

## SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA ION $Fe^{3+}$ VÀ $F^-$ ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA $PbO_2$

Đến Tòa soạn 15-01-2009

ĐINH THỊ MAI THANH

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

### ABSTRACT

*The electrodeposition of  $PbO_2$  on 304 stainless steel in the presence of  $F^-$  and  $Fe^{3+}$ , separately or together in the growth solution, is examined. The same electrodeposition kinetics is obeyed in the absence and in the presence of  $Fe^{3+}$  and  $F^-$  in solution. Surface analysis by XRD and SEM of the Fe and F-doped  $PbO_2$  films does not reveal major changes compared to undoped samples. The oxygen over-potential on Fe-F- $PbO_2$  electrode is higher which without Fe and F.*

### I - MỞ ĐẦU

$PbO_2$  có quá thế thoát oxi cao hơn platin nhưng lại có giá thành sử dụng thích hợp với điều kiện thực tế nên nó được sử dụng làm điện cực anốt trong nhiều quá trình điện phân công nghiệp, đặc biệt trong lĩnh vực xử lý các nguồn nước thải ô nhiễm các chất hữu cơ độc hại cao như: phenol và các dẫn xuất của phenol. Trong những nghiên cứu trước, chúng tôi đã lựa chọn được các điều kiện tối ưu để tổng hợp  $PbO_2$  bằng phương pháp dòng và thế áp đặt, trên các vật liệu nền như Ti, thép không gỉ,...[1, 2]. Để cải thiện độ bám dính, độ bền ăn mòn và khả năng xúc tác điện hóa của điện cực  $PbO_2$ , một số ion  $Fe^{3+}$ ,  $F^-$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  đã được đưa vào lớp mạ  $PbO_2$  [3 - 5]. Bài báo này giới thiệu sự ảnh hưởng của hai ion  $Fe^{3+}$  và  $F^-$  đến quá trình tổng hợp điện hóa  $PbO_2$  trên nền thép không gỉ 304. Tính chất hóa lí của các điện cực  $PbO_2$  được nghiên cứu bằng phương pháp quét thế động, kính hiển vi điện tử quét, tán xạ tia X theo năng lượng và nhiễu xạ tia X.

### II - ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Các thí nghiệm điện hoá được tiến hành trong bình ba điện cực: điện cực nghiên cứu là

thép không gỉ 304 (TKG) diện tích 3 cm<sup>2</sup>. Thép không gỉ được đánh bóng cơ học trên giấy nhám Buehler-Met cỡ 600, 800, 1200, sau đó rửa sạch bằng nước cất. Trước khi mạ  $PbO_2$ , thép không gỉ được đánh bóng điện hóa trong dung dịch NaOH 60 g/l với mật độ dòng áp đặt 0,05 A/cm<sup>2</sup> trong thời gian 100 giây.

Điện cực so sánh được sử dụng là calomen bão hoà KCl. Điện cực đối là carbon 250 NG (carbon Lorraine) có diện tích làm việc lớn hơn nhiều so với điện cực làm việc.

$PbO_2$  được tổng hợp điện hoá trong dung dịch:

-  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M +  $Fe(NO_3)_3$  ở nồng độ: 0,01; 0,05; 0,07 và 0,1M

-  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M + NaF ở nồng độ: 0,005; 0,01; 0,03 và 0,05 M.

-  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M +  $Fe(NO_3)_3$  + NaF

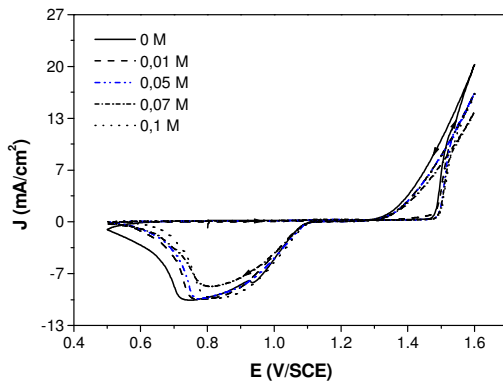
Quá trình tổng hợp  $PbO_2$  và đo phân cực vòng được thực hiện trên máy Potentiostat Autolab PGSTAT 30 (Hà Lan). Phân tích cấu trúc pha và hình thái học của lớp mạ  $PbO_2$  được thực hiện trên máy X-Ray Diffractometer Philips 1380 và kính hiển vi điện tử quét hiệu JEOL, JSM-5410LV có kết nối với hệ EDS

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Khảo sát sự ảnh hưởng của các ion

##### a) Ảnh hưởng của ion $Fe^{3+}$

Đường cong phân cực vòng tiêu biểu của điện cực thép không gỉ trong dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M với sự có mặt và không có mặt của ion  $Fe^{3+}$  được giới thiệu trên hình 1. Trên nhánh anốt, tại những điện thế lớn hơn 1,47 V/SCE xảy ra quá trình oxi hoá  $Pb^{2+}$  thành  $PbO_2$  và oxi hóa nước giải phóng oxy. Khi thay đổi nồng độ  $Fe^{3+}$ , điện thế oxi hóa ion  $Pb^{2+}$  dường như không thay đổi.

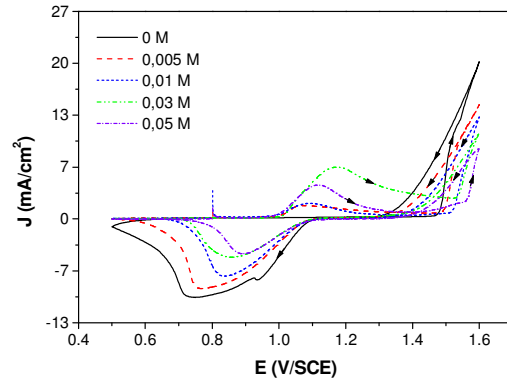


Hình 1: Đường cong phân cực vòng của điện cực thép không gỉ trong dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M +  $Fe(NO_3)_3$ : 0 - 0,1 M,  $v = 5$  mV/s

##### b) Ảnh hưởng của ion $F^-$

Hình 2 giới thiệu đường cong phân cực vòng của điện cực thép không gỉ trong dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M với sự có mặt và không có mặt của ion  $F^-$ . Trên nhánh anốt của các đường cong trong dung dịch có mặt ion  $F^-$ , chúng ta quan sát thấy tại điện thế khoảng 1V có sự tăng lên của mật độ dòng và đạt cực đại ở điện thế 1,1V, ở đây xảy ra phản ứng oxi hóa  $F^-$  thành  $F_2$ , độ lớn của pic dòng oxi hóa tăng lên theo nồng độ  $F^-$  trong dung dịch. Với sự tăng lên của mật độ dòng điện tại những điện thế: 1,47; 1,48; 1,51; 1,52; 1,56 V/SCE, tương ứng với nồng độ  $F^-$  thay đổi từ 0 - 0,05 M ở đây xảy ra hai phản ứng oxi hóa ion  $Pb^{2+}$  và oxi hóa nước. Khi tăng nồng độ ion  $F^-$  trong dung dịch

mà, dẫn đến mật độ dòng oxi hóa giảm, điện thế oxi hóa  $Pb^{2+}$  tăng. Bởi vì sự có mặt của khí  $F_2$  trên bề mặt điện cực đã làm giảm khả năng thoát oxi và ngăn cản sự oxi hóa ion  $Pb^{2+}$ . Điều này được khẳng định bằng diện tích pic khử  $PbO_2$  giảm trên nhánh phân cực catốt, khi tăng nồng độ ion  $F^-$ .



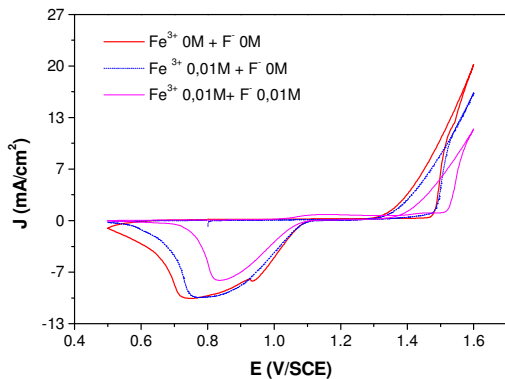
Hình 2: Đường cong phân cực vòng của điện cực thép không gỉ trong dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M + NaF nồng độ 0 - 0,05M,  $v = 5$  mV/s

##### c) Ảnh hưởng đồng thời của hai ion $Fe^{3+}$ và $F^-$

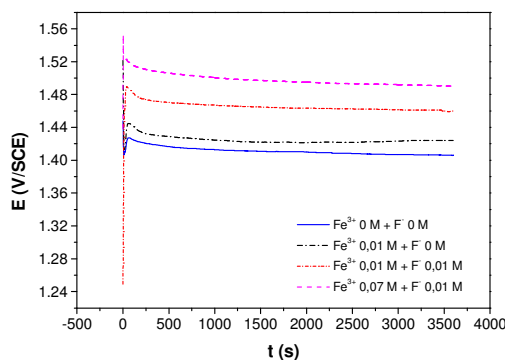
Hình 3 giới thiệu đường cong phân cực vòng của điện cực thép không gỉ trong dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M khi không có mặt của ion  $Fe^{3+}$ ,  $F^-$  và khi có mặt của cả hai ion. Chúng ta nhận thấy rằng khi có mặt của ion  $F^-$ , thế oxi hóa ion  $Pb^{2+}$  tăng lên nhưng mật độ dòng tổng lại giảm xuống do ảnh hưởng của sự thoát khí  $F_2$  trên bề mặt điện cực. Diện tích pic khử  $PbO_2$  trong dung dịch có mặt của ion  $Fe^{3+}$  0,01 M và  $F^-$  0,01 M là nhỏ nhất.

#### 2. Tổng hợp điện hóa $PbO_2$

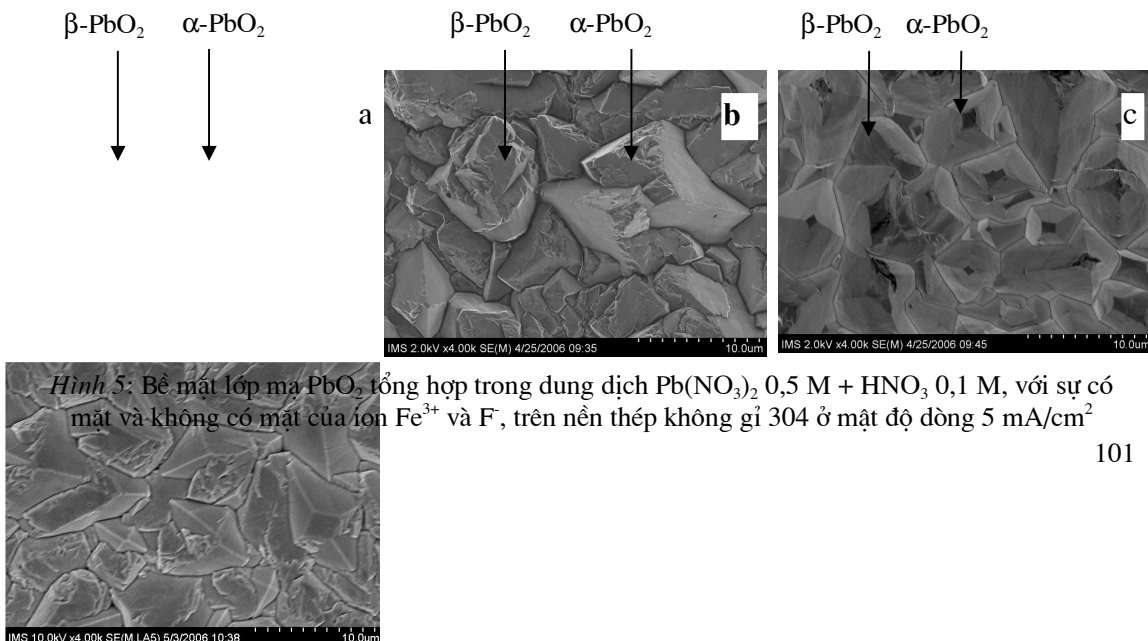
Hình 4 giới thiệu các giản đồ thế theo thời gian đặc trưng của quá trình tổng hợp  $PbO_2$  trong dung dịch tạo màng  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M với sự có mặt và không có mặt của các ion  $Fe^{3+}$ ,  $F^-$ , ở các mật độ dòng 5 mA/cm<sup>2</sup>. Trên giản đồ đã chỉ ra rằng, ở vài giây đầu tiên có sự tăng đột ngột của điện thế đạt đến điện thế phóng điện của ion  $Pb^{2+}$ , sau đó điện thế giảm dần đạt tới giá trị ổn định, tương ứng với quá trình tổng hợp  $PbO_2$ .



Hình 3: Đường cong phân cực vòng của điện cực thép không gỉ trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M +  $\text{Fe}^{3+}$  +  $\text{F}^-$ ,  $v = 5 \text{ mV/s}$



Hình 4: Giảm độ thế theo thời gian đặc trưng của quá trình tổng hợp  $\text{PbO}_2$  ở mật độ dòng không đổi  $5 \text{ mA/cm}^2$  trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M với sự có mặt và không có mặt của các ion  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$



Hình 5: Bề mặt lớp mạ  $\text{PbO}_2$  tổng hợp trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M, với sự có mặt và không có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{F}^-$ , trên nền thép không gỉ 304 ở mật độ dòng  $5 \text{ mA/cm}^2$

### 3. Khảo sát hình thái cấu trúc bề mặt của lớp mạ $\text{PbO}_2$

Những mẫu  $\text{PbO}_2$  tổng hợp ở mật độ dòng  $5 \text{ mA/cm}^2$  trên nền thép không gỉ 304, trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M với sự có mặt và không có mặt của hai ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{F}^-$  đã được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Thực tế  $\text{PbO}_2$  tổng hợp bằng phương pháp điện hóa gồm hai loại tinh thể  $\alpha$  và  $\beta$  có kích thước khác nhau, có thể phân biệt bằng hình ảnh của SEM [1].

Hình 5 giới thiệu bề mặt lớp mạ  $\text{PbO}_2$  tổng hợp ở mật độ dòng  $5 \text{ mA/cm}^2$  trên nền thép không gỉ 304, trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M không có mặt của hai ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{F}^-$  (5a) cho thấy sự tồn tại của hai dạng tinh thể  $\alpha$ - và  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . Những tinh thể nhỏ  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  tập chung lại thành đồng xen vào giữa những tinh thể lớn  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  có dạng hình khối kích thước khoảng  $4 \mu\text{m}$ . Với sự có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$  0,01 M (5b), bề mặt lớp mạ  $\text{PbO}_2$  thu được đồng nhất và cũng tồn tại hai dạng tinh thể  $\alpha$ - và  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  với kích thước khác nhau rõ rệt. Sự có mặt của ion  $\text{F}^-$  0,01 M (5c) trong dung dịch làm cho các tinh thể  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  có sự định hướng rõ ràng hơn và có kích thước nhỏ hơn ( $3,5 \mu\text{m}$ ).

Hình 6 giới thiệu phổ tán xạ tia X theo năng lượng của lớp mạ  $\text{PbO}_2$  trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M với sự có mặt và không có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Thành phần của lớp mạ  $\text{PbO}_2$  thu được trong dung dịch không có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$  chỉ có hai nguyên tố Pb và O (6a). Với sự có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$  0,01 M

trong dung dịch cho lớp mạ  $PbO_2$  có chứa 2,38 % Fe (6b). Điều này khẳng định sự có mặt của Fe trong lớp mạ  $PbO_2$ .

Để khẳng định sự có mặt hai dạng thù hình  $\alpha$  và  $\beta$ , lớp mạ  $PbO_2$  được phân tích cấu trúc pha bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

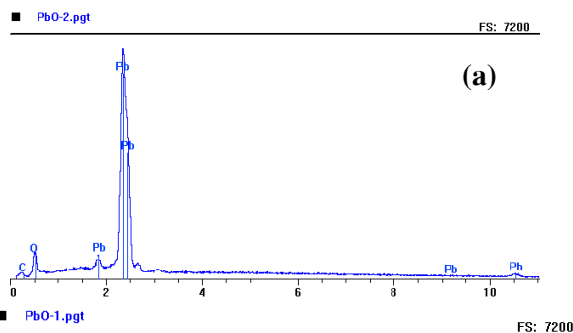
Hình 7 giới thiệu giản đồ phổ nhiễu xạ tia X của những lớp mạ  $PbO_2$  thu được trong dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M (7a) và với sự có mặt của ion  $Fe^{3+}$  (7b). Trên giản đồ phổ chỉ ra rất nhiều pic đặc trưng cho cả hai dạng tinh thể  $\alpha$  và  $\beta$ - $PbO_2$ . Đối với mẫu  $PbO_2$  không có Fe chúng ta quan sát thấy các pic đều có cường độ

lớn hơn. Kết quả phân tích bằng nhiễu xạ tia X đã khẳng định những dự đoán về cấu trúc tinh thể của lớp mạ  $PbO_2$  được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét.

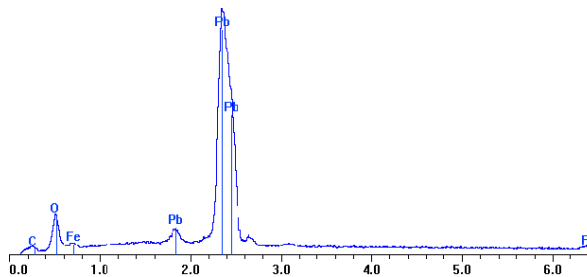
#### 4. Xác định quá thế giải phóng oxi trên các điện cực $PbO_2$ /TKG

Hình 8 giới thiệu quá thế của các điện cực  $PbO_2$  tổng hợp trong dung dịch có và không có mặt của hai ion  $Fe^{3+}$  và  $F^-$ . Quá thế giải phóng oxi của các điện cực  $PbO_2$  tổng hợp trong dung dịch có mặt của ion  $Fe^{3+}$  và  $F^-$  đều cao hơn trong dung dịch vắng mặt hai ion này.

Element	Wt%	At%
O	10,38	60,00
C	0,00	0,00
Pb	89,62	40,00
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>



Element	Wt%	At%
Fe	1,73	2,38
O	13,84	66,37
C	0,00	0,00
Pb	84,43	31,26
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>



Hình 6: Thành phần lớp mạ  $PbO_2$  tổng hợp ở mật độ dòng 5 mA/cm<sup>2</sup> trong dung dịch (a)  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M; (b)  $Pb(NO_3)_2$  0,5 M +  $HNO_3$  0,1 M +  $Fe(NO_3)_3$

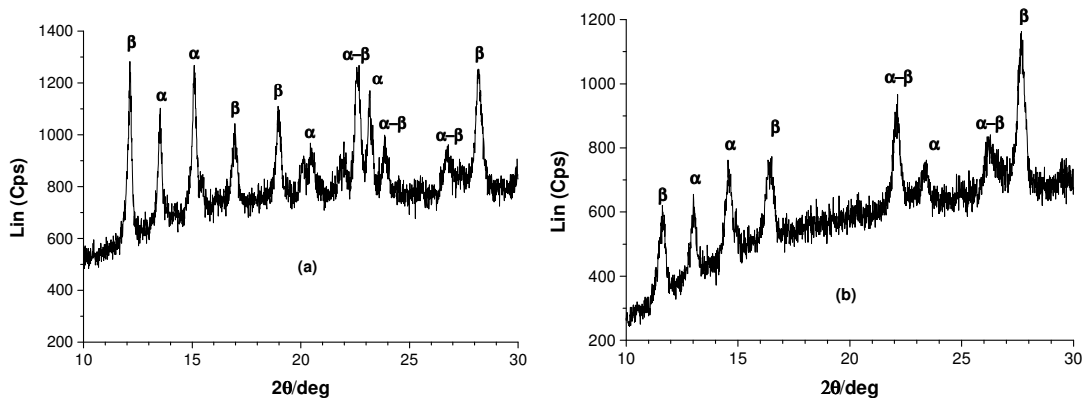
#### IV - KẾT LUẬN

$PbO_2$  được tổng hợp thành công trên thép không gỉ 304 bằng phương pháp dòng áp đặt trong dung dịch có mặt và không có mặt của ion  $Fe^{3+}$  và  $F^-$ .

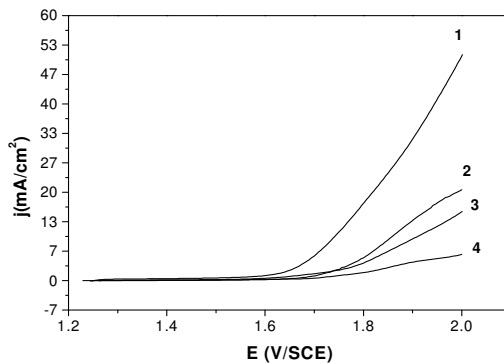
Ion  $Fe^{3+}$  không làm ảnh hưởng đến cơ chế tổng hợp  $PbO_2$ , nồng độ  $Fe^{3+}$  0,01M tối ưu để thu được lớp mạ  $PbO_2$  có độ đồng đều và bám

dính tốt trên nền thép không gỉ. Nồng độ ion  $F^-$  0,005 và 0,01 M là thích hợp cho quá trình tổng hợp  $PbO_2$ .

Sự có mặt đồng thời hai ion  $Fe^{3+}$  và  $F^-$  trong dung dịch tạo màng đã làm tăng quá thế giải phóng oxi trên điện cực  $PbO_2$ /TKG, mở ra triển vọng ứng dụng làm điện cực anốt bền trong công nghiệp điện phân.



Hình 7: Giảm độ phổ nhiễu xạ tia X của lớp mạ  $\text{PbO}_2$  tổng hợp ở  $J = 5 \text{ mA/cm}^2$  trong dung dịch: (a)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M (b)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,01M



Hình 8: Quá thế giải phóng oxi trên điện cực  $\text{PbO}_2$  tổng hợp trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M (1), (1) +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,01 M (2), (1) +  $\text{NaF}$  0,01 M (3), (1) +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,01 M +  $\text{NaF}$  0,01 M (4), trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M,  $v = 2 \text{ mV/s}$

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đinh Thị Mai Thanh, Nguyễn Thị Lê Hiền. Tạp chí Khoa học Công nghệ, T. 43(ĐB), 14 - 18 (2005).
- D. Devilliers, M. T. Dinh Thi, E. Mahe. Journal of Electroanalytical Chemistry, 573, 227 (2004).
- A. B. Velichenko, R. Amadelli, G. L. Zucchini, D. V. Girenko, F. I. Danilov. Electrochimica Acta, 45, 4341 (2000).
- A. B. Velichenko, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, A. N. Gnatenko, R. Amadelli, F. I. Danilov. J. Electroanal. Chem., 454, 205 (1998).
- A. B. Velichenko, R. Amadelli, E. A. Baranova, D. V. Girenko, F. I. Danilov. Journal of Electroanalytical Chemistry, 527, 56 (2002).