

NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN ĐIỆN HÓA CỦA ĐIỆN CỰC ANOT BIẾN TÍNH BẰNG CÁC OXIT KIM LOẠI TRÊN NỀN TITAN

Chu Thị Thu Hiền^{1, *}, Vũ Thị Thu Hà²

¹ Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, Dân Tiến, Khoái Châu, Hưng Yên

² Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: chuhienchem1@gmail.com

Đến Tòa soạn: 15/7/2016; Chấp nhận đăng: 12/12/2016

TÓM TẮT

Bài viết này trình bày các kết quả của nghiên cứu tính chất điện hóa và độ bền của điện cực Ti/PbO₂ được phủ bởi hỗn hợp oxit kim loại SnO₂ và Sb₂O₃. Các phương pháp phân cực liên tục và phương pháp quét theo chu kì đã được sử dụng trong nghiên cứu. Các kết quả nghiên cứu cho thấy các điện cực Ti/Sb₂O₃-SnO₂/PbO₂ có tuổi thọ dài nhất khoảng 290 giờ với lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃ được hình thành ở nhiệt độ nung của dung dịch muối là 480 °C. Điện cực Ti/Sb₂O₃-SnO₂/PbO₂ khả năng điện hóa tốt hơn các điện cực Ti/PbO₂.

Từ khóa: anot Ti/Sb₂O₃-SnO₂/PbO₂, độ bền điện, tính chất điện hóa.

1. MỞ ĐẦU

Khi sử dụng kỹ thuật điện hóa trong các quá trình điện phân khác nhau, anốt hữu ích là phải thoả mãn ba yêu cầu chính sau: *dẫn điện tốt, có khả năng xúc tác điện hoá và bền vững trong môi trường điện ly.*

Chì dioxit (PbO₂) được xem là vật liệu có độ dẫn điện cao, chống ăn mòn tốt và có quá thế thoát oxi lớn [1, 2]. Tuy nhiên, trong lĩnh vực xử lí môi trường nước thải bị ô nhiễm các chất hữu cơ độc hại thì điện cực anốt PbO₂ ít được sử dụng bởi lẽ lượng chì tan ra trong quá trình oxy hoá có khả năng gây ô nhiễm thứ cấp, hơn nữa hiệu suất mật độ dòng hoạt động thấp. Nếu giảm được mức độ hòa tan trong quá trình oxy hóa xử lí môi trường nước thải chứa tạp chất hữu cơ, cũng như đồng thời tăng được độ dẫn, hiệu suất dòng điện sẽ mở rộng được phạm vi ứng dụng của vật liệu điện cực anot PbO₂.

Gần đây, một số điện cực cấu trúc kép bao gồm hỗn hợp hai hoặc ba oxit như Ti/PbO₂-Sn, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂, Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ cũng đã được nghiên cứu và hiệu suất điện hóa đã được tăng lên [3 - 5].

SnO₂ tinh khiết là một chất bán dẫn dạng n. Dạng oxit này thể hiện một điện trở suất cao tại nhiệt độ phòng và vì vậy không thể được dùng như một vật liệu điện cực. Điện cực dạng màng mỏng như SnO₂ cũng cho nhiều lợi thế như dẫn điện tốt, có khả năng chống ăn mòn cao [3]. Độ

dẫn của SnO₂ có thể cải thiện đáng kể bằng cách bổ sung thêm B, Bi, F, P và Sb. Trong lĩnh vực điện hóa, chủ yếu Sb là chất bổ sung cho SnO₂. Một lớp Sn nằm xen nền Ti và lớp PbO₂ cũng có thể nâng cao tính dẫn điện của các điện cực và cải thiện đặc tính xúc tác [3,4].

Để có thể tận dụng tính ưu việt của màng mỏng các oxit kim loại SnO₂, Sb₂O₃ và PbO₂, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo điện cực anot trơ hệ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂.

Mục đích của nghiên cứu này là tăng cường hoạt độ điện hóa và độ bền của điện cực Ti/PbO₂ bằng cách tạo lớp oxit trung gian hỗn hợp SnO₂ và Sb₂O₃. Điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ đã được chế tạo bằng kỹ thuật phân hủy nhiệt và mạ điện. Đặc tính điện hóa của các điện cực này đã được nghiên cứu bởi phân cực anot dòng không đổi và phương pháp quét thế tuần hoàn.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các điện cực anot Ti/Sb₂O₃-SnO₂/PbO₂ được chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt và mạ điện [5].

Để nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực anot đã chế tạo, các phép đo phân cực thế vòng (CV) đã được thực hiện trong dung dịch điện phân có chứa 500 mg/l phenol và 7,5 g/l Na₂SO₄, pH = 8, nhiệt độ T = 30°C; tốc độ quét thế 50 mV/s, khoảng quét thế 0-2 V. Hệ điện hóa ba điện cực, trong đó điện cực làm việc (anot) là các điện cực nghiên cứu, điện cực đối là thép không gỉ và điện cực so sánh Calomel bão hòa. Các hệ anot được sử dụng: Ti/SnO₂-Sb₂O₃; Ti/PbO₂; Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, được không chế diện tích đo là 4cm².

Vai trò và sự ảnh hưởng của lớp phủ, sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung các muối tạo lớp phủ trung gian SnO₂-Sb₂O₃, chế độ xử lý bề mặt nền Titan tới độ bền điện hóa của các anot đã được nghiên cứu thông qua việc khảo sát sự thay đổi hiệu điện thế của các hệ anot có và không có lớp phủ trung gian SnO₂-Sb₂O theo thời gian phân cực anot dòng không đổi với mật độ dòng là 500 mA/cm² trong H₂SO₄ 1M và tại nhiệt độ 30°C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vai trò và ảnh hưởng của lớp oxit trung gian SnO₂-Sb₂O₃

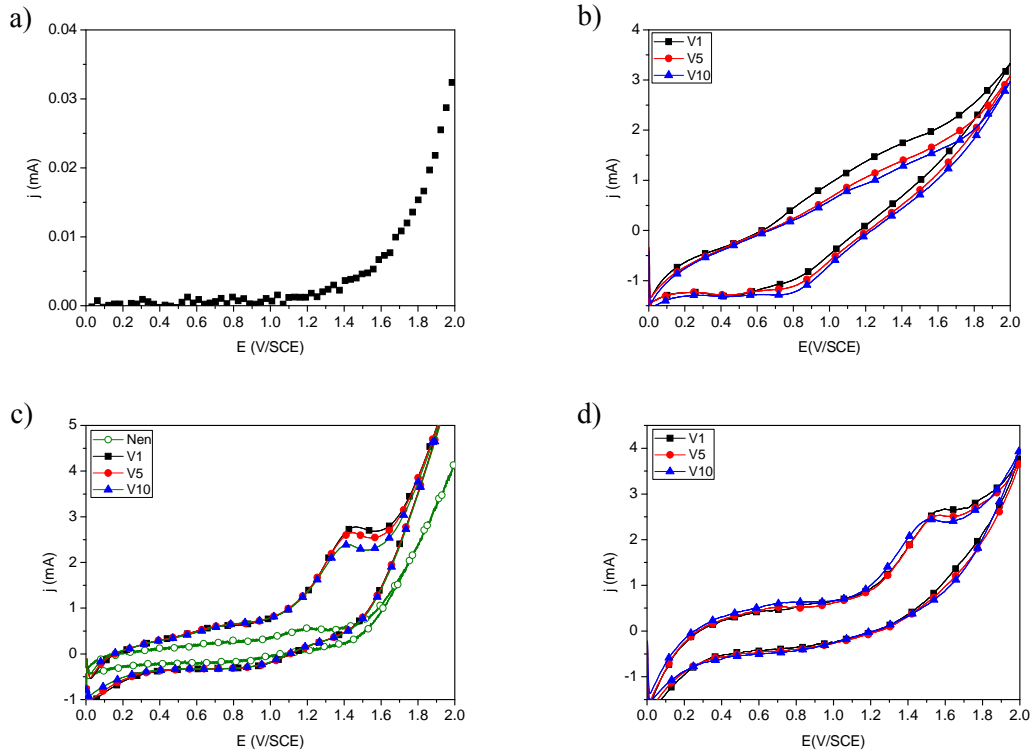
Kết quả ảnh hưởng của vật liệu điện cực anot đến tín hiệu dòng - thế của phenol 500 mg/L được thể hiện trên Hình 1. Có thể thấy rằng :

- Đối với điện cực anot Ti/SnO₂-Sb₂O₃: đã thay đổi khác hẳn, dù so với CV trên điện cực Titan, dạng CV (hình 1a) không xuất hiện pic oxi hóa phenol, nhưng tồn tại một gờ hơi nhô lên (Hình 1b) so với đường nền (Hình 1a), trải rộng trong khoảng điện thế từ 0,6-1,6 V. Chứng tỏ quá trình oxy hóa phenol đã xảy ra, tuy nhiên tốc độ oxy hóa phenol là thấp. Như vậy lớp phủ hỗn hợp oxit SnO₂-Sb₂O₃ có tác dụng trong việc oxy hóa phenol. Bên cạnh đó dòng anot lớn hơn rất nhiều so với trường hợp đường nền chứng tỏ lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃ đã ngăn chặn quá trình hình thành TiO₂ và màng SnO₂-Sb₂O₃ dẫn điện tốt.

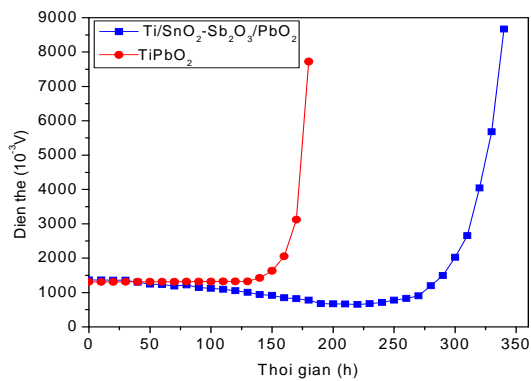
- Điện cực anot Ti/PbO₂: có hiển thị pic oxi hóa phenol, tuy nhiên không rõ ràng (Hình 1d), pic oxi hóa xuất hiện ở điện thế xấp xỉ 1,6V (CV1). Lớp phủ PbO₂ cũng có vai trò thêm lớp hỗn hợp SnO₂-Sb₂O₃ vai trò xúc tác oxy hóa phenol mạnh hơn.

- Điện cực anot Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂: quá trình oxy hóa phenol trên thể hiện rất rõ với sự xuất hiện của pic oxi hóa sắc nét (Hình 1c), đạt cực đại tại điện thế 1,45 V (CV1). So với điện

cực Ti/PbO₂ quá trình oxi hóa phenol bắt đầu ở 1,15 V còn điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, quá trình oxi hóa phenol ở thế điện âm hơn (1,0 V). Điều này cho thấy vật liệu anot hệ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ là thích hợp cho quá trình oxi hóa phenol.



Hình 1. Phổ CV của quá trình oxi hóa phenol sử dụng các loại vật liệu điện cực khác nhau: a) Ti; b) Ti/SnO₂-Sb₂O₃; c) Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂; d) Ti/PbO₂.



Hình 2. Sự thay đổi điện thế của các hệ anot theo thời gian phân cực anôt ở mật độ dòng 500 mA/cm² trong H₂SO₄ 1 M; (lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃ tạo thành khi nung ở 480 °C).

Để đánh giá thời gian sống của anot chế tạo được, kỹ thuật galvanostatic được sử dụng. Hình 2 trình bày sự thay đổi thế của các loại vật liệu điện cực khảo sát tạo mật độ dòng 500 mA/cm² trong H₂SO₄ 1M. Hệ anot khảo sát là có và không có lớp phủ trung gian SnO₂-Sb₂O₃.

Hình 2 cho thấy đối với anot Ti/PbO₂: điện cực hoạt động ổn định, gần như không đổi với điện thế ban đầu khoảng 1,31 V, trong khoảng 130 giờ hoạt động. Sau đó điện thế của hệ tăng rất nhanh, lấy điện cực anot ra kiểm tra cho thấy lớp oxit PbO₂ bị phân rã và có hiện tượng bong tróc, đôi chỗ đã hở nền Ti, tạo TiO₂ gây thụ động điện cực làm cho điện thế tăng vọt rất mạnh (Hình 2). Nếu coi thời gian sống của điện cực là khoảng thời gian đến khi hiệu điện thế của điện cực anot tăng đến 1,5 V (điện thế mà ở đó anot hoàn toàn mất hoạt hoá như trên đồ thị) thì thời gian sống của anot Ti/PbO₂ là khoảng 145 giờ. Như vậy điện cực anot Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂: thể hiện độ hoạt hoá tốt, ổn định tốt sau 260 giờ và thời gian sống khoảng 290 giờ thử nghiệm. Sau đó điện thế bắt đầu tăng mạnh, mức độ hoạt hoá giảm.

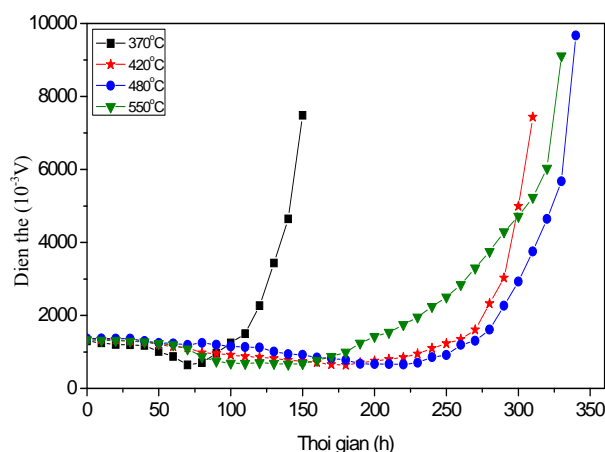
Kết quả đánh giá cho thấy thời gian sống của điện cực anot Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ dài hơn nhiều so với điện cực Ti/PbO₂ ở cùng một điều kiện thí nghiệm.

Khi thí nghiệm kết thúc, bề mặt mẫu Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ vẫn còn lớp phủ, nền titan không bị lộ ra. Hơn nữa, cũng không thấy xuất hiện lớp bột đen dưới đáy bình như trường hợp điện cực Ti/PbO₂. Chứng tỏ lớp phủ hoạt động điện PbO₂ và lớp phủ trung gian SnO₂-Sb₂O₃ có khả năng gắn kết tốt với nhau, và riêng mỗi lớp không có hiện tượng phân rã thành mùn lắng đọng dưới đáy bình điện hóa. Sự tăng mạnh của điện áp oxy hóa ở giai đoạn cuối xảy ra ở cả hai loại điện cực này có thể bao gồm quá trình tạo màng thụ động do sự bong tróc gây hở điện cực nền mà tạo ra TiO₂, cũng như quá trình sunphat hóa bề mặt lớp hoạt động điện PbO₂.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới độ bền của anot Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂

Sự phụ thuộc điện thế của hệ đo vào thời gian dưới sự phân cực dòng không đổi 500 mA/cm² được biểu diễn trên Hình 3 cho thấy: với tất cả các mẫu điện cực, sự biến thiên điện thế điện cực đều theo một quy luật, giai đoạn đầu điện thế giảm rất từ từ, có thể tương ứng với lớp phủ PbO₂ được hoạt hóa làm giảm điện trở lớp bề mặt, điện thế có xu hướng giảm nhẹ, khoảng 50 giờ đầu tiên. Tùy theo nhiệt độ nung ủ mà giai đoạn này có thể kéo dài hơn, đến 125 giờ (đường 480 °C, Hình 3). Sau giai đoạn này, điện thế giảm mạnh hơn và đạt đến cùng một giá trị cực tiểu 0,65 V, tương ứng với giai đoạn hòa tan lớp PbO₂, với thời gian khoảng 150 giờ tiếp theo. Điều đáng chú ý là độ dốc trong hai giai đoạn điện thế điện cực giảm cho đến giá trị cực tiểu là khác nhau đối với tất cả các mẫu điện cực. Điều này được cho là do bản chất khác nhau của lớp hoạt động bên ngoài và lớp oxit hỗn hợp trung gian, đồng thời có nghĩa là có sự hòa tan dần của cả hai lớp hoạt động điện (PbO₂ và SnO₂-Sb₂O₃) khi có điện thế dương đủ lớn áp đặt lên điện cực. Trong thực tế, ở điều kiện thường, khi không áp đặt điện thế, nước tinh khiết, PbO₂ là không tan trong nước, còn Sb₂O₃ tan rất ít trong nước. Quá trình giảm điện thế ở các điện cực cùng đến một giá trị cực tiểu cũng là một minh chứng cho thấy sự hòa tan dần của cả hai lớp oxit trong điều kiện thực nghiệm. Khi đạt đến giá trị điện thế cực tiểu cũng là lúc lớp oxit trung gian SnO₂-Sb₂O₃ bắt đầu tan. Khi lớp hoạt động điện trung gian tan hết, bề mặt điện cực nền Ti lộ ra, tiếp xúc với dung dịch, lập tức bị oxy hóa tạo thành lớp TiO₂ không dẫn điện. Điện cực bị thụ động và thế tăng vọt lên.

Kết quả trên Hình 3, có thể thấy rằng, khi nung mẫu ở nhiệt độ 370 °C thời gian sống của điện cực ngắn nhất (chỉ khoảng 115 giờ). Quan sát điện cực cho thấy bề mặt không được chắc, rỗ xốp và khuyết tật nhiều. Nguyên nhân có thể là có sự phân rã cơ học do sự thoát khí trong các lỗ xốp gây nên. Khi nung ở các nhiệt độ cao hơn (420 và 480 °C), thời gian sống tăng dần. Điều này được giải thích là do có sự khuếch tán và tạo liên kết giữa các nguyên tử kim loại và nguyên tử oxi ở hai lớp oxit khuếch tán vào nhau làm giảm điện trở tiếp xúc bề mặt, thu hẹp bề mặt phân chia các lớp oxit, tăng khả năng bám dính giữa hai lớp SnO₂-Sb₂O₃ với PbO₂, cũng như giữa lớp oxit hỗn hợp SnO₂-Sb₂O₃ với kim loại nền Ti.



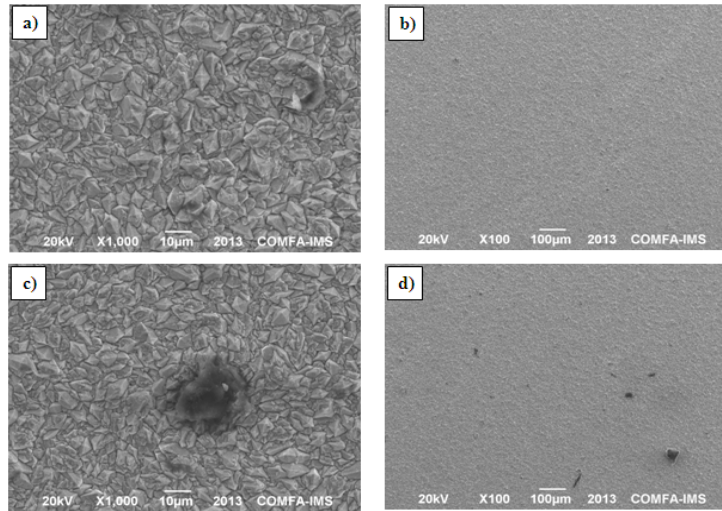
Hình 3. Sự phụ thuộc điện thế của hệ đo vào thời gian phân cực của anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ được nung ở các nhiệt độ khác nhau. Mật độ dòng phân cực 500 mA/cm^2 trong H_2SO_4 1M ở 30°C .

Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung, quan sát thấy có sự khác biệt. Khi nhiệt độ nung tăng lên 550°C thời gian sống của anốt lại giảm đi. Điều này được giải thích là do sự khác nhau về hệ số giãn nở nhiệt giữa các lớp oxit hay oxit với nền Ti đủ lớn, nên khả năng bám dính giảm, làm cho cấu trúc tinh thể PbO_2 có thể bị thay đổi không còn như ngay sau khi kết tủa điện. Còn lớp oxit trung gian trở nên sít chặt hơn với mật độ oxy nguyên tử cao hơn. Do đó, lớp PbO_2 có thể trở nên dễ tan, bong tróc, điện thế điện cực nhanh chóng đạt giá trị cực tiểu hơn so với khi nung ở 420 và 480°C , đồng thời lớp oxit TiO_2 khó hình thành trên toàn bề mặt điện cực hơn (do lớp oxit trung gian trở nên sít chặt hơn) làm cho quá trình tăng điện thế kéo dài, trước khi tăng vọt. So sánh thời gian đạt đến giá trị điện thế cực tiểu cho thấy: điện thế điện cực nhanh chóng đạt đến giá trị cực tiểu sau khoảng 70 giờ (370°C) so với 180 giờ (420°C) và 220 giờ (480°C), khi nung ở 550°C là 125 giờ.

Trong các thử nghiệm cho thấy kết quả nung mẫu ở 480°C cho thời gian sống của điện cực là dài nhất (khoảng 290 giờ).

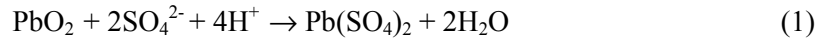
Sau khi thử nghiệm dòng không đổi ở 500 mA/cm^2 , trạng thái bề mặt của các anốt hệ $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ ở các nhiệt độ nung 370 , 420 , 550°C được quan sát và thấy rằng: kết quả tương tự nhau, lớp phủ hầu như bị hoà tan hết, hơn nữa trên bề mặt anốt xuất hiện màu tím xanh (bản thân PbO_2 có màu đen) và có bột đen ở đáy bình thử nghiệm, các hạt tinh thể bị ăn mòn dần các lớp oxyt bị phân rã rồi bị bong tách khỏi nền Ti. Riêng đối với bề mặt điện cực anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ có lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ được tạo thành khi nung ở 480°C , khi thử nghiệm kết thúc, bề mặt mẫu vẫn còn lớp phủ, không thấy hờ nền titan. Kết quả này cũng được ghi nhận bằng hình ảnh SEM của mẫu điện cực sau khi đã phân cực ở mật độ dòng không đổi 500 mA/cm^2 (Hình 4).

Khi kết thúc thí nghiệm (sau 340 giờ), điện thế của anốt $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ có lớp phủ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ được tạo thành khi nung ở 480°C tăng đến giá trị rất cao (gần 10V), nền titan bị ăn mòn lỗ và dẫn đến sự bong tách các hạt ôxit. Sau thời gian thử nghiệm lớp ôxit hầu như còn nguyên vẹn về mặt vật lí, bề mặt mẫu vẫn còn lớp ôxit, tuy nhiên do sự liên kết kém nên chỉ cần tác động cơ học nhẹ chúng có thể bị gãy và bong tróc.

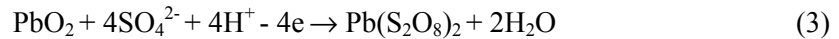


Hình 4. Ảnh SEM của bề mặt điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ có lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃ được tạo thành khi nung ở 480 °C trước (a, b) và sau khi phân cực (c,d) ở mật độ dòng định 500 mA/cm² trong 340 giờ.

Sự tăng vọt điện thế điện cực, gần như thẳng đứng, ở trên các mẫu điện cực là sự hình thành lớp TiO₂ trên toàn bề mặt điện cực nền. Còn quá trình tăng mạnh điện thế trước đó là quá trình sunphat hóa chuyển PbO₂ thành Pb(SO₄)₂:



Bên cạnh đó còn có thể có quá trình tạo Pb(S₂O₈)₂ do oxi hóa SO₄²⁻ thành S₂O₈²⁻ và phản ứng với PbO₂:



và quá trình thoát oxi từ nước:



Các phản ứng trên sẽ làm phân rã dần các lớp oxit, tạo ra kẽ nứt, rồi bong tróc tạo điều kiện cho phản ứng (4) xảy ra trên bề mặt kim loại nền Titan và tạo thành TiO₂, dẫn đến làm mất khả năng bám dính của lớp oxit do đó bị bong tách khi kết thúc thí nghiệm [6].

4. KẾT LUẬN

Các nghiên cứu về ảnh hưởng của lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃, nhiệt độ nung các muối tạo lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃ tới độ bền điện hóa của các anot Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ đã đưa ra kết quả:

1. Lớp phủ trung gian, hỗn hợp oxit SnO₂-Sb₂O₃ có tác dụng trong việc oxi hóa phenol và điện cực anot hệ Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ thích hợp cho quá trình oxi hóa phenol.

2. Khi nung các muối để tạo lớp phủ SnO₂-Sb₂O₃ tốt nhất ở 480 °C cho thời gian sống của điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ là dài nhất (khoảng 290 giờ).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Schumann and P.Grundler - Electrochemical degradation of organic substances at PbO₂ anode, Wat. Res. **32** (9) (1998) 2835-2842.
2. Schumann U., Grundler P. - Electrochemical degradation of organic substances at PbO₂ anodes: monitoring by continuous CO₂ measurements, Water Res. **32** (1998) 2835-2842.
3. Shuang Song, Jiaqi Fan, Zhiqiao He, Liyong Zhan, Zhiwu Liu, Jianmeng Chen, Xinhua Xu - Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes, Electrochimica Acta **55** (11) (2010) 3606-3613.
4. Hongyi Li, Yong Chen, Yaohui Zhang, Weiqing Han, Xiuyun Sun, Jiansheng Li, Lianjun Wang - Preparation of Ti/PbO₂-Sn anodes for electrochemical degradation of phenol, Journal of Electroanalytical Chemistry **689** (0) (2013) 193-200.
5. Chu Thi Thu Hien, Tran Trung, Nguyen Ngoc Phong, Vu Thi Thu Ha - Fabrication of nable anodic electrode based on Titanium using mixture of SnO₂-Sb₂O₃-PbO₂ metallic oxides, Vietnam Journal of Chemistry **51** (5A) (2013) 157-162.
6. Chu Thị Thu Hiền - Luận án Tiến sĩ, Viện Hóa học, 2014, pp. 71-72.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL DURABILITY OF ANODIC ELECTRODES MODIFIED BY METAL OXIDES ON TITANIUM SUBSTRATE

Chu Thi Thu Hien¹, Vu Thi Thu Ha²

¹*Hung Yen University of Technology and Education, Dan Tien, Khoai Chau, Hung Yen*

²*Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi*

Email: chuhienchem1@gmail.com

This paper presents the research results of electrochemical properties and durability of the Ti/PbO₂ electrode modified by the metal oxides SnO₂ and Sb₂O₃. Constant current polarization and cyclic voltametry techniques have been used for this research. The obtained results show that Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ electrodes have the longest life time at about 290 hours with SnO₂-Sb₂O₃ layers formed at the calcination temperature of 480 °C. Modified Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ electrodes behave a better electrochemical characteristics compared with Ti/PbO₂ electrodes.

Keywords: Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ anode, electrochemical durability, electrochemical properties.