

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

-----



**Nguyễn Thị Vân Anh**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP DUNG DỊCH FERRATE ( $\text{FeO}_4^{2-}$ )  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ VÀ ỨNG DỤNG TRONG  
XỬ LÝ NƯỚC THẢI**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý**

**Mã số: 9440119**

**Hà Nội - 2025**

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

Người hướng dẫn khoa học 1: TS. Mai Thị Thanh Thùy

Người hướng dẫn khoa học 2: PGS.TS. Phan Thị Bình

Phản biện 1: PGS.TS. Nguyễn Xuân Hoàn

Phản biện 2: PGS.TS. Đặng Tuyết Phương

Phản biện 3: PGS.TS. Mai Xuân Dũng

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 14 giờ 30 , ngày 24 tháng 10 năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

## MỞ ĐẦU

Sự phát triển nhanh chóng của ngành công nghiệp dệt may đã mang lại nhiều lợi ích kinh tế nhưng đồng thời lượng nước thải khổng lồ của ngành này cũng gây ra những ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường. Theo báo cáo của tổ chức World Bank, lượng nước thải của ngành công nghiệp dệt may chiếm khoảng 20 % tổng lượng nước thải trên toàn thế giới. Nước thải chứa thuốc nhuộm hữu cơ độc hại không chỉ gây tổn hại nghiêm trọng đến hệ sinh thái mà còn đe dọa tới sức khỏe con người [1]. Hàm lượng thuốc nhuộm cao trong nguồn nước thải sẽ làm giảm khả năng quang hợp của các loài thủy sinh, ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của chúng. Sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm thuốc nhuộm có thể dẫn đến một loạt các vấn đề sức khỏe như các bệnh về da, phổi và đường tiêu hóa.

Thuốc nhuộm azo, với một hoặc nhiều nhóm chức bền ( $-N=N-$ ), chiếm tới hai phần ba tổng lượng thuốc nhuộm hữu cơ và được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp dệt may, da giày và giấy. Vấn đề loại bỏ thuốc nhuộm azo ra khỏi nước thải trở thành một thách thức cấp bách, thu hút sự quan tâm của cộng đồng khoa học và các tổ chức bảo vệ môi trường toàn cầu. Hiện nay có nhiều phương pháp dùng để xử lý thuốc nhuộm như phản ứng Fenton và Fenton biến tính, phương pháp điện hóa, đông tụ, sinh học, hấp phụ, quang xúc tác,... Tuy nhiên, các phương pháp này có những nhược điểm như tạo ra các sản phẩm phụ gây ô nhiễm thứ cấp, thời gian xử lý lâu hoặc quá trình tổng hợp vật liệu phức tạp. Gần đây, quá trình oxy hóa sử dụng ferrate (VI) đã được ứng dụng rộng rãi để xử lý thuốc nhuộm hữu cơ vì những ưu điểm của nó. Ferrate là chất oxy hóa mạnh với thế khử lên tới 2,2 V trong môi trường axit, do đó nó có thể oxy hóa hiệu quả nhiều hóa chất độc hại trong thời gian ngắn. So với nhiều phương pháp oxy hóa khác như ozone,  $NaClO$  và Fenton, chất oxy hóa ferrate cho hiệu quả xử lý vượt trội. Ngoài ra, ferrate còn được gọi là chất oxy hóa xanh vì sản phẩm cuối cùng của quá trình xử lý tạo ra  $Fe(OH)_3$ , một chất keo tụ thân thiện với môi trường. Do vậy, ferrate là một chất đa chức năng đóng nhiều vai trò trong chu trình xử lý nước thải như chất oxy hóa, chất khử trùng, chất khử màu và chất keo tụ.

Hiện nay có ba phương pháp tổng hợp ferrate bao gồm: phương pháp hóa học ướt, phương pháp nhiệt và phương pháp điện hóa. Qua việc so sánh đánh giá ưu nhược điểm của các phương pháp tổng hợp ferrate cho

thấy một số hạn chế của phương pháp hóa học ướt và phương pháp nhiệt. Phương pháp hoá học ướt có hiệu suất thấp, nhiều sản phẩm phụ nên cần phải thêm bước tinh chế để loại bỏ các sản phẩm dư thừa sau khi tổng hợp. Phương pháp nhiệt có hiệu suất phản ứng thấp, thực hiện ở nhiệt độ cao gây nguy cơ cháy nổ và tiêu tốn nhiều năng lượng. Trong khi đó, phương pháp điện hóa gần đây nổi lên là một phương pháp đơn giản, không sử dụng hóa chất và không có sản phẩm phụ độc hại, thời gian tổng hợp ngắn, giá thành thấp... Ngoài ra phương pháp điện hoá có thể được sử dụng để tổng hợp ferrate tại chỗ (in-situ) để xử lý trực tiếp nguồn nước thải ô nhiễm, vì vậy có thể giải quyết được nhược điểm không bền của ferrate và khó khăn trong quá trình bảo quản và vận chuyển..

Vì vậy đề tài “*Nghiên cứu tổng hợp dung dịch ferrate ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng trong xử lý nước thải*” được đặt ra.

### **Mục tiêu nghiên cứu của luận án**

- Tìm điều kiện thích hợp để tổng hợp dung dịch ferrate bằng phương pháp điện hoá.
- Xác định độ bền của dung dịch ferrate.
- Ứng dụng dung dịch ferrate đã tổng hợp để xử lý chất màu azo.

### **Nội dung nghiên cứu của luận án**

- Nghiên cứu điều kiện ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá. Nghiên cứu lựa chọn vật liệu anot và các yếu tố ảnh hưởng bao gồm: chất điện ly, thời gian điện phân, mật độ dòng điện, nhiệt độ.
- Nghiên cứu sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot: Nghiên cứu tính chất điện hoá, thành phần, cấu trúc và đặc điểm hình thái học của lớp thụ động tạo thành trên bề mặt anot và ảnh hưởng của lớp thụ động tới hiệu suất tổng hợp ferrate.
- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới độ bền, động học quá trình phân huỷ ferrate.
- Nghiên cứu xử lý chất màu azo bằng dung dịch ferrate: nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất xử lý chất màu.

## **CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN**

### **1.1. Tổng quan chung về ferrate.**

Ferrate(VI) là hợp chất của sắt trong đó sắt có số oxi hoá là +6. Thế khử của Fe(VI)/Fe(III) lên đến 2,2 V trong môi trường axit nên ferrate(VI) có tính oxi hoá rất mạnh, có thể phân huỷ nhiều chất hữu cơ, vô cơ độc hại trong các nguồn nước. Do vậy ferrate(VI) có tiềm năng cao trong việc giải quyết các vấn đề môi trường. Ferrate khá ổn định ở trạng thái rắn, tuy nhiên trong môi trường nước ferrate không bền, dễ bị phân huỷ thành sắt(III) .

Có ba phương pháp tổng hợp ferrate(VI) bao gồm: phương pháp nhiệt, phương pháp ướt và phương pháp điện hóa. Trong đó phương pháp điện hoá được sử dụng nghiên cứu nhiều do đây là phương pháp đơn giản, không sử dụng hóa chất độc hại và không có sản phẩm phụ độc hại, giá thành thấp... Ngoài ra phương pháp điện hoá có thể được sử dụng để tổng hợp ferrate tại chỗ (in-situ) để xử lý trực tiếp nguồn nước thải ô nhiễm.

### **1.2. Ứng dụng của ferrate.**

Ferrate là một chất oxi hoá đa năng, đóng nhiều vai trò trong quy trình xử lý nước thải bao gồm chất oxi hoá, khử trùng và keo tụ. Ferrate ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) là một chất oxy hóa rất mạnh nên nó mang lại hiệu quả cao trong xử lý chất hữu cơ và vô cơ độc hại trong nhiều nguồn nước. Sản phẩm hình thành sau quá trình khử ferrate là sắt(III) hydroxit, một chất keo tụ thân thiện với môi trường có khả năng loại bỏ các chất rắn lơ lửng và các chất gây ô nhiễm như asen(V), cadimi(II) và đồng(II). Ngoài ra nó còn là một chất khử trùng hiệu quả, có khả năng loại bỏ các vi sinh vật gây bệnh như vi rút, vi khuẩn, nấm. Nhờ những ưu điểm nổi bật, ferrate đã được nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực xử lý nước và nước thải.

### **1.3. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước.**

Hiện nay trên thế giới có nhiều nhóm nghiên cứu đã tập trung tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá, phát triển hệ thống sản xuất ferrate tại chỗ và ứng dụng trong xử lý nước và nước thải. Cùng với đó là các nghiên cứu ứng dụng của ferrate trong xử lý chất hữu cơ độc hại khó phân huỷ, và các loại virus kháng clo cũng được nghiên cứu và cho hiệu quả xử lý tốt. Tại Việt Nam, nghiên cứu về ferrate vẫn còn hạn chế. Đặc biệt chưa có nhóm nghiên cứu trong nước nghiên cứu về tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá.

## CHƯƠNG II. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Thực nghiệm.

#### Vật liệu anot.

Điện cực anot sử dụng cho quá trình tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa được chế tạo từ các vật liệu thép CT3 (mild steel – MS), gang xám (grey carbon iron – GCI) và gang cầu (ductile iron – DI) có nguồn gốc từ công ty TNHH một thành viên cơ khí Hà Nội. Thành phần vật liệu được thể hiện trong bảng 2.1

**Bảng 2.1.** Thành phần vật liệu anot dùng cho tổng hợp ferrate điện hóa.

| Vật liệu | Thành phần khối lượng (%) |       |        |       |       |       |
|----------|---------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
|          | Fe                        | C     | Si     | P     | S     | Mn    |
| DI       | 93,701                    | 3,650 | 2,3300 | 0,010 | 0,009 | 0,300 |
| GCI      | 92,480                    | 5,214 | 1,778  | 0,011 | 0,021 | 0,469 |
| MS       | 98,843                    | 0,268 | 0,265  | 0,023 | 0,021 | 0,580 |

#### Tổng hợp ferrate

Chú thích:

(1)-Thiết bị điện hóa

(2)-Máy khuấy từ

(3)-Dung dịch điện ly

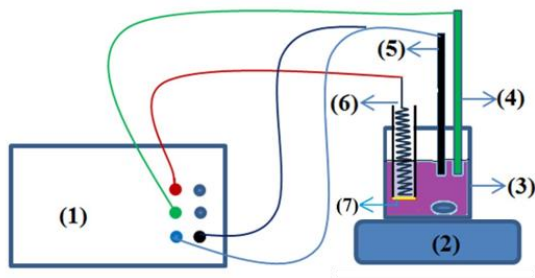
(4)-Điện cực so sánh

Ag/AgCl

(5)-Điện cực anot

(6)-Điện cực đối titan

(7)-Màng



**Hình 2.1.** Mô hình tổng hợp ferrate điện hóa.

Quá trình tổng hợp dung dịch ferrate bằng phương pháp điện hóa (điện phân dòng không đổi) sử dụng hệ 3 điện cực gồm điện cực so sánh Ag/AgCl (dung dịch KCl bão hòa), điện cực đối titan, điện cực làm việc được làm từ các vật liệu gang cầu, gang xám và thép (hình 2.1). Thí nghiệm được tiến hành trên máy điện hóa IM6 Zahner elektrik (Đức) với sự thay đổi của mật độ dòng trong khoảng từ 10 đến 50 mA/cm<sup>2</sup>, nồng độ chất điện ly NaOH trong khoảng từ 8 đến 16 M, nhiệt độ phản ứng được khảo sát trong khoảng từ 10 đến 50 °C. Dung dịch ferrate sau tổng hợp sẽ được tiến hành đo UV- vis để xác định nồng độ. Điện cực anot trước và sau tổng hợp được xác định tính chất điện hoá và tính chất hoá lý.

## ***Xử lý chất màu azo bằng ferrate***

Chất màu azo reactive red 195 (RR 195) và metyl da cam (MO) với nồng độ ban đầu 50 mg/L được xử lý bằng dung dịch ferrate  $595 \pm 20$  mg/L. Dung dịch chất màu azo và ferrate được trộn với nhau. Dung dịch đã trộn được khuấy liên tục trong 5 phút đầu ở tốc độ 500 vòng/phút và sau đó để yên không khuấy với thời gian thay đổi từ 0 đến 55 phút. pH được khảo sát trong khoảng từ 1-9, nhiệt độ khảo sát trong khoảng 10-50 °C, tỷ lệ ferrate/chất màu khảo sát trong khoảng 1,7/1-8,5/1 đối với MO và trong khoảng 6/1-30/1 đối với RR195.

## **2.2. Phương pháp nghiên cứu.**

### ***2.2.1. Phương pháp nghiên cứu tính chất điện hóa.***

Các thí nghiệm về tổng hợp ferrate điện hoá và đo tính chất điện hoá của anốt được thực hiện trên thiết bị điện hóa IM6 Zahner elektrik (Đức). Các phép đo điện hoá này bao gồm

- Phương pháp quét thế tuần hoàn (CV)
- Phương pháp tổng trở điện hóa (EIS)
- Phương pháp phân cực dòng tĩnh

### ***2.2.2. Phương pháp nghiên cứu hoá lý.***

Sự thay đổi cấu trúc bề mặt anốt trước và sau tổng hợp ferrate được đánh giá bằng các phương pháp phân tích hoá lý sau:

- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và tán xạ năng lượng tia X (EDS) được thực hiện trên thiết bị FE SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản).
- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên thiết bị D8-ADVANCE (Đức).
- Phương pháp quang phổ Raman được thực hiện trên thiết bị LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific, Nhật Bản).

### ***2.2.3. Phương pháp phân tích nồng độ ferrate, chất màu azo.***

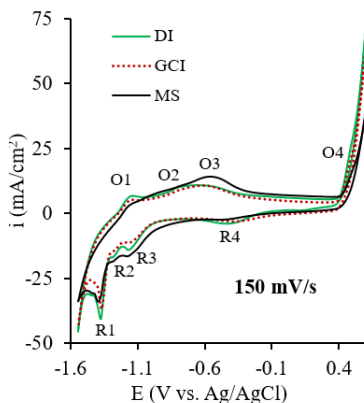
Nồng độ của ferrate và các chất màu trước và sau xử lý được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên thiết bị Perkin Elmer UV/Vis spectrometer Lambda 35 (USA) và thiết bị Hach-DR6000 (Mỹ). Các sản phẩm hình thành sau khi phân hủy thuốc nhuộm bằng ferrate được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ LC-MS trên hệ thống X500R, QTOF (SCIEX, Hoa Kỳ).

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá.

#### 3.1.1. Nghiên cứu lựa chọn vật liệu anot.

Nghiên cứu tính chất điện hoá của vật liệu.



**Hình 3.1.** Phổ CV của 3 vật liệu DI, GCI, MS trong dung dịch NaOH 14 M.

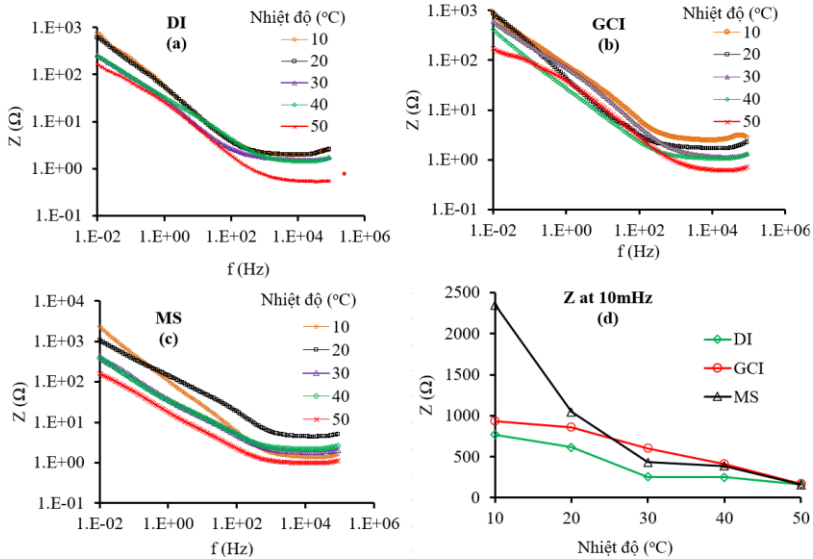
Hình 3.1 thể hiện phổ CV của các điện cực anot trong dung dịch NaOH 14 M. Trên các phổ CV đều xuất hiện 4 pic oxi hóa (O1, O2, O3, O4) và 4 pic khử (R1, R2, R3, R4). Trong đó 4 pic oxi hóa O1, O2, O3, O4 tương ứng với từng quá trình thay đổi số oxi hóa của sắt theo chiều tăng điện thế như sau:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(VI)}$ .

Như vậy pic oxi hóa O1, O2, O3 đặc trưng cho sự hình thành các chất trung gian (Fe(II),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Fe(III)) và vai pic O4 đặc trưng cho quá trình hình thành ferrate.

So sánh phổ CV giữa ba điện cực MS, GCI, DI ở cùng tốc độ quét 150 mV/s cho thấy điện cực anot MS có cặp pic (O3, R3) là cao nhất và cặp pic (O4, R4) là thấp nhất trong khi đó điện cực anot DI có cặp pic (O4, R4) là cao nhất. Minh chứng này cho thấy sự hình thành lớp thụ động trên MS dễ hơn và sự hình thành ferrate trên MS là khó khăn hơn so với các điện cực còn lại. Ngược lại, khả năng tạo thành ferrate trên điện cực DI là dễ dàng nhất.

Phổ tổng trở dạng Bode của các vật liệu anot tại các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên hình 3.2a-c. Dựa vào kết quả trên hình 3.2 a-c xác định được giá trị tổng trở tại tần số 10 mHz (hình 3.2d). Kết quả cho thấy

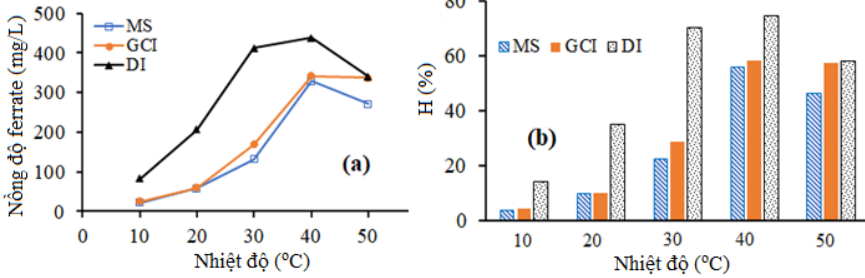
giá trị tổng trở  $Z$  tại tần số 10 mHz của tất cả vật liệu đều giảm khi nhiệt độ tăng từ 10 lên 50 °C. Cụ thể DI giảm từ 768 xuống 164  $\Omega$ , GCI giảm từ 932 xuống 173  $\Omega$  và MS giảm từ 2350 xuống 159  $\Omega$ . Như vậy khi tăng nhiệt độ thì khả năng oxi hóa sắt càng tăng. Mặt khác so sánh giữa các vật liệu anot với nhau, giá trị tổng trở của DI luôn thấp nhất ở tất cả các nhiệt độ chứng tỏ vật liệu DI có đặc tính điện hóa thuận lợi cho quá trình tổng hợp ferrate.



**Hình 3.2.** Phổ tổng trở điện hoá dạng Bode tại các nhiệt độ khác nhau của các vật liệu anot (a) DI, (b) GCI, (c) MS và (d) tổng trở tại tần số 10 mHz.

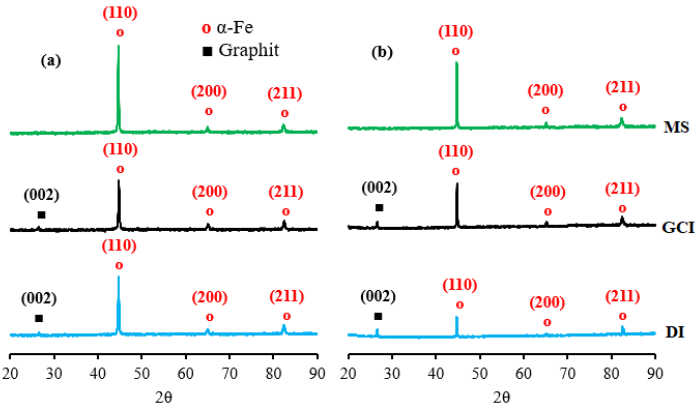
#### *Ảnh hưởng của vật liệu anot tới quá trình tổng hợp ferrate*

Kết quả trên hình 3.3 cho thấy nồng độ ferrate thu được và hiệu suất tổng hợp tăng đáng kể khi tăng nhiệt độ từ 10 đến 40 °C, sau đó giảm khi tăng nhiệt độ lên 50 °C trên tất cả các điện cực. Nồng độ ferrate hình thành trên anot DI là cao nhất và trên MS là nhỏ nhất ở mọi nhiệt độ. Nồng độ ferrate ở nhiệt độ 40 °C lần lượt là 437, 342 và 328 mg/L trên DI, GCI và MS. Hiệu suất tổng hợp của anot DI đạt mức cao nhất là 74 % ở 40 °C. Do vậy vật liệu DI là một lựa chọn khả thi cho việc chế tạo anot trong thiết bị tổng hợp ferrate. Nhiệt độ tổng hợp ferrate phù hợp cho vật liệu anot gang cầu 30 - 40 °C.



**Hình 3.3.** Ảnh hưởng của các vật liệu anot DI, GCI, MS tới (a) nồng độ ferrate tạo thành, (b) hiệu suất tổng hợp tại các thời gian khác nhau.

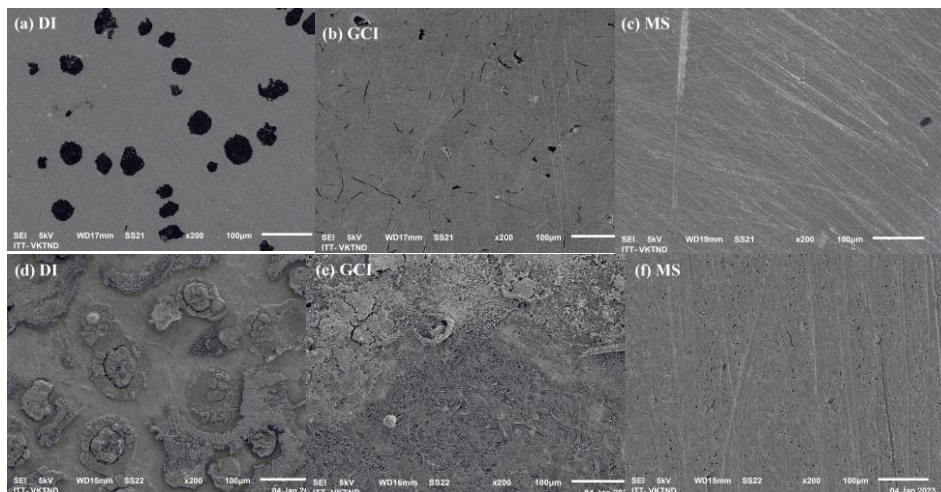
Nghiên cứu cấu trúc, đặc điểm hình thái học của vật liệu anot



**Hình 3.4.** Giải đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu DI, GCI, và MS (a) trước và (b) sau tổng hợp 180 phút.

Sau 3 h điện phân, các pic đặc trưng cho cấu trúc ferrit trên các vật liệu đều thấp đi, đặc biệt ở vật liệu DI, GCI các pic này thấp hơn hẳn so với MS (hình 3.4b). Nguyên nhân là do sự hình thành lớp thụ động sắt oxit và hydroxit trên bề mặt anot.

Bên cạnh đó trên ảnh SEM sau 3 h điện phân của anot DI và GCI (hình 3.5d,e) còn cho thấy vùng tiếp giáp giữa pha graphit và pha ferrit xảy ra quá trình ăn mòn mạnh hơn là do ở những vùng đó cấu trúc mạng tinh thể không hoàn chỉnh nên dễ bị ăn mòn điện hóa. Do vậy mà vật liệu DI và GCI cho hiệu suất tổng hợp cao hơn MS.



**Hình 3.5.** Ảnh SEM của các vật liệu anot (a,b,c) trước điện phân, (d,e,f) sau 3h điện phân.

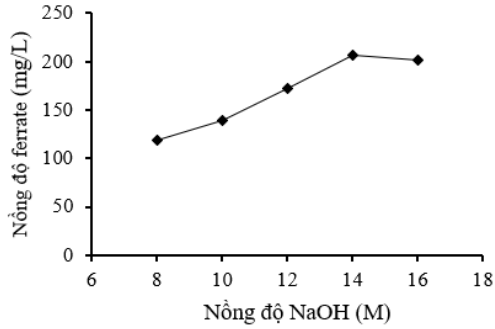
Ngoài ra, vật liệu DI cho hiệu suất tổng hợp tốt hơn hai vật liệu MS và GCI còn do graphit dạng cầu trong DI có cấu trúc xốp hơn cấu trúc graphit dạng phiến trong GCI. Điều này giúp dung dịch điện ly khuếch tán vào sâu bên trong anot làm tăng diện tích tiếp xúc giữa dung dịch chất điện ly và anot, thúc đẩy phản ứng hình thành ferrate trên bề mặt anot DI.

### **3.1.2. Nghiên cứu điều kiện tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa sử dụng anot gang cầu.**

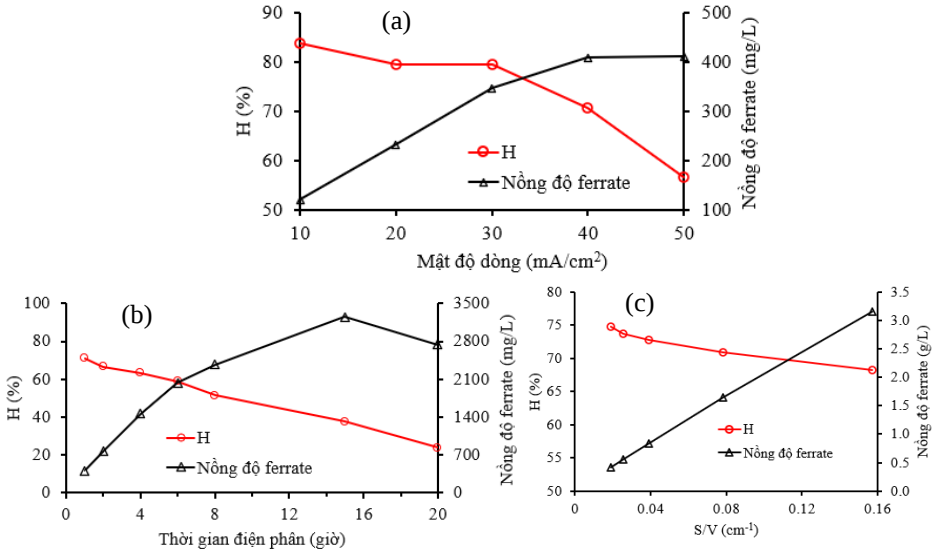
Trong tổng hợp ferrate điện hoá, các thông số bao gồm nồng độ điện ly, mật độ dòng, thời gian điện phân và tỷ lệ S/V là các yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới nồng độ ferrate tạo thành và hiệu suất tổng hợp. Để xác định được điều kiện tổng hợp tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate điện hoá sử dụng gang cầu, các yếu tố trên đã được khảo sát. Kết quả chỉ ra trên hình 3.6. và hình 3.7.

Kết quả trên hình 3.6 cho thấy khi tăng nồng độ NaOH từ 8 lên 14 M, hàm lượng ferrate tạo thành tăng nhanh và đạt gần nồng độ 200 mg/L tại dung dịch NaOH 14 M. Tiếp tục tăng nồng NaOH lên 16 M, nồng độ ferrate tạo thành giảm nhẹ. Tại nồng độ điện ly cao, khả năng hình thành lớp thụ động giảm và các phản ứng hòa tan lớp thụ động tạo ferrate xảy ra dễ dàng. Các yếu tố này giúp quá trình tổng hợp ferrate thuận lợi hơn. Lựa

chọn dung dịch điện ly NaOH 14 M là tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate điện hóa sử dụng anot gang cầu



**Hình 3.6.** Ảnh hưởng của nồng độ NaOH tới quá trình tổng hợp ferrate.



**Hình 3.7.** Ảnh hưởng của (a) mật độ dòng điện, (b) thời gian điện phân, và (c) tỷ lệ S/V tới quá trình tổng hợp ferrate.

Hình 3.7a thể hiện ảnh hưởng của mật độ dòng tới nồng độ ferrate tạo thành và hiệu suất tổng hợp. Khi tăng mật độ dòng tăng từ 10 lên 40 mA/cm² nồng độ ferrate tăng dần từ 120,45 lên 407,87 mg/L nhưng hiệu suất lại giảm dần từ 83,75 xuống 70,65 %. Tiếp tục tăng mật độ dòng lên 50 mA/cm², nồng độ ferrate giảm nhẹ, kèm theo đó là hiệu suất giảm mạnh xuống 56,55 %. Tại mật độ dòng lớn, phản ứng điện phân nước diễn ra

mạnh mẽ làm lượng lớn khí  $O_2$  thoát ra tại bề mặt anot, gây cản trở sự tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch điện ly. Do vậy mật độ dòng tối ưu đối với quá trình tổng hợp điện hóa ferrate trong dung dịch NaOH 14 M là  $40 \text{ mA/cm}^2$ .

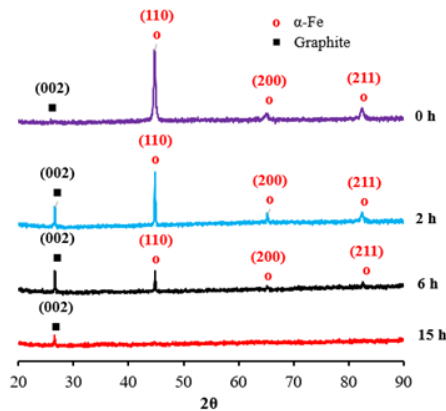
Hình 3.7b thể hiện sự phụ thuộc của nồng độ ferrate và hiệu suất tổng hợp vào thời gian điện phân. Hiệu suất tổng hợp suy giảm theo thời gian điện phân và để đảm bảo hiệu suất tổng hợp đạt trên 60 % thì thời gian tổng hợp phải nhỏ hơn 6 giờ.

Kết quả trên hình 3.7c cho thấy khi tăng tỷ lệ S/V thì nồng độ ferrate tăng đáng kể nhưng hiệu suất tổng hợp điện lại giảm nhẹ. Cụ thể, khi tỷ lệ S/V tăng từ 0,019 lên  $0,157 \text{ cm}^{-1}$ , nồng độ ferrate tăng hơn bảy lần và hiệu suất tổng hợp điện giảm khoảng 10%. Tuy nhiên khi tăng tỷ lệ S/V sẽ có lợi cho quá trình tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa vì sẽ mất ít thời gian hơn để đạt được nồng độ ferrate cần thiết. Tỷ lệ S/V phù hợp cho quá trình tổng hợp là  $0,08 \text{ cm}^{-1}$ . (giải thích ký hiệu S/V).

Các nghiên cứu trên cho thấy điều kiện tối ưu trong tổng hợp ferrate sử dụng anot gang cầu là dung dịch điện phân NaOH 14 M, mật độ dòng điện  $40 \text{ mA/cm}^2$ , và thời gian điện phân 6 giờ, tỷ lệ S/V  $0,08 \text{ cm}^{-1}$ .

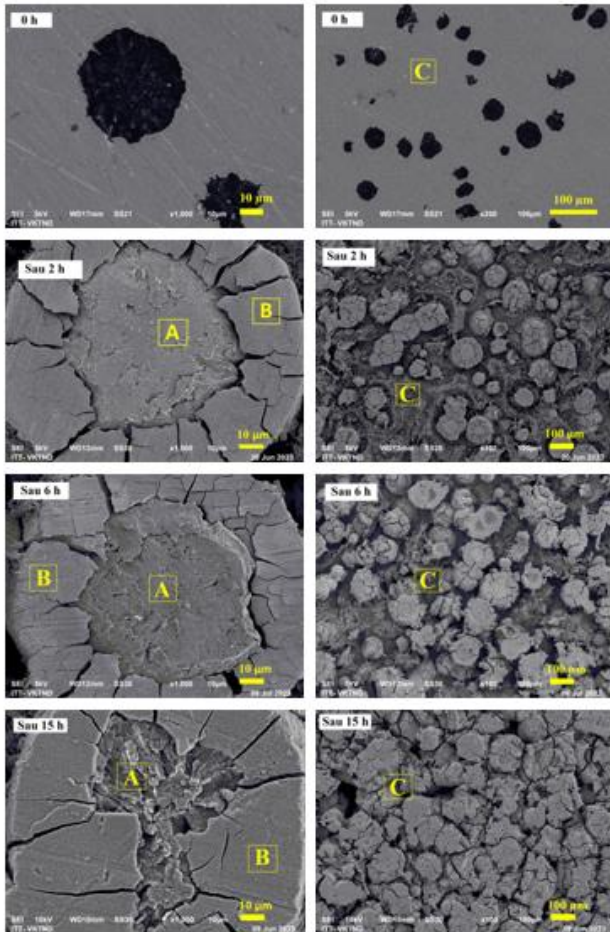
### 3.2. Nghiên cứu sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt vật liệu anot gang cầu theo thời gian tổng hợp.

#### 3.2.1. Nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc và hình thái học của anot gang cầu theo thời gian.



**Hình 3.8.** *Giản đồ XRD của anot DI trước và sau điện phân tại các thời gian khác nhau.*

Hình 3.8 thể hiện giản đồ XRD của DI trước và sau quá trình điện phân trong 2, 6 và 15 giờ. Các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể ferrit ( $\alpha$ -Fe) xuất hiện ở cả các mẫu trước và sau khi điện phân 2 và 6 giờ. Tuy nhiên, cường độ của các pic này giảm dần theo thời gian điện phân và biến mất hoàn toàn ở mẫu DI sau 15 giờ điện phân. Nguyên nhân của sự suy giảm này là do sự hình thành lớp thụ động oxit sắt vô định hình tăng dần theo thời gian. Điều này được chứng minh ở ảnh SEM (hình 3.9), xuất hiện một lớp thụ động bao phủ hoàn toàn bề mặt anot sau 15 h điện phân.



**Hình 3.9.** Ảnh SEM của bề mặt anot DI trước và sau các thời gian điện phân khác nhau.

Hình 3.9 thể hiện ảnh SEM của anot DI trước và sau các khoảng thời gian điện phân khác nhau. Hình ảnh SEM của bề mặt anot sau một thời gian điện phân cho thấy rằng sắt trên DI bị oxi hóa mạnh ở vùng gần các hạt graphit cầu thể hiện sự hình thành lớp thụ động có kết cấu mịn (vùng B) bao bọc xung quanh các nốt than chì (vùng A). Ngoài ra, lớp thụ động có cấu trúc xốp cũng được hình thành ở vùng C. Tăng thời gian điện phân từ 2 lên 15 h diện tích vùng A và C bị thu hẹp dần và diện tích vùng B tăng dần, lớp thụ động có cấu trúc mịn dần bao phủ bề mặt anot.

### 3.2.2. Nghiên cứu thành phần của lớp thụ động

Thành phần các nguyên tố trên bề mặt anot ở các vùng A, B, C tại các thời gian điện phân khác nhau được xác định bằng phương pháp EDS. Các kết quả được tổng hợp trong bảng 3.1.

Thành phần chính trên bề mặt các nốt than chì (vùng A) sau điện phân 2 và 6 h là cacbon (95,2 và 94,1%). Tuy nhiên, sau 15 giờ điện phân, thành phần của cacbon đã giảm mạnh xuống 19,7%, nhưng thành phần của Fe và O tăng đáng kể, chứng minh rằng có lớp oxit sắt trên bề mặt các nốt than chì.

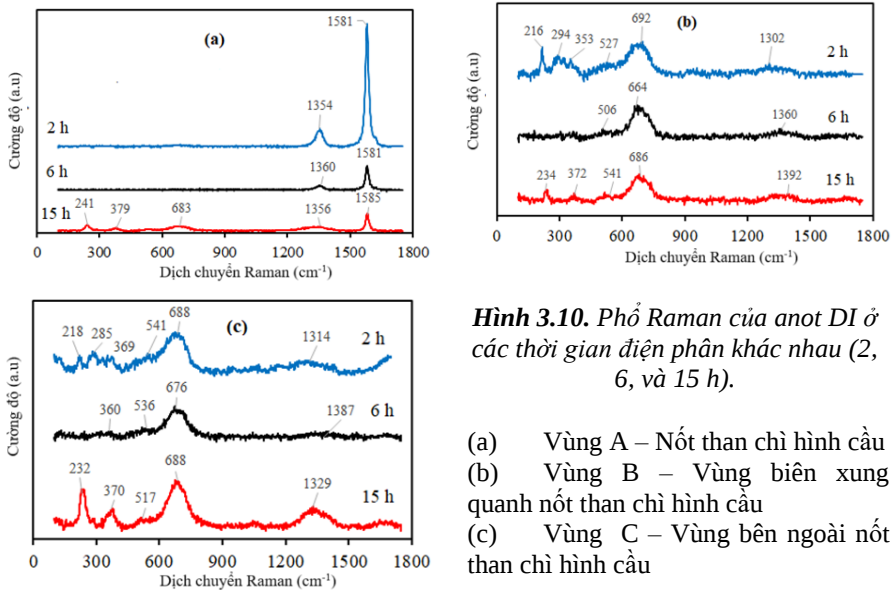
Ở vùng B, thành phần của cacbon gần như không thay đổi với thời gian điện phân thay đổi (khoảng 10%). Tỷ lệ khối lượng giữa nguyên tố sắt và oxi sau các giờ điện phân thay đổi không đáng kể nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,1. Do vậy có thể dự đoán lớp thụ động ở vùng B gồm hỗn hợp các oxit  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Bảng 3.1.** Phần trăm khối lượng các nguyên tố trên bề mặt anot DI sau thời gian điện phân khác nhau.

| Vùng | Thời gian điện phân (h) | Thành phần khối lượng (wt %) |      |      |     |     |
|------|-------------------------|------------------------------|------|------|-----|-----|
|      |                         | Fe                           | O    | C    | Si  | Na  |
| A    | 2                       | 1,7                          | 3,1  | 95,2 | -   | -   |
|      | 6                       | 2,1                          | 3,6  | 94,1 | 0,2 | -   |
|      | 15                      | 52,3                         | 25,5 | 19,7 | 0,2 | 1,9 |
| B    | 2                       | 57,5                         | 26,9 | 10,5 | 3,0 | 2,2 |
|      | 6                       | 54,4                         | 28,6 | 10,7 | 3,0 | 2,3 |
|      | 15                      | 57,8                         | 27,9 | 9,6  | 0,7 | 3,2 |
| C    | 2                       | 80,8                         | 11,3 | 6,1  | 1,1 | 0,7 |
|      | 6                       | 68,1                         | 15,5 | 12,6 | 2,0 | 0,8 |
|      | 15                      | 59,1                         | 28,6 | 8,3  | 0,4 | 2,8 |

Ở khu vực bên ngoài của các nốt than chì (vùng C), thành phần sắt vẫn chiếm ưu thế sau 2 giờ điện phân (80,8%), oxy chiếm 11,2%, do đó chỉ có một ít oxit sắt được hình thành trên bề mặt. Thành phần của Fe giảm và oxy tăng dần khi tăng thời gian điện phân lên 6 và 15h, cho thấy lớp oxit sắt ở trên vùng C dày lên theo thời gian.

Phổ Raman được đưa ra trong hình 3.10 cho thấy sự hình thành các oxit sắt trên bề mặt của DI sau 2, 6 và 15 giờ điện phân.



**Hình 3.10.** Phổ Raman của anot DI ở các thời gian điện phân khác nhau (2, 6, và 15 h).

- (a) Vùng A – Nốt than chì hình cầu  
 (b) Vùng B – Vùng biên xung quanh nốt than chì hình cầu  
 (c) Vùng C – Vùng bên ngoài nốt than chì hình cầu

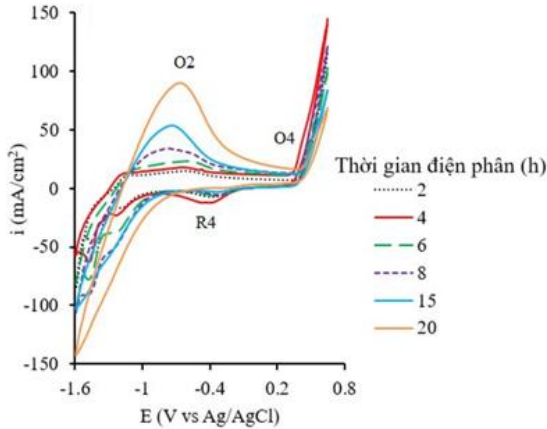
Vùng A xuất hiện hai pic cao và nhọn ở số sóng 1581, và 1354  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho các dao động liên kết có trong graphite của DI sau 2 giờ và 6 giờ điện phân (Hình 3.10a). Ngoài việc có 2 đỉnh pic ở số sóng 1585 và 1356  $\text{cm}^{-1}$  đối với graphite, mẫu sau 15 giờ điện phân có 2 pic ở số sóng 241 và 379  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  và 1 pic ở số sóng 683  $\text{cm}^{-1}$  thuộc về  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Do đó, tăng thời gian điện phân lên 15 giờ, các nốt than chì được phủ bởi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tạo thành do sự phân hủy của ferrate.

Phổ Raman trong hình 3.10c tương tự như hình 3.10b, ở khu vực bên ngoài của các nốt graphite sau 2 giờ điện phân chứa hỗn hợp  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nhưng sau khi phân tích 6 và 15 giờ chỉ xuất hiện  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Các pic đặc trưng cho dao động liên kết của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  luôn cao hơn nhiều so với  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{FeOOH}$  ở các vùng B và C tại các thời gian điện

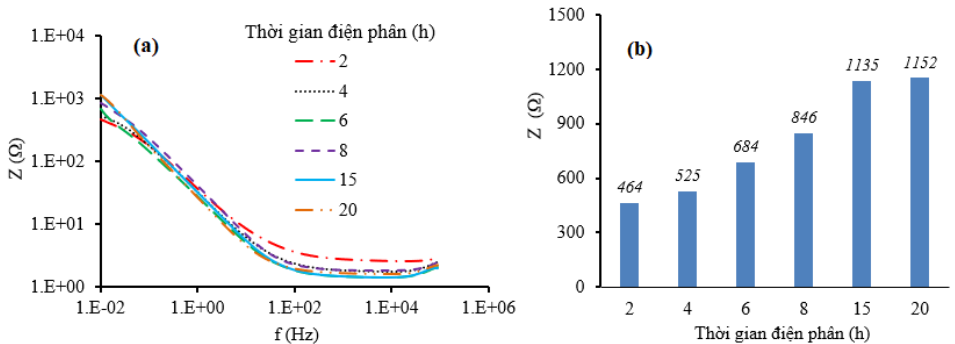
phân khác nhau. Hiện tượng này chứng tỏ thành phần chính của lớp thụ động là  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , kết quả này tương đồng với phân tích phổ CV.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của lớp thụ động tới tính chất điện hóa của anot.

Phổ CV và EIS được đo tại các thời gian điện phân khác nhau nhằm đánh giá tác động của lớp thụ động tới tính chất điện hoá của anot. Kết quả chỉ ra trên hình 3.11 và 3.12.



**Hình 3.11.** Phổ CV của anot DI sau điện phân ở các thời gian khác nhau.



**Hình 3.12.** Phổ tổng trở điện hoá dạng Bode của anot DI tại các thời gian điện phân khác nhau.

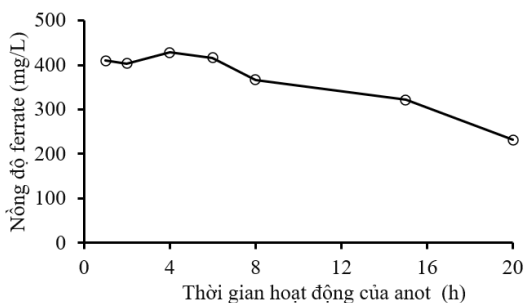
Sau thời gian điện phân lớn hơn 6 giờ, các đường cong CV chủ yếu xuất hiện pic O2, vai pic O4 và đỉnh R4. Khi thời gian điện phân tăng từ 8 đến 20 giờ, chiều cao của pic O2 tăng do sự hình thành lớp  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dày hơn,

vai pic O4 và pic R4 giảm chứng tỏ sự hình thành ferrate khó khăn hơn. Do đó, với thời gian điện phân lớn hơn 6 giờ, lớp thụ động dày trên anot DI sẽ ngăn cản đáng kể sự tạo thành ferrate.

Tổng trở tại 10 mHz tăng đáng kể khi thời gian điện phân tăng từ 2 giờ lên 20 giờ. Điều này có thể được giải thích do lớp thụ động dày lên theo thời gian điện phân. Kết quả này phù hợp với các kết quả đo CV đã trình bày ở trên.

### 3.2.4. Ảnh hưởng của lớp thụ động tới quá trình tổng hợp ferrate.

Kết quả thể hiện trên hình 3.13 cho thấy nồng độ ferrate của anot DI sau 1– 6 h điện phân thay đổi không đáng kể trong khoảng từ 410 đến 426 mg/L. Sau đó, nồng độ ferrate của anot DI hoạt động 8-20 h giảm đáng kể, cụ thể là giảm 46 % đối với anot hoạt động trong 20 giờ. Như vậy thời gian hoạt động tối ưu của chu trình điện phân cho anot DI là 6 h. Do vậy sau một khoảng 6 h làm việc anot cần được làm sạch bề mặt để loại bỏ lớp thụ động đảm bảo cho quá trình tổng hợp ferrate diễn ra hiệu quả.

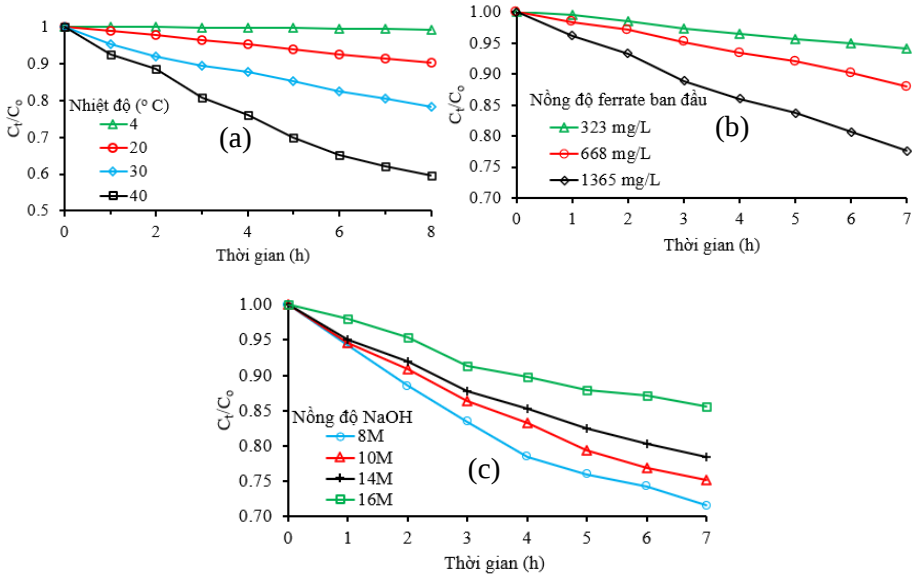


**Hình 3.13.** Ảnh hưởng thời gian làm việc của anot tới nồng độ ferrate tạo thành.

## 3.3. Nghiên cứu độ bền của dung dịch ferrate đã tổng hợp.

### 3.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng tới độ bền.

Hình 3.14a chỉ ra sự ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ bền của dung dịch ferrate. Kết quả cho thấy độ bền của ferrate phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, nhiệt độ càng cao thì sự phân hủy càng nhanh. Tại nhiệt độ 4 °C, ferrate phân hủy khá chậm, sau 8 h hàm lượng ferrate hầu như không đổi. Ngược lại, ở các nhiệt độ cao hơn, cụ thể là tại 20, 30, 40 °C sự phân hủy cao hơn nhiều so với mẫu ferrate 4 °C



**Hình 3.14.** Ảnh hưởng của (a) nhiệt độ, (b) Nồng độ ferrate ban đầu, và (c) nồng độ NaOH tới độ bền ferrate.

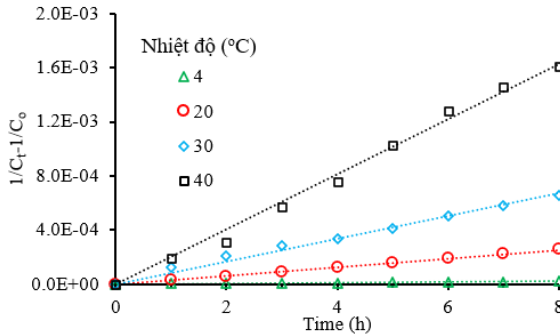
Hình 3.14b cho thấy tốc độ phân hủy của ferrate phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của nó, nồng độ ban đầu càng cao thì tốc độ phân hủy càng nhanh hơn. Cụ thể, sau 7 giờ, lượng ferrate của mẫu có nồng độ ban đầu là 323 mg/L bị phân hủy khoảng 6%, trong khi đối với mẫu có nồng độ ban đầu là 1365 mg/L, giá trị này tăng lên gần 23%.

Hình 3.14c cho thấy tác động của nồng độ NaOH đến độ ổn định của ferrate, tốc độ phân hủy ferrate tăng khi nồng độ NaOH giảm. Ở nồng độ NaOH 8 M, lượng ferrate phân hủy sau 7 giờ khoảng 30 % tăng gấp đôi lượng ferrate phân hủy trong dung dịch NaOH 16 M.

### 3.3.2. Động học quá trình tự phân hủy ferrate.

Mối quan hệ giữa  $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}$  và  $t$  ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên hình 3.15. Có thể thấy rằng  $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}$  tăng tuyến tính theo thời gian với hệ số xác định  $R^2$  lớn hơn 0,99 ở tất cả các nhiệt độ được nghiên cứu. Do đó, mô hình động học bậc hai hoàn toàn phù hợp với quy trình phân hủy ferrate trong môi trường NaOH 14 M. Giá trị độ dốc của phương trình là hằng số tốc độ phản ứng, thể hiện trong bảng 3.2 tại các nhiệt độ được

ngiên cứu. Hằng số tốc độ phản ứng tăng đáng kể khi nhiệt độ tăng. Tốc độ phản ứng tăng 16 lần khi nhiệt độ tăng từ 4 đến 20 °C, trong khi đó tăng tới 100 lần khi nhiệt độ tăng từ 4 đến 40 °C.



**Hình 3.15.** Mối quan hệ giữa  $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}$  và thời gian  $t$ .

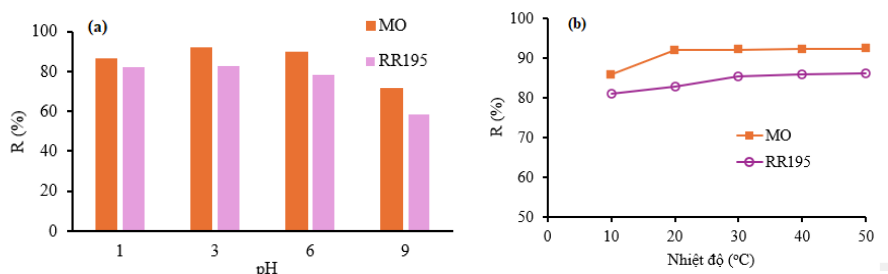
**Bảng 3.2.** Hằng số tốc độ phản ứng tại các nhiệt độ khác nhau.

| T<br>°C | $k_2$                             |                               | $R^2$  |
|---------|-----------------------------------|-------------------------------|--------|
|         | $(\text{mg/L})^{-1}\text{h}^{-1}$ | $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |        |
| 4       | $2,03 \times 10^{-6}$             | $6,77 \times 10^{-5}$         | 0,9945 |
| 20      | $3,16 \times 10^{-5}$             | $1,05 \times 10^{-3}$         | 0,9989 |
| 30      | $8,42 \times 10^{-5}$             | $2,81 \times 10^{-3}$         | 0,9969 |
| 40      | $2,03 \times 10^{-4}$             | $6,77 \times 10^{-3}$         | 0,9977 |

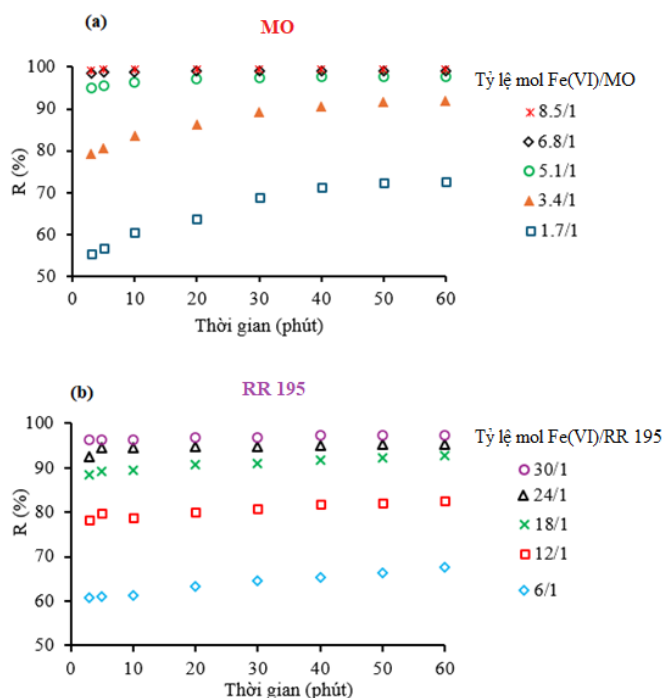
### 3.4 Nghiên cứu xử lý chất màu azo methyl da cam (MO) và reactive red 195 (RR195) bằng ferrate.

#### 3.4.1. Nghiên cứu điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý chất màu.

pH đóng một vai trò quan trọng trong xử lý chất màu azo bằng ferrate vì nó liên quan đến khả năng oxi hóa và tốc độ phân hủy của ferrate. Hình 3.16a thể hiện ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý chất màu. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý cả hai chất màu trong môi trường axit tốt hơn so với trong môi trường bazo và tốt nhất tại pH 3. Nhiệt độ không ảnh hưởng nhiều tới hiệu suất xử lý chất màu (Hình 3.16b).



**Hình 3.16.** Ảnh hưởng của (a) pH, và (b) nhiệt độ tới hiệu suất xử lý MO và RR195.



**Hình 3.17.** Ảnh hưởng của tỷ lệ mol ferrate/chất màu tới hiệu suất phân hủy a) MO, b) RR195.

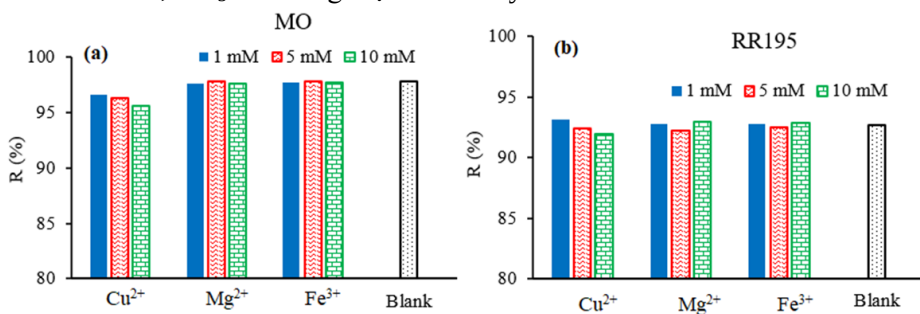
Kết quả trên hình 3.17 cho thấy phản ứng oxy hóa MO và RR 195 của ferrate xảy ra chủ yếu trong những phút đầu tiên. Hiệu quả loại bỏ RR

195 đạt 96 % sau 3 phút ở tỷ lệ mol Fe(VI) : RR 195 = 24: 1.0, hiệu suất loại bỏ MO đạt 99,3 % sau 3 phút ở tỷ lệ mol Fe(VI): MO là 8,5: 1,0.

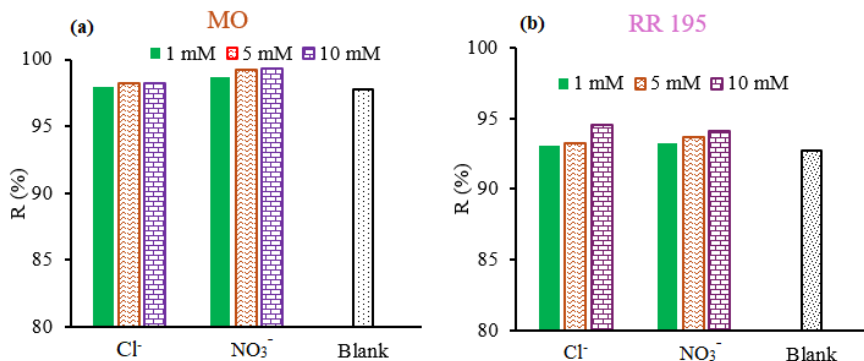
### 3.4.2. Ảnh hưởng của một số ion vô cơ tới quá trình xử lý chất màu.

Trong nước thải nhuộm ngoài chất màu hữu cơ còn chứa một hàm lượng nhất định các ion vô cơ như  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Hình 3.18 và 3.19 thể hiện ảnh hưởng của một số anion và cation tới hiệu suất xử lý chất màu.

Kết quả cho thấy các ion  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  hầu như không ảnh hưởng tới hiệu suất phân hủy chất màu, tuy nhiên sự có mặt của ion  $\text{Cu}^{2+}$  làm hiệu suất suy giảm hiệu suất xử lý chất màu. Ngược lại sự có mặt của một số anion như  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  làm tăng hiệu suất xử lý.

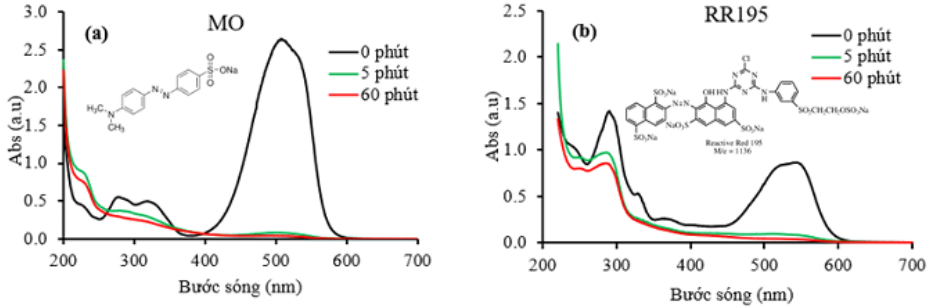


**Hình 3.18.** Ảnh hưởng của một số cation tới hiệu suất phân hủy (a) MO, (b) RR195 bằng ferrate.



**Hình 3.19.** Ảnh hưởng của một số anion tới hiệu suất phân hủy (a) MO, (b) RR195 bằng ferrate.

### 3.4.3. Cơ chế phân hủy chất màu azo bằng ferrate.



**Hình 3.20.** Phổ UV-vis của dung dịch (a) MO, (b) RR195 trước và sau xử lý

Hình 3.20 thể hiện phổ UV-vis của dung dịch MO, RR 195 trước và sau các thời gian xử lý 5, 60 phút. Phổ UV-vis trước xử lý của cả hai chất màu có 1 đỉnh pic hấp thụ mạnh ở bước sóng nhìn thấy 509 nm (đối với MO), và 545 nm (đối với RR195), được gắn cho liên kết azo ( $-N=N-$ ). Ngoài ra, phổ UV vis của MO còn có hai pic và của RR 195 còn có 4 pic ở bước sóng vùng tử ngoại gắn cho vòng thơm. Thời gian xử lý tăng từ 5 đến 60 phút, cường độ của tất cả các đỉnh đều giảm, cho thấy sự phá vỡ liên kết azo và sự phá hủy vòng thơm. Sau thời gian xử lý 60 phút, tất cả các đỉnh hấp thụ đều rất thấp và hầu như không còn, cho thấy hầu hết các phân tử hữu cơ trung gian và MO, RR 195 đã bị phá hủy và loại bỏ.

### 3.4.4. So sánh hiệu quả phân hủy chất màu azo bằng ferrate với các phương pháp khác.

Để loại bỏ MO và RR195 ra khỏi nước thải, nhiều phương pháp xử lý đã được sử dụng, chẳng hạn như hấp phụ, đông tụ hóa học, quang xúc tác, xúc tác điện hóa, và phương pháp sinh học. Tuy nhiên, hấp phụ và đông tụ hóa học chuyển thuốc nhuộm từ pha lỏng sang pha rắn, do đó gây ra ô nhiễm thứ cấp. Phương pháp sinh học không phù hợp để xử lý MO do khả năng phân hủy sinh học thấp. Bảng 3.3 và 3.4 đã so sánh các phương pháp khác nhau để xử lý MO, RR195. Kết quả cho thấy ferrate (VI) có hiệu suất xử lý tốt hơn trong thời gian ngắn. Hơn nữa do ferrate là chất oxy hóa xanh, dễ tổng hợp và chi phí thấp nên khiến ferrate (VI) trở thành lựa chọn khả thi để sử dụng loại bỏ chất màu azo trong nước thải dệt nhuộm.

**Bảng 3.3.** So sánh các phương pháp xử lý MO.

| Phương pháp/Vật liệu                                           | Thời gian phân hủy (phút) | Hiệu suất (%) |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------|
| Oxi hóa ( $O_3/K_2S_2O_8$ )                                    | 50                        | 98,6          |
| Phản ứng Feton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ - UV)                        | 15                        | 97,8          |
| Quang xúc tác [ $FemIL@SiO_2@Mag$ ] $_2MoO_4$                  | 30                        | 99,0          |
| Quang xúc tác ( $Fe_3O_4/TiO_2$ )                              | 60                        | 90,3          |
| Quang xúc tác ( $MoS_2/Fe_3O_4$ )                              | 100                       | 79,5          |
| Xúc tác điện hóa ( $PbO_2$ - $TiO_2$ )                         | 50                        | 99,3          |
| Oxi hóa điện hóa<br>( $Ti/SnO_2$ - $Sb_2O_3/PbO_2$ - $TiO_2$ ) | 240                       | 95,5          |
| Hấp phụ<br>(Vật liệu khung cơ kim: Ni-doped ZIF-67)            | 120                       | 82,9          |
| Xúc tác quang điện hóa (Reduced – $TiO_2$ )                    | 30                        | 98,4          |
| Oxi hóa nâng cao (ferrate(VI))                                 | 3<br>60                   | 99,3<br>99,4  |

**Bảng 3.4.** So sánh các phương pháp xử lý RR195.

| Phương pháp xử lý /Vật liệu                                  | Thời gian phân hủy (phút) | Hiệu suất phân hủy (%) |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| Oxi hóa điện hóa (Điện cực graphit)                          | 60                        | 93,9                   |
| Phản ứng electro-Fenton ( $Fe_3O_4/rGO$ )                    | 60                        | 93,3                   |
| Xúc tác kết hợp ozon<br>(nZVI-Ca-Alginate Beads)             | 90                        | 99,0                   |
| Ozon điện hóa<br>(Điện cực $Ti/TiHx/SnO_2-Sb_2O_5-NiO-CNT$ ) | 30                        | 96,0                   |
| Quang xúc tác<br>(nano compozit $Ag/TiO_2/Fe_3O_4$ )         | 30                        | 98,0                   |
| Hấp phụ (chitosan-cellulose)                                 | 320                       | 97,2                   |
| Hấp phụ<br>(cross-linked oxalic acid/Chitosan hydrogels)     | 600                       | 90,6                   |
| Oxi hóa nâng cao<br>(ferrate(VI))                            | 3<br>60                   | 96,3<br>97,3           |

## KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công dung dịch ferrate(VI) bằng phương pháp dòng không đổi. So sánh với vật liệu gang xám và thép CT3, vật liệu gang cầu có hiệu suất tổng hợp ferrate cao hơn hẳn và đạt 74 % tại 40 °C nhờ vào cấu trúc xốp graphit dạng cầu và hàm lượng Si cao có trong gang cầu. Điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate sử dụng anot gang cầu được xác định là: dung dịch điện phân NaOH 14 M, mật độ dòng điện 40 mA/cm<sup>2</sup>, nhiệt độ 30 – 40 °C, thời gian điện phân khoảng 6 h, tỷ lệ S/V 0,08 cm<sup>-1</sup>.
2. Ảnh SEM và giản đồ XRD cho thấy lớp thụ động hình thành và dày lên theo thời gian trên anot gang cầu trong quá trình tổng hợp ferrate điện hoá. Phổ CV, Raman và EDS cho thấy lớp thụ động hình thành do sự tích tụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trên bề mặt anot và sự phân hủy ferrate thành Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bám lên trên bề mặt anot. Phổ EIS, CV chứng minh lớp thụ động làm giảm hoạt tính điện hoá của anot, dẫn đến suy giảm hiệu suất tạo ferrate. Chu kỳ hoạt động tối ưu của anot gang cầu là 6 giờ; sau mỗi chu kỳ cần xử lý bề mặt để loại bỏ lớp thụ động.
3. Độ bền của dung dịch ferrate phụ thuộc vào các yếu tố: nhiệt độ, nồng độ NaOH và nồng độ ferrate ban đầu. Khi nhiệt độ và nồng độ ferrate ban đầu càng tăng thì độ bền càng giảm, ngược lại nồng độ NaOH càng tăng thì độ bền càng tăng. Dung dịch ferrate bảo quản tối ưu ở 4 °C và nồng độ NaOH 14-16 M.
4. Hiệu quả xử lý MO và RR195 bằng ferrate phụ thuộc vào pH và tỷ lệ mol Fe(VI)/chất màu. Ở pH tối ưu bằng 3, hiệu suất xử lý đạt trên 90% khi tỷ lệ mol Fe(VI)/MO > 5,1/1 và Fe(VI)/RR195 > 18/1. Phản ứng phân hủy chất màu diễn ra chủ yếu trong 3–5 phút đầu, với hiệu quả loại bỏ đạt 99,3% đối với MO (Fe(VI)/MO = 8,5/1,0) và 93% đối với RR195 (Fe(VI)/RR195 = 24,1/1,0) sau 3 phút.

## NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Luận án là công trình đầu tiên nghiên cứu tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá sử dụng anot gang cầu, đạt hiệu suất cao 74% ở 40 °C.
2. Làm sáng tỏ cơ chế hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot gang cầu trong quá trình tổng hợp ferrate điện hóa. Thành phần chính của lớp thụ động là  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và sự hình thành lớp thụ động đã làm suy giảm hiệu suất tổng hợp ferrate.
3. Ứng dụng ferrate xử lý hiệu quả thuốc nhuộm azo Reactive Red 195, với tỷ lệ mol  $\text{Fe(VI)}/\text{RR195} > 18/1$ , đạt hiệu suất xử lý trên 96 %.

## DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Thi Thanh Thuy Mai, **Thi Van Anh Nguyen**, Thi Binh Phan, Truong Giang Le, Ductile Iron: A Low-Cost Optimal Anode Material for Electrochemical Generation of Ferrate(VI), *Journal of The Electrochemical Society*, **2023**, 170, 8, 83510. (ISI, Q1).
2. **Thi Van Anh Nguyen**, Thi Thanh Thuy Mai, Thi Binh Phan, Huu Quang Tran, Minh Quy Bui, Ferrate(VI) green oxidant: electrochemical generation, self-decomposition, and application for reactive red 195 azo dye treatment, *J Chem Technol Biotechnol*, **2024**, 99, 2454–2463, (ISI, Q1).
3. Thi Thanh Thuy Mai, **Thi Van Anh Nguyen**, Thi Binh Phan, Effect of anode passivation on ferrate(VI) electro-generation using ductile iron anode and application for methylene blue treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2024**, 54, 1783–1794. (ISI, Q2).
4. **Nguyen Thi Van Anh**, Phan Thi Binh, Mai Thi Xuan, Mai Thi Thanh Thuy, The effect of NaOH concentration on ferrate electrosynthesis, *Vietnam J. Chem*, **2024**, 62, 4, 437-445. (Scopus, Q3).
5. **Nguyen Thi Van Anh**, Phan Thi Binh, Tran Huu Quang, Nguyen The Duyen, Phan Hoang Yen, Mai Thi Thanh Thuy, Efficient removal of methyl orange by ferrate(vi), *Vietnam journal of sciences and technology*. (VAST1, Scopus, chấp nhận đăng)
6. **Nguyễn Thị Vân Anh**, Mai Thị Thanh Thùy, Phan Thị Bình, Nghiên cứu tính chất điện hóa và quá trình tổng hợp ferrate (VI) trên điện cực anot gang xám trong môi trường kiềm đặc, *Tạp chí khoa học và công nghệ Việt Nam*, **2025**, 67(9), 6-12.