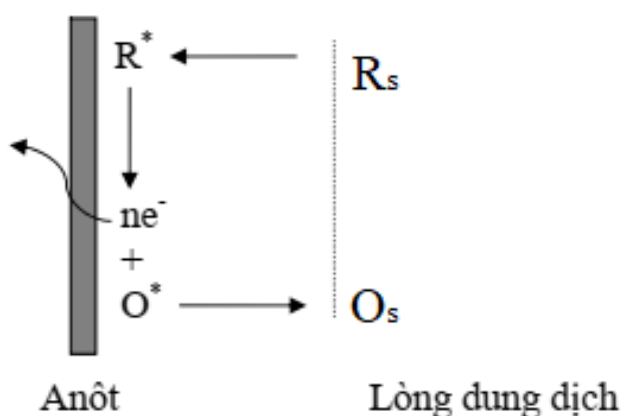
- Đã tạo ra vật liệu điện cực composít mới $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ trên nền SS bằng phương pháp quét thế tuần hoàn ứng dụng làm anot để xử lý MO dễ thực hiện ở nhiệt độ và áp suất thường, hiệu suất xử lý MO cao, không tạo ra chất thải thứ cấp. Để nâng cao hiệu quả của quá trình xử lý và làm giảm các phản ứng phụ thì việc lựa chọn vật liệu làm anot có ý nghĩa rất quan trọng.
- Sử dụng vật liệu composít $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ làm vật liệu anot có nhiều ưu điểm hơn so với các loại vật liệu anot khác như độ bền ăn mòn cao, có khả năng xúc tác điện hóa và quang điện hóa tốt, mật độ dòng trao đổi cao,... Vì vậy việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu composít trên cơ sở PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 có ý nghĩa thực tế hiện nay. Các vật liệu composít có khả năng ứng dụng trong thực tế giúp nâng cao hiệu quả xử lý chất màu hữu cơ trong nước.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

1.1. Cơ sở lựa chọn vật liệu điện cực anot cho các quá trình oxi hóa xúc tác điện hóa, quang điện hóa

1.1.1. Giới thiệu về xúc tác điện hóa, xúc tác quang điện hóa

Quá trình xúc tác điện hóa là quá trình oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt điện cực dưới tác dụng của dòng điện (Hình 1.1). Chất khử R_s từ trong lòng dung dịch được chuyển đến hấp phụ lên bề mặt điện cực (R^*) để thực hiện phản ứng điện hóa (nhường electron) trở thành chất oxi hóa O^* , sau đó được giải hấp và chuyển vào trong lòng dung dịch (O_s). Điện cực không tham gia vào quá trình oxi hóa khử mà chỉ làm nhiệm vụ dẫn electron. Đây thuộc loại điện cực oxi hóa khử [36,37].



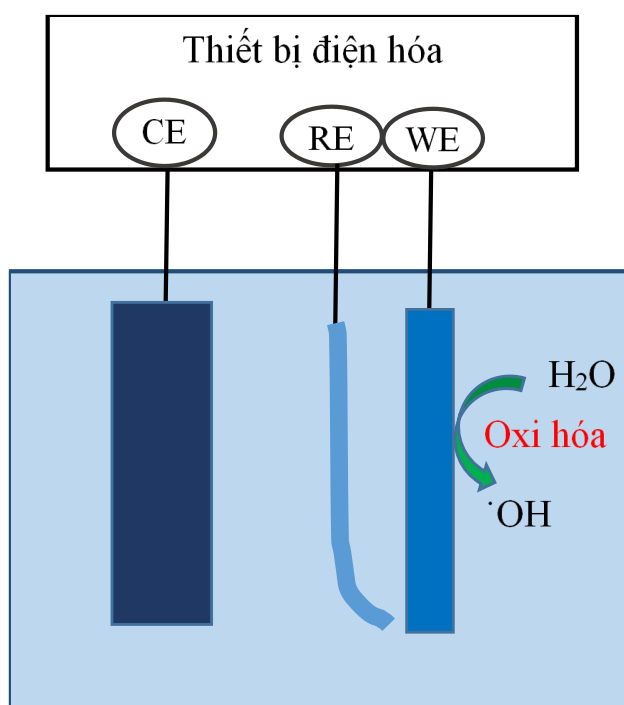
Hình 1.1. Nguyên lý của quá trình xúc tác điện hóa trên điện cực anot

Quá trình xúc tác điện hóa bao gồm 3 bước sau:

- Quá trình hấp phụ của các chất phản ứng lên bề mặt của điện cực;
- Quá trình trao đổi electron của chất phản ứng với điện cực (quá trình chuyển điện tích);
- Quá trình giải hấp phụ của sản phẩm phản ứng.

Cả ba quá trình trên đều bị ảnh hưởng bởi điện thế của điện cực và cấu trúc của lớp điện tích kép trên bề mặt điện cực cũng như nồng độ và môi trường dung dịch nghiên cứu. Trong đó cấu trúc điện tử và hình thái học của vật liệu điện cực là hai yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng lớn đến quá trình xúc tác điện hóa của điện cực.

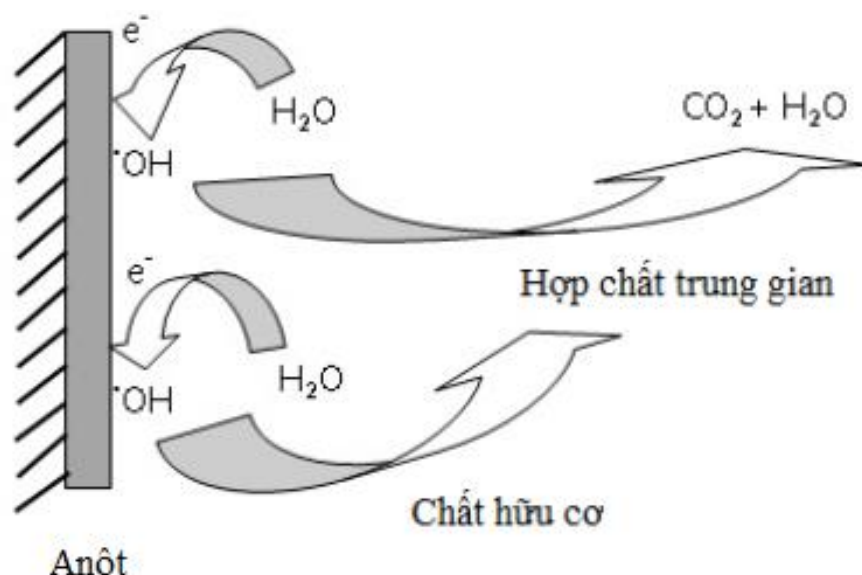
Đối với một số vật liệu bán dẫn ($\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$,...) sử dụng làm anot xúc tác điện hóa cho quá trình xử lý chất màu hữu cơ theo cơ chế xúc tác như trên hình 1.2. Các phân tử H_2O hấp phụ lên bề mặt điện cực để thực hiện phản ứng điện hóa (nhường electron) tạo nhóm $\cdot\text{OH}$, sau đó được giải hấp và chuyển vào trong lòng dung dịch. Điện cực không tham gia vào quá trình oxi hóa khử mà chỉ làm nhiệm vụ dẫn electron. Đây thuộc loại điện cực oxi hóa khử [36,37].



Hình 1.2. Nguyên lý của quá trình xúc tác điện hóa trên điện cực anot bán dẫn

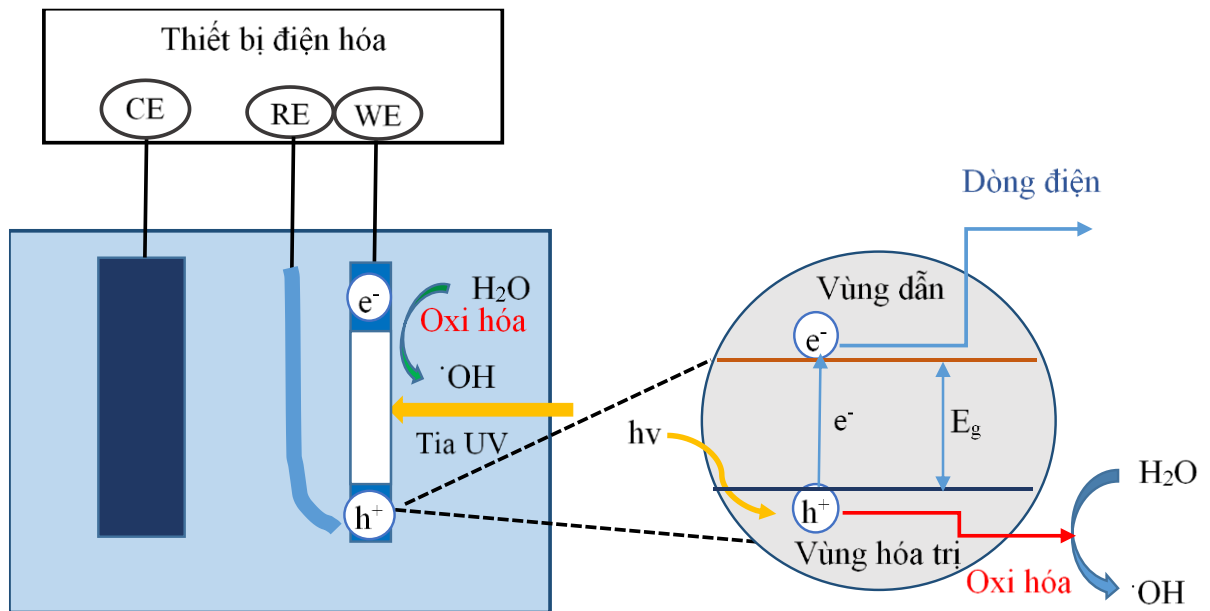
Quá trình phân hủy chất hữu cơ trên điện cực anot xúc tác điện hóa (Hình 1.3) gồm hai giai đoạn:

- Đầu tiên H_2O bị oxi hóa để tạo ra các nhóm $\cdot\text{OH}$;
- Tiếp theo các nhóm $\cdot\text{OH}$ sẽ hấp phụ lên bề mặt điện cực và trở lên hoạt động sẽ oxi hóa các hợp chất hữu cơ để tạo thành các hợp chất hữu cơ trung gian và cuối cùng tạo thành CO_2 và H_2O [1,38,39].



Hình 1.3. Cơ chế phân hủy chất hữu cơ trên điện cực anot xúc tác điện hóa

Quá trình xúc tác quang điện hóa là quá trình oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt điện cực dưới tác dụng của dòng điện khi được chiếu ánh sáng tia UV vào (Hình 1.4). Khi chiếu tia UV vào điện cực bán dẫn đã làm tăng độ dẫn điện của điện cực lên rất nhiều do electron được kích hoạt từ vùng hóa trị chuyển lên vùng dẫn. Khi đó, để lại lỗ trống (h^+) trong vùng hóa trị, các lỗ trống này sẽ phản ứng với nước để tạo ra các nhóm $\cdot OH$ [40,41]. Nhờ có dòng điện nên hạn chế được quá trình tái tổ hợp giữa lỗ trống và electron. Sau đó các nhóm $\cdot OH$ sẽ hấp phụ lên bề mặt điện cực và trở lên hoạt động hơn sẽ oxi hóa các hợp chất hữu cơ để tạo thành các hợp chất trung gian trước khi tạo thành CO_2 và H_2O . Như vậy đối với quá trình xúc tác quang điện hóa, số lượng nhóm oxi hóa ($\cdot OH$) nhiều hơn vì vừa được tạo ra do quá trình oxi hóa điện hóa trên điện cực anot và vừa được tạo ra do quá trình xúc tác quang điện hóa nên tốc độ của phản ứng phân hủy chất hữu cơ sẽ nhanh hơn so với xúc tác điện hóa.



Hình 1.4. Nguyên lý của quá trình xúc tác quang điện hóa trên điện cực anot bán dẫn [40,41]

1.1.2. Yêu cầu của vật liệu điện cực anot

Ngành công nghệ điện hóa đang ngày càng phát triển và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như nguồn điện, điện phân, anot hóa, tổng hợp các hợp chất hữu cơ,...đặc biệt trong lĩnh vực xử lý các chất màu hữu cơ đang được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng nhiều. Để quá trình oxi hóa xử lý các hợp chất hữu cơ hiệu quả ngoài việc lựa chọn thiết bị và phương pháp phù hợp thì vật liệu điện cực làm anot giữ vai trò rất quan trọng tác động trực tiếp đến hiệu quả của quá trình xử lý.

Vật liệu điện cực anot là một yếu tố rất quan trọng để xác định chiều hướng, tốc độ và hiệu suất phản ứng. Ngoài ra vật liệu anot còn có thể làm thay đổi hoàn toàn cơ chế phản ứng, dạng sản phẩm trung gian, sản phẩm phụ dẫn đến làm thay đổi tính chất của sản phẩm cuối. Vật liệu điện cực anot phải đảm bảo các yêu cầu sau: dẫn điện tốt, có khả năng xúc tác các phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ, bền hóa học, bền cơ học, dễ tổng hợp [42-44].

Ngoài ra vật liệu anot sử dụng cho các quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ cần phải có quá thế thoát oxi cao để hạn chế các phản ứng phụ làm giảm hiệu suất của quá trình xử lý. Vì vậy việc lựa chọn vật liệu anot cho các quá trình oxi hóa điện hóa là rất cần thiết [45].

1.2. Giới thiệu về chì đioxit, titan đioxit, thiếc đioxit

1.2.1. Chì đioxit

*) Tính chất hóa lý

Chì đioxit (PbO₂) là oxit kim loại điển hình bên kích thước, có cấu trúc ổn định, khả năng dẫn điện tương đương kim loại, có quá thế thoát oxi cao. Chì đioxit tồn tại ở hai dạng: dạng tinh thể và dạng vô định hình. Dạng tinh thể có hai dạng thù hình α -PbO₂ và β -PbO₂ (Hình 1.5). Dạng β -PbO₂ có cấu trúc xếp và dẫn điện tốt hơn dạng α -PbO₂ (Bảng 1.1).



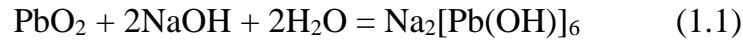
Hình 1.5. Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình của PbO₂ [46]

Bảng 1.1. Một số tính chất vật lý của PbO₂ [29,46]

Thông số	Dạng α -PbO ₂	Dạng β -PbO ₂
Dạng tinh thể	Dạng trực thoi (orthorhombic)	Dạng tứ phương (tetragonal)
Thông số mạng:		
a	4,98	4,95
b	5,97	4,96
c	5,49	3,38
Khối lượng riêng (g/cm ³)	9,75	9,56
Điện trở suất ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4×10^{-3}	1×10^{-3}
Nồng độ oxi (%)	0,48	0,63
ΔH_s (kcal)	-63,52	-66,12
ΔG (kcal/mol)	-51,94	-52,34

Ở điều kiện thường dạng β -PbO₂ bền hơn, nhưng ở áp suất cao thì dạng β -PbO₂ lại chuyển thành dạng α -PbO₂ [47].

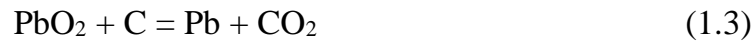
PbO₂ kém hoạt động về mặt hóa học, nó là một chất lưỡng tính dễ tan trong kiềm hơn là tan trong axit theo phản ứng (1.1).



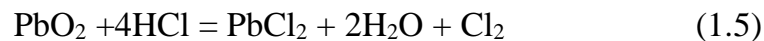
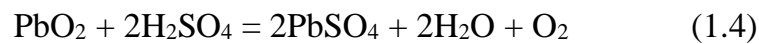
Khi phản ứng với oxit kim loại sẽ tạo thành những hợp chất có dạng M₂PbO₄ hoặc M₄PbO₄ (Phản ứng (1.2)).



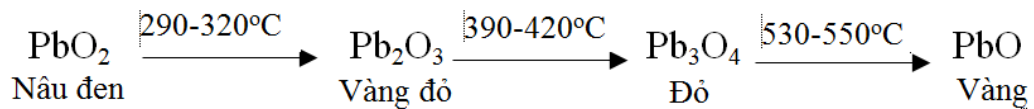
PbO₂ dễ bị khử thành kim loại bởi các tác nhân như C, CO, H₂, Mg, Al thành kim loại (Phản ứng (1.3)).



PbO₂ dễ tan trong axit H₂SO₄ đặc, axit HCl để giải phóng O₂ hoặc Cl₂ (Phản ứng (1.4), (1.5)).



Khi tăng nhiệt độ PbO₂ mất dần oxi biến thành các oxit trong đó chỉ có số oxi hóa thấp hơn [48] (Hình 1.6).



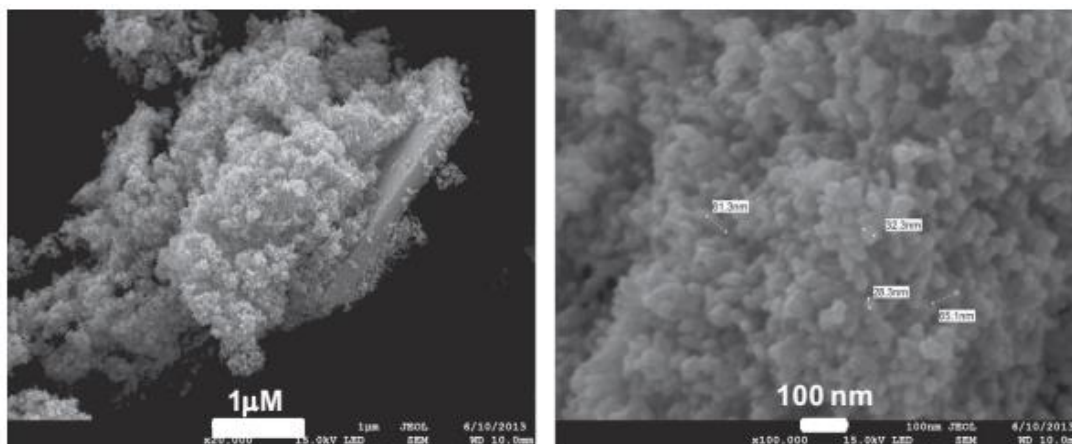
Hình 1.6. Sơ đồ quá trình chuyển hóa PbO₂ thành PbO ở nhiệt độ cao [48]

**) Phương pháp tổng hợp*

Có hai phương pháp chính để tổng hợp PbO₂ đó là phương pháp hóa học và phương pháp điện hóa. Mỗi phương pháp tổng hợp sẽ tạo ra PbO₂ có cấu trúc bề mặt khác nhau và ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau.

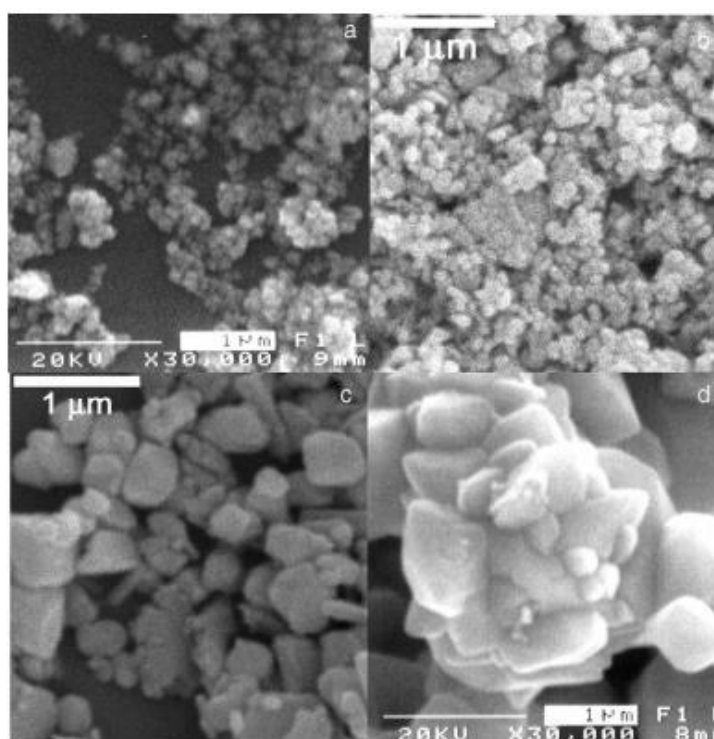
- Phương pháp hóa học

Trong một công trình nghiên cứu của nhóm tác giả K. Kannan đã tổng hợp nano PbO₂ bằng phương pháp hóa học sử dụng chất oxi hóa là NaClO ở 25°C. Các hạt PbO₂ thu được có dạng hình cầu với kích thước khoảng vài chục nanomet (Hình 1.7).



Hình 1.7. Ảnh SEM của nano PbO₂ [49]

Năm 2008 một công trình công bố khác nghiên cứu tổng hợp nano PbO₂ bằng phương pháp oxi hóa hóa học kết hợp với sóng siêu âm, sử dụng chất oxi hóa là (NH₄)₂S₂O₈ [50]. Khi tăng nhiệt độ và nồng độ chất oxi hóa thì tốc độ phản ứng cũng tăng và PbO₂ thu được có kích thước từ 50-100 nm.



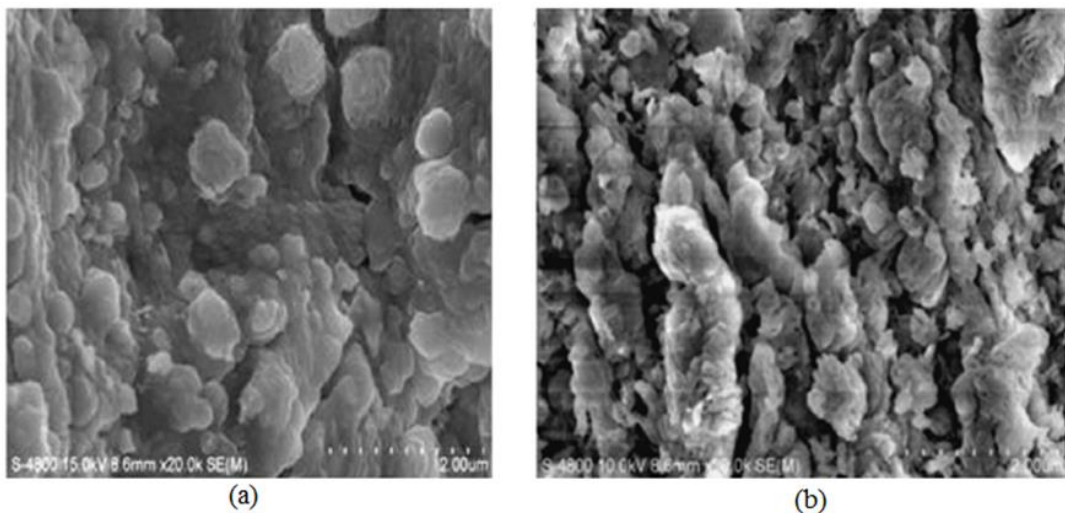
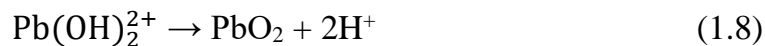
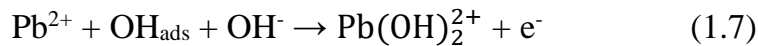
Hình 1.8. Ảnh SEM của vật liệu PbO₂ được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau (a) thủy phân, (b) thủy nhiệt, (c) lấy từ tấm cực dương của ắc quy thương mại, (d) tổng hợp hóa học [51]

Nhóm tác giả Julian Morales đã nghiên cứu tổng hợp PbO₂ bằng phương pháp thủy phân muối Pb(CH₃-COO)₄ tạo ra PbO₂ có kích thước khoảng 7 nm. Nếu kết hợp thủy phân và xử lý nhiệt thì tạo ra PbO₂ có kích thước lớn hơn khoảng 38 nm. Vật liệu được khảo sát đặc điểm cấu trúc và tính chất điện hóa (phổ quét thế tuần hoàn CV) để tìm được vật liệu phù hợp sử dụng trong ắc quy chì-axit. Kết quả cho thấy hạt nano PbO₂ đạt kích thước từ 15-20 nm thì hoạt tính điện hóa là tốt nhất (Hình 1.8).

- Phương pháp điện hóa

Để tổng hợp PbO₂ có thể sử dụng phương pháp dòng không đổi [29,52,53], thế không đổi [54], xung dòng [55] hoặc quét thế tuần hoàn [29] trên các nền khác nhau như: thép không gỉ, thủy tinh dẫn điện,... PbO₂ được tạo thành bằng cách sử dụng năng lượng điện để oxi hóa Pb²⁺ trong dung dịch có chứa Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ và HNO₃ [29]. Vai trò của HNO₃ giúp tạo môi trường pH, Cu(NO₃)₂ sẽ khống chế quá trình khử Pb²⁺ thành Pb trên catot để không làm ảnh hưởng đến nồng độ Pb²⁺ trong dung dịch. Sản phẩm PbO₂ tạo thành được kết tủa trên bề mặt điện cực anot.

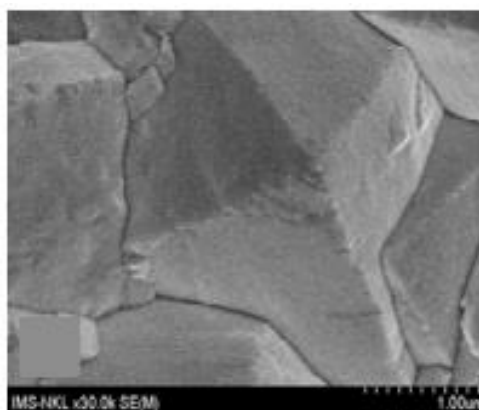
Cơ chế oxi hóa điện hóa của Pb²⁺ trong dung dịch để tạo thành PbO₂ kết tủa trên điện cực [56] theo các phản ứng (1.6) đến (1.8).



Hình 1.9. Ảnh SEM của vật liệu PbO₂ được tổng hợp bằng (a) dòng không đổi, (b) thế không đổi [54]

Ảnh SEM trên hình 1.9 cho thấy không phân biệt được rõ các hạt PbO_2 mà nó có xu hướng kết tụ lại giống như dạng gel, đặc biệt ở trên hình 1.9b các hạt có xu hướng kết tụ lại với nhau tạo thành dạng khối nên không thể phân biệt được từng hạt tinh thể PbO_2 .

Ngược lại, trên hình 1.10 có thể nhận thấy khi tổng hợp bằng phương pháp CV thì PbO_2 có cấu trúc đặc khít gồm các tinh thể hình tứ diện đặc trưng cho dạng $\beta\text{-PbO}_2$, xen kẽ đó là các tinh thể nhỏ đặc trưng cho dạng $\alpha\text{-PbO}_2$ [29]. Như vậy khi tổng hợp bằng phương pháp CV bề mặt điện cực có cấu trúc đặc khít và các tinh thể phân biệt rõ ràng hơn so với tổng hợp bằng phương pháp khác. Hơn nữa khi tổng hợp bằng phương pháp CV sẽ dễ khống chế độ dày của lớp vật liệu bằng số chu kỳ tổng hợp, hạn chế được phản ứng phụ do khoảng thế đã được lựa chọn trước.



Hình 1.10. Ảnh SEM của PbO_2 được tổng hợp bằng phương pháp quét thế tuần hoàn [29]

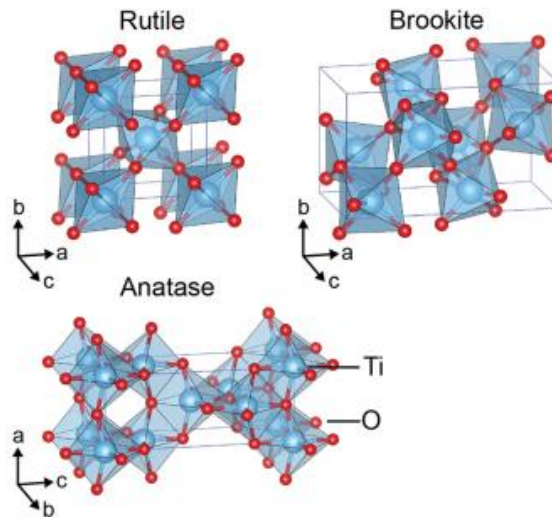
*) Ứng dụng

PbO_2 có khả năng dẫn điện tốt, có độ bền cao trong môi trường axit hay môi trường chứa các chất oxi hóa. Ngoài ra, quá thế thoát oxi trên điện cực PbO_2 tương đối cao. Vì vậy mà PbO_2 được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như làm vật liệu anot [53,54], làm tấm cực dương trong ắc quy chì-axit [51], làm vật liệu xúc tác quang hóa để xử lý xanh metylen [57], làm vật liệu anot cho loại ắc quy mới với tuổi thọ 63,6 giờ cao hơn rất nhiều so với các ắc quy truyền thống [58], ứng dụng làm anot xúc tác điện hóa để xử lý phenol [59].

1.2.2. Titan đioxit

*) Tính chất hóa lý

Titan đioxit (TiO_2) có màu trắng, trong tự nhiên tồn tại ở dạng tinh thể gồm 3 dạng thù hình: anatase, rutile và brookite (Hình 1.11).



Hình 1.11. Cấu trúc tinh thể của TiO_2 , dạng rutile (tứ phương, $P4_2/mmm$), dạng brookite (trực thoi, $Pbca$), dạng anatase ($I4_1/amd$) [60]

Bảng 1.2. Cơ chế hình thành các dạng thù hình của TiO_2 , tất cả các dạng thù hình đều chuyển thành dạng rutile ở nhiệt độ trên $600-700^\circ\text{C}$ [60]

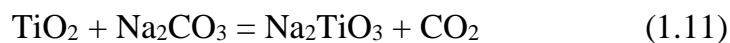
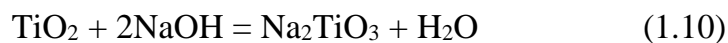
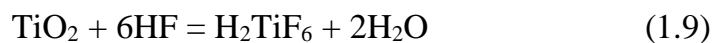
Dạng thù hình của TiO_2 / sự biến đổi	Độ ổn định/ cơ chế hình thành
Anatase	Kích thước tinh thể nhỏ và áp suất thấp hơn
Anatase \rightarrow Rutile	Mầm tinh thể phát triển thành các tinh thể có kích thước lớn
Anatase \rightarrow Baddeleyite	Kích thước tinh thể nhỏ dưới áp suất cao
Anatase \rightarrow dạng trực thoi	Các tinh thể nano phát triển thành các đơn tinh thể micro dưới áp suất cao
Anatase \rightarrow Brookite	Khống chế kích thước trong khoảng vài chục nanomet khi có mặt chất xúc tác. Nhân đôi các mặt anatase
Brookite	Có mặt các chất NaOH, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, polyme, duy trì pH của phản ứng thủy nhiệt, có mặt ion Cl^- trong dung dịch. Kích thước tinh thể trung bình.

TiO₂ là một chất bán dẫn không độc hại, có khả năng diệt khuẩn tốt, có đặc tính xúc tác quang hóa và quang điện hóa. TiO₂ cứng, khó nóng chảy và bền nhiệt. Nhiệt độ nóng chảy của TiO₂ khoảng 1870°C. Bảng 1.2 và 1.3 trình bày cơ chế hình thành và các thông số cấu trúc của các dạng thù hình của TiO₂.

Bảng 1.3. Thông số cấu trúc các dạng thù hình của TiO₂ [61]

Thông số	Rutile (dạng tứ phương)	Anatase (dạng tứ phương)	Brookite (dạng trực thoi)
a/Å	4,59	3,78	9,17
b/Å	4,59	3,78	5,45
c/Å	2,96	9,51	5,14
V (cm ³ /mol)	18,80	20,51	19,33
(Ti-O)/Å	1,96	1,95	1,96
Mật độ thể tích	4,7-4,8	-	-
Độ giãn nở thể tích do nhiệt	2,8	2,5	2,4

TiO₂ trơ về mặt hóa học không phản ứng với nước, axit loãng (trừ HF) và kiềm, chỉ phản ứng với axit khi đun nóng lâu và kiềm nóng chảy [62] theo các phản ứng (1.9-1.11).

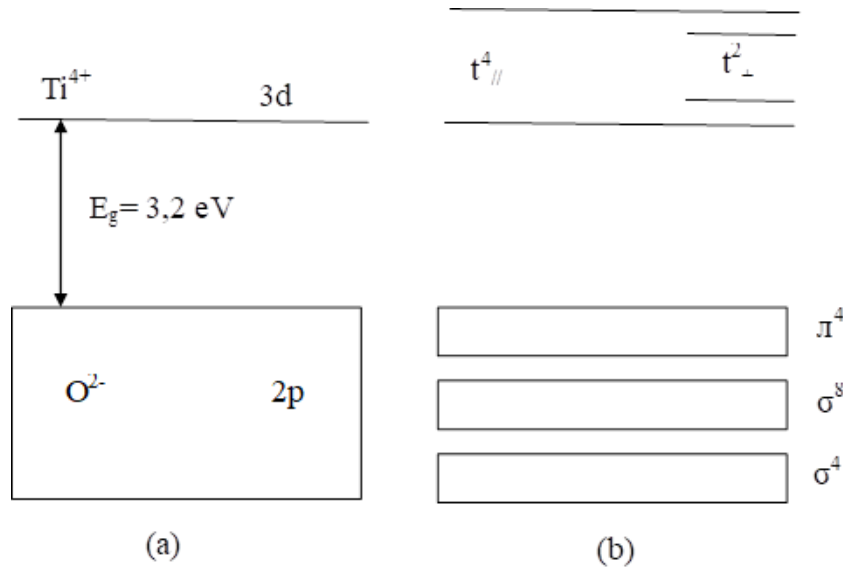


*) *Tính chất quang hóa và quang điện hóa của titan đioxit [63]*

Titan là nguyên tố thuộc nhóm IVB có chứa các orbital d còn trống một phần và có thể xen phủ nhau khi tham gia liên kết [63].

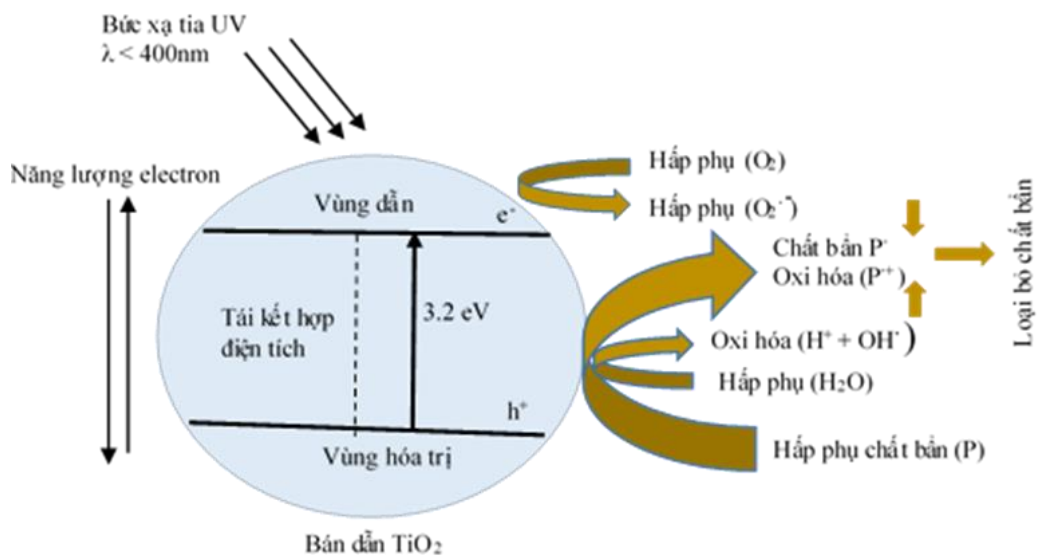
Cấu trúc vùng năng lượng của TiO₂ được thể hiện trên hình 1.12. Vùng hóa trị do orbital 2p của O²⁻ và vùng dẫn do orbital 3d của Ti⁴⁺. Trong vùng hóa trị gồm 2

mức orbital liên kết σ và 1 orbital liên kết π . Trong vùng dẫn là dải orbital t còn trống có thể chứa 2 hoặc 4 điện tử.



Hình 1.12. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của TiO_2 [63]

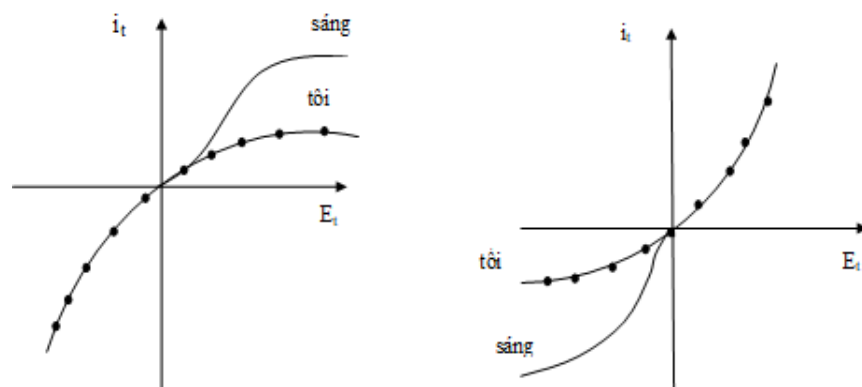
Khi chiếu ánh sáng vào điện cực có chứa TiO_2 thì quá trình xúc tác quang hóa xảy ra như sau: TiO_2 hấp thụ các bức xạ điện từ có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm của TiO_2 ($h\nu \geq 3,2 \text{ eV}$ hay $\lambda \leq 380 \text{ nm}$) sẽ làm kích thích electron chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn để lại lỗ trống trong vùng hóa trị (Hình 1.13).



Hình 1.13. Nguyên lý của quá trình xúc tác quang hóa trên vật liệu TiO_2 [64]

Sau đó electron và lỗ trống tham gia phản ứng oxi hóa khử với các cấu tử hấp phụ trên bề mặt TiO_2 như H_2O , OH^- , các chất hữu cơ hoặc O_2 . Lỗ trống ở vùng hóa trị (h^+) có tính oxi hóa mạnh còn electron ở vùng dẫn (e^-) có tính khử mạnh. Các lỗ trống sẽ oxi hóa H_2O hoặc ion OH^- để tạo thành các gốc $\cdot\text{OH}$ rất mạnh sẽ dễ dàng phân hủy các chất bẩn hấp phụ trên bề mặt của TiO_2 hoặc trong dung dịch tạo thành H_2O và CO_2 . Tại vùng dẫn các e^- khử O_2 thành O_2^- , tiếp theo là một loạt các phản ứng để tạo thành $\cdot\text{OH}$. Sau đó, gốc $\cdot\text{OH}$ phản ứng và phân hủy các chất hữu cơ, chất bẩn và vi sinh vật gây hại. Tại một số vị trí trên bề mặt hoặc phía trong của khối vật liệu các quá trình trên không xảy ra mà có sự tái kết hợp giữa điện tử và lỗ trống tạo ra năng lượng thoát ra dưới dạng nhiệt. Quá trình này làm giảm hiệu suất xúc tác quang hóa của TiO_2 [64,65].

TiO_2 là một chất bán dẫn loại n nên khi điện cực được chiếu sáng tia UV thì xuất hiện hiệu ứng quang điện hóa (Hình 1.14a), đường cong phân cực khi chiếu sáng khác với đường tối.



a) Bán dẫn n | dung dịch

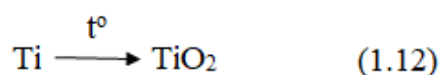
b) Bán dẫn p | dung dịch

Hình 1.14. Đường cong phân cực của hệ bán dẫn/dung dịch khi chiếu và không chiếu tia UV [63]

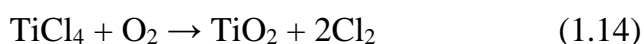
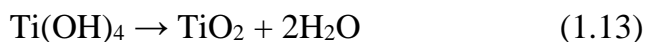
*) Phương pháp tổng hợp

Có rất nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp TiO_2 như nung kim loại titan trong môi trường giàu oxi, nhiệt phân hidroxit, nhiệt phân muối [62], phương pháp thủy phân [66], phương pháp sol-gel [65],...

- *Phương pháp nung*: Nung kim loại titan ở nhiệt độ cao trong môi trường giàu khí oxi (Phản ứng (1.12)) [62].



- *Phương pháp phân hủy nhiệt*: nhiệt phân hidroxit $\text{Ti}(\text{OH})_4$ hoặc muối TiCl_4 ở nhiệt độ cao (Phản ứng 1.13, 1.14) [62].



- *Phương pháp thủy phân*: Sử dụng titan isopropoxit ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) và isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) tạo thành dạng gel dưới tác dụng của khuấy trộn và nhiệt độ 60°C đến 70°C trong thời gian 18-20 giờ, dùng NH_4OH và HNO_3 để điều chỉnh pH cho phù hợp. Sau khi thủy phân thu được dung dịch huyền phù màu trắng xanh, có độ nhớt cao. Kết tủa được lọc rửa sạch bằng ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) và được sấy khô ở 100°C trong vài giờ. Cuối cùng kết tủa được nung trong 2 giờ ở nhiệt độ 200°C đến 800°C [66].

- *Phương pháp sol-gel*: Sử dụng Titan tetra isopropoxit ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) và axit nitric (HNO_3) để tạo thành dạng sol-gel. Tiếp theo dạng sol-gel này được nung ở 300°C trong thời gian 2 giờ. Sau đó tiến hành quá trình ủ để thu được nano TiO_2 dạng bột [65].

*) *Ứng dụng*

TiO_2 là vật liệu trơ về mặt hóa học nhưng nó lại có khả năng xúc tác quang hóa, xúc tác quang điện hóa và hoạt tính kháng khuẩn nên TiO_2 được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như sử dụng trong các loại sơn, mực in, nhựa, giấy, sợi tổng hợp, cao su, đồ gốm sứ, mỹ phẩm,...[67].

Do có hoạt tính xúc tác quang hóa rất tốt khi chiếu ánh sáng UV vào nên được nghiên cứu ứng dụng để xử lý các chất màu hữu cơ gây ô nhiễm môi trường như MO, xanh bromothymol [68]. TiO_2 được phủ lên các chất liệu nổi để làm vật liệu xúc tác quang hóa xử lý vi sinh vật và chất thải gây ô nhiễm nước [69]. Ngoài ra TiO_2 còn được sử dụng để xử lý các chất gây ô nhiễm không khí trong nhà và ngoài trời [70].

Do TiO_2 có hoạt tính kháng khuẩn đối với một số chủng vi khuẩn như Enterococci, E.coli, Pseudomonas a., Staphylococcus a. nên được sử dụng nhiều trong các loại sơn, giấy, sợi tổng hợp, đồ gốm sứ và mỹ phẩm [67,68].

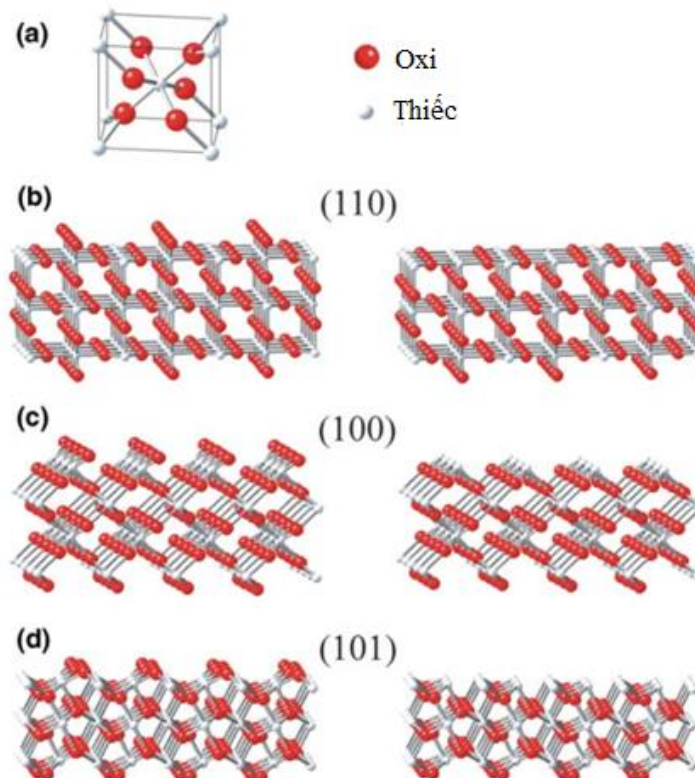
Sử dụng TiO_2 phủ lên trên vải để tạo ra hàng dệt may thông minh có khả năng tự làm sạch, kháng khuẩn, khử mùi và chống tia cực tím [71].

TiO_2 là một vật liệu tiềm năng để ứng dụng làm vật liệu anot cho pin li-ion do giá thành thấp, không độc hại, hầu như không thay đổi thể tích trong quá trình hoạt động của pin, để tăng dung lượng và tạo sự ổn định khi pin hoạt động thì có thể pha thêm nano Au vào ống nano TiO_2 [72].

1.2.3. Thiếc đioxit

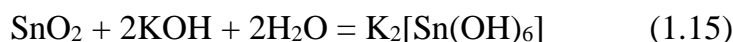
*) *Tính chất hóa lý*

Hình 1.15 mô tả mô hình tinh thể SnO_2 . Thiếc đioxit (SnO_2) [48] là một vật liệu bán dẫn, tồn tại ở dạng tinh thể, có khả năng xúc tác điện hóa và quang điện hóa tốt, nóng chảy ở 1625°C .

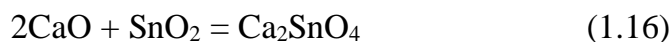


Hình 1.15. Mô hình tinh thể SnO_2 . Cấu trúc kiểu tứ phương trên các hình b, c, d tương ứng với các mặt (110), (100), (101) [73]

SnO_2 là oxit lưỡng tính, kém hoạt động về mặt hóa học, dễ phản ứng với kiềm tạo thành $\text{M}_2[\text{E}(\text{OH})_6]$ theo phản ứng (1.15).



Khi phản ứng với kiềm nóng chảy hay các oxit kim loại tạo nên những hợp chất M_2EO_4 và M_4EO_4 (trong đó M là kim loại hóa trị I, E là kim loại thuộc phân nhóm IVA như Sn, Si, Ge,...), ví dụ như phản ứng (1.16).



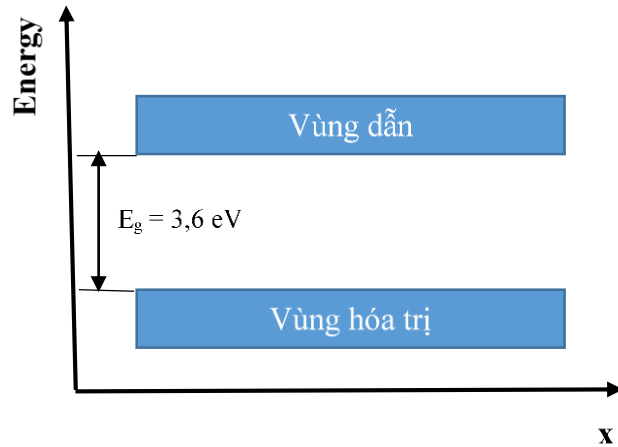
Dễ bị oxi hóa bởi C, H_2 , CO để tạo thành kim loại (Phản ứng (1.17), (1.18)).



**) Tính chất quang điện hóa của SnO_2*

Thiếc (Sn) là một kim loại chuyển tiếp thuộc phân nhóm IVA có 4 electron hóa trị do vậy có thể tạo được oxit SnO_2 . Oxit thuộc bán dẫn loại n có năng lượng vùng cấm là $E_g = 3,6 \text{ eV}$. Ở điều kiện bình thường thì SnO_2 không dẫn điện nhưng khi chiếu ánh sáng có năng lượng đủ lớn vào thì các electron sẽ chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn và SnO_2 lại trở thành vật liệu dẫn điện [74].

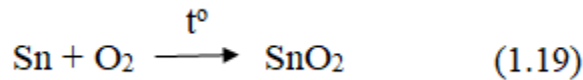
Hình 1.16 là sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của SnO_2 . Khi chiếu ánh sáng vào điện cực có chứa SnO_2 thì quá trình xúc tác quang hóa xảy ra như sau: SnO_2 hấp thụ các bức xạ điện từ có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm của SnO_2 ($h\nu \geq 3,6 \text{ eV}$ hay $\lambda \leq 340 \text{ nm}$) sẽ làm kích thích electron chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn để lại lỗ trống trong vùng hóa trị. Sau đó electron và lỗ trống tham gia phản ứng oxi hóa khử với các cấu tử hấp phụ trên bề mặt SnO_2 như H_2O , OH^- , các chất hữu cơ hoặc O_2 để tạo thành các gốc oxi hóa mạnh phân hủy các chất bẩn và vi khuẩn trên bề mặt SnO_2 tương tự như quá trình xảy ra trên bề mặt TiO_2 .



Hình 1.16. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của SnO₂ [74]

*) Phương pháp tổng hợp

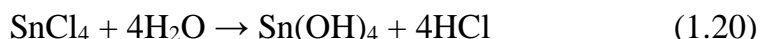
- Phương pháp nung: Nung kim loại Sn trong không khí sẽ thu được SnO₂ [48,75] theo phản ứng (1.19).



- Phương pháp thủy nhiệt: SnO₂ được tổng hợp ở nhiệt độ và áp suất cao trong một thiết bị gọi là bình thủy nhiệt. Phương pháp này phù hợp để tạo ra một lượng lớn các tinh thể có chất lượng tốt mà vẫn không chế được các thành phần của chúng. Để tạo ra SnO₂ người ta cho nước và tiền chất vào bình thủy nhiệt, tiến hành quá trình ở nhiệt độ 150°C đến 250°C và áp suất 0,7 mTorr [76]. Hoặc sử dụng SnCl₂.2H₂O cùng một số phụ gia khác và tiến hành phản ứng trong bình thủy nhiệt ở 160°C trong 6h, sau đó rửa sạch và sấy khô sẽ thu được SnO₂ [31].

- Phương pháp nhiệt phân: Nung Sn(OH)₄ ở nhiệt độ cao sẽ thu được SnO₂. Quá trình tổng hợp SnO₂ như sau: Nhỏ từ từ dung dịch SnCl₄ 1,2 M và chất phụ gia vào bình phản ứng chứa NH₄OH 1%, khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Kết thúc phản ứng, tách kết tủa bằng phương pháp ly tâm. Lọc rửa phần kết tủa và phân tán trong nước cất. Tạo màng phủ và tiến hành nung các mẫu ở các nhiệt độ 400°C, 500°C với những thời gian ủ khác nhau để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian ủ lên sự thay đổi cấu trúc của vật liệu [77].

Các phản ứng ((1.20) - (1.22)) cơ bản như sau:



- *Phương pháp sol-gel*: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sau đó cho thêm acetyl acetone để thủy phân tạo SnO_2 . Xử lý dung dịch thu được ở 80°C trong 5 giờ sẽ thu được dung dịch SnO_2 ở dạng sol. Tiếp tục cho polyethylen glycol và để yên trong thời gian 72 giờ tại 30°C . Dung dịch thu được đem sấy khô tại 100°C trong 30 phút sau đó đem nung ở 450°C và 600°C trong 1 giờ để thu được các hạt nano SnO_2 [78].

*) *Ứng dụng*

SnO_2 được dùng nhiều trong công nghiệp thủy tinh để chế tạo thủy tinh mờ và men [48]. Do SnO_2 là vật liệu bán dẫn có cấu trúc tương tự như TiO_2 , có đặc tính quang hóa và điện hóa tốt, độ ổn định tốt hơn TiO_2 nên đang được nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu trong pin mặt trời [79].

SnO_2 còn được sử dụng làm vật liệu điện cực âm trong pin li-ti ion do dung lượng lý thuyết khoảng 790 mAh/g, cao hơn rất nhiều so với dung lượng của các pin li-ti ion hiện nay (370 mAh/g) [80].

1.3. Vật liệu compozit trên cơ sở PbO_2 với TiO_2 và SnO_2

Vật liệu compozit là vật liệu được lai ghép từ hai hay nhiều vật liệu có bản chất khác nhau. Do vậy, vật liệu compozit sau khi được tạo thành sẽ có đặc tính trội hơn so với đặc tính của từng vật liệu thành phần riêng rẽ [81-83]. Đặc biệt khi tạo compozit từ các oxit kim loại bán dẫn (TiO_2 , SnO_2) có năng lượng vùng cấm, khoảng điện thế làm việc và ái lực với electron khác nhau sẽ làm tăng khả năng dẫn điện, tính chất quang điện hóa do có sự chuyển điện tích giữa các oxit kim loại do tiếp xúc với nhau [84]. TiO_2 có năng lượng vùng cấm 3,02-3,05 eV và khoảng điện thế làm việc là 4,13-4,20 eV còn SnO_2 có năng lượng vùng cấm 3,6 eV và khoảng điện thế làm việc là 4,7-5,7 eV. Khi kết hợp hai oxit kim loại bán dẫn này với nhau sẽ tạo ra sự

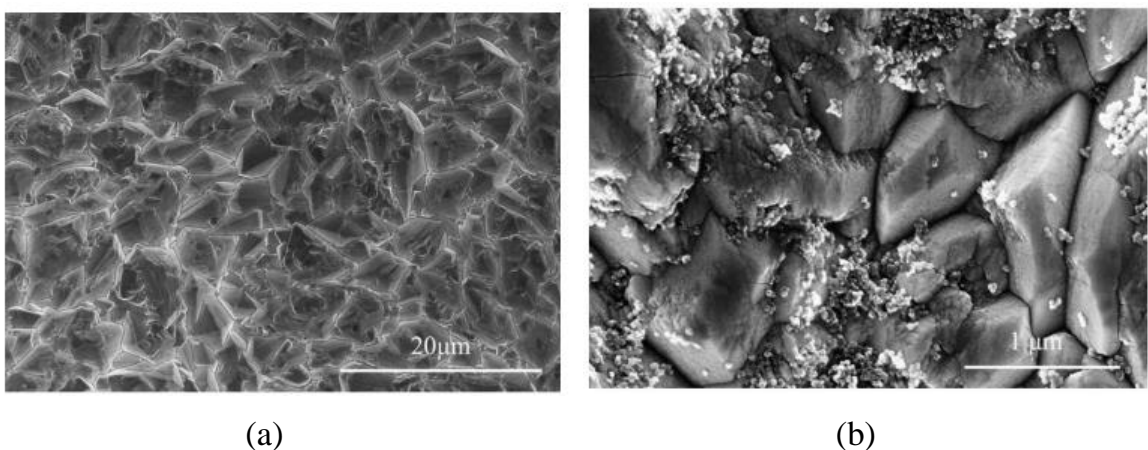
cân bằng năng lượng mức Fermi do có sự chuyển electron từ TiO_2 sang SnO_2 thông qua các hạt ở ranh giới tiếp xúc [84].

Vật liệu composit được tổng hợp bằng phương pháp hóa học [33] hoặc phương pháp điện hóa [24,28,84-86] và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như điện phân nước [84], làm vật liệu siêu tụ [33], xử lý chất màu hữu cơ [24,28]. Trong khuôn khổ của luận án này, ba composit ($\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$) sẽ được nghiên cứu tổng hợp trên nền SS bằng phương pháp điện hóa ứng dụng xử lý MO trong nước thải.

1.3.1. Composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$

Composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ chủ yếu được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa như sử dụng dòng không đổi [24,26-28,85,86], xung điện thế [52].

Nhóm tác giả Yingwu Yao đã tổng hợp composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ trên nền titan được phủ lớp vật liệu $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ bằng cách sử dụng dòng không đổi trong dung dịch có chứa ion Pb^{2+} và các hạt nano TiO_2 [24]. Cấu trúc bề mặt điện cực composit đạt kích thước nano (Hình 1.17) và có thời gian sử dụng lên đến 149 giờ, lâu gấp 4 lần so với điện cực PbO_2 . Nhóm tác giả cũng nghiên cứu tính chất quang điện hóa và khả năng xử lý xanh metylen trên điện cực composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, kết quả cho thấy điện cực có hiệu ứng quang điện hóa rất tốt và hiệu suất xử lý xanh metylen lên đến 98,5% sau 120 phút xử lý.



Hình 1.17. Ảnh SEM của (a) điện cực PbO_2 , (b) điện cực nano composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ [24]

Năm 2013 nhóm tác giả Hao Xu đã nghiên cứu tổng hợp PbO_2 và composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ trên nền Ti/Sb-SnO_2 bằng phương pháp dòng không đổi trong dung dịch chứa $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ và bột nano TiO_2 . Điện cực PbO_2 , composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ được sử dụng làm anot cho quá trình xử lý thuốc nhuộm azo trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV. Kết quả cho thấy đối với điện cực PbO_2 khi chiếu tia UV hiệu suất xử lý tăng lên không đáng kể từ 74,3% lên 77,1% còn đối với điện cực composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ hiệu suất xử lý tăng lên rất nhiều từ 66,4% lên 97,4%. Điều này chứng tỏ hoạt tính xúc tác quang điện hóa của TiO_2 khi chiếu ánh sáng tia UV [28].

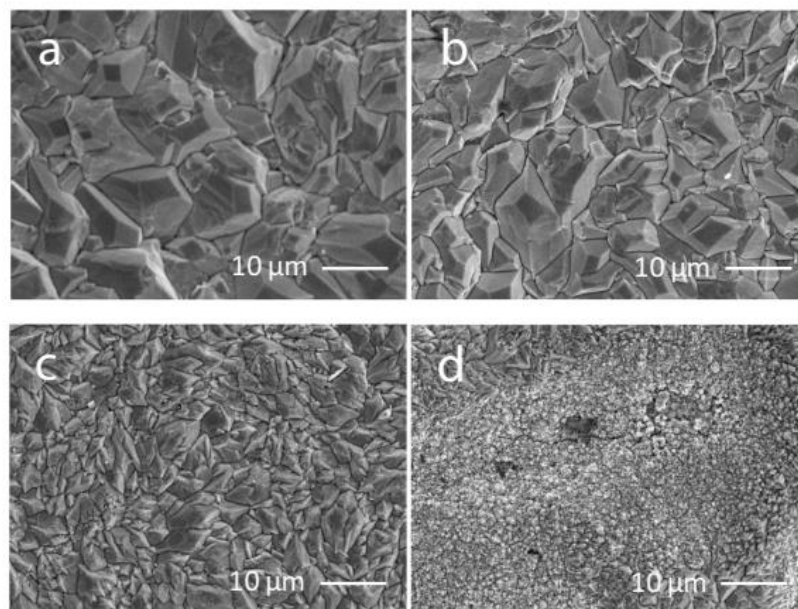
Nhóm tác giả A. B. Velichenko đã sử dụng phương pháp xung điện thế để tổng hợp PbO_2 , composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ trên nền platin trong dung dịch chứa ion Pb^{2+} và TiO_2 ở dạng nano với các nồng độ khác nhau và nghiên cứu tỷ lệ thành phần dạng α và $\beta\text{-PbO}_2$ trong composit thu được [87].

Năm 2014 tác giả Phạm Thị Năm và các cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp PbO_2 và composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ trên nền SS bằng phương pháp dòng không đổi. Điện cực được sử dụng làm điện cực anot để xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy [21], hiệu suất xử lý tương ứng đạt 82,1% và 92,9%.

1.3.2. Composit $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$

Năm 2011 nhóm tác giả Lin Wei đã tổng hợp lớp vật liệu Sb-SnO_2 trên nền titan bằng phương pháp nhiệt phân muối SnCl_4 và SbCl_3 , sau đó PbO_2 được điện kết tủa lên trên lớp Sb-SnO_2 bằng phương pháp dòng không đổi trong dung dịch chứa $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ để tạo được composit $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$. Điện cực composit được tạo ra dưới dạng vật liệu đa lớp tạo thành điện cực $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ có cấu trúc xốp, ổn định và khả năng xúc tác điện hóa tốt [32].

Trong một công trình khác công bố năm 2019 [31] của tác giả Xiaoyue Duan và các cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp lớp $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ được tạo ra bằng phương pháp phân hủy nhiệt từ hỗn hợp muối SnCl_4 và SbCl_3 . Hình 1.18 là ảnh SEM của PbO_2 và composit $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ với các nồng độ SnO_2 khác nhau.



Hình 1.18. Ảnh SEM của (a) PbO_2 , (b) PbO_2-SnO_2 (0,5 g/L), (c) PbO_2-SnO_2 (1,0 g/L), (d) PbO_2-SnO_2 (2,0 g/L) [31]

Lớp α - PbO_2 được tạo ra bên ngoài bằng phương pháp dòng không đổi với mật độ dòng là $3,0 \text{ mA/cm}^2$, cuối cùng là điện kết tủa lớp β - PbO_2 sử dụng mật độ dòng không đổi là 20 mA/cm^2 . Để tạo composit PbO_2-SnO_2 lên trên lớp α - PbO_2 thì trong dung dịch tổng hợp có thêm SnO_2 dạng nano. Hình 1.18 mô tả cấu trúc bề mặt điện cực composit mà nhóm tác giả đã chế tạo. Điện cực này được sử dụng làm anot cho quá trình xử lý 3-chlorophenol bằng phương pháp dòng không đổi với mật độ dòng là 30 mA/cm^2 ở nhiệt độ 30°C đạt được hiệu suất xử lý khoảng 90%.

Composit PbO_2-SnO_2 được tạo ra bằng phương pháp điện hóa sử dụng dòng không đổi trong dung dịch có chứa ion Pb^{2+} và các hạt nano Sn trên nền $Ti/SnO_2-Sb_2O_5$ hoặc Ti/RuO_2-TiO_2 . Lớp $SnO_2-Sb_2O_5$ và RuO_2-TiO_2 được chế tạo trên nền titan bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Composit này sử dụng làm vật liệu điện cực dương trong siêu tụ, dung lượng đạt 208 F/g, cao gấp 4 lần so với vật liệu PbO_2 và 2 lần so với SnO_2 [33].

Ngoài ra SnO_2 và PbO_2 còn được tổng hợp dưới dạng vật liệu đa lớp để tạo thành điện cực anot $Ti/Sb-SnO_2/PbO_2$. Lớp Sb được tổng hợp trên nền titan sử dụng dòng không đổi, sau đó lớp Sn được điện kết tủa ra ngoài và nung ở 500°C trong 1 giờ để tạo thành $Ti/Sb-SnO_2$. Cuối cùng lớp PbO_2 được kết tủa điện hóa ra ngoài để

tạo thành điện cực Ti/Sb–SnO₂/PbO₂. Điện cực này được sử dụng làm anot để xử lý anilin đạt được hiệu suất 97,7% [75].

1.3.3. Compozit PbO₂-TiO₂-SnO₂

Cho đến nay thì chưa thấy công trình nghiên cứu nào công bố về tổng hợp điện cực composit PbO₂-TiO₂-SnO₂ bằng phương pháp điện hóa nói chung và phương pháp quét CV nói riêng cũng như ứng dụng của nó. Hiện nay mới có một số công trình nghiên cứu sử dụng các oxit PbO₂, TiO₂ và SnO₂ để tổng hợp vật liệu đa lớp tạo thành điện cực ứng dụng trong một số lĩnh vực khác nhau. Theo công trình nghiên cứu của nhóm tác giả Yong Chen thì oxit PbO₂, TiO₂ và SnO₂ được tổng hợp thành 3 lớp khác nhau để tạo thành điện cực TiO₂-NTs/SnO₂-Sb/PbO₂ [88]. Lớp TiO₂-NTs được tạo ra bằng phương pháp anot hóa, tiếp theo điện kết tủa Sb lên bề mặt lớp TiO₂-NTs, sau đó điện kết tủa Sn và đem nung để thu được lớp SnO₂-Sb. Cuối cùng lớp PbO₂ được phủ lên trên bề mặt lớp SnO₂-Sb bằng phương pháp kết tủa điện hóa. Điện cực này được sử dụng làm anot cho quá trình xử lý nitrobenzen. Hay trong công trình nghiên cứu của nhóm tác giả Hongbin Yu đã kết hợp oxit PbO₂, TiO₂, SnO₂ với oxit RuO₂ và CeO₂ để tạo thành vật liệu đa lớp trên nền Ti [89]. Lớp RuO₂-SnO₂-TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, tiếp theo lớp PbO₂-CeO₂ được phủ ra ngoài bằng phương pháp kết tủa điện hóa, sau đó sử dụng điện cực này để xử lý 4-Chlorophenol. Một số tác giả khác đã áp dụng phương pháp CV để tổng hợp composit hai thành phần như TiO₂-PANi [90], PbO₂-PANi [29], nhưng chưa thấy công trình nào đề cập đến ứng dụng phương pháp này để tổng hợp composit ba thành phần. Luận án này sẽ áp dụng kỹ thuật quét CV để tổng hợp các composit hai thành phần (PbO₂-TiO₂, PbO₂-SnO₂) và ba thành phần (PbO₂-TiO₂-SnO₂).

Phương pháp quét CV có thể khống chế được độ dày lớp vật liệu thông qua việc khống chế số chu kỳ quét thế CV. Số chu kỳ quét khi tổng hợp càng nhiều thì lớp vật liệu càng dày. Hơn nữa, khi sử dụng kỹ thuật quét CV sẽ tạo ra được lớp vật liệu đặc khít, có cấu trúc đồng đều.

1.4. Nước thải nhuộm

1.4.1. Đặc tính nước thải nhuộm

Ngày nay cùng với sự phát triển kinh tế xã hội kéo theo vấn đề ô nhiễm môi trường ngày càng nghiêm trọng, trong đó có vấn đề ô nhiễm môi trường nước. Một trong các nguồn thải gây ô nhiễm nguồn nước là nước thải của ngành nhuộm. Nước thải của ngành nhuộm chứa nhiều loại hóa chất khác nhau (Bảng 1.4 đến 1.6).

Bảng 1.4. Các loại hóa chất sử dụng trong công đoạn tẩy trắng [91]

Hóa chất	Lượng sử dụng (Kg/100kg vải)	
	Máy Soft Flow	Máy Winch
Tác nhân giặt ướt	0,5	0,5
NaOH	2,5	4,0
H ₂ O ₂	3,0	4,0
Chất bôi trơn	0,2	0,3
Chất ổn định	0,2	0,3
Tác nhân oxi hóa	1,0	1,0
CH ₃ COOH	2,0	2,0

Bảng 1.5. Hóa chất sử dụng trong công đoạn nhuộm [91]

Hóa chất	Lượng sử dụng (Kg/100kg vải)	
	Máy Soft Flow	Máy Soft Flow
Chất bôi trơn (kg)	0,3	0,4
Chất chống vón cục (kg)	0,6	1,0
Thuốc nhuộm		
Màu sáng	0,15	0,15

Màu trung bình	1,5	1,5
Màu tối	10	10
Chống bọt (g/L)		
Màu sáng	6,0	6,0
Màu trung bình	11	11
Màu tối	20	20
Muối ăn (NaCl) (g/L)		
Màu sáng	15	15
Màu trung bình	45	45
Màu tối	90	90
Axit axetic (kg)	2,5	3,0
Xà phòng (kg)	1,0	1,0
Chất ổn định (kg)	1,0	1,0
Chất làm mềm (kg)	2,0	2,0

Bảng 1.6. Đặc tính của nước thải dệt nhuộm chưa qua xử lý [91]

Thông số	Khoảng giá trị
pH	6-10
Nhiệt độ (°C)	35-45
Tổng lượng chất rắn hòa tan (mg/L)	8000-12000
BOD (mg/L)	80-6000
COD (mg/L)	150-12000
Tổng lượng chất rắn lơ lửng	15-8000
Hàm lượng chất màu (Pt-Co)	50-2500

Nước thải nhuộm có chỉ số COD, pH, hàm lượng chất màu và chất rắn lơ lửng cao [92,93]. Các chất trong nước thải nhuộm gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người. Nếu trong nước có chứa nhiều chất màu hữu cơ sẽ làm giảm khả năng tái tạo oxi và khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của các loại thủy sinh [94]. Vì vậy việc xử lý các chất màu hữu cơ trong nước thải nhuộm trước khi thải ra môi trường là rất cần thiết.

1.4.2. Các phương pháp xử lý nước thải nhuộm

Hiện nay có rất nhiều phương pháp để xử lý nước thải nhuộm tùy theo đặc tính của thuốc nhuộm. Theo một công bố của tác giả Menderes Koyuncu công bố năm 2009 đã sử dụng silica để hấp phụ phenol đỏ trong dung dịch, hiệu suất xử lý đạt từ 47,7% đến 96% tùy theo nồng độ thuốc nhuộm ban đầu và thời gian xử lý [6]. Phương pháp keo tụ-tạo bông để xử lý thuốc nhuộm hoạt tính cũng được nhóm tác giả M.Z.B.Mukhlis công bố năm 2016, sử dụng phèn nhôm và CaO là chất keo tụ và tạo bông để xử lý sơ bộ nước thải nhuộm sau đó dùng lá đu đủ làm chất hấp phụ để loại bỏ hoàn toàn thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải. Khi kết hợp với xử lý keo tụ-tạo bông thì đã tăng được khả năng hấp phụ của lá đu đủ từ 21 lên 50,23 mg/g [7].

Năm 2004 tác giả Tabrez A Khan cùng các cộng sự đã nghiên cứu xử lý một số thuốc nhuộm bazơ trong nước thải bằng phương pháp hấp phụ sử dụng than. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như nồng độ dung dịch, pH, nhiệt độ cũng được nhóm tác giả nghiên cứu. Hiệu suất xử lý các loại thuốc nhuộm xanh metylen, Malachite Green và Rhodamine B đạt tương ứng 92,8%, 83,42% và 71,87% ở điều kiện tối ưu [95].

Quá trình oxi hóa sử dụng ozon làm chất oxi hóa để xử lý thuốc nhuộm hoạt tính đã chuyển được hầu như hoàn toàn thuốc nhuộm thành các nhóm đơn giản và dễ phân hủy sinh học. Công trình này được tác giả Mohamed A. Hassaan và các cộng sự công bố vào năm 2017 [96].

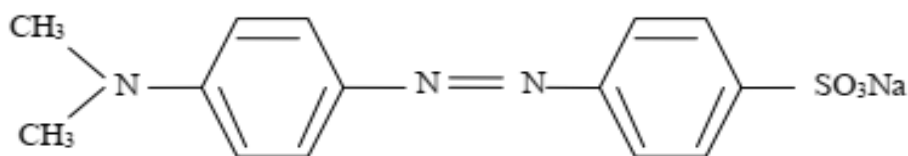
Xử lý xanh metylen bằng phương pháp oxi hóa điện hóa sử dụng điện cực anot graphit cài PbO₂ đã được nhóm tác giả Mohammad Reza Samarghandi nghiên cứu, kết quả xử lý đạt hiệu suất 96,4% [1]. Theo công trình nghiên cứu của nhóm tác giả Nasser M. Abu Ghalwa sử dụng điện cực Ti/PbO₂ cho hiệu suất xử lý tương đối cao.

Nhóm tác giả cũng khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý để đưa ra điều kiện xử lý tối ưu là $i = 6 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 2,68$, nhiệt độ 25°C và thời gian xử lý 10 phút [97].

1.4.3. Giới thiệu về metyl da cam và các phương pháp xử lý

*) *Metyl da cam*

Hình 1.19 mô tả cấu trúc hóa học của MO. MO có danh pháp quốc tế là sodium-4-[[4-(dimethylamino) phenyl] diazenyl] benzene sulfonate thuộc nhóm thuốc nhuộm axit có công thức hóa học là $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$. Khi hòa tan trong nước thì phân ly hoàn toàn tạo thành các gốc Na^+ và $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3^-$. Trong công thức cấu tạo của MO có chứa gốc mang màu là gốc azo ($-\text{N}=\text{N}-$). MO thay đổi màu theo pH của môi trường ($\text{pH} < 3,1$: đỏ; $3,1 < \text{pH} < 4,4$: da cam; $\text{pH} > 4,4$: vàng).

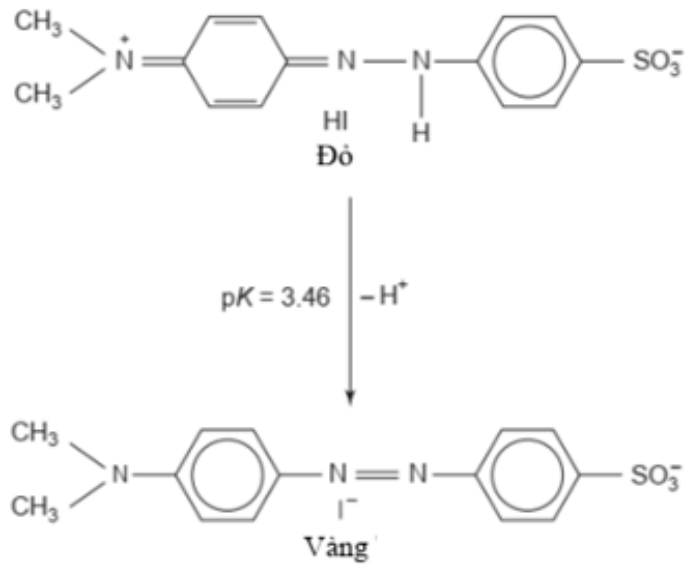


Hình 1.19. Cấu trúc hóa học của MO [9,16]

MO có một số đặc trưng như sau:

- MO tồn tại ở dạng tinh thể có màu vàng cam dễ tan trong nước;
- Khối lượng mol phân tử: $327,33 \text{ g/mol}$;
- Nhiệt độ nóng chảy: 300°C ;
- Khối lượng riêng: $1,28 \text{ g/cm}^3$;
- Độ hòa tan: 5 g/L .

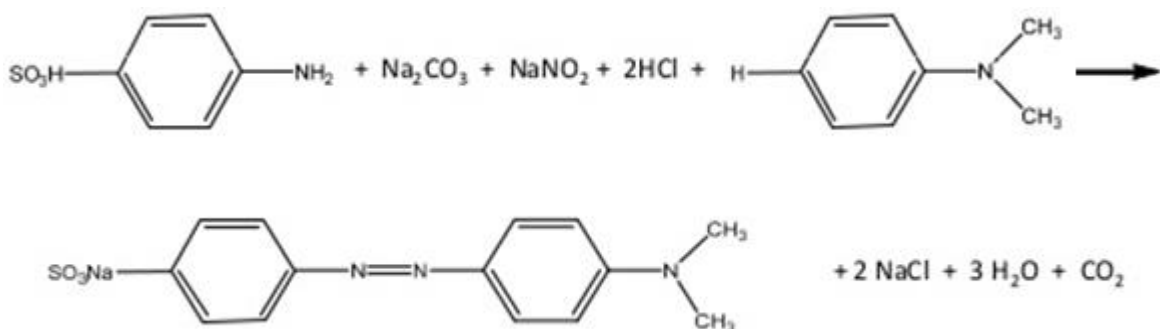
Ngoài ra MO còn là một chất chỉ thị pH thường được sử dụng trong chuẩn độ axit vì màu sắc của nó thay đổi ở một giá trị pH trung bình, có sự đổi màu rõ ràng ở các giá trị pH khác nhau. MO hiển thị màu đỏ trong môi trường axit và màu vàng trong môi trường bazơ (Hình 1.20).



Hình 1.20. Sự chuyển dạng của MO từ môi trường axit và bazo [98]

MO là một chất có độc tính mạnh, khi tiếp xúc với da hoặc mắt gây ra nhiều biến chứng vô cùng nguy hiểm. Nếu cơ thể bị nhiễm độc hoặc tiếp xúc lâu ngày thì chất độc sẽ bị tích tụ trong các cơ quan nội tạng và có thể gây ra tử vong. Do đó, khi sử dụng cần phải sử dụng các thiết bị bảo hộ và tránh MO tiếp xúc trực tiếp với mắt, da, không hít hoặc nuốt MO. Khi bị MO tiếp xúc với da cần rửa ngay với nhiều nước và khử trùng bằng xà phòng. Nếu hít phải hoặc nuốt hóa chất này cần sơ cứu và đưa đến ngay cơ sở y tế để được kiểm tra và theo dõi.

MO được điều chế từ phản ứng giữa axit sulfanilic và dimethylanilin (Hình 1.21).

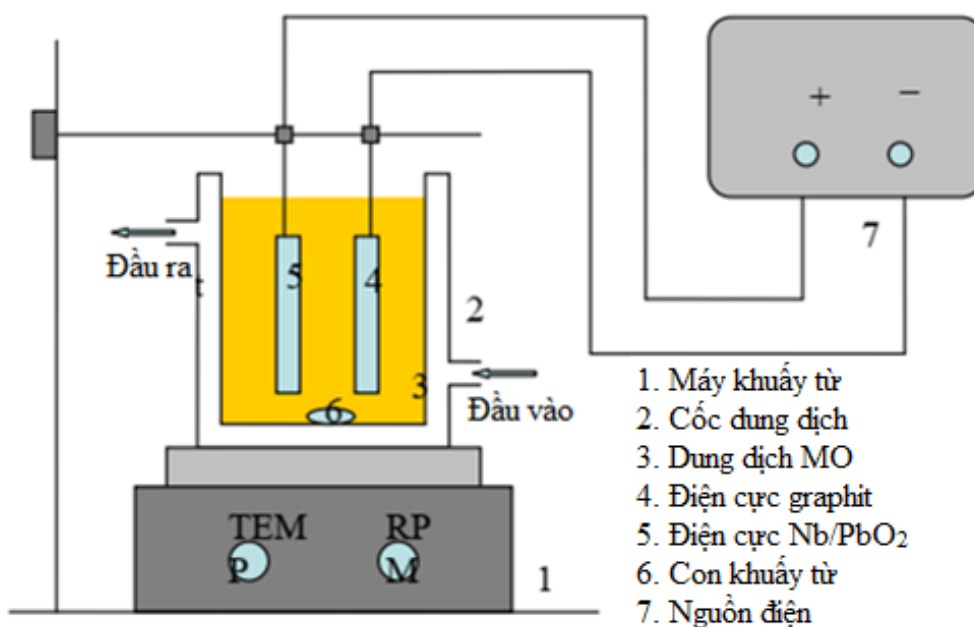


Hình 1.21. Phương trình phản ứng tổng hợp MO [99]

*) Các phương pháp xử lý

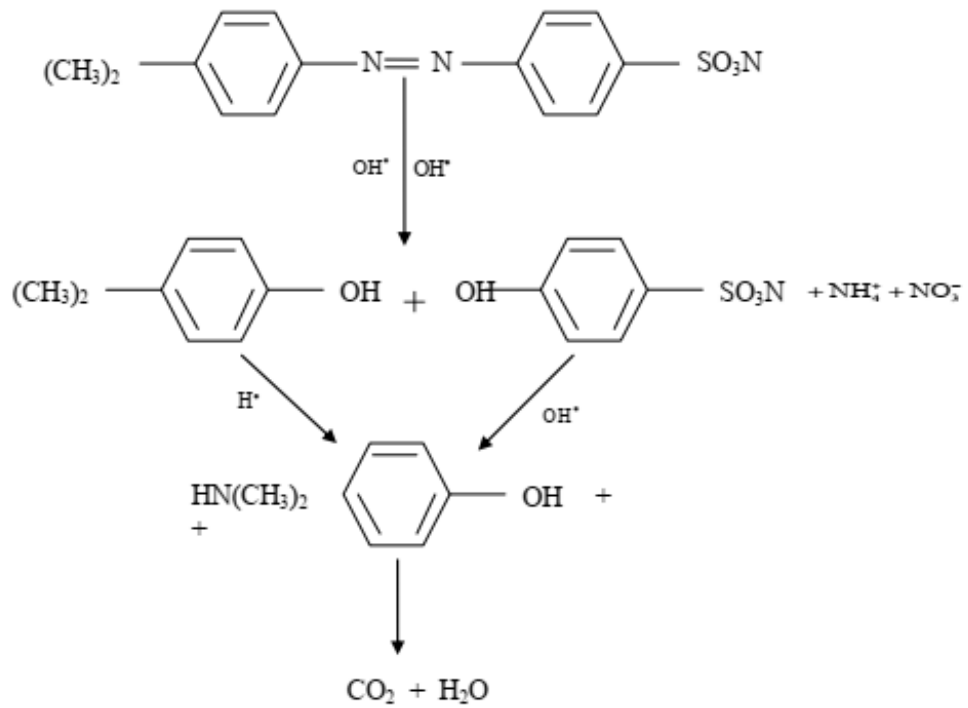
Để xử lý MO trong nước thải có nhiều phương pháp khác nhau như hấp phụ [9], phương pháp vi sinh [9,100], phương pháp Fenton [101], điện hóa [14,16,102] và xúc tác quang hóa [11].

Hình 1.22 mô tả hệ hai điện cực xử lý MO bằng phương pháp điện hóa. PbO_2 được tổng hợp trên nền Nb trong dung dịch chứa $Pb(NO_3)_2$ bằng phương pháp dòng không đổi. Sau đó điện cực Nb/ PbO_2 được dùng để xử lý MO bằng phương pháp dòng không đổi trên hệ hai điện cực với điện cực catot là graphit. Dung dịch MO trước và sau khi xử lý được đo UV và COD để xác định hiệu suất xử lý. Hiệu suất xử lý MO có thể đạt 99,6% tại điều kiện xử lý tối ưu pH = 6, mật độ dòng 50 mA/cm², nồng độ muối điện ly Na_2SO_4 0,08 M, thời gian xử lý 30 phút [16].



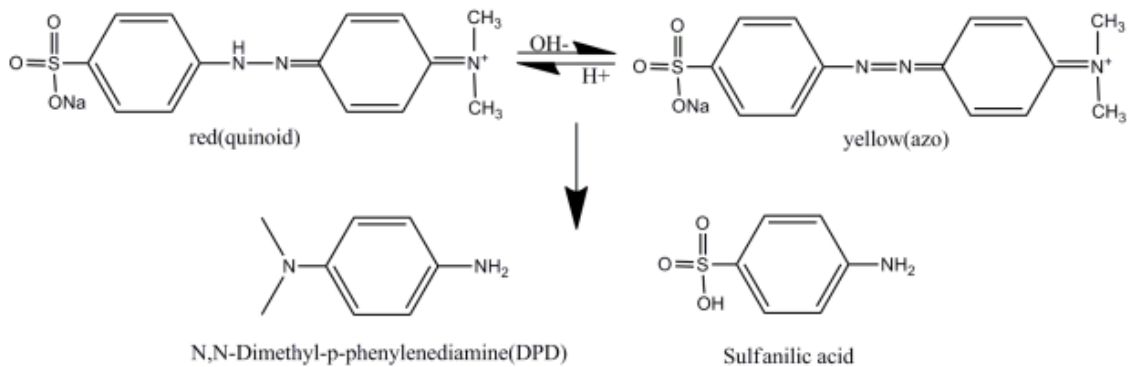
Hình 1.22. Xử lý MO bằng hệ hai điện cực [16]

Cơ chế xúc tác điện hóa để xử lý MO trên điện cực Nb/ PbO_2 có thể được mô tả như trên hình 1.23.



Hình 1.23. Cơ chế xúc tác điện hóa phân hủy MO [16]

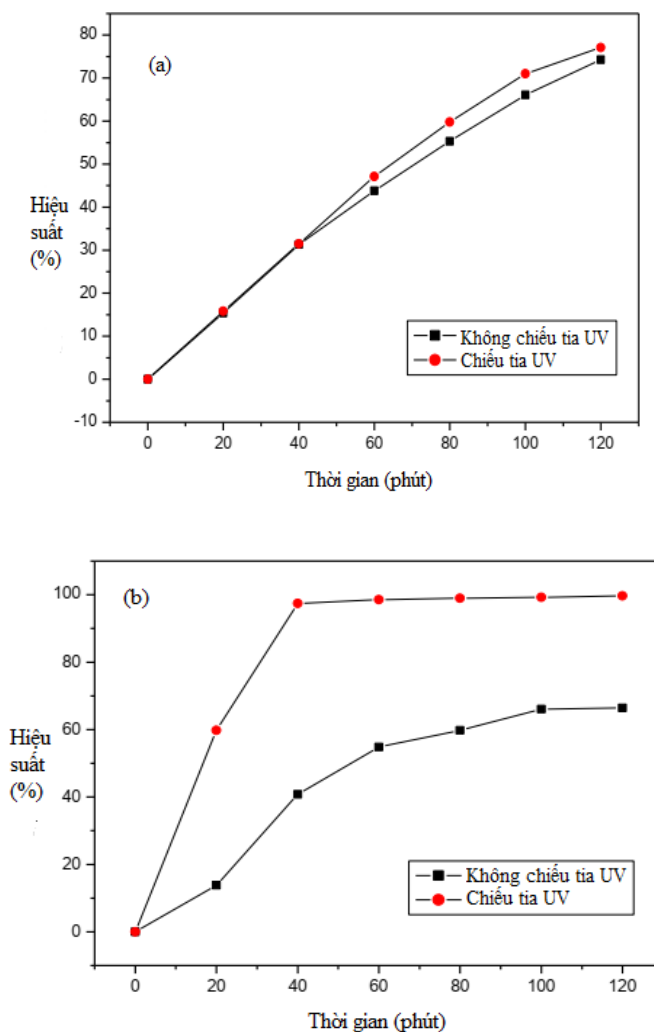
Ngoài ra điện cực $\beta\text{-PbO}_2$ còn được chế tạo dưới dạng điện cực hai chiều xốp để xử lý MO, hiệu suất xử lý cao hơn nhiều so với điện cực phẳng (Hình 1.24).



Hình 1.24. Cơ chế xúc tác điện hóa phân hủy MO trên điện cực PbO_2 hai chiều xốp [103]

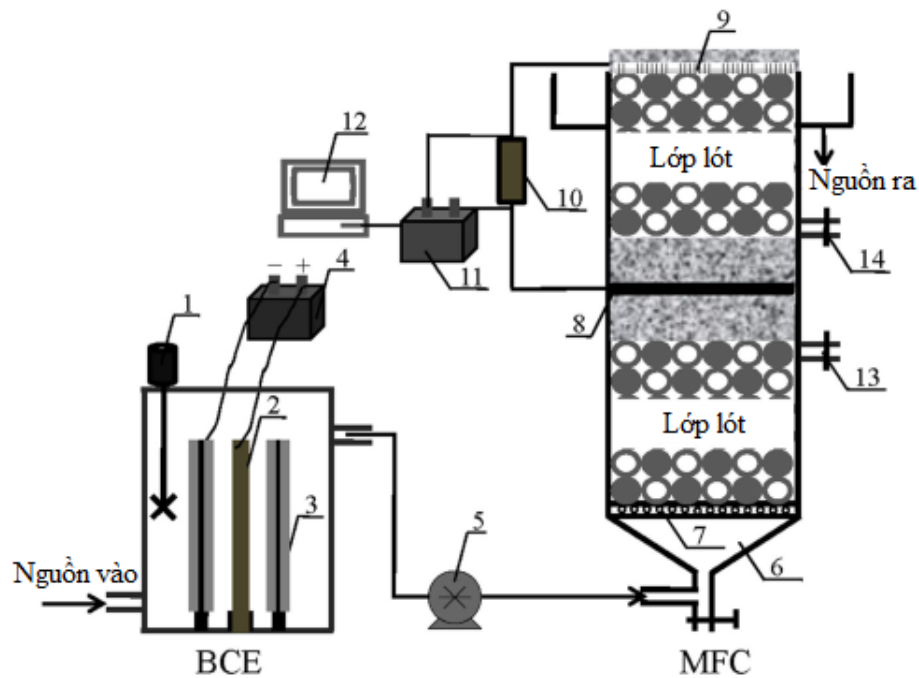
So với điện cực PbO_2 phẳng thì điện cực xốp hai chiều diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều, do đó mật độ dòng điện trao đổi cao hơn, năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn, điện dung lớp kép lớn hơn và điện trở chuyển điện tích nhỏ hơn. Quá trình phân hủy MO theo cơ chế oxi hóa điện hóa tuân theo động học phản ứng bậc một với hằng số tốc độ phản ứng lớn hơn 2,35 lần so với điện cực phẳng [103].

Để tăng hiệu quả xử lý MO, điện cực PbO_2 được biến tính với TiO_2 để tạo thành composit PbO_2-TiO_2 . Composit này được tổng hợp bằng phương pháp dòng không đổi với mật độ dòng 10 mA/cm^2 , thời gian tổng hợp 120 phút trên nền titan đã được phủ lớp vật liệu $Sb-SnO_2$. Điện cực được sử dụng để xử lý MO trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV. Hiệu suất xử lý MO tăng từ 66,4% lên 99,6% khi có ánh sáng tia UV chiếu vào (Hình 1.25). Điều này chứng tỏ được khả năng xúc tác quang điện hóa của TiO_2 [28].



Hình 1.25. Hiệu suất xử lý MO trên điện cực (a) PbO_2 , (b) PbO_2-TiO_2 trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV [28]

Phương pháp vi sinh sử dụng vỏ quả mận kết hợp với vi sinh để xử lý MO cho hiệu suất xử lý 96% [100], hay dùng catot là lớp màng sinh học trong pin nhiên liệu vi sinh vừa xử lý MO vừa tạo ra nguồn năng lượng (Hình 1.26). Pin nhiên liệu vi sinh (MFC) hoạt động ổn định trong 25 ngày và hiệu suất xử lý MO lên tới 100% [9].



Hình 1.26. Pin nhiên liệu vi sinh (MFC) sử dụng catot là lớp màng sinh học (BCE) [104]

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 1. Bộ phận khuấy trộn | 8. Anot sinh học |
| 2. Anot graphit | 9. Catot sinh học |
| 3. Catot ACF | 10. Biến trở bên ngoài |
| 4. Nguồn điện | 11. Bộ phận thu điện |
| 5. Bơm | 12. Máy tính |
| 6. Vùng yếm khí | 13&14. Van |
| 7. Lỗ chảy dung dịch | |

Ngoài ra, MO còn được xử lý bằng phương pháp xúc tác quang hóa sử dụng ZnO làm chất xúc tác quang đạt được hiệu suất xử lý là 84% [11].

MO là một loại thuốc nhuộm axit chứa nhóm azo độc hại và khó xử lý do có độ hòa tan trong nước cao và khó phân hủy sinh học. Để xử lý MO có nhiều phương pháp khác nhau như hấp phụ, vi sinh, phương pháp Fenton, điện hóa, xúc tác quang hóa. Trong đó phương pháp điện hóa được quan tâm nghiên cứu nhiều do có nhiều ưu điểm như thực hiện được ở nhiệt độ và áp suất thường, hiệu suất xử lý cao, không tạo ra chất thải thứ cấp. Trong khuôn khổ của luận án này sẽ nghiên cứu xử lý MO bằng phương pháp điện hóa sử dụng anot là các điện cực SS/PbO₂, SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂-SnO₂ và SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý MO bao gồm mật độ dòng điện, nồng độ MO trong dung dịch, giá trị pH và thời gian xử lý sẽ được nghiên cứu trong luận án này.

CHƯƠNG II. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Hóa chất và thiết bị thí nghiệm

**) Hóa chất*

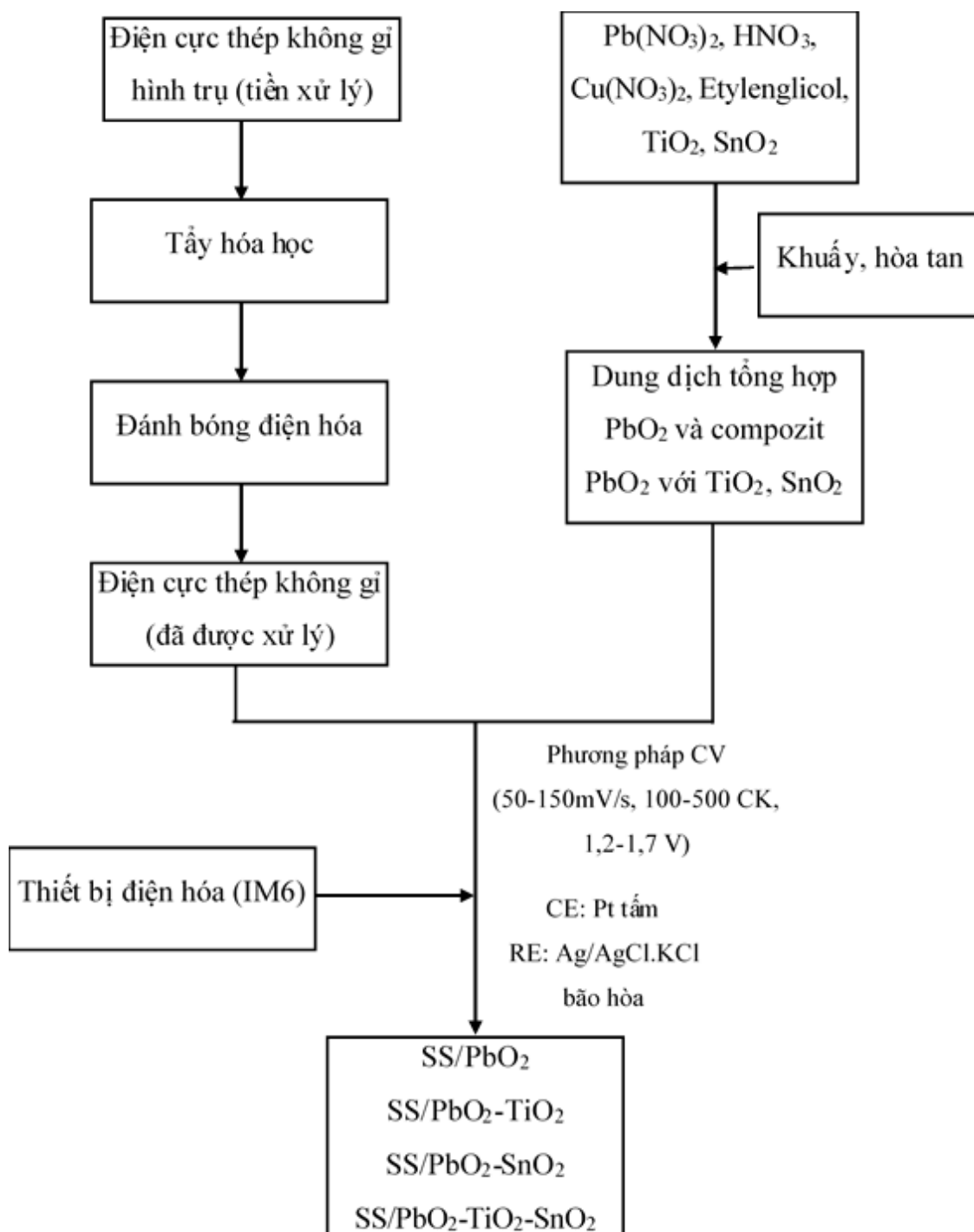
H₂SO₄ (98%), HNO₃ (65-68%), NaOH (96%), Cu(NO₃)₂.3H₂O (99%), C₂H₆O₂ (99%), MO và bột nano SnO₂ kích thước 10-20 nm của Trung Quốc; nano TiO₂ dạng sol-gel kích thước từ 7-10 nm (nồng độ 50 g/L) của viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Pb(NO₃)₂ (99,5%) của Đức.

**) Thiết bị thí nghiệm*

- Thiết bị điện hóa IM6 của hãng Zahner Elektrik - Đức (Viện Hóa học-VAST)
- Đèn chiếu tia UV Efbe schott (Viện Hóa học)
- Thiết bị đo X - ray: D8-ADVANCE, hãng Bruker - Đức (Viện Hóa học)
- Thiết bị đo EDX: S-4800 của Singapo (Viện Khoa học Vật liệu).
- Thiết bị chụp ảnh SEM: SM-6510LV, Jeol - Nhật Bản (Viện Kỹ thuật nhiệt đới) và S-4800 của Nhật Bản (Viện Khoa học Vật liệu).
- Thiết bị đo UV - Vis: S80 Biochrom - Anh (Viện Hóa học)
- Thiết bị đo HPLC/MS: Agilent 6530 Accurate-Mass QTOF - Mỹ (Viện Hóa sinh biển)
- Thiết bị đo ORP: HACH sension 1 - Mỹ (Viện Hóa học)
- Thiết bị đo pH: MILWAUKEE SM 102 - Romania (Viện Hóa học)
- Thiết bị đo BET: TriStar II, Micromeritics - Mỹ (Viện Hóa học)
- Thiết bị đo độ bám dính: PosiTect AT-A - Mỹ (Viện Kỹ thuật nhiệt đới)

2.1.2. Tổng hợp PbO₂, composit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂ trên nền thép không gỉ

Sử dụng thiết bị điện hóa IM6 để tổng hợp vật liệu PbO₂ và composit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ trên nền SS bằng phương pháp quét CV. Sơ đồ quy trình tổng hợp được thể hiện trên hình 2.1.



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

❖ Xử lý điện cực SS

- Tiến hành mài điện cực trên giấy nhám từ 1000 đến 2000 đến khi bề mặt bóng sáng. Trong quá trình mài chú ý mài đều tay, giữ thẳng điện cực để tránh điện cực bị vệt, bề mặt không đồng đều;

- Rửa sạch bằng nước máy và rửa lại bằng nước cất;
- Dùng băng teflon quấn xung quanh điện cực để cố định phân diện tích điện cực cần tổng hợp vật liệu PbO_2 , composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 ;
- Tẩy hóa học: Nhúng điện cực SS đã được đánh bóng vào trong dung dịch $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (98%);
- Rửa sạch bằng nước máy và tráng lại bằng nước cất;
- Xử lý điện cực trong dung dịch NaOH 60 g/L bằng phương pháp quét thế tuần hoàn CV (tốc độ quét 200mV/s, khoảng thế quét -700 đến 500 mV, 5 chu kỳ) để loại bỏ tạp chất khỏi bề mặt.

❖ *Tổng hợp vật liệu PbO_2 , composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2*

- Vật liệu PbO_2 , composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 được tổng hợp trên nền SS bằng phương pháp quét CV trên thiết bị điện hóa IM6 của hãng Zahner Elektrik - Đức (phòng Điện hóa ứng dụng, Viện Hóa học) sử dụng hệ 3 điện cực, trong đó điện cực đối là Pt tấm, điện cực so sánh là Ag/AgCl, KCl bão hòa, điện cực làm việc là SS (đường kính 6 mm) sau khi đã được đánh bóng điện hóa.

- Điều kiện tổng hợp vật liệu PbO_2 : Tốc độ quét 30 đến 150 mV/s, số chu kỳ quét từ 100 đến 500 chu kỳ, khoảng điện thế quét từ 1,2 đến 1,7 V. Dung dịch tổng hợp được chuẩn bị từ hỗn hợp chứa $Pb(NO_3)_2$ 0,5 M; HNO_3 0,1 M; $Cu(NO_3)_2$ 0,05 M và $C_2H_6O_2$ 0,1 M.

- Điều kiện tổng hợp composit PbO_2 - TiO_2 , PbO_2 - SnO_2 , PbO_2 - SnO_2 - TiO_2 : Tốc độ quét thế 50 mV/s, 300 chu kỳ với khoảng điện thế từ 1,2 đến 1,7 V. Dung dịch tổng hợp gồm $Pb(NO_3)_2$ 0,5 M; HNO_3 0,1 M; $Cu(NO_3)_2$ 0,05 M và $C_2H_6O_2$ 0,1 M được bổ sung thêm TiO_2 và SnO_2 riêng rẽ hoặc đồng thời cả hai TiO_2 và SnO_2 .

2.1.3. Nghiên cứu tính chất vật liệu

Vật liệu PbO_2 và composit PbO_2 với TiO_2 , SnO_2 được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau trên nền SS. Vật liệu ở điều kiện tổng hợp tối ưu được sử dụng để

chụp X-ray, EDX, Element-Mapping và SEM. Độ bám dính, độ dày và độ xốp của vật liệu cũng được khảo sát.

2.1.4. Nghiên cứu tính chất điện hóa, quang điện hóa

Sử dụng hệ điện hóa 3 điện cực gồm: điện cực đối (Pt tấm), điện cực so sánh (Ag/AgCl, KCl bão hòa), điện cực nghiên cứu là SS/PbO₂ hoặc SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂-SnO₂ hay SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ (đường kính 6 mm).

Tính chất điện hóa, quang điện hóa của điện cực được khảo sát trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV trên thiết bị IM6 sử dụng các phương pháp sau đây:

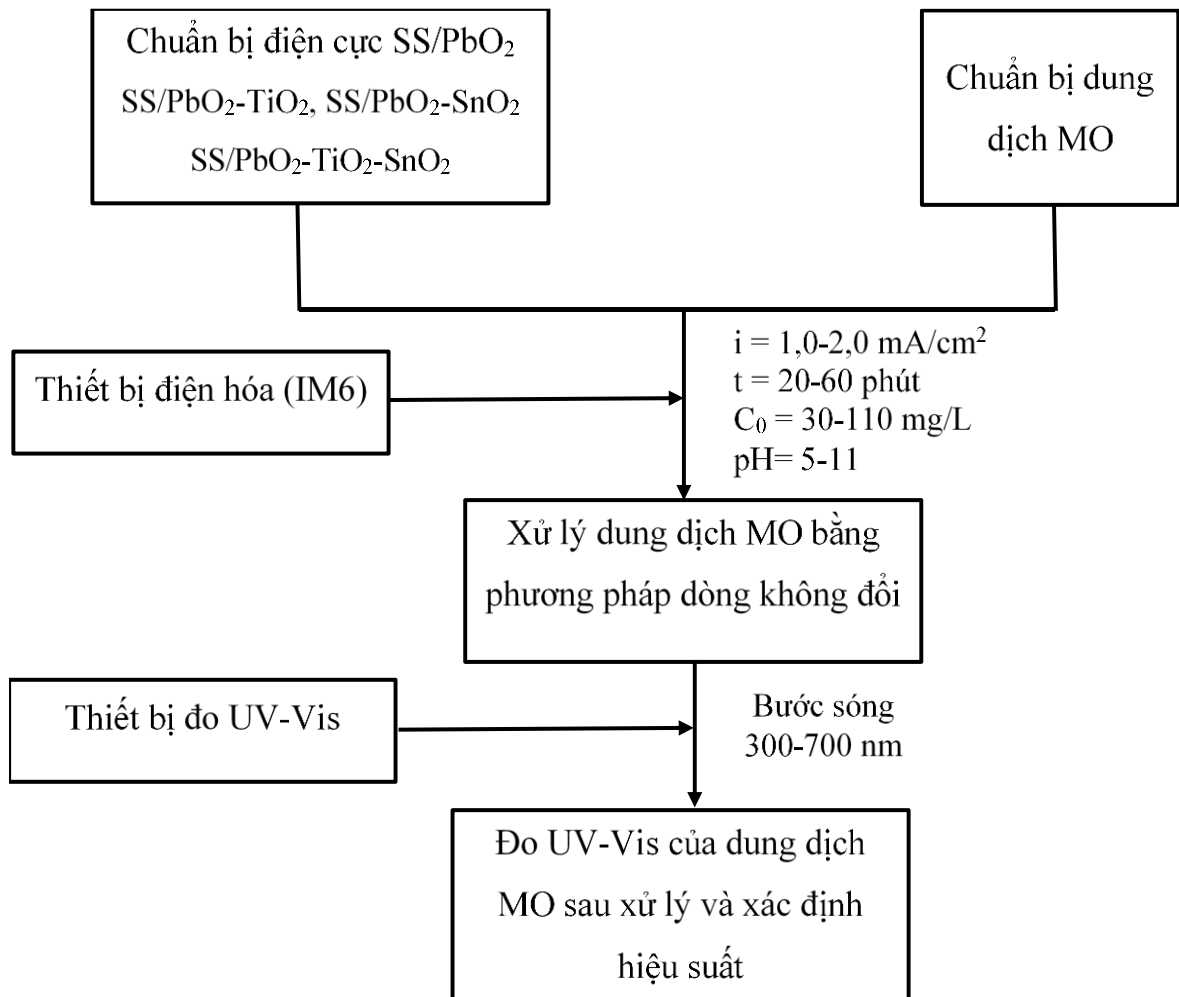
- ✓ Phương pháp quét CV với tốc độ quét 100 mV/s, 30 chu kỳ trong khoảng điện thế từ 0,7÷1,8 V;
- ✓ Đo đường cong phân cực với tốc độ quét 5 mV/s trong khoảng điện thế ± 200 mV so với E_o;
- ✓ Đo phổ tổng trở trong dải tần số 10 mHz ÷ 100 kHz, biên độ 5 mV tại E_o.

2.1.5. Nghiên cứu quá trình xử lý MO

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/PbO₂, SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂-SnO₂, SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂). Sơ đồ quy trình xử lý MO được thể hiện trên hình 2.2.

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình xử lý MO được nghiên cứu bao gồm:

- ✓ Mật độ dòng điện xử lý từ 1,0 đến 2,0 mA/cm²;
- ✓ Thời gian xử lý từ 20 đến 60 phút;
- ✓ Nồng độ dung dịch MO ban đầu từ 30 đến 110 mg/L;
- ✓ Giá trị pH của dung dịch MO từ 5 đến 11.

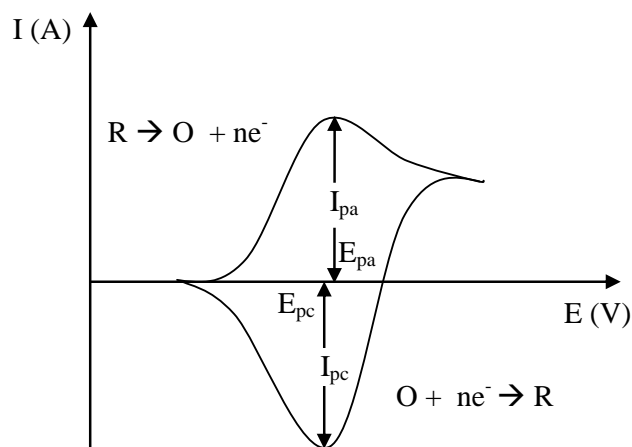


Hình 2.2. Sơ đồ quy trình xử lý MO

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp quét thế tuần hoàn

Nguyên lý: Sử dụng một tín hiệu điện thế biến thiên tuyến tính theo thời gian từ E_1 đến E_2 và ngược lại để áp vào điện cực nghiên cứu, đo dòng đáp ứng theo thời gian và biểu thị mối quan hệ dòng - thế sẽ được đồ thị CV (Hình 2.3). Trên đồ thị CV thể hiện các quá trình oxi hóa - khử xảy ra của phản ứng điện hóa. Quá trình khử ứng với sự xuất hiện pic khi quét thế về phía âm, quá trình oxi hóa ứng với sự xuất hiện pic khi quét thế về phía dương. Từ đồ thị CV thu được ta có thể đánh giá được tính chất điện hóa đặc trưng của hệ [105,106].



Hình 2.3. Quan hệ giữa dòng - thế trong quét thế tuần hoàn [105]

Trong đó: I_{pa} , I_{pc} : dòng píc anốt và catốt

E_{pa} , E_{pc} : điện thế píc anốt và catốt

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

- ✓ Tổng hợp vật liệu PbO_2 , các composit của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 trên SS;
- ✓ Khảo sát tính chất điện hóa của điện cực SS/ PbO_2 , SS/composit của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV.

Phép đo quét CV được thực hiện trên thiết bị điện hóa IM6 của hãng Zahner Elektrik - Đức (Viện Hóa học - VAST) 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 (đường kính 6 mm đã được đánh bóng điện hóa) khi tổng hợp vật liệu điện cực (điều kiện tổng hợp: Tốc độ quét thế $30 \div 150$ mV/s, số chu kỳ quét từ $100 \div 500$, khoảng thế $1,2 \div 1,7$ V). Các điện cực sau khi đã được tổng hợp thành công (SS/ PbO_2 , SS/composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2) sẽ được tiến hành nghiên cứu tính chất điện hóa (điều kiện khảo sát: Tốc độ quét thế 100 mV/s, số chu kỳ quét 30, khoảng thế $0,7 \div 1,8$ V).

2.2.2. Phương pháp tổng trở điện hóa

Nguyên lý: Áp vào hệ nghiên cứu một điện thế hoặc dòng điện với biên độ dao động nhỏ sẽ thu được tín hiệu đáp ứng có dạng hình sin và lệch pha so với dao động áp vào. Đo độ lệch pha và tổng trở của hệ điện hóa để phân tích quá trình điện

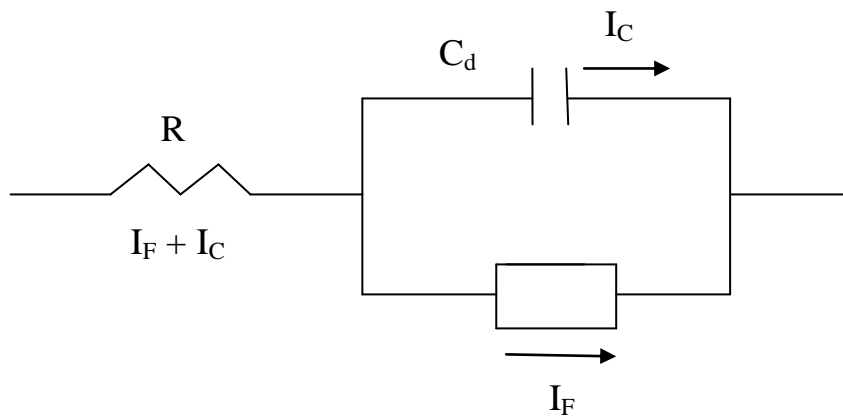
cực như quá trình khuếch tán, điện trở dung dịch, quá trình chuyển điện tích hoặc lý giải về sự phát triển của bề mặt điện cực [105-108].

Khi áp một tín hiệu điện thế dưới dạng hình sin đi qua một hệ điện hóa có tổng trở Z thì thu được một tín hiệu dòng đáp ứng \tilde{i}_t

$$\tilde{u}_t = U_o \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

$$\tilde{i}_t = I_o \sin(\omega t + \phi) \quad (2.2)$$

Với U_o và I_o là biên độ thế và dòng.



Hình 2.4. Sơ đồ mạch điện tương đương

Trên hình 2.4 thể hiện mạch điện tương đương của một bình điện phân. Một bình điện hóa có thể coi như mạch điện bao gồm những thành phần chủ yếu sau:

- ✓ Điện dung của lớp điện tích kép coi như một tụ điện C_d ;
- ✓ Tổng trở của quá trình Faraday Z_f ;
- ✓ Điện trở dung dịch R_{dd} .

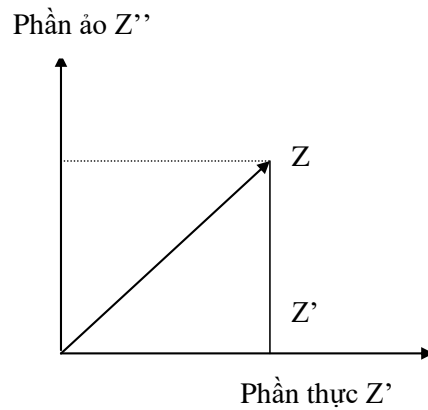
Kết quả đo tổng trở điện hóa được biểu diễn trên mặt phẳng phức (Hình 2.5). Tổng trở được viết dưới dạng phức như sau:

$$Z_\omega = \tilde{u}_\omega / \tilde{i}_\omega = |Z| e^{i\phi} \quad (2.3)$$

$$Z' = |Z| \sin\phi \quad (2.4)$$

$$Z'' = |Z| \cos\phi \quad (2.5)$$

$$Z^2 = |Z''|^2 + |Z'|^2 \quad (2.6)$$

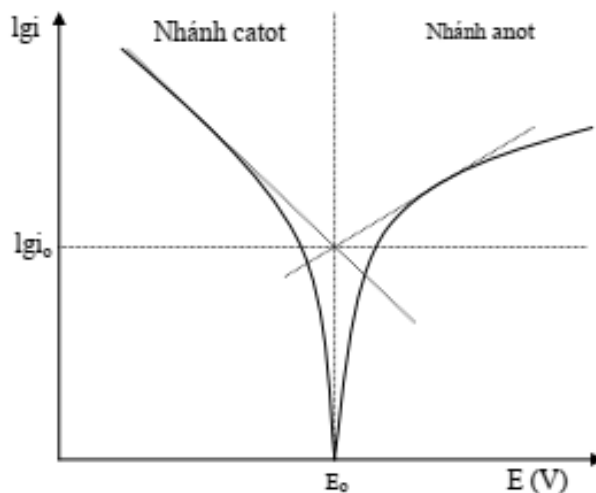


Hình 2.5. Biểu diễn Z trên mặt phẳng phức

Phép đo tổng trở điện hóa để khảo sát tính chất điện hóa của điện cực SS/PbO₂, SS/compozit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂ trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M dưới điều kiện chiếu và không chiếu tia UV. Phép đo được thực hiện trên thiết bị điện hóa IM6 của hãng Zahner Elektrik - Đức (Viện Hóa học - VAST) sử dụng hệ 3 điện cực, bao gồm điện cực đối (Pt tấm), điện cực so sánh (Ag/AgCl.KCl bão hòa) và điện cực làm việc (SS/PbO₂, SS/compozit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂) với khoảng tần số từ 10 mHz đến 100 kHz, biên độ 5 mV, đo tại điện thế E_o.

2.2.3. Phương pháp đo đường cong phân cực

Nguyên lý: Áp vào điện cực nghiên cứu một tín hiệu điện thế biến thiên tuyến tính với tốc độ đủ chậm (5 ÷ 10 mV/s) và đo dòng đáp ứng theo thời gian (Hình 2.6). Ngoại suy Tafel xác định mật độ dòng trao đổi của điện cực rắn xốp [107].



Hình 2.6. Đường cong phân cực dạng $l_{gi}-E$ [107]

Đường thẳng Tafel là đoạn thẳng có giá trị cỡ $50 \div 100$ mV. Để tránh sai số kết quả đo, không ngoại suy đường thẳng Tafel trong vùng sát E_o hoặc trong vùng có quá thế quá lớn.

Phương trình đường thẳng Tafel:

Nhánh anôt:

$$\lg i_a = \lg i_o + \frac{(1-\alpha)zF}{2,303RT} \eta_a \quad (2.7)$$

Nhánh catôt:

$$\lg i_c = \lg i_o - \frac{\alpha zF}{2,303RT} \eta_c \quad (2.8)$$

Trong đó: F là hằng số Faraday, R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối (K).

Từ phương trình Tafel người ta có thể xác định được các thông số động học i_o , α , z và độ dốc Tafel, i_o còn gọi là mật độ dòng ăn mòn hay mật độ dòng trao đổi tùy thuộc vào bản chất của điện cực cần đo là lớp phủ bảo vệ ăn mòn hay là điện cực rắn xốp.

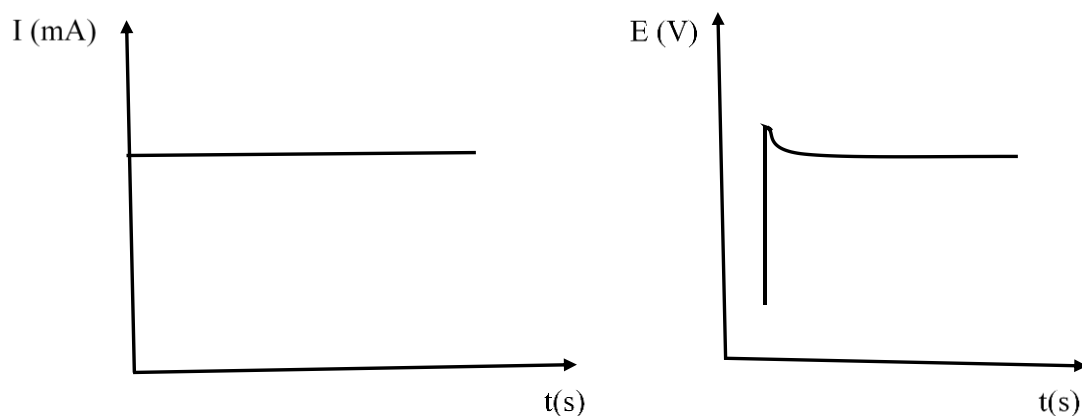
Phép đo đường cong phân cực để xác định mật độ dòng trao đổi i_o được thực hiện trên thiết bị điện hóa IM6 của hãng Zahner Elektrik - Đức (Viện Hóa học-VAST) sử dụng hệ 3 điện cực: điện cực đối (Pt tấm), điện cực so sánh (Ag/AgCl.KCl bão hòa), điện cực làm việc (SS/PbO₂, SS/compozit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂) với khoảng điện thế ± 200 mV so với E_o , tốc độ quét 5 mV/s.

2.2.4. Phương pháp dòng tĩnh

Phương pháp dòng tĩnh là áp vào điện cực nghiên cứu một tín hiệu dòng điện không đổi trong một khoảng thời gian t và đo điện thế đáp ứng theo thời gian (Hình 2.7) [106].

Sử dụng phương pháp dòng tĩnh để xử lý MO với hệ ba điện cực, trong đó điện cực anot là SS/PbO₂, hoặc SS/compozit của PbO₂ với TiO₂ và SnO₂, điện cực đối là tấm Pt, điện cực so sánh là Ag/AgCl.KCl bão hòa. Mật độ dòng được chọn từ 1,0 đến

2,0 mA/cm² với thời gian xử lý từ 10 ÷ 60 phút. Phép đo được thực hiện trên thiết bị điện hóa IM6 của hãng Zahner Elektrik - Đức (Viện Hóa học - VAST).



Hình 2.7. Quan hệ $I-t$ và đáp ứng $E-t$ trong phương pháp dòng tĩnh [106]

2.2.5. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X là phương pháp nhận diện nhanh và chính xác các pha tinh thể, đồng thời có thể sử dụng để định lượng pha tinh thể và kích thước hạt với độ tin cậy cao. Đây là phương pháp không phá hủy mẫu.

Theo nguyên lý cấu tạo tinh thể, mạng tinh thể nguyên tử hay ion phân bố đều đặn trong không gian theo một quy luật nhất định, khoảng cách giữa các nút mạng vào khoảng vài Ångstron (Å) tức là xấp xỉ với bước sóng tia Ronghen (tia X). Do đó khi chiếu chùm tia X tới bề mặt tinh thể và đi sâu vào bên trong mạng lưới tinh thể thì mạng tinh thể này đóng vai trò như một cách tử nhiễu xạ đặc biệt. Các nguyên tử, ion bị kích thích bởi chùm tia X sẽ thành các tâm phát ra các tia phản xạ [109,110].

Hơn nữa các nguyên tử, ion này được phân bố trên các mặt song song. Do đó khoảng cách giữa hai mặt cạnh nhau được tính theo phương trình (2.9).

$$\Delta = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

Trong đó:

d : Khoảng cách giữa hai mặt song song.

θ : Góc giữa chùm tia X và mặt phẳng phản xạ.

Δ : Hiệu quang trình của hai tia phản xạ.

Theo điều kiện giao thoa, để các sóng phản xạ trên hai mặt phẳng cùng pha thì hiệu quang trình phải bằng nguyên lần bước sóng (Phương trình (2.10)).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (2.10)$$

Đây là hệ thức Vulf - Bragg, phương trình cơ sở để nghiên cứu cấu trúc mạng tinh thể. Căn cứ vào cực đại nhiễu xạ trên giản đồ (giá trị 2θ), có thể suy ra d theo công thức (2.10). So sánh giá trị d tìm được với d chuẩn sẽ xác định được thành phần cấu trúc mạng tinh thể của chất cần nghiên cứu. Từ chỉ số Miller (hkl) có thể xác định được hằng số mạng a , b , c . Chính vì vậy phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu.

Phương pháp XRD còn cho phép xác định kích thước trung bình của tinh thể. Bản chất vật lý của phương pháp xác định kích thước tinh thể bằng phương pháp XRD là kích thước hạt và độ rộng của vạch nhiễu xạ có mối liên hệ phụ thuộc. Mẫu có các hạt với kích thước lớn thì độ rộng vạch nhiễu xạ bé và ngược lại. Scherrer đã đưa ra công thức tính toán kích thước hạt trung bình của tinh thể theo phương trình (2.11).

$$D_{tb} = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.11)$$

Trong đó:

D_{tb} : Đường kính tinh thể trung bình (nm).

θ : Góc nhiễu xạ ($^\circ$).

B : Độ rộng pic đặc trưng (radian) ở độ cao bằng nửa pic cực đại. $B(\text{rad})$ được tính từ $B(^{\circ})$ theo công thức: $B(\text{rad}) = B(^{\circ}) \times \pi/180$

λ : Bước sóng của tia tới (nm)

k : Hằng số Scheerer phụ thuộc vào hình dạng của hạt và chỉ số Miller của vạch nhiễu xạ.

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định các pha tinh thể trong vật liệu PbO_2 , composit của PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 . Phép đo được thực hiện trên thiết bị D8-ADVANCE, hãng Bruker - Đức (Viện Hóa học), đo trực tiếp lớp phủ trên nền SS không cần phá mẫu tạo thành dạng bột với góc nhiễu xạ từ 10° đến 70° .

2.2.6. Phương pháp EDX, kính hiển vi điện tử quét (SEM) và đo độ dày lớp vật liệu điện cực

*) Phương pháp EDX

Phổ tán xạ năng lượng tia X là phương pháp phân tích thành phần hoá học của vật rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ mà chủ yếu là chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử. Khi chùm điện tử có năng lượng lớn được chiếu vào vật rắn, nó sẽ đâm xuyên sâu vào nguyên tử vật rắn và tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử, tương tác này dẫn tới việc tạo ra các tia X có bước sóng đặc trưng tỉ lệ với số nguyên tử Z của nguyên tử theo định luật Mosley (Phương trình (2.12)).

$$f = \nu = \frac{m_e \cdot q_e^4}{8h^3 \cdot e_o^2} \left(\frac{3}{4} \right) (Z - 1)^2 = (2,48 * 10^{15} \text{ Hz})(Z - 1)^2 \quad (2.12)$$

Như vậy với mỗi nguyên tử trong mỗi chất sẽ tương ứng với một tần số tia X phát ra. Dựa vào phổ tia X phát ra sẽ cho thông tin về các nguyên tố hoá học có mặt trong mẫu và tỉ phần các nguyên tố này [111,112].

Phương pháp EDX được sử dụng để phân tích thành phần các nguyên tố hóa học trong vật liệu PbO₂, composit của PbO₂ với TiO₂ và SnO₂. Phép đo EDX được thực hiện trên thiết bị S-4800 của Nhật Bản tại Viện Khoa học Vật liệu, viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với năng lượng tia X từ 0 đến 20 keV.

**) Kính hiển vi điện tử quét (SEM)*

Phương pháp SEM được sử dụng để xác định hình dạng và cấu trúc bề mặt của vật liệu. Nguyên tắc đo như sau: Chiếu chùm tia điện tử vào mẫu nghiên cứu để tạo ảnh, ảnh đó khi đến màn huỳnh quang có thể đạt độ phóng đại rất lớn từ hàng nghìn đến hàng chục nghìn lần [111,113].

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định hình dạng và cấu trúc bề mặt của tinh thể PbO₂ cũng như TiO₂ và SnO₂ trong vật liệu PbO₂ và composit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu được chụp trên thiết bị SM-6510LV, Jeol - Nhật Bản tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới và thiết bị S-4800 của Nhật Bản tại Viện Khoa học Vật liệu với độ phóng đại từ 500 nm đến 10 μm.

**) Phương pháp đo độ dày lớp vật liệu điện cực*

Do lớp vật liệu PbO₂ và các composit trên cơ sở oxit PbO₂, TiO₂, SnO₂ có sự phân biệt rõ với nền SS nên có thể xác định được độ dày lớp vật liệu điện cực trên

thiết bị chụp SEM. Phương pháp đo như sau: đặt nghiêng mẫu và đưa vào thiết bị đo với độ phóng đại 100 μm , đo khoảng cách từ mép trên của vật liệu tới nền SS. Từ đó xác định được độ dày của lớp vật liệu. Phép đo này được thực hiện trên thiết bị SM-6510LV, Jeol- Nhật Bản tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.7. Phương pháp UV-Vis

Phương pháp đo quang là phương pháp phân tích định lượng dựa vào hiệu ứng hấp thụ xảy ra khi phân tử vật chất tương tác với bức xạ điện từ. Phổ UV-Vis thường được đo trong dung dịch loãng hoặc trong pha hơi [114,115]. Vùng bức xạ được sử dụng trong phương pháp này là vùng tử ngoại gần hay khả kiến ứng với bước sóng khoảng từ 200 đến 800nm. Cơ sở của phương pháp này dựa trên định luật hấp thụ ánh sáng Buge - Lambe - Bia (Phương trình ((2.13))).

$$A = \epsilon.l.C \quad (2.13)$$

Trong đó: A – mật độ quang

ϵ – hệ số hấp thụ phân tử gam (l.mol/cm)

l – chiều dày cuvet (cm)

C – nồng độ mol của hợp chất màu (mol/L)

Dựa vào mật độ quang đo được, xác định được nồng độ của cấu tử cần phân tích. Khi biết số sóng của chất, có thể đo mật độ quang Abs tại một bước sóng cố định, xác định độ truyền qua (%T), tỷ lệ mật độ quang, sai khác mật độ quang. Từ đường chuẩn có thể xác định được nồng độ. Có thể đo đa bước sóng.

Phương pháp UV-Vis dùng để xác định độ hấp thụ quang của dung dịch MO có nồng độ 2, 4, 6, 8, 10 mg/L trong dải bước sóng từ 300 ÷ 700 nm (Hình 2.8). Từ phổ UV-Vis xác định độ hấp thụ quang ứng với bước sóng hấp thụ cực đại 465 nm và xây dựng đồ thị mối liên hệ giữa độ hấp thụ quang và nồng độ MO, từ đó xây dựng được đường chuẩn.

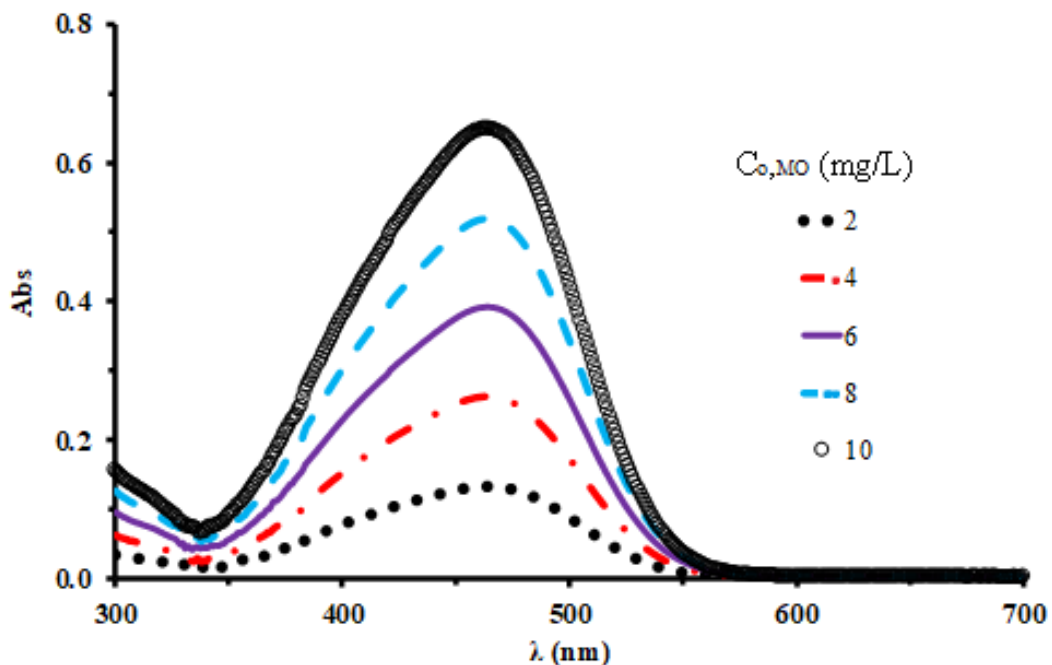
Dựa vào kết quả trên hình 2.8 ta xác định giá trị độ hấp thụ quang tại bước sóng hấp thụ cực đại 465 nm. Kết quả thu được thể hiện trên bảng 2.1.

Từ kết quả thu được trên bảng 2.1 ta xây dựng đồ thị mối liên hệ giữa độ hấp thụ quang và nồng độ dung dịch MO (Hình 2.9). Từ đồ thị trên hình 2.9 xác định được đường chuẩn có dạng $y = 0,0651x$ với độ tuyến tính $R^2 = 0,9999$. Phương trình đường chuẩn này được sử dụng để xác định nồng độ của dung dịch MO sau xử lý, từ đó xác định được hiệu suất xử lý theo phương trình (2.14).

$$H = \frac{C_o - C_t}{C_o} * 100\% \quad (2.14)$$

Với C_o là nồng độ dung dịch trước khi xử lý, C_t là nồng độ dung dịch sau khi xử lý. C_t được xác định dựa vào phương trình đường chuẩn.

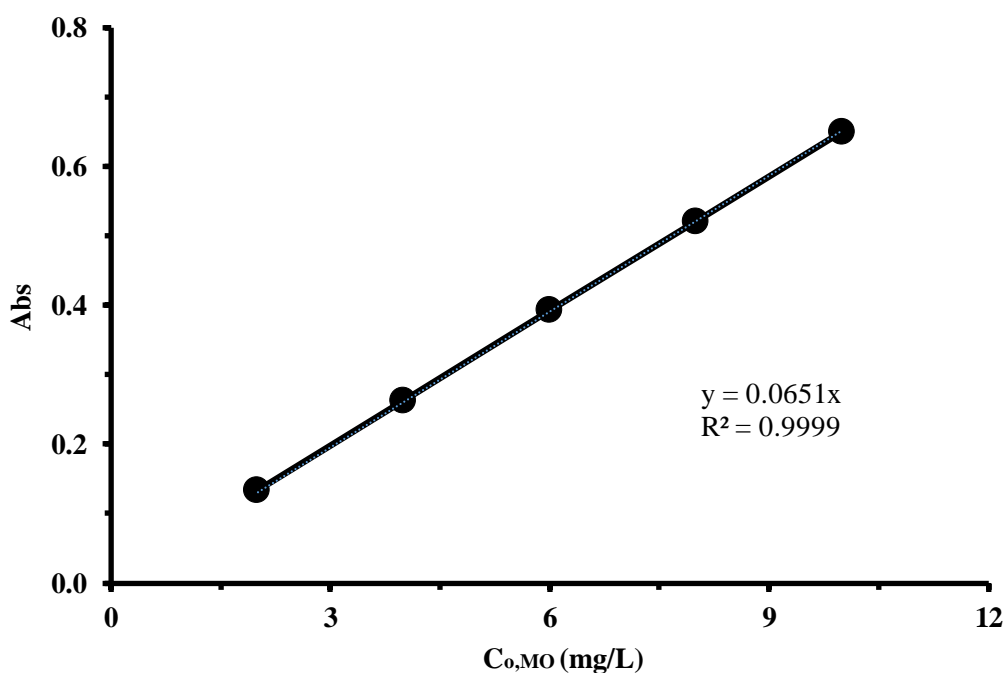
Các dung dịch MO sau khi xử lý ở các điều kiện khác nhau được đo độ hấp thụ quang. Đối với các dung dịch đặc thì cần pha loãng do độ hấp thụ quang chỉ phụ thuộc tuyến tính theo nồng độ ở dải nồng độ thấp nêu ở trên, xác định hiệu suất xử lý dựa vào đường chuẩn đã có. Phép đo này được thực hiện trên thiết bị S80 Biochrom - Anh tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.8. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO với các nồng độ khác nhau

Bảng 2.1. Độ hấp thụ quang của các dung dịch metyl da cam tại bước sóng 465 nm

TT	Nồng độ dung dịch MO (mg/L)	Abs
1	2	0,1335
2	4	0,2626
3	6	0,3922
4	8	0,5203
5	10	0,6493



Hình 2.9. Độ hấp thụ quang theo nồng độ MO tại bước sóng hấp thụ cực đại

2.2.8. Phương pháp đo HPLC/MS

HPLC là một phương pháp sử dụng kỹ thuật chia tách trong đó pha động là chất lỏng và pha tĩnh chứa trong cột là chất rắn đã được phân chia dưới dạng tiểu phân hoặc một chất lỏng phủ lên một chất mang rắn, hay một chất mang đã được biến tính bằng liên kết hóa học với các nhóm chức hữu cơ.

Phổ kế MS được thiết kế để thực hiện 3 chức năng cơ bản: hóa hơi các hợp chất có tính bay hơi khác nhau, tạo ion từ các phân tử ở pha khí nhận được và tách các ion theo tỉ số khối lượng - điện tích của chúng trong điện trường hay từ trường cùng với việc phát hiện và ghi nhận chúng.

Phương pháp HPLC/MS để phân tách các ion đồng thời phát hiện và ghi nhận các phổ của các chất, từ đó xác định được cấu trúc hóa học của các hợp chất hữu cơ [116].

Trong nghiên cứu này sử dụng phương pháp HPLC/MS để phân tích dung dịch MO trước và sau khi xử lý 10 phút, 50 phút nhằm xác định các phân mảnh của MO trong dung dịch, từ đó đề xuất được cơ chế xử lý MO bằng phương pháp điện hóa. Phép đo này được thực hiện trên thiết bị Agilent 6530 Accurate-Mass QTOF - Mỹ tại Viện Hóa sinh biển, viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.9. Phương pháp đo thế oxi hóa khử

Phương pháp đo thế oxi hóa khử (ORP) là phương pháp xác định mức độ oxi hóa của dung dịch. Giá trị ORP sẽ phản ánh bản chất của dung dịch, tức là nó có khả năng cho hoặc nhận điện tử. Từ kết quả đo được cho biết mức độ oxi hóa khử của dung dịch dựa trên mức độ hoạt động của electron trong dung dịch. Giá trị ORP dương cho biết dung dịch chứa nhiều chất oxi hóa, nếu ORP càng dương thì mức độ oxi hóa càng lớn. Giá trị ORP âm cho biết dung dịch chứa nhiều chất khử, nếu ORP càng âm thì mức độ khử càng cao [117].

Phương pháp đo ORP sử dụng để xác định mức độ oxi hóa khử của dung dịch MO trước và sau khi xử lý tại các thời điểm xử lý khác nhau. Từ kết quả thu được có thể đánh giá được mức độ oxi hóa của dung dịch hay độ sạch của dung dịch. Phép đo này được thực hiện trên thiết bị HACH sension 1 (Mỹ) tại Viện Hóa học, viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.10. Phương pháp đo pH

Phương pháp đo pH là phương pháp để xác định môi trường của các dung dịch. Để đo giá trị pH của một dung dịch thì thường dùng các cảm biến có độ nhạy với ion

H_3O^+ . Từ kết quả đo được sẽ xác định được môi trường của dung dịch là axit, bazơ hay trung tính [117].

Phương pháp đo pH sử dụng để xác định giá trị pH của dung dịch MO trước khi xử lý để nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý. Phép đo này được thực hiện trên thiết bị MILWAUKEE SM 102-Romania tại Viện Hóa học, viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.11. Phương pháp đo BET

Nguyên lý: dựa trên việc xác định lượng khí cần thiết để bao phủ bề mặt của một lớp đơn phân tử. Lượng khí này được xác định từ đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của N_2 lỏng theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt BET. Từ đó xác định được diện tích bề mặt riêng của vật liệu [118].

Phương pháp đo BET để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu PbO_2 và các composit trên cơ sở oxit PbO_2 , TiO_2 và SnO_2 . Phép đo này được thực hiện trên thiết bị TriStar II, Micromeritics (Mỹ) tại Viện Hóa học, viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.12. Phương pháp đo độ bám dính của lớp vật liệu điện cực

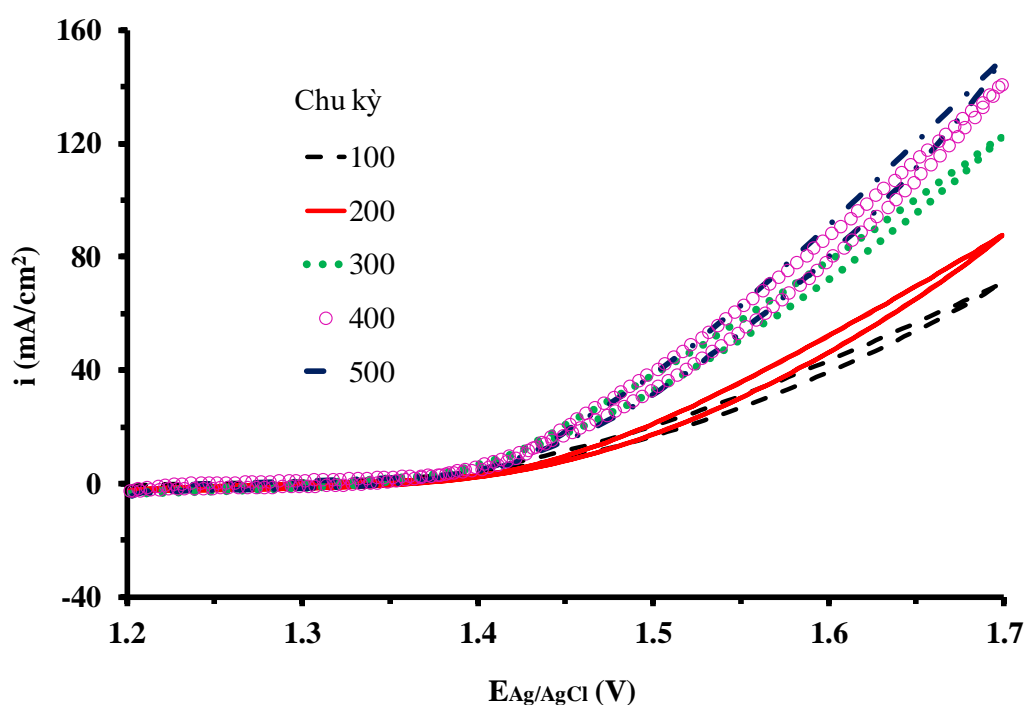
Phương pháp kiểm tra độ bám dính bằng băng keo nhằm xác định độ bám dính của lớp vật liệu bằng cách dán và giật bỏ lớp băng keo chuyên dụng được dán lên lớp vật liệu [119-121]. Phương pháp đo độ bám dính của lớp vật liệu điện cực để xác định độ bám dính của PbO_2 và các composit trên cơ sở PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 trên nền SS. Phép đo này được thực hiện trên thiết bị PosiTest AT-A (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

CHƯƠNG III. 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 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 với tốc độ quét thế không đổi (50 mV/s) khi thay đổi số chu kỳ quét CV từ 100 đến 500 chu kỳ và số chu kỳ quét thế không đổi (300 chu kỳ) khi tốc độ quét thay đổi (30, 50, 100, 150 mV/s) để tìm ra điều kiện tổng hợp tối ưu. Cơ chế hình thành lớp phủ PbO_2 trên nền SS theo các phương trình ((1.6)-(1.8)) [56,122].

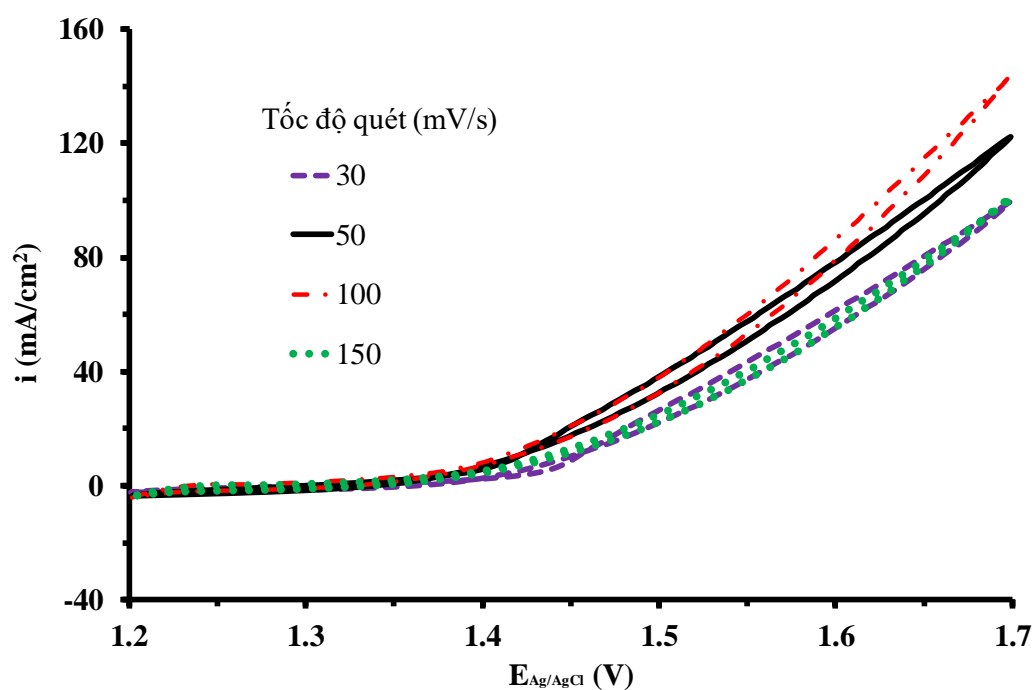


Hình 3.1. Phổ CV chu kỳ cuối khi tổng hợp PbO_2 trên nền SS với tốc độ quét 50 mV/s thay đổi số chu kỳ quét từ 100-500

Phổ CV ở chu kỳ cuối khi tổng hợp PbO_2 trên nền SS với tốc độ quét 50 mV/s thay đổi số chu kỳ quét từ 100-500 chu kỳ (Hình 3.1) và thay đổi tốc độ quét từ 30-150 mV/s với số chu kỳ quét 300 chu kỳ (Hình 3.2). Từ phổ CV khi tiến hành tích phân dòng điện theo thời gian xác định được điện lượng của quá trình tổng hợp, từ đó xác định được khối lượng PbO_2 theo lý thuyết và hiệu suất của quá trình tổng hợp. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.1 và bảng 3.2.

Bảng 3.1. Bảng giá trị điện lượng và khối lượng PbO_2 được tạo thành trên điện cực SS với tốc độ quét 50 mV/s thay đổi số chu kỳ quét từ 100-500

Số chu kỳ quét thế	$Q_{\text{chu kỳ cuối}}$ (mC)	$Q_{\text{tổng}}$ (C)	m_{lt} (g)	m_{tt} (g)	H_{th} (%)
100	109,0	10,85	0,0134	0,0133	99,25
200	126,5	24,55	0,0304	0,0301	99,01
300	198,5	52,81	0,0654	0,0646	98,78
400	215,0	73,1	0,0905	0,0888	98,12
500	221,3	83,79	0,1038	0,1010	97,30



Hình 3.2. Phổ CV chu kỳ cuối khi tổng hợp PbO_2 trên nền SS với số chu kỳ quét 300 và tốc độ quét thay đổi từ 30-150 mV/s

Bảng 3.2. Bảng giá trị điện lượng và khối lượng PbO₂ được tạo thành trên điện cực SS với 300 chu kỳ quét thế và tốc độ quét thay đổi từ 30-150 mV/s

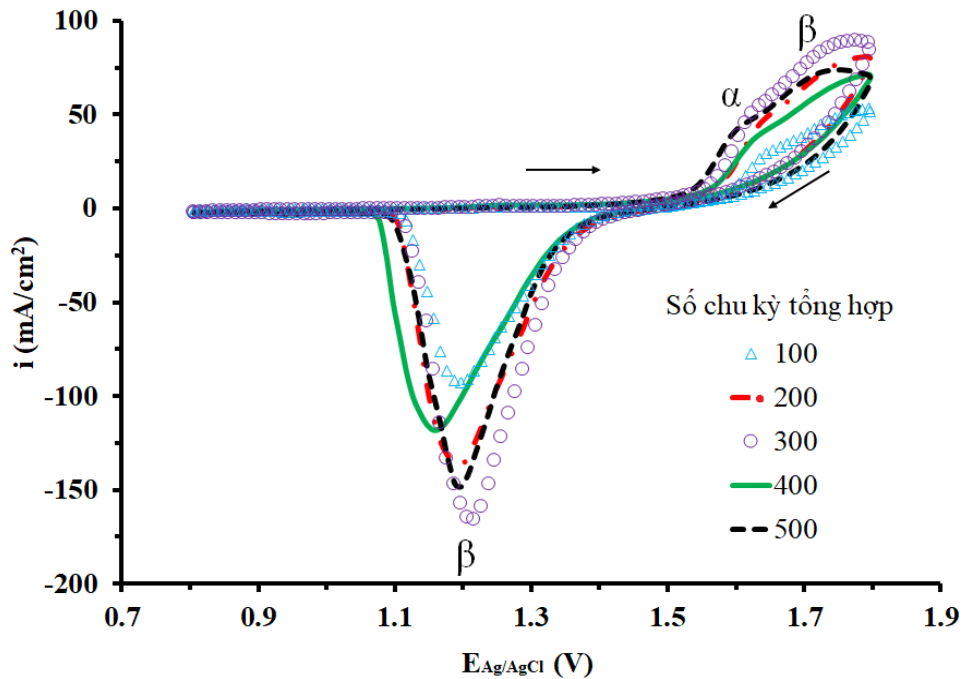
Tốc độ quét thế (mV/s)	Q _{chu kỳ cuối} (mC)	Q _{tổng} (C)	m _{lt} (g)	m _{tt} (g)	H _{th} (%)
30	246,7	65,75	0,0814	0,0808	99,26
50	198,5	52,81	0,0654	0,0646	98,78
100	108,5	27,12	0,0336	0,0328	97,67
150	50,79	13,81	0,0171	0,0165	96,48

Từ kết quả cho thấy hiệu suất của quá trình tổng hợp PbO₂ khá cao chứng tỏ điện lượng cung cấp chủ yếu cho quá trình oxi hóa Pb²⁺ thành PbO₂ và hầu như không có phản ứng phụ xảy ra. Ở cùng tốc độ quét khi tăng số chu kỳ quét thì giá trị điện lượng tăng và khối lượng PbO₂ được tạo thành càng nhiều, tuy nhiên hiệu suất của quá trình tổng hợp giảm từ 99,25 xuống 97,30%. Điều này là do khi tổng hợp càng nhiều chu kỳ thì không chỉ lớp PbO₂ hình thành trên nền SS càng dày mà lượng ion Pb²⁺ trong dung dịch còn lại càng ít đi nên ảnh hưởng đến quá trình khuếch tán tới bề mặt điện cực dẫn đến làm giảm tốc độ phản ứng. Khi giữ cố định 300 chu kỳ quét thế và tăng tốc độ quét thì hiệu suất của quá trình tổng hợp giảm từ 99,26 xuống 96,48%, giá trị điện lượng giảm và khối lượng PbO₂ được tạo thành cũng ít hơn.

3.1.2. Ảnh hưởng của số chu kỳ quét CV khi tổng hợp đến tính chất điện hóa của điện cực SS/PbO₂

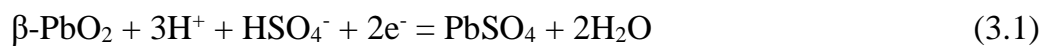
Sản phẩm điện cực SS/PbO₂ được tiến hành quét CV với tốc độ 100 mV/s trong H₂SO₄ 0,5 M. Kết quả phổ CV chu kỳ thứ 30 được thể hiện trên hình 3.3. Từ kết quả này ta có thể xác định được giá trị điện thế và mật độ dòng điện tại các đỉnh

píc oxi hóa và píc khử ứng với số chu kỳ quét CV khác nhau trong quá trình tổng hợp (Bảng 3.3).

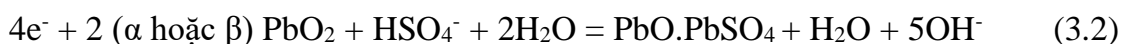


Hình 3.3. Ảnh hưởng của số chu kỳ CV khi tổng hợp điện cực SS/PbO₂ (tốc độ quét thế 50 mV/s, khoảng thế quét 1,2-1,7 V) đến phổ CV của SS/PbO₂ trong H₂SO₄ 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Các thông số ở bảng 3.3 là kết quả xác định được từ hình 3.3. Kết quả cho thấy xuất hiện một píc khử tại vị trí gần 1,2 V tương ứng với quá trình khử β-PbO₂ về dạng PbSO₄ (phản ứng (3.1)).

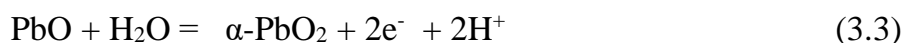


Píc oxi hóa ở gần vị trí 1,65 V thuộc về α-PbO₂. Nguyên nhân xuất hiện píc này có thể giải thích như sau: Quá trình khử β-PbO₂ về PbSO₄ theo phản ứng (3.1) đã nhanh chóng làm thay đổi pH cục bộ, tức là pH sẽ tăng dẫn đến phản ứng (3.2) được hình thành [123].

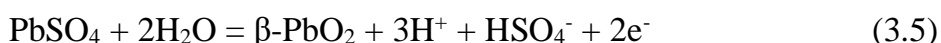


Như vậy một lượng rất nhỏ PbO có thể tồn tại cùng PbSO₄. Một số tác giả khác thì giải thích rằng khi PbO₂ bị khử về PbSO₄ sẽ xảy ra giai đoạn trung gian là PbO₂ bị hòa tan thành PbO, sau đó mới chuyển thành PbSO₄ [108, 124]. Khi ta tiến hành quét thế theo chiều oxi hóa thì xảy ra phản ứng hình thành α-PbO₂ do có PbO tồn tại (xem

phản ứng (3.2)) kết hợp với nước theo phản ứng (3.3) hoặc với oxy hòa tan trong dung dịch theo phản ứng (3.4).



Píc oxi hóa tại vị trí gần 1,75 V tương ứng với quá trình oxi hóa PbSO_4 thành $\beta\text{-PbO}_2$ theo phản ứng (3.5) [54,123, 125, 126].

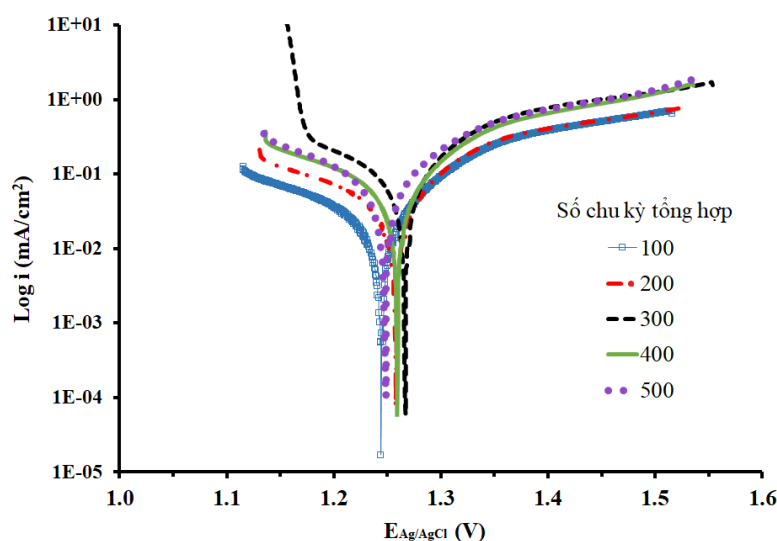


Khi thay đổi số chu kỳ quét CV trong quá trình tổng hợp thì vị trí píc oxi hóa cũng như píc khử đều có dịch chuyển một chút. Kết quả ở bảng 3.3 cho thấy khi tăng số chu kỳ tổng hợp từ 100 lên 300 chu kỳ thì chiều cao píc oxi hóa và píc khử đều tăng (tương ứng từ 49,71 lên 88,18 mA/cm^2 và -93,06 lên -165,78 mA/cm^2), nhưng khi tiếp tục tăng số chu kỳ quét CV khi tổng hợp lên 500 chu kỳ thì chiều cao píc oxi hóa và píc khử lại giảm xuống (tương ứng từ 88,18 xuống 73,71 mA/cm^2 và -165,78 xuống -148,14 mA/cm^2).

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của số chu kỳ quét CV trong quá trình chế tạo điện cực SS/PbO₂ đến giá trị các píc oxi hóa và píc khử của sản phẩm ở chu kỳ thứ 30

Số chu kỳ quét thế	Píc oxi hóa PbSO_4 thành PbO_2				Píc khử PbO_2 thành PbSO_4			
	Dạng α		Dạng β		Dạng α		Dạng β	
	$E_{p,a}$ (V)	$i_{p,a}$ (mA/cm^2)	$E_{p,a}$ (V)	$i_{p,a}$ (mA/cm^2)	$E_{p,c}$ (V)	$i_{p,c}$ (mA/cm^2)	$E_{p,c}$ (V)	$i_{p,c}$ (mA/cm^2)
100	1,66	31,23	1,76	49,71	-	-	1,20	-93,06
200	1,65	48,80	1,77	79,44	-	-	1,20	-136,98
300	1,64	54,21	1,76	88,18	-	-	1,22	-165,78
400	1,65	41,91	1,77	69,79	-	-	1,16	-118,27
500	1,62	45,65	1,75	73,71	-	-	1,20	-148,14

Nguyên nhân có thể do khi tăng số chu kỳ quét CV thì lớp vật liệu phủ lên nền SS sẽ dày hơn, dẫn đến việc dung dịch thẩm thấu vào trong lòng lớp vật liệu cũng khó khăn hơn làm ảnh hưởng đến quá trình biến đổi cấu trúc của PbO₂. Độ cao của pic oxi hóa khử sẽ phản ánh hoạt tính điện hóa của điện cực, giá trị các pic càng cao điện cực có hoạt tính điện hóa càng tốt. Do vậy điều kiện chế tạo điện cực SS/PbO₂ phù hợp nhất là quét 300 chu kỳ vì sản phẩm đạt giá trị mật độ dòng pic oxi hóa cũng như pic khử cao nhất trong số các mẫu đã nghiên cứu. Ngoài việc khảo sát phổ CV của điện cực SS/PbO₂, đường cong phân cực cũng được tiến hành đo trong H₂SO₄ 0,5 M để xác định mật độ dòng trao đổi i₀. Hình 3.4 được sử dụng để xác định i₀ và điện thế E₀ bằng phương pháp ngoại suy Tafel, kết quả được trình bày trên bảng 3.4.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của số chu kỳ quét CV khi tổng hợp (tốc độ quét 50 mV/s) đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/PbO₂ trong H₂SO₄ 0,5 M

Kết quả cho thấy khi tốc độ quét CV không thay đổi (50 mV/s) mà tăng số chu kỳ quét từ 100 lên 300 thì i₀ tăng tương ứng từ 22,22 lên 61,93 μA/cm². Khi tiếp tục tăng số chu kỳ quét lên đến 500 thì i₀ lại giảm từ 61,93 xuống 42,35 μA/cm². Như chúng ta đã biết, vật liệu nào có mật độ dòng trao đổi càng cao thì khả năng xúc tác điện hóa càng tốt. Kết quả cho thấy điện cực SS/PbO₂ chế tạo ở điều kiện 300 chu kỳ có khả năng xúc tác điện hóa tốt nhất trong số các sản phẩm thu được do có i₀ cao nhất (61,93 μA/cm²). Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu phổ quét CV ở

trên. Các nghiên cứu tiếp theo trong luận án này sẽ lựa chọn số chu kỳ quét thể là 300.

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

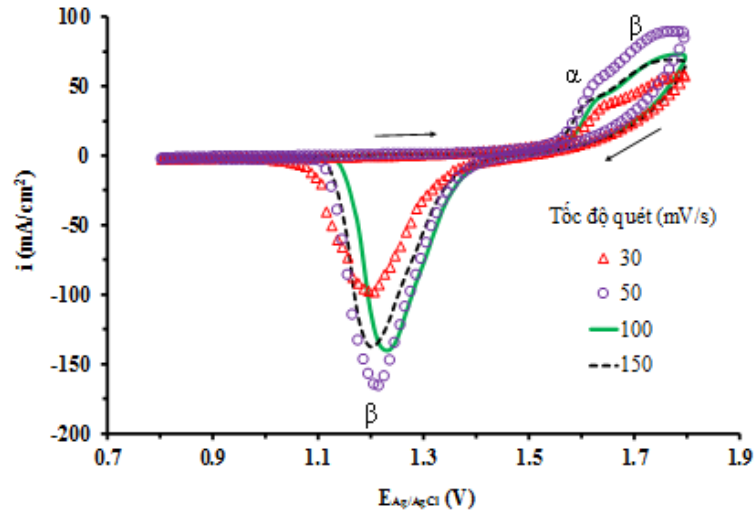
PbO ₂ tổng hợp với số chu kỳ khác nhau	i _o ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E _o (V)
100	22,22	1,245
200	39,63	1,256
300	61,93	1,265
400	55,17	1,257
500	42,35	1,249

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

Kết quả đo phổ CV của điện cực SS/PbO₂ ở chu kỳ thứ 30 trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M (tốc độ quét 100 mV/s, khoảng thế quét 0,8-1,8 V) được thể hiện trên hình 3.5. Trên hình này cũng xuất hiện các pic oxi hóa khử tương tự như hình 3.3 ở trên. Bảng 3.5 là kết quả xác định được từ hình 3.5 phản ánh giá trị điện thế và mật độ dòng điện tại các đỉnh pic oxi hóa và pic khử của từng sản phẩm đã tổng hợp ở các tốc độ quét CV khác nhau.

Kết quả cho thấy khi chế tạo điện cực SS/PbO₂ với số lần quét CV không thay đổi (300 CV) mà tăng tốc độ quét thể từ 30 lên 50 mV/s thì pic anot và pic catot tăng nhanh (tương ứng từ 57,18 lên 88,18 mA/cm² và -98,02 lên -165,78 mA/cm²). Nhưng khi tốc độ quét tăng từ 50 lên 150 mV/s thì chiều cao pic anot và pic catot giảm dần (tương ứng từ 88,18 xuống 68,90 mA/cm² và -165,78 xuống -136,98 mA/cm²), chứng tỏ hoạt tính điện hóa bị giảm khi tăng tốc độ quét thế. Điều này có thể được giải thích rằng khi tổng hợp vật liệu, nếu tốc độ quét thế nhanh (>50 mV/s) thì tốc độ hình thành mầm tinh thể nhanh dẫn đến bề mặt vật liệu mịn và đặc sít gây cản trở quá trình dung

dịch thẩm thấu vào trong lớp vật liệu điện cực. Ngược lại khi tốc độ quét thể chậm hơn 50 mV/s thì tinh thể PbO_2 sẽ lớn gây khó khăn cho quá trình biến đổi cấu trúc giữa PbO_2 và $PbSO_4$. Vì vậy điều kiện tổng hợp phù hợp là 300 chu kỳ với tốc độ quét là 50 mV/s.

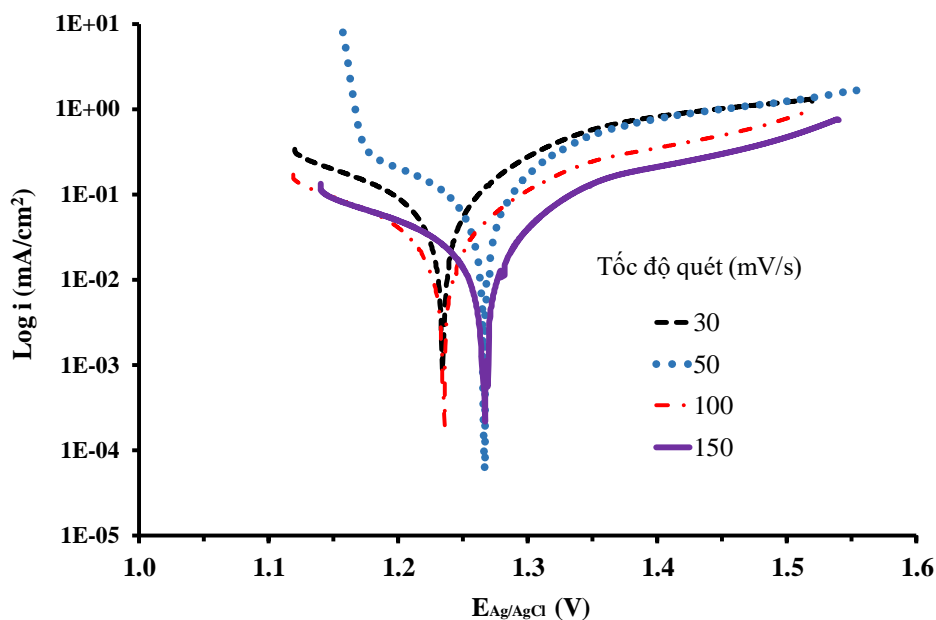


Hình 3.5. Ảnh hưởng của tốc độ quét thể trong quá trình tổng hợp điện cực SS/ PbO_2 (300 chu kỳ, khoảng thế quét 1,2-1,7 V) đến phổ CV của SS/ PbO_2 trong H_2SO_4 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của tốc độ quét thể trong quá trình chế tạo điện cực SS/ PbO_2 đến giá trị các pic oxi hóa và pic khử của sản phẩm ở chu kỳ thứ 30

Tốc độ quét CV (mV/s)	Pic oxi hóa $PbSO_4$ thành PbO_2				Pic khử PbO_2 thành $PbSO_4$			
	Dạng α		Dạng β		Dạng α		Dạng β	
	$E_{p,a}$ (V)	$i_{p,a}$ (mA/cm ²)	$E_{p,a}$ (V)	$i_{p,a}$ (mA/cm ²)	$E_{p,c}$ (V)	$i_{p,c}$ (mA/cm ²)	$E_{p,c}$ (V)	$i_{p,c}$ (mA/cm ²)
30	1,64	36,2	1,77	57,18	-	-	1,20	-98,02
50	1,64	54,21	1,76	88,18	-	-	1,22	-165,78
100	1,64	41,79	1,77	71,94	-	-	1,23	-139,84
150	1,63	41,51	1,76	68,90	-	-	1,20	-136,98

Hình 3.6 thể hiện đường cong phân cực dạng logarit của PbO₂ trên nền SS được tổng hợp bằng phương pháp CV ở 300 chu kỳ với các tốc độ quét thế khác nhau (30, 50, 100 và 150 mV/s) trong H₂SO₄ 0,5 M với tốc độ quét 5 mV/s. Từ đường cong này ta có thể xác định giá trị i_0 và điện thế E_0 bằng phương pháp ngoại suy Tafel, kết quả được thể hiện trên bảng 3.6.



Hình 3.6. Ảnh hưởng tốc độ quét thế trong quá trình tổng hợp (300 CV) đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/PbO₂ trong H₂SO₄ 0,5 M (tốc độ quét 5 mV/s)

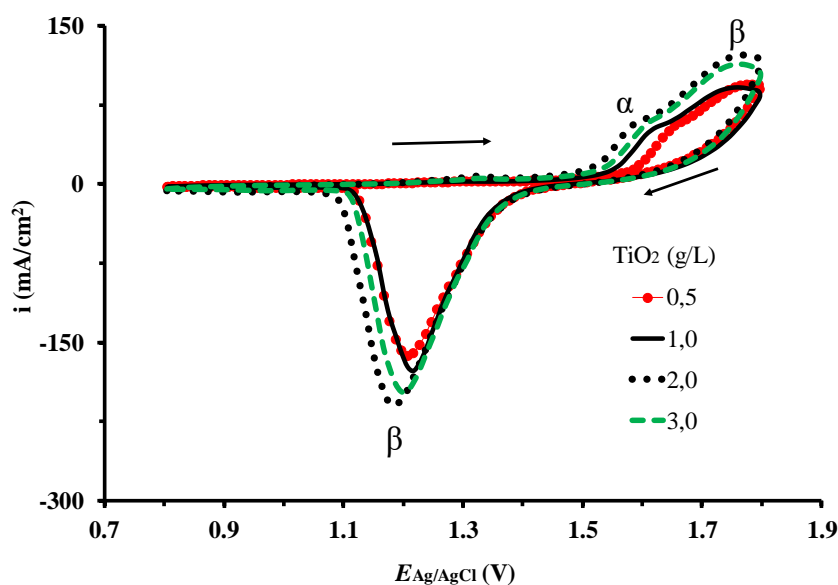
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế trong quá trình tổng hợp PbO₂ (300 CV) đến các thông số động học thu được từ hình 3.6

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

Số liệu thu được ở bảng 3.6 cho thấy ở cùng chế độ tổng hợp là 300 chu kỳ, khi tăng tốc độ quét thế từ 30 lên 50 mV/s thì i_0 tăng từ 57,32 lên 61,93 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, nhưng khi tiếp tục tăng tốc độ quét thế cao hơn thì i_0 giảm xuống còn 21,55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nguyên nhân có thể được giải thích như sau: Khi tốc độ quét càng nhanh thì lượng tinh thể hình thành càng nhiều và cũng càng mịn dẫn đến lớp phủ đặc sít so với tổng hợp ở tốc độ chậm nên có thể đã làm giảm i_0 đi. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu phổ quét CV ở trên.

3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 và SnO_2 khi tổng hợp composit

Để nâng cao hoạt tính điện hóa của vật liệu thì việc biến tính chúng bằng cách pha tạp với các oxit kim loại để tạo ra composit có những ưu điểm vượt trội đang là hướng nghiên cứu được nhiều nhà khoa học quan tâm. Trong khuôn khổ của luận án này TiO_2 và SnO_2 sử dụng để pha tạp với PbO_2 nhằm tạo ra các composit hai thành phần ($\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$) và composit ba thành phần ($\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$) ở điều kiện tổng hợp tối ưu 50 mV/s, 300 chu kỳ. Trong đó nồng độ TiO_2 thay đổi từ 0,5 đến 3,0 g/L và nồng độ SnO_2 thay đổi từ 0,5 đến 2,5 g/L khi tổng hợp vật liệu composit hai thành phần. Khi tổng hợp composit ba thành phần, nồng độ TiO_2 được giữ ở điều kiện tổng hợp tối ưu để khảo sát sự thay đổi nồng độ của SnO_2 từ 1,0 đến 2,0 g/L.



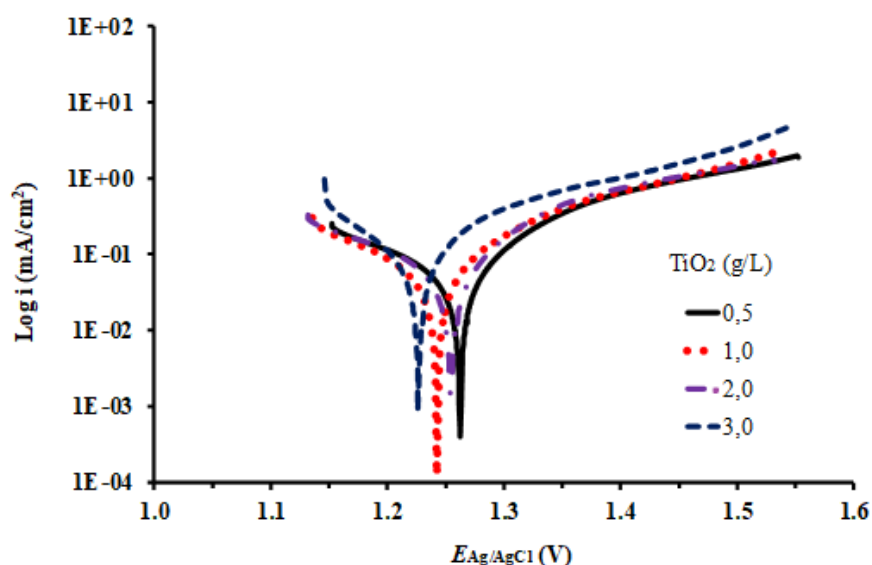
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 khi tổng hợp đến phổ CV của điện cực $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ trong H_2SO_4 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Kết quả đo phổ CV (chu kỳ 30) của các điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂-SnO₂ và SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M với tốc độ quét thế 100 mV/s được thể hiện trên hình 3.7, 3.9 và 3.11 tương ứng. Trên hình 3.7 xuất hiện hai pic oxi hóa đại diện cho dạng α và β -PbO₂ tại điện thế 1,61 và 1,77 V, một pic khử của β -PbO₂ về PbSO₄ tại điện thế 1,2 V [54,125].

Bảng 3.7 là kết quả xác định các thông số điện hóa của các pic oxi hóa khử trên hình 3.7 cho thấy với cùng điều kiện tổng hợp (50 mV/s, 300 CV) khi tăng hàm lượng TiO₂ từ 0,5 lên 2,0 g/L thì chiều cao các pic oxi hóa khử đều tăng (tương ứng từ 94,34 lên 122,86 mA/cm² và từ -162,74 lên -209,38 mA/cm²), chứng tỏ hoạt tính điện hóa tăng dần. Nhưng khi nồng độ TiO₂ tiếp tục tăng lên 3,0 g/L thì chiều cao pic oxi hóa khử lại giảm (tương ứng từ 122,86 xuống 113,77 mA/cm² và từ -209,38 xuống -196,60 mA/cm²), tức là hoạt tính điện hóa cũng giảm. Có thể giải thích điều này như sau: Khi cho thêm TiO₂ vào trong dung dịch để tổng hợp composit PbO₂-TiO₂ thì cấu trúc bề mặt của PbO₂ đã bị thay đổi (xem phần phân tích ảnh SEM ở mục 3.1.4) giúp cho cấu trúc tinh thể lúc này trở lên xốp hơn dẫn đến tăng diện tích làm việc. Tuy nhiên khi nồng độ TiO₂ trong dung dịch lớn hơn 2,0 g/L thì độ dẫn lại giảm do chất bán dẫn TiO₂ dẫn điện kém. Như vậy nồng độ TiO₂ 2,0 g/L bổ sung vào dung dịch là phù hợp nhất vì composit thu được có hoạt tính điện hóa tốt nhất.

Bảng 3.7. Giá trị các pic oxi hóa khử ứng với nồng độ TiO₂ khác nhau khi tổng hợp điện cực composit

Nồng độ TiO ₂ (g/L)	Pic oxi hóa PbSO ₄ thành PbO ₂				Pic khử PbO ₂ thành PbSO ₄			
	Dạng α		Dạng β		Dạng α		Dạng β	
	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)
0,5	1,66	57,17	1,78	94,34	-	-	1,21	-162,74
1,0	1,62	53,79	1,76	91,33	-	-	1,22	-176,96
2,0	1,61	62,31	1,77	122,86	-	-	1,19	-209,38
3,0	1,62	60,16	1,77	113,77	-	-	1,20	-196,60



Hình 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 khi tổng hợp đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/ PbO_2 - TiO_2 trong H_2SO_4 0,5 M (tốc độ quét 5 mV/s)

Hình 3.8 thể hiện đường cong phân cực dạng logarit của các điện cực composit SS/ PbO_2 - TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp CV (300 chu kỳ, tốc độ quét 50 mV/s, nồng độ TiO_2 thay đổi từ 0,5 đến 3,0 g/L) trong H_2SO_4 0,5 M với tốc độ quét 5 mV/s.

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 khi tổng hợp ở 300 chu kỳ, 50 mV/s đến các thông số động học thu được từ đường cong phân cực

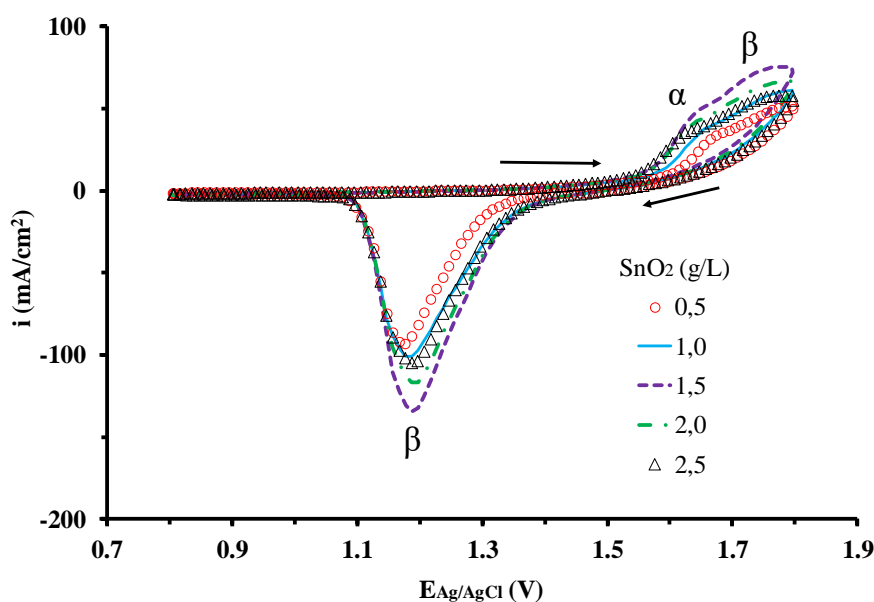
Nồng độ TiO_2 thay đổi khi tổng hợp (g/L)	i_0 ($\mu A/cm^2$)	E_0 (V)
0,5	39,63	1,263
1,0	44,23	1,243
2,0	53,43	1,254
3,0	56,62	1,225

Bảng 3.8 là kết quả xác định các thông số điện hóa (i_0 và E_0) từ hình 3.8 cho thấy khi nồng độ TiO_2 trong dung dịch tổng hợp tăng từ 0,5 lên 2,0 g/L thì i_0 tăng lên (tương ứng từ 39,63 lên 53,43 $\mu A/cm^2$), chứng tỏ hoạt tính điện hóa tăng lên. Tuy

nhiên, khi nồng độ TiO_2 trong dung dịch tiếp tục tăng lên đến 3,0 g/L thì i_0 tăng lên không đáng kể (53,43 lên 56,62 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Như vậy điều kiện phù hợp nhất ở nồng độ TiO_2 là 2,0 g/L. Kết quả này phù hợp với kết quả khảo sát phổ CV ở trên.

Hình 3.9 thể hiện phổ CV của điện cực compozit $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ đo trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M với tốc độ quét thế 100 mV/s. Kết quả cho thấy xuất hiện hai pic oxi hóa đại diện cho α và $\beta\text{-PbO}_2$ tại điện thế 1,65 V và 1,76 V và một pic khử của $\beta\text{-PbO}_2$ về PbSO_4 tại điện thế 1,19 V [54,125].

Các thông số điện hóa của các pic oxi hóa khử được trình bày trên bảng 3.9 cho thấy với cùng điều kiện tổng hợp (50 mV/s, 300 CV) khi tăng hàm lượng SnO_2 từ 0,5 lên 1,5 g/L thì chiều cao pic oxi hóa khử tăng từ 50,07 lên 74,49 mA/cm^2 và từ -93,42 lên -134,75 mA/cm^2 , chứng tỏ hoạt tính điện hóa của điện cực tăng dần. Tuy nhiên khi nồng độ SnO_2 tăng lên 2,5 g/L thì chiều cao pic oxi khử lại giảm (từ 74,49 xuống 57,61 mA/cm^2 và từ -134,75 xuống -104,88 mA/cm^2), tức là hoạt tính điện hóa cũng giảm.



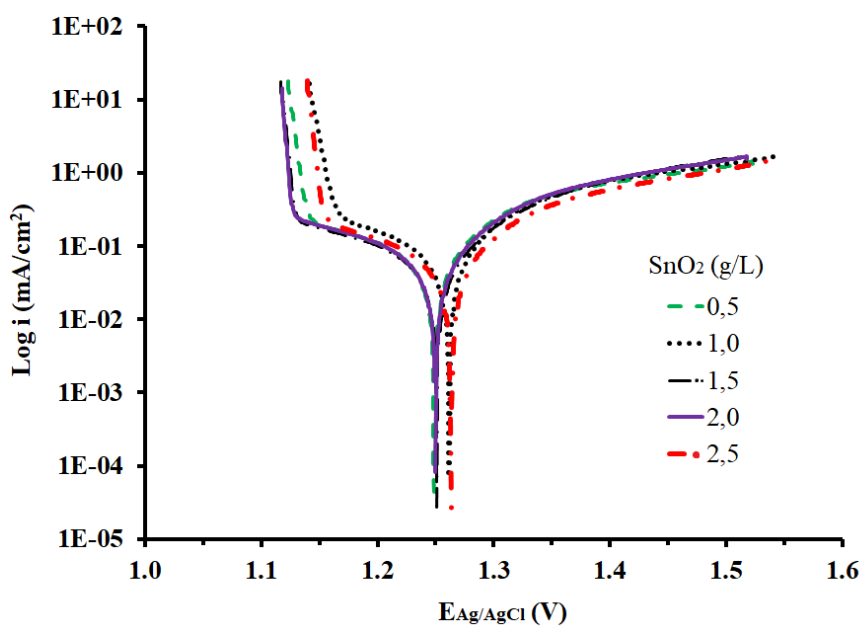
Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ SnO_2 khi tổng hợp đến phổ CV của điện cực $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ trong H_2SO_4 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Có thể giải thích điều này như sau: Khi cho thêm SnO_2 vào trong dung dịch để tổng hợp điện cực compozit $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ đã làm thay đổi cấu trúc của PbO_2 giúp cho cấu trúc tinh thể xốp hơn, tăng diện tích làm việc. Tuy nhiên khi lượng SnO_2

trong dung dịch lớn hơn 1,5 g/L thì độ dẫn lại giảm do chất bán dẫn SnO₂ dẫn điện kém. Như vậy nên sử dụng hàm lượng SnO₂ trong dung dịch là 1,5 g/L sẽ thu được điện cực compozit có hoạt tính điện hóa tốt nhất.

Bảng 3.9. Giá trị các pic oxi hóa và pic khử của điện cực khi sử dụng nồng độ SnO₂ khác nhau trong quá trình tổng hợp vật liệu

Nồng độ SnO ₂ (g/L)	Pic oxi hóa PbSO ₄ thành PbO ₂				Pic khử PbO ₂ thành PbSO ₄			
	Dạng α		Dạng β		Dạng α		Dạng β	
	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)
0,5	1,69	35,13	1,78	50,07	-	-	1,18	-93,42
1,0	1,66	37,33	1,78	59,98	-	-	1,19	-101,20
1,5	1,65	48,73	1,76	74,49	-	-	1,19	-134,75
2,0	1,64	39,99	1,77	65,57	-	-	1,19	-117,06
2,5	1,64	36,69	1,77	57,61	-	-	1,19	-104,88



Hình 3.10. Ảnh hưởng của nồng độ SnO₂ khi tổng hợp đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/PbO₂-SnO₂ trong H₂SO₄ 0,5 M

Hình 3.10 thể hiện đường cong phân cực dạng logarit của các điện cực compozit SS/PbO₂-SnO₂ được tổng hợp bằng phương pháp CV với tốc độ quét 50 mV/s, 300 chu kỳ (nồng độ SnO₂ thay đổi từ 0,5 đến 2,5 g/L) trong H₂SO₄ 0,5 M với tốc độ quét 5 mV/s. Từ đây có thể xác định được i_0 và điện thế E_0 bằng phương pháp ngoại suy Tafel, kết quả được thể hiện trên bảng 3.10.

Bảng 3.10. Ảnh hưởng của nồng độ SnO₂ khi tổng hợp ở 300 chu kỳ, 50 mV/s đến các thông số động học xác định được từ hình 3.10

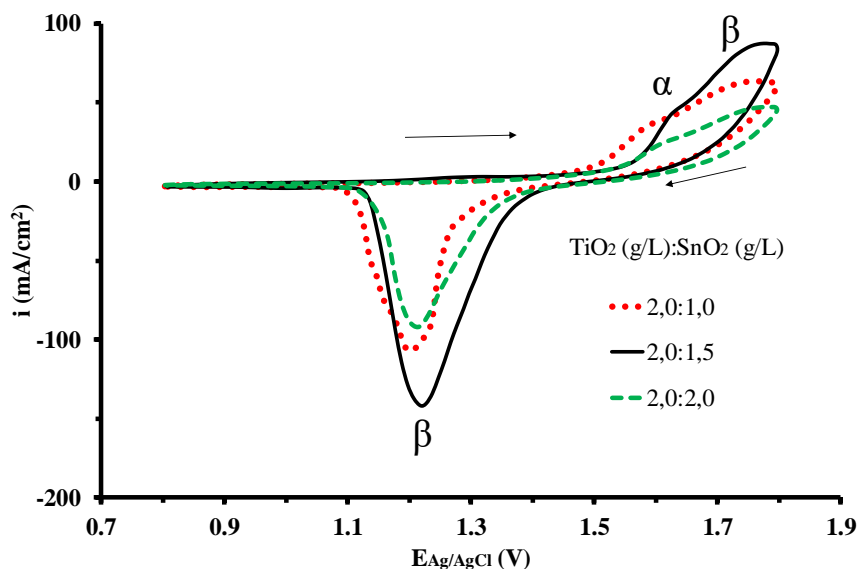
Nồng độ SnO ₂ thay đổi khi tổng hợp (g/L)	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_0 (V)
0,5	60,51	1,249
1,0	64,05	1,262
1,5	65,12	1,251
2,0	63,69	1,249
2,5	59,45	1,262

Kết quả cho thấy khi tăng nồng độ SnO₂ trong dung dịch tổng hợp từ 0,5 lên 1,5 g/L thì i_0 tăng lên (từ 60,51 lên 65,12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), chứng tỏ hoạt tính điện hóa tăng. Nhưng khi nồng độ SnO₂ trong dung dịch tiếp tục tăng lên đến 2,5 g/L thì i_0 lại giảm từ 65,12 xuống 59,45 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Như vậy điều kiện phù hợp nhất nên sử dụng nồng độ SnO₂ là 1,5 g/L. Kết quả này phù hợp với kết quả khảo sát phổ CV ở trên.

Hình 3.11 thể hiện phổ CV của điện cực compozit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ đo trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M với tốc độ quét thế 100 mV/s. Kết quả cho thấy xuất hiện hai pic oxi hóa đại diện cho dạng α và β -PbO₂ tại điện thế 1,64 V và 1,76 V và một pic khử của β -PbO₂ về PbSO₄ tại điện thế 1,22 V [54,125].

Các thông số điện hóa của các pic oxi hóa khử được trình bày trên bảng 3.11 cho thấy với cùng điều kiện tổng hợp (50 mV/s, 300 CV, nồng độ TiO₂ 2,0 g/L) khi tăng hàm lượng SnO₂ từ 1,0 lên 1,5 g/L thì chiều cao pic oxi hóa khử đều tăng (từ 63,41 lên 85,63 mA/cm² và từ -106,69 lên -141,54 mA/cm²), chứng tỏ hoạt tính điện

hóa của điện cực tăng dần. Tuy nhiên khi nồng độ SnO₂ tăng lên 2,0 g/L thì chiều cao pic oxi hóa khử lại giảm (từ 85,63 xuống 47,17 mA/cm² và từ -141,54 xuống -91,68 mA/cm²), tức là hoạt tính điện hóa cũng giảm. Như vậy khi chọn nồng độ TiO₂ là 2,0 g/L và SnO₂ là 1,5 g/L thì composit PbO₂-TiO₂-SnO₂ có hoạt tính điện hóa tốt nhất.

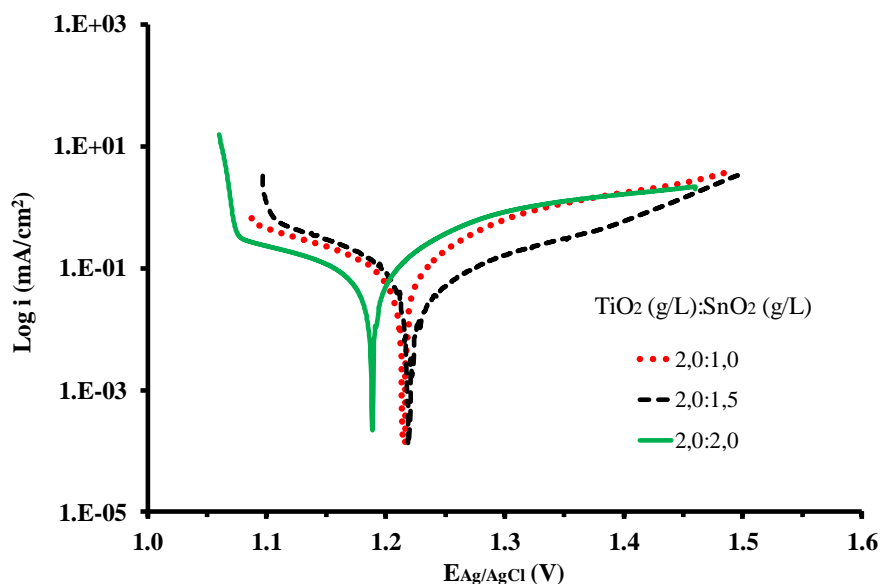


Hình 3.11. Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ và SnO₂ khi tổng hợp đến phổ CV của điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ trong H₂SO₄ 0,5 M (chu kỳ thứ 30, tốc độ quét 100 mV/s, khoảng điện thế quét 0,8 đến 1,8 V)

Bảng 3.11. Giá trị các pic oxi hóa và pic khử của điện cực ứng với tỉ lệ nồng độ TiO₂:SnO₂ khác nhau khi tổng hợp

TiO ₂ : SnO ₂ (g/L)	Pic oxi hóa PbSO ₄ thành PbO ₂				Pic khử PbO ₂ thành PbSO ₄			
	Dạng α		Dạng β		Dạng α		Dạng β	
	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)
2,0:1,0	1,60	36,59	1,77	63,41	-	-	1,20	-106,69
2,0:1,5	1,64	45,79	1,76	85,63	-	-	1,22	-141,54
2,0:2,0	1,62	24,93	1,78	47,17	-	-	1,22	-91,68

Hình 3.12 thể hiện đường cong phân cực dạng logarit (tốc độ quét 5 mV/s) của các điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ được tổng hợp bằng phương pháp CV dưới điều kiện tốc độ quét 50 mV/s, 300 chu kỳ trong H₂SO₄ 0,5 M. Từ đây có thể xác định được i_0 và điện thế E_0 bằng phương pháp ngoại suy Tafel, kết quả được thể hiện trên bảng 3.12.



Hình 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ và SnO₂ khi tổng hợp đến phổ I-E dạng logarit của điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ trong H₂SO₄ 0,5 M

Bảng 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂:SnO₂ khi tổng hợp ở 300 chu kỳ, 50 mV/s đến các thông số động học xác định được từ hình 3.12

TiO ₂ :SnO ₂ (g/L)	i_0 (μ A/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

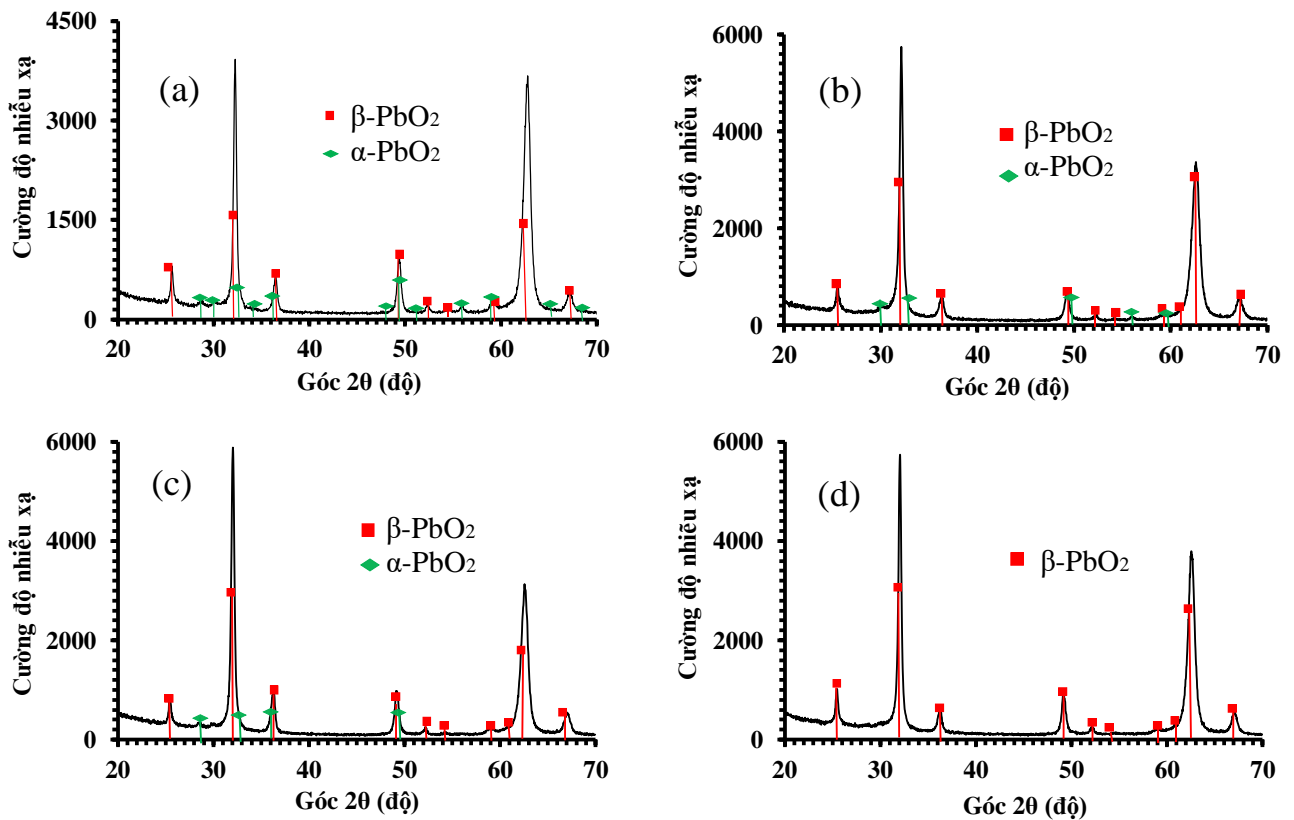
Kết quả cho thấy với nồng độ TiO₂ không đổi (2 g/L), khi tăng nồng độ SnO₂ trong dung dịch tổng hợp từ 1,0 lên 1,5 g/L thì i_0 tăng từ 89,17 lên 101,90 μ A/cm², chứng tỏ hoạt tính điện hóa tăng. Nhưng khi nồng độ SnO₂ trong dung dịch tiếp tục tăng lên đến 2,0 g/L thì i_0 lại giảm từ 101,90 xuống 79,62 μ A/cm². Như vậy điều kiện

phù hợp để tổng hợp composít PbO₂-TiO₂-SnO₂ là nồng độ TiO₂ 2,0 g/L và SnO₂ 1,5 g/L. Kết quả này phù hợp với kết quả khảo sát phổ CV ở trên.

Qua khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ và SnO₂ đến tính chất điện hóa của composít cho thấy với nồng độ TiO₂ là 2,0 g/L và SnO₂ là 1,5 g/L thì điện cực composít hai thành phần SS/PbO₂-TiO₂ và SS/PbO₂-SnO₂ có hoạt tính điện hóa tốt nhất. Khi kết hợp cả TiO₂ và SnO₂ ở nồng độ 2,0 và 1,5 g/L tương ứng sẽ tạo thành điện cực composít ba thành phần SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ có hoạt tính tốt nhất. Điều này là do sự có mặt của cả hai oxít kim loại TiO₂ và SnO₂ trong composít sẽ tạo ra vật liệu mới có độ xốp lớn hơn so với sử dụng riêng rẽ từng loại oxít (xem phần phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ mục 3.2.5) do có số lượng hạt rắn trong vật liệu đã tăng lên.

3.2. Nghiên cứu tính chất của vật liệu PbO₂ và các composít của PbO₂ với TiO₂ và SnO₂

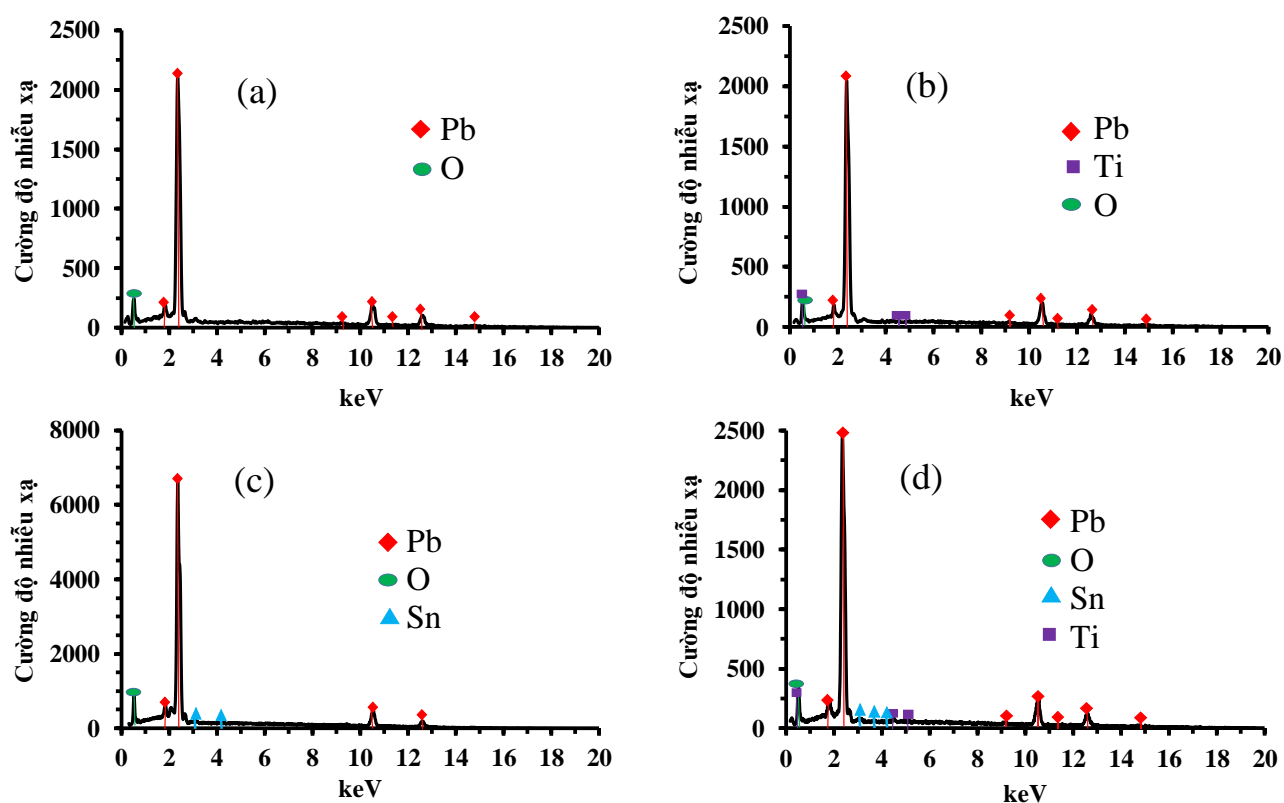
3.2.1. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X



Hình 3.13. Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) PbO₂, (b) composít PbO₂-TiO₂, (c) composít PbO₂-SnO₂, (d) composít PbO₂-TiO₂-SnO₂

Hình 3.13 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của PbO_2 và các composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 . Quan sát trên giản đồ nhiễu xạ tia X của PbO_2 (Hình 3.13a) thể hiện rõ các pic đặc trưng cho dạng thù hình $\beta\text{-PbO}_2$ tại các góc 2θ gần $25,5^\circ$; 32° ; $36,5^\circ$; $49,5^\circ$; $52,5^\circ$; $54,5^\circ$; $61,5^\circ$; $62,5^\circ$ và $67,5^\circ$. Các pic đặc trưng cho dạng thù hình $\alpha\text{-PbO}_2$ tại các góc 2θ gần $28,5^\circ$; 30° ; $32,5^\circ$; $34,2^\circ$; $36,2^\circ$; 48° ; 51° ; 56° ; $59,5^\circ$; $65,5^\circ$ và $68,5^\circ$ [54]. Điều này chứng tỏ sự có mặt của PbO_2 trong lớp vật liệu và nó tồn tại ở cả hai dạng thù hình α và β . Khi quan sát trên hình 3.13b và 3.13c cũng thấy rõ được các pic đặc trưng cho dạng thù hình $\beta\text{-PbO}_2$ và $\alpha\text{-PbO}_2$, tuy nhiên số lượng các pic đặc trưng cho dạng thù hình $\alpha\text{-PbO}_2$ đã giảm đi, trong khi trên hình 3.13d thì chỉ còn các pic đặc trưng cho dạng thù hình $\beta\text{-PbO}_2$. Điều này chứng tỏ sự có mặt của TiO_2 và SnO_2 trong dung dịch tổng hợp đã làm ảnh hưởng đến cấu trúc của PbO_2 . Tuy nhiên, không quan sát thấy sự xuất hiện các pic đặc trưng của TiO_2 và SnO_2 , điều này là do các hạt TiO_2 và SnO_2 có kích thước rất nhỏ (khoảng 7-10 nm và 10-20 nm, tương ứng) và lượng ít nên khó phát ra các tia phản xạ khi có tia X chiếu vào [86].

3.2.2. Phân tích phổ EDX



Hình 3.14. Phổ EDX (a) PbO_2 , (b) composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, (c) composit $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$, (d) composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$

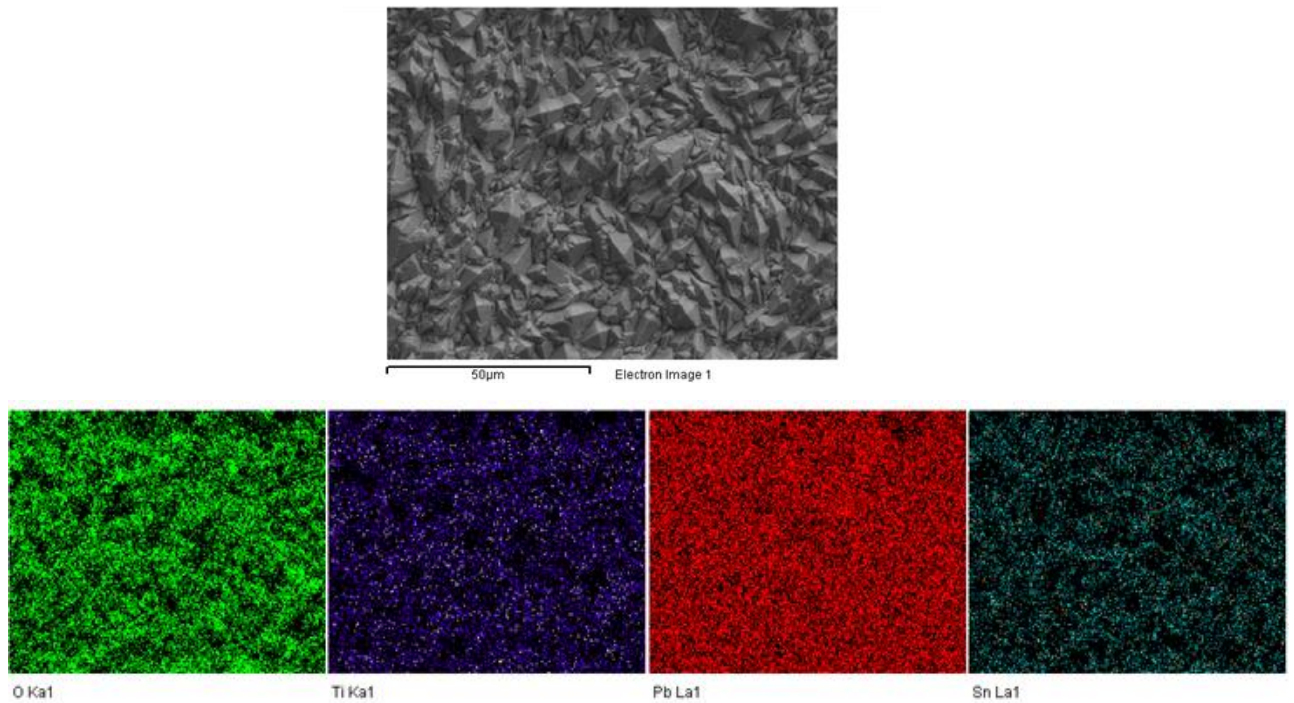
Bảng 3.13. Phần trăm (%) khối lượng các nguyên tố trong vật liệu điện cực

Nguyên tố \ Vật liệu điện cực	PbO ₂	PbO ₂ -TiO ₂	PbO ₂ -SnO ₂	PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂
O K	24,76	24,35	23,63	21,93
Pb K	75,24	75,35	76,26	76,98
Ti K	-	0,30	-	0,72
Sn K	-	-	0,11	0,37
Tổng	100	100	100	100

Phổ tán xạ năng lượng tia X được thực hiện nhằm làm rõ hơn kết quả phân tích trên giản đồ nhiễu xạ Ron-ghen ở trên. Từ kết quả phổ EDX của PbO₂ và các composit (PbO₂-TiO₂, PbO₂-SnO₂, PbO₂-TiO₂-SnO₂) (Hình 3.14) ta thấy rõ các pic đặc trưng cho Pb, O, Ti, Sn [25,31] và tỷ lệ phần trăm khối lượng các nguyên tố trong vật liệu điện cực được thể hiện cụ thể trong bảng 3.13. Điều này chứng tỏ sự có mặt của TiO₂ và SnO₂ trong composit. Như vậy có thể khẳng định đã tổng hợp thành công vật liệu composit trên cơ sở PbO₂, TiO₂ và SnO₂ bằng phương pháp quét CV.

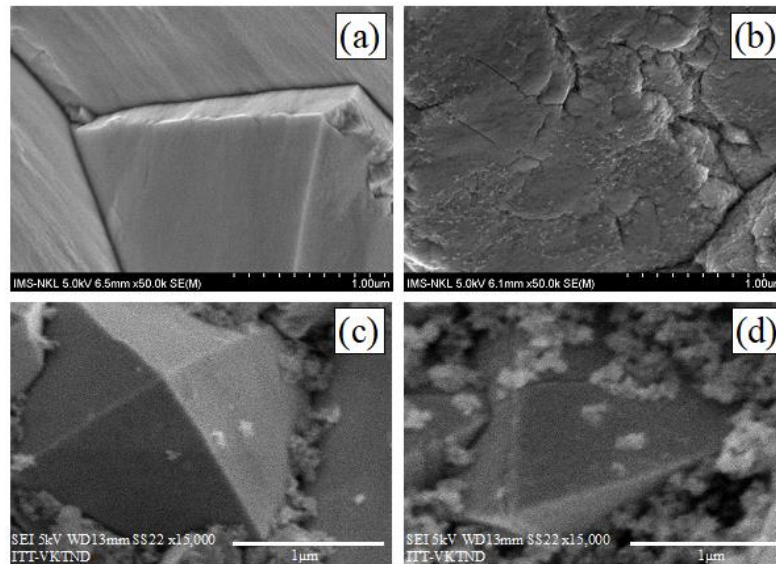
3.2.3. Phổ Element-Mapping

Hình 3.15 thể hiện phổ Element-mapping của composit PbO₂-TiO₂-SnO₂ được tổng hợp dưới điều kiện 300 chu kỳ ở tốc độ quét 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 composit. Kết quả này phù hợp với kết quả trên phổ EDX (Hình 3.14).



Hình 3.15. Phổ Element-mapping của composit $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ tổng hợp dưới điều kiện 300 chu kỳ, 50 mV/s

3.2.4. Phân tích ảnh SEM

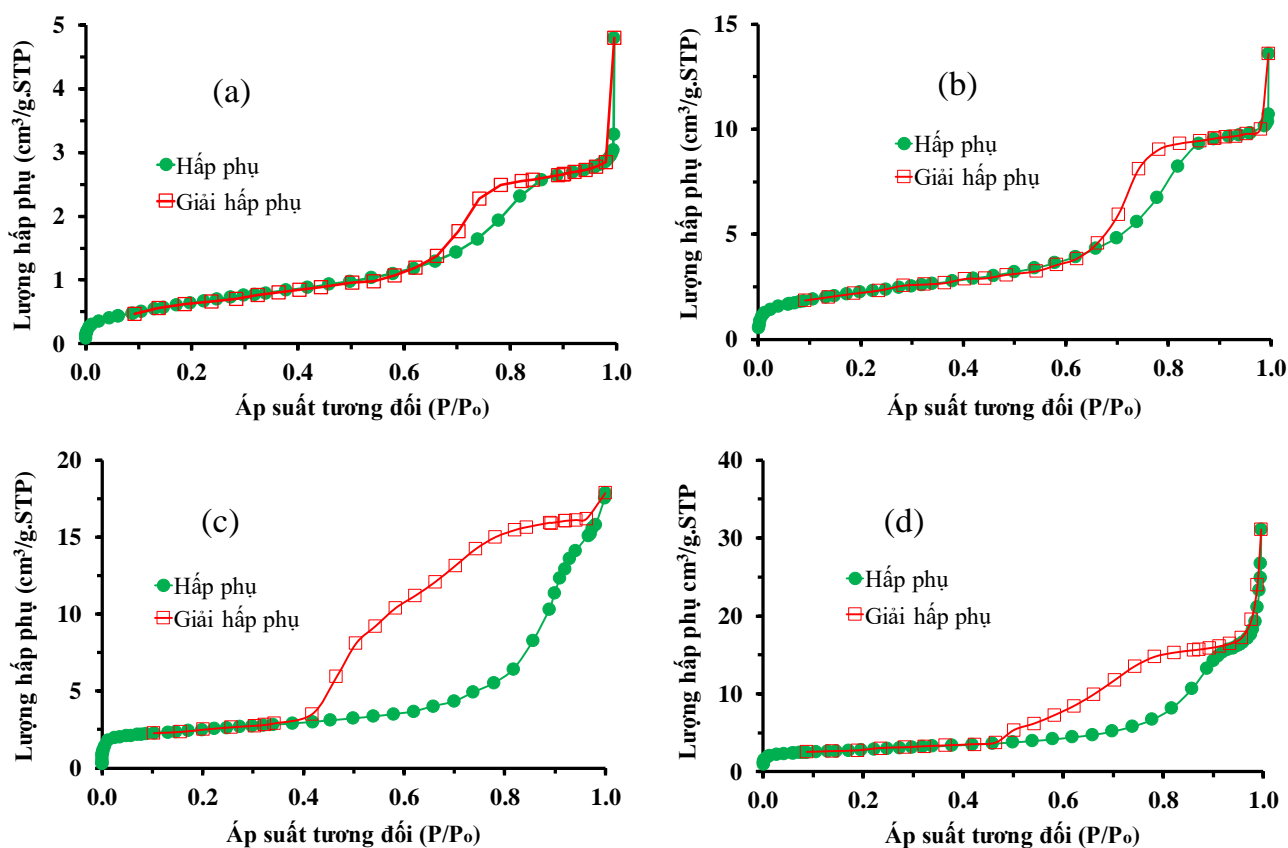


Hình 3.16. Ảnh SEM (a) PbO_2 , (b) composit PbO_2-TiO_2 , (c) composit PbO_2-SnO_2 , (d) composit $PbO_2-TiO_2-SnO_2$

Hình 3.16 là ảnh SEM của vật liệu PbO_2 và các composit trên cơ sở PbO_2 , TiO_2 và SnO_2 được tổng hợp bằng phương pháp quét CV với 300 chu kỳ quét thể ở tốc độ quét là 50 mV/s.

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 $\beta\text{-PbO}_2$ còn các tinh thể nhỏ là cấu trúc của $\alpha\text{-PbO}_2$, chứng tỏ vật liệu thu được đã chứa cả hai dạng thù hình của PbO_2 . Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X. Trên hình 3.16b là ảnh SEM của composit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ cho thấy trên bề mặt của tinh thể PbO_2 có xuất hiện các hạt TiO_2 nằm trên bề mặt và xen kẽ giữa các tinh thể [86]. Trên hình 3.16c (ảnh SEM của composit $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$) có các hạt tinh thể SnO_2 nhỏ nằm trên bề mặt và phân tiếp giáp giữa các tinh thể PbO_2 [31,33]. Trên hình 3.16d (ảnh SEM của composit ba thành phần $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$) có rất nhiều tinh thể nhỏ bám trên bề mặt của PbO_2 và phân tiếp giáp giữa các tinh thể PbO_2 , đó là các hạt TiO_2 và SnO_2 . Kết quả này phù hợp với kết quả chụp EDX và Element-mapping ở trên.

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 $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$

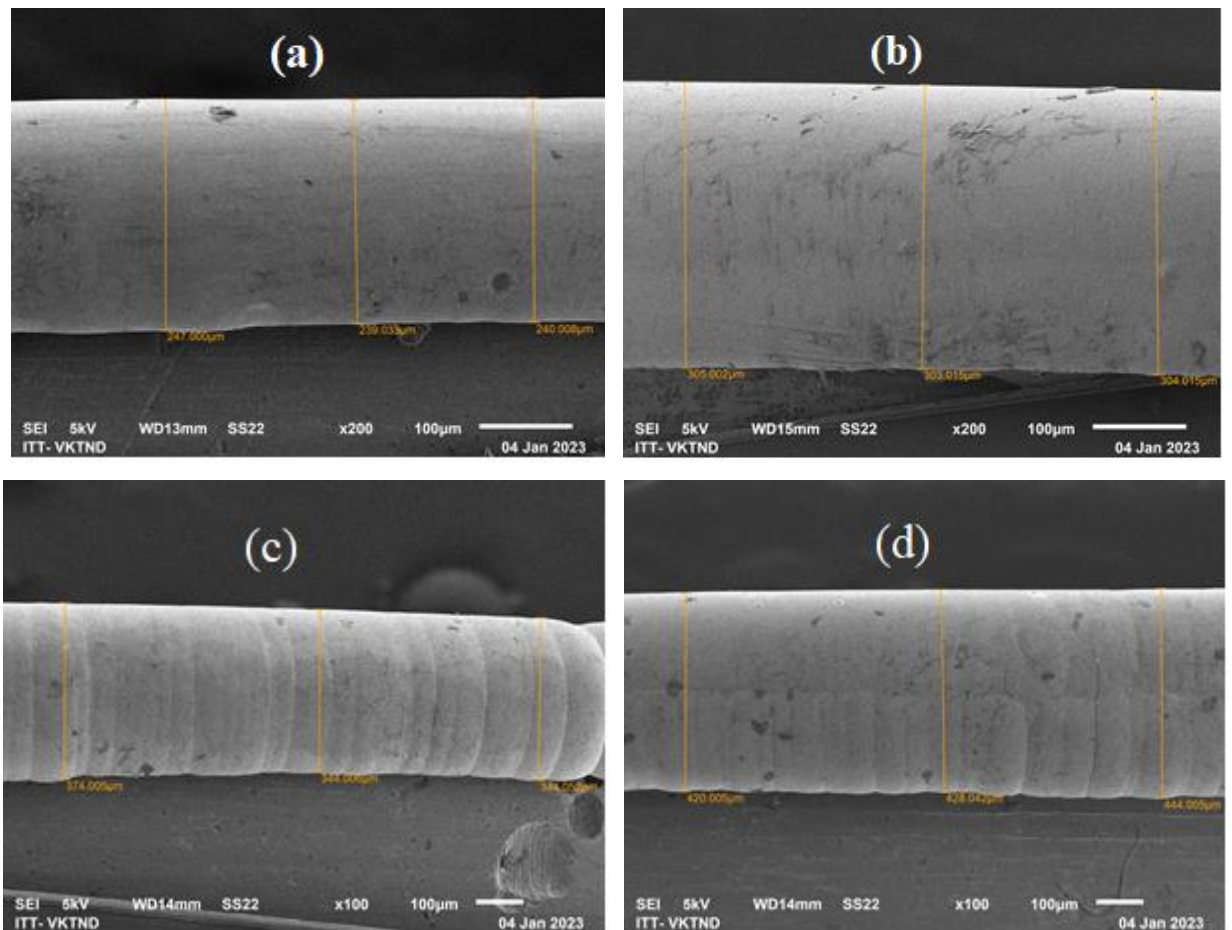
Bảng 3.14. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu PbO_2 và composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)
PbO_2	2,20
PbO_2-TiO_2	7,90
PbO_2-SnO_2	8,30
$PbO_2-TiO_2-SnO_2$	9,55

Hình 3.17 là đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của vật liệu PbO_2 và composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 được tổng hợp bằng phương pháp quét CV với số chu kỳ quét thể là 300 và tốc độ quét là 50 mV/s. Hình dáng vòng trễ giữa đường hấp phụ và giải hấp phụ cho thấy đây là đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 loại IV [127,128]. Từ kết quả đo BET xác định được diện tích bề mặt riêng của vật liệu PbO_2 và các composit. Kết quả thể hiện trong bảng 3.14 cho thấy vật liệu composit ba thành phần $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ có diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với vật liệu PbO_2 và composit hai thành phần (PbO_2-TiO_2 ; PbO_2-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

Kết quả đo chiều dày của lớp vật liệu PbO_2 và các composit trên cơ sở PbO_2 , TiO_2 , SnO_2 được tổng hợp bằng phương pháp quét CV với số chu kỳ quét thể là 300 và tốc độ quét là 50 mV/s thể hiện trên hình 3.18 và bảng 3.15. Kết quả cho thấy rằng khi có mặt TiO_2 và SnO_2 thì chiều dày lớp vật liệu composit đã tăng lên, đặc biệt là composit ba thành phần $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ có chiều dày lớn nhất, đạt 430,684 μm .

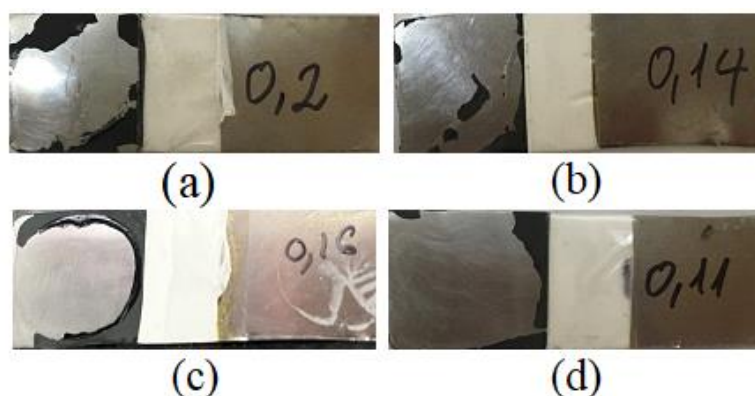


Hình 3.18. Chiều dày của lớp vật liệu điện cực trên nền SS (a) PbO_2 , (b) *composit* PbO_2-TiO_2 , (c) *composit* PbO_2-SnO_2 , (d) *composit* $PbO_2-TiO_2-SnO_2$

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	PbO_2-TiO_2	PbO_2-SnO_2	$PbO_2-TiO_2-SnO_2$
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

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



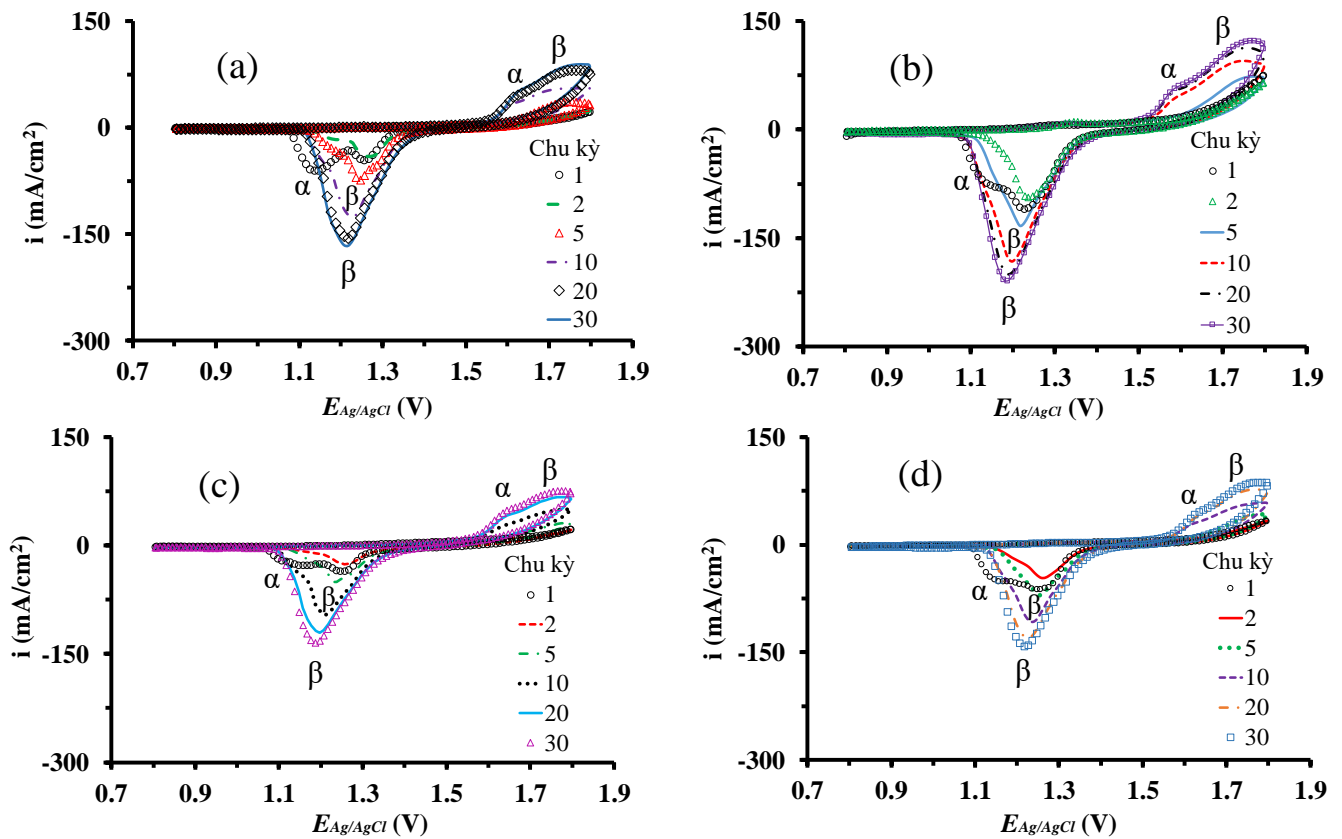
Hình 3.19. Độ bám dính của các lớp vật liệu (a) PbO_2 , (b) PbO_2-TiO_2 , (c) PbO_2-SnO_2 , (d) $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ trên nền SS

Hình 3.19 thể hiện độ bám dính của lớp PbO_2 và composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 trên nền SS (diện tích điện cực 4 cm^2). 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 ba thành phần $PbO_2-TiO_2-SnO_2$ là thấp nhất, đạt 0,11 MPa. Độ bám dính trên nền SS của composit hai thành phần PbO_2-TiO_2 (0,14 MPa) và PbO_2-SnO_2 (0,16 MPa) kém hơn so với PbO_2 , nhưng cũng khá hơn composit ba thành phần. 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.

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

Điện cực SS/ PbO_2 , các điện cực SS/composit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 tổng hợp với 300 chu kỳ ở tốc độ quét thế 50 mV/s được khảo sát CV (tốc độ quét thế 100 mV/s) trong H_2SO_4 0,5 M. Kết quả được thể hiện trên hình 3.20.



Hình 3.20. Phổ quét thế tuần hoàn của các điện cực (a) SS/PbO₂, (b) SS/PbO₂-TiO₂, (c) SS/PbO₂-SnO₂, (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ (tổng hợp tại 300 chu kỳ, 50 mV/s) trong H₂SO₄ 0,5 M với tốc độ quét 100 mV/s

Quan sát trên hình 3.20 và kết quả trên bảng 3.16 cho thấy ở chu kỳ đầu tiên không xuất hiện pic anot nào, tức là vật liệu chỉ tồn tại PbO₂, trong khi lại xuất hiện 2 pic catot đặc trưng cho quá trình khử dạng α và β -PbO₂ về PbSO₄. Ở điện cực PbO₂ (Hình 3.20a) xuất hiện rõ hai pic khử của α và β -PbO₂, trong đó chiều cao pic khử dạng α lớn hơn pic khử dạng β . Tuy nhiên, đối với các compozit (Hình 3.20b-d) thì chiều cao pic khử dạng α thấp hơn pic khử dạng β và sự phân biệt giữa hai pic này cũng chưa rõ ràng, điều này là có thể là do ảnh hưởng của SnO₂ và TiO₂ trong compozit. Từ chu kỳ 2 pic khử dạng α mất dần và chỉ còn quan sát thấy dạng vai pic. Pic khử dạng β ở chu kỳ 2 tuy giảm một chút so với chu kỳ 1, nhưng sau đó lại tăng dần theo số chu kỳ quét và gần như ổn định từ chu kỳ 20. Điều này có thể được giải thích rằng sự biến đổi cấu trúc giữa PbO₂ và PbSO₄ đã cải thiện hoạt tính điện hóa qua nhiều chu kỳ quét cho tới khi ổn định. Ở chu kỳ 5 bắt đầu xuất pic oxi hóa ở dạng β và đến chu kỳ 10 mới xuất hiện cả hai dạng α và β [54,125]. Có thể giải thích điều

này như sau: Sau khi PbO_2 bị khử thành PbSO_4 ở chu kỳ đầu thì chỉ một phần nhỏ được oxi hóa trở lại $\beta\text{-PbO}_2$ vì PbSO_4 không chỉ là vật liệu không dẫn điện mà kích thước tinh thể của nó còn khác xa so với PbO_2 , nên quá trình biến đổi cấu trúc lúc đầu sẽ gặp khó khăn [29]. Khi tiếp tục quét nhiều chu kỳ thì píc oxi hóa khử tăng dần lên, chứng tỏ hoạt tính điện hóa của PbO_2 đã được cải thiện. Mặc dù từ chu kỳ 10 ta có thể quan sát thấy rõ hai píc oxi hóa của dạng α và β , nhưng chỉ còn thấy một píc khử. Điều này có thể giải thích rằng píc khử dạng $\beta\text{-PbO}_2$ đã trùn lên píc khử dạng $\alpha\text{-PbO}_2$ do lượng $\beta\text{-PbO}_2$ nhiều hơn so với $\alpha\text{-PbO}_2$. Ngoài ra, cấu trúc dạng α có thể đã chuyển hóa một phần sang dạng cấu trúc β trước khi bị khử thành PbSO_4 .

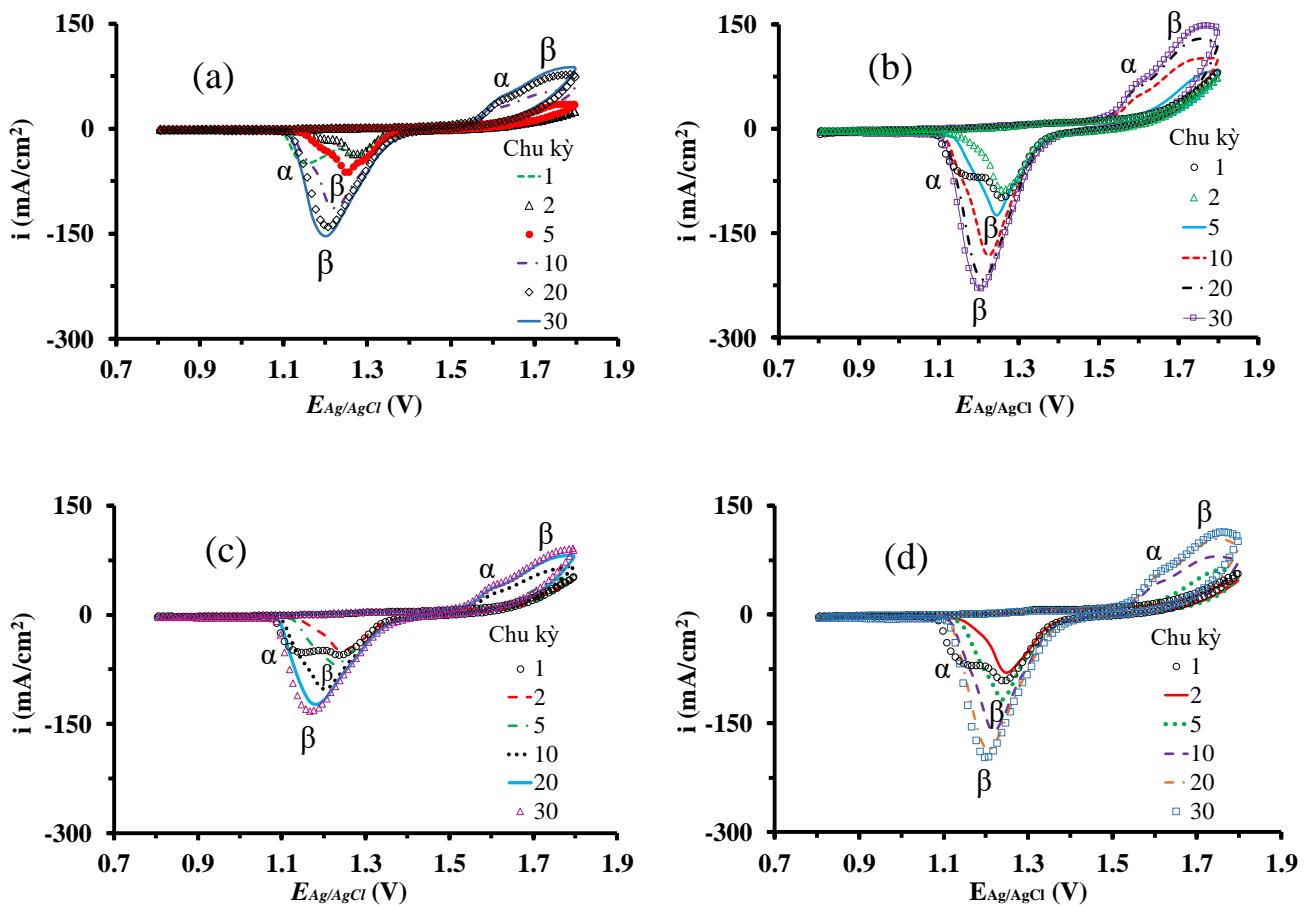
Từ kết quả trên hình 3.20 ta xác định được giá trị điện thế và mật độ dòng điện tại các đỉnh píc oxi hóa khử tương ứng với từng chu kỳ khi khảo sát các điện cực trong H_2SO_4 0,5 M với tốc độ quét thế 100 mV/s. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.16.

Bảng 3.16. Giá trị các píc oxi hóa và píc khử tương ứng tại các chu kỳ khác nhau

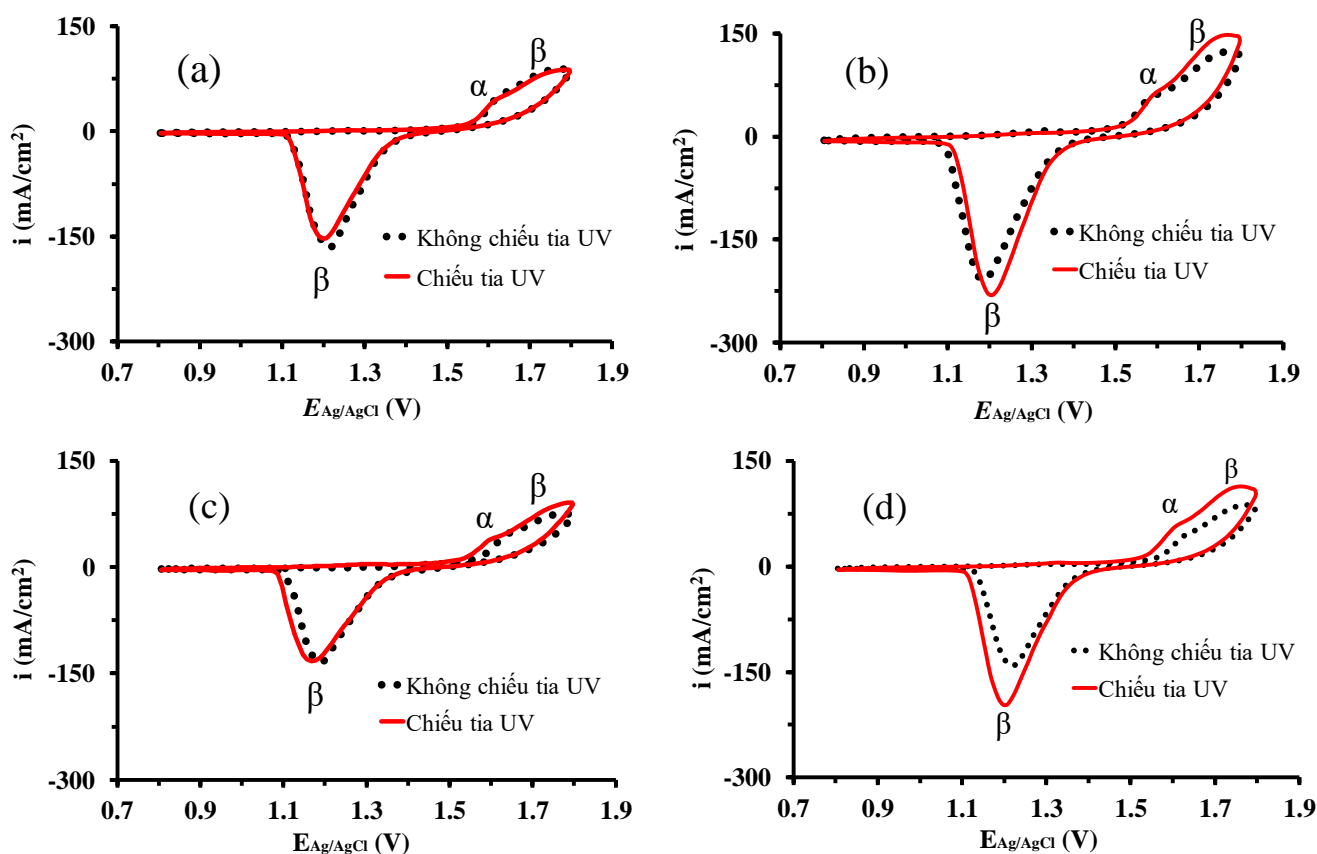
Dạng điện cực	Chu kỳ	Píc oxi hóa PbSO_4 thành PbO_2				Píc khử PbO_2 thành PbSO_4			
		Dạng α		Dạng β		Dạng α		Dạng β	
		$E_{p,a}$ (V)	$i_{p,a}$ (mA/cm ²)	$E_{p,a}$ (V)	$i_{p,a}$ (mA/cm ²)	$E_{p,c}$ (V)	$i_{p,c}$ (mA/cm ²)	$E_{p,c}$ (V)	$i_{p,c}$ (mA/cm ²)
SS/ PbO_2	1	-	-	-	-	1,14	-61,29	1,26	-45,97
	2	-	-	-	-	-	-	1,27	-40,69
	5	1,64	13,15	1,75	36,48	-	-	1,25	-73,85
	10	1,62	34,53	1,72	54,28	-	-	1,23	-126,54
	20	1,63	45,90	1,77	81,14	-	-	1,22	-155,84
	30	1,62	50,28	1,76	88,18	-	-	1,22	-165,78

SS/PbO ₂ -TiO ₂	1	-	-	-	-	1,16	-79,12	1,23	-110,05
	2	-	-	-	-	-	-	1,24	-94,13
	5	1,61	21,26	1,77	73,39	-	-	1,22	-133,51
	10	1,61	49,72	1,75	95,12	-	-	1,20	-182,13
	20	1,61	60,30	1,77	11,75	-	-	1,19	-204,85
	30	1,60	59,98	1,77	122,86	-	-	1,19	-209,38
SS/PbO ₂ -SnO ₂	1	-	-	-	-	1,16	-27,6	1,25	-35,6
	2	-	-	-	-	-	-	1,26	-25,52
	5	1,66	13,54	1,76	28,65	-	-	1,23	-50,74
	10	1,66	30,71	1,76	48,27	-	-	1,21	-95,93
	20	1,66	43,67	1,76	65,99	-	-	1,20	-121,02
	30	1,65	48,73	1,76	74,49	-	-	1,19	-134,75
SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	1	-	-	-	-	1,17	-52,05	1,25	-62,49
	2	-	-	-	-	-	-	1,26	-46,36
	5	1,64	13,09	1,77	41,08	-	-	1,26	-70,21
	10	1,63	30,36	1,75	55,94	-	-	1,24	-107,47
	20	1,64	41,54	1,76	76,72	-	-	1,23	-129,94
	30	1,64	45,79	1,76	86,63	-	-	1,22	-141,54

Phổ quét thế tuần hoàn của điện cực SS/PbO₂ và SS/compozit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M với tốc độ quét là 100 mV/s ở điều kiện chiếu tia UV được thể hiện trên hình 3.21. So sánh phổ quét thế tuần hoàn ở chu kỳ 30 (Hình 3.22) của điện cực SS/PbO₂ với các điện cực SS/compozit ở điều kiện chiếu và không chiếu tia UV, ta xác định được giá trị điện thế và mật độ dòng điện tại các đỉnh píc oxy hóa và píc khử của các điện cực, kết quả được thể hiện trên bảng 3.17 và bảng 3.18.



Hình 3.21. Phổ quét thế tuần hoàn của các điện cực (a) SS/PbO₂, (b) SS/PbO₂-TiO₂, (c) SS/PbO₂-SnO₂, (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ (tổng hợp với 300 chu kỳ, 50 mV/s) trong H₂SO₄ 0,5 M với tốc độ quét 100 mV/s khi chiếu tia UV



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 đo trong H₂SO₄ 0,5 M dưới điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

Từ kết quả trên bảng 3.17 cho thấy đối với điện cực PbO₂ khi chiếu tia UV thì chiều cao pic oxi hóa gần như không có sự thay đổi nhiều (trung ứng là 88,18 mA/cm² và 87,19 mA/cm²), trong khi đối với các điện cực compozit thì có sự thay đổi nhiều. Đối với điện cực compozit SS/PbO₂-TiO₂ mật độ dòng anot tăng từ 122,86 lên 148,0 mA/cm² (tăng 20,46%); điện cực compozit SS/PbO₂-SnO₂ mật độ dòng anot tăng từ 74,49 lên 86,87 mA/cm² (tăng 16,62%); điện cực compozit ba thành phần SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ mật độ dòng anot tăng từ 86,63 lên 113,77 mA/cm² (tăng 31,32%). Từ kết quả trên cho thấy PbO₂ hầu như không có hoạt tính quang điện hóa, trong khi các điện cực compozit trên đều có hoạt tính quang điện hóa nhờ có mật độ dòng anot tăng lên rất nhiều khi được chiếu ánh sáng tia UV.

Kết quả nghiên cứu pic khử của điện cực PbO₂ và compozit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV (Bảng 3.18) có sự tăng giảm không đều.

Khi chiếu tia UV thì mật độ dòng catot giảm một chút đối với điện cực PbO₂ và composit PbO₂-SnO₂, trong khi lại tăng đối với điện cực composit PbO₂-TiO₂ và PbO₂-TiO₂-SnO₂. Tuy nhiên, do vật liệu PbO₂ và composit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ được nghiên cứu và định hướng ứng dụng làm điện cực anot để xúc tác cho các phản ứng oxi hóa nên luận án chỉ quan tâm đến mật độ dòng anot, tức là vai trò của bán dẫn loại n [63].

Bảng 3.17. Giá trị các pic oxi hóa tại chu kỳ 30 của các điện cực SS/PbO₂ và SS/composit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV

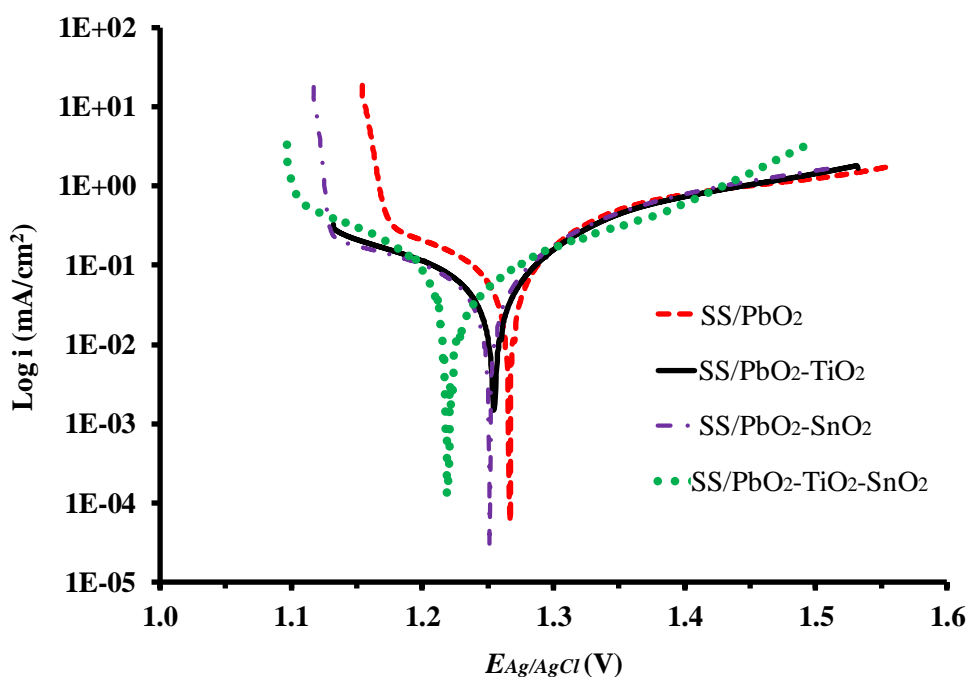
Điện cực	Khi không chiếu tia UV				Khi chiếu tia UV			
	Dạng α -PbO ₂		Dạng β -PbO ₂		Dạng α -PbO ₂		Dạng β -PbO ₂	
	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)	E _{p,a} (V)	i _{p,a} (mA/cm ²)
SS/PbO ₂	1,62	50,28	1,76	88,18	1,61	43,8	1,78	87,9
SS/PbO ₂ - TiO ₂	1,60	59,98	1,77	122,86	1,60	67,4	1,76	148,0
SS/PbO ₂ - SnO ₂	1,65	48,73	1,76	74,49	1,61	40,91	1,76	86,87
SS/PbO ₂ - TiO ₂ -SnO ₂	1,64	45,79	1,76	86,63	1,62	60,16	1,77	113,77

Bảng 3.18. Giá trị các pic khử tại chu kỳ 30 của các điện cực SS/PbO₂ và SS/compozit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV

Điện cực	Khi không chiếu tia UV				Khi chiếu tia UV			
	Dạng α -PbO ₂		Dạng β -PbO ₂		Dạng α -PbO ₂		Dạng β -PbO ₂	
	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)	E _{p,c} (V)	i _{p,c} (mA/cm ²)
SS/PbO ₂	-	-	1,22	-165,78	-	-	1,20	-152,97
SS/PbO ₂ - TiO ₂	-	-	1,19	-209,38	-	-	1,21	-230,29
SS/PbO ₂ - SnO ₂	-	-	1,19	-134,75	-	-	1,17	-132,84
SS/PbO ₂ - TiO ₂ -SnO ₂	-	-	1,22	-141,54	-	-	1,20	-196,60

3.3.2. Xác định mật độ dòng trao đổi

Đường cong phân cực I-E dạng logarit của các điện cực PbO₂ và composit trên cơ sở PbO₂, TiO₂, SnO₂ được thể hiện trên hình 3.23. Từ đây ta có thể xác định được mật độ dòng trao đổi i_0 bằng phép ngoại suy Tafel, số liệu được thể hiện trên bảng 3.19. Đại lượng i_0 đặc trưng cho khả năng xúc tác điện hóa đối với các phản ứng oxi hóa, giá trị i_0 càng lớn thì khả năng xúc tác điện hóa càng cao. Kết quả thu được cho thấy đối với composit hai thành phần (PbO₂-TiO₂ và PbO₂-SnO₂) thì giá trị i_0 đạt xấp xỉ so với vật liệu PbO₂, trong khi composit ba thành phần (PbO₂-TiO₂-SnO₂) có i_0 cao hơn rất nhiều, đạt 101,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Có thể giải thích điều này như sau: Khi kết hợp cả hai oxit bán dẫn TiO₂ và SnO₂ có kích thước nano đã làm tăng độ xốp của vật liệu nên giá trị i_0 tăng lên đáng kể [129]. Như vậy điện cực composit ba thành phần SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ có khả năng xúc tác điện hóa tốt nhất cho các phản ứng oxi hóa.

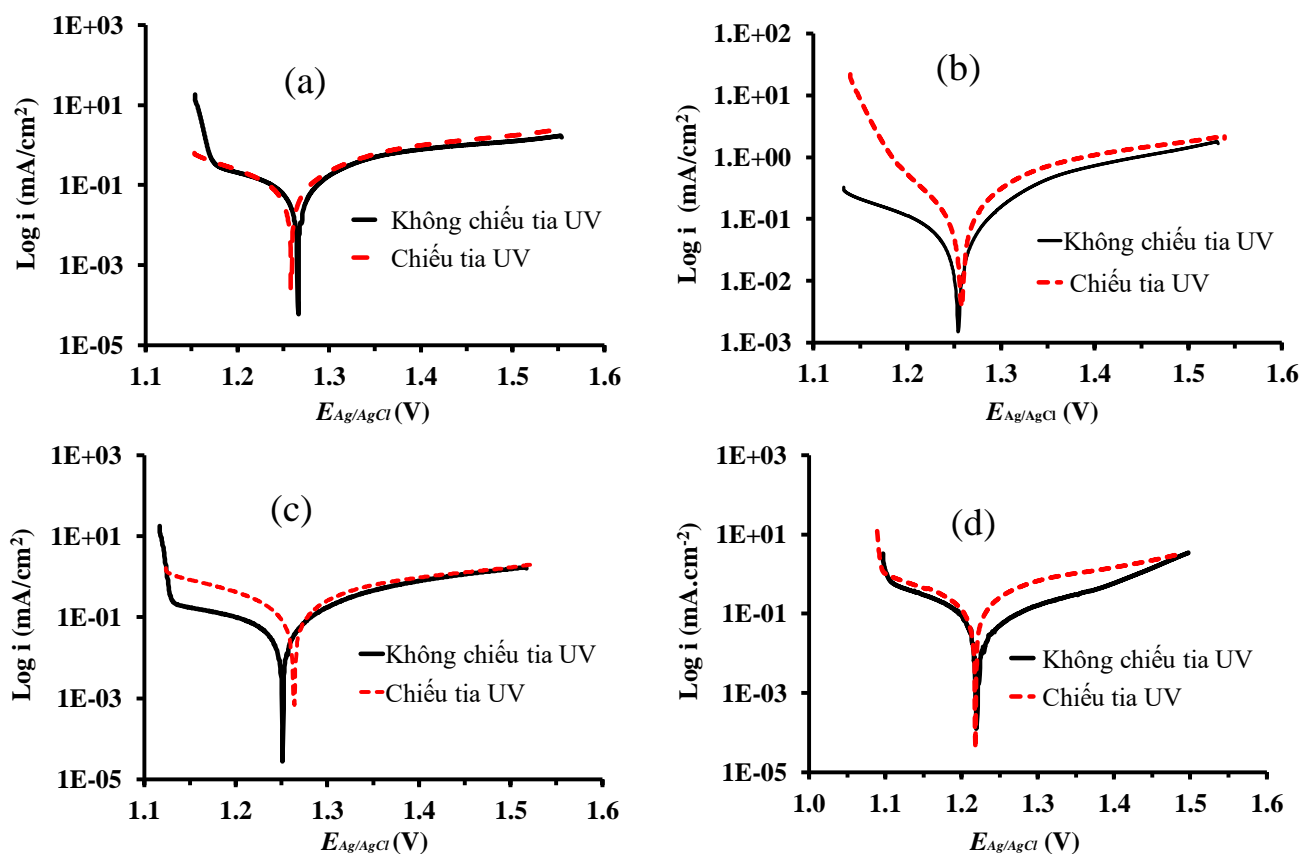


Hình 3.23. Đường cong phân cực I-E dạng logarit của các điện cực (tổng hợp với 300 chu kỳ, 50 mV/s) trong H_2SO_4 0,5 M với tốc độ quét 100 mV/s

Bảng 3.19. Bảng giá trị i_o và E_o thu được khi khảo sát các điện cực trong H_2SO_4 0,5 M

Điện cực	i_o ($\mu A/cm^2$)	E_o (V)
SS/PbO ₂	61,8	1,265
SS/PbO ₂ -TiO ₂	53,4	1,254
SS/PbO ₂ -SnO ₂	65,1	1,251
SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	101,9	1,220

Trên hình 3.24 thể hiện đồ thị log i-E của các điện cực khi chiếu và không chiếu tia UV. Từ đường cong phân cực này ta xác định được i_o bằng phép ngoại suy Tafel. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.20.



Hình 3.24. Phổ I-E dạng logarit của các điện cực (a) SS/PbO₂, (b) SS/PbO₂-TiO₂, (c) SS/PbO₂-SnO₂, (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ đo trong H₂SO₄ 0,5 M ở điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

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

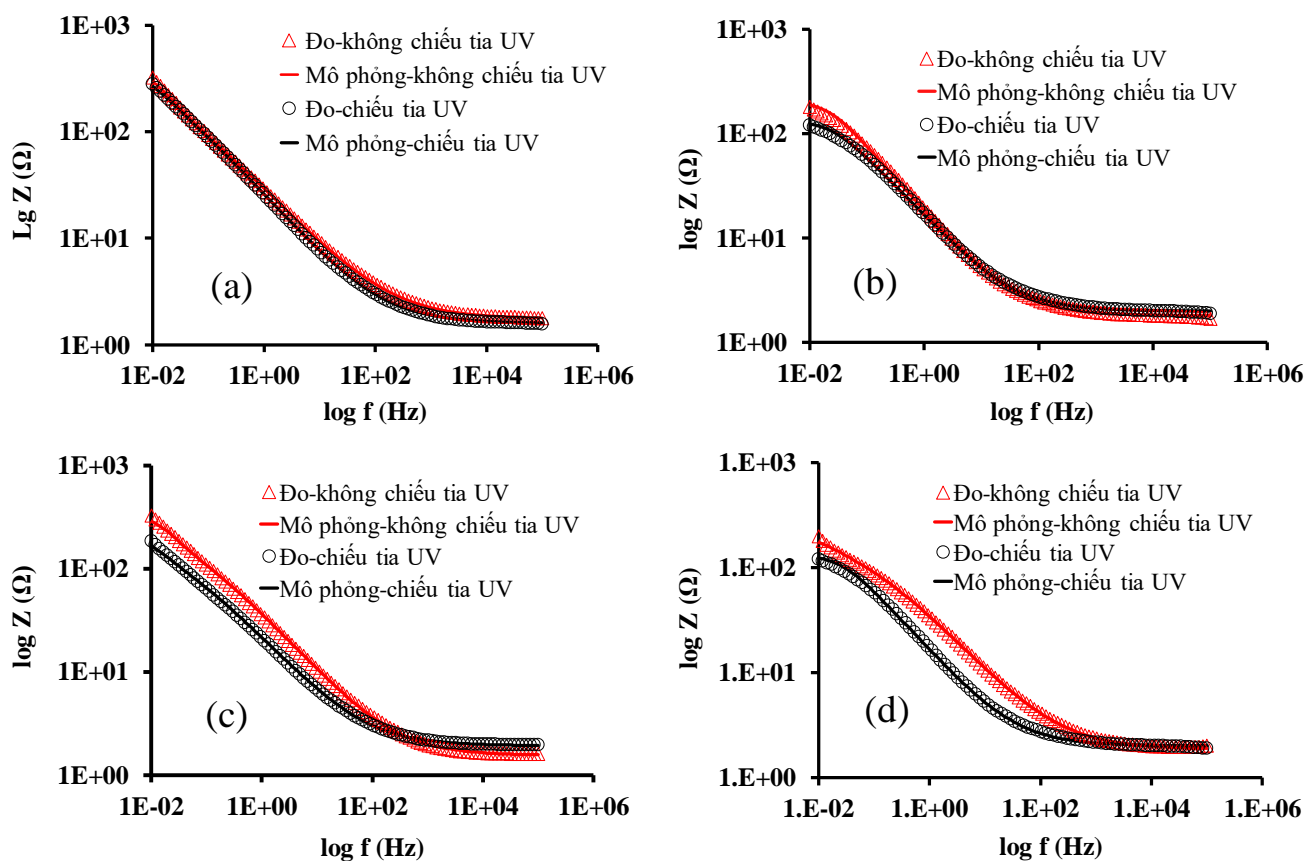
Từ kết quả trên bảng 3.20 cho thấy khi được chiếu tia UV thì i_0 của các điện cực xác định được đều tăng, tuy nhiên đối với điện cực PbO_2 chỉ tăng từ 61,9 lên 74,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (20,67%), trong khi đối với các điện cực compozit thì tăng lên nhiều hơn. Cụ thể đối với điện cực compozit $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ tăng từ 53,4 lên 79,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (tăng 48,5%), điện cực compozit $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ tăng từ 65,1 lên 119,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (tăng 83,72%), điện cực compozit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ tăng từ 101,9 lên 151,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (tăng 48,67%). Như vậy dưới ánh sáng tia UV thì điện cực compozit $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ có Δi_0 lớn nhất.

Mặt khác từ kết quả trên bảng 3.20 cũng cho thấy trong số các điện cực compozit đã khảo sát, điện cực compozit $\text{SS}/\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ có i_0 lớn nhất cả khi chiếu và không chiếu tia UV, chứng tỏ vật liệu có hoạt tính xúc tác điện hóa và quang điện hóa tốt nhất. Như vậy khi pha tạp đồng thời cả SnO_2 và TiO_2 thì khả năng xúc tác của vật liệu tăng lên nhiều, chứng tỏ rằng đã tổng hợp thành công được các vật liệu compozit trên cơ sở PbO_2 , TiO_2 , SnO_2 có khả năng xúc tác điện hóa và quang điện hóa.

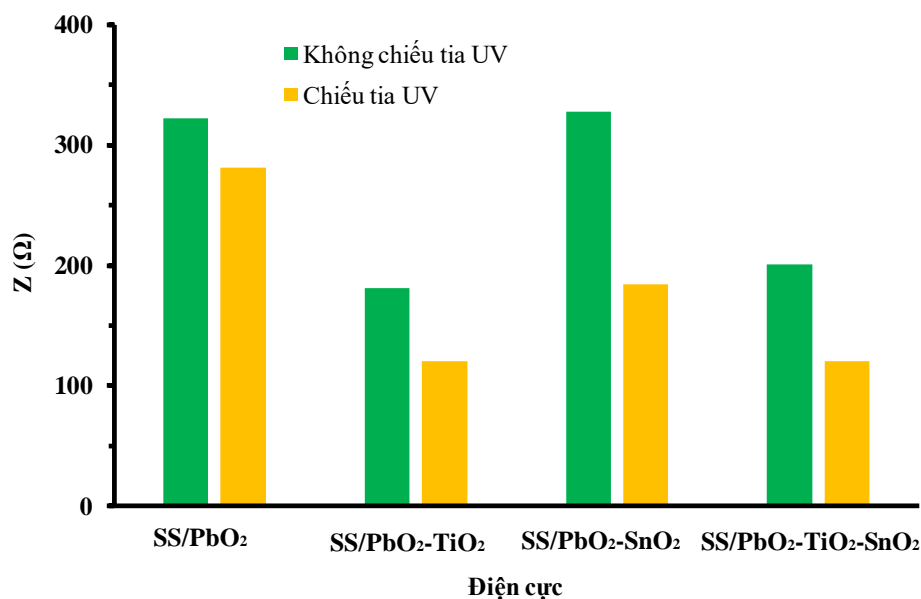
3.3.3. Nghiên cứu phổ tổng trở điện hóa

Sử dụng điện cực PbO_2 , compozit PbO_2 với TiO_2 và SnO_2 được tổng hợp với 300 chu kỳ ở tốc độ quét thế 50 mV/s để khảo sát tổng trở điện hoá trong H_2SO_4 0,5 M, khoảng tần số từ 10 mHz đến 100 kHz, biên độ 5 mV trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV.

Trên hình 3.25 thể hiện phổ tổng trở điện hóa dạng Bode của điện cực SS/PbO_2 và các điện cực compozit trong H_2SO_4 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV. Trong đó biểu tượng là các điểm đo thực nghiệm và đường nét liền là mô phỏng. Dựa vào kết quả trên hình 3.25, tổng trở tại 10 mHz được xác định và xây dựng thành đồ thị tổng trở của các điện cực khi chiếu và không chiếu tia UV (Hình 3.26).

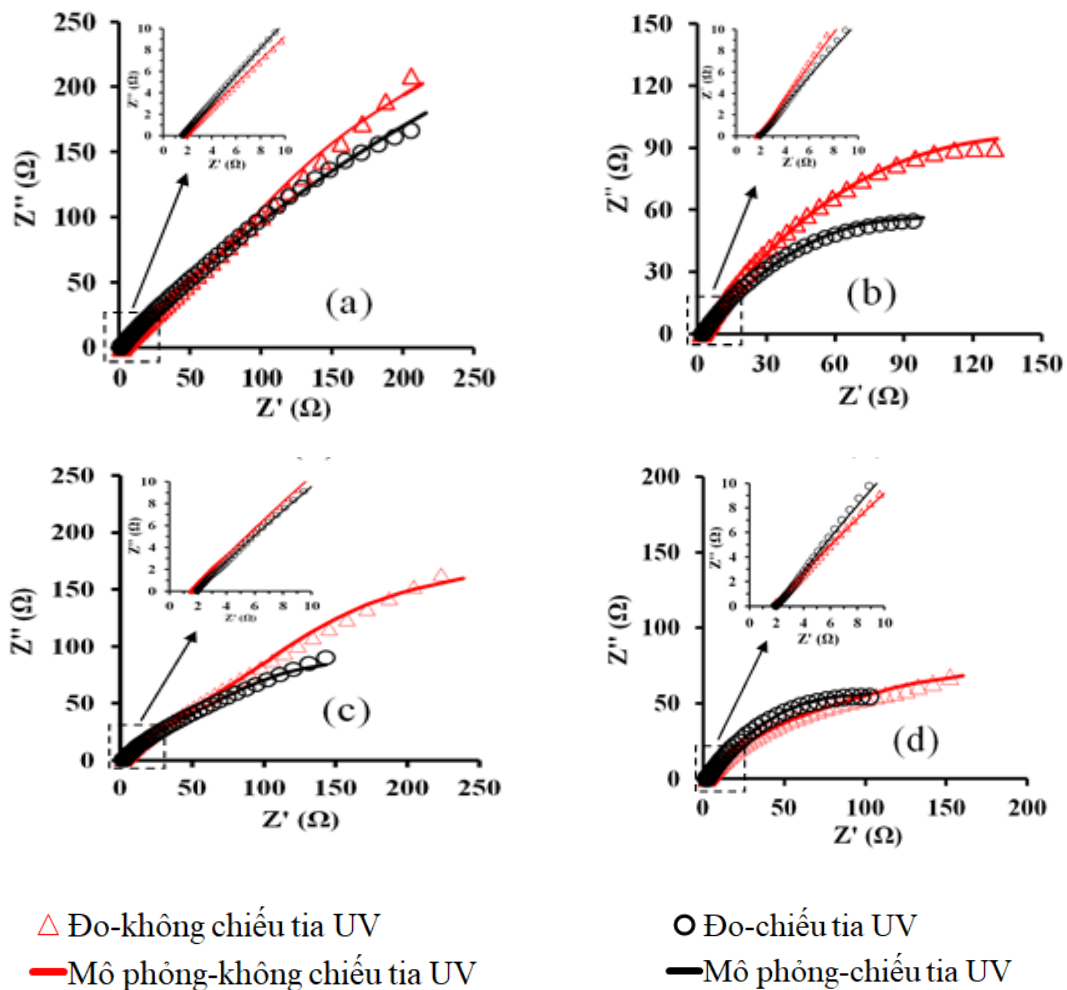


Hình 3.25. Phổ tổng trở điện hóa dạng Bode của các điện cực (a) SS/PbO₂, (b) SS/PbO₂-TiO₂, (c) SS/PbO₂-SnO₂, (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ đo trong H₂SO₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV



Hình 3.26. Tổng trở của các điện cực tại 10 mHz trong H₂SO₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

Hình 3.26 thể hiện tổng trở của các điện cực PbO₂, compozit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂ tại 10 mHz trong H₂SO₄ 0,5 M dưới điều kiện chiếu và không chiếu tia UV. Từ kết quả trên hình 3.26 cho thấy phổ tổng trở của PbO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV có sự thay đổi không nhiều, tương ứng 281,3 và 322,5 Ω. Đối với các điện cực compozit thì giá trị tổng trở giảm rất nhiều khi chiếu tia UV, đối với điện cực compozit SS/PbO₂-TiO₂ từ 181,1 xuống còn 120,3 Ω (giảm 33,6%). Điện cực compozit SS/PbO₂-SnO₂ từ 327,9 xuống còn 183,9 Ω (giảm 43,9%). Điện cực compozit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ từ 200,6 xuống còn 120 Ω (giảm 40,18%). Điều này chứng tỏ dưới tác dụng của tia UV giá trị tổng trở đã giảm xuống, tức là độ dẫn điện của các điện cực compozit tăng lên, chứng tỏ TiO₂ và SnO₂ đã góp phần vào hoạt tính quang điện hóa của vật liệu.



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 H₂SO₄ 0,5 M trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

Hình 3.27 thể hiện phổ tổng trở ở dạng Nyquist của các điện cực, trong đó điểm đo thực nghiệm được thể hiện bằng các biểu tượng và sự mô phỏng được thể hiện bằng các đường liền. Kết quả mô phỏng gần trùng khít với thực nghiệm nên sơ đồ tương đương trên hình 3.28 là phù hợp và dựa vào sơ đồ này mà chúng ta có thể lý giải được diễn biến điện hóa đã xảy ra. Quá trình điện hóa được mô phỏng theo sơ đồ này gồm các thành phần R_{dd} , R_{ct1} , C_{CPE1} , R_{ct2} , C_{CPE2} và C_{CPE3} . Các điện cực nghiên cứu trong luận án này đều là điện cực rắn xốp, được hình thành từ PbO_2 hoặc hỗn hợp các oxit kim loại có cấu trúc dạng tinh thể khác nhau, nên bề mặt điện cực không đồng nhất mà có độ gồ ghề nhất định, đây là nguyên nhân dẫn đến sự xuất hiện các thành phần pha không đối [130,131]. Lớp phủ này là một khối gồm rất nhiều tinh thể liền kết với nhau sẽ tạo ra các khe giữa các tinh thể, như vậy mỗi khe đó được hình dung như một bình phản ứng nhỏ. Hay nói cách khác, C_{CPE1} và C_{CPE3} liên quan trực tiếp đến sự gồ ghề trên bề mặt điện cực cũng như trong các lỗ xốp và được thể hiện qua phương trình (3.6)

$$Z_{CPE} = \frac{1}{j\omega^\alpha Q} \quad (3.6)$$

Trong đó Z_{CPE} : tổng trở CPE

Q, α : thông số của thành phần pha không đối

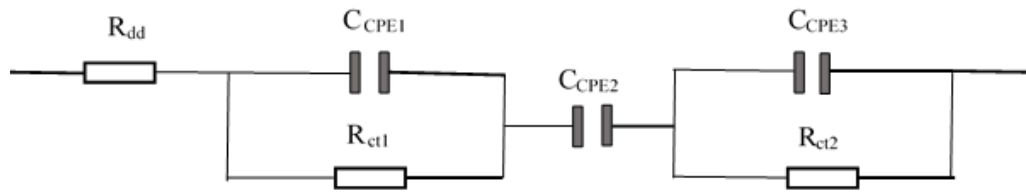
j : mật độ dòng điện

ω : tần số góc

Như chúng ta đã biết, thành phần CPE hoạt động như một tụ điện thuần túy nếu số mũ $\leq 0,5$, ngược lại nó hoạt động biến dạng như một điện trở nếu số mũ $> 0,5$. Bên cạnh C_{CPE1} và C_{CPE3} liên quan đến lớp bề mặt của vật liệu và lỗ xốp tương ứng còn xuất hiện C_{CPE2} là thành phần giả điện dung do có thể có các tạp chất tồn tại trong dung dịch được hấp phụ lên bề mặt điện cực vì dung dịch có thể không hoàn toàn tinh khiết.

Bảng 3.21 thể hiện giá trị các thành phần của tổng trở khi mô phỏng theo sơ đồ tương đương trên hình 3.28. Dựa vào kết quả trên bảng 3.21 ta xây dựng được đồ thị các thành phần chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt điện cực, điện trở chuyển điện

tích xảy ra trong các lỗ xốp của các điện cực khi chiếu và không chiếu tia UV (Hình 3.29 và Hình 3.30).



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

Nhìn vào kết quả giá trị mô phỏng trên bảng 3.21 cho thấy khi chiếu tia UV vào thì giá trị các thành phần trong sơ đồ tương đương đối với các điện cực đều có sự thay đổi, tuy nhiên đối với điện cực PbO_2 thì thay đổi ít hơn so với các điện cực composit trên cơ sở PbO_2 , TiO_2 , SnO_2 .

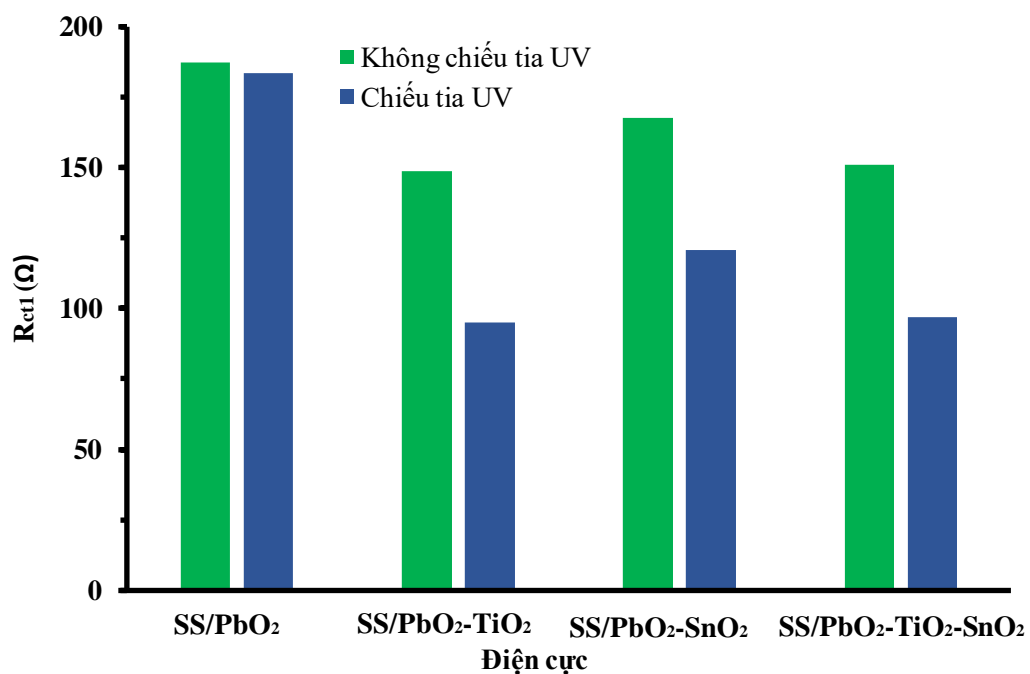
Đối với điện cực PbO_2 các giá trị điện trở dung dịch, điện trở chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt điện cực và điện trở chuyển điện tích xảy ra trong các lỗ xốp có giảm một chút so với khi không chiếu tia UV, nhưng các giá trị thành phần pha không đổi của lớp màng điện cực, lớp giả điện dung và trong lỗ xốp lại tăng. Do vậy tổng trở của các quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực PbO_2 trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M không có sự thay đổi nhiều khi chiếu so với không chiếu tia UV.

Ngược lại, đối với các điện cực composit khi chiếu và không chiếu tia UV thì các giá trị điện trở chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt điện cực, điện trở chuyển điện tích xảy ra trong các lỗ xốp đều giảm rất nhiều (Hình 3.29 và Hình 3.30). Điện cực composit SS/ PbO_2 - TiO_2 tương ứng từ 148,7 xuống 95,2 Ω và từ 82,5 xuống 51,3 Ω . Điện cực composit SS/ PbO_2 - SnO_2 tương ứng từ 167,7 xuống 120,8 Ω và từ 182,9 xuống 108,4 Ω . Điện cực composit SS/ PbO_2 - TiO_2 - SnO_2 tương ứng từ 151,1 xuống 96,9 Ω và từ 66,9 xuống 49,5 Ω . Như vậy khi chiếu tia UV thì điện trở của các điện cực composit giảm rất nhiều do vậy khả năng dẫn điện tăng lên, điều này đã chứng

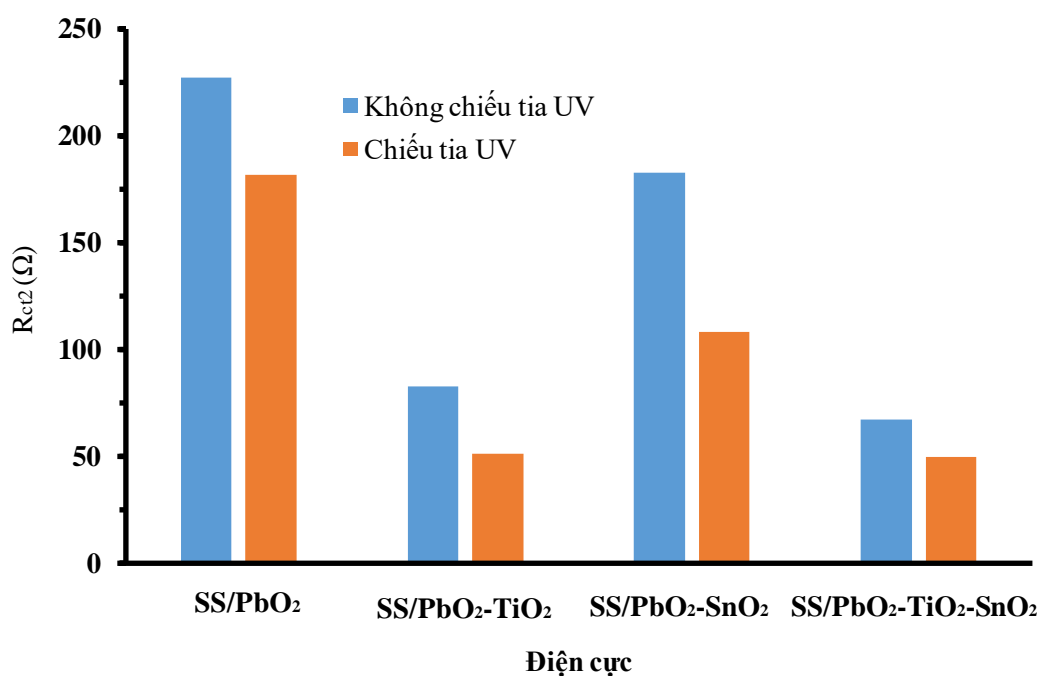
tỏ hoạt tính quang điện hóa của điện cực composit [24]. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu phổ CV và phổ I-E ở trên.

Bảng 3.21. Bảng giá trị các thành phần trong sơ đồ tương đương của điện cực SS/PbO₂ và composit SS/PbO₂ với TiO₂ và SnO₂ khi chiếu và không chiếu tia UV

Điện cực	Chế độ khảo sát	R _{dd}	C _{CPE1}		R _{ct1}	C _{CPE2}		R _{ct2}	C _{CPE3}	
		Ω	μF	α	Ω	F	α	Ω	mF	α
SS/PbO ₂	Không chiếu UV	1,747	243,8	0,547	187,3	7,801	1,294	227,2	58,15	0,981
	Chiếu UV	1,578	357,2	0,583	183,4	8,311	1,273	181,9	58,79	0,968
SS/PbO ₂ -TiO ₂	Không chiếu UV	1,798	759,4	0,632	148,7	8,550	1,282	82,5	55,41	0,979
	Chiếu UV	2,001	712,4	0,609	95,2	9,514	1,254	51,3	56,31	0,950
SS/PbO ₂ -SnO ₂	Không chiếu UV	1,536	245,0	0,592	167,7	7,964	1,284	182,9	57,23	0,995
	Chiếu UV	1,913	421,1	0,582	120,8	10,780	1,187	108,4	66,08	0,929
SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	Không chiếu UV	1,865	221,6	0,571	151,1	10,230	1,211	66,9	56,21	0,898
	Chiếu UV	1,999	707,8	0,608	96,9	9,501	1,256	49,5	54,21	0,948



Hình 3.29. Điện trở chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt điện cực của các điện cực trong H_2SO_4 0,5 M dưới điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

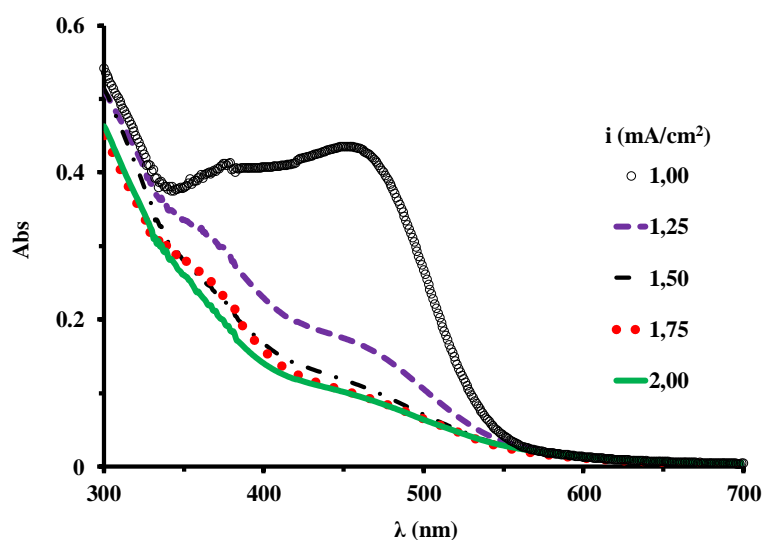


Hình 3.30. Điện trở chuyển điện tích xảy ra trong các lỗ xốp của các điện cực trong H_2SO_4 0,5 M dưới điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

3.4. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý MO trên điện cực PbO₂ và composit PbO₂ với TiO₂ và SnO₂

3.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng điện

Mật độ dòng điện là một yếu tố rất quan trọng trong các quá trình điện hóa. Trong nghiên cứu này sẽ nghiên cứu sự thay đổi mật độ dòng điện từ 1,0 đến 2,0 mA/cm² khi xử lý MO với thời gian xử lý 60 phút, nồng độ MO ban đầu 50 mg/L và pH = 7 bằng điện cực SS/PbO₂ trong điều kiện không chiếu tia UV. Dung dịch MO được bổ sung Na₂SO₄ 0,08 M để tăng độ dẫn điện cho dung dịch khi xử lý.

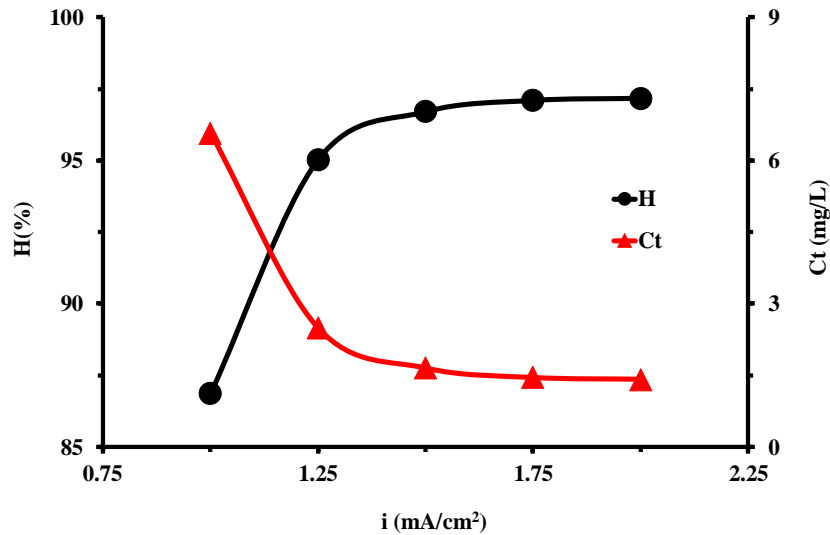


Hình 3.31. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý với các mật độ dòng khác nhau

Bảng 3.22. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo mật độ dòng điện xử lý

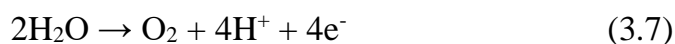
i (mA/cm ²)	Abs	H (%)	C_t (mg/L)	Hệ số pha loãng
1,00	0,4276	86,86	6,57	-
1,25	0,1621	95,02	2,49	-
1,50	0,1073	96,70	1,65	-
1,75	0,0944	97,10	1,45	-
2,00	0,0920	97,17	1,41	-

Hình 3.31 thể hiện độ hấp thụ quang với bước sóng từ 300 đến 700 nm của dung dịch MO sau khi đã xử lý ở các mật độ dòng điện 1,0-2,0 mA/cm². Kết quả xác định độ hấp thụ ứng với bước sóng hấp thụ cực đại, từ đó tính được hiệu suất của quá trình xử lý dựa vào phương trình (2.14). Dựa vào nồng độ dung dịch ban đầu, thể tích dung dịch xử lý và hiệu suất xử lý để xác định nồng độ MO còn lại trong dung dịch. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.22.



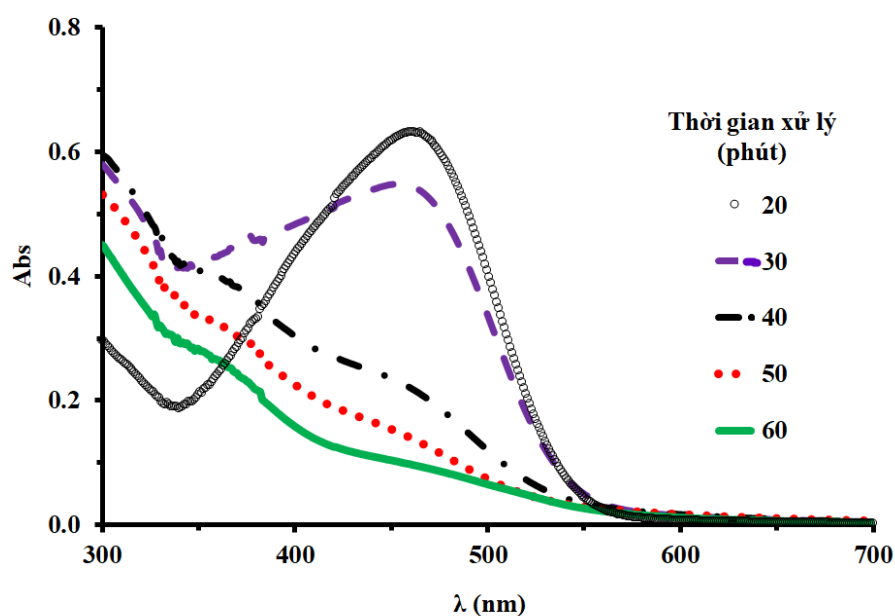
Hình 3.32. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại với các mật độ dòng xử lý khác nhau tại thời gian 60 phút, nồng độ MO ban đầu 50 mg/L, pH = 7.

Hình 3.32 thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo mật độ dòng xử lý. Từ hình 3.32 cho thấy 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 mA/cm² thì hiệu suất xử lý hầu như không thay đổi, đạt ở mức 97,17%. Điều này là do khi mật độ dòng xử lý cao hơn 1,75 mA/cm² thì phản ứng phụ oxy hóa H₂O tạo thành O₂ theo phương trình (3.7) sẽ thuận lợi hơn là tạo ra các gốc $\cdot\text{OH}$, hơn nữa mật độ dòng điện cao sẽ làm cho điện thế tăng quá mức cần thiết để tạo ra các gốc $\cdot\text{OH}$ và gây ra lãng phí năng lượng [16]. Như vậy với mật độ dòng điện xử lý 1,75 mA/cm² là phù hợp nhất và được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.



3.4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý

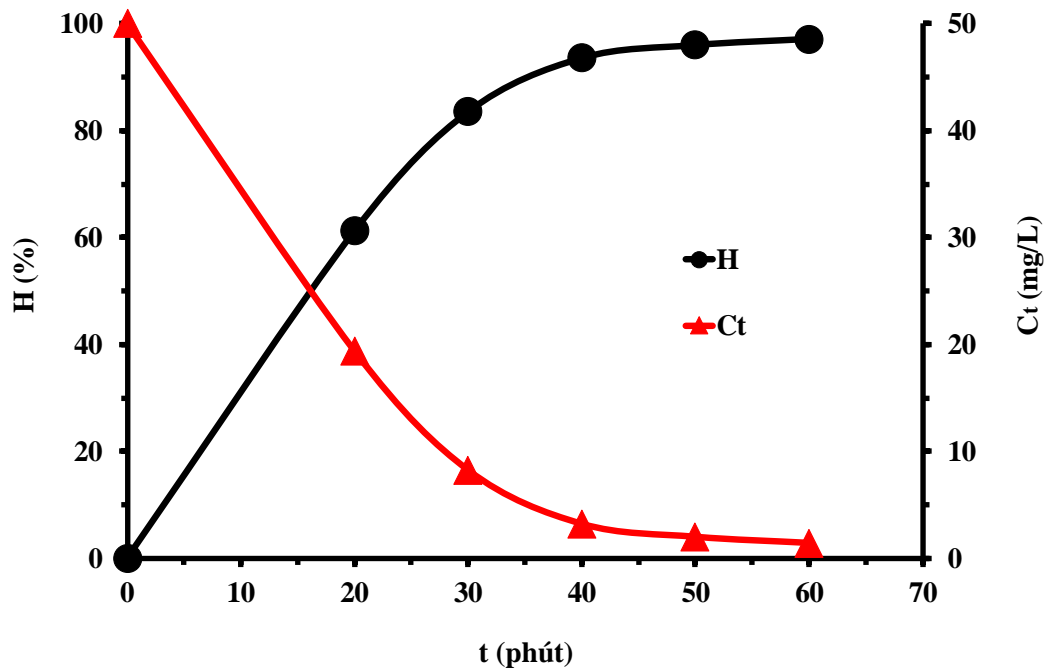
Hình 3.33 thể hiện độ hấp thụ quang với bước sóng từ 300 đến 700 nm của dung dịch MO sau khi xử lý với các thời gian khác nhau từ 20 đến 60 phút tại mật độ dòng điện 1,75 mA/cm², nồng độ MO ban đầu 50 mg/L và pH = 7. Quan sát trên hình 3.33 cho thấy độ hấp thụ quang giảm khi thời gian xử lý tăng từ 20 lên 50 phút, nhưng khi tiếp tục tăng thời gian xử lý từ 50 lên 60 phút thì độ hấp thụ quang giảm không đáng kể.



Hình 3.33. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý với các thời gian khác nhau

Bảng 3.23. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý

t (phút)	Abs	H (%)	C _t (mg/L)	Hệ số pha loãng
20	0,631	61,23	19,39	2
30	0,537	83,50	8,25	-
40	0,2103	93,54	3,23	-
50	0,1317	95,95	2,02	-
60	0,0944	97,10	1,45	-

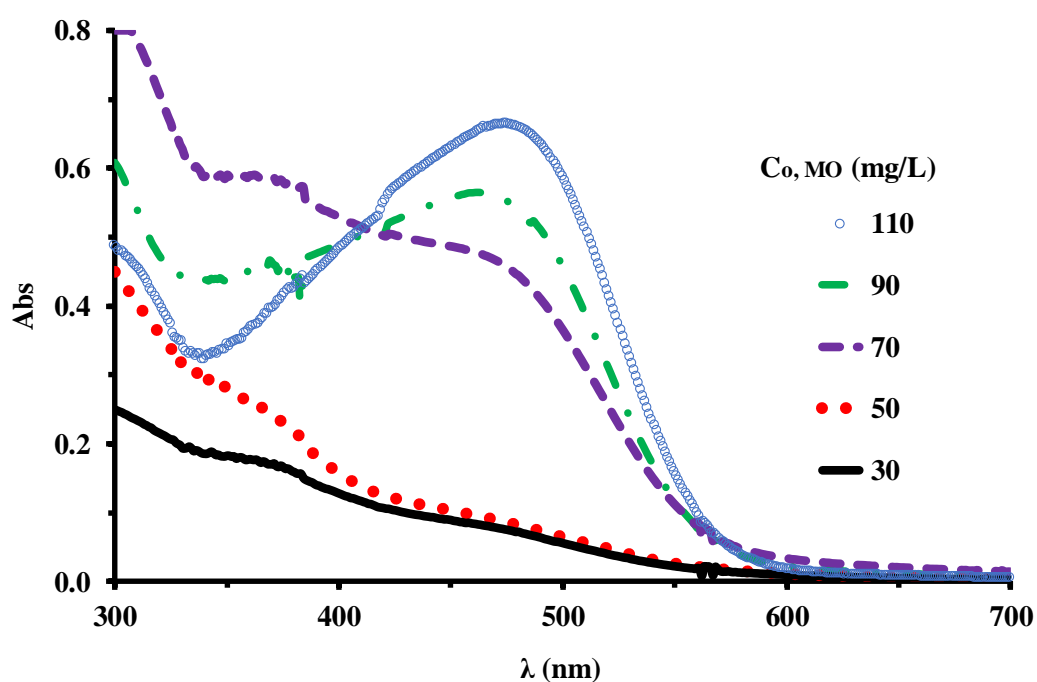


Hình 3.34. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại với các thời gian xử lý khác nhau tại mật độ dòng $1,75 \text{ mA/cm}^2$, nồng độ MO ban đầu 50 mg/L , $\text{pH} = 7$.

Từ kết quả trên hình 3.33 ta xác định được độ hấp thụ ứng với bước sóng hấp thụ cực đại, từ đó xác định được hiệu suất của quá trình xử lý dựa vào phương trình (2.14). Dựa vào nồng độ dung dịch ban đầu, thể tích dung dịch xử lý và hiệu suất xử lý để xác định nồng độ MO còn lại trong dung dịch. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.23. Dựa vào kết quả trên bảng 3.23 ta xây dựng được đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý (Hình 3.34). Quan sát trên hình 3.34 cho thấy 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%. Nguyên nhân là do khi ở giai đoạn cuối của quá trình xử lý thì nồng độ MO trong dung dịch còn rất ít khiến cho quá trình khuếch tán của MO tới bề mặt điện cực gặp khó khăn, trong khi đó các quá trình phụ cạnh tranh nhiều nên khi tăng thêm thời gian xử lý thì hiệu suất tăng lên cũng không đáng kể. 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

Nồng độ dung dịch MO ban đầu cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình oxi hóa. Trong nghiên cứu này, nồng độ MO được chọn thay đổi từ 30 đến 110 mg/L, đây là dải nồng độ gần với nồng độ MO tồn tại trong nước thải thực tế, trong khi các thông số khác được giữ cố định ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, thời gian xử lý 50 phút, $\text{pH} = 7$). Kết quả phổ UV-Vis của các dung dịch MO sau khi xử lý được thể hiện trên hình 3.35 (dung dịch MO có nồng độ ban đầu 90 và 110 mg/L được pha loãng trước khi đo UV-Vis). Quan sát trên hình 3.35 cho thấy khi nồng độ MO ban đầu trong dung dịch tăng thì độ hấp thụ quang tăng, tức là hiệu suất xử lý giảm đi.

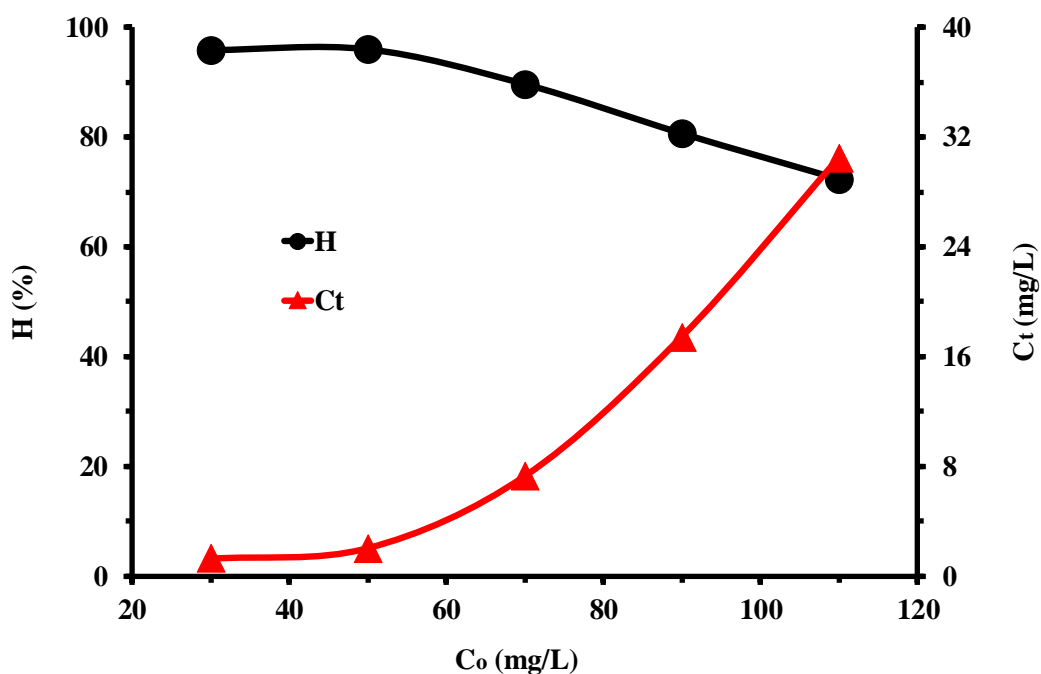


Hình 3.35. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý từ các nồng độ ban đầu khác nhau

Từ kết quả trên hình 3.35 ta xác định được độ hấp thụ ứng với bước sóng hấp thụ cực đại, từ đó xác định được hiệu suất của quá trình xử lý dựa vào phương trình (2.14). Dựa vào nồng độ dung dịch ban đầu, thể tích dung dịch xử lý và hiệu suất xử lý để xác định nồng độ MO còn lại trong dung dịch. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.24.

Bảng 3.24. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch từ các nồng độ ban đầu khác nhau

C_0 (mg/L)	Abs	H (%)	C_t (mg/L)	Hệ số pha loãng
30	0,0818	95,81	1,26	-
50	0,1317	95,95	2,02	-
70	0,4733	89,61	7,27	-
90	0,5673	80,63	17,43	2
110	0,6610	72,31	30,46	3

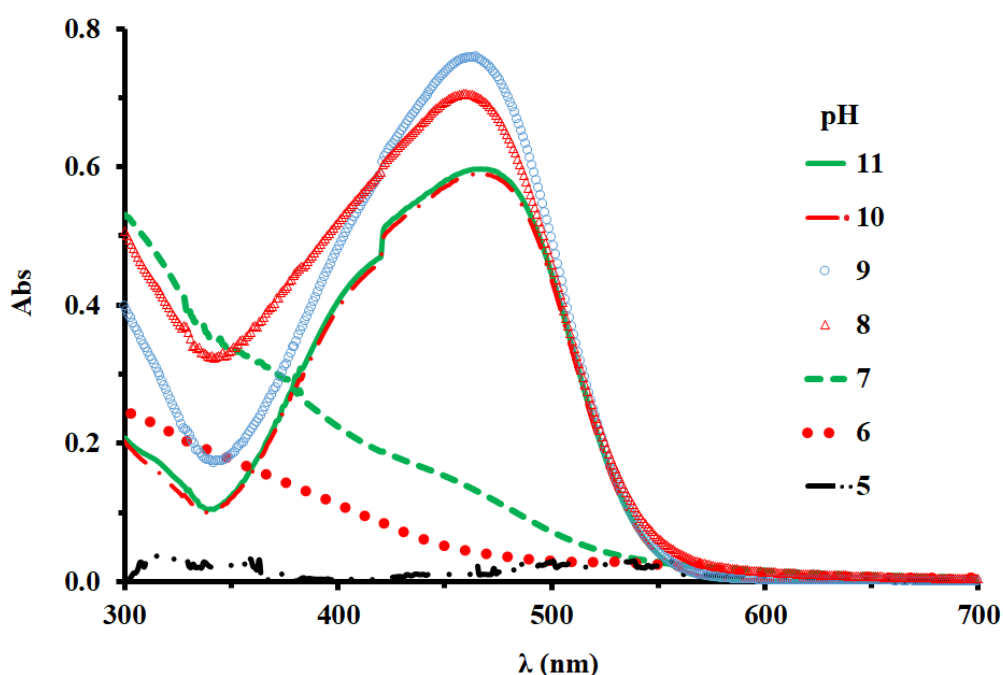


Hình 3.36. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại với các nồng độ đầu khác nhau tại mật độ dòng $1,75 \text{ mA/cm}^2$, thời gian xử lý 50 phút, $\text{pH} = 7$.

Dựa vào kết quả trên bảng 3.24 ta xây dựng được đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo nồng độ MO ban đầu

(Hình 3.36). Quan sát trên hình 3.36 cho thấy khi nồng độ MO ban đầu tăng thì hiệu suất xử lý giảm. Khi nồng độ MO ban đầu tăng từ 30 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. Khi nồng độ MO trong dung dịch quá cao thì quá trình oxi hóa MO trên bề mặt điện cực gặp khó khăn do có sự cản trở lẫn nhau, trong khi nồng độ MO ban đầu thấp thì tốc độ xử lý ở giai đoạn đầu tuy nhanh, nhưng sau đó thì lại giảm cũng nhanh do lượng chất trong dung dịch còn rất ít dẫn đến tốc độ khuếch tán giảm và các phản ứng phụ cạnh tranh cũng nhiều hơn.

3.4.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH



Hình 3.37. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý với các pH ban đầu khác nhau

Độ pH của dung dịch cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý MO. Khi pH của dung dịch thay đổi thì MO tồn tại ở các dạng khác nhau tương ứng với các màu khác nhau. Với pH < 4,4 dung dịch MO có màu đỏ, trong khi pH > 4,4 nó có màu cam. Giá trị pH của dung dịch được khảo sát từ 5 đến 11 là khoảng pH mà MO ở cùng một trạng thái có màu cam, trong khi các thông số khác được giữ cố định (mật độ dòng 1,75 mA/cm², thời gian xử lý 50 phút, nồng độ MO ban đầu 50

mg/L). Kết quả phổ UV-Vis của các dung dịch MO sau khi xử lý được thể hiện trên hình 3.37. Quan sát trên hình 3.37 cho thấy khi giá trị pH càng cao thì độ hấp thụ quang càng lớn ghi nhận hiệu suất xử lý càng giảm.

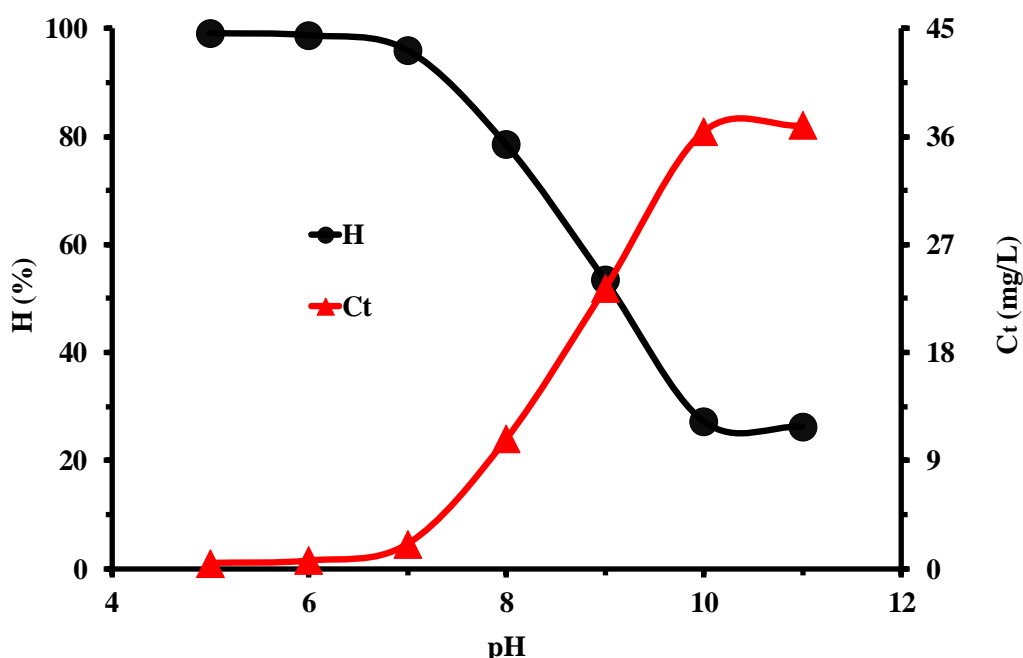
Từ kết quả trên hình 3.37 ta xác định được độ hấp thụ ứng với bước sóng hấp thụ cực đại, từ đó xác định được hiệu suất của quá trình xử lý dựa vào phương trình (2.14). Dựa vào nồng độ dung dịch ban đầu, thể tích dung dịch xử lý và hiệu suất xử lý để xác định nồng độ MO còn lại trong dung dịch. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.25.

Bảng 3.25. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch tại các giá trị pH khác nhau

Giá trị pH	Abs	H (%)	C _t (mg/L)	Hệ số pha loãng
5	0,0287	99,12	0,44	-
6	0,0417	98,72	0,64	-
7	0,1317	95,95	2,02	-
8	0,7016	78,45	10,78	-
9	0,7590	53,36	23,32	2
10	0,5926	27,18	36,41	4
11	0,6007	26,18	36,91	4

Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất và nồng độ dung dịch sau xử lý theo giá trị pH của dung dịch được thể hiện trên hình 3.38. Khi độ pH của dung dịch tăng thì độ hấp thụ quang tăng ghi nhận hiệu suất xử lý giảm. Với độ pH = 6 thì hiệu suất dung dịch đạt 98,72% và giá trị pH này là phù hợp nhất. Phản ứng phân hủy MO xảy

ra trong môi trường axit mạnh hơn so với xảy ra trong môi trường kiềm do phản ứng oxy hóa nước tạo ra oxy theo phản ứng (3.7) xảy ra trong môi trường kiềm mạnh hơn so với môi trường axit. Ngoài ra khi phản ứng thoát oxy xảy ra mạnh bên cạnh việc gây cản trở MO khuếch tán tới bề mặt điện cực thì còn có thể làm bong lớp PbO_2 khỏi nền điện cực dẫn đến độ bền của điện cực cũng bị ảnh hưởng theo. Do vậy khi pH dung dịch càng cao thì hiệu suất xử lý càng giảm [16].



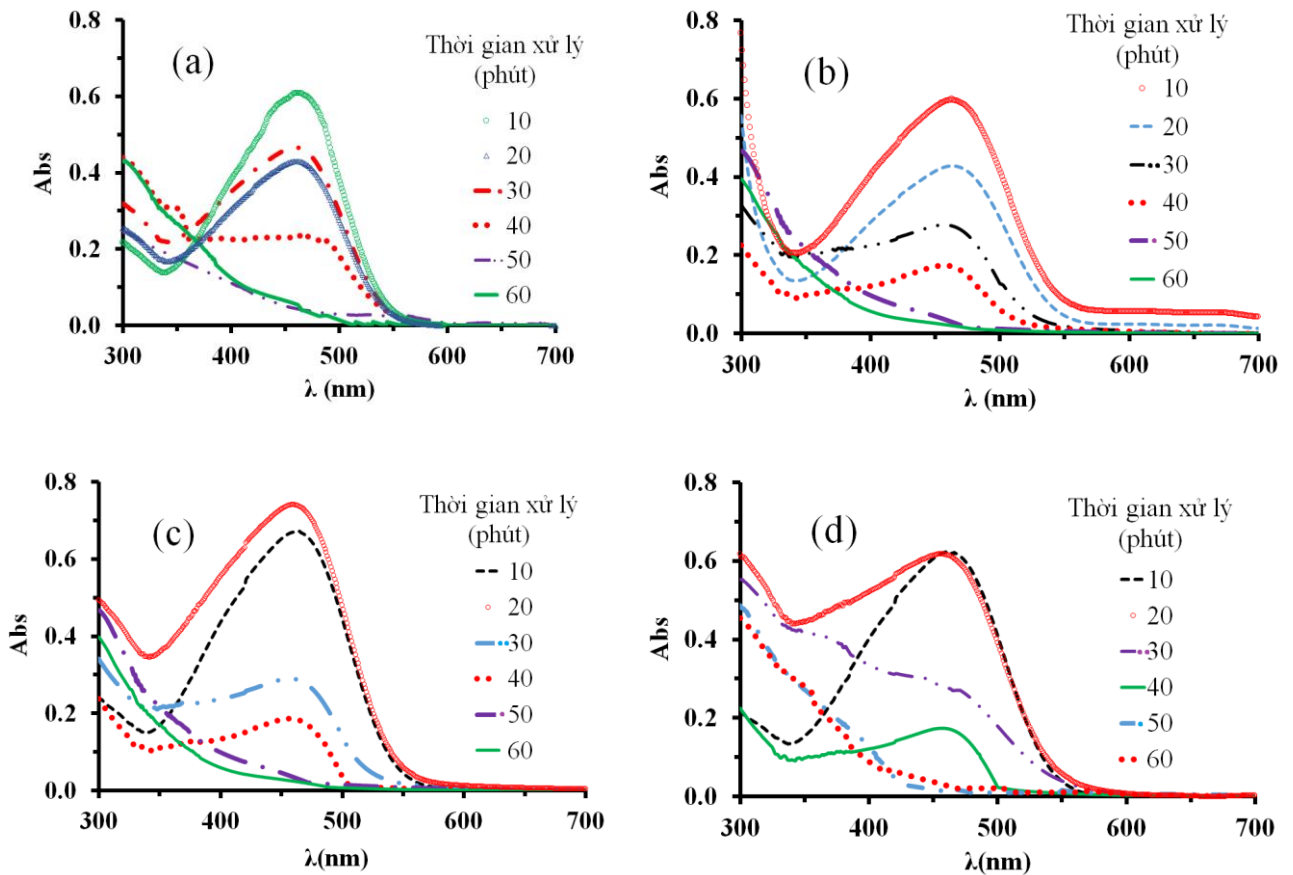
Hình 3.38. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại ở các pH khác nhau tại mật độ dòng $1,75 \text{ mA/cm}^2$, thời gian xử lý 50 phút, nồng độ MO ban đầu 50 mg/L .

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

Điện cực SS/ PbO_2 và các điện cực composit (SS/PbO_2-TiO_2 , SS/PbO_2-SnO_2 và $SS/PbO_2-TiO_2-SnO_2$) được sử dụng làm anot để xử lý MO với các thời gian khác nhau dưới điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $pH = 6$) nhằm so sánh hiệu suất xử lý và nghiên cứu động học của quá trình xử lý MO. Trước khi đo UV các dung dịch đặc được pha loãng để đảm bảo kết quả đo được chính xác. Kết quả phổ UV-Vis của các dung dịch sau xử lý được thể hiện trên hình 3.39.

Từ kết quả trên hình 3.39 cho thấy khi tăng thời gian xử lý thì độ hấp thụ quang giảm. Ở cùng thời gian xử lý thì dung dịch MO được xử lý bằng điện cực SS/ PbO_2

có độ hấp thụ quang cao nhất, trong khi được xử lý bằng điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ có độ hấp thụ quang thấp nhất.



Hình 3.39. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý trên các điện cực (a) SS/PbO₂; (b) SS/PbO₂-TiO₂; (c) SS/PbO₂-SnO₂; (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ theo thời gian xử lý ở điều kiện $i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$ và $\text{pH} = 6$

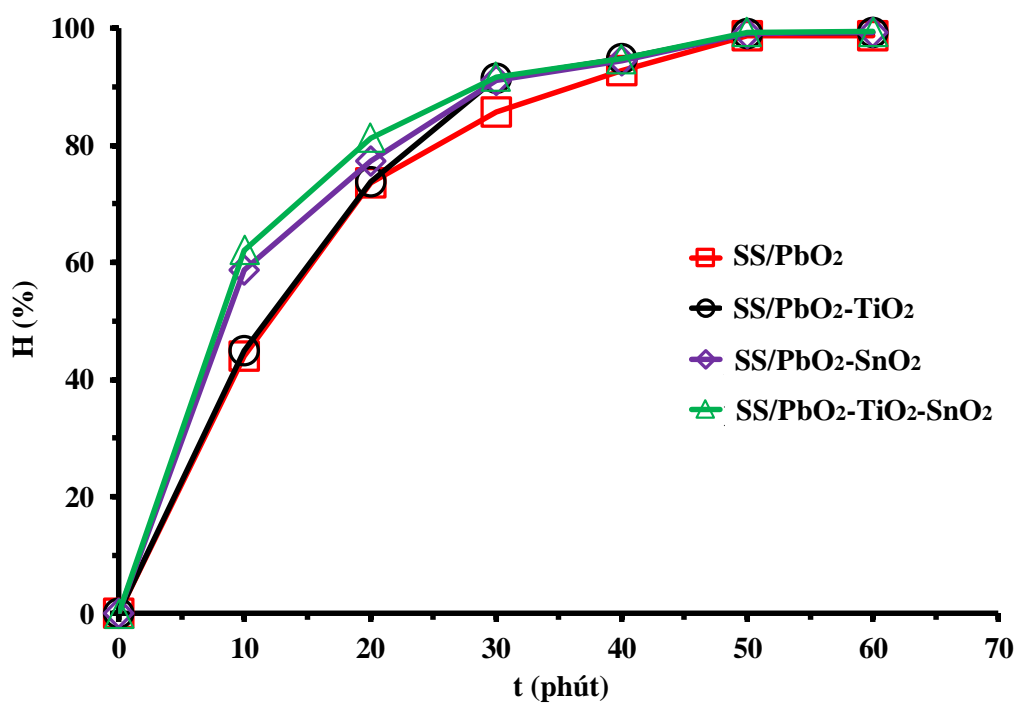
Từ kết quả trên hình 3.39 ta xác định được độ hấp thụ ứng với bước sóng hấp thụ cực đại, từ đó xác định được hiệu suất của quá trình xử lý dựa vào phương trình (2.14). Dựa vào nồng độ dung dịch ban đầu, thể tích dung dịch xử lý và hiệu suất xử lý để xác định được nồng độ MO còn lại trong dung dịch. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.26.

Dựa vào kết quả trên bảng 3.26 ta xây dựng được đồ thị thể hiện sự phụ thuộc hiệu suất theo thời gian xử lý trên các điện cực khác nhau (Hình 3.40) và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ dung dịch MO còn lại theo thời gian xử lý (Hình 3.41).

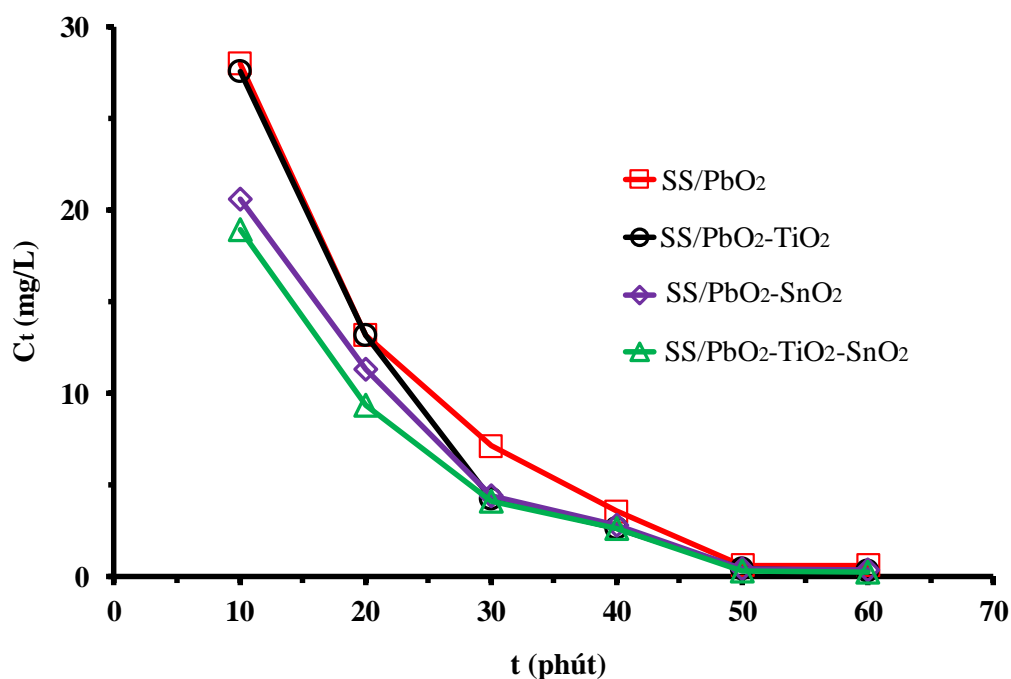
Bảng 3.26. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$)

Điện cực	t (phút)	Abs	H (%)	C_t (mg/L)	Hệ số pha loãng
SS/PbO ₂	10	0,608	43,99	28,00	3
	20	0,429	73,62	13,19	2
	30	0,466	85,70	7,15	-
	40	0,233	92,84	3,58	-
	50	0,042	98,72	0,64	-
	60	0,04	98,76	0,62	-
SS/PbO ₂ -TiO ₂	10	0,598	44,86	27,57	3
	20	0,428	73,71	13,15	2
	30	0,275	91,55	4,22	-
	40	0,171	94,76	2,62	-
	50	0,0278	99,16	0,42	-
	60	0,02	99,39	0,31	-
SS/PbO ₂ -SnO ₂	10	0,671	58,77	20,61	2
	20	0,736	77,39	11,31	-
	30	0,288	91,17	4,42	-
	40	0,182	94,40	2,80	-

	50	0,029	99,11	0,45	-
	60	0,023	99,29	0,35	-
SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	10	0,616	62,13	18,93	2
	20	0,609	81,30	9,35	-
	30	0,270	91,70	4,15	-
	40	0,170	94,77	2,61	-
	50	0,022	99,32	0,34	-
	60	0,018	99,45	0,28	-



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



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

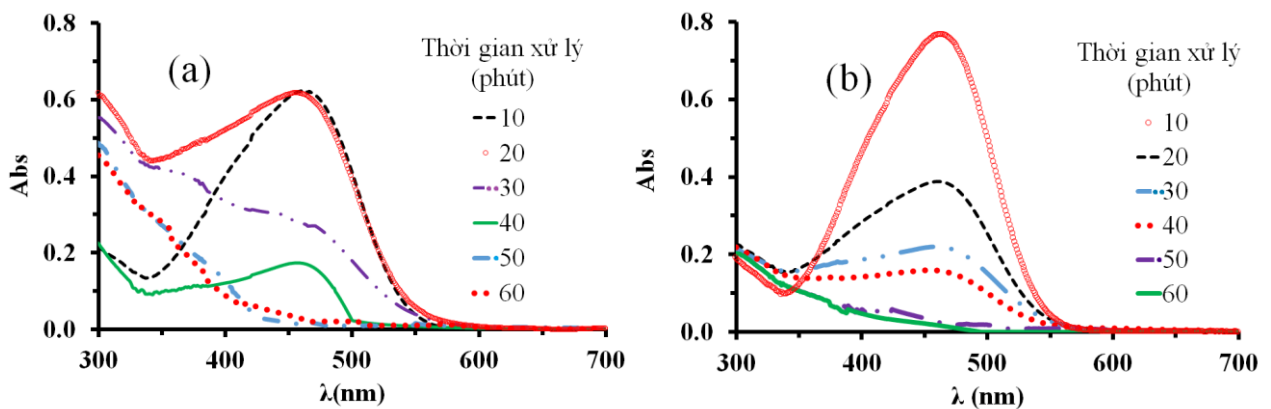
Quan sát trên hình 3.40 và hình 3.41 cho thấy hiệu suất xử lý MO trên điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ là cao nhất (99,32%) tương ứng với nồng độ MO còn lại trong dung dịch là ít nhất (0,34 mg/L). Trong khi hiệu suất xử lý MO trên điện cực SS/PbO₂ là thấp nhất (98,72%) tương ứng với nồng độ MO còn lại trong dung dịch là lớn nhất (0,64 mg/L) với thời gian xử lý 50 phút. Tại thời gian xử lý 10 phút hiệu suất xử lý bằng điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ đạt 62,13%, tương ứng với nồng độ MO còn lại trong dung dịch là 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. Điều này có thể là do sự có mặt đồng thời của SnO₂ và TiO₂ trong composit đã làm thay đổi cấu trúc của composit nên khả năng xúc tác điện hóa cũng tăng lên. Ở khoảng 30 phút đầu tiên thì hiệu suất xử lý MO trên hai điện cực composit hai thành phần (SS/PbO₂-TiO₂ và SS/PbO₂-SnO₂) thấp hơn so với hiệu suất xử lý trên điện cực composit ba thành phần (SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂), tuy nhiên sau đó nó tăng dần và đạt gần như bằng nhau. Điều này là do ban đầu có thể tốc độ xử lý trên điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ nhanh hơn nhưng sau một thời gian xử lý thì lượng MO còn lại

trong dung dịch còn rất ít nên khi tăng thời gian xử lý thì hiệu suất xử lý cũng không tăng nhiều, vì lúc này chủ yếu xảy ra phản ứng phân hủy nước.

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

Điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ có khả năng xúc tác điện hóa cho phản ứng oxi hóa MO tốt hơn so với các điện cực khác đã chế tạo, nên được chọn để xử lý MO ở điều kiện phù hợp $i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$ trong điều kiện chiếu và không chiếu ánh sáng tia UV. Kết quả phổ UV-Vis của các dung dịch MO sau xử lý được thể hiện trên hình 3.42.

Quan sát trên hình 3.42 ta thấy khi có ánh sáng tia UV chiếu vào thì độ hấp thụ quang giảm so với khi không chiếu tia UV. Khi thời gian xử lý tăng từ 10 lên 20 phút thì độ hấp thụ quang giảm rất rõ rệt tương ứng từ 1,245 xuống 0,767 và từ 0,609 xuống 0,387. Tuy nhiên ở thời gian xử lý lâu hơn (60 phút) thì độ hấp thụ quang của các dung dịch sau xử lý khi chiếu (0,016) và không chiếu tia UV (0,018) hầu như không có sự thay đổi đáng kể.



Hình 3.42. Phổ UV-Vis của các dung dịch MO được xử lý trên điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ theo thời gian xử lý ở điều kiện

(a) không chiếu tia UV, (b) chiếu tia UV

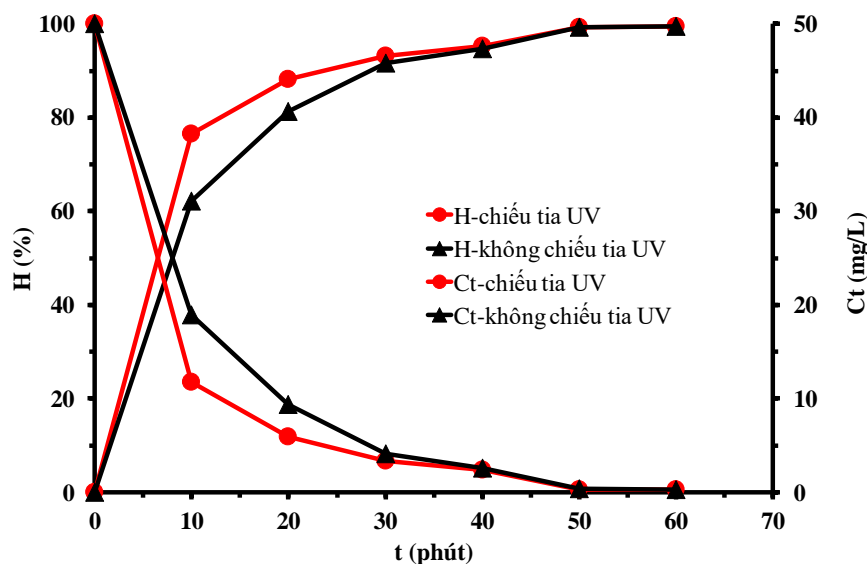
Dựa vào kết quả trên hình 3.42 ta xác định được độ hấp thụ quang ứng với bước sóng hấp thụ cực đại, từ đó xác định được hiệu suất của quá trình xử lý dựa vào phương trình (2.14). Dựa vào nồng độ dung dịch ban đầu, thể tích dung dịch xử lý và

hiệu suất xử lý để xác định được nồng độ MO còn lại trong dung dịch. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.27.

Hình 3.43 biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch trong điều kiện chiếu và không chiếu ánh sáng tia UV theo số liệu thu được trên bảng 3.27. Kết quả trên hình 3.43 cho thấy 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. 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 mg/L 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 (xem bảng 3.20 trang 85), chứng minh rằng điện cực compozit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ có khả năng xúc tác quang điện hóa.

Bảng 3.27. Hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý trong điều kiện chiếu và không chiếu tia UV

t (phút)	Không chiếu tia UV			Chiếu tia UV		
	Abs	H (%)	C _t (mg/L)	Abs	H (%)	C _t (mg/L)
10	0,616	62,13	18,93	0,767	76,45	11,77
20	0,609	81,30	9,35	0,387	88,12	5,94
30	0,270	91,70	4,15	0,219	93,25	3,37
40	0,170	94,77	2,61	0,156	95,21	2,40
50	0,022	99,32	0,34	0,0208	99,36	0,32
60	0,018	99,45	0,28	0,016	99,51	0,25



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

Khi có ánh sáng tia UV chiếu vào sẽ làm cho electron chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn tạo lỗ trống dương trong dải hóa trị (tạo khuyết tật trong mạng tinh thể của chất bán dẫn). Các hạt mang điện tích có thể di chuyển đến bề mặt chất xúc tác và xảy ra phản ứng oxi hóa khử với chất hấp phụ. Các ô trống mang điện tích dương có thể oxi hóa nhóm OH⁻ hoặc H₂O để tạo ra các nhóm [•]OH. Sau đó các nhóm [•]OH sẽ oxi hóa các hợp chất hữu cơ thành CO₂ và H₂O [132,133]. Tuy nhiên, khi thời gian xử lý lâu hơn (60 phút) thì hiệu suất xử lý giữa chiếu (99,45%) và không chiếu tia UV (99,51%) hầu như không có sự chênh lệch đáng kể. Điều này là do ở giai đoạn cuối của quá trình xử lý nồng độ MO trong dung dịch còn rất ít, gây cản trở MO khuếch tán tới bề mặt điện cực, trong khi đó các quá trình phụ cạnh tranh nhiều nên khi tăng thêm thời gian xử lý thì hiệu suất có sự chênh lệch không đáng kể.

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

Trước hết điện cực SS/PbO₂ và các điện cực compozit (SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂-SnO₂ và SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂) được sử dụng làm anot để xử lý MO với thời gian khác nhau từ 10 đến 60 phút ở điều kiện $i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ và $\text{pH} = 6$ khi không chiếu tia UV. Dựa vào kết quả C_0 và C_t ta xác định được giá trị $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ và $\left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}\right)$ theo thời gian xử lý. Kết quả thu được trên bảng 3.28.

Bảng 3.28. Giá trị $\ln(C_0/C_t)$ và $(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0})$ theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp
($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$) khi không chiếu tia UV

Điện cực	t (phút)	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	$\ln(\frac{C_0}{C_t})$	$(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0})$
SS/PbO ₂	0	50	50	0	0
	10	50	28,00	0,58	0,02
	20	50	13,19	1,33	0,06
	30	50	7,15	1,94	0,12
	40	50	3,58	2,64	0,26
	50	50	0,64	4,36	1,54
	60	50	0,62	4,39	1,60
SS/PbO ₂ -TiO ₂	0	50	50	0	0
	10	50	27,57	0,60	0,02
	20	50	13,15	1,34	0,06
	30	50	4,22	2,47	0,22
	40	50	2,62	2,95	0,36
	50	50	0,42	4,77	2,35
	60	50	0,31	5,09	3,24
	0	50	50	0	0
	10	50	20,61	0,89	0,03
	20	50	11,31	1,49	0,07

SS/PbO ₂ -SnO ₂	30	50	4,42	2,43	0,21
	40	50	2,80	2,88	0,34
	50	50	0,45	4,72	2,22
	60	50	0,35	4,95	2,81
SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	0	50	50	0	0
	10	50	18,93	0,97	0,03
	20	50	9,35	1,68	0,09
	30	50	4,15	2,49	0,22
	40	50	2,61	2,95	0,36
	50	50	0,34	5,00	2,94
	60	50	0,28	5,20	3,60

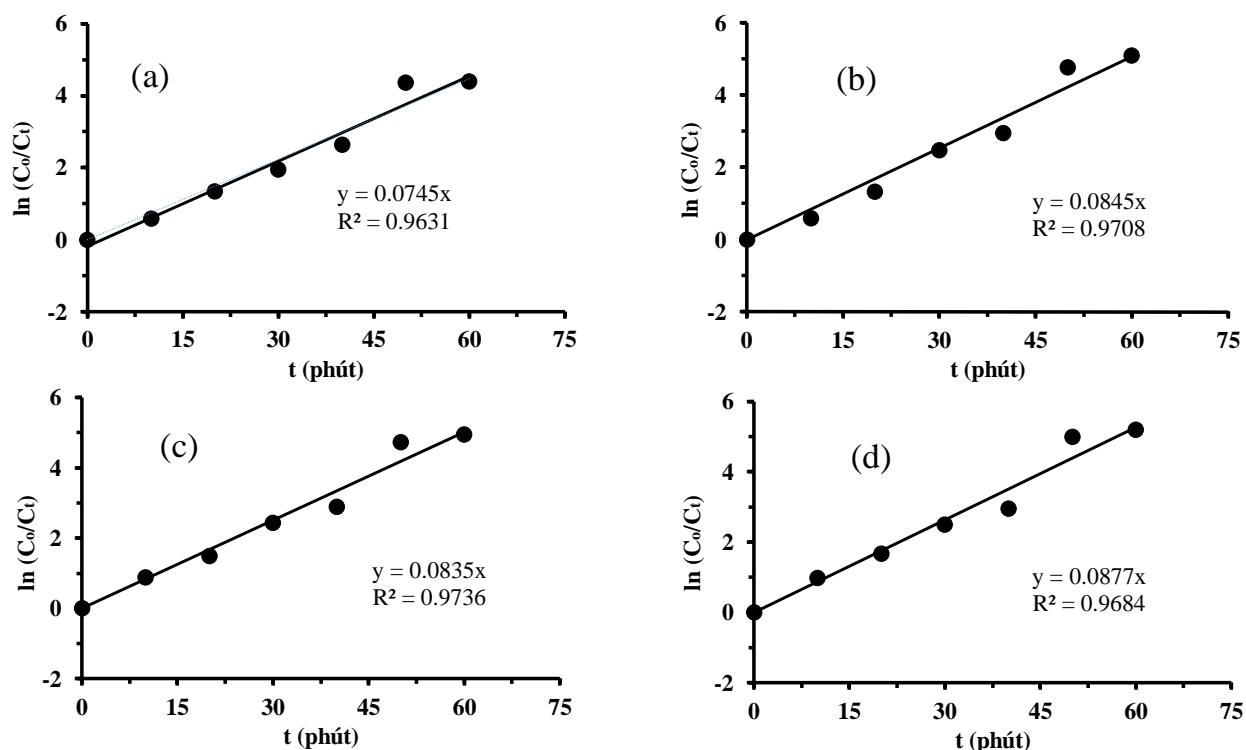
Nghiên cứu tốc độ phản ứng có ý nghĩa quan trọng trong các quá trình hóa học. Động học của phản ứng oxi hóa MO có thể tuân theo phản ứng bậc 1 (Phương trình (3.8)) [134-136] hoặc phản ứng bậc 2 (Phương trình (3.9)) [136].

$$\ln \left[\frac{C_o}{C_t} \right] = kt \quad (3.8)$$

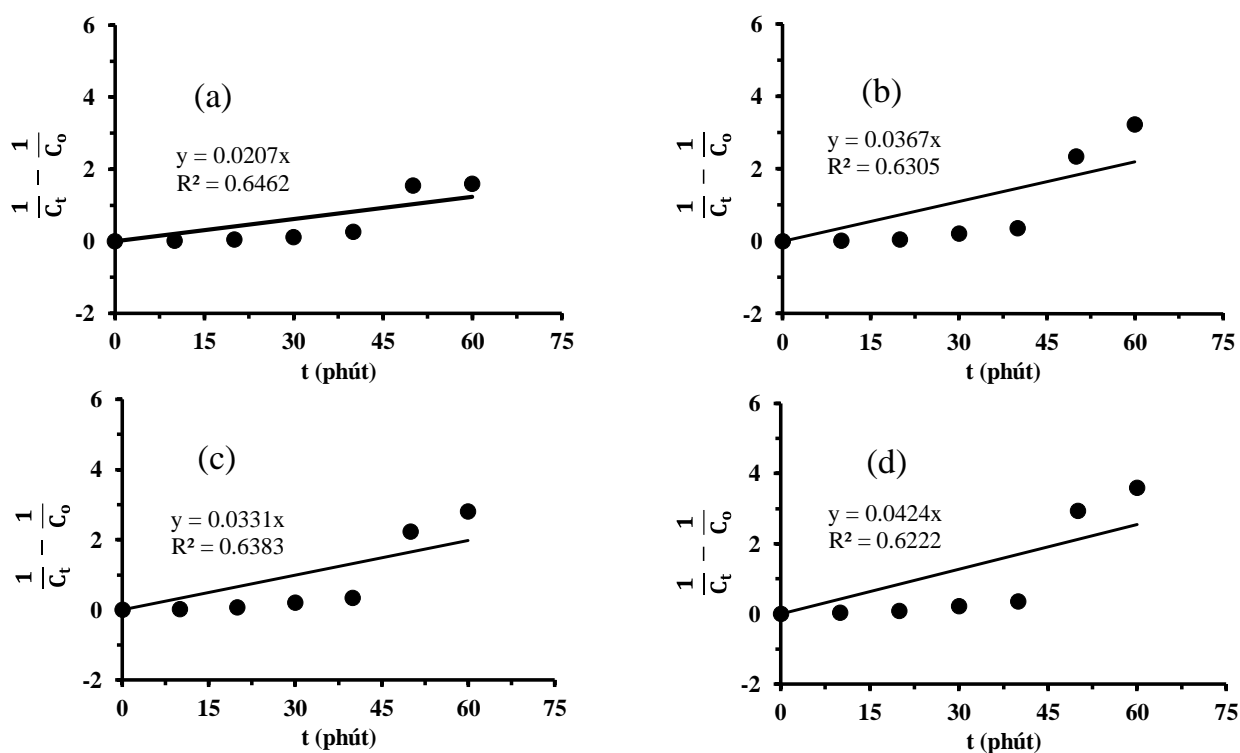
$$\left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o} \right) = kt \quad (3.9)$$

Với C_o (mg/L) là nồng độ MO ban đầu và C_t (mg/L) là nồng độ MO sau thời gian xử lý t (phút), k (phút⁻¹) là hằng số tốc độ phản ứng.

Dựa vào kết quả trên bảng 3.28 xây dựng được đồ thị mối liên hệ giữa $\ln \left(\frac{C_o}{C_t} \right)$ và $\left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o} \right)$ theo thời gian xử lý khác nhau từ 10 đến 60 phút. Kết quả được thể hiện trên hình 3.44 và hình 3.45.



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 3.45. Đồ thị $(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0})$ 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

Từ đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian (Hình 3.44) và đồ thị $(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0})$ theo thời gian (Hình 3.45) ta xác định được hằng số tốc độ phản ứng và giá trị R^2 đối với các điện cực khác nhau. Từ kết quả thu được cho thấy độ tuyến tính theo phản ứng bậc 1 khá cao, đạt từ 0,9631 đến 0,9736, trong khi theo phản ứng bậc 2 thì thấp, đạt từ 0,6222 đến 0,6462. Do vậy động học của phản ứng oxi hóa MO tuân theo động học của phản ứng bậc 1 là phù hợp.

Bảng 3.29. Bảng giá trị các thông số động học của quá trình xử lý MO trên các điện cực khác nhau thu được từ hình 3.44 và 3.45

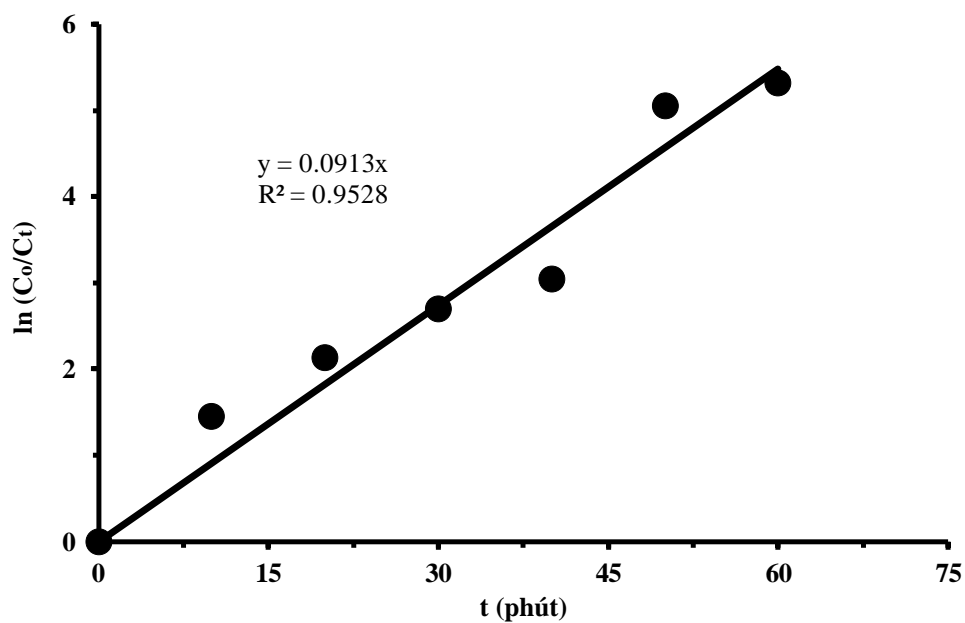
Điện cực Giá trị	SS/PbO ₂	SS/PbO ₂ - TiO ₂	SS/PbO ₂ - SnO ₂	SS/PbO ₂ -TiO ₂ - SnO ₂
k ₁	0,0745	0,0845	0,0835	0,0877
k ₂	0,0207	0,0367	0,0331	0,0424

Khi xử lý MO bằng điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ trong điều kiện chiếu tia UV ta xác định được hiệu suất xử lý và nồng độ MO còn lại trong dung dịch. Xây dựng mối quan hệ giữa $\ln(\frac{C_0}{C_t})$ và thời gian xử lý để nghiên cứu động học của quá trình xử lý. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.30 và hình 3.46.

Từ đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian (Hình 3.46) ta xác định được hằng số tốc độ phản ứng $k = 0,0913 \text{ phút}^{-1}$ và giá trị $R^2 = 0,9528$. Kết quả cho thấy độ tuyến tính là khá cao nên động học của phản ứng oxi hóa MO tuân theo động học của phản ứng bậc 1 là phù hợp.

Bảng 3.30. Giá trị $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$) khi chiếu tia UV

t (phút)	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$
0	50	50	0
10	50	11,77	1,45
20	50	5,94	2,13
30	50	3,37	2,70
40	50	2,40	3,04
50	50	0,32	5,05
60	50	0,25	5,32



Hình 3.46. Đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian xử lý MO trên điện cực $\text{SS/PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ khi chiếu tia UV ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$)

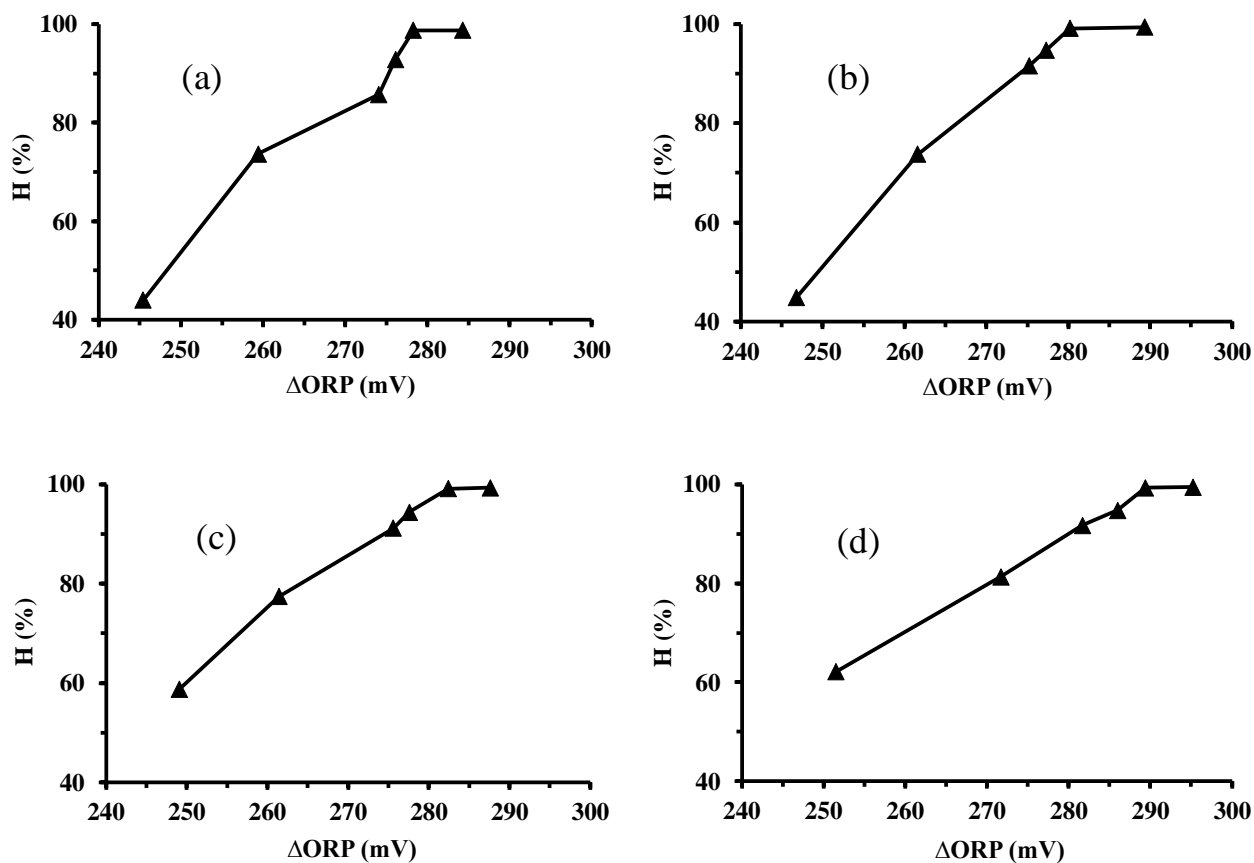
3.4.8. Nghiên cứu ORP của dung dịch sau xử lý khi chiếu và không chiếu tia UV

MO được xử lý bằng điện cực SS/PbO₂ và các điện cực composit (SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂- SnO₂, SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂) với thời gian xử lý khác nhau ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$). Dung dịch MO sau khi xử lý được đo thế oxi hóa khử (ORP) bằng thiết bị HACH sension 1 - Mỹ (Viện Hóa học) nhằm xác định mối liên hệ giữa hiệu suất xử lý và chỉ số ΔORP của dung dịch. Kết quả thể hiện trên bảng 3.31.

Bảng 3.31. Hiệu suất và giá trị ORP theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$) khi không chiếu tia UV

Điện cực	t (phút)	H (%)	ORP (mV)	ΔORP (mV)
SS/PbO ₂	0	0	172,6	0
	10	43,99	418,0	245,4
	20	73,62	432,0	259,4
	30	85,70	446,7	274,1
	40	92,84	448,7	276,1
	50	98,72	450,9	278,3
	60	98,76	456,9	284,3
SS/PbO ₂ -TiO ₂	0	0	172,6	0
	10	44,86	419,4	246,8
	20	73,71	434,2	261,6
	30	91,55	447,8	275,2

	40	94,76	449,9	277,3
	50	99,16	452,8	280,2
	60	99,39	461,9	289,3
SS/PbO ₂ -SnO ₂	0	0	172,6	0
	10	58,77	421,7	249,1
	20	77,39	434,0	261,4
	30	91,17	448,2	275,6
	40	94,40	450,2	277,6
	50	99,11	455,0	282,4
	60	99,29	460,2	287,6
SS/PbO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	0	0	172,6	0
	10	62,13	424,1	251,5
	20	81,30	444,3	271,7
	30	91,70	454,3	281,7
	40	94,77	458,6	286,0
	50	99,32	462,0	289,4
	60	99,45	467,8	295,2



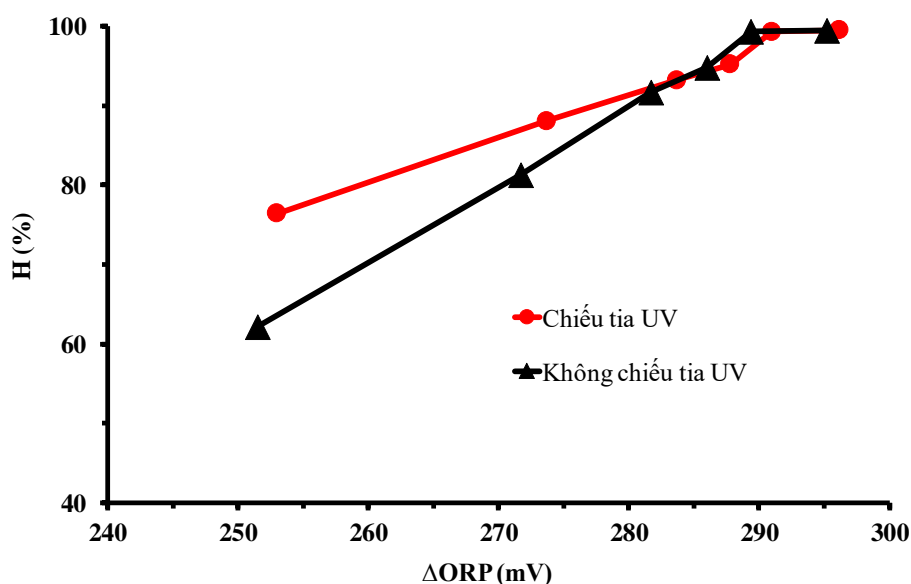
Hình 3.47. Đồ thị hiệu suất xử lý MO theo ΔORP trên các điện cực a) SS/PbO₂; (b) SS/PbO₂-TiO₂; (c) SS/PbO₂-SnO₂; (d) SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$) khi không chiếu tia UV

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 [117]. 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. Tuy nhiên, khi giá trị này lớn hơn 280 mV đối với các điện cực SS/PbO₂, SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂-SnO₂ và lớn hơn 289 mV đối với điện cực ba thành phần SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ thì hiệu suất xử lý MO đã đạt tới ngưỡng $\geq 99\%$.

Dung dịch MO sau khi xử lý bằng điện cực composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ có chiếu tia UV được đo ORP và xây dựng đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa hiệu suất xử lý và chỉ số ΔORP. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.32 và hình 3.48

Bảng 3.32. Hiệu suất và giá trị ORP theo thời gian xử lý ở điều kiện phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$) khi chiếu tia UV

t (phút)	H (%)	ORP (mV)	ΔORP (mV)
0	0	172,6	0
10	76,45	425,6	253,0
20	88,12	446,3	273,7
30	93,25	456,3	283,7
40	95,21	460,4	287,8
50	99,36	463,6	291,0
60	99,51	468,8	296,2



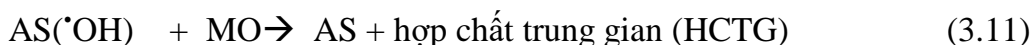
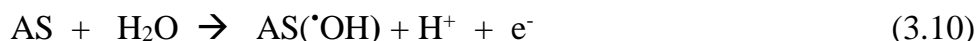
Hình 3.48. So sánh đồ thị hiệu suất xử lý MO theo ΔORP trên điện cực SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂ ở điều kiện xử lý phù hợp ($i = 1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$) khi chiếu và không chiếu tia UV

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 composit SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình chiếu tia UV đến hiệu suất xử lý MO ở trên.

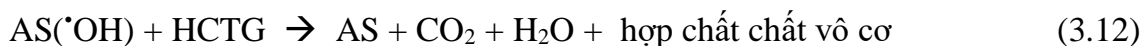
3.4.9. Đề xuất cơ chế xử lý MO

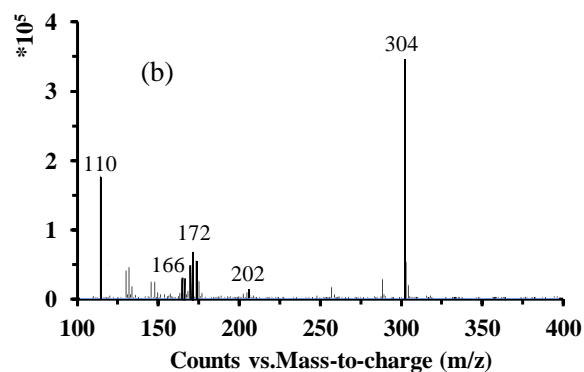
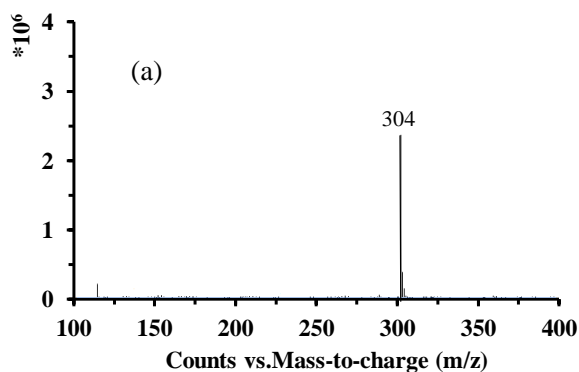
MO được xử lý bằng phương pháp oxi hóa điện hóa sử dụng điện cực anot là SS/PbO₂ và các điện cực composit trên (SS/PbO₂-TiO₂-SnO₂, SS/PbO₂-TiO₂, SS/PbO₂- SnO₂). Kết quả phân tích phổ HPLC/MS (Hình 3.49) cho thấy MO bị phân mảnh thành các mảnh trung gian trước khi bị phân hủy thành CO₂ và H₂O. Cơ chế phản ứng xử lý MO có thể xảy ra theo hai bước như sau:

Ban đầu các gốc hydroxyl ($\cdot OH$) 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) [25,38,137,138].

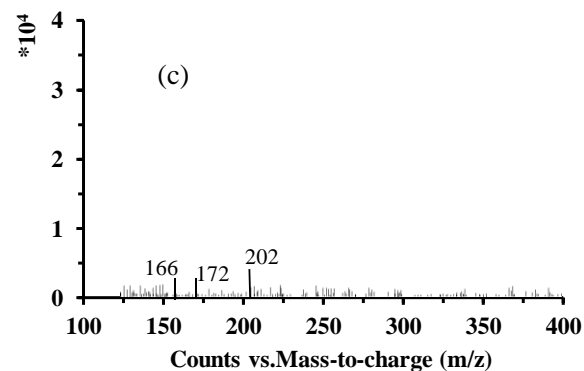


Sau đó MO sẽ bị các gốc hydroxyl ($\cdot OH$) tấn công vị trí giàu điện tử như -N=N- để phân hủy nó thành các hợp chất phenolic. Các hợp chất này tiếp tục bị oxi hóa thành quinon, axit cacboxylic hữu cơ và các sản phẩm cuối cùng (CO₂ và H₂O) [11,14,138] như phản ứng (3.12).





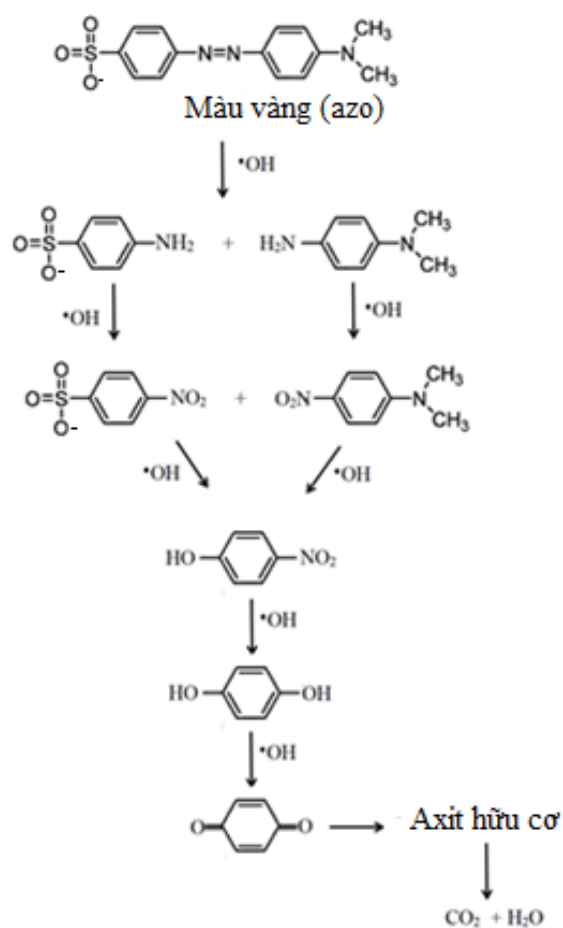
Molecular weight	Structure
304	<chem>CN(C)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>
202	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)S(=O)(=O)O</chem>
172	<chem>Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)O</chem>
166	<chem>CN(C)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>
110	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>



- (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

Dựa vào kết quả 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 CO₂ và H₂O 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 3.50. Cơ chế xử lý MO

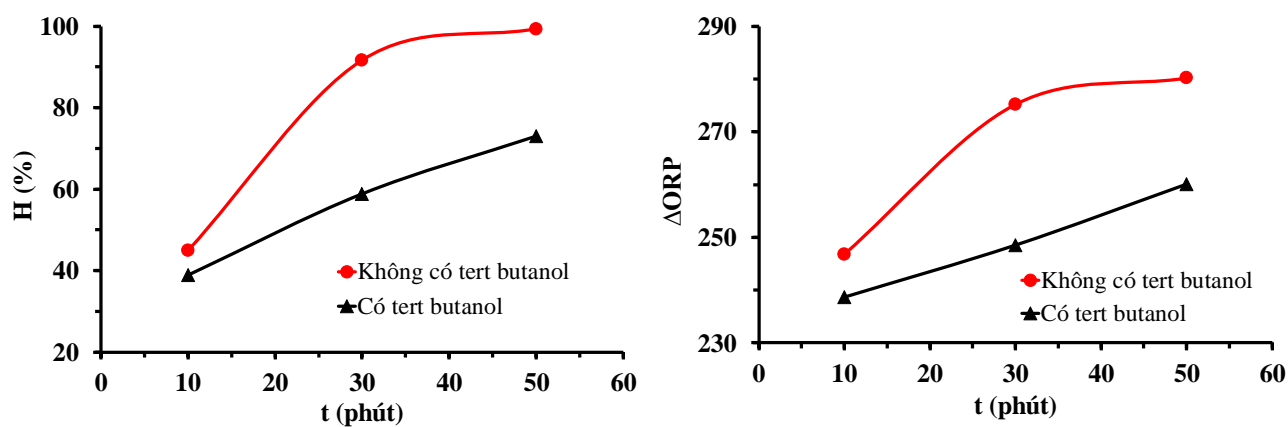
Để khẳng định sự xuất hiện nhóm •OH trong quá trình xử lý MO, luận án đã sử dụng tert-butanol là chất dập tắt nhóm •OH. Kết quả hiệu suất xử lý và giá trị ΔORP được thể hiện trên bảng 3.33. Dựa vào kết quả trong bảng 3.33 xây dựng được đồ thị sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý và ΔORP theo thời gian (Hình 3.51).

Từ kết quả trên bảng 3.33 và hình 3.51 cho thấy ở cùng thời gian xử lý nếu có mặt tert-butanol thì cả hiệu suất xử lý và giá trị ΔORP đều giảm. Điều này là do một số nhóm •OH mới hình thành đã phản ứng với tert-butanol (phản ứng (3.13)) [139] nên khả năng oxi hóa MO trong dung dịch đã giảm đi. Như vậy chứng tỏ cơ chế xử lý MO được đề xuất ở trên là hoàn toàn phù hợp.



Bảng 3.33. Hiệu suất và giá trị ΔORP theo thời gian xử lý khi có và không có tert-butanol tại điều kiện xử lý $i=1,75 \text{ mA/cm}^2$, $C_o=50 \text{ mg/L}$, $pH=7$ bằng điện cực SS/PbO₂-TiO₂

t (phút)	tert-butanol (M)	ΔORP (mV)	H (%)
0	0,00	0	0
10	0,08	238,6	38,87
10	0,00	246,8	44,94
30	0,08	248,5	58,79
30	0,00	275,2	91,62
50	0,08	260,1	72,94
50	0,00	280,2	99,31



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:



- 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 SÁCH CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Phạm Thị Tốt**, Mai Thị Thanh Thùy, Nguyễn Thế Duyên, 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**, 266, 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 metyl 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, Trường Đại học Công nghiệp Dệt may Hà Nội, **2022**, 36-41.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M.R. Samarghandi, et.al, *Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater*, Arabian J. Chem., 2020, 13(8), 6847-6864.
2. M.R. Samarghandi, et al., *Degradation of azo dye Acid Red 14 (AR14) from aqueous solution using H₂O₂/nZVI and S₂O₈²⁻/nZVI processes in the presence of UV irradiation*, Water Environ. Res., 2020, 92(8), 1173-1183.
3. A. Peyghami, et. al, *Evaluation of the efficiency of magnetized clinoptilolite zeolite with Fe₃O₄ nanoparticles on the removal of basic violet 16 (BV16) dye from aqueous solutions*, J. Disper. Sci. Technol., 2021, 44(2), 278-287.
4. M.M. Nassar, Y.H. Magdy, *Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles*, Chem. Eng. J., 1997, 66(3), 223-226.
5. H. Zou, Y. Wang, *Functional collaboration of biofilm-cathode electrode and microbial fuel cell for biodegradation of methyl orange and simultaneous bioelectricity generation*, Environ. Sci. Pollut. Res., 2019, 26, 23061-23069.
6. M. Koyuncu, *Removal of maxilon red GRL from aqueous solutions by adsorption onto silica*, Orien. J. Chem., 2009, 25(1), 35-40.
7. M.Z.B. Mukhlis, et al., *Removal of reactive dye from aqueous solution using coagulation-flocculation coupled with adsorption on papaya leaf*, J. Mech. Eng. Sci. (JMES), 2016, 1(10), 1884-1894.
8. X.Z. Li, Y.G. Zhao, *On-site treatment of dyeing wastewater by a bio-photoreactor system*, Water Sci. Technol., 1997, 36(2-3), 165-172.

9. E.A. Alabbad, *Efficient removal of methyl orange from wastewater by polymeric chitosan-iso-vanillin*, Open Chem. J., 2020, 7, 16-25.
10. J.F. Rumky, et al., *Environmental treatment of dyes: Methyl orange decolorization using hog plum peel and mix-bacterial strains*, IOSR-JESTFT, 2013, 5(3), 19-22.
11. R. Hemapriyamvadha and T. Sivasankar, *Sonophotocatalytic treatment of methylorange dye and real textile effluent using synthesised nano-zinc oxide*, Color. Technol., 2015, 131, 1–10.
12. N.A.Youssef, et al., *Degradation of methyl orange using fenton catalytic reaction*, Egyptian J. Petroleum, 2016, 25(3), 317-321.
13. S. Irki, et al., *Decolorizing methyl orange by Fe-electrocoagulation process – A Mechanistic Insight*, Int. J. Environ. Chem., 2018, 2(1), 18-28.
14. G. Wang, et al., *Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magneli phase Ti_4O_7 anode*, Chemosphere, 2020, 241, 125084.
15. Y. Yao, et al. *Electrocatalytic degradation of methylene blue on PbO_2 - ZrO_2 nanocomposite electrodes prepared by pulse electrodeposition*, J. Hazard. Mater., 2013, 263, 726–734.
16. H. Yang, J. Liang, L. Zhang, Z. Liang, *Electrochemical Oxidation Degradation of Methyl Orange Wastewater by Nb/PbO_2 Electrode*, Int. J. Electrochem. Sci., 2016, 11, 1121-1134.
17. S. Abaci, A. Yildiz, *The effect of electrocatalytic activity and crystal structure of PbO_2 surface on polyphenylene oxide (PPO) production in acetonitrile*, Turk J. Chem., (2009), 33, 215-222.
18. Phan Thị Binh, Nguyen Xuan Truong, Mai Thị Thanh Thuy, *Detection ability of nitrite on the PbO_2 electrode synthesized by electrochemical method*, Tạp chí Hoá học, 2009, 47(6B), 131-136.

- 19 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*, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2014, Hà Nội.
- 20 Ngô Thị Lan, *Nghiên cứu chế tạo điện cực chì đioxit trên nền thép oxi hóa bằng phương pháp kết tủa điện hóa, định hướng ứng dụng làm cực dương trong nguồn điện dự trữ*, luận án tiến sỹ, Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ VN, 2017, Hà Nội.
- 21 Phạm Thị Năm, Nguyễn Thu Phương, Đinh Thị Mai Thanh, *Nghiên cứu chế tạo vật liệu composit trên cơ sở PbO_2 ứng dụng làm điện cực anot để xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy bằng phương pháp điện hóa*, Tạp chí khoa học và công nghệ Nhiệt đới, 2014, 6, 64-72.
22. X. Wang, et al., *Fabrication of PbO_2 tipped Co_3O_4 nanowires for efficient photoelectrochemical decolorization of dye(reactive brilliant blue KN-R)wastewater*, Sol. Energy mater. Sol. Cells, 2019, 191, 381-388.
23. Yao, Y.W., et al., *Electrocatalytic Degradation of Methyl Orange on PbO_2 - TiO_2 Nanocomposite Electrodes*, Int. J. Environ. Res., 2015, 9(4), 1357-1364.
24. Y. Yao, et al., *Preparation and Photoelectrochemical Property of PbO_2 - TiO_2 Nanocomposite Electrodes*, J. Electrochem. Soc., 2015, 162 (1), E7-E12.
25. L. Zhu, et al., *Fabrication and photo-electrocatalytic activity of black TiO_2 embedded Ti/PbO_2 electrode*, J. Appl. Electrochem., 2017, 47, 1045-1056.
26. R. Amadellia, et al., *Composite PbO_2 - TiO_2 materials deposited from colloidal electrolyte: Electrosynthesis, and physicochemical properties*, Electrochimica Acta, 2009, 54(22), 5239-5245.
27. A. Velichenko, et al., *The composition and properties of composite PbO_2 - TiO_2 materials electrodeposited from colloidal methanesulfonate electrolytes*, Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2017, 4, 14-20.

28. H. Xu, et al., *Preparation and characterization of PbO₂ electrodes doped with TiO₂ and its degradation effect on azo dye wastewater*, Int. J. Electrochem. Sci, 2013, 8, 5382-5395.
29. Mai Thị Thanh Thùy, *Nghiên cứu biến tính vật liệu PbO₂ ứng dụng làm sensor điện hóa*, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2015, Hà Nội.
30. Y. Dan, et al., *Porous quasi three-dimensional nano-Mn₃O₄ + PbO₂ composite as supercapacitor electrode material*, Electrochim. Acta, 2012, 83, 175-182.
31. X. Duan, et al., *Fabrication of PbO₂/SnO₂ composite anode for electrochemical degradation of 3-chlorophenol in aqueous solution*, Appl. Surf. Sci., 2019, 494, 211-222.
32. L. Wei, X. Mao, A. Lin, and F. Gan, *PbO₂-SnO₂ Composite Anode with Interconnected Structure for the Electrochemical Incineration of Phenol*, Russ. J. Electrochem., 2011, 47(12), 1394-1398.
33. Y. Dan, et al., *A composite electrodeposited PbO₂/SnO₂ positive electrode material for hybrid supercapacitors*, RSC Adv., 2015, 5, 98983-98989.
34. Nguyễn Đức Nghĩa, *Polyme chức năng và vật liệu lai cấu trúc nano*, NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ Hà Nội, 2009, Hà Nội.
35. U. Diebold, *Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review*, Appl. Phys., 2002, A76, 1-7.
36. N. L. Weinberg, *Technique of electroorganic synthesis*, vol.V, part I, a Wiley-Interscience publication, 1974, USA.
37. D. Pollok and S. R. Waldvogel, *Electro-organic synthesis – a 21st century technique*, The Royal Society of Chemistry, 2020, 11, 12386-12400.

38. M.R. Samarghandi, et al., *Enhanced electrocatalytic degradation of bisphenol A by graphite/ β - PbO_2 anode in a three-dimensional electrochemical reactor*, J. Environ. Chem. Eng., 2021, 9(5), 106072.
39. M. R. Samarghandi, et al., *Application of a fluidized three-dimensional electrochemical reactor with Ti/ SnO_2 -Sb/ β - PbO_2 anode and granular activated carbon particles for degradation and mineralization of 2,4-dichlorophenol: Process optimization and degradation pathway*, Chemosphere, 2021, 279, 130640.
40. Z. Zheng, et al., *Photo-electrochemical oxidation herbicides removal in stormwater: Degradation mechanism and pathway investigation*, J. Hazard. Mater., 2022, 436, 129239.
41. N. Nandal, et al., *A review on progress and perspective of molecular catalysis in photoelectrochemical reduction of CO_2* , Coord. Chem. Rev., 2022, 451, 214271.
42. X. Guo, *Preparation and electrochemical property of TiO_2 /Nano-graphite composite anode for electro-catalytic degradation of ceftriaxone sodium*, Electrochim. Acta, 2015, 180, 957-964.
43. C. L.P.S. ZANTA, *Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO_2 - Sb_2O_5 based anodes for wastewater treatment*, J. Appl. Electrochem., 2003, 33, 1211-1215.
44. Y. Mohd, D. Pletcher, *The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate*, Electrochim. Acta, 2006, 52, 786-793.
45. C. T. Lu, *Reduction of the Electrode Overpotential of the Oxygen Evolution Reaction by Electrode Surface Modification*, Int. J. Electrochem, 2017, 1-7.
46. J. P. Carr and N. A. Hampson, *The lead dioxide electrode*, Chemical reviews, 1972, 72(6), 679-702.

47. J. O. Besenhard, *Handbook of battery materials*, John Wiley & Sons, 2008, Germany.
48. Hoàng Nhâm, *Hóa học vô cơ (tập 2)*, Nhà xuất bản giáo dục Hà Nội, 2006, Hà Nội.
49. K. Kannan, et al., *Controlled synthesis of highly spherical nano-PbO₂ particles and their characterization*, Mater. Lett., 2014, 123, 19-22.
50. S. Ghasemi, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, H. Karami, *Sonochemical-assisted synthesis of nano-structured lead dioxide*, Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15, 448-445.
51. J. Morales, G. Petkova, M. Cruz, A. Caballero, *Synthesis and characterization of lead dioxide active material for lead-acid batteries*, Journal of Power Sources, 2006, 158(2), 831-836.
52. C. G. Poll, D. J. Payne, *Electrochemical synthesis of PbO₂, Pb₃O₄ and PbO films on a transparent conducting substrate*, Electrochimica Acta, 2015, 156, 283-288.
53. Nguyễn Thu Phương, Phạm Thị Năm, Đinh Thị Mai Thanh, *Ứng dụng lớp phủ PbO₂ trên nền thép không gỉ 304 làm anot trợ cho quá trình bảo vệ catốt sử dụng dòng ngoài trong môi trường đất*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 2012, 50(3), 385-395.
54. D. Zhou, L. Gao, *Effect of electrochemical preparation methods on structure and properties of PbO₂ anodic layer*, Electrochimica Acta, 2007, 53(4), 2060-2064.
55. H. Karami, M. Alipour, *Synthesis of lead dioxide nanoparticles by the pulsed current electrochemical method*, Int. J. Electrochem.Sci, 2009, 4(11), 1511-1527.

56. A. B. Velichenko, et al., *Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions*, Russ. J. Electrochem., 2003, 39(6), 615-621.
57. G. Li, et al., *Phottoelectrochemical degradation of Methylenne Blue with β - PbO_2 electrodes driven by visible light irradiation*, J. Environ. Sci., 2011, 23(6), 998-1003.
58. B. Yu, et al., *Study of simultaneously electrodepositing α/β - PbO_2 coating materials in methanesulfonic acid and its application in novel flow battery*, Renew. Energy., 2020, 159, 885-892.
59. X. Wei, et al., *Enhanced performance of a PbO_2 electrocatalytic anode and its application for phenol oxidation*, Int. J. Electrochem. Sci., 2020, 15(4), 4648-4659.
60. J. E. S. Haggerty, et al., *High-fraction brookite films from amorphous precursors*, Sci. Rep., 2017, 7(1), 15232.
61. M. Matsui, M. Akaogi, *Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO_2* , Molecular Simulation, 1991, 6(4-6), 239-244.
62. Hoàng Nhâm, *Hóa học vô cơ (tập 3)*, Nhà xuất bản giáo dục, 2005, Hà Nội.
63. Ngô Quốc Quyền, *Tích trữ và chuyển hóa năng lượng hóa học, vật liệu và công nghệ*, Nhà in Khoa học và Công nghệ, 2006, Hà Nội.
64. A. J. Haider, Z. N. Jameel, I. H. M. Al - Hussaini, *Review on: Titanium dioxide applications*, Energy Procedia, 2019, 157, 17-29.
65. A. Sharma, R.K. Karn, S.K. Pandiyan, *Synthesis of TiO_2 Nanoparticles by Sol-gel Method and Their Characterization*, J. Basic Appl. Eng. Res., 2014, 1(9), 1-5.

66. S. Mahshida, et al., *Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution*, J. Mater. Process. Technol., 2007, 189, 296-300.
67. J. N. Zainab, *Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method using Laser Ablation for nano paint Application*, PhD thesis, University of Baghdad, 2015.
68. G. Lusvardi, et al., *Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles for the Reduction of Water Pollutants*, Materials, 2017, 10(10), 1208.
69. Z. Xing, et al., *Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application*, Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 225, 452-467.
70. Y. Pa, *Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview*, Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(3-4), 448-460.
71. Ž. Senić, et al., *Application of TiO₂ Nanoparticles for Obtaining Self-Decontaminating Smart Textiles*, Sci. Tech. Rev., 2011, 61(3-4), 63-72.
72. W. Zhang, et al., *Au nanocrystals decorated TiO₂ nanotube arrays as anode material for lithium ion batteries*, Appl. Surf. Sci., 2019, 476, 948-958.
73. M. Batzill, U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide*, Prog. Surf. Sci., 2005, 79, 47-154.
74. A. M. Ganose and D. O. Scanlon, *Band gap and work function tailoring of SnO₂ for improved transparent conducting ability in photovoltaics*, Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(7), 1467-1475.
75. X. Li, H. Xu, W. Yan, D. Shao, *Electrocatalytic degradation of aniline by Ti/Sb-SnO₂, Ti/Sb-SnO₂/Pb₃O₄ and Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ anodes in different electrolytes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 775, 43-51.

76. D. Kim, et al., *Temperature effect on the growth rate and physical characteristic of SnO₂ thin films grown by atomic layer deposition*, Arch. Metall. Mater., 2018, 63(2), 1061-1064.
77. Trịnh Thanh Thủy, Từ Ngọc Hân, Lê Khắc Bình, Lê Viết Hải, *Chế tạo màng mỏng SnO₂ có cấu trúc nano bằng phương pháp sol-gel*, Tạp chí phát triển KH&CN, 2008, 11(6).
78. M. Aziz, et al., *Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method*, Mater. Lett., 2013, 91, 31-34.
79. L. Xiong, et al., *Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells*, Adv. Funct. Mater, 2018, 28(35), 1802757.
80. J. S. Chen, et al., *SnO₂-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries*, Nano.micro Small, 2013, 9(11), 1877-1893.
81. Hoàng Xuân Lượng, *Cơ học vật liệu composite*, Học viện Kỹ thuật quân sự (tài liệu lưu hành nội bộ), 2003, Hà Nội.
82. GS.TSKH. Nguyễn Văn Thái (chủ biên), Nguyễn Hữu Dũng, Phạm Quang Lộc, Bùi Chương, Nguyễn Anh Dũng, *Công nghệ vật liệu*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2006, Hà Nội.
83. Nguyễn Hoa Thịnh, Nguyễn Đình Đức, *Vật liệu composit - cơ học và công nghệ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2001, Hà Nội.
84. M. Radecka, et al., *TiO₂/SnO₂ nanotubes for hydrogen generation by photoelectrochemical water splitting*, Int. J. Hydrog. Energy, 2015, 40, 841-851.
85. A. B. Velichenko, et al., *Electrodeposition PbO₂-TiO₂ and PbO₂-ZrO₂ and its physicochemical properties*, Mater. Chem. Phys., 2012, 131(3), 686-693.

86. A. B. Venichenko, et al., *PbO₂-TiO₂ composite electrodes*, Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 2009, 45(3), 327-332.
87. A. B. Velichenko, *Electrodeposition of PbO₂-TiO₂ nanocomposite materials from suspension electrolytes*, Theoretical and Experimental Chemistry, 2016, 52(2), 127-130.
88. Y. Chen, et al., *Electrochemical degradation of nitrobenzene by anodic oxidation on the constructed TiO₂-NTs/SnO₂-Sb/PbO₂ electrode*, Chemosphere, 2014, 113, 48-55.
89. H. Yu, et al., *Efficient Electrocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Using a Ti/RuO₂-SnO₂-TiO₂/PbO₂-CeO₂ Composite Electrode*, Electrocatalysis, 2018, 9, 725-734.
90. Nguyễn Thế Duyên, *Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng điện cực Ti/TiO₂-PANi, Ti/TiO₂-PANi-CNTs định hướng ứng dụng làm anot cho pin nhiên liệu vi sinh*, luận án tiến sỹ, Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2017, Hà Nội.
91. A. Ghaly, et al., *Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review*, J. Chem. Eng. Process. Technol., 2014, 5(1), 1-18.
92. Nguyễn Thị Hà, Hồ Thị Hòa, *Nghiên cứu hấp phụ màu/xử lý COD trong nước thải nhuộm bằng cacbon hoạt hóa chế tạo từ bụi bông*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, 2008, 24, 16-22.
93. D. A. Yaseen, M. Scholz, *Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review*, Int. J. Environ. Sci. Technol., 2019, 16, 1193-1226.
94. M. Mamdouh, et al., *Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles*, J. Chem. Eng., 1997, 66(3), 223-226.

95. T. A. Khan, V.V. Singh and D. Kumar, *Removal of some basic dyes from artificial textile wastewater by adsorption on Akash Kinari coal*, J. Sci. Ind. Res., 2004, 63, 355-364.
96. M. A. Hassaan, A. E. Nemr, *Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater*, Int. J. Photochem. Photobial., 2017, 1(1), 27-35.
97. N. M. A. Ghalwa, F. R. Zaggout, *Electrodegradation of Methylene Blue Dye in Water and Wastewater using Lead Oxide/Titanium Modified Electrode*, J. Environ. Sci. Health A, 2006, 41, 2271–2282.
98. J. Barbosa, *Indicators /Acid–Base*, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), 2005, 360-371.
99. A.J. van Dijk, et al., *Manual Chemical web experiment Online synthesis of methyl orange*, VU University Amsterdam, 2013.
100. J. F. Rumky, et al., *Environmental Treatment of Dyes: Methyl Orange Decolorization Using Hog Plum Peel and Mix-Bacterial Strains*, IOSR-JESTFT, 2013, 5(3), 19-22.
101. N. A. Youssef, et al., *Degradation of methyl orange using Fenton*, Egypt. J. Pet., 2016, 25(3), 317-321.
102. Ya Yang, et al., *Hybrid Energy Cell for Degradation of Methyl Orange by Self Powered Electrocatalytic Oxidation*, Nano Lett., 2013, 13(2), 803–808.
103. S. Yuzhu, et al., *Fabrication and Electrocatalytic Performance of a Two Dimensional β -PbO₂ Macroporous Array for Methyl Orange Degradation*, Int. J. Electrochem. Sci., 2019,14, 7790 – 7810.
104. Haiming Zou & Yan Wang, *Functional collaboration of biofilm-cathode electrode and microbial fuel cell for biodegradation of methyl orange and simultaneous bioelectricity generation*, Environ. Sci. Pollut. Res., 2019, 26, 23061–23069.

105. Trương Ngọc Liên, *Điện hóa lý thuyết*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, 2000, Hà Nội.
106. Trịnh Xuân Sến, *Điện hóa học*, Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội, 2009, Hà Nội.
107. Phan Thị Bình, *Điện hóa ứng dụng*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2006, Hà Nội.
108. Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình, Vũ Thị Thu Hà, Phạm Hồng Phong, *Điện hóa học nâng cao*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, 2016, Hà Nội.
109. Vũ Đăng Độ, *Các phương pháp vật lý trong hóa học*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, 2006, Hà Nội.
110. A. A. Bunaciu, et al., *X - RAY DIFFRACTION: Instrumentation and Applications*, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2015, 45, 289-299.
111. Lê Văn Vũ, *Giáo trình cấu trúc và phân tích cấu trúc vật liệu*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, 2004, Hà Nội.
112. Peter Ingram, et al., *Biomedical applications of microprobe analysis*, Academic press, 1999, London.
113. W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for nanotechnology: techniques and applications*, Springer Science and Business Media, 2006, New York.
114. Nguyễn Đình Thành, *Cơ sở các phương pháp phổ ứng dụng trong hóa học*, nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2011, Hà Nội.
115. Nguyễn Đình Triệu, *Các phương pháp phân tích vật lý và hóa lý*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ Thuật, 2001, Hà Nội.
116. S. Kromidas (Ed), *The HPLC–MS Handbook for Practitioners*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2017.

117. Yokogawa company, *pH and ORP Learning Handbook*, 2014, 28-33.
118. M. Nasrollahzadeh, *Chart 6-Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms Characterization, and Applications*, *Interface Sci. Technol.*, 2019, 28, 199-322.
119. *Paints and varnishes-Pull-off test for adhesion*, ISO 4624:2016(E).
120. *Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test*, ASTM D3359-17, 2017.
121. *Lớp phủ mặt kết cấu xây dựng - phương pháp kéo đứt thử độ bám dính nền*, TCVN 9349:2012.
122. A.B. Velichenko, et al., *Mechanism of lead dioxide electrodeposition*, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 495, 127-132.
123. P. Ruetschi and R. T. Angstadt, *Anodic oxidation of lead at constant potential*, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, 111, 1323-1330.
124. T. Iwai, et al., *α -PbO₂ formation on the cathode of lead acid battery due to the local cell reaction*, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163(14) A3087-A3090.
125. Phan Thị Bình, et al., *Electrochemical Characterization of Nanostructured Polyaniline-PbO₂ Composite Prepared by Cyclic Voltammetry*, *Asian J. Chem.*, 2012, 24(11), 4907-4910.
126. Đinh Thị Mai Thanh, et al., *Nghiên cứu cấu trúc lớp PbO₂ kết tủa điện hóa trên nền Titan*, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 2006, 44(2), 38-43.
127. Md. Matiar Rahman, et al., *A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms*, *Energies*, 2019, 12(23),4565.
128. Md. Matiar Rahman, *Simulation-based Optimum Models for Type-I(a) and Type-I(b) IUPAC Classified Adsorption Isotherms*, *Proceeding of International*

Exchange and Innovation Conference on Engineering & Sciences (IEICES) 2020.

129. N. Mohammadi, et al., *Characterization of PbO₂ coating electrodeposited onto stainless steel 316L substrate for using as PEMFC's bipolar plates*, Surf. Coat. Technol., 2013, 236, 341-346.
130. M.H. Martin, et al., *Influence of experimental factors on the constant phase element behavior of Pt electrodes*, Electrochim. Acta, 2011, 56, 8058–8068.
131. Bryan Hirschorn, et al., *Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films*, ECS Transactions, 2010, 28(24), 77-94.
132. M. Pelaez, et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Appl. Catal. B: Environmental, 2012, 125, 331–349.
133. E. Mousset. et al., *Photoelectrochemical reactors for treatment of water and wastewater: a review*, Environ. Chem. Lett., 2020, 18,1301–1318.
134. M.M.Mahmoudi, et al., *Electrochemical degradation of diazinon from aqueous media using graphite anode: Effect of parameters, mineralisation, reaction kinetic, degradation pathway and optimisation using central composite design*, Int. J. Environ. Anal. Chem., 2020, 102(8), 1709-1734.
135. A. Dargahi, et al., *Statistical modeling of phenolic compounds adsorption onto low-cost adsorbent prepared from aloe vera leaves wastes using CCD-RSM optimization: Effect of parameters, isotherm and kinetic studies*, Biomass Conv. Bioref., 2021, 1-15.
136. Trần Văn Nhân, *Hóa lí tập III*, Nhà xuất bản Giáo dục, 2006, Hà Nội.
137. S. Siahrostami, et al., *One- or two-electron water oxidation, hydroxyl radical or H₂O₂ evolution*, J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8(6), 1157–1160.

138. S. Klamklang, et al., *Electrochemical incineration of organic pollutants for wastewater treatment: Past, present and prospect*, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention- Environmental and Analytical Update, Chapter 15, 2012, 365-382.
139. B. Ervens, S. Gligorovski, H. Herrmann, *Temperaturedependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions*, Phys. Chem. Chem.Phys., 5, 2003, 1811–1824.