

Nghiên cứu tính chất điện hóa và quá trình tổng hợp dung dịch ferrate(VI) trên điện cực anot gang xám trong dung dịch kiềm đặc

Nguyễn Thị Vân Anh^{1,2}, Mai Thị Thanh Thùy^{1,2*}, Phan Thị Bình^{1,2}

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/10/2024; ngày chuyển phản biện 30/10/2024; ngày nhận phản biện 18/11/2024; ngày chấp nhận đăng 25/11/2024

Tóm tắt:

Mục tiêu của nghiên cứu là so sánh, đánh giá tính chất điện hóa và khả năng tổng hợp dung dịch ferrate(VI) trên điện cực anot gang xám trong các dung dịch điện ly NaOH 14 M và KOH 14 M. Đường cong phân cực Tafel cho thấy, gang xám dễ ăn mòn hơn trong dung dịch NaOH 14 M. Phổ quét thế tuần hoàn chỉ ra rằng, tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH và KOH sẽ tạo ra các sản phẩm trung gian như: sắt(II), sắt(III), sắt từ oxit và hydroxit. Hiệu suất tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH 14 M cao hơn nhiều so với trong dung dịch KOH 14 M. Nghiên cứu cũng tìm ra được mật độ dòng 40 mA/cm² và thời gian điện phân 9 giờ là tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate bằng anot gang xám trong dung dịch NaOH 14 M. Ngoài ra, nghiên cứu đã chứng minh sự thay đổi cấu trúc hình thái học của anot sau khi tổng hợp ferrate bằng các phương pháp phân tích ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả cho thấy, đã có sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot sau một thời gian điện phân.

Từ khóa: gang xám, lớp thụ động, tính chất điện hoá, tổng hợp ferrate điện hóa.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4

Study on electrochemical properties and synthesis process of ferrate(VI) solution on gray cast iron anode in concentrated alkaline solution

Thi Van Anh Nguyen^{1,2}, Thi Thanh Thuy Mai^{1,2*}, Thi Binh Phan^{1,2}

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

Received 28 October 2024; revised 18 November 2024; accepted 25 November 2024

Abstract:

The aim of the study was to compare and evaluate electrochemical properties and capability of synthesising ferrate on gray cast iron anode in 14 M NaOH and 14 M KOH solutions. Tafel polarisation showed that gray cast iron was more corroded in 14 M NaOH solution. Cyclic voltammetry spectra showed that ferrate synthesis in NaOH and KOH solutions would produce intermediate products such as iron(II), iron(III), ferromagnetic oxide, and hydroxide. The efficiency of ferrate synthesis in 14 M NaOH solution was significantly higher than that in 14 M KOH solution. The study also found that the current density of 40 mA/cm² and electrolysis time of 9 hours were optimal condition for ferrate synthesis using gray cast iron anode in 14 M NaOH solution. In addition, the study also showed the change in the morphological structure of the anode surface after electrolysis by scanning electron microscopy (SEM) analysis method and X-ray diffraction (XRD) patterns. The results showed that there was a passive layer formed on the anode surface after a period of electrolysis.

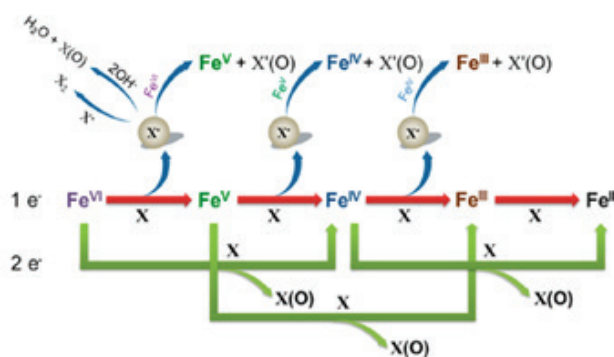
Keywords: electrochemical properties, ferrate electrochemical synthesis, gray cast iron, passive layer.

Classification numbers: 1.4, 2.4

*Tác giả liên hệ: Email: thuyttmai@ich.vast.vn

1. Đặt vấn đề

Ferrate(VI) là một chất oxy hóa rất mạnh với thế khử lên tới 2,2 V trong môi trường axit nên nó có khả năng oxy hóa hiệu quả nhiều hóa chất độc hại vô cơ cũng như hữu cơ [1-3]. Bên cạnh đó, ferrate còn là một chất keo tụ và khử trùng nên có tiềm năng được sử dụng nhiều trong quá trình xử lý nước và nước thải [4-6]. Cơ chế phản ứng oxy hóa hợp chất hữu cơ độc hại của ferrate(VI) thể hiện trên hình 1 gồm các bước: (i) tạo ra Fe(V) và Fe(IV) thông qua quá trình nhận 1 e⁻ và 2 e⁻; (ii) tạo ra các gốc tự do và các dạng Fe(V) và Fe(IV); (iii) các phản ứng tiếp theo của Fe(V) và Fe(IV) với chất ô nhiễm; (iv) phản ứng tự phân hủy của Fe(V), Fe(IV) và Fe(VI); (v) phản ứng của ferrate với oxy hoạt động như O₂⁻, H₂O₂, sản phẩm của quá trình tự phân hủy [7, 8]. Trong quá trình oxy hóa và khử trùng, ferrate(VI) bị khử thành Fe(III), một chất keo tụ mạnh. Do đó, quá trình keo tụ và tạo bông sẽ xảy ra khi sử dụng ferrate để oxy hóa và khử trùng các chất ô nhiễm trong nước, chất keo tụ này có khả năng loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ như: ion asen(V), cadimi(II) và đồng(II) [9, 10].



Hình 1. Cơ chế phản ứng oxy hóa hợp chất hữu cơ X bằng ferrate [7].

Hiện nay, có ba phương pháp tổng hợp ferrate bao gồm: hóa học ướt, nhiệt và điện hóa [11-14]. Trong 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 [15-17]... Ngoài ra, phương pháp điện hóa 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 [18, 19].

Trong phương pháp điện hóa, ferrate được tổng hợp bằng cách hòa tan anot trong môi trường kiềm đặc [20]. Hiệu suất của quá trình tổng hợp ferrate phụ thuộc nhiều vào vật liệu điện cực anot, chất điện ly, mật độ dòng điện, nhiệt độ và thời gian điện phân [19, 21]. Vật liệu anot sử dụng cho quá trình tổng hợp ferrate điện hóa thường là sắt hoặc hợp kim của sắt như thép CT3, gang xám, gang trắng... [22-24].

K. Bouzek và cs (1996) [25] đã nghiên cứu tổng hợp ferrate trên điện cực gang xám trong môi trường điện ly NaOH 14 M. Hiệu suất dòng điện cực đại sau 180 phút điện phân ở mật độ dòng 32 mA/cm² là 11%. Trong một nghiên cứu khác, M. Diaz và cs (2021) [26] đã so sánh tổng hợp ferrate trên các vật liệu anot khác nhau là thép, gang trắng và gang xám trong môi trường NaOH 10 M và KOH 10 M. Kết quả cho thấy, so sánh giữa các vật liệu anot thì anot gang xám có hiệu suất dòng tổng hợp ferrate lớn nhất và năng lượng tiêu thụ riêng nhỏ nhất, dung dịch điện phân NaOH 10 M là tối ưu, trong đó, sau 180 phút điện phân thì gang xám có hiệu suất dòng đạt khoảng 30%. Theo X. Sun và cs (2018) [27], ferrate được tổng hợp trên anot gang xám và sắt xốp kết quả sắt xốp có hiệu suất tổng hợp cao hơn. Gang xám có hàm lượng silic cao cũng được sử dụng để tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH 15 M, hiệu suất dòng điện đạt 20-40% [28].

Dung dịch điện ly là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp điện hóa ferrate. Dung dịch điện ly thường dùng có thể là NaOH, KOH hoặc hỗn hợp 2 hydroxit đó [29]. Đã có nhiều công trình so sánh hiệu quả tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH và KOH. Trong đó, nhiều nghiên cứu đã cho thấy sự vượt trội về hiệu suất tổng hợp của ferrate trong môi trường NaOH so với dung dịch KOH [15, 30]. Tuy nhiên, theo một số tài liệu thì KOH lại là chất điện ly tốt hơn NaOH [31]. Nồng độ OH⁻ cũng ảnh hưởng đáng kể đến độ bền và hiệu suất dòng của quá trình tổng hợp ferrate. Theo nghiên cứu trước của chúng tôi, nồng độ OH⁻ tối ưu cho tổng hợp ferrate điện hóa là 14 M [20].

Do vậy, trong bài báo này, chúng tôi sẽ nghiên cứu tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa sử dụng điện cực anot là gang xám, một loại vật liệu rẻ tiền, dễ kiếm. Nghiên cứu tiến hành so sánh tính chất điện hóa bao gồm: phổ quét thế tuần hoàn (CV) và đường cong phân cực Tafel của điện cực anot gang xám trong dung dịch điện ly NaOH 14 M và KOH 14 M để đánh giá tác động của chúng đến quá trình tổng hợp ferrate. Ngoài ra, các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp như mật độ dòng điện, thời gian điện phân cũng sẽ được nghiên cứu để tìm ra điều kiện tổng hợp tối ưu.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

Natri hydroxit (NaOH - 97%) và kali hydroxit (KOH - 90%) của Hãng Aldrich - Sigma. Điện cực anot được chế tạo từ vật liệu gang xám có nguồn gốc từ Công ty TNHH Một thành viên Cơ khí Hà Nội với thành phần gồm: Fe, C, Si, Mn, S và P lần lượt chiếm 92,480; 5,214; 1,778; 0,496; 0,021 và 0,011%. Điện cực anot có hình trụ đường kính thiết diện 1 cm, được quấn bằng Teflon xung quanh. Diện tích hoạt động của điện cực anot là 0,785 cm² và điện cực được xử lý bề mặt bằng giấy nhám 400 và 600, sau đó tráng sạch bằng nước cất và dung dịch hỗn hợp etanol, axeton có tỷ lệ thể tích 50:50 trước khi tiến hành thực nghiệm.

2.2. Nghiên cứu các tính chất điện hoá và tổng hợp ferrate

Các phép đo điện hoá và quá trình tổng hợp dung dịch ferrate được tiến hành trên thiết bị điện hoá IM6 Zahner elektrik (Đức) 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 gang xám.

Đặc tính điện hoá của gang xám được nghiên cứu bằng phương pháp đo đường cong phân cực Tafel và phổ quét thế tuần hoàn (CV) trong 40 ml dung dịch NaOH 14 M và KOH 14 M. Phân cực Tafel được thực hiện với tốc độ 5 mV/s, quét trong khoảng thế ±150 mV so với thế mạch hở. Phổ CV được đo trong khoảng thế -1,55 đến 0,55 V với tốc độ quét 40 mV/s, 150 chu kỳ.

Quá trình tổng hợp ferrate trong môi trường NaOH 14 M và KOH 14 M được thực hiện bằng kỹ thuật điện phân dòng không đổi với thời gian điện phân là 1 giờ và mật độ dòng khảo sát thay đổi từ 10, 20, 30, 40 và 50 mA/cm². Thời gian điện phân khảo sát thay đổi trong khoảng từ 1 đến 20 giờ trong 40 ml dung dịch NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm². Nhiệt độ của hệ trong tất cả các phép thí nghiệm được giữ ổn định tại 35°C. Dung dịch ferrate sau tổng hợp sẽ được tiến hành đo UV-Vis trên thiết bị DR6000, Hach (Mỹ) để xác định nồng độ.

Sự thay đổi bề mặt điện cực anot được đánh giá bằng phương pháp XRD, SEM. Trong đó, giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên thiết bị D8-ADVANCE (Đức), ảnh SEM được chụp trên thiết bị FE-SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản). Mẫu điện cực anot trước khi điện phân được xử lý tương tự trước khi tổng hợp ferrate, mẫu điện cực sau khi điện phân cũng được tráng rửa sạch, sau đó hút chân không để tránh bị oxy hoá trong không khí.

2.3. Tính toán hiệu suất tổng hợp và tốc độ ăn mòn

Hiệu suất: Hiệu suất tổng hợp (H) được tính theo công thức (1):

$$H = \frac{m_{TT}}{m_{LT}} \quad (1)$$

trong đó: m_{TT} là khối lượng ferrate thực tế thu được; m_{LT} là khối lượng ferrate tính theo lý thuyết.

Khối lượng ferrate lý thuyết m_{LT} được tính theo định luật Faraday:

$$m_{LT} = \frac{MIt}{zF} \quad (2)$$

trong đó: M là khối lượng mol của ferrate (g/mol); t là thời gian điện phân (s); z là số electron trao đổi; F là hằng số Faraday (F=96500 C/mol); I là cường độ dòng điện (A).

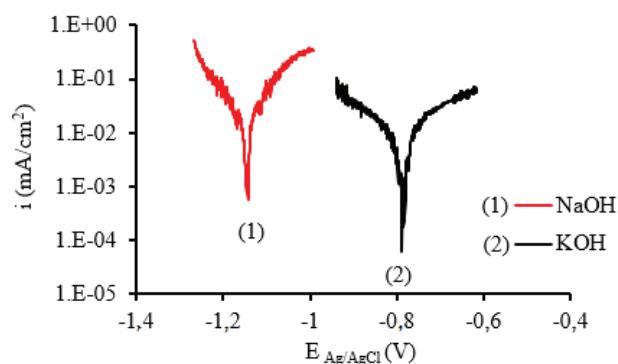
Tốc độ ăn mòn: Tốc độ ăn mòn (T_{am}) được tính theo công thức:

$$T_{am} = \frac{K \cdot i_{am} \cdot M_{td}}{D} \quad (\text{mm/năm}) \quad (3)$$

trong đó: K là hằng số ($K=3272 \text{ mm}/(\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{năm})$); i_{am} là mật độ dòng ăn mòn (A/cm^2), M_{td} là trọng lượng tương đương (g), D là khối lượng riêng (g/cm^3).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nghiên cứu tính chất điện hoá của anot gang xám trong các dung dịch KOH 14 M và NaOH 14 M

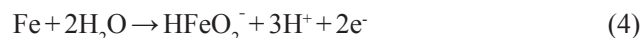


Hình 2. Đường cong phân cực Tafel của gang xám trong dung dịch NaOH 14 M và KOH 14 M.

Bảng 1. Tốc độ ăn mòn của gang xám trong 2 dung dịch NaOH 14 M và KOH 14 M.

Thông số	NaOH 14 M	KOH 14 M
Mật độ dòng ăn mòn ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	19,236±1,019	11,235±1,265
Điện thế ăn mòn (V)	-1,148±0,047	-0,793±0,010
Tốc độ ăn mòn (mmpy)	0,224±0,011	0,130±0,015

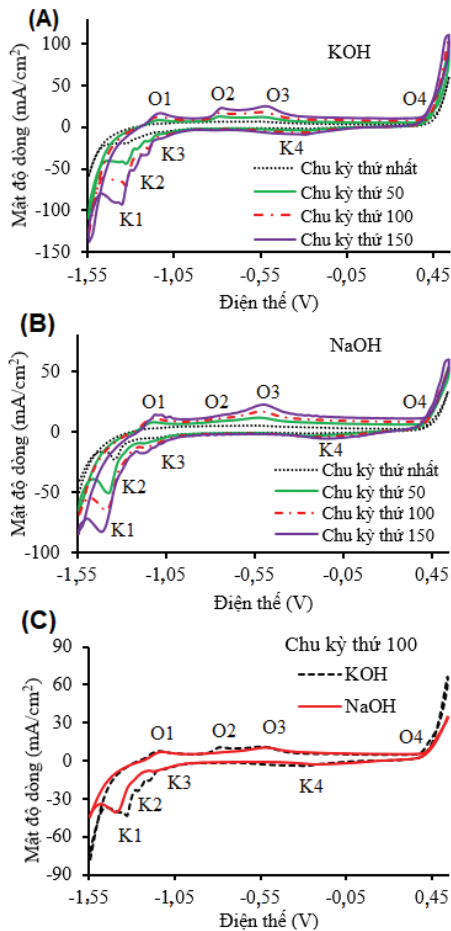
Khả năng ăn mòn của vật liệu gang xám trong môi trường kiềm đặc được xác định bằng đường cong phân cực Tafel thể hiện trên hình 2. Trong môi trường kiềm đặc, sắt trong gang xám sẽ bị ăn mòn tạo thành Fe(II) hoà tan dạng dihypoferrite theo phương trình phản ứng (4) [32]. Khả năng ăn mòn của gang xám chính là khả năng oxy hóa sắt trong môi trường kiềm đặc.



Kết quả bảng 1 thể hiện giá trị điện thế ăn mòn của gang xám trong NaOH 14 M thấp hơn và mật độ dòng ăn mòn cao hơn trong môi trường KOH 14 M. Như vậy, quá trình ăn mòn của gang xám trong môi trường NaOH 14 M diễn ra dễ dàng hơn. Điều này cũng được chứng minh qua việc tính toán tốc độ ăn mòn theo công thức (3). Tốc độ ăn mòn của gang xám đạt giá trị 0,224 mmpy trong môi trường NaOH 14 M và đạt 0,130 mmpy trong môi trường KOH 14 M. Do vậy, sắt dễ dàng bị oxy hóa trong dung dịch NaOH 14 M.

Hình 3A, 3B thể hiện phổ CV của gang xám trong dung dịch KOH 14 M và NaOH 14 M tại các chu kỳ quét khác nhau. Phổ CV của anot gang xám trong cả hai dung dịch trên đều có 4 pic oxy hóa và 4 pic khử. Trong đó, 4 pic oxy hóa O1, O2, O3, O4 tương ứng với từng quá trình thay đổi số oxy hóa của sắt trên bề mặt điện cực trong môi trường

kiềm đặc. Các quá trình này xuất hiện lần lượt theo chiều tăng điện thế như sau: $Fe \rightarrow Fe(II) \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe(III) \rightarrow Fe(VI)$ [20]. Như vậy, pic oxy hóa O1, O2, O3 đặc trưng cho sự hình thành các sản phẩm trung gian (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) và đỉnh O4 đặc trưng cho quá trình hình thành ferrate. Đỉnh O4 đặc trưng xuất hiện trong vùng thoát khí oxy nên có sự cạnh tranh giữa phản ứng hình thành ferrate và phản ứng điện phân nước trên bề mặt anot.

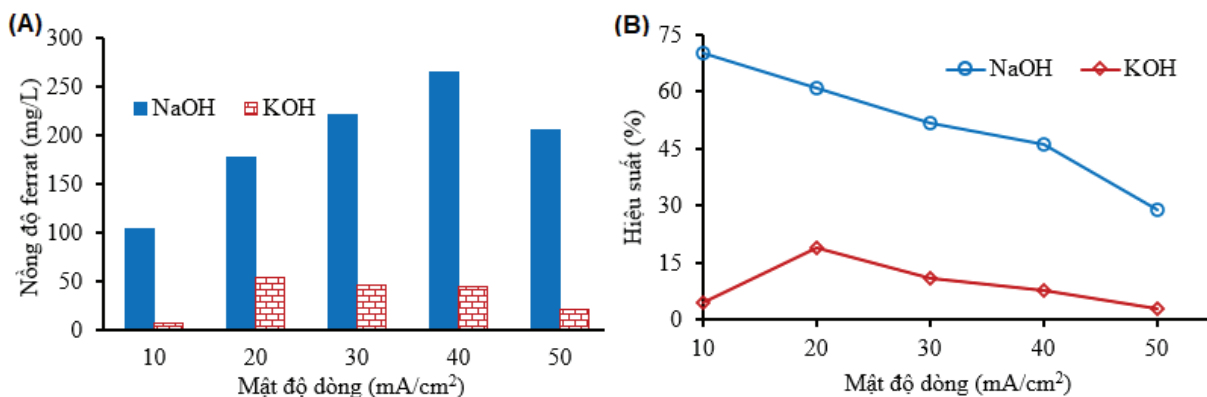


Hình 3. Phổ CV của gang xám trong dung dịch: (A) KOH 14 M, (B) NaOH 14 M, (C) Chu kỳ thứ 100.

Khi tăng số chu kỳ quét từ 1 lên 150, chiều cao của tất cả các pic oxy hóa và pic khử trong môi trường NaOH và KOH đều tăng dần và có sự dịch chuyển nhẹ vị trí các pic. So sánh chu kỳ 100 của gang xám trong dung dịch NaOH 14 M và KOH 14 M (hình 3C) cho thấy có một sự khác biệt ở pic O2. Pic O2 trong dung dịch KOH 14 M cao hơn trong dung dịch NaOH 14 M, pic O2 tương ứng với quá trình hình thành Fe_3O_4 , đây là thành phần chính trong lớp thụ động trên bề mặt anot trong quá trình tổng hợp ferrate [33]. Do vậy, quá trình tổng hợp ferrate trong môi trường KOH có khả năng hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot cao hơn trong môi trường NaOH, điều này sẽ làm giảm hiệu suất tổng hợp ferrate.

3.2. Tổng hợp điện hóa ferrate

Ảnh hưởng của mật độ dòng: Quan sát hình 4 cho thấy, đối với dung dịch điện ly NaOH 14 M, khi tăng mật độ dòng từ 10 lên 40 mA/cm^2 nồng độ ferrate tăng dần từ 103,87 lên 265,82 mg/l nhưng hiệu suất lại giảm dần từ 70,18 xuống còn 46,21%. Việc tăng mật độ dòng tức là tăng điện lượng đến bề mặt điện cực trong một đơn vị thời gian giúp cho ferrate được sinh ra nhiều hơn, làm cho nồng độ ferrate tạo thành tăng. Tuy nhiên, vì phản ứng ferrate diễn ra trong vùng thoát khí như phân tích trên phổ CV, nên có sự cạnh tranh giữa phản ứng tạo ferrate và phản ứng thoát khí O_2 . Khi điện lượng đến bề mặt anot tăng, quá trình oxy hóa sắt chưa kịp xảy ra, phần điện lượng này sẽ điện phân nước, dẫn đến giảm hiệu suất dòng điện. Tiếp tục tăng mật độ dòng lên 50 mA/cm^2 thì cả nồng độ ferrate và hiệu suất đều giảm mạnh. Theo các nghiên cứu trước đó, việc tăng mật độ dòng dẫn đến một phần lớn điện lượng bị tiêu hao cho phản ứng phân tách nước [15, 34, 35]. Quá trình này tạo ra 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 [35, 36]. Vì vậy, phản ứng hòa tan anot để tạo ferrate bị hạn chế, làm giảm cả nồng độ ferrate thu được và hiệu suất tổng hợp. Do vậy, mật độ dòng tối ưu đối với quá trình tổng hợp điện hóa ferrate trong dung dịch NaOH 14 M là 40 mA/cm^2 .



Hình 4. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới nồng độ ferrat (A) và hiệu suất tổng hợp (B) trong dung dịch NaOH 14 M và KOH 14 M.

Đối với dung dịch điện ly KOH 14 M, tại mật độ dòng 10 mA/cm², lượng ferrate tạo thành gần như không có, nguyên nhân là do mật độ dòng thấp khiến điện thế anot không đủ lớn để hình thành ferrate mà chỉ tạo thành các hợp chất trung gian như oxit sắt từ, sắt(III) oxit và sắt(III) hydroxit. Mật độ dòng tăng lên 20 mA/cm², nồng độ ferrate và hiệu suất đạt giá trị cao nhất lần lượt là 54,62 mg/l, 18,82%. Tuy nhiên, tiếp tục tăng mật độ dòng lên thì nồng độ ferrate và hiệu suất tổng hợp lại giảm do sự cạnh tranh với phản ứng thoát khí oxy. Như vậy, mật độ dòng tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate trong dung dịch KOH 14 M là 20 mA/cm².

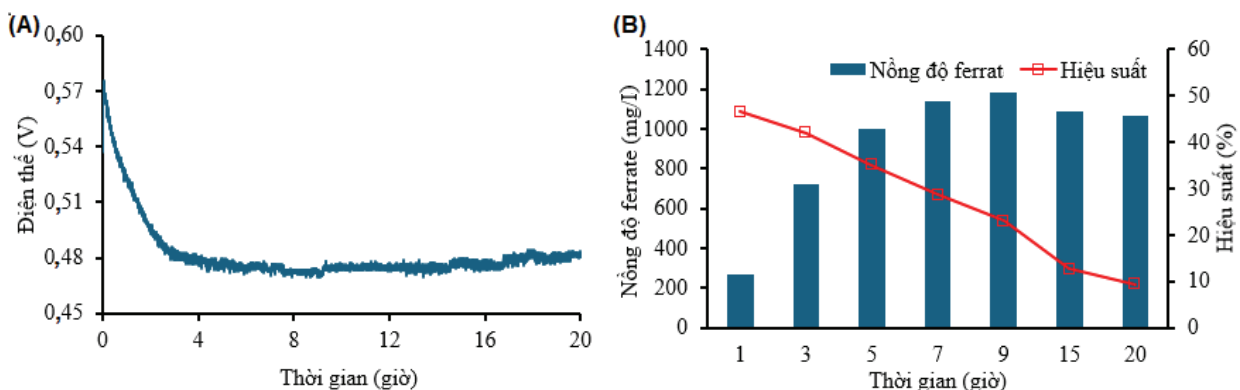
Khi so sánh hiệu suất tổng hợp ferrate trong dung dịch KOH 14 M và dung dịch NaOH 14 M cho thấy, nồng độ ferrate và hiệu suất tổng hợp trong dung dịch NaOH 14 M cao hơn hẳn trong dung dịch KOH 14 M, ở tất cả các mật độ dòng khảo sát. Có ba nguyên nhân chính gây ra sự chênh lệch này. Thứ nhất là do dung dịch KOH có độ nhớt thấp hơn nhiều so với dung dịch NaOH 14 M, dẫn đến các phân tử H₂O trong dung dịch KOH trở nên linh động hơn nhiều lần [37]. Trong khi đó, ferrate là một chất oxy hóa kém bền dễ dàng bị phân hủy do phản ứng với các chính các phân tử H₂O có trong dung dịch [38]. Do vậy, việc tăng sự tiếp xúc, va chạm giữa các phân tử H₂O và phân tử ferrate trong môi trường KOH 14 M, dẫn đến phản ứng phân hủy ferrate diễn ra nhanh và mạnh, làm ảnh hưởng đến hiệu suất tổng hợp [30]. Nguyên nhân thứ hai là quá trình hình thành ferrate trên bề mặt anot gang xám trong môi trường KOH diễn ra kém hơn so với trong môi trường NaOH, do khả năng oxy hóa sắt trên bề mặt anot kém hơn trong môi trường KOH (theo phân tích ở phân cực Tafel). Thêm vào đó, trong môi trường KOH quá trình thoát khí diễn ra mạnh mẽ hơn, làm cản trở sự tiếp xúc giữa chất điện ly và bề mặt anot.

Như vậy, tổng hợp ferrate trong dung dịch chất điện ly NaOH 14 M cho hiệu quả vượt trội hơn nhiều, mật độ dòng tối ưu là 40 mA/cm². Dung dịch NaOH 14 M được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của thời gian điện phân: Hình 5A thể hiện sự phụ thuộc điện thế đáp ứng theo thời gian của quá trình

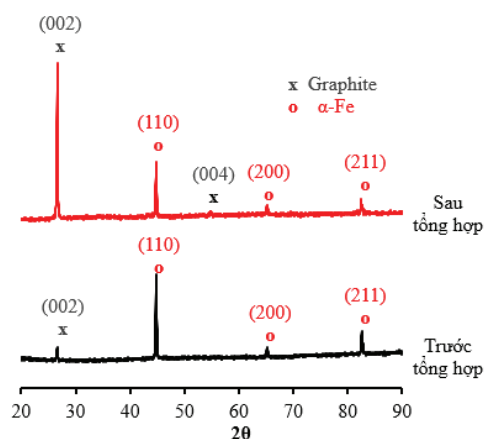
tổng hợp ferrate bằng phương pháp dòng không đổi tại mật độ dòng 40 mA/cm². Quan sát hình 5A thấy rằng, trong 4 giờ đầu điện thế giảm rất nhanh, sau đó duy trì ổn định ở 5 giờ tiếp theo. Điện thế đáp ứng cao ở những giờ đầu tiên là do tổng trở điện hóa ban đầu cao, nên cần phải có nguồn năng lượng lớn để phá vỡ cấu trúc trên bề mặt anot, sau khi phá vỡ được cấu trúc thì phản ứng điện hóa dễ dàng xảy ra và khi đó điện thế đáp ứng sẽ giảm dần, sau đó là duy trì ổn định. Tuy nhiên, sau 9 giờ thì điện thế đáp ứng lại tăng dần do lúc này lớp thụ động dần hình thành và dày lên, làm ngăn cản quá trình điện hóa diễn ra trên bề mặt điện cực [33].

Hình 5B thể hiện ảnh hưởng của thời gian đến nồng độ và hiệu suất tổng hợp ferrate. Tăng thời gian điện phân từ 1 lên 9 giờ thì nồng độ ferrate tăng từ 265,82 lên 1181,03 mg/l, nhưng hiệu suất của phản ứng giảm dần từ 46,61 xuống còn 23,01%. Thông thường, sự suy giảm hiệu suất trong quá trình tổng hợp ferrate do hai yếu tố đó là sự phân hủy của ferrate và sự hình thành của lớp thụ động [15]. Theo một công bố gần đây [33], khi nghiên cứu về sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot cho thấy, trong 6 giờ, lớp thụ động hình thành ít, gần như không ảnh hưởng tới hiệu suất tổng hợp. Trong một công bố khác [39], nghiên cứu về khả năng phân hủy của ferrate (tại 30°C, với nồng độ ferrate ban đầu 1365 mg/l) cho thấy, sau 7 giờ ferrate bị phân hủy khoảng 23%. Do vậy, sự suy giảm hiệu suất trong giai đoạn đầu chủ yếu do sự phân hủy của ferrate. Sau 180 phút điện phân, hiệu suất tổng hợp ferrate đạt 42%, cao hơn so với các công bố trước đây [25, 26, 28]. Tuy nhiên, ở giai đoạn sau, khi thời gian điện phân tăng từ 9 đến 20 giờ không những hiệu suất phản ứng giảm mà cả nồng độ ferrate tạo thành cũng giảm. Nguyên nhân là do nồng độ ferrate cao nên tốc độ phân hủy nhanh hơn, kết hợp với sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot làm quá trình oxy hóa sắt thành ferrate diễn ra khó khăn [13, 33]. Những điều này dẫn đến lượng ferrate tạo thành ít hơn do quá trình phân hủy. Do vậy, sau một khoảng thời gian 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.

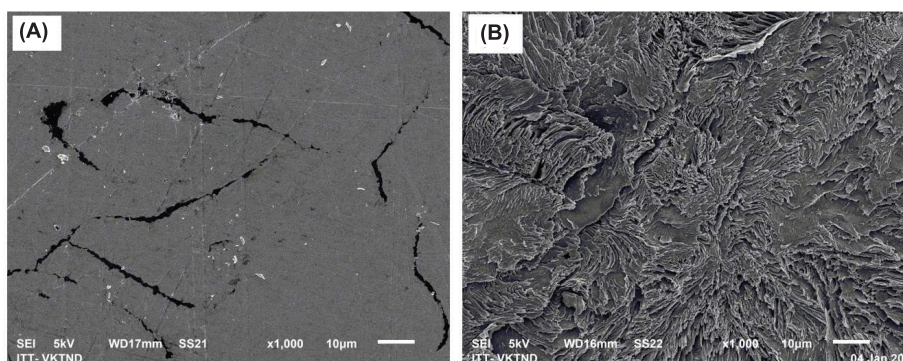


Hình 5. (A) Sự phụ thuộc điện thế theo thời gian trong quá trình tổng hợp ferrate; (B) Ảnh hưởng của thời gian tới nồng độ và hiệu suất tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH 14 M.

3.3. Nghiên cứu cấu trúc hình thái học của anot gang xám



Hình 6. Giảm nhiễu xạ tia X của gang xám trước và sau tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH 14 M.



Hình 7. Ảnh kính hiển vi điện tử quét bề mặt anot gang xám (A) trước và (B) sau tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH 14 M.

Hình 6 và 7 là giảm nhiễu xạ tia X và ảnh SEM của bề mặt anot gang xám trước và sau 9 giờ tổng hợp ferrate. Giảm nhiễu xạ của bề mặt gang xám trước khi điện phân xuất hiện 3 đỉnh nhiễu xạ ở các góc 2θ 44,82°, 65,16° và 82,60°; lần lượt tương ứng với các mặt nhiễu xạ (110), (200), (211) đặc trưng cho cấu trúc ferit (α -Fe), thành phần chủ yếu có trong gang xám. Ngoài ra, còn có một đỉnh nhiễu xạ nhỏ ở góc 2θ 26,62° tương ứng với đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của mặt nhiễu xạ (002) của cấu trúc graphite có trong gang. Điều này được thể hiện rõ trên ảnh SEM của bề mặt gang xám trước khi điện phân xuất hiện các vết màu đen tương ứng là cấu trúc graphite ở dạng phiến. Sau 9 giờ điện phân tổng hợp ferrate, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc ferit có cường độ thấp đi. Ngược lại, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc graphite có cường độ lớn hơn. Kết quả này được giải thích do lớp sắt bị hòa tan dần thành ferrate trong quá trình điện phân để lộ cấu trúc graphite phía trong, khi tăng thời gian điện phân lên thì lượng graphite sẽ tăng lên và bao phủ bên ngoài bề mặt anot. Ngoài ra, đỉnh nhiễu xạ của sắt thấp đi một phần có thể còn do sự hình thành lớp thụ động sắt oxit

trên bề mặt anot [33]. Lớp thụ động này có cấu trúc dạng vảy, xốp, được thể hiện trên ảnh SEM của bề mặt gang xám sau 9 giờ điện phân (hình 7B). Vì vậy, sau một thời gian điện phân thì điện cực anot gang xám cần phải loại bỏ lớp thụ động để không ảnh hưởng tới hiệu suất tổng hợp ferrate.

4. Kết luận

Tính chất điện hóa của điện cực gang xám trong hai dung dịch điện ly KOH 14 M và NaOH 14 M cho thấy, sắt dễ dàng bị oxy hóa hơn trong môi trường NaOH 14 M. Quá trình tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH 14 M có hiệu suất cao hơn nhiều so với dung dịch KOH 14 M. Mật độ dòng tối ưu của quá trình tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH 14 M bằng anot gang xám được xác định là 40 mA/cm². Kết quả phân tích phổ CV cho thấy, quá trình tổng hợp sắt ferrate sẽ hình thành các hợp chất trung gian là các oxit và hydroxit sắt(II, III) và sắt từ. Các chất trung gian

chưa kịp chuyển hóa thành ferrate sẽ tích tụ dần trên bề mặt anot tạo thành một lớp thụ động. Ngoài ra, giảm nhiễu xạ XRD còn chứng minh lớp thụ động này được tạo thành bởi graphite có trong gang xám. Lớp thụ động này sẽ dày lên theo thời gian gây cản trở quá trình điện hóa diễn ra trên bề mặt anot, thể hiện qua việc điện thế đáp ứng tăng lên và hiệu suất tổng hợp ferrate suy giảm sau 9 giờ điện phân.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Hóa học và Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup thông qua các đề tài mã số KHCBHH.01/22-24, VHH.2024.04 và VINIF.2024.TS.027. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] V.K. Sharma (2011), "Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)-kinetics and mechanisms: A review", *J. Environ. Manage.*, **92**(4), pp.1051-1073, DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.026.
- [2] T. He, B. Zhou, H. Chen, et al. (2022), "Degradation of organic chemicals in aqueous system through ferrate-based processes: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**(6), DOI: 10.1016/j.jece.2022.108706.
- [3] D. Ghernaout, N. Elboughdiri (2019), "Water disinfection: Ferrate (VI) as the greenest chemical - A review", *Applied Engineering*, **3**(2), pp.171-180, DOI: 10.11648/j.ae.20190302.24.
- [4] J.Q. Jiang, S. Wang, A. Panagouloupoulos (2006), "The exploration of potassium ferrate (VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment", *Chemosphere*, **63**(2), pp.212-219, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.020.
- [5] A. Talaiekhazani, M.R. Talaei, S. Rezaia (2017), "An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**(2), pp.1828-1842, DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.025.

- [6] M. Thomas, P. Drzewicz, A.W. Ryk, et al. (2022), "Effectiveness of potassium ferrate (VI) as a green agent in the treatment and disinfection of carwash wastewater", *Environmental Science and Pollution Research*, **29(6)**, pp.8514-8524, DOI: 10.1007/s11356-021-16278-z.
- [7] V.K. Sharma, R. Zboril, R.S. Varma (2015), "Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies", *Acc. Chem. Res.*, **48(2)**, pp.182-191, DOI: 10.1021/ar5004219.
- [8] S. Licht, X. Yu (2005), "Electrochemical alkaline Fe (VI) water purification and remediation", *Environ. Sci. Technol.*, **39(20)**, pp.8071-8076, DOI: 10.1021/es051084k.
- [9] R. Prucek, J. Tuček, J. Kolařík, et al. (2015), "Ferrate (VI) - prompted removal of metals in aqueous media: Mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides", *Environ. Sci. Technol.*, **49(4)**, pp.2319-2327, DOI: 10.1021/es5048683.
- [10] P.K. Rai, J. Lee, S.K. Kailasa, et al. (2018), "A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater", *Environ. Res.*, **160**, pp.420-448, DOI: 10.1016/j.envres.2017.10.016.
- [11] J. Yu, Sumita, K. Zhang, et al. (2023), "A review of research progress in the preparation and application of ferrate (VI)", *Water*, **15(4)**, DOI: 10.3390/w15040699.
- [12] J. Jiang (2007), "Research progress in the use of ferrate (VI) for the environmental remediation", *Journal of Hazardous Materials*, **146(3)**, pp.617-623, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.075.
- [13] S. Barişçi, A. Dimoglo (2016), "Review on the stability of ferrate (VI) species in aqueous medium and oxidation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by ferrate (VI): Identification of transformation by-products", *Ferriates and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, Chapter 12, pp.287-335, DOI: 10.1021/bk-2016-1238.ch012.
- [14] Z.Y. Zhang, D. Ji, W. Mao, et al. (2018), "Dry chemistry of ferrate (VI): A solvent-free mechanochemical way for versatile green oxidation", *Angewandte Chemie International Edition*, **57(34)**, pp.10949-10953, DOI: 10.1002/anie.201805998.
- [15] Z. Mácová, K. Bouzek, J. Hiveš, et al. (2009), "Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate (VI)", *Electrochimica Acta*, **54(10)**, pp.2673-2683, DOI: 10.1016/j.electacta.2008.11.034.
- [16] M. Alsheyab, J.Q. Jiang, C. Stanford (2009), "On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment - A review", *Journal of Environmental Management*, **90(3)**, pp.1350-1356, DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.10.001.
- [17] Z. Feihu, S.S. Yi (2024), "Electrochemical synthesis of ferrate (VI): Factors influencing synthesis and current research trends", *Journal of Advanced Research in Applied Mechanics*, **117(1)**, pp.72-90, DOI: 10.37934/aram.117.1.7290.
- [18] S. Licht, R.T. Vered, L. Halperin (2002), "Direct electrochemical preparation of solid Fe (VI) ferrate, and super-iron battery compounds", *Electrochemistry Communications*, **4(11)**, pp.933-937, DOI: 10.1016/S1388-2481(02)00493-9.
- [19] D. Ghernaout, M. Naceur (2011), "Ferrate (VI): *In situ* generation and water treatment - A review", *Desalination and Water Treatment*, **30(1-3)**, pp.319-332, DOI: 10.5004/dwt.2011.2217.
- [20] T.V.A. Nguyen, T.B. Phan, T.X. Mai, et al. (2024a), "The effect of NaOH concentration on ferrate electro-synthesis", *Vietnam Journal of Chemistry*, **62(4)**, pp.1-9, DOI: 10.1002/vjch.202300270
- [21] J.Q. Favero, R. Eyzaguirre, P. Mogrovejo, et al. (2018), "Electrochemical synthesis of ferrate (VI): Optimization of parameters and evaluation of their impact in production cost", *Desalination and Water Treatment*, **113**, pp.179-186, DOI: 10.5004/dwt.2018.22262.
- [22] Z. Mácová, K. Bouzek (2012), "The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate (VI) synthesis. Part III: anodic dissolution kinetics of a white cast iron anode rich in iron carbide", *Journal of Applied Electrochemistry*, **42**, pp.615-626, DOI: 10.1007/s10800-012-0438-9.
- [23] K. Bouzek, M. Lipovska, M. Schmidt, et al. (1998), "Electrochemical production of ferrate (VI) using sinusoidal alternating current superimposed on direct current: Grey and white cast iron electrodes", *Electrochimica Acta*, **44(4)**, pp.547-557, DOI: 10.1016/S0013-4686(98)00174-1.
- [24] Z. Mácová, K. Bouzek (2011), "The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate (VI) synthesis. Part II: Anodic dissolution kinetics of a steel anode rich in silicon", *Journal of Applied Electrochemistry*, **41**, pp.1125-1133, DOI: 10.1007/s10800-011-0332-x.
- [25] K. Bouzek, I. Roušar (1996), "Influence of anode material on current yields during ferrate (VI) production by anodic iron dissolution Part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions", *J. Appl. Electrochem.*, **26(9)**, pp.919-923, DOI: 10.1007/BF00242043.
- [26] M. Diaz, K. Doederer, J. Keller, et al. (2021), "Towards *in situ* electro-generation of ferrate for drinking water treatment: A comparison of three low-cost sacrificial iron electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **880**, DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114897.
- [27] X. Sun, K. Zu, H. Liang, et al. (2018), "Electrochemical synthesis of ferrate (VI) using sponge iron anode and oxidative transformations of antibiotic and pesticide", *Journal of Hazardous Materials*, **344**, pp.1155-1164, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.081.
- [28] V.L. Darrou, F. Lapiqu, G. Valentin (2002), "Electrochemical ferrate generation for waste water treatment using cast irons with high silicon contents", *J. Appl. Electrochem.*, **32(1)**, pp.57-63, DOI: 10.1023/A:1014269523898.
- [29] W. Yang, Y. Zhou, H. Wang, et al. (2009), "Studies on the influence of various experimental conditions on electrochemical generation of ferrate(VI) in NaOH-KOH mixed electrolyte", *Russian Journal of Electrochemistry*, **45(7)**, pp.795-799, DOI: 10.1134/S1023193509070131.
- [30] J.J. Xu, J.M. Wang, W.H. Yang, et al. (2004), "Electrochemical synthesis of ferrate (VI) by anodic oxidation", *Journal of Electrochemistry*, **10(1)**, pp.87-93, DOI: 10.61558/2993-074X.1551.
- [31] W. He, J. Wang, H. Shao, et al. (2005), "Novel KOH electrolyte for one-step electrochemical synthesis of high purity solid K_2FeO_4 : Comparison with NaOH", *Electrochemistry Communications*, **7(6)**, pp.607-611, DOI: 10.1016/j.elecom.2005.04.011.
- [32] J.A. Richardson (2010), *Corrosion in Alkalis*, Elsevier, pp.1191-1206.
- [33] T.T.T. Mai, T.V.A. Nguyen, T.B. Phan (2024), "Effect of anode passivation on ferrate (VI) electro-generation using ductile iron anode and application for methylene blue treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, **54**, pp.1783-944, DOI: 10.1007/s10800-024-02066-3.
- [34] S.S. Sedeh, E. Saebnoori, A. Hassanzadeh (2019), "An optimization and characterization study on sodium ferrate production by electrochemical method", *Journal of Advanced Materials and Processing*, **7(4)**, pp.3-15, DOI: 20.1001.1.2322388.2019.7.4.1.9.
- [35] S. Barişçi, F. Ulu, H. Sarkka, et al. (2014), "Electrosynthesis of ferrate (VI) ion using high purity iron electrodes: Optimization of influencing parameters on the process and investigating its stability", *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, pp.3099-3117, DOI: 10.1016/S1452-3981(23)07995-6.
- [36] X. Yu, S. Licht (2008), "Advances in electrochemical Fe (VI) synthesis and analysis", *J. Appl. Electrochem.*, **38**, pp.731-742, DOI: 10.1007/s10800-008-9536-0.
- [37] P.M. Sipos, G. Hefter, P.M. May (2000), "Viscosities and densities of highly concentrated aqueous MOH solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$) at 25.0°C", *Journal of Chemical & Engineering Data*, **45(4)**, pp.613-617, DOI: 10.1021/jc000019h.
- [38] G. Chen, W.W. Lam, P.K. Lo, et al. (2018), "Mechanism of water oxidation by ferrate (VI) at pH 7-9", *Chemistry - A European Journal*, **24(70)**, pp.18735-18742, DOI: 10.1002/chem.201803757.
- [39] T.V.A. Nguyen, T.T.T. Mai, T.B. Phan, et al. (2024b), "Ferrate(VI) green oxidant: Electrochemical generation, self-decomposition, and application for reactive red 195 azo dye treatment", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **99**, pp.2454-2463, DOI: 10.1002/jctb.7734.