

PHẢN ỨNG OXI HOÁ PHENOL TRÊN ĐIỆN CỰC $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$

Đến Tòa soạn 10-8-2007

ĐINH THỊ MAI THANH, NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

The 0.01 M phenol + H_2SO_4 0.5 M oxydation process on $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ anode electrode is researched by cyclic voltammetry and electrochemical impedance methods. The results show that phenol oxydation potential is 1.2 VSCE (less than water oxydation potential). This is favourable condition for the phenol oxydation reaction with a high efficiency. The phenol decomposed efficiency at 10 mA/cm² imposed current during 7 hours is 39% but the COD removal (%) is 62.7%.

I - MỞ ĐẦU

Có rất nhiều phương pháp khác nhau để xử lý phenol trong nước thải như: vật lý, sinh học, hoá học,.... Phương pháp sinh học tuy kinh tế nhất, nhưng khi hàm lượng phenol trong nước vượt quá 50 mg/l thì phương pháp này không còn ý nghĩa. Hiện nay, việc sử dụng phương pháp điện hoá oxi hoá trực tiếp phenol trên điện cực anốt đã trở thành một phương pháp cho kết quả khả quan [1, 2]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy hiệu quả của quá trình oxi hoá phenol phụ thuộc chủ yếu vào vật liệu làm điện cực anốt và tính chất môi trường tiến hành oxi hóa. Vì vậy việc nghiên cứu chế tạo những điện cực anốt có độ bền cơ lí hóa và khả năng xúc tác điện hóa cao đang được nhiều nhà khoa học đặc biệt quan tâm [3 - 5]. Bài báo này giới thiệu một số kết quả bước đầu oxi hóa phenol trên điện cực $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$, được chế tạo bằng phương pháp phun dung dịch trên nền titan nung nóng ở 450°C.

II - THỰC NGHIỆM

Điện cực $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ được chế tạo bằng cách phun dung dịch hỗn hợp của hai muối SnCl_4 0,5 M + SbCl_3 0,5% trong dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + HCl tỷ lệ 1:1, trên nền titan nung

nóng ở 450°C. Nền titan kim loại có độ sạch 99,6 % kích thước 25 × 25 mm được đánh bóng cơ học trên giấy nhám 320, 800 và 1200, sau đó được rửa trong NaOH 40% và tráng sạch bằng nước cất, cuối cùng được rửa lại bằng cồn 96°. Phương pháp này tương đối đơn giản, cho phép tạo được các điện cực $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ có kích thước lớn trên các vật liệu nền khác nhau. Bề mặt, thành phần nguyên tố theo tán xạ năng lượng tia X và cấu trúc pha của điện cực $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ được quan sát trên máy FESEM-Hitachi S-4800 và máy X-ray Diffractometer D5005, phát tia bằng cực đồng, năng lượng 8,04 KeV, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

Quá trình oxi hóa phenol bằng phương pháp dòng áp đặt được tiến hành trên thiết bị Autolab (Hà Lan) trong bình đo ba điện cực: Điện cực làm việc là $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$, diện tích làm việc 2 cm². Điện cực so sánh calomen bão hòa KCl, điện cực đối graphit có diện tích 10 cm². Dung dịch điện li được sử dụng là phenol 0,01 M + H_2SO_4 0,5 M.

Chỉ số COD của dung dịch có chứa phenol ở những thời gian oxi hóa khác nhau được xác định bằng kalibicromat. Lấy 2 ml mẫu dung dịch có chứa phenol cần phân tích + 1 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N + 3 ml Ag_2SO_4 + H_2SO_4 đặc. Hỗn hợp dung dịch thu được đun ở 150°C trong thời

gian 2 giờ, sau đó để nguội và pha loãng thành 15 ml, dùng muối Mo nồng độ 0,01N (sắt amoni sunphat) với chỉ thị dimethylamin 1% trong axit sunphuric đặc để chuẩn độ lượng $K_2Cr_2O_7$ còn dư sau khi phản ứng với phenol có trong mẫu, cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ xanh tím sang xanh lá cây nhạt. Làm tương tự như trên với một mẫu nước cất. Nhu cầu oxi hóa học (X) tính bằng mg theo công thức:

$$X = [(a-b).N. 8. 1000]/ V$$

Trong đó: a là lượng dung dịch sắt amoni sunphat tiêu tốn lúc chuẩn mẫu trắng (ml); b là lượng dung dịch sắt amoni sunphat dùng cho mẫu nước có chứa phenol (ml); N là nồng độ đương lượng của dung dịch sắt amoni sunphat (muối Mo); V là thể tích mẫu nước kiểm nghiệm (ml).

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

$$H_F = \frac{\Delta_{COD}.V_{dd}.F}{8.i.Ac.\Delta_t}$$

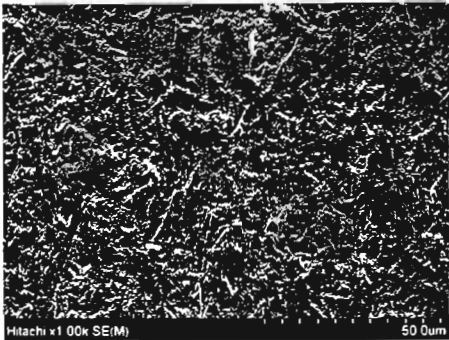
Trong đó: Δ_{COD} là độ biến thiên chỉ số COD (g/l); V_{dd} là thể tích dung dịch điện ly (l); Ac là diện tích bề mặt điện cực (cm^2); i là mật độ dòng điện (A/cm^2); F là hằng số Faraday (96487 C mol^{-1}); Δ_t là thời gian oxi hoá (s); 8 là khối lượng mol đương lượng của oxy.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nghiên cứu cấu trúc của điện cực $SnO_2-Sb_2O_5/Ti$

Element	Weight %	Atomic %
C	1.83	4.52
O	28.50	52.77
Si	2.14	2.26
Ti	63.97	39.57
Sn	2.41	0.60
Sb	1.14	0.28
Total	100	

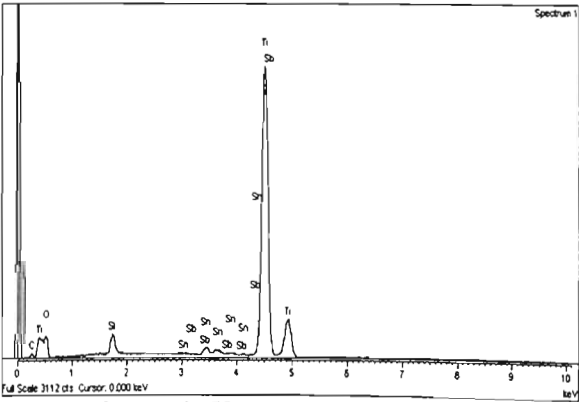
Màng $SnO_2-Sb_2O_5$ tổng hợp bằng phương pháp phun dung dịch trên nền titan được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Bề mặt màng SnO_2 tổng hợp từ dung dịch $SnCl_4\text{ }0,5\text{ M} + SbCl_3\text{ }0,5\%$ đồng nhất trên toàn bộ bề mặt, tuy nhiên chúng ta không thể quan sát sự có mặt của oxit Sb_2O_5 (hình 1).



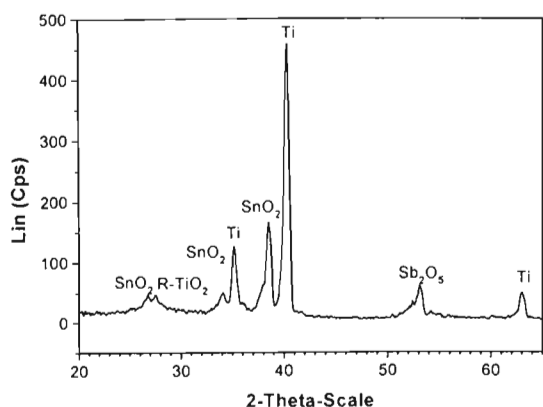
Hình 1: Ảnh SEM của màng $SnO_2-Sb_2O_5$ trên nền titan

Thành phần các nguyên tố có mặt trên điện cực chế tạo được xác định bởi phổ tán xạ năng lượng tia X (hình 2), cho phép khẳng định sự có mặt của các nguyên tố có mặt trên điện cực chế tạo được và xác định tương đối chính xác thành phần nguyên tố (trừ các nguyên tố nhẹ có số thứ tự trước 10 trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học). Hình 2 cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Ti, Sb, Sn, O, ngoài ra còn có mặt của tạp chất Si.

Cấu trúc pha của các oxit được khẳng định bằng phổ nhiễu xạ tia X thể hiện trên hình 3. Với những pic đặc trưng cho các oxit SnO_2 ,

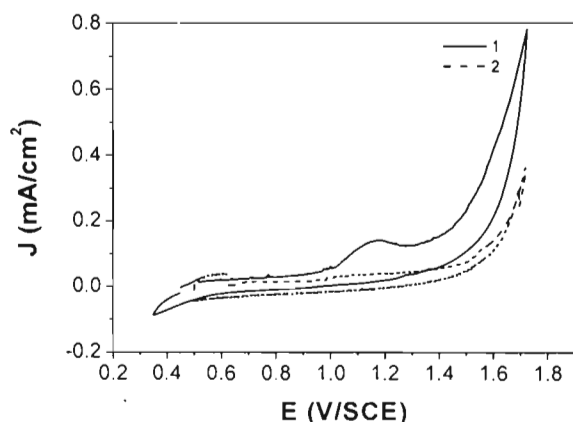


Hình 2: Phổ tán xạ năng lượng tia X



Hình 3: Giải đồ phổ nhiễu xạ tia X của màng SnO_2 tổng hợp từ dung dịch: SnCl_4 0,5 M + SbCl_3 0,5%

Sb_2O_5 và TiO_2 ở dạng rutin. Màng SnO_2 - Sb_2O_5 tổng hợp trên nền titan có chiều dày nhỏ, khoảng vài chục nanomet, do đó trên giải đồ phổ chỉ ra rất nhiều pic của nền titan kim loại với cường độ khá lớn.



Hình 4: Đường cong quét thế vòng của điện cực SnO_2 - Sb_2O_5 /Ti trong dung dịch: phenol 0,01 M + H_2SO_4 0,5 M (1), H_2SO_4 0,5 M (2)

3. Đo tổng trở điện hóa oxi hóa phenol

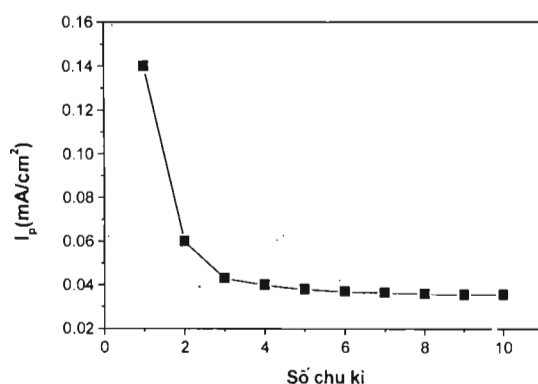
Phản ứng oxi hóa phenol trên điện cực SnO_2 - Sb_2O_5 /Ti được nghiên cứu bằng phổ tổng trở điện hóa tại điện thế áp đặt trong khoảng từ 0,9 đến 1,5 V/SCE, với dải tần số từ 2,5 mHz đến 100 kHz.

Hình 6 giới thiệu giải đồ phổ tổng trở của

2. Nghiên cứu quá trình oxi hóa phenol

Hình 4 giới thiệu đường cong phân cực vòng của điện cực SnO_2 - Sb_2O_5 /Ti trong dung dịch axit sunphuric 0,5 M có và không có phenol 0,01 M, với khoảng quét thế từ 0,5 V đến 1,70 V/SCE, vận tốc quét 5 mV/s. Trên nhánh anot của đường cong phân cực vòng trong dung dịch không có phenol, ở khoảng điện thế nhỏ (0,5 - 1 V/SCE), mật độ dòng điện nhỏ, không xuất hiện pic oxi hoá, ở điện thế lớn hơn 1,5 V có sự tăng mật độ dòng do phản ứng oxi hóa nước. Khi cho thêm phenol nồng độ 0,01 M, ở điện thế 1 V/SCE có sự tăng lên của mật độ dòng pic tương ứng với quá trình oxi hoá phenol.

Mật độ dòng oxi hóa phenol tại điện thế $E = 1,2$ V/SCE giảm nhanh theo số chu kỳ phân cực, đặc biệt là trong 3 chu kỳ đầu tiên. Từ chu kỳ thứ 4 đến chu kỳ 10 mật độ dòng oxi hóa hầu như không giảm, quá trình phản ứng điện cực đạt đến trạng thái ổn định, hình thành tương quan ổn định giữa các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng (hình 5).



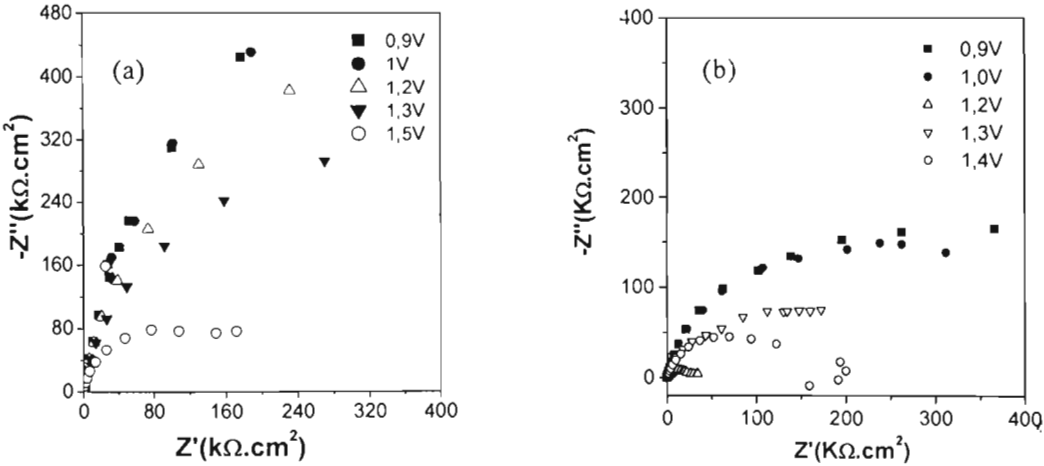
Hình 5: Sự suy giảm dòng oxi hóa phenol theo số chu kỳ phân cực

điện cực SnO_2 - Sb_2O_5 /Ti trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M có và không có phenol 0,01 M. Trong dung dịch không có phenol, ở điện thế nhỏ hơn 1,5V tổng trở điện hóa đặc trưng bởi một bán cung ít nhiều xác định. Khi điện thế lớn hơn hoặc bằng 1,5V, tổng trở giảm đi đáng kể và xuất hiện thêm một đường thẳng ở tần số thấp tương ứng với quá trình giải phóng oxi và sự

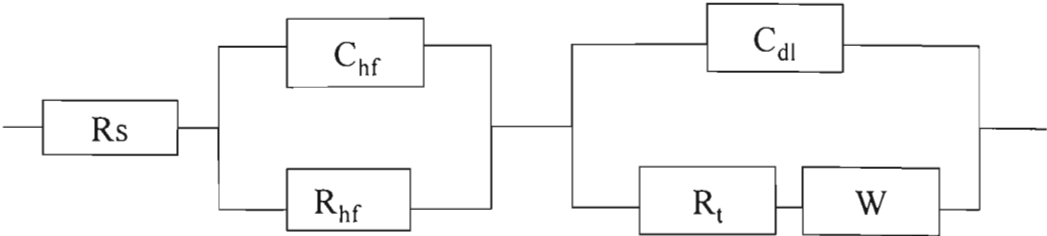
khuếch tán ở giao diện điện cực và dung dịch điện ly (hình 6a). Trong dung dịch có mặt phenol 0,01M, ở điện thế nhỏ hơn điện thế oxy hóa phenol ($E = 0,9$ và $1V$), phản ứng oxy hóa phenol chưa xảy ra, tổng trở điện hóa được đặc trưng bởi một bán cung lớn mang đặc tính điện dung, tương ứng với quá trình vận chuyển điện tích giữa điện cực và dung dịch điện ly. Khi phản ứng oxy hóa phenol xảy ra ($E > 1V$), giản đồ Nyquist được đặc trưng bởi hai bán cung: bán cung thứ nhất ở tần số cao có điện tích khoảng vài chục $\mu F/cm^2$, tương ứng với quá trình vận chuyển điện tích của phản ứng oxy hóa phenol. Điện trở của quá trình này phụ thuộc vào điện thế áp đặt và đạt giá trị nhỏ nhất ở điện thế $1,2V$, tương ứng với giá trị dòng điện cực đại của phản ứng oxy hóa phenol quan sát thấy trên đường cong phân cực vòng. Bán cung thứ hai ở tần số rất thấp, đặc trưng cho quá trình vận chuyển chất của phản ứng điện hóa và quá trình khuếch tán ở giao diện điện cực và dung dịch điện ly. ở các giá trị điện thế áp đặt cao hơn ($E =$

$1,3V$), trên đường cong tổng trở xuất hiện thêm một cung cảm ứng ở tần số rất thấp, cung này không xuất hiện trên phổ tổng trở của điện cực trong dung dịch không có phenol. Hiện tượng này được giải thích là do sự hấp thụ sản phẩm oxy hóa phenol trên bề mặt điện cực.

Sơ đồ mạch tương đương của hệ $SnO_2-Sb_2O_5/Ti$ trong dung dịch phenol + axit sunphuric được biểu diễn như trên hình 7. Điện dung C_{hf} liên quan đến vùng điện tích không gian trong nền titan ở giao diện Ti/SnO_2 , nó phụ thuộc vào điện thế áp đặt và tỷ lệ pha tạp của nền Ti dưới dạng TiO_2 . Điện trở R_{hf} có giá trị khoảng $45\ \Omega$ liên quan đến vùng chuyển tiếp Ti/SnO_2 . Điện trở chuyển điện tích R_t đặc trưng bởi bán cung đầu tiên trên giản đồ Nyquist, tương ứng với quá trình vận chuyển điện tử ở giao diện điện cực $SnO_2-Sb_2O_5$ và phenol trong dung dịch điện ly. C_{dl} : điện dung của lớp kép hình thành ở giao diện điện cực và dung dịch. W : tổng trở khuếch tán.



Hình 6: Tổng trở điện hóa của điện cực $SnO_2-Sb_2O_5/Ti$, tại điện thế áp đặt trong dung dịch: (a) H_2SO_4 0,5M, (b) H_2SO_4 0,5 M + 0,01 M phenol



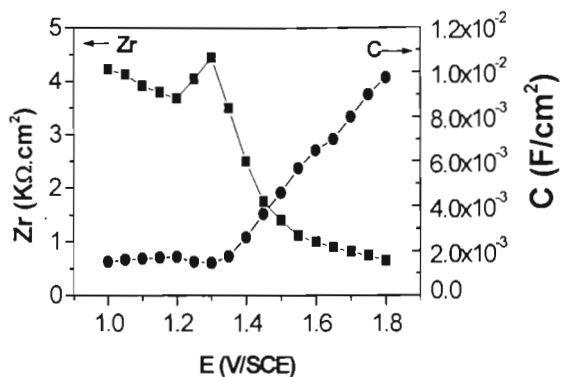
Hình 7: Sơ đồ mạch tương đương của hệ $SnO_2-Sb_2O_5/Ti$

Hình 8 giới thiệu sự biến thiên điện trở Zr (phần thực) và điện dung C theo điện thế áp đặt của điện cực $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ trong dung dịch phenol 0,01 M. Trong vùng điện thế phân cực thấp ($E \leq 1,15$ V). Biến thiên của điện trở Zr ngược với biến thiên của điện dung dung C. Điện trở giảm, điện dung tăng trong vùng điện thế này chưa có quá trình trao đổi điện tích (dòng điện phân cực lớn hơn 0, nhưng nhỏ hơn nhiều lần dòng oxy hóa phenol do đó tác động lên Zr và C một hiệu ứng nhỏ, có thể bỏ qua). ở điện thế 1,2V, điện trở có giá trị nhỏ nhất tương ứng với giá trị dòng cao nhất trong giản đồ phân cực vòng hình 1. Trong khoảng điện thế tiếp theo từ 1,2 đến 1,3 V, điện trở tăng lên và đạt giá trị cực đại ở 1,3V, ở đây hình thành màng mỏng ngăn cản quá trình trao đổi điện tích. ở những điện thế lớn hơn 1,3 V điện trở giảm xuống, điện dung tăng lên đặc trưng cho quá trình trao đổi điện tích của các phản ứng điện hóa xảy ra trên ranh giới giữa điện cực và dung dịch điện li.

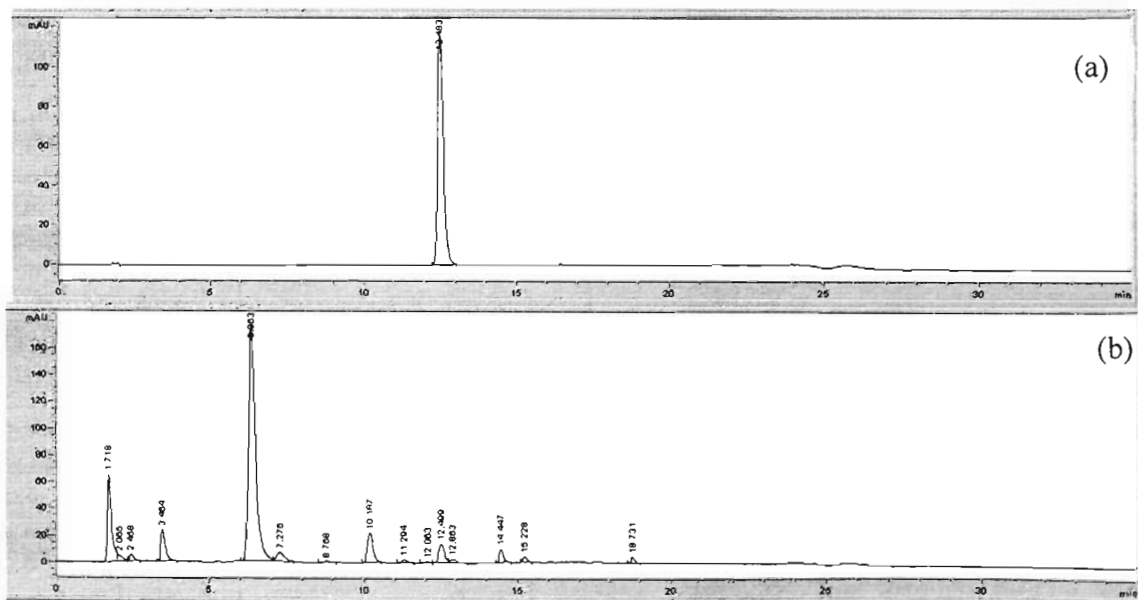
4. Phân tích bằng sắc kí lỏng cao áp

Hình 9 giới thiệu phổ HPLC của dung dịch phenol 0,01 M được xử lí bằng phương pháp điện hoá, ở mật độ dòng áp đặt 10 mA/cm^2 . Trước khi xử lí ($t = 0$ giờ), hình 9a chỉ xuất hiện

một pic duy nhất của phenol ở thời gian lưu mẫu là 12,483 phút tương ứng với chiều cao độ hấp thụ 118 và diện tích của pic là 1510. Sau 7 giờ điện phân, ngoài pic của phenol với chiều cao pic 14 và diện tích giảm xuống 181, còn xuất hiện thêm 11 pic khác với thời gian lưu mẫu biến đổi từ 1,731 đến 12,863 phút tương ứng với các sản phẩm sinh ra trong quá trình phân huỷ phenol (bảng 1). Kết quả này cho thấy khả năng phân huỷ phenol bằng phương pháp điện hoá trên điện cực anốt trơ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$.



Hình 8: Biến thiên của Zr và điện dung C theo điện thế phân cực của điện cực $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ trong dung dịch phenol 0,01 M, tần số 1Hz



Hình 9: Giản đồ phổ HPLC của dung dịch phenol 0,01 M + H_2SO_4 0,5 M tại $t = 0$ giờ (a); 7 giờ (b)

Bảng 1: Các thông số về pic của phenol và các pic của sản phẩm sinh ra trong quá trình xử lý phenol bằng phương pháp điện hoá

t (giờ)	Pic	Thời gian lưu, phút	Độ rộng pic, phút	Diện tích pic	Chiều cao pic	% Diện tích pic
0	1	12,483	0,1954	1510	118	100
7	1	1,78	0,1310	598	65	13
	2	2,065	0,1526	53	4,9	1,16
	3	2,458	0,1455	51	5,1	1.13
	4	3,464	0,1552	252	24	5,55
	5	6,363	0,2299	2721	176	59,8
	6	7,276	0,2623	132	7,4	2,91
	7	8,768	0,2715	23	1,19	0,50
	8	10,187	0,1917	283	22	6,22
	9	11,294	0,1800	29	2,49	0,65
	10	12,063	0,1782	13	1,07	0,29
	11	12,499	0,1956	181	14	3,99
	12	12,863	0,2023	41	2,7	0,89

5. Hiệu suất oxi hóa phenol

Hiệu suất của quá trình oxi hoá phenol tại mật độ dòng 10 mA/cm² luôn nhỏ hơn 100%, vì luôn có sự oxi hóa nước giải phóng oxi xảy ra đồng thời trong quá trình oxi hoá phenol và sự

hấp phụ các sản phẩm trung gian lên bề mặt điện cực ngăn cản sự oxi hóa. Hiệu suất dòng của quá trình oxi hóa phenol giảm, nhưng hiệu suất suy giảm COD tăng theo thời gian điện phân (bảng 2).

Bảng 2: Độ biến thiên chỉ số COD và hiệu suất oxi hóa của dung dịch phenol 0,01M + H₂SO₄ 0,5 M, ở J = 10 mA/cm²

Thời gian, giờ	COD, g/l	ΔCOD, g/l	% COD suy giảm	Hiệu suất, %
0	2,6			
1	2,24	0,36	13,8	60
3	1,6	1	38,5	56
5	1,32	1,28	49,2	43
7	0,97	1,63	62,7	39

IV - KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phun dung dịch trên nền titan nung nóng ở nhiệt độ 450°C đã chế tạo được điện cực SnO₂-Sb₂O₃/Ti có điện thế oxi hóa phenol là 1,2 V nhỏ hơn điện thế oxi hóa nước, mở ra khả năng ứng dụng điện cực này làm anốt để phân hủy trực tiếp phenol bằng phương pháp điện hóa. Hiệu suất phân hủy phenol trên điện cực anốt SnO₂-Sb₂O₃/Ti, ở mật độ dòng 10 mA/cm² chỉ đạt 39% sau 7 giờ điện phân tương ứng với hiệu suất suy giảm COD là 62,7%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyen Thi Le Hien, Dinh Thi Mai Thanh.

Journal of Science and Technology, Vol. 43, 19 - 23 (2005).

2. E. Fockede, A. Van Lierde. Water research. Vol. 36, 4169 - 4175 (2002).
3. A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia. J. Applied Electrochemistry. Vol. 29, 147 - 151 (1999).
4. B. Thangaraju. Thin solid film, 402, 71 - 78 (2002).
5. M. E. Makgae, C. C. Theron, W. J. Prazybylowicz, A. M. Crouch. Materials Chemistry and Physics. Vol. 92, 559 - 564 (2005).