

PPY(OXIT PHỨC HỢP SPINEL) TỔNG HỢP ĐIỆN HOÁ TRÊN GRAPHIT ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC CATÔT TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG NHỜ HIỆU ỨNG FENTON ĐIỆN HOÁ

Đến Tòa soạn 4-7-2008

NGUYỄN HỒNG THÁI¹, NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN²

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

The composite films based on Ppy and mixed spinel oxides ($Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ and $Ni_{0,3}Co_{2,7}O_4$) have been electrodeposited on graphite substrate in aqueous solution at a current of 2 mA/cm². The composites obtained were investigated toward oxygen reduction reaction to hydroperoxyde in Na_2SO_4 solution with different values of pH. The results showed that the graphite/Ppy($Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$)/PPy gives the best electrocatalytic effect at pH3 and their use as cathode for phenol treatment by Electro-Fenton had higher yield than graphite cathode without composite films.

I - MỞ ĐẦU

Hiện nay ô nhiễm môi trường đang là vấn đề cấp thiết đặt ra đối với mọi quốc gia trong đó có Việt Nam. Sử dụng hiệu ứng Fenton điện hoá và quang điện hoá xử lý các nguồn nước ô nhiễm chứa các hợp chất hữu cơ có nồng độ cao đang là hướng nghiên cứu có nhiều triển vọng [1 - 3].

Fenton điện hoá là quá trình oxi hoá các ion kim loại chuyển tiếp như Fe^{2+} , Cu^+ , Co^{2+} bằng H_2O_2 dưới tác dụng của dòng điện tạo ra ion gốc HO^\bullet hoặc HO_2^\bullet có tính oxi hoá rất cao. Các ion gốc này có khả năng oxi hoá hầu hết các hợp chất hữu cơ độc hại tạo thành các hợp chất ít độc hơn hoặc oxi hoá hoàn toàn tạo CO_2 và H_2O . Có thể đưa H_2O_2 vào trong dung dịch trong quá trình xử lý, cũng có thể được tạo ra đồng thời trên catôt nhờ phản ứng khử oxi hoà tan. Quá trình khử oxi hoà tan có thể diễn ra theo cơ chế nhận 2 electron tạo H_2O_2 hoặc nhận 4 electron tạo OH^- phụ thuộc vào bản chất vật liệu điện cực. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra

rằng các composit trên cơ sở oxit phức hợp của kim loại chuyển tiếp có cấu trúc spinel và chất mang là polypyrrol (Ppy) tạo trên điện cực cacbon kính (glass carbon) có khả năng xúc tác điện hoá cho phản ứng khử oxi tạo hydroperoxit. Với mong muốn mở rộng phạm vi ứng dụng, trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo điện cực polyme dẫn điện chứa các oxit phức hợp của kim loại chuyển tiếp trên nền graphit thông dụng và đánh giá khả năng xúc tác điện hoá cho phản ứng khử oxi tạo peroxit, nhằm ứng dụng làm điện cực catôt trong xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại bằng hiệu ứng Fenton điện hoá.

II - ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, điện cực composit Ppy(oxit) được tổng hợp trên cơ sở Ppy và oxit phức hợp spinel bằng phương pháp điện hoá tại $i = 10$ mA trong dung dịch KCl 0,5 M, pyrrol 0,1 M và oxit kim loại 5 g/l tồn tại dưới dạng huyền

phù trong dung dịch nhờ khuấy từ. Oxit phức hợp có cấu trúc spinel được sử dụng trong nghiên cứu này là $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ và $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ được chế tạo trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp gốm [4].

Các nghiên cứu điện hoá được thực hiện trên thiết bị AUTOLAB 30 (Eco., Co., Hà Lan) đặt tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, trong bình điện hoá hệ ba điện cực: Điện cực so sánh là calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ bão hoà), điện cực đối là lưới platin và điện cực làm việc là graphite (sản phẩm thương mại của Trung Quốc), có diện tích giới hạn là 5 cm^2 , có và không phủ màng polyme dẫn. Màng polyme dẫn trong nghiên cứu này bao gồm hai lớp: màng composit Ppy(oxit) được phủ bên ngoài một màng Ppy vắng mặt oxit. Màng Ppy bên ngoài có tác dụng bảo vệ màng composit bên trong mà vẫn đảm bảo được quá trình khuếch tán oxi qua Ppy đến màng Ppy(oxit).

Khả năng xúc tác điện hoá của composit tạo thành được thực hiện trong dung dịch Na_2SO_4 0,05M ở các giá trị pH khác nhau bằng phương pháp điện thế-dòng ổn định (steady state). Khảo sát quá trình Fenton điện hoá được thực hiện trong dung dịch Na_2SO_4 0,05 M pH = 3 chứa FeSO_4 10^{-3} M và phenol 1 g/l trên catốt graphite/Ppy($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$)/Ppy bằng phương pháp dòng áp đặt $i = 25 \text{ mA}$. Các dung dịch khảo sát được sục khí oxi với lưu lượng 1 lít/phút và khuấy mạnh dưới tác dụng của khuấy từ nhằm tăng nồng độ oxi hoà tan trong dung

dịch nghiên cứu. Các kết quả thu được được so sánh với catốt graphite vắng mặt lớp phủ polyme dẫn.

Sự hình thành H_2O_2 được khẳng định nhờ thuốc thử là KI và hồ tinh bột với xúc tác Na_2MoO_4 . Độ suy giảm COD (ΔCOD) được tính bằng cách chuẩn độ lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trước và sau khi oxi hoá hoàn toàn các chất hữu cơ trong dung dịch. Quá trình chuẩn độ được thực hiện bằng muối Morh với chất chỉ thị diphenyl amin 1% trong axit sunfuric đặc với xúc tác là bạc sunfat.

Hiệu suất (H) của quá trình xử lý phenol bằng phương pháp điện hoá được xác định theo phương trình sau:

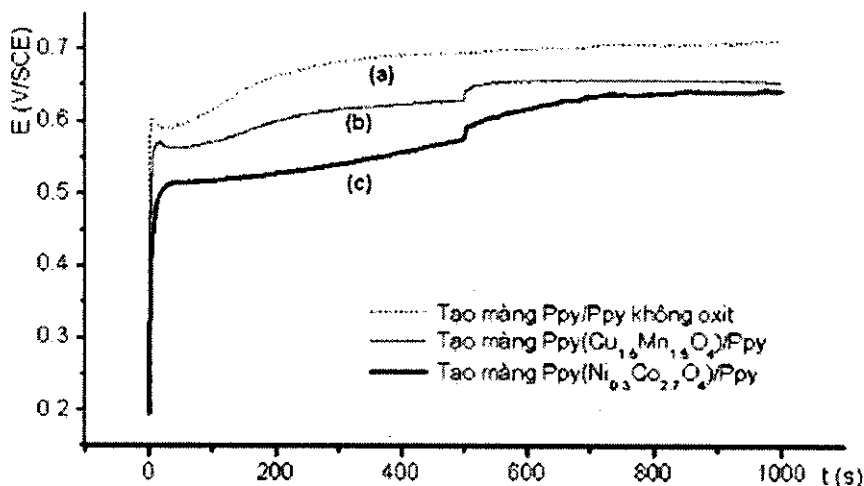
$$H (\%) = \frac{\Delta\text{COD} \cdot V \cdot F}{8 \cdot i \cdot S \cdot t}$$

Trong đó: ΔCOD là độ biến thiên chỉ số COD, V là thể tích dung dịch điện phân, F là hằng số Faraday, i là mật độ dòng điện, S là diện tích bề mặt điện cực và t là thời gian xử lý.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tổng hợp màng polyme dẫn điện

Hình 1 giới thiệu đường cong tổng hợp màng polyme dẫn điện tại $i = 10 \text{ mA}$ qua hai giai đoạn lần lượt trong hai dung dịch KCl + pyrrol có chứa và không chứa oxit phức hợp, tương ứng với thời gian tổng hợp mỗi giai đoạn là 500 giây.



Hình 1: Sự biến đổi (E) theo (t) trong quá trình tổng hợp polyme dẫn

Tại thời điểm bắt đầu phản ứng tạo màng, điện thế tăng vọt tới một giá trị ổn định, tương đương với quá trình oxi hoá pyrol tạo polyme hình thành và lắng đọng trên bề mặt anot.

Trong quá trình phản ứng, điện thế của anot có xu hướng tăng dần trong khoảng +0,5 V đến +0,7 V/SCE. Sự không ổn định này có thể là do bề mặt của graphite có nhiều lỗ xốp tương ứng với diện tích bề mặt hoạt hoá của điện cực lớn. Theo thời gian, khi màng polyme hình thành lấp kín các lỗ xốp sẽ làm giảm diện tích bề mặt, dẫn đến tăng mật độ dòng điện tổng hợp, do đó điện thế tăng lên.

Sau khi tổng hợp, màng polyme dẫn thu được có màu xám đen, che phủ toàn bộ bề mặt điện cực. Các màng polyme này rất mịn, đồng nhất và có chiều dày khoảng 3 ÷ 4 µm được xác định nhờ định luật Faraday với hiệu suất phản ứng khoảng 60% [4].

2. Nghiên cứu khả năng xúc tác điện hoá của điện cực graphite/Ppy(oxit)/Ppy cho phản ứng khử oxi tạo hidroperoxít

a) Khảo sát khả năng xúc tác điện hoá tại các pH khác nhau

Hình 2 biểu diễn đường cong thế - dòng ổn định được đo trong các dung dịch có giá trị pH khác nhau, có và không sục khí oxi, trên các điện cực phủ Ppy có và không có oxít với điện thế áp đặt bắt đầu từ giá trị điện thế mạch hở (khoảng +0,3 ÷ +0,4V/SCE) đến -0,5V/SCE.

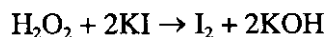
Trong môi trường axit, nồng độ H⁺ lớn, do đó tại điện thế catốt đủ âm, thông thường bên cạnh phản ứng khử oxi còn có phản ứng khử H⁺ tạo H₂.

Nhìn chung, khi không có sục khí oxy, mật độ dòng catốt rất nhỏ chứng tỏ phản ứng khử H⁺ tạo H₂ xảy ra với tốc độ rất chậm trong vùng điện thế khảo sát. Khi sục khí oxi, hàm lượng oxi trong dung dịch tăng kéo theo dòng catốt tăng mạnh bắt đầu từ điện thế +0,2 V/SCE, tương ứng với phản ứng khử oxi hoà tan trong dung dịch. Các giá trị dòng catốt thu được đã khẳng định quá trình diễn ra trên catốt chủ yếu là quá trình khử oxi hoà tan và điện cực graphite/Ppy(Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄)/Ppy cho khả năng xúc tác điện hoá đối với phản ứng khử oxi lớn hơn

so với graphite/Ppy(Ni_{0,3}Co_{2,7}O₄)/Ppy và lớn hơn nhiều so với graphite/Ppy không chứa oxít.

Riêng trong trường hợp pH = 2, trong khoảng điện thế từ -0,4 đến -0,5 V/SCE, dòng catốt gần như không tăng là do phản ứng khử H⁺ tạo H₂ xảy ra mạnh, kéo theo sự hấp phụ các bọt khí H₂ trên bề mặt điện cực và làm giảm diện tích bề mặt hoạt động của điện cực.

Để khẳng định quá trình khử oxi tạo H₂O₂, chúng tôi đã phân tích định lượng lượng H₂O₂ tạo ra trên điện cực graphite/Ppy(Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄)/Ppy trong dung dịch Na₂SO₄ pH3 tại các bước nhảy điện thế khác nhau và nhận thấy rằng bắt đầu ở điện thế -0,2 V/SCE, lượng H₂O₂ sinh ra đủ lớn để có thể nhận biết định tính bằng thuốc thử KI + hồ tinh bột + xúc tác Na₂MoO₄ theo phương trình phản ứng:



I₂ + hồ tinh bột → dung dịch màu xanh đen

Để đánh giá mức độ ổn định của các điện cực trong quá trình làm việc, chúng tôi đã quan sát sự biến đổi dòng catốt theo thời gian tại điện thế -0,5 V/SCE (hình 3).

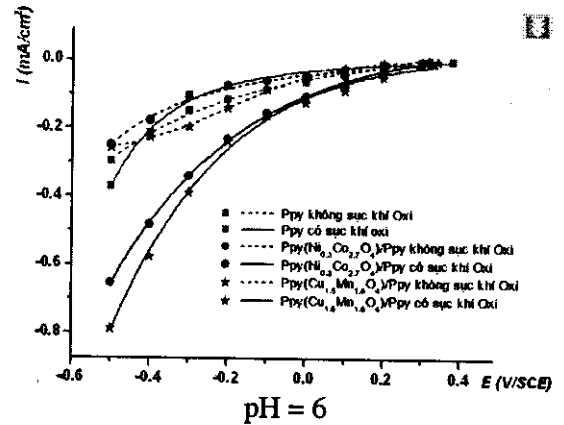
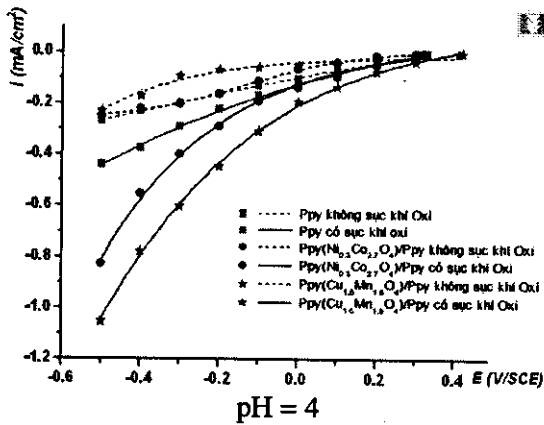
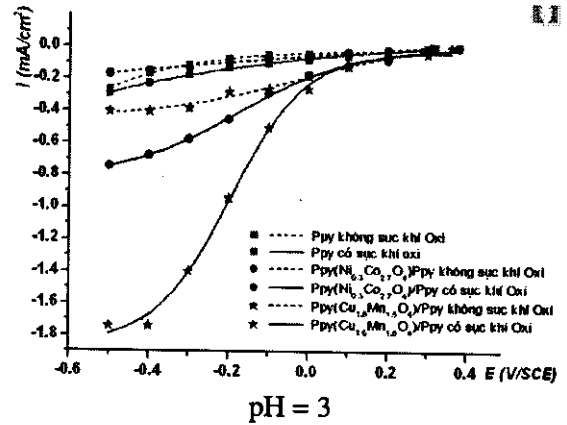
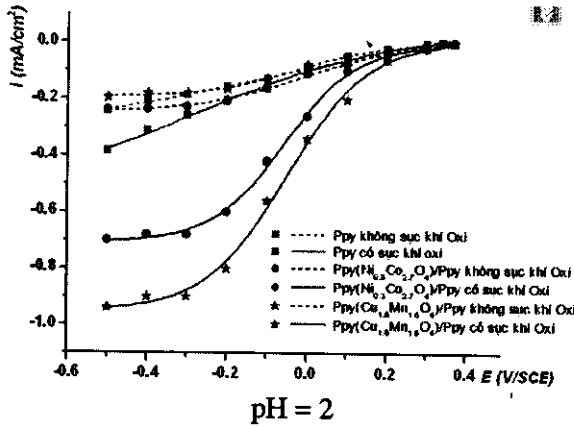
Trong thời gian điện phân t = 2000 giây, hầu như không có sự suy giảm của dòng catốt chứng tỏ khả năng xúc tác ổn định của màng Ppy không chứa oxít và màng Ppy chứa các oxít phức hợp. Các kết quả thu được này mở ra triển vọng có thể chế tạo màng polyme dẫn bền, có khả năng xúc tác điện hoá cao đối với phản ứng khử oxi tạo hydroperoxít nhằm ứng dụng trong thực tế.

b) Đánh giá khả năng xúc tác của điện cực graphite/Ppy(Ni_{0,3}Co_{2,7}O₄)/Ppy và graphite/Ppy(Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄)/Ppy

Trong trường hợp không sục khí oxi, một cách gần đúng ta coi lượng oxi không khí hoà tan trong dung dịch là rất nhỏ. Khi đó dòng catốt thu được có thể coi chủ yếu là dòng khử H⁺. Khi ta tiến hành sục oxi, tại một điện thế áp đặt nhất định, coi quá trình khử H⁺ vẫn diễn ra với cùng tốc độ như trường hợp không sục oxi. Tuy nhiên do lượng oxi hoà tan tăng lên rất nhiều nên dòng catốt thu được tăng lên. Có thể coi gần đúng hiệu số của dòng catốt thu được khi sục oxi và dòng catốt khi không sục khí oxi

là dòng catốt của quá trình khử oxi hoà tan. Từ các số liệu thực nghiệm, ta có thể mô tả sự biến đổi của mật độ dòng khử oxi tạo H_2O_2 trên điện

cực graphite/Ppy($Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$)/Ppy và graphite/Ppy($Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$)/Ppy theo pH tại điện thế áp đặt $-0,5$ V/SCE như trên hình 4.



Hình 2: Quan hệ thế - dòng ổn định trong dung dịch axit

Các kết quả thu được cho thấy điện cực graphite/Ppy(oxit)/Ppy có khả năng xúc tác cho quá trình khử oxi tốt nhất ở khoảng pH = 3 ÷ 4. Với khoảng pH này cho phép sử dụng hai loại điện cực nêu trên tạo H_2O_2 nhằm ứng dụng trong hiệu ứng Fenton điện hoá để xử lý môi trường.

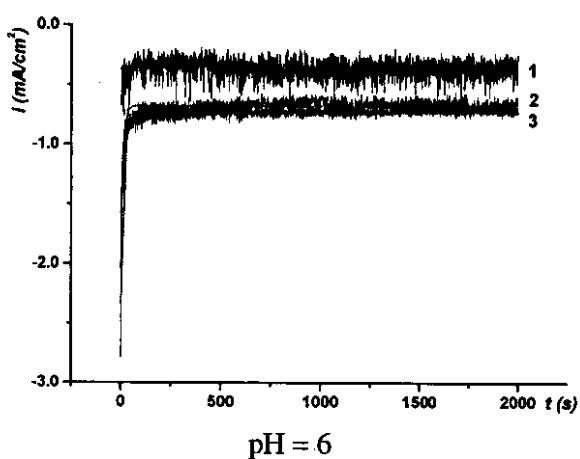
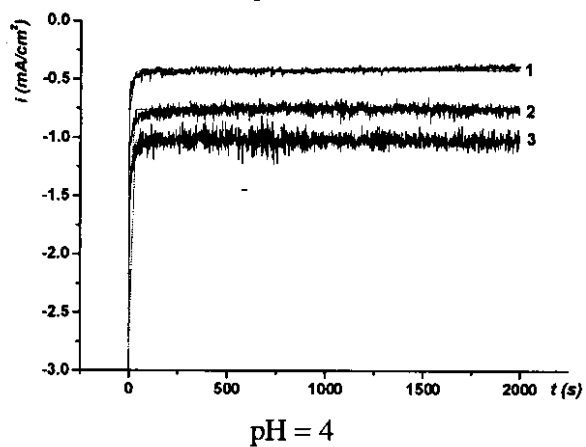
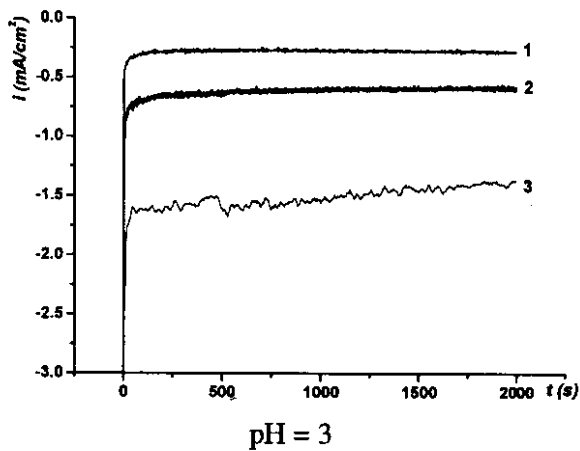
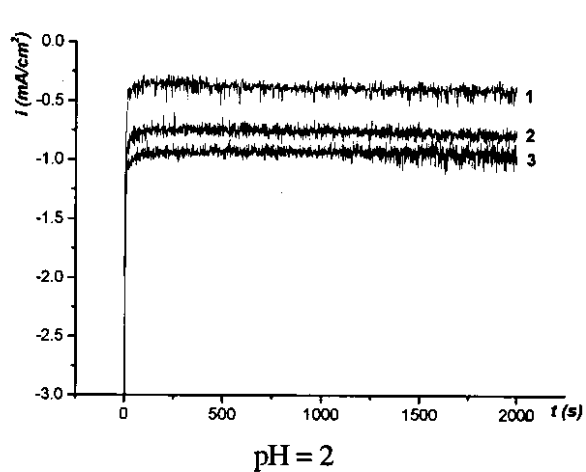
So sánh hai loại điện cực phủ màng polyme dẫn chứa oxit phức hợp, điện cực graphite/Ppy($Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$)/Ppy cho khả năng xúc tác điện hoá đối với phản ứng khử oxi tạo H_2O_2 cao hơn nhiều so với điện cực graphite/Ppy($Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$)/Ppy.

3. Xử lý phenol bằng Fenton điện hoá với catốt graphite/Ppy($Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$)/Ppy

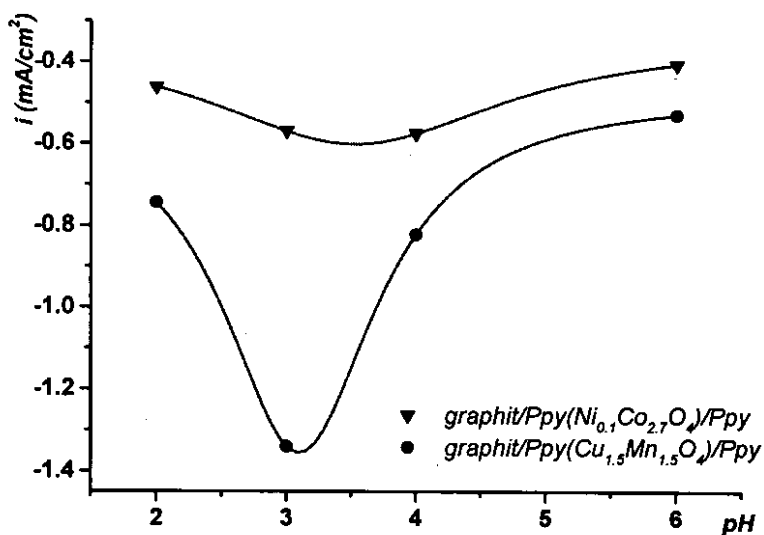
Các kết quả suy giảm COD và hiệu suất phản ứng phân huỷ phenol theo thời gian phản ứng nhờ hiệu ứng Fenton được lần lượt biểu diễn trên hình 5 và 6.

Từ đồ thị hình 5 ta thấy tại cùng một điện lượng Q, sự suy giảm chỉ số COD khi sử dụng catốt graphite/Ppy($Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$)/Ppy lớn hơn khá nhiều so với catốt graphite vắn mặt màng polyme dẫn. Kết quả thu được một lần nữa khẳng định khả năng xúc tác điện hoá cao của điện cực Ppy chứa oxit phức hợp có cấu trúc spinel đối với phản ứng khử oxi tạo H_2O_2 .

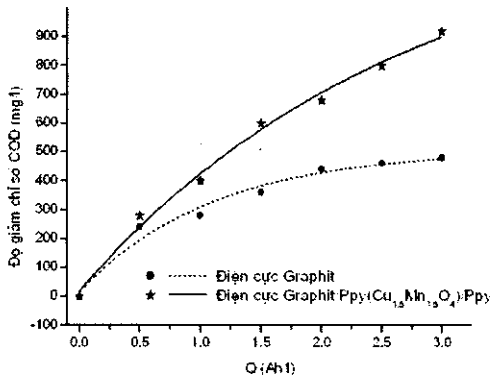
Kết quả khảo sát sự biến thiên hiệu suất của quá trình xử lý phenol theo điện lượng Q (hình 6) đã cho thấy: ở các thời điểm đầu tiên, hiệu suất của quá trình xử lý điện hoá rất cao,



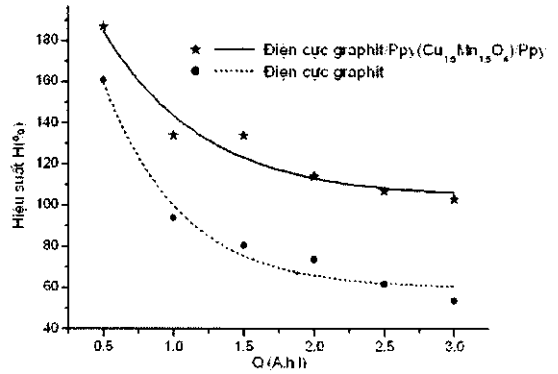
Hình 3: Quan hệ $i - t$ tại điện thế $E = -0,5 \text{ V/SCE}$ của các điện cực graphite/Ppy (1), graphite/Ppy($\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$)/Ppy (2) và graphite/Ppy($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$)/Ppy (3)



Hình 4: Sự biến thiên mật độ dòng catốt khử oxi hoà tan tại $-0,5 \text{ V/SCE}$



Hình 5: Biến thiên Δ COD của dung dịch phenol 1 g/l theo Q ở pH = 3



Hình 6: Hiệu suất của quá trình xử lý phenol 1 g/l theo Q ở pH = 3

161% đối với điện cực graphit và 187% đối với điện cực graphit/Ppy(Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄)/Ppy. Các giá trị hiệu suất này cho phép khẳng định khi dòng điện chạy qua bình điện hoá, bên cạnh hiệu ứng Fenton điện hoá, cùng một lúc có thể xảy ra rất nhiều quá trình đồng thời như oxi hoá trực tiếp phenol trên điện cực anốt hoặc oxi hoá gián tiếp phenol nhờ các tác nhân oxi hoá mạnh sinh ra trên điện cực anốt, do đó dẫn đến hiệu suất quá trình xử lý rất cao. Theo thời gian, hàm lượng phenol giảm dần dẫn đến giảm hiệu suất của quá trình xử lý. Tuy nhiên điện cực có màng polyme dẫn luôn cho hiệu suất cao hơn nhiều so với điện cực graphit. Kết quả này cho phép mở ra ứng dụng sử dụng điện cực graphit/Ppy(Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄)/Ppy làm catốt trong quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại có nồng độ cao nhờ hiệu ứng Fenton điện hoá, nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường và tiết kiệm năng lượng.

IV - KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu ban đầu đã chỉ ra rằng điện cực composit trên cơ sở oxit phức hợp cấu trúc spinel và Ppy được tổng hợp điện hoá trên nền graphit có khả năng xúc tác điện hoá cho phản ứng khử oxi tạo hydroperoxit. Các điện cực này làm việc hiệu quả nhất trong vùng pH khoảng 3 ÷ 4. Trong hai loại oxit phức hợp khảo sát, điện cực graphit/Ppy(Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄)/Ppy cho khả năng xúc tác điện hóa cao hơn so với

graphit/Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄/Ppy và cao hơn nhiều so với điện cực Ppy vắn mặt oxit. Với điện tích là 3 Ah/l, hiệu suất của quá trình xử lý phenol trên điện cực graphit/Ppy(Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄)/Ppy ở pH 3 là rất cao (>100%), cao hơn nhiều so với điện cực graphit thông dụng (>60%). Các kết quả thu được mở ra triển vọng ứng dụng màng Ppy(oxit)/Ppy làm điện cực catốt trong quá trình xử lý môi trường nhờ hiệu ứng Fenton điện hoá, nâng cao hiệu suất và tiết kiệm năng lượng điện của phản ứng.

Lời cảm ơn: Công trình hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu cơ bản trong Khoa học tự nhiên, chúng tôi xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yuan Song Hu, Lu Xiao. Journal of Hazardous Materials, Vol. 118, 85 - 92 (2005).
2. Hui Zhang, Daobin Zhang, Jiayong Zhou. Journal of Hazardous Materials, Vol. 135, 106 - 111 (2006).
3. E. Fokedey, A. Van Lierde. Water research, Vol. 36, 4169 - 4175 (2002).
4. Phạm Thị Kiều Duyên. Luận văn Thạc sỹ: Hoá vô cơ, Đại học sư phạm Hà Nội, 2006.
5. Nguyễn Thị Lê Hiền, Đinh Thị Mai Thanh. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 44(6), 47 - 52 (2006).