

# ĐỊNH LƯỢNG GỐC $\bullet\text{OH}$ TẠO RA TRONG QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA: ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỆN CỰC LÀM VIỆC VÀ MẬT ĐỘ DÒNG

## QUANTITATIVE MEASUREMENT OF $\bullet\text{OH}$ PRODUCED IN ELECTROCHEMICAL PROCESS: EFFECT OF WORKING ELECTRODE AND CURRENT DENSITY

Nguyễn Tiên Hoàng\*

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng<sup>1</sup>

Tác giả liên hệ: nthoang@ued.udn.vn

(Nhận bài: 18/6/2021; Chấp nhận đăng: 01/9/2021)

**Tóm tắt** - Trong nghiên cứu này, tác giả đánh giá chuyên sâu hàm lượng  $\bullet\text{OH}$  sinh ra bằng phương pháp gián tiếp dựa trên phản ứng giữa gốc  $\bullet\text{OH}$  và chất bẫy axit terephthalic (TA). Điều kiện thí nghiệm như: Mật độ dòng điện áp dụng, vật liệu điện cực làm việc được khảo sát để đánh giá sự tạo thành các gốc  $\bullet\text{OH}$ . Kết quả cho thấy, sản lượng  $\bullet\text{OH}$  sinh ra phụ thuộc mạnh mẽ vào điều kiện thí nghiệm. Nghiên cứu cũng đã thiết lập được điều kiện tối ưu của quá trình: Sử dụng điện cực BDD tại mật độ dòng  $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Điện cực thể hiện hiệu suất cao nhất là BDD với nồng độ  $\bullet\text{OH}$  đo được là  $5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Hiệu suất quá trình tạo  $\bullet\text{OH}$  được đánh giá thông qua các tham số: Hiệu suất Faradaic ( $\eta$ ) nằm trong khoảng  $10^{-5} \sim 10^{-7}$  và tỷ lệ huỳnh quang hoá  $\gamma_{\text{TAOH}} = 0,03 \sim 0,12$ .

**Từ khóa** - Điện cực BDD; oxy hóa điện hóa; axit terephthalic; quang phổ huỳnh quang; gốc  $\bullet\text{OH}$

### 1. Đặt vấn đề

Trong những năm đầu 1980, lần đầu tiên quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs) ứng dụng trong xử lý nước thải chứa chất hữu cơ độc hại được nghiên cứu bởi các nhà khoa học trên thế giới [1]. Cho đến thời điểm hiện tại nó đã chứng minh được là một phương pháp hiệu quả dựa trên khả năng phân hủy chất hữu cơ nguy hiểm thành các cấu tử ít độc hại, có khối lượng phân tử nhỏ, dễ phân hủy hoặc thậm chí khoáng hoá thành sản phẩm cuối cùng ( $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ ). Hiệu suất khoáng hóa cao của chúng chủ yếu dựa vào các tác nhân oxy hóa tạo ra trong quá trình AOPs. Trong đó,  $\bullet\text{OH}$  được xem là một trong các tác nhân oxy hóa mạnh ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ) [2].

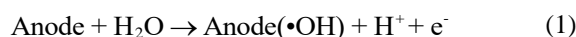
Nhờ ưu thế nổi bật trong việc loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ, đặc biệt là những chất hữu cơ khó phân hủy sinh học quá trình oxy hóa nâng cao dựa trên gốc tự do  $\bullet\text{OH}$  được xem như một “chìa khóa vàng” để giải các bài toán đầy thách thức của thế kỷ trong lĩnh vực xử lý nước và nước thải hiện nay. Vì thế, nhiều nhóm nghiên cứu đã chứng minh vai trò của gốc  $\bullet\text{OH}$  thông qua các phương pháp khác nhau như xúc tác quang, điện hóa, ozon hóa và quang phân của  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Từ cơ sở đó, việc định lượng các gốc hydroxyl được tạo ra trong các AOPs khác nhau trở thành chủ đề quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu.

Trong vài năm trở lại đây, một vật liệu anot mới có tên điện cực kim cương pha tạp boron (BDD) thu hút sự chú ý trên lĩnh vực điện hóa, bao gồm việc ứng dụng để phát hiện và phân hủy các chất hữu cơ. Sự phân hủy hiệu quả của cực

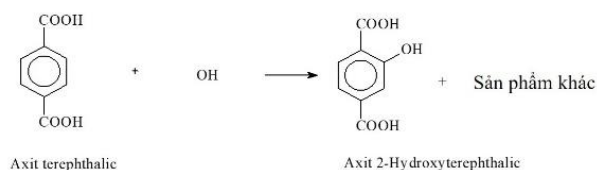
**Abstract** - In this study, The author intensively evaluated the  $\bullet\text{OH}$  radicals generated during electrochemical process using an indirect method based on the reaction between the  $\bullet\text{OH}$  radical and terephthalic acid (TA). Experimental conditions such as: Applied current density, working electrode materials were investigated to evaluate the formation of  $\bullet\text{OH}$  radicals. The result shows that, the  $\bullet\text{OH}$  yield strongly depends on the experimental conditions. The study also established the optimal conditions: BDD electrode at current density  $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The electrode with the highest efficiency was BDD with a measured  $\bullet\text{OH}$  concentration of  $5.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ . The  $\bullet\text{OH}$  formation efficiency was evaluated through the following parameters: Faradaic efficiency ( $\eta$ ) was in the range  $10^{-5} \sim 10^{-7}$  and fluorescence ratio  $\gamma_{\text{TAOH}} = 0.03 \sim 0.12$ .

**Key words** - BDD electrode; electrochemical oxidation; terephthalic acid; fluorescence intensity;  $\bullet\text{OH}$  radical

dương BDD đối với các hợp chất thơm đã được báo cáo trong nhiều công trình khoa học quốc tế [3-6], gián tiếp cho thấy sự hình thành cao của  $\bullet\text{OH}$  trong quá trình điện hóa. So sánh với các vật liệu điện cực khác như đồng, than chì, titan, bạc và bạch kim, điện cực BDD có quá thế giải phóng oxy cao, giúp cho quá trình oxy hóa  $\text{H}_2\text{O}$  tạo ra lượng lớn gốc  $\bullet\text{OH}$ , thay vì oxy hóa nó thành oxy, cơ chế chung của quá trình được mô tả như trong phương trình (1):



Trong phương pháp điện hoá, phân tử hữu cơ như axit terephthalic (TA) được sử dụng để bắt giữ các gốc  $\bullet\text{OH}$  và sản phẩm hydroxyl hóa sau đó (cụ thể là 2-HTA) sẽ được định lượng bằng máy quang phổ huỳnh quang dựa trên độ phát quang của 2-HTA tại bước sóng  $\lambda_{\text{analyzing}} = 425 \text{ nm}$  dưới sự kích thích của chùm ánh sáng có cường độ  $\lambda_{\text{excitation}} = 315 \text{ nm}$  [7]. Dựa trên nguyên tắc cường độ huỳnh quang của 2-HTA tạo thành tỷ lệ với hàm lượng gốc  $\bullet\text{OH}$ , nhiều tác giả đã định lượng gốc  $\bullet\text{OH}$  trong quá trình quang hoá xúc tác bằng phương pháp huỳnh quang trên [8-10]. Phản ứng giữa gốc  $\bullet\text{OH}$  và TA được mô tả như Hình 1.



**Hình 1.** Phản ứng giữa TA và gốc  $\bullet\text{OH}$

<sup>1</sup> The University of Danang - University of Science and Education (Nguyen Tien Hoang)

Tuy nhiên, việc định lượng gốc  $\bullet\text{OH}$  trong các quá trình AOPs đang là thách thức lớn (vì thời gian tồn tại của  $\bullet\text{OH}$  tính bằng nano giây) và đặc biệt ở quá trình điện hoá chưa có báo cáo nào so sánh ảnh hưởng các điện cực làm việc trong quá trình điện hoá đến sự tạo thành  $\bullet\text{OH}$ , cũng như chưa đưa ra các phương thức đánh giá hiệu suất của quá trình. Xuất phát từ tính cấp thiết đó, tác giả tiến hành so sánh và đo gốc  $\bullet\text{OH}$  sinh ra trên các nền điện cực khác nhau: Ti, than chì, Pt và BDD thông qua phương pháp bẫy bởi TA. Như một phần quan trọng trong nghiên cứu, đo hiệu suất quá trình trên sử dụng chỉ số tính toán như hiệu suất Faraday ( $\eta$ ) và tỷ lệ huỳnh quang hoá  $\gamma_{\text{TAOH}}$ .

## 2. Vật liệu và phương pháp

### 2.1. Hoá chất

Các hoá chất như axit terephthalic, axit 2-hydroxyl-terephthalic (2-HTA), axit 4-hydroxybenzoic (4-HBA) và các hoá chất khác đều ở dạng phân tích được cung cấp bởi Sigma-Aldrich và Merck. Nước tinh khiết ultrapure water (Seralpur Pro 90 C) được sử dụng để pha dung dịch thí nghiệm.

### 2.2. Thí nghiệm điện hoá và đo phổ huỳnh quang

Các thí nghiệm điện hoá được thực hiện trong một tế bào thủy tinh 400 mL ở nhiệt độ phòng (22°C). Các điện cực làm việc như điện cực Ti (Trung Quốc), than chì (Trung Quốc), điện cực Pt (Trung Quốc) và BDD (Neocoat Co, Thụy Sĩ) có cùng diện tích bề mặt tiếp xúc 3,8 cm<sup>2</sup> được che kín một mặt, mặt còn lại tiếp xúc dung dịch điện hóa. Độ dày của lớp kim cương trên BDD khoảng 2,5-3  $\mu\text{m}$  theo thông tin từ nhà cung cấp (NeoCoat, Switzerland) [11]. Lá bạch kim (có kích thước 2 cm×2 cm) và điện cực Ag/AgCl (3M KCl) được sử dụng làm điện cực đối và điện cực so sánh. Dung dịch điện hóa (250 mL) được khuấy liên

tục trong suốt quá trình bằng thanh khuấy từ. Trước khi tiến hành các thí nghiệm, điện cực Ti và than chì được đánh bóng để loại bỏ lớp oxit, bụi than trên bề mặt, sau đó được đánh siêu âm trong 10 phút để làm sạch bề mặt bằng methanol và sau đó được rửa lại bằng nước tinh khiết đã khử ion (Seralpur Pro 90 C). Tương tự, điện cực Pt và BDD được đánh siêu âm trong 10 phút để loại bỏ các chất gây ô nhiễm bề mặt, và sau đó rửa lại bằng nước tinh khiết đã khử ion (Seralpur Pro 90 C). Tổng thời gian điện hóa là 120 phút. Ở mỗi khoảng thời gian, các mẫu dung dịch được lấy ra và đo bằng máy quang phổ huỳnh quang (FluoroMax-4 Spectrofluorometer, Horiba Jobin Yvon GmbH) ở bước sóng  $\lambda_{\text{analyzing}} = 425 \text{ nm}$ .

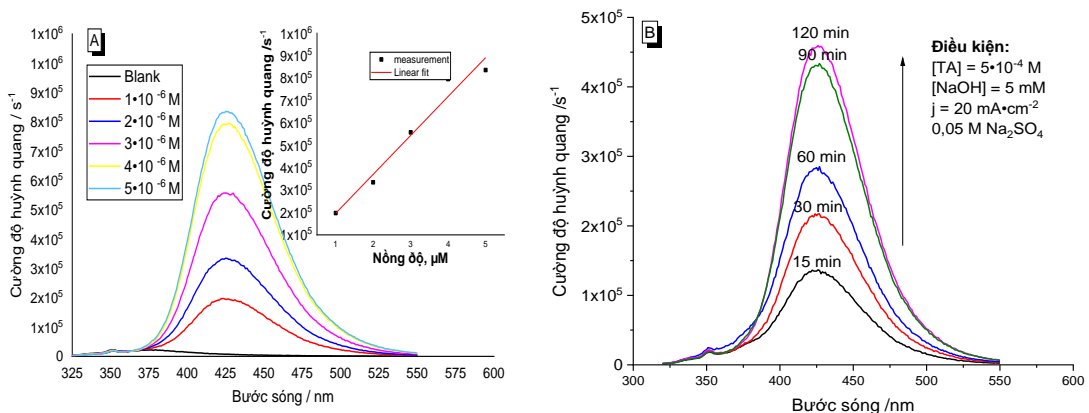
### 2.3. Phân tích mẫu bằng HPLC

Nồng độ của dung dịch TA và các sản phẩm phân hủy trong suốt quá trình điện hóa được đo bằng HPLC (Knauer), trang bị máy dò UV-vis. Cột Eurospher 100 5 C8, 250 mm×4,6 mm làm việc ở nhiệt độ môi trường xung quanh (25°C) với pha động bao gồm nước/acetonitril (95/5, v/v) ở tốc độ dòng 1 mL·min<sup>-1</sup>. Thể tích tiêm của mẫu là 20  $\mu\text{L}$ .

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đường cong hiệu chuẩn

Phổ huỳnh quang của chất chuẩn 2-HTA trong phạm vi nồng độ khảo sát được ghi lại để thiết lập đường chuẩn 2-HTA (tức gốc  $\bullet\text{OH}$  được tạo ra trong quá trình điện hóa) được biểu thị trong Hình 2A. Lưu ý rằng cường độ phổ huỳnh quang đo được trong quá trình điện hóa không bị cản trở bởi sự có mặt của các chất khác (như TA, chất điện ly hay NaOH), xem phổ huỳnh quang thu được trong quá trình điện hóa (Hình 1B). Chính vì thế, quá trình định lượng  $\bullet\text{OH}$  tạo thành dựa trên đường chuẩn này.



**Hình 2.** (A) Phổ huỳnh quang của 2-HTA ở các nồng độ khác nhau trong dung dịch nước. Hình chèn: đường cong hiệu chuẩn của 2-HTA dựa trên dữ liệu của Hình 2A. (B) Phổ huỳnh quang của 2-HTA thu được trong quá trình điện hóa

### 3.2. Ảnh hưởng điện cực làm việc

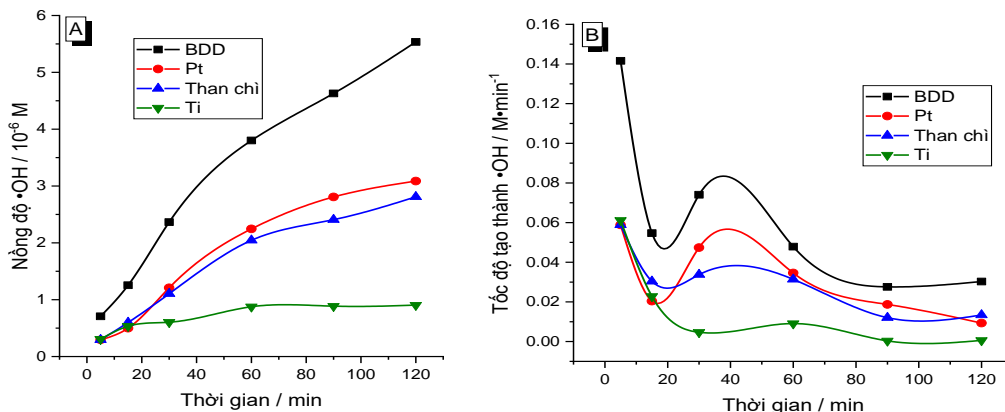
Vật liệu điện cực có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất quá trình oxy hoá trong điện hóa, vì chúng liên quan trực tiếp đến sự tạo thành gốc  $\bullet\text{OH}$ . Mỗi một vật liệu có ưu nhược điểm nhất định như độ bền vật liệu, chi phí sản xuất, khả năng tạo  $\bullet\text{OH}$  trong quá trình điện hoá (tức liên quan đến quá trình oxy hoá). Chính vì thế trong nghiên cứu này, tác giả tiến hành khảo sát trên các vật liệu điện cực khác nhau: điện cực Ti, than chì, Pt và BDD với diện tích bề mặt

tiếp xúc như nhau (3,8 cm<sup>2</sup>). Kết quả đo  $\bullet\text{OH}$  được mô tả như Hình 3.

Từ Hình 3A, có thể nhận xét như sau: Nồng độ  $\bullet\text{OH}$  trong suốt quá trình điện hóa tại điện cực BDD cao hơn nhiều so với các trường hợp còn lại. Cụ thể là, nồng độ  $\bullet\text{OH}$  tăng đều gần như tuyến tính và đạt giá trị  $5,5 \times 10^{-6} \text{ M}$  sau 120 phút (tăng gần 1,8 lần so với điện cực Pt, than chì tương ứng). Trong khi 2 điện cực Ti và than chì cho được hiệu suất gần như nhau (khoảng  $3 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) thì tại điện cực

Ti hàm lượng  $\bullet\text{OH}$  đạt giá trị rất thấp và gần như không thay đổi sau 30 phút. Sự khác biệt này được thể hiện cụ thể hơn dựa trên tốc độ tạo thành gốc  $\bullet\text{OH}$ , như được mô tả ở

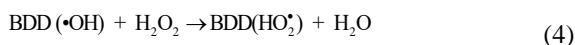
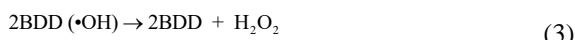
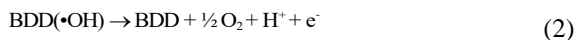
Hình 3B. Hình 3B cho thấy, tốc độ tạo thành  $\bullet\text{OH}$  giảm dần theo thời gian điện hóa, đặc biệt trong trường hợp Ti hàm lượng gốc  $\bullet\text{OH}$  sinh ra không đáng kể kể từ 30 phút về sau.



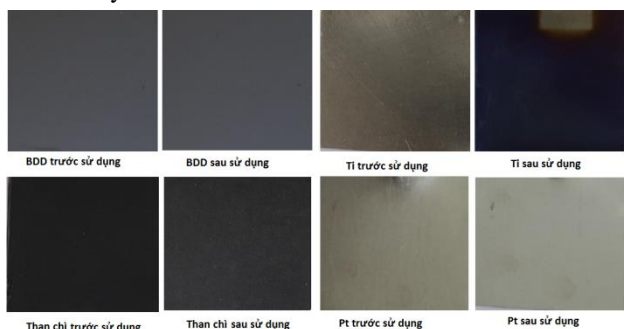
**Hình 3.** (A) Nồng độ của  $\bullet\text{OH}$  tại các điện cực làm việc khác nhau (BDD, Pt, than chì, Ti) trong thời gian điện hóa 120 phút. (B) Tốc độ tạo thành gốc  $\bullet\text{OH}$  trên một đơn vị thời gian (1 phút). Điều kiện thí nghiệm:  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{TA}] = 0,1 \text{ mM}$ , mật độ dòng  $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Sự khác biệt lớn đối với các trường hợp trên là do tính chất điện hoá khác nhau của các vật liệu điện cực làm việc có thể chia thành 3 nhóm điện cực sau:

a) **BDD:** Được đánh giá là vật liệu điện cực tốt nhất để xúc tác tạo  $\bullet\text{OH}$  trong quá trình điện hóa do quá thế giải phóng oxy cao ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ) [12-14], dựa vào hiệu quả oxy hóa nước trên bề mặt điện cực mặc dù tại mật độ dòng lớn, vì thế tạo ra  $\bullet\text{OH}$  hiệu quả hơn. Ngoài ra, khả năng oxy hoá hợp chất hữu cơ của điện cực BDD được xác nhận bởi nhiều công trình khác nhau trên thế giới [15-17], mặc dù trong quá trình đó sự oxy hoá nước còn tạo ra các sản phẩm khác nhau như ở phương trình (2-4):



Điện cực dương BDD có tính ổn định về mặt điện hóa, khả năng chống ăn mòn, chống hấp phụ bề mặt cao [18], cấu trúc bề mặt không thay đổi trước và sau điện hóa như có thể thấy ở Hình 4.



**Hình 4.** Hình ảnh điện cực trước và sau khi điện hóa. Hình ảnh từ máy chụp ảnh macro Canon 6D markII zoom lens 24-70 mm 1:4L

b) **Điện cực Pt, than chì:** Do quá thế giải phóng oxy thấp ( $E^0 < 1,8 \text{ V}$ ) nên quá trình oxy hoá nước thành  $\bullet\text{OH}$  bị

cạnh tranh bởi sự giải phóng oxy, làm cho hiệu suất tạo thành  $\bullet\text{OH}$  thấp. Kết quả thí nghiệm cho thấy, điện cực Pt rất ổn định về mặt hoá lý, độ bền vật liệu cao và không bị ăn mòn điện hóa (xem Hình 4), nên thường được ứng dụng làm điện cực đối. Ngược lại thì điện cực than chì dễ bị ăn mòn, kết quả là trên bề mặt xuất hiện các lỗ trống quan sát trực tiếp được bằng mắt thường (đáng tiếc: Góc chụp bề mặt macro bằng máy ảnh Canon 6D markII zoom lens 24-70 mm 1:4L vẫn chưa cho thấy rõ được điều này - Hình 4) và dung dịch sau khi điện hóa chứa lượng cacbon (không có hình ảnh đi kèm). Sự ăn mòn điện cực là khuyết điểm lớn vì nó dẫn đến sự xuống cấp của điện cực, mất vật liệu, làm tăng điện trở và dẫn đến mất tính ổn định [19]. Chính vì thế điện cực than chì chỉ đạt hiệu quả cao tại mật độ dòng thấp. Kết quả là, hiệu suất tạo thành  $\bullet\text{OH}$  trên 2 điện cực này thấp hơn nhiều so với điện cực BDD.

c) **Điện cực Ti:** Bề mặt điện cực dễ dàng bị oxy hoá trong quá trình điện hóa tạo ra lớp màng oxit (sự khác nhau giữa điện cực Ti trước và sau khi điện hóa chính là trên điện cực tạo một lớp màng có màu xanh sáng ánh kim). Phụ thuộc vào điện thế áp dụng trên điện cực và dung dịch điện hóa, màu sắc của lớp màng oxit có thể khác nhau trên điện cực anot Ti [20] (xem Hình 4). Điều này làm hạn chế các quá trình hoá học xảy ra trên bề mặt điện cực. Như kết quả nhìn thấy ở Hình 3A, hàm lượng gốc  $\bullet\text{OH}$  tạo ra trong quá trình điện hóa bởi Ti thấp hơn với các trường hợp còn lại. Chính vì thế, điện cực Ti thường được mạ lớp oxit kim loại khác nhau (như  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ...) để cải thiện tính oxy hoá đáng kể của mình. Tuy nhiên, để có một sự đánh giá toàn diện chuyên sâu hơn, tác giả đề xuất sử dụng các phương pháp đo như đo ảnh SEM, đo cấu trúc bề mặt, pha tinh thể của lớp oxit trên Ti (như dạng anatase và rutile) bằng XRD [21].

Ưu nhược điểm của các điện cực có thể so sánh tóm tắt trong Bảng 1 dựa trên các công trình nghiên cứu trước đây [22, 23].

**Bảng 1.** Ưu nhược điểm các loại điện cực thí nghiệm

Loại điện cực	Ưu điểm	Nhược điểm	Quá thế
BDD	Quá thế giải phóng oxy cao. Khả năng phân hủy hầu hết các chất hữu cơ. Độ dẫn điện tốt thậm chí ở nhiệt độ thấp. Độ bền điện hoá cao và khả năng chống ăn mòn tốt.	Đắt tiền. Giảm hiệu suất trong dung dịch chứa nồng độ thấp.	2,3-2,7 V trong 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [23]
Pt	Có tính ổn định điện hoá, hoá lý cao ở vùng thế năng rộng. Độ bền vật liệu cao. Được ứng dụng phổ biến trong các thí nghiệm đòi hỏi độ tinh khiết cao từ vật liệu.	Đắt tiền. Quá thế giải phóng oxy thấp. Ít sử dụng trong công nghiệp xử lý nước thải.	1,6 V trong 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [23]
Than chì	Rẻ tiền. Ứng dụng rộng rãi trong các thí nghiệm khám phá, cải tiến vật liệu	Độ ăn mòn cao. Quá thế giải phóng oxy thấp. Hiệu suất khoáng hoá thấp.	1,7 V trong 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [23]
Ti	Rẻ tiền. Độ bền cao trong môi trường. Độ dẫn điện tốt. Ứng dụng rộng rãi làm vật liệu nền trong thí nghiệm (Ti/PbO <sub>2</sub> , Ti/SnO <sub>2</sub> , Ti/TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> , Ti/Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	-	-

### 3.3. Ảnh hưởng mật độ dòng

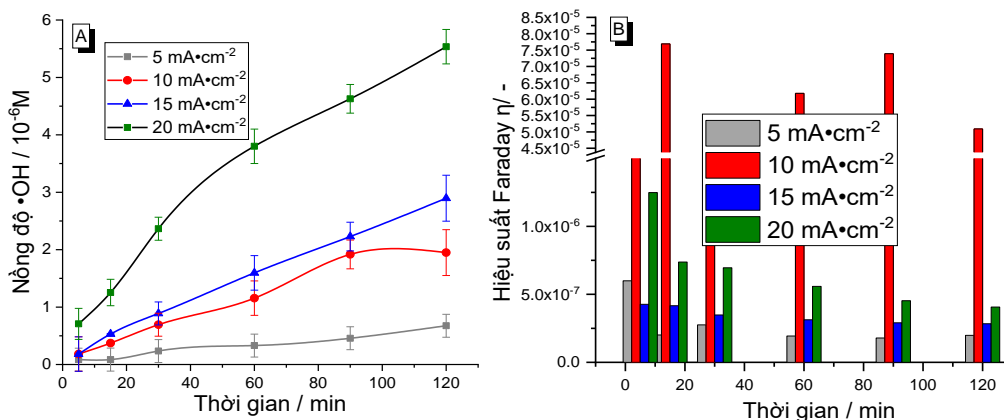
Mật độ dòng điện áp dụng,  $j$ , được xem là một yếu tố quan trọng quyết định đến hiệu suất tạo thành gốc  $\bullet\text{OH}$  [24]. Trong nghiên cứu này, mật độ dòng điện được kiểm soát trong khoảng từ 5 đến 20 mA·cm<sup>-2</sup> để theo dõi sự ảnh hưởng của nó đến sự hình thành  $\bullet\text{OH}$  trong dung dịch điện hóa chứa 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Hình 5A), trong đó 5 mM NaOH cũng được thêm vào để tăng độ hòa tan của TA.

Lưu ý rằng, hiệu suất tức thời của  $\bullet\text{OH}$  liên quan đến tổng số electron đi qua bề mặt của điện cực làm việc, được mô tả bằng phương trình:  $n_e = \frac{1}{F} \int I(t) dt$ . Trong đó,  $F$  (s·A·mol<sup>-1</sup>) là hằng số Faraday và  $I(t)$  (A) là cường độ dòng điện tại thời gian  $t$  (s). Vì sự mất mát của hiệu suất dòng

điện liên quan đến sự giải phóng oxy, nên hiệu suất Faraday ( $\eta$ ) đối với sự hình thành 2-HTA trong quá trình được xác định như công thức:

$$\eta = \frac{CVF}{\int I(t) dt} \quad (5)$$

Trong đó,  $C$  (mol·L<sup>-1</sup>) là nồng độ của 2-HTA,  $V$  (0,25 L) là thể tích dung dịch điện hóa,  $F$  là hằng số Faraday (96 485 s·A·mol<sup>-1</sup>), vì cường độ dòng điện chạy qua  $I$  không đổi theo thời gian nên tích phân  $\int I(t) dt$  bằng tích số  $I \cdot t$ . Dựa vào công thức trên, tác giả tính được hiệu suất Faraday cho quá trình tạo sản phẩm 2-HTA, như dự đoán chỉ số này nhỏ hơn rất nhiều lần so với 1 ( $\eta \ll 1$ ), kết quả được hiển thị Hình 5B.



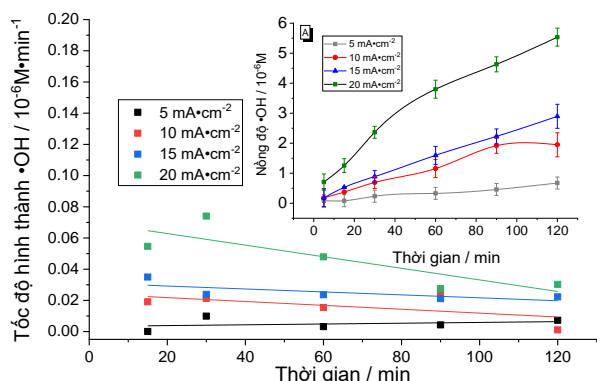
**Hình 5.** (A) Nồng độ của  $\bullet\text{OH}$  và (B) Hiệu suất Faraday ( $\eta$ ) tại thời gian  $t$  ở các mật độ dòng khác nhau,  $[TA]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M, 5 mM NaOH được thêm vào để tăng độ hòa tan của TA, dung dịch chất điện hóa  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05$  M, nồng độ ban đầu của gốc  $\bullet\text{OH}$  bằng 0

Trong quá trình điện hóa dưới dòng điện một chiều các phân tử TA bị tấn công bởi các gốc  $\bullet\text{OH}$  tạo thành 2-HTA (Hình 1), sau đó được tính toán dựa vào cường độ huỳnh quang của 2-HTA như ở Hình 5A. Ở Hình 5A ta thấy rằng, sự gia tăng nồng độ của  $\bullet\text{OH}$  tạo ra không tỷ lệ thuận với sự gia tăng của mật độ dòng hiện tại. Ví dụ, nồng độ của gốc  $\bullet\text{OH}$  đo được dưới  $0,7 \times 10^{-6}$  M sau 120 phút tại mật độ dòng

nhỏ nhất ( $j = 5$  mA·cm<sup>-2</sup>), trong khi đó  $5,5 \times 10^{-6}$  M  $\bullet\text{OH}$  ghi nhận được tại mật độ dòng gấp 4 lần ( $j = 20$  mA·cm<sup>-2</sup>).

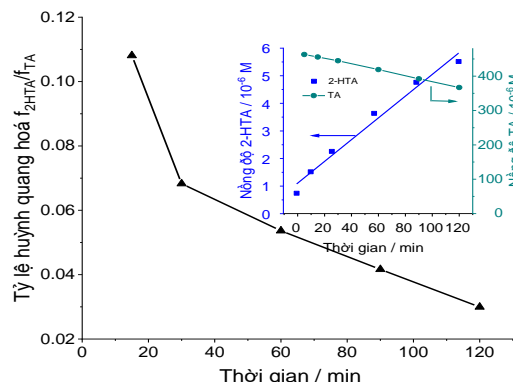
Trong khi tốc độ hình thành gốc  $\bullet\text{OH}$  (Hình 6) tại mật độ dòng  $j$  từ 5 đến 15 mA·cm<sup>-2</sup> ổn định, tác giả quan sát thấy, sự suy giảm nhẹ của nó tại  $j = 20$  mA·cm<sup>-2</sup>. Hình chèn 6 biểu thị hiệu quả tạo  $\bullet\text{OH}$  trên một đơn vị mật độ dòng (1 mA·cm<sup>-2</sup>) tại mật độ dòng khác nhau, chỉ ra rằng tốc độ

hình thành của gốc  $\bullet\text{OH}$  đạt giá trị cao nhất tại mật độ dòng cao nhất ( $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Kết quả này có thể mâu thuẫn với những gì chúng ta mong đợi rằng: Ở mật độ dòng cao, kèm theo các phản ứng phụ xảy ra trên điện cực dẫn đến suy giảm tốc độ tạo thành thực tế của các gốc  $\bullet\text{OH}$ . Điều này cũng được lập luận bởi I Kisacik và cộng sự [16] rằng, sự giải phóng khí trên bề mặt của điện cực BDD (Phương trình 2) ở mật độ dòng cao sẽ làm vô hiệu hoá vị trí hoạt động của bề mặt điện cực, và do đó nó làm giảm một phần tốc độ hình thành các gốc  $\bullet\text{OH}$ . Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm của tác giả chỉ ra rằng,  $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  là giá trị tối ưu cho tốc độ hình thành của  $\bullet\text{OH}$ .



**Hình 6.** Tốc độ hình thành gốc  $\bullet\text{OH}$  tại các mật độ dòng  $j$ ,  $[\text{TA}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 5 \text{ mM}$  được thêm vào để tăng độ tan của TA,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$  được sử dụng làm chất điện hóa hỗ trợ. Hình chèn: Nồng độ của  $\bullet\text{OH}$  trên  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  tại khoảng thời gian  $t$  ở các mật độ dòng  $j$

Sự mâu thuẫn ở trên có thể được giải thích bởi sự hỗ trợ tích cực của chất điện hóa trong dung dịch nước, dẫn đến việc sản xuất nhiều hơn các cấu tử đóng góp quá trình oxy hoá, như phương trình (3), (4), (6) [25], thúc đẩy sự hình thành  $\bullet\text{OH}$ . Hơn nữa, BDD được đánh giá là vật liệu điện cực tối ưu để tạo  $\bullet\text{OH}$ , do quá thế giải phóng oxy cao [12-14] cho thấy, quá trình oxy hóa anốt hiệu quả ngay trên bề mặt của điện cực tại mật độ dòng điện cao. Do đó,  $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  được xem là mật độ dòng tối ưu để tạo gốc  $\bullet\text{OH}$ .



**Hình 7.** Tỷ lệ huỳnh quang hoá tại mật độ dòng  $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $[\text{TA}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 5 \text{ mM}$  được thêm vào để tăng độ tan của TA,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$ . Hình chèn: Nồng độ 2-HTA tạo thành và TA suy giảm theo thời gian

Tỷ lệ hydroxyl hóa của  $\bullet\text{OH}$  ( $\gamma_{\text{TAOH}}$ ) thành 2-HTA (hay được gọi là tỷ lệ huỳnh quang hoá) trong quá trình trên được xác định dựa trên tỷ số giữa tốc độ hình thành 2-HTA và tốc độ phân hủy TA. Hình chèn 7 biểu thị nồng độ 2-HTA và hàm lượng TA phân hủy (đo từ HPLC), cho thấy rằng hệ số tỷ lệ giữa chúng  $\gamma_{\text{TAOH}} = f_{2\text{-HTA}} / f_{\text{TA}}$  là 0,03 và 0,12 theo thời gian điện hóa tương ứng 2 phút đến 120 phút.

#### 4. Kết luận

Phương pháp đo gián tiếp gốc  $\bullet\text{OH}$  bằng quang phổ huỳnh quang là một phương pháp có độ nhạy cao, có thể phát hiện sản phẩm huỳnh quang với nồng độ rất thấp như trong trường hợp nghiên cứu này (nồng độ chất huỳnh quang được thực hiện ở phạm vi  $\mu\text{M}$ ).

Nghiên cứu đã chỉ ra được điều kiện tối ưu cho hai thông số lựa chọn thử nghiệm: Điện cực BDD (thông qua so sánh hiệu suất tạo  $\bullet\text{OH}$  giữa các điện cực ở Phần 3.2) và mật độ dòng  $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (thông qua chỉ số Tốc độ hình thành  $\bullet\text{OH}$  và Nồng độ  $\bullet\text{OH}$  trên  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Các thông số còn lại như nồng độ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dung dịch đệm NaOH, nồng độ ban đầu TA lựa chọn dựa trên công bố trước [26]. Lúc đó, hàm lượng gốc  $\bullet\text{OH}$  đo được là  $5,5 \times 10^{-6} \text{ M}$  với hiệu suất Faraday nằm trong khoảng  $10^{-5} \sim 10^{-7}$  và tỷ lệ huỳnh quang hoá  $\gamma_{\text{TAOH}} = 0,03 \sim 0,12$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Deng, R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment". *Curr. Pollution Rep.* 1, 2015, 167-176.
- [2] D.L. Sedlak and A.W. Andren, "Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent", *Environ. Sci. Technol.* 25, 1991, 777-782.
- [3] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, Ch. Comminellis, "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode", *Electrochim. Acta.* 46, 2001, 3573-3578.
- [4] A. Morão, A. Lopes, M. T. Pessoa de Amorim, I.C. Gonçalves, "Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment", *Electrochim. Acta.* 49, 2004, 1587-1595.
- [5] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, "Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes". *J. Appl. Electrochem.* 33, 2003, 951-957.
- [6] P. Canizares, C. Saez, J. Lobato, M. A Rodrigo, "Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes", *Electrochim. Acta.* 49, 2004, 4641-4650.
- [7] X. Fang, G. Mark, C. von Sonntag, "OH Radical Formation by Ultrasound in Aqueous Solutions Part I: The Chemistry Underlying the Terephthalate Dosimeter", *Ultrason. Sonochem.* 3, 1996, 57-63.
- [8] K. Bubacz, E. Kusiak-Nejman, B. Tryba, A. W Morawski, "Investigation of OH radicals formation on the surface of  $\text{TiO}_2/\text{N}$  photocatalyst at the presence of terephthalic acid solution. Estimation of optimal conditions", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 261, 2013, 7-11.
- [9] M. Janus, J. Choina, A.W. Morawski, "Azo dyes decomposition on new nitrogen-modified anatase  $\text{TiO}_2$  with high adsorptivity", *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1-5.
- [10] Q. Xiao, L. Ouyang, "Photocatalytic activity and hydroxyl radical formation of carbon-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystalline: Effect of calcination temperature", *Chem. Eng. J.* 148, 2009, 248-253.
- [11] Đặc tính lớp phủ BDD: <https://www.neocoat.ch/en/products/electrodes/bdd-si>.
- [12] P. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, C. Comminellis, "Electrochemical Oxidation of Water on Synthetic, Boron-Doped Diamond Thin Film Anodes", *J. Appl. Electrochem.* 33, 2003, 151-154.

- [13] A. Kapalka, G. Fóti, C. Comninellis, "Determination of the Tafel Slope for Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes", *Electrochem. Commun.* 10, 2008, 607-610.
- [14] D.A. Garcia-Osorio, R. Jaimes, J. Vazquez-Arenas, R.H. Lara, J. Alvarez-Ramirez, "The Kinetic Parameters of the Oxygen Evolution Reaction (OER) Calculated on Inactive Anodes Via EIS Transfer Functions: •OH Formation", *J. Electrochem. Soc.* 164, 2017, E3321-E3328.
- [15] M. Santana, L. de Faria, J. Boodts, "Electrochemical characterisation and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode", *Electrochim Acta.* 50, 2005, 2017-2027.
- [16] I. Kisacik, A. Stefanova, S. Ernst, H. Baltruschat, "Oxidation of carbon monoxide, hydrogen peroxide and water at a boron doped diamond electrode: the competition for hydroxyl radicals", *Phys Chem Chem Phys.* 15, 2013, 4616-4624
- [17] G. Zhao, S. Shen, M. Li, D. Li, "The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes", *Chemosphere*, 73, 2008, 1407-1413.
- [18] Nguyễn Tiên Hoàng, "Physical and electrochemical properties of Boron-Doped Diamond (BDD) electrode", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, Vo. 18, No. 6, 2020, 41-45.
- [19] M. Shestakova, M. Sillanpää, "Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater". *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 16, 2017, 223-238.
- [20] A. Karambakhsh, A. Afshar, S. Ghahramani, P. Malekinejad, "Pure Commercial Titanium Color Anodizing and Corrosion Resistance". *J. Mater. Eng. Perform.* 20(9), 2011, 1690-1696.
- [21] M.V. Diamanti, M. Ormellese, M. P. Pedferri, "Alternating current anodizing of titanium in halogen acids combined with Anodic Spark Deposition: Morphological and structural variations", *Corros. Sci.* 52, 2010, 1824 - 1829.
- [22] M. Shestakova, M. Sillanpää, "Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater." *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 16, 2017, 223-238.
- [23] M. J. K. Bashir, J. W. Lim, S.Q. Aziz, S.S. Abu Amr, "Electrochemical Oxidation Process Contribution in Remediating Complicated Wastewaters". In book: *Wastewater Engineering: Types, Characteristics and Treatment Technologies* 81 – 91.
- [24] M. J. Pacheco, V. Santos, L. Ciriaco, A. Lopes, "Electrochemical degradation of aromatic amines on BDD electrodes. *J. Hazard. Mater.* 186, 2011, 1033-1041".
- [25] M. Murugananthan, S. S. Latha, G. B. Raju, S. Yoshihara, "Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes", *Sep. Purif. Technol.* 79, 2011, 56-62.
- [26] T. H. Nguyen, "Padan 95 SP treatment by electrochemical process and its combination with other techniques", (Doctoral Dissertation), TU Chemnitz, 2019. <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa2-359516>.