

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



**TRƯƠNG THỊ BÌNH GIANG**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC, ĐẶC TRƯNG  
CẤU TRÚC, KỸ THUẬT GHÉP NỐI HỆ ĐIỆN HÓA VỚI  
SẮC KÝ KHÍ ĐỂ PHÂN TÍCH CÁC SẢN PHẨM CỦA  
PHẢN ỨNG KHỬ CÁC HỢP CHẤT CHỨA NITROGEN**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Hà Nội – 2024**

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**TRƯƠNG THỊ BÌNH GIANG**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC, ĐẶC TRƯNG  
CẤU TRÚC, KỸ THUẬT GHÉP NỐI HỆ ĐIỆN HÓA VỚI  
SẮC KÝ KHÍ ĐỂ PHÂN TÍCH CÁC SẢN PHẨM CỦA  
PHẢN ỨNG KHỬ CÁC HỢP CHẤT CHỨA NITROGEN**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Ngành: Hóa phân tích**

**Mã số: 9 44 01 18**

**Xác nhận của Học viện  
Khoa học và Công nghệ**

**Người hướng dẫn 1**  
*(Ký, ghi rõ họ tên)*

**Người hướng dẫn 2**  
*(Ký, ghi rõ họ tên)*

**TS. Dương Tuấn Hưng    TS. Hoàng Thị Hương Thảo**

**Hà Nội – 2024**

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án “**Nghiên cứu chế tạo điện cực, đặc trưng cấu trúc, kỹ thuật ghép nối hệ điện hóa với sắc ký khí để phân tích các sản phẩm của phản ứng khử các hợp chất chứa nitrogen**” là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Các kết quả nghiên cứu được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tôi và nhóm nghiên cứu. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, trung thực, rõ ràng. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Hà Nội, ngày tháng năm 2024*

**Tác giả luận án**

**Trương Thị Bình Giang**

## LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới **TS. Dương Tuấn Hưng** và **TS. Hoàng Thị Hương Thảo** đã giao đề tài và trực tiếp hướng dẫn, tận tâm chỉ bảo, hỗ trợ giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận án.

Em xin cảm ơn thầy cô khoa Hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ đã giảng dạy, hướng dẫn em hoàn thành các học phần và các chuyên đề trong chương trình đào tạo; cảm ơn Ban lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ đã giúp đỡ em hoàn thành các thủ tục trong thời gian học tập và thực hiện luận án.

Em cũng gửi lời cảm ơn chân thành đến các cô chú, anh chị em – là cán bộ phòng Hóa Phân tích – Viện Hóa học đã giúp đỡ, động viên tinh thần cũng như tạo điều kiện hết sức về mặt trang thiết bị máy móc cho em trong suốt quá trình làm thực nghiệm tại phòng.

Em xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo Trường Đại học Vinh, đặc biệt là Ban lãnh đạo và các thầy cô khoa Hóa học – Trường Sư phạm – Trường Đại học Vinh đã quan tâm, động viên, đóng góp các ý kiến quý báu cũng như giúp đỡ tạo điều kiện thuận lợi về thời gian, công việc để em học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng, em xin gửi lời biết ơn sâu sắc đến gia đình, người thân, bạn bè, đồng nghiệp đã luôn đồng hành và giúp đỡ em về mọi mặt trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Xin trân trọng cảm ơn!

*Hà Nội, ngày tháng năm 2024*

**Tác giả luận án**

**Trương Thị Bình Giang**

## MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN .....	i
LỜI CẢM ƠN .....	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT .....	vi
DANH MỤC BẢNG.....	viii
DANH MỤC HÌNH .....	x
MỞ ĐẦU .....	1
Chương 1. TỔNG QUAN .....	4
1.1. Tổng quan về phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen .....	4
1.1.1. Giới thiệu .....	4
1.1.2. Cơ chế của phản ứng khử điện hóa nitrate (NO <sub>3</sub> RR) và nitrogen (NRR).....	4
1.1.3. Một số loại xúc tác điện hóa sử dụng trong phản ứng khử nitrate và khử nitrogen .....	13
1.2. Phương pháp phân tích sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen .....	30
1.2.1. Phân tích các sản phẩm trong pha khí .....	30
1.2.2. Phân tích các sản phẩm trong dung dịch .....	37
1.2.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu hệ ghép nối phản ứng điện hóa với sắc ký khí (EC-GC).....	38
Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM .....	44
2.1. Thiết bị, dụng cụ và hoá chất .....	44
2.1.1. Thiết bị .....	44
2.1.2. Dụng cụ .....	44
2.1.3. Hoá chất .....	45
2.2. Chế tạo điện cực và đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu điện cực .....	45
2.2.1. Chế tạo điện cực.....	45

2.2.2. Đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu điện cực.....	46
2.3. Ghép nối hệ điện hoá với sắc ký khí (EC-GC) .....	47
2.4. Xây dựng phương pháp phân tích các sản phẩm trong pha khí của phản ứng khử điện hóa nitrate .....	49
2.4.1. Khảo sát điều kiện tách và phân tích khí H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	49
2.4.2. Xây dựng đường chuẩn phân tích các khí H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	50
2.4.3. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích H <sub>2</sub> và N <sub>2</sub> .....	52
2.5. Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa .....	56
2.5.1. Phân tích các sản phẩm H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> trong pha khí .....	56
2.5.2. Phân tích các sản phẩm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> trong dung dịch .....	59
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	64
3.1. Chế tạo điện cực và đặc trưng cấu trúc của vật liệu điện cực.....	64
3.2. Đặc trưng điện hóa của điện cực Cu-nanosphere .....	67
3.2.1. Phương pháp quét thế tuyến tính .....	67
3.2.2. Phương pháp đo dòng điện - thời gian.....	69
3.3. Hệ ghép nối sắc ký khí với hệ phản ứng điện hóa.....	69
3.3.1. Bộ lấy mẫu khí tự động.....	69
3.3.2. Hệ pha mẫu khí để xây dựng phương pháp phân tích .....	71
3.3.3. Hệ ghép nối EC-GC .....	74
3.4. Phản ứng khử điện hoá nitrate .....	75
3.4.1. Xây dựng phương pháp và xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích khí H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	75
3.4.2. Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrate .....	97
3.4.3. Đánh giá hiệu suất và tốc độ tổng hợp NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> của phản ứng khử điện hóa nitrate.....	101
3.5. Phản ứng khử điện hóa nitrogen .....	104
3.5.1. Hoạt tính xúc tác điện cho NRR của Cu-nanosphere .....	104

3.5.2. Đánh giá hiệu suất và tốc độ tổng hợp $\text{NH}_4^+$ trong quá trình phản ứng khử điện hóa nitrogen .....	106
3.5.3. Nhận xét về hoạt tính xúc tác của điện cực Cu và Cu-nanosphere đối với phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen .....	110
KẾT LUẬN .....	112
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN .....	113
DANH MỤC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN .....	114
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	115
PHỤ LỤC .....	134

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT

<b>Ký hiệu</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	Hiệp hội các nhà hóa phân tích chính thống
CA	Chronoamperometry	Phương pháp áp thế không đổi
CO <sub>2</sub> RR	Carbon Dioxide Reduction Reaction	Phản ứng khử CO <sub>2</sub>
CPVS	Cyclic Voltammetric Stripping	Tách vòng theo chu kỳ
CV	Cyclic Voltammetry	Phương pháp Von – Ampe vòng
DAT	3,5-diamino-1,2,4-triazole	
EDX	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
FE	Faradaic Efficiency	Hiệu suất Faraday
HER	Hydrogen Evolution Reaction	Phản ứng tạo H <sub>2</sub>
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
IC	Ion Exchange Chromatography	Sắc ký trao đổi ion
IR	Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại
KPH	Not Detected	Không phát hiện
LSV	Linear Sweep Voltammetry	Phương pháp quét thế tuyến tính
MDL	Method Detection Limit	Giới hạn phát hiện của phương pháp



MQL	Method Quantitation Limit	Giới hạn định lượng của phương pháp
MFC	Mass Flow Controller	Bộ điều khiển lưu lượng khí
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân
NO <sub>3</sub> RR	Nitrate Reduction Reaction	Phản ứng khử nitrate
NRR	Nitrogen Reduction Reaction	Phản ứng khử nitrogen
OEMS	Online Electrochemical Mass Spectrometry	Phương pháp khối phổ điện hóa trực tuyến
PA	Pure Chemical Analysis	Hóa chất tinh khiết phân tích
Pb-UPD	Underpotential Deposition of Lead	Mạ Chì ở thế khử thấp
PTN	Laboratory	Phòng thí nghiệm
RHE	Reversible Hydrogen Electrode	Điện cực hydrogen thuận nghịch
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
UV-Vis	Ultraviolet-Visible	Phổ hấp thụ phân tử - tử ngoại – khả kiến
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
XRD	X-Ray Diffraction	Phổ nhiễu xạ tia X

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Tổng hợp một số MOF dùng cho phản ứng khử điện hóa nitrogen. .....	22
Bảng 2.1. Bảng quy hoạch thực nghiệm khảo sát điều kiện phân tích H <sub>2</sub> .....	50
Bảng 2.2. Cách pha dây khí dùng trong xây dựng đường chuẩn phân tích H <sub>2</sub> .....	51
Bảng 2.3. Thông số xây dựng đường chuẩn phân tích NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	59
Bảng 2.4. Thông số xây dựng đường chuẩn phân tích NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	60
Bảng 2.5. Thông số xây dựng đường chuẩn phân tích N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . .....	61
Bảng 3.1. Điện tích Pb <sub>UPD</sub> của điện cực Cu và Cu-nanosphere .....	66
Bảng 3.2. Kết quả điện tích peak GC của các lần phân tích lặp lại mẫu khí H <sub>2</sub> 2% từ hệ pha khí và từ bình khí chuẩn.....	72
Bảng 3.3. Diện tích peak H <sub>2</sub> tại các điều kiện nhiệt độ và áp suất cột khảo sát. .....	79
Bảng 3.4. Thời gian lưu của peak H <sub>2</sub> (phút) tại các điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột khảo sát. ....	79
Bảng 3.5. Độ phân giải của peak H <sub>2</sub> với peak O <sub>2</sub> tại các điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột khảo sát.....	80
Bảng 3.6. Tương quan giữa nồng độ và diện tích peak GC của khí H <sub>2</sub> .....	80
Bảng 3.7. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích khí H <sub>2</sub> . .....	83
Bảng 3.8. Kết quả các lần phân tích lặp của mẫu H <sub>2</sub> 0,498%.....	84
Bảng 3.9. Kết quả các lần phân tích lặp của mẫu H <sub>2</sub> 1,961%.....	85
Bảng 3.10. Kết quả các lần phân tích lặp của mẫu H <sub>2</sub> 9,091%.....	85
Bảng 3.11. Kết quả độ thu hồi của mẫu CRM khí H <sub>2</sub> 2,0%. .....	87
Bảng 3.12. Thời gian lưu của peak N <sub>2</sub> (phút) tại các điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột khảo sát. ....	88
Bảng 3.13. Độ phân giải peak N <sub>2</sub> và O <sub>2</sub> tại các điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột khảo sát.....	88
Bảng 3.14. Tương quan giữa nồng độ và diện tích peak GC của khí N <sub>2</sub> .....	90
Bảng 3.15. Kết quả sự phụ thuộc giữa diện tích peak với nồng độ N <sub>2</sub> sau khi trừ nền trực tiếp. ....	91
Bảng 3.16. Tương quan giữa nồng độ và diện tích peak N <sub>2</sub> .....	92

Bảng 3.17. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích khí N <sub>2</sub> .....	94
Bảng 3.18. Kết quả phân tích lặp của mẫu N <sub>2</sub> 0,5%.....	95
Bảng 3.19. Kết quả phân tích lặp của mẫu N <sub>2</sub> 10%.....	95
Bảng 3.20. Kết quả phân tích lặp của mẫu N <sub>2</sub> 20%.....	95
Bảng 3.21. Kết quả độ thu hồi của mẫu CRM khí N <sub>2</sub> 0,5%. ....	96
Bảng 3.22. Kết quả độ thu hồi của mẫu CRM khí N <sub>2</sub> 10%. ....	97
Bảng 3.23. Kết quả độ thu hồi của mẫu CRM khí N <sub>2</sub> 20%. ....	97
Bảng 3.24. Kết quả phân tích H <sub>2</sub> trong phản ứng khử điện hóa nitrate.....	98
Bảng 3.25. Kết quả phân tích N <sub>2</sub> trong phản ứng khử điện hóa nitrate.....	99
Bảng 3.26. Kết quả phân tích NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> trong phản ứng khử điện hóa nitrate.....	99
Bảng 3.27. Kết quả phân tích NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> trong phản ứng khử điện hóa nitrate. ...	100
Bảng 3.28. Tổng hiệu suất của các sản phẩm khử điện hóa nitrate. ....	100

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Các sản phẩm có thể có từ quá trình khử ion nitrate. ....	5
Hình 1.2. Biểu đồ Frost–Ebsworth của các các dạng hợp chất của nitrogen ở pH 0,0 và pH 14,0. ....	6
Hình 1.3. Biểu đồ Pourbaix của hệ N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O và các sản phẩm nitrogen.....	7
Hình 1.4. Con đường phản ứng khử nitrate điện hoá trực tiếp và gián tiếp. ....	8
Hình 1.5. Cơ chế trực tiếp của phản ứng khử nitrate điện hoá .....	8
Hình 1.6. Cơ chế phản ứng có thể có của NRR trên chất xúc tác không đồng nhất. ....	12
Hình 1.7. Đường cong phân cực ở các nồng độ ion NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> khác nhau trong chất điện ly NaOH 1 M.....	14
Hình 1.8. Von-Ampe quét thế vòng trong KCl 0,1 M với điện cực giọt thủy ngân treo HMDE .....	15
Hình 1.9. Hiệu suất xúc tác điện của O-Cu PTCDA.. ....	16
Hình 1.10. Hoạt tính ban đầu khử nitrate phụ thuộc vào hàm lượng chất xúc tiến trong pha kim loại (X/(M + X) ở %) đối với xúc tác hợp kim được xúc tác bởi đồng hoặc bạc.....	17
Hình 1.11. Hiệu suất Faraday và tốc độ tổng hợp của NH <sub>3</sub> với điện cực Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SS ở các thế khử khác nhau.....	18
Hình 1.12. Mật độ dòng điện và hiệu suất năng lượng nửa phản ứng của NH <sub>3</sub> với các điện cực khác nhau. ....	18
Hình 1.13. Ảnh hưởng của giới hạn điện thế cao hơn đến dòng điện khử trong phép đo Von-Ampe quét thế vòng.. ....	19
Hình 1.14. Von-Ampe quét thế vòng được đo tại: a) đồng đa tinh thể và b) đồng (111) các điện cực với sự có mặt của NaNO <sub>3</sub> 5 mM trong sodium perchlorate 0,1 M. ....	20
Hình 1.15. Von-Ampe quét thế vòng được đo ở điện cực đa tinh thể đồng... ..	21
Hình 1.16. a) Mặt trên và mặt bên của MOF 2D. b) Năng lượng hấp phụ của các phân tử N <sub>2</sub> và H <sub>2</sub> O trên các MOF khác nhau. c) Các mặt nhìn của các chất trung gian ở mỗi bước hydrogen hóa thông qua cả cơ chế xa và xen kẽ của NRR. d-e) Năng lượng tự do Gibbs của NRR trên MOF dựa trên Mo. ....	23

Hình 1.17. a) Các cơ chế liên quan của NRR trên bề mặt xúc tác thông qua các cơ chế xen kẽ và xa. Các cấu hình năng lượng tự do được tính toán của NRR trên nanosheet OsC <sub>4</sub> S <sub>4</sub> thông qua con đường xen kẽ (b) xa và (c). .....	24
Hình 1.18. Đường cong CV của Cu <sub>3</sub> P/CF. ....	26
Hình 1.19. a) Các FE được nghiên cứu trước đây về NO <sub>3</sub> RR so với các chất điện phân dựa trên Cu và Cu đã chọn. b) Các FE được nghiên cứu và đo mật độ dòng điện ở điện thế ứng dụng cho các chất điện phân dựa trên Cu và Cu đã chọn. ....	27
Hình 1.20. Cơ chế đề xuất quá trình mạ Cu a) Không có phụ gia DAT; b) Có phụ gia DAT. ....	29
Hình 1.21. Hình ảnh SEM của màng Cu trong dung dịch mạ CuSO <sub>4</sub> 0,1M và dung dịch DAT 0,01M. ....	29
Hình 1.22. a) Túi chứa mẫu khí (gas sampling bag), b) Bình chứa mẫu khí (gas sampling bottle/bulb), c) Kim tiêm kín khí (Gas tight syringe). ....	32
Hình 1.23. Sơ đồ tổng quan của GC1 (Agilent 7890). ....	33
Hình 1.24. Thiết kế sắc ký để phân tích hydrogen và khí khác .....	34
Hình 1.25. a) FID xác định 1000 mg/L (v/v) của C <sub>1</sub> và 250 mg/L (v/v) của C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> ; b) FID xác định 10.000 mg/L (v/v) CO và CO <sub>2</sub> ; c) TCD xác định 10.000 mg/L (v/v) CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> và CO; d) FPD xác định 10 mg/L (v/v) H <sub>2</sub> S. ....	35
Hình 1.26. Sắc ký đồ của hỗn hợp các chất chuẩn ở các điều kiện sắc ký quy định. ....	36
Hình 1.27. Tập hợp các sắc ký đồ đại diện của các sản phẩm ở thể khí sinh ra trong quá trình khử CO <sub>2</sub> . Điều kiện thí nghiệm: Điện cực Cu tác dụng được Cu <sub>2</sub> O có thêm PdCl <sub>2</sub> vào bình điện phân KHCO <sub>3</sub> 0,1M. Điện thế áp dụng -1,0 V [170]. ....	40
Hình 1.28. Sắc ký đồ cho cả detector ion hóa ngọn lửa (FID) và detector dẫn nhiệt (TCD) cho hỗn hợp khí hiệu chuẩn. ....	41
Hình 1.29. Hiệu suất phản ứng khử điện hóa nitrate thành NH <sub>3</sub> của Cu@hNCNC với các nồng độ NO <sub>x</sub> <sup>-</sup> khác nhau ở thế -1,5 V trong chất điện phân trung tính (pH = 7). ....	42
Hình 2.1. Sơ đồ ghép nối hệ bình khí và kiểm soát khí chuẩn với hệ phản ứng điện hóa (EC) với sắc ký khí (GC). ....	47
Hình 2.2. Hệ phản ứng điện hoá (EC) ghép nối online với hệ phân tích sắc ký khí (GC). ....	47

Hình 2.3. Cấu tạo bình H-cell cho phản ứng điện hóa.....	48
Hình 3.1. Đo điện thế theo thời gian ở mật độ $-4,5 \text{ mA/cm}^2$ của điện cực Cu trong dung dịch $\text{CuSO}_4$ $0,1\text{M}$ và trong dung dịch $\text{CuSO}_4$ $0,1\text{M} + \text{DAT}$ $10\text{mM}$ . .....	64
Hình 3.2. Hình ảnh SEM và hình ảnh quang học của điện cực Cu có cấu trúc nano hạt cầu (Cu-nanosphere).....	65
Hình 3.3. Hình ảnh SEM và hình ảnh quang học của điện cực Cu. ....	65
Hình 3.4. a) Giảm nhiễu xạ tia X (XRD); b) phổ XPS của Cu và Cu-nanosphere.....	65
Hình 3.5. Phép đo CV của Cu đa tinh thể trong dung dịch $\text{HClO}_4$ $100 \text{ mM} + \text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \text{ mM} + \text{KCl}$ $20 \text{ mM}$ . ....	66
Hình 3.6. Đo điện thế quét tuyến tính LSV trong $\text{Na}_2\text{SO}_4$ có và không có $\text{NaNO}_3$ của điện cực Cu và Cu-nanosphere.....	67
Hình 3.7. a) Đo CA của điện cực Cu và Cu-nanosphere trong dung dịch $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ M} + \text{NaNO}_3$ $0,1 \text{ M}$ tại thế khử $-1,3 \text{ V vs. RHE}$ ; b) Tổng mật độ dòng của điện cực Cu và Cu-nanosphere tại các thế khác nhau.....	69
Hình 3.8. Sơ đồ bộ lấy mẫu ở trạng thái a) Van mở, và b) Van đóng. ....	71
Hình 3.9. Sơ đồ hệ pha mẫu khí.....	72
Hình 3.10. Sắc ký đồ của khí $\text{H}_2$ . ....	75
Hình 3.11. Sắc ký đồ GC của $\text{H}_2$ ở các nhiệt độ cột khác nhau tại cùng một điều kiện áp suất cột.....	78
Hình 3.12. Sắc ký đồ GC của $\text{H}_2$ ở các áp suất cột khác nhau tại cùng một điều kiện nhiệt độ cột. ....	79
Hình 3.13. a) Sắc ký đồ GC của khí $\text{H}_2$ ở các nồng độ khác nhau; b) Khảo sát khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích $\text{H}_2$ . ....	81
Hình 3.14. Đường chuẩn tuyến tính bậc 1 của khí $\text{H}_2$ . ....	81
Hình 3.15. Đường chuẩn bậc 2 của khí $\text{H}_2$ .....	82
Hình 3.16. Khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích khí $\text{N}_2$ .....	89
Hình 3.17. a) Sắc ký đồ GC phân tích khí $\text{N}_2$ từ không khí trong mẫu trắng và từ mẫu khí $1\% \text{ N}_2$ ; b) Phổ khí $\text{N}_2$ từ nồng độ $0 - 20\%$ . ....	90
Hình 3.18. Đường chuẩn $\text{N}_2$ sau khi trừ nền trực tiếp peak $\text{N}_2$ mẫu = peak $\text{N}_2$ đo được – peak $\text{N}_2$ nền. ....	92
Hình 3.19. Đường chuẩn $\text{N}_2$ trừ nền theo tỷ lệ $\text{N}_2/\text{O}_2$ .....	93

Hình 3.20. Sắc đồ sản phẩm khí H <sub>2</sub> và N <sub>2</sub> của phản ứng khử điện hóa nitrate khi sử dụng điện cực Cu-nanosphere tại thế -1,3 V so với RHE.....	98
Hình 3.21. a) Hiệu suất Faraday (FE) của sự hình thành NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; b) Tốc độ tổng hợp NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> của Cu-nanosphere của NO <sub>3</sub> RR ở -1,3 V trong dung dịch Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + NaNO <sub>3</sub> 0,1 M.....	102
Hình 3.22. Tốc độ tổng hợp NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> và hiệu suất Faraday NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> của điện cực Cu-nanosphere đối với NO <sub>3</sub> RR trong dung dịch Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + NaNO <sub>3</sub> 0,1 M. ....	103
Hình 3.23. Phổ <sup>1</sup> H-NMR (600 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) của <sup>15</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> được tạo ra từ NO <sub>3</sub> RR sử dụng Na <sup>15</sup> NO <sub>3</sub> làm chất phản ứng.....	104
Hình 3.24. LSV trong môi trường bão hòa Ar và N <sub>2</sub> trong Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> của điện cực Cu và Cu-nanosphere. ....	105
Hình 3.25. a) Tổng dòng điện giảm ở các điện thế tương ứng; b) Mật độ dòng điện một phần; c) Tốc độ tổng hợp; và d) Hiệu suất Faraday của sự hình thành NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> từ NRR trong Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M bão hòa N <sub>2</sub> . ....	106
Hình 3.26. a) Tốc độ tổng hợp NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> của Cu-nanosphere trong môi trường N <sub>2</sub> , môi trường Ar, tại OCP không điện phân và trước khi điện phân; b) Kiểm tra độ ổn định của NRR trên tầng Cu ở điện thế -0,4V trong 10 chu kỳ liên tiếp; c) Mẫu XRD; và d) Phổ XPS của Cu-nanosphere trước và sau khi điện phân. ....	109
Hình 3.27. Phổ <sup>1</sup> H-NMR (600 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) của <sup>15</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> được tạo ra từ NRR sử dụng <sup>15</sup> N <sub>2</sub> làm chất phản ứng.....	110

## MỞ ĐẦU

Các hợp chất chứa nitrogen và chu trình chuyển hóa của các hợp chất này đóng vai trò vô cùng quan trọng trong nhiều khía cạnh của môi trường tự nhiên nói chung và của con người nói riêng. Trong đó ammonia ( $\text{NH}_3$ ) là một trong những hóa chất quan trọng được sử dụng và sản xuất nhiều nhất trên thế giới hiện nay [1].  $\text{NH}_3$  có nhiều ứng dụng rộng rãi trong đời sống hàng ngày cũng như các ngành công nghiệp khác nhau, từ sản xuất phân bón, thuốc trừ sâu, hóa chất cho đến sản xuất sản phẩm dược phẩm, hóa mỹ phẩm. Ngoài ra gần đây  $\text{NH}_3$  còn thu hút nhiều sự chú ý như một hóa chất dự trữ năng chứa hydrogen nhưng không chứa carbon, có thể được sử dụng trực tiếp trong pin nhiên liệu ammonia hoặc gián tiếp trong pin nhiên liệu hydrogen [1, 2].

Hiện nay trong công nghiệp, quá trình tổng hợp  $\text{NH}_3$  là một thách thức to lớn về mặt năng lượng, trong đó chủ yếu dựa vào quy trình nổi tiếng Haber-Bosch ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ ) với điều kiện tổng hợp khắc nghiệt ở nhiệt độ cao ( $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ) và áp suất cao ( $200\text{--}250$  bar). Quá trình này tiêu thụ một lượng lớn năng lượng (lên đến 1–2% mức tiêu thụ năng lượng toàn cầu) và giải phóng một lượng lớn  $\text{CO}_2$  vào khí quyển (1,5 tấn  $\text{CO}_2$  trên một tấn  $\text{NH}_3$ ) [2, 3]. Do đó việc nghiên cứu một phương pháp chuyển hóa các hợp chất chứa nitrogen để tổng hợp  $\text{NH}_3$  mới trong điều kiện nhiệt độ áp suất khí quyển, có khả năng sử dụng năng lượng tái tạo để giảm thiểu tác động của quá trình sản xuất đến môi trường là vô cùng cấp thiết.

Xuất phát từ vấn đề đó, quá trình chuyển hóa nitrogen từ  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{N}_2$  thành  $\text{NH}_3$  đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học. Trong số đó, phương pháp điện hóa để khử  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{N}_2$  thành  $\text{NH}_3$  được các nhà khoa học trong nước cũng như quốc tế đánh giá là phương pháp có tiềm năng thay thế phương pháp truyền thống cao do tính dễ vận hành ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển [4], cũng như khả năng sử dụng nguồn năng lượng tái tạo, không phát thải ra khí nhà kính của quá trình này.

Tuy nhiên, phản ứng khử điện hóa  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{N}_2$  thành  $\text{NH}_3$  còn tồn tại hai vấn đề chính. Một là hiệu suất chuyển hóa  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{N}_2$  thành  $\text{NH}_3$  còn thấp do động học chậm chạp và phản ứng phụ tạo khí  $\text{H}_2$  (HER) có tính cạnh tranh cao, dẫn đến phản ứng có hoạt tính thấp và tính chọn lọc kém [4, 5]. Do đó, việc nghiên cứu các chất xúc tác hiệu quả làm tăng tốc độ phản ứng khử điện



hóa  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{N}_2$  thành  $\text{NH}_3$  là mấu chốt để có thể đưa phản ứng này vào sản xuất qui mô công nghiệp đem lại lợi ích cho môi trường – năng lượng và kinh tế xã hội. Tuy nhiên, hiện nay đối với phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen sử dụng các xúc tác điện hóa có hiệu suất và độ chọn lọc khá thấp, hoặc giá thành khá cao do phụ thuộc nhiều vào các kim loại quý. Do đó việc nghiên cứu tìm ra xúc tác mới hiệu quả hơn cho phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen là vô cùng quan trọng. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung chế tạo Cu-nanosphere có diện tích bề mặt cao bằng phương pháp mạ điện đơn giản để khử điện hóa nitrate ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) và nitrogen (NRR) thành ammonia một cách tích cực và chọn lọc. Đáng chú ý, Cu-nanosphere thể hiện hoạt tính xúc tác điện và tính ổn định nằm trong số những chất xúc tác tốt nhất cho  $\text{NO}_3\text{RR}$  và NRR.

Hai là, việc phân tích và đánh giá các sản phẩm tạo thành của quá trình phản ứng  $\text{NO}_3\text{RR}$  và NRR đóng vai trò vô cùng quan trọng trong việc nghiên cứu các phản ứng chuyển hóa này. Tuy nhiên trong các công bố hiện nay việc phân tích này còn nhiều thiếu sót, đặc biệt các sản phẩm khí của phản ứng thường bị bỏ qua không tiến hành phân tích đánh giá. Do đó việc nghiên cứu quy trình phân tích trực tiếp các sản phẩm của quá trình chuyển hóa này với độ chính xác cao là vô cùng cần thiết. Các phương pháp sắc ký và kỹ thuật chiết tách đã và đang được phát triển rất nhanh và ứng dụng đạt kết quả cao trong việc tách, phân tích định tính và định lượng các chất khác nhau trong hỗn hợp từ vô cơ đến hữu cơ [6, 7]. Tuy nhiên, việc sử dụng phương pháp sắc ký để phân tích các sản phẩm của các phản ứng hóa học đặc biệt là phản ứng điện hóa còn nhiều hạn chế. Hiện nay, hầu hết các nghiên cứu nếu có phân tích sản phẩm trong pha khí chỉ sử dụng phương pháp phân tích offline truyền thống, trong đó sản phẩm của phản ứng được thu giữ trong bình chứa mẫu trung gian ví dụ như túi chứa mẫu khí “Sample bag” hoặc bình chứa mẫu lỏng “Vial”. Tuy nhiên phương pháp phân tích truyền thống này gặp phải nhiều khó khăn như: sai số của các phép phân tích khá cao, mẫu dễ bị nhiễm bẩn, phép đo khó lặp lại, thậm chí có nhiều chất không xác định được [8, 9]... Nhằm giảm thiểu những vấn đề gặp phải đó, hệ phân tích nối tiếp (online) cần được thiết lập nghiên cứu và ứng dụng để đo trực tiếp các sản phẩm của phản ứng, từ đó giải quyết được nhiều vấn đề thực tế trong quá trình phân tích sản phẩm của các phản ứng chuyển hóa.

Phương pháp phân tích ghép nối trực tiếp giữa hệ sắc ký và hệ phản ứng điện hóa được sử dụng trong nghiên cứu này sẽ đóng góp lớn trong việc xác định trực tiếp và chính xác các sản phẩm của các quá trình chuyển hóa cũng như nhiều ứng dụng cho các phản ứng khác. Tính đến nay, hệ ghép nối sắc ký – điện hóa còn khá mới mẻ cả ở trong nước lẫn trên thế giới. Đa phần các nghiên cứu khử điện hóa đều sử dụng các phương pháp phân tích offline truyền thống [10]. Đặc biệt, ở Việt Nam phương pháp đo đồng thời hoặc nối tiếp sản phẩm của phản ứng như thế này chưa được nghiên cứu và phát triển. Vì vậy việc nghiên cứu hệ ghép nối sắc ký để phân tích trực tiếp các sản phẩm của phản ứng hóa học được đề xuất ở đây có ý nghĩa khoa học, ứng dụng và tiềm năng cao.

Do đó luận án này lựa chọn **“Nghiên cứu chế tạo điện cực, đặc trưng cấu trúc, kỹ thuật ghép nối hệ điện hóa với sắc ký khí để phân tích các sản phẩm của phản ứng khử các hợp chất chứa nitrogen”** với mục tiêu:

- Chế tạo, đặc trưng tính chất và đánh giá quá trình khử điện hóa nitrate và nitrogen của điện cực nano đồng hình cầu (Cu-nanosphere).
- Phát triển hệ thống ghép nối EC-GC và ứng dụng để phân tích các sản phẩm khí của phản ứng khử nitrate, nitrogen bằng phương pháp điện hóa.

#### **Nội dung nghiên cứu**

- Nghiên cứu chế tạo điện cực Cu-nanosphere.
- Đánh giá đặc trưng cấu trúc và đặc tính điện hóa của các điện cực
- Nghiên cứu ghép nối sắc ký khí với hệ điện hóa (EC-GC).
- Xây dựng phương pháp phân tích các khí  $N_2$ ,  $H_2$  sử dụng hệ ghép nối EC-GC.
- Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen.
- Đánh giá hoạt tính xúc tác của điện cực Cu-nanosphere.

## Chương 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Tổng quan về phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen

#### 1.1.1. Giới thiệu

Với những lo lắng cấp bách về môi trường toàn cầu đã khiến các nhà nghiên cứu theo đuổi các nguồn năng lượng sạch mới để bảo tồn tương lai năng lượng của chúng ta. Ammonia ( $\text{NH}_3$ ) không chỉ đóng vai trò quan trọng trong sản xuất phân bón mà còn có thể được coi là nguồn năng lượng tái tạo tiếp theo cho công nghệ pin nhiên liệu do mật độ năng lượng cao, khả năng hóa lỏng và trung tính carbon [11, 12]. Do đó, quá trình chuyển hóa nitrogen thông qua việc chuyển đổi  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{NH}_3$  và chuyển đổi  $\text{N}_2$  trong môi trường thành  $\text{NH}_3$  được coi là một trong những quá trình thử nghiệm quan trọng. Ngày nay, ammonia công nghiệp được tổng hợp đặc biệt thông qua quy trình truyền thống của Haber-Bosch [13, 14]. Phản ứng đơn lẻ này cung cấp  $\approx 80\%$  lượng ammonia cho dân số thế giới, chất này chịu trách nhiệm tạo ra gần một nửa số nguyên tử N trong cơ thể con người, nhưng nó cực kỳ tiêu tốn năng lượng vì nó chiếm khoảng 2% tổng năng lượng toàn cầu và gây ra lượng khí thải carbon hàng năm vượt quá 300 triệu tấn [15]. Xuất phát từ thực trạng đó, điều quan trọng là phải phát triển một quy trình bền vững, xanh và có thể thay thế để tổng hợp ammonia bằng cách sử dụng các nguồn tài nguyên có thể tái tạo thay vì nhiên liệu hóa thạch.

#### 1.1.2. Cơ chế của phản ứng khử điện hóa nitrate ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) và nitrogen (NRR)

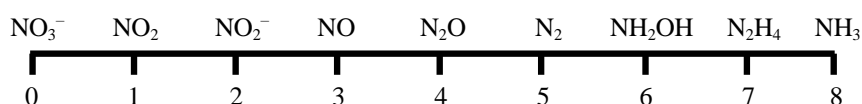
##### 1.1.2.1. Cơ chế của phản ứng khử điện hóa nitrate ( $\text{NO}_3\text{RR}$ )

Với các phương pháp truyền thống (như phương pháp trao đổi ion, phương pháp thẩm thấu ngược, phương pháp sinh học...) đều đòi hỏi hệ thống xử lý phức tạp với chi phí cao, và đều tạo ra chất ô nhiễm thứ cấp do quá trình xử lý chưa triệt để cũng như vẫn tạo ra bùn thải gây tắc nghẽn hệ thống, khó khăn trong vận hành [16, 17]. Phương pháp xử lý nitrate bằng phản ứng khử điện hóa được các nhà khoa học trong nước cũng như quốc tế đánh giá là phương pháp có tiềm năng thay thế được cho các quy trình thông thường nhờ hiệu quả xử lý cao. Khử nitrate bằng điện hóa là một phương pháp đơn giản, chỉ đòi hỏi qui trình một bước duy nhất, dễ vận hành, dễ bảo dưỡng, chi phí

đầu tư và duy trì thấp, và đặc biệt là có khả năng nhân rộng qui mô lớn. Phương pháp này hạn chế được những điểm yếu của các phương pháp khác, ví dụ như không tạo ra bùn thải, và chủ động hơn trong việc định hướng sản phẩm của quá trình xử lý [18].

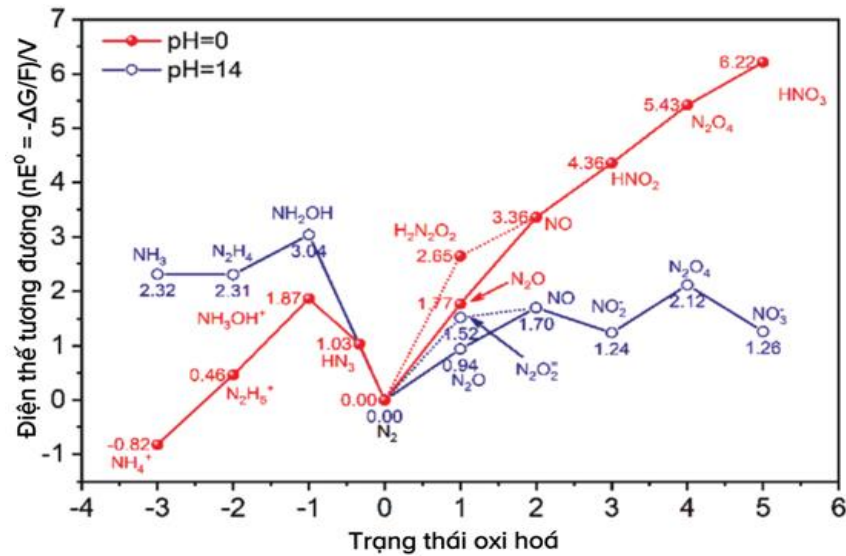
Năm 1921, Kvaelsfaktioeselskab lần đầu công bố phản ứng khử xúc tác điện hoá của nitrate thành ammonia và tổng hợp sodium hydrogenxide. Tuy nhiên, sau những nghiên cứu bước đầu, chỉ có một số công trình hữu hạn về phát triển các kỹ thuật phân tích điện hoá để định lượng  $\text{NO}_3^-$  bằng phương pháp cực phổ và cũng có rất ít các công bố về phản ứng khử nitrate bằng xúc tác điện hoá. Tới tận những năm 1980, công nghệ khử nitrate bằng xúc tác điện hoá mới được xem xét ứng dụng trong xử lý nước thu hồi các dung dịch chất thải có hàm lượng nitrate phóng xạ cao do các phương pháp xử lý sinh học không hữu dụng.

Thông thường cơ chế và con đường phản ứng khử nitrate điện hoá được phân tích và xác định thông qua các sản phẩm trung gian. Vì nguyên tố nitrogen có nhiều trạng thái số oxi hóa từ -3 tới +5 nên quá trình khử nitrate có cơ chế phức tạp, bao gồm nhiều sản phẩm trung gian và sản phẩm [19, 20]. Điều này làm tăng khả năng khử nitrate điện hoá nhưng đồng thời cũng khiến cơ chế và con đường phản ứng càng phức tạp hơn. Phản ứng khử nitrate điện hoá có thể tạo thành ít nhất 8 loại sản phẩm khác nhau thông qua quá trình trao đổi từ 1 tới 8 electrons với mỗi ion nitrate (Hình 1.1) [21].



Hình 1.1. Các sản phẩm có thể có từ quá trình khử ion nitrate [21].

Phản ứng khử nitrate bởi quá trình trao đổi electron sẽ có thể sinh ra nhiều sản phẩm như  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , và  $\text{NH}_3$ ; trong đó  $\text{N}_2$  và  $\text{NH}_3$  là các sản phẩm chính do chúng có độ bền nhiệt động học tốt hơn và  $\text{N}_2$  là sản phẩm không có hại, thân thiện với môi trường [1, 22, 23].  $\text{NH}_3$  dễ tan trong nước để tạo thành ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) trong môi trường acid hay trung tính [24].

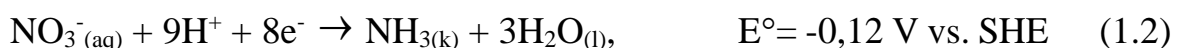
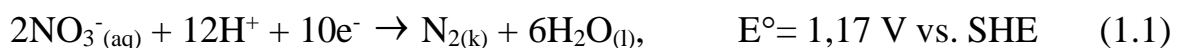


Hình 1.2. Biểu đồ Frost–Ebsworth của các các dạng hợp chất của nitrogen ở pH 0,0 và pH 14,0 [24].

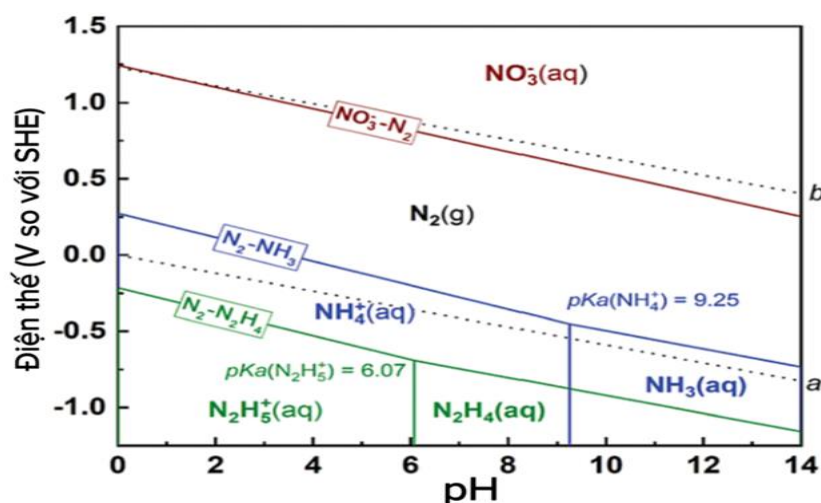
Theo Hình 1.2, quan hệ nhiệt động học của các hợp chất chứa nitrogen được trình bày trên giản đồ Frost-Ebsworth [20, 25]. Đương lượng Volt (Volt Equivalent) được tính bằng cách nhân thế năng ở trạng thái cân bằng với số oxi hoá của nitrogen (n). Theo giản đồ, xu hướng của phản ứng có thể đo bằng độ dốc của đường nối 2 điểm. Độ dốc càng dương (càng lớn) thì thế oxi hoá càng cao. Một chất nằm ở đỉnh trên giữa 2 điểm lân cận cho thấy hợp chất đó không bền. Ngược lại, một chất nằm ở dưới 2 điểm lân cận cho thấy nó bền về nhiệt động học. Khi hai hoặc nhiều hơn trạng thái oxi hoá nằm gần đường ngang trên giản đồ Frost-Ebsworth, chúng có xu hướng tạo thành một hỗn hợp ở trạng thái cân bằng thay vì phản ứng tới hoàn thành, miễn sao cân bằng nhiệt động học có thể đạt được nhanh chóng.

Hình 1.2 cũng cho thấy nitrate bền hơn trong môi trường kiềm. Trong môi trường kiềm, phản ứng khử nitrate có thể tạo ra các sản phẩm trung gian như dinitrogen tetroxide ( $N_2O_4$ ), NO và hydrogenxylamine ( $NH_2OH$ ), thậm chí có thể tiếp tục phản ứng phân huỷ tạo ra các sản phẩm khác [20, 26].

Theo Hình 1.3,  $N_2$  và  $NH_3$  là dạng bền nhất về nhiệt động học của nitrogen trong điều kiện tiêu chuẩn. Trong phản ứng xúc tác điện hoá,  $NO_3^-$  có thể được chuyển hoá thành  $N_2$  hay  $NH_3$  qua các quá trình phản ứng trao đổi 5-electron hay 8-electron như sau [22]:

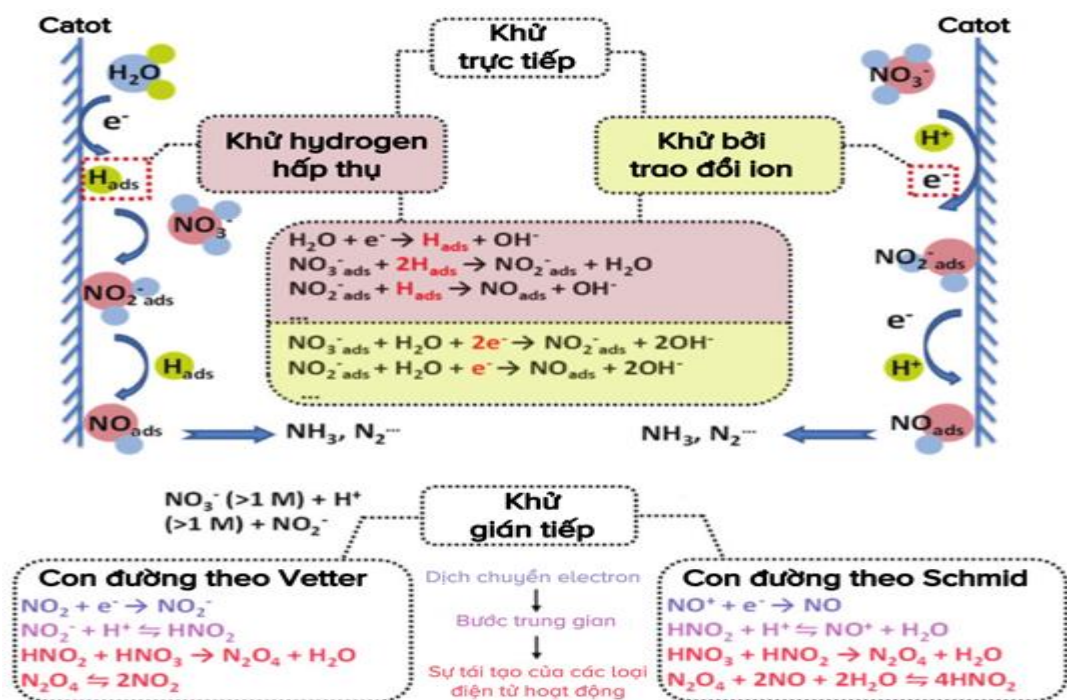


Trong các trường hợp phản ứng khử  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{N}_2$  hay  $\text{NH}_3$ , cơ chế phản ứng phức tạp hơn do ảnh hưởng của pH. Giảm đồ Pourbaix trên Hình 1.3 cho thấy các quá trình điện cực xảy ra tại điện thế gần sát với thế phân huỷ của  $\text{H}_2\text{O}$ . Do vậy, pH tại gần các điện cực có thể thay đổi do các quá trình sinh  $\text{H}_2$  hoặc  $\text{O}_2$ , hoặc do quá trình sản sinh hay sử dụng proton trong quá trình điện phân. Trong môi trường nước sinh hoạt và nước ngầm có pH trong khoảng từ 6 đến 9,  $\text{NH}_3$  thường tồn tại ở dạng  $\text{NH}_4\text{OH}$ , trong đó dạng  $\text{NH}_4^+$  là chủ yếu [25]. Hiệu suất dòng điện của phản ứng khử nitrate phụ thuộc vào nhiệt động học và động học của cả phản ứng khử nitrate và phản ứng sinh hydrogen.



Hình 1.3. Giảm đồ Pourbaix của hệ  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  và các sản phẩm nitrogen. Đường liền tương ứng với các phản ứng oxi hoá khử giữa  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , và  $\text{NH}_4^+$ . Vùng giữa đường kẻ đứt a (HOR/HER) và b (OER/ORR) là trạng thái nước bền [27-29].

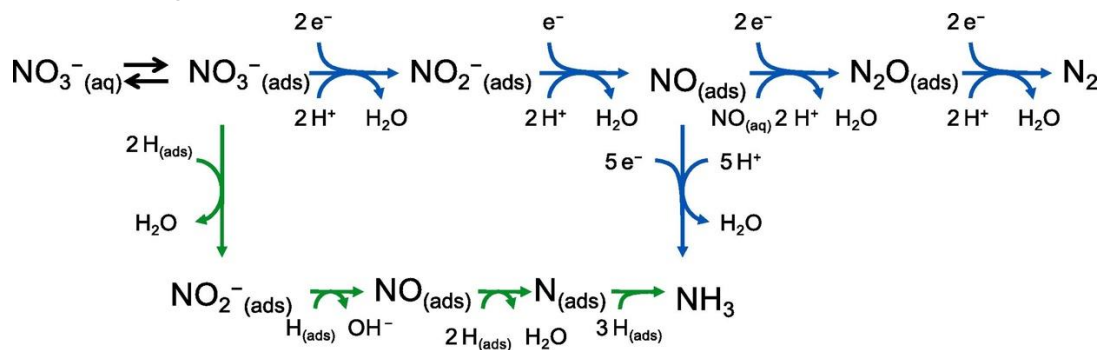
Cơ chế của phản ứng khử điện hoá nitrate phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng và pH của môi trường chất điện ly [1, 30-32]. Phản ứng khử nitrate điện hoá có thể diễn ra theo 2 con đường, bao gồm con đường phản ứng khử tự xúc tác gián tiếp (indirect autocatalytic reduction pathway) và con đường phản ứng khử xúc tác điện hoá trực tiếp (direct electrocatalytic reduction) như trình bày trên Hình 1.4 [12, 25, 33-37].



Hình 1.4. Con đường phản ứng khử nitrate điện hoá trực tiếp và gián tiếp [35].

Theo con đường phản ứng khử tự xúc tác gián tiếp,  $\text{NO}_3^-$  không tham gia vào quá trình trao đổi electron và phản ứng diễn ra trong điều kiện  $\text{NO}_3^-$  có nồng độ cao ( $>1 \text{ M}$ ) và tính acid cao ( $\text{pH} < 0$ ) [12, 25, 30, 35]. Trong quá trình đó, nitrate không tham gia vào quá trình trao đổi electron. Nhưng  $\text{NO}_2^\bullet$  hoặc  $\text{NO}^+$  là chất hoạt động điện hoá tham gia vào quá trình tự xúc tác [36].

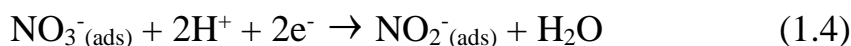
Thông thường, đa số các phản ứng khử nitrate điện hoá đều thực hiện với nồng độ các chất phản ứng thấp ( $< 1 \text{ M}$ ) thông qua con đường phản ứng khử xúc tác điện hoá trực tiếp. Phản ứng có thể diễn ra qua hai con đường, bao gồm quá trình khử trao đổi electron và phản ứng khử nguyên tử hydrogen hấp phụ hoạt động ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ) tại cathode như mô tả trên Hình 1.4 [12, 35, 36].



Hình 1.5. Cơ chế trực tiếp của phản ứng khử nitrate điện hoá bởi trao đổi electron (mũi tên màu xanh lục) và khử nguyên tử hydrogen hấp phụ hoạt động (mũi tên màu xanh lá cây) [36].

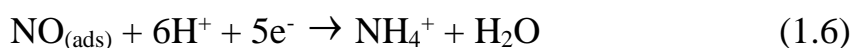
Phản ứng khử nitrate điện hoá diễn ra theo con đường nào hoàn toàn phụ thuộc vào loại xúc tác, vị trí xúc tác của xúc tác điện hoá, pH của dung dịch chất điện ly, điện thế áp dụng, sự có mặt của các anion trong dung dịch chất điện ly [25, 34].

Theo con đường phản ứng khử nitrate bởi trao đổi electron, phản ứng bắt đầu bằng sự hấp phụ của nitrate trên bề mặt điện cực (phản ứng (1.3)). Sau đó, nitrate hấp phụ bị khử thành nitrite, đây là bước quyết định tốc độ phản ứng (phản ứng (1.4)) [12, 25, 34, 36]. Do đó, nồng độ của nitrate đóng vai trò quan trọng quyết định tốc độ phản ứng khử. Ở nồng độ thấp, hiệu suất khử nitrate bị ảnh hưởng lớn bởi các ion đồng hấp phụ. Nhưng ở nồng độ cao, yếu tố quyết định là số các trung tâm hoạt động tự do trên xúc tác [30].

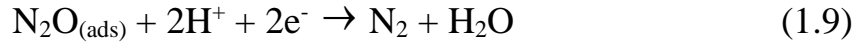
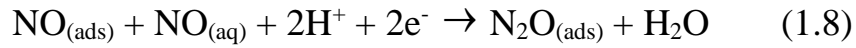


Bước chuyển hoá  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{NO}_2^-$  là giai đoạn chậm, bước quyết định tốc độ phản ứng khử nitrate ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ), xảy ra ở thế thấp hơn giá trị nhiệt động lực học ( $E^\circ=0,01$  V vs. SHE). Thông thường, động học chậm là do mức năng lượng cao của orbital phân tử  $\pi^*$  không chiếm giữ thấp nhất ( $\text{LUMO}\pi^*$ ) của nitrate, khiến cho khó khăn chuyển điện tử vào orbital  $\pi^*$ , do đó phản ứng diễn ra chậm và đòi hỏi thế âm hơn và năng lượng hoạt hoá lớn hơn [38]. Một số kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy mức năng lượng Fermi của kim loại có orbital d (Pt, Cu, Ag,...) tương tự như  $\text{LUMO}\pi^*$  của nitrate, sự chuyển mức dễ dàng của các electron sẽ thúc đẩy phản ứng khử nitrate. Sự phân kỳ của  $\text{NO}^*$  ( $\text{NO}$  bị hấp phụ) sẽ quyết định sản phẩm của phản ứng là nitrogen hay ammonia [31].

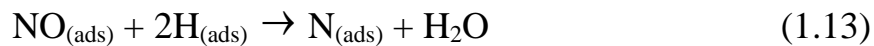
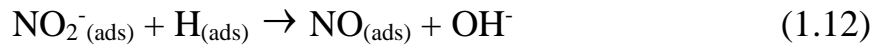
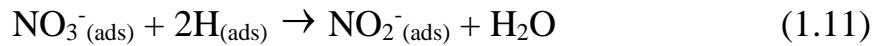
Sản phẩm trung gian nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) rất hoạt động trên bề mặt của điện cực và sinh ra  $\text{NO}$  hấp phụ ( $\text{NO}_{(\text{ads})}$ ) (theo phản ứng (1.5)). Mặt khác,  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  có thể bị khử thành  $\text{NH}_4^+$  là sản phẩm cuối theo phản ứng (1.6) [39]. Ngoài ra,  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  có thể giải hấp phụ khỏi bề mặt điện cực để sinh ra  $\text{NO}$  trong dung dịch (phản ứng (1.7)). Khi  $\text{NO}_{(\text{aq})}$  có mặt trong dung dịch, có thể hình thành dime  $\text{NO}$  liên kết hấp phụ yếu, là tiền chất để sinh ra  $\text{N}_2\text{O}$  (phản ứng (1.8)).  $\text{N}_2\text{O}$  tạo thành tiếp tục bị khử thành  $\text{N}_2$  theo phản ứng (1.9) và quá trình này đóng vai trò chính trong con đường sản sinh  $\text{N}_2$  [12, 40].







Phản ứng khử nitrate có thể được thúc đẩy bởi quá trình khử nguyên tử hydrogen ( $\text{H}_{(\text{ads})}$ ) hấp phụ [41, 42] tạo thành bởi phản ứng khử nước từ quá trình Volmer [43]. Nguyên tử hydrogen là một chất khử rất mạnh ( $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}) = -2,31 \text{ V vs. SHE}$ ) [40], có thể khử  $\text{NO}_3^-$  hấp phụ và các sản phẩm trung gian như  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$  (phản ứng (1.11)-(1.13)). Vì sự hình thành liên kết N-H được xúc tiến bởi nguyên tử hydrogen hấp phụ,  $\text{H}_{(\text{ads})}$ , thuận lợi hơn về mặt động học so với sự hình thành liên kết N-N và quá trình này đòi hỏi quá thế nhỏ để chuyển hoá  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{NH}_3$ , ức chế quá trình phản ứng sinh hydrogen (HER), cũng như có độ chọn lọc  $\text{NH}_3$  và hiệu suất Faraday cao hơn nên sản phẩm chính của phản ứng là ammonia,  $\text{NH}_3$  [12, 41, 44] (phản ứng (1.14)-(1.16)).



Quá trình khử điện hoá qua con đường nguyên tử hydrogen hấp phụ hoạt động  $\text{H}_{(\text{ads})}$  thường xảy ra ở quá thế hấp, đóng vai trò quan trọng trong việc ức chế các phản ứng phụ khác [45]. Con đường phản ứng khử nguyên tử  $\text{H}_{(\text{ads})}$  thường xảy ra với các xúc tác là kim loại quý như Pd và Pt vì chúng có ái lực mạnh hấp phụ hydrogen [46, 47]. Con đường phản ứng khử nitrate bởi trao đổi electron thường xảy ra trên các điện cực có dung lượng hấp phụ nitrate cao như các điện cực Cu [44, 48, 49].

### ***1.1.2.2. Cơ chế của phản ứng khử điện hóa nitrogen (NRR)***

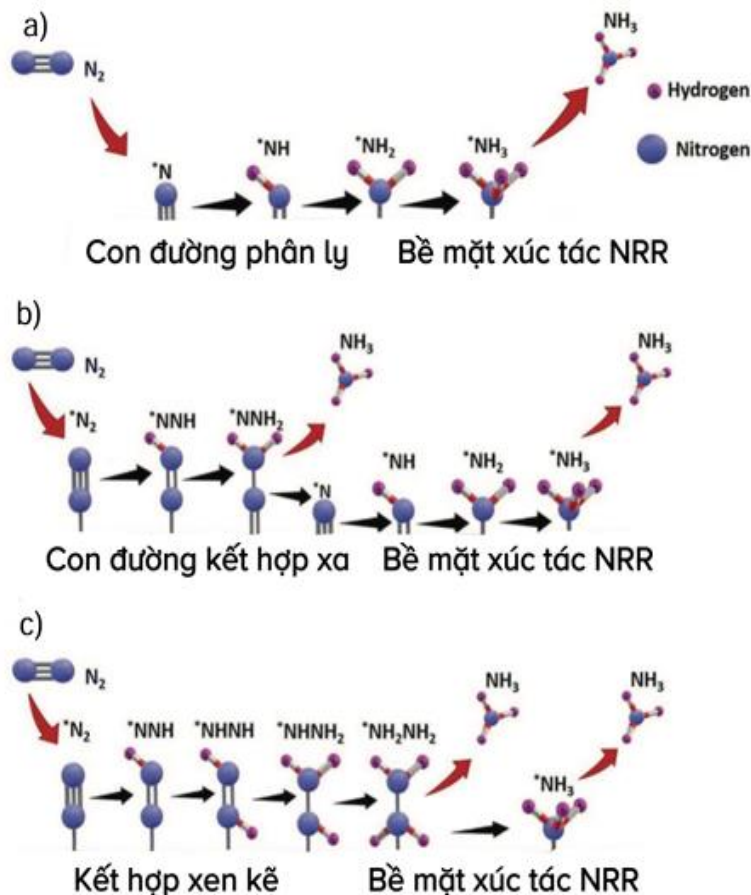
Trong quá trình phản ứng xúc tác, chúng ta cần nắm bắt cơ chế phản ứng để tạo ra sản phẩm mong muốn và tránh được sản phẩm không mong muốn. Trong lĩnh vực xúc tác điện, cơ chế phản ứng khử oxy (ORR) được hiểu rõ bởi các chất xúc tác điện mô hình (ví dụ: bạch kim) [50, 51]. Mặc dù NRR và ORR tương tự nhau về nhiều mặt nhưng vẫn chưa có cơ chế thích hợp và

phù hợp đối với chất xúc tác lý tưởng cho cơ chế phản ứng NRR. Thông thường, NRR xúc tác điện trong toàn bộ chất xúc tác không đồng nhất chủ yếu dựa trên hai cơ chế thiết yếu, bao gồm các con đường liên kết và phân ly liên quan đến các chất trung gian khác nhau.

Trong quá trình phân ly (Hình 1.6a), sự phân cắt  $N\equiv N$  xảy ra trên bề mặt xúc tác trước quá trình hydrogen hóa, tạo thành hai nguyên tử N riêng biệt trên bề mặt, sau đó được hydrogen hóa riêng biệt và giải phóng khỏi bề mặt xúc tác dưới dạng  $NH_3$  [15, 52]. Con đường này hoạt động với một rào cản động học lớn nhờ vào độ bền của  $N_2$ , và quy trình Haber–Bosch chủ yếu thực hiện cơ chế phân ly này để xử lý  $NH_3$  thường cần áp suất cao 200–300 atm và nhiệt độ cao 300–500 °C để vượt qua rào cản.

Trong con đường liên kết, phân tử  $N_2$  duy trì hai nguyên tử N liên kết với nhau trước khi giải phóng phân tử  $NH_3$  đầu tiên [53]. Khi xem xét các trình tự khác nhau của liên kết H với các nguyên tử N, quá trình hydrogen hóa trong con đường liên kết sẽ diễn ra theo hai hướng, bao gồm con đường xa và con đường xen kẽ. Về con đường xa, nguyên tử N ở xa thường thực hiện quá trình hydrogen hóa trước khi giải phóng phân tử  $NH_3$  ở xa, và sau đó nguyên tử N còn lại tiến hành quá trình tương tự để thu được  $NH_3$  thứ hai (Hình 1.6). Theo con đường này, ammonia dễ thấy đã được giải phóng mà không có bất kỳ sản phẩm nào khác. Trên thực tế, rất ít công trình đi theo con đường cố định  $N_2$  này. Ví dụ, Yan và đồng nghiệp đã sử dụng  $Au/TiO_2$  làm chất xúc tác điện liên quan đến con đường liên kết xa [54]. Đầu tiên,  $N_2$  được hấp phụ trên bề mặt  $Au/TiO_2$  vì tâm Au tích điện dương bằng cách liên kết với Au–O–Ti. Toàn bộ cụm Au ở vị trí này được vận hành như các vị trí hoạt động để hình thành các liên kết Au –  $N_2$  bị hấp thụ hóa học. Thứ hai, do sự khử  $N_2$  ở cường độ trung bình nên các proton H hoạt hóa của chất điện phân được ưu tiên tạo ra liên kết N – H bền hơn và phân tách liên kết  $N\equiv N$ . Cuối cùng, quá trình hydrogen hóa được thực hiện trong một nguyên tử N và tiếp tục cho đến khi  $NH_3$  đầu tiên được giải phóng, và nguyên tử N còn lại lặp lại quy trình hydrogen hóa tương tự để tạo ra  $NH_3$  sau. Gần đây, Aijun Du et al. tiết lộ rằng một cạnh BN kết hợp nguyên tử B ( $B@BN$ ) có thể đóng vai trò là chất xúc tác không chứa kim loại để tạo ra  $NH_3$  ở nhiệt độ phòng. Sự cố định  $N_2$  trên cạnh  $B@BN$  có điện thế quá mức thấp là 0,13 V khi sử dụng đường dẫn xa [55].

Để so sánh, con đường xen kẽ trong con đường kết hợp (Hình 1.6.c) gợi ý rằng mỗi nguyên tử N từ xa và một nguyên tử N khác được hydrogen hóa trước khi phân tách  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Do đó, phân tử  $\text{NH}_3$  đầu tiên được tạo ra và cuối cùng  $\text{NH}_3$  sau đó có thể được thu nhận và giải phóng. Tương tự như vậy, ở con đường xa, con đường xen kẽ có thể có xu hướng tạo ra các sản phẩm  $\text{N}_2\text{Hy}$  như polyme carbon nitrite (PCN) [56], và tấm nano  $\text{B}_4\text{C}$  [57] đã được các nhà nghiên cứu báo cáo rộng rãi. Gần đây, nhóm của Huang đã tổng hợp các tấm nano  $\text{Ni-WS}_2$  làm chất nhận điện tử từ  $\text{N}_2^*$ , làm suy yếu liên kết  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Biểu đồ năng lượng phản ứng của NRR cho thấy rằng toàn bộ NRR trên bề mặt  $\text{Ni-WS}_2$  ưu tiên xảy ra dọc theo con đường liên kết xen kẽ [57]. Thông qua việc hiểu rõ cơ chế phản ứng, chúng tôi đã có được một giải thích tổng hợp về toàn bộ quá trình cố định  $\text{N}_2$  sẽ ngược lại, giúp thiết kế các chất xúc tác thuận lợi để tạo ra số lượng tối đa các sản phẩm mong muốn như  $\text{NH}_3$  và lượng tối thiểu các sản phẩm không mong muốn như hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ).



Hình 1.6. Cơ chế phản ứng có thể có của NRR trên chất xúc tác không đồng nhất [58].

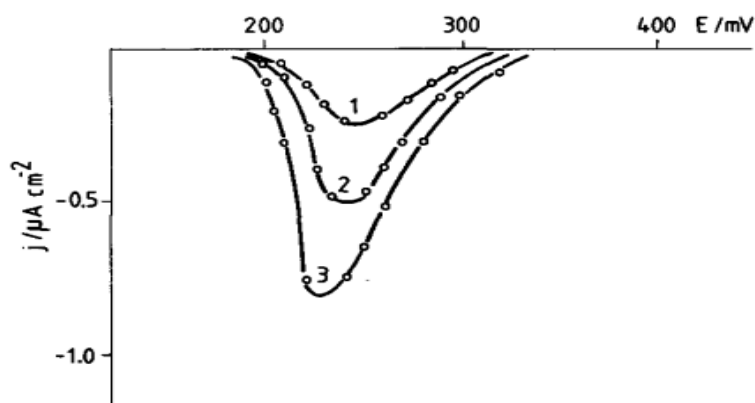
### **1.1.3. Một số loại xúc tác điện hóa sử dụng trong phản ứng khử nitrate và khử nitrogen**

#### ***1.1.3.1. Một số loại xúc tác điện hóa sử dụng trong phản ứng khử nitrate***

Lịch sử phát triển của khử điện hóa  $\text{NO}_3\text{RR}$ , bắt đầu từ năm 1834 khi Michael Faraday lần đầu tiên đặt nền tảng khái niệm. Những nghiên cứu ban đầu chủ yếu tập trung vào các chất xúc tác kim loại quý như bạch kim (Pt) và ruthenium (Ru) [59-61], được đánh giá cho khả năng đáng kể trong việc khử nitrate.

Cụ thể, năm 1997, Gootzen và cộng sự [59] đã tiến hành khử  $\text{NO}_3^-$  bằng xúc tác điện hóa trên các điện cực Pt, Pd và Pt + Pd được kích hoạt bằng Ge. Nghiên cứu này rút ra kết luận rằng: Mật độ dòng điện để khử nitrate phụ thuộc nhiều vào thành phần bề mặt điện cực. Các hoạt tính điện hóa tăng dần theo thứ tự paladi, bạch kim và bạch kim + palladium. Trong mọi trường hợp hoạt động điện hóa tăng lên cùng với sự bao phủ của germanium. Hoạt tính cao hơn của điện cực Pt + Pd có thể được hiểu theo nghĩa là sự thay đổi cấu trúc điện tử của kim loại do quá trình hợp kim hóa. Các vị trí Pt-Ge trở nên hoạt động mạnh hơn khi có sự hiện diện của palladium trong khi các vị trí Pd - Ge trở nên ít hoạt động hơn khi có mặt sự có mặt của platin.

Hay trong nghiên cứu của Horanyi năm 1985 [60] về nghiên cứu xúc tác khử ion  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NO}_3^-$  trên điện cực platin hóa trong môi trường kiềm cho thấy rằng: Quá trình khử xúc tác ion  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NO}_3^-$  được nghiên cứu trên điện cực platin với sự có mặt của chất điện phân NaOH 1 M. Đường cong phân cực ở trạng thái ổn định được thực hiện bằng các phép đo điện thế từng điểm ở các nồng độ khác nhau trong khoảng điện thế 0 – 400 mV (so với RHE). Trong cả hai trường hợp, cực đại xuất hiện rõ nét trên đường cong phân cực ở điện thế thấp (100 – 250 mV). Trong trường hợp ion  $\text{NO}_2^-$ , cực đại thứ hai ít rõ rệt hơn có thể được quan sát thấy ở các điện thế dương hơn. Vị trí cực đại phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng. Ông cho rằng sự phân cực quan sát được có liên quan đến hiện tượng hấp phụ cạnh tranh.



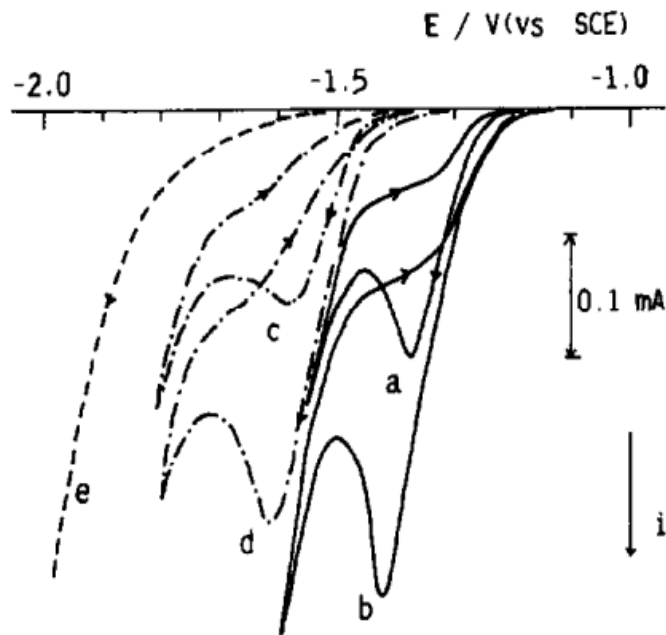
Hình 1.7. Đường cong phân cực ở các nồng độ ion  $\text{NO}_3^-$  khác nhau trong chất điện ly NaOH 1 M.  $C_{\text{NO}_3^-}$ : (1)  $3,5 \times 10^{-3}$ , (2)  $7 \times 10^{-3}$ , (3)  $1,4 \cdot 10^{-2}$  M [60].

Với nghiên cứu của R.B.King và cộng sự [61] công bố năm 1996 cho ra kết luận: Quá trình khử các hợp chất Nitrogen-oxy thành ammonia bằng formic acid được xúc tác Rh cho thấy có các đặc điểm: Nitrate là nguồn chính tạo thành  $\text{NH}_3$  chứ không phải nitrite. Chất xúc tác kim loại rhodium có hoạt tính điện hóa mạnh hơn rhodium ở bất kỳ dạng nào khác, cho thấy rằng việc sản xuất ammonia liên quan đến xúc tác không đồng nhất hơn là đồng nhất.

Tuy nhiên, với chi phí cao và sự khan hiếm của các kim loại quý hiếm đã hạn chế ứng dụng thực tế của chúng, khiến các nhà nghiên cứu phải khám phá các giải pháp thay thế khả thi hơn về mặt kinh tế. Vào cuối những năm 1970, sự chú ý đã mở rộng sang các kim loại không quý như đồng (Cu), sắt (Fe) và coban (Co) [62-64], do sự phong phú và chi phí tương đối thấp hơn so với kim loại quý.

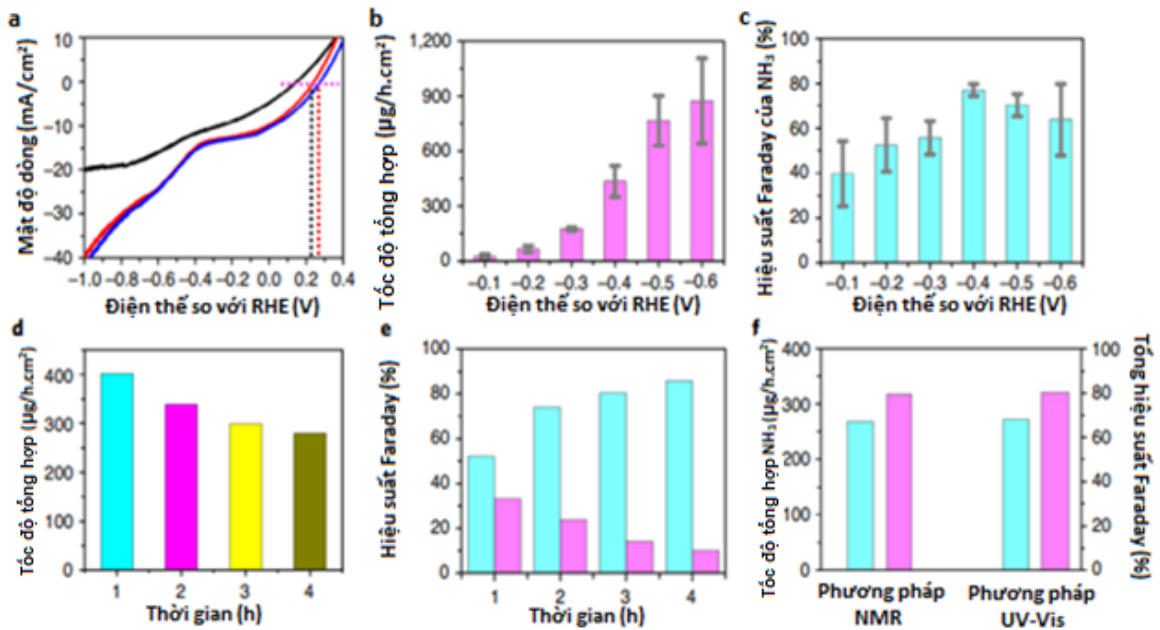
Với nghiên cứu “Khử nitrate và nitrite bằng xúc tác điện thành hydrogenxylamine và ammonia bằng cyclam kim loại” của nhóm tác giả Isato Taniguchi công bố năm 1987 [63] chỉ ra rằng: Co(III)-cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane) đã được chứng minh là có tác dụng như một chất xúc tác mới và tuyệt vời để khử  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{NO}_2^-$  bằng phương pháp Von – Ampe quét thế vòng (CV) và đo thế theo thời gian (CP). Phép đo CP của dung dịch  $\text{KNO}_3$  ở điện cực Hg tạo ra hydrogenxylamine một cách chọn lọc với hiệu suất dòng điện cao (khoảng 90%); mật độ dòng điện là  $> 5 \text{ mA/cm}^2$  trong dung dịch  $\text{KNO}_3$  0,1M ở  $-1,5 \text{ V}$  (so với SCE) khi có mặt chỉ  $20 \mu\text{M}$  chất xúc tác hoặc ít hơn. Ở các điện cực Ag, Cu và Pb, hydrogenxylamine bị khử thêm để tạo ra ammonia tốt hơn. Ni(II)-cyclam cũng đóng vai trò là chất xúc

tác, nhưng vùng điện thế hiệu quả là khoảng thế âm hơn 0,2 V so với Co(III)-cyclam.



Hình 1.8. Von-Ampe quét thế vòng trong KCl 0,1 M với điện cực giọt thủy ngân treo HMDE của a)  $\text{NO}_3^-$  5 mM; Co(III)-cyclam 20  $\mu\text{M}$ ; b)  $\text{NO}_3^-$  10 mM, Co(III)-cyclam 20  $\mu\text{M}$ ; c)  $\text{NO}_3^-$  5 mM<sup>-</sup>, Ni(II)-cyclam 20  $\mu\text{M}$ ; d)  $\text{NO}_3^-$  10 mM, Ni(II)-cyclam 20  $\mu\text{M}$ ; e)  $\text{NO}_3^-$  10 mM, không xúc tác, tốc độ quét thế 0,1 V/s [63].

Còn trong nghiên cứu “Quá trình khử điện hóa nitrate thành ammonia thông qua chuyển tám electron trực tiếp bằng chất xúc tác rắn phân tử đồng” của nhóm tác giả Gao Feng Chen công bố năm 2020 [64] cho thấy quá trình điện khử trực tiếp nitrate thành  $\text{NH}_3$  thông qua tám electron, được xúc tác bởi hợp chất có chứa đồng trong cấu trúc tinh thể của 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride. Chất xúc tác thể hiện tốc độ sản xuất  $\text{NH}_3$  là  $436 \pm 85 \mu\text{g/h.cm}^2$  và hiệu suất Faraday tối đa là 85,9% ở  $-0,4 \text{ V}$  so với điện cực hydrogen thuận nghịch. Hiệu suất đáng chú ý này đạt được nhờ chất xúc tác điều chỉnh sự chuyển dịch của proton và/hoặc electron đến tâm đồng và ngăn chặn việc sản xuất hydrogen.

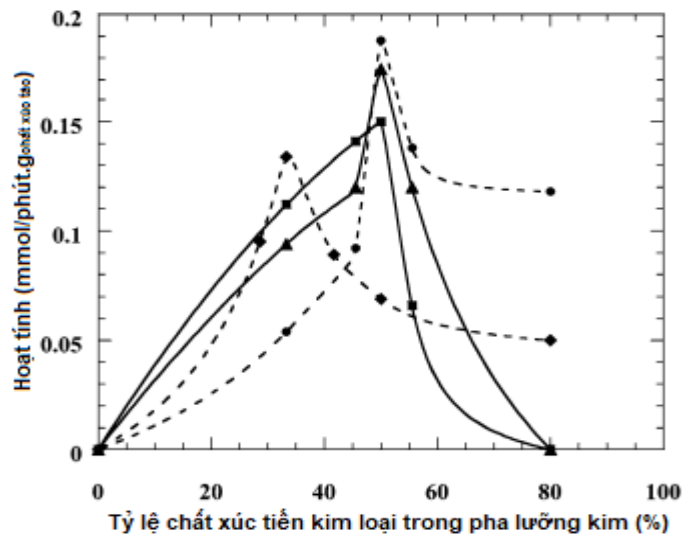


Hình 1.9. Hiệu suất xúc tác điện của O-Cu PTCDA. a) Đường cong Von - Ampe quét tuyến tính của O-Cu-PTCDA được thử nghiệm trong 0,1 M PBS (đen), 0,1 M PBS chứa  $\text{NO}_2^-$  (đỏ) và 0,1 M PBS chứa  $\text{NO}_3^-$  (xanh lam); b) Hiệu suất sinh  $\text{NH}_3$  ở các thế năng khác nhau ở giờ thứ hai; c) Hiệu suất Faraday  $\text{NH}_3$  ở các thế năng khác nhau ở giờ thứ hai; d) Tốc độ sản sinh  $\text{NH}_3$  tại các thời điểm khác nhau ở  $-0,4\text{V vs. RHE}$  lên đến 4 giờ; e) Hiệu suất Faraday của  $\text{NH}_3$  (xanh dương) và  $\text{NO}_2^-$  (màu tím) ở các thời điểm khác nhau ở  $-0,4\text{V vs. RHE}$ ; f) Hiệu suất Faraday của  $\text{NH}_3$  tổng (màu xanh) và tổng hiệu suất Faraday (màu tím) được phát hiện bằng  $^1\text{H-NMR}$  và phương pháp UV-Vis tạo phức với indophenol sau 4 giờ thí nghiệm [64].

Những chất xúc tác trên đã chứng tỏ hoạt tính đầy hứa hẹn đối với phản ứng khử điện hóa nitrate ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) và làm dấy lên mối quan tâm đến việc điều chỉnh vật liệu cho các phản ứng điện hóa cụ thể. Kể từ khi giới thiệu chất xúc tác lưỡng kim vào năm 1989 [65, 66].

Như trong năm 2003 với nghiên cứu “Chất xúc tác paladi và bạch kim trong phản ứng khử nitrate trong nước: tác dụng của việc tăng cường đồng, bạc hoặc vàng” của tác giả Florence Gauthard [65] kết luận: Chất xúc tác palladium lưỡng kim và bạch kim được tăng cường bởi các kim loại thuộc nhóm 11 (Cu, Ag và Au). Sau đó, được điều chế bằng bề mặt mạ và thử nghiệm trong quá trình khử nitrate ở pha lỏng. Trong khi các chất xúc tác hợp kim được bổ sung bởi vàng hoàn toàn không hoạt có hoạt tính, thì mạ đồng hoặc mạ bạc dẫn đến xúc tác lưỡng kim có hoạt tính để khử nitrate. Tác dụng thúc

đây của kim loại thứ hai có thể liên quan đến đặc tính oxy hóa khử của nó, xác nhận rằng quá trình khử nitrate xảy ra thông qua cơ chế hai chức năng theo sau (i) cơ chế oxy hóa khử trực tiếp giữa chất xúc tiến và nitrate và (ii) phản ứng xúc tác giữa hydrogen, được hấp phụ hóa học trên kim loại quý và nitrite trung gian. Các thí nghiệm TEM, TPR và FTIR của CO bị hấp phụ hóa học của các hệ thống khác nhau đã được sử dụng để chứng minh sự tương tác kim loại-kim loại và đặc trưng của chất tăng cường. Các kết quả mô tả đặc tính có mối tương quan với đặc tính xúc tác của vật liệu.



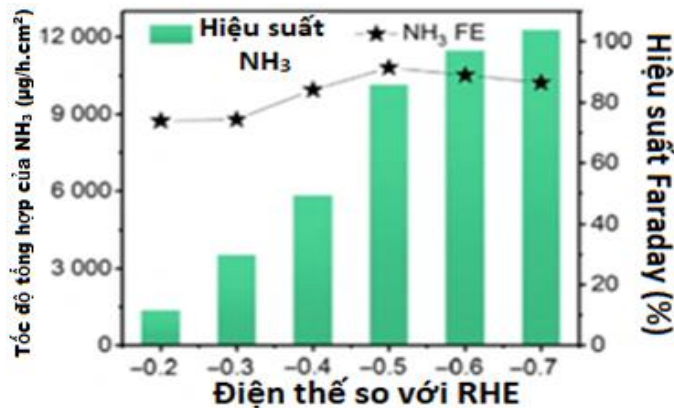
*Hình 1.10.* Hoạt tính ban đầu khử nitrate phụ thuộc vào hàm lượng chất xúc tiến trong pha kim loại ( $X/(M + X)$  ở %) đối với xúc tác hợp kim được xúc tác bởi đồng hoặc bạc: PtCuAl (●), PtAgAl (■), PdCuAl (◆) và PdAgAl (▲) ( $T = 10^{\circ}\text{C}$ , nguồn nitrate  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) [65].

Những tiến bộ trong chế tạo chất xúc tác đã tăng tốc, bao gồm sự phát triển của chất xúc tác có cấu trúc nano [67, 68] và việc thực hiện các kỹ thuật pha tạp và hợp kim [69, 70] để tăng cường cấu trúc điện tử và tính chất bề mặt của chúng, từ đó tối ưu hóa hiệu suất khử nitrate của chúng.

Dẫn chứng cho sự phát triển của chất xúc tác có cấu trúc nano có thể kể đến nghiên cứu của Xiaoya và cộng sự năm 2021 [68]. Họ tiến hành cấy hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tại chỗ trên thép không gỉ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SS}$ ) là chất xúc tác điện hiệu suất cao để khử  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{NH}_3$ . Trong dung dịch NaOH 0,1M với  $\text{NaNO}_3$  0,1M,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SS}$  như vậy đạt hiệu suất Faraday đáng chú ý là 91,5% và hiệu suất  $\text{NH}_3$  cao là  $10,145 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$  ở  $-0,5 \text{ V}$  so với điện cực hydrogen thuận nghịch (RHE). Hơn nữa, nó sở hữu sự ổn định về cấu trúc và điện hóa mạnh mẽ. Công

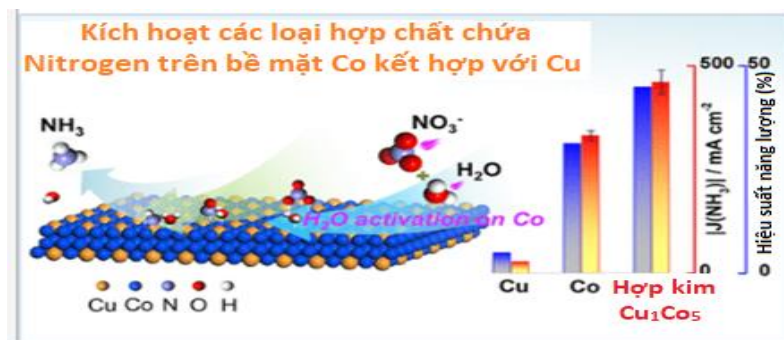


trình này cung cấp những hướng dẫn hữu ích để mở rộng phạm vi sử dụng chất điện phân oxit kim loại để tổng hợp  $\text{NH}_3$ .



Hình 1.11. Hiệu suất Faraday và tốc độ tổng hợp của  $\text{NH}_3$  với điện cực  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SS}$  ở các thế khử khác nhau [68].

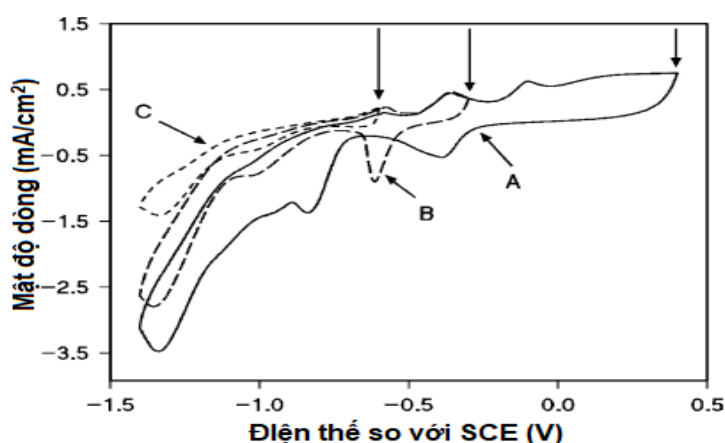
Trong năm 2023, Yiyang Zhou và cộng sự đã nghiên cứu sự tăng cường khử nitrate xúc tác điện thành ammonia thông qua thúc đẩy quá trình phân ly nước [70]. Trong nghiên cứu đó, ông đã tiến hành dùng hợp kim  $\text{Cu}_1\text{Co}_5$  dùng cho chất xúc tác điện  $\text{NO}_3\text{RR}$  thành  $\text{NH}_3$ . Nghiên cứu đạt được mật độ dòng điện cao ( $453 \text{ mA/cm}^2$ ) và hiệu suất Faraday (96,2%) để sản xuất  $\text{NH}_3$  ở mức 0,075 V so với RHE, với hiệu suất năng lượng nửa phản ứng là 44,9%, cao hơn so với Cu, Co và các loại hợp kim khác của Co. Họ nhận định rằng sự tương tác giữa Cu và Co đã cấu trúc lại điện tử của chúng trong hợp kim. Điều quan trọng là quá trình phân ly nước phối hợp với sự biến đổi của nhóm -N được chứng minh là có khả năng xác định tốc độ, tạo điều kiện thuận lợi trên các vị trí Co trong hợp kim  $\text{Cu}_1\text{Co}_5$  và rất cần thiết cho hoạt tính điện hóa tăng lên của  $\text{NO}_3\text{RR}$ . Điều này tạo chiến lược thiết kế các chất xúc tác hiệu quả hơn cho  $\text{NO}_3\text{RR}$  trong điều kiện kiềm bằng cách thúc đẩy quá trình phân ly nước.



Hình 1.12. Mật độ dòng điện và hiệu suất năng lượng nửa phản ứng của  $\text{NH}_3$  với các điện cực khác nhau [70].

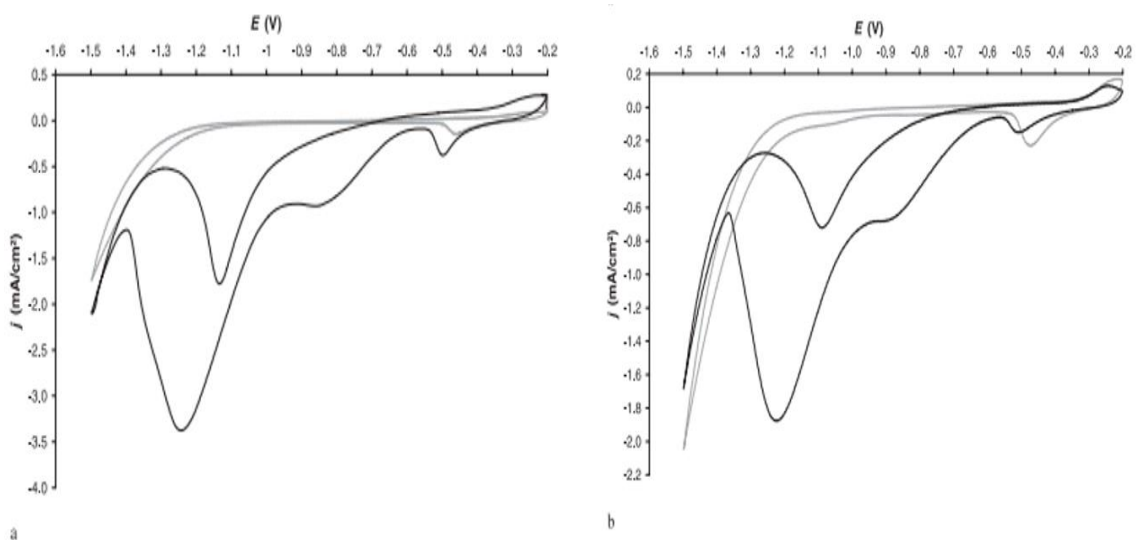
Một bước phát triển nữa đối với nghiên cứu phản ứng khử điện hóa nitrate, đó là đến năm 2004, đã đạt được tiến bộ đáng kể trong việc tìm hiểu các cơ chế phản ứng liên quan đến khử điện hóa  $\text{NO}_3\text{RR}$ , điều này đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc chế tạo các chất xúc tác hiệu quả hơn [71]. Thời kỳ này cũng đánh dấu sự ra đời của các chất xúc tác lai, kết hợp các vật liệu khác nhau để tận dụng đặc tính kết hợp của chúng. Những đổi mới trong chế tạo chất xúc tác này không chỉ nâng cao hoạt tính và tính chọn lọc của các quá trình điện hóa mà còn dẫn đến sự phát triển các chất xúc tác lai phức tạp hơn tích hợp nhiều vật liệu khác nhau như hạt nano kim loại, vật liệu gốc carbon... [72, 73].

Như nghiên cứu khử điện hóa  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{NO}_2^-$  trên điện cực tổ hợp đồng Tali trong dung dịch kiềm của Innocenzo G.Casella và cộng sự [72], ông tiến hành xác định hoạt tính điện hóa của màng hỗn hợp đồng-thallium đã được nghiên cứu trong dung dịch NaOH 10mM hướng tới sự khử điện của các ion nitrate và nitrite trong khoảng thế từ 0,0 đến  $-1,4$  V so với SCE. Màng  $\text{Cu}_{45}\text{Tl}_{55}$  thể hiện hoạt tính xúc tác điện cao hơn để khử  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{NO}_2^-$  so với màng điện cực đồng nguyên chất và tali. Sự hiện diện của các loại thallium trong màng composite gây ra sự gia tăng rõ rệt hệ số nhám dẫn đến sự gia tăng phản ứng xúc tác sau đó do quá trình khử nitrate và nitrite. Ngoài ra, các hạt thallium đóng vai trò là chất thúc đẩy sự hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{NO}_2^-$  trên bề mặt điện cực với sự tích tụ tiếp theo của chúng trên các trung tâm xúc tác bề mặt và làm tăng dòng điện cathode.

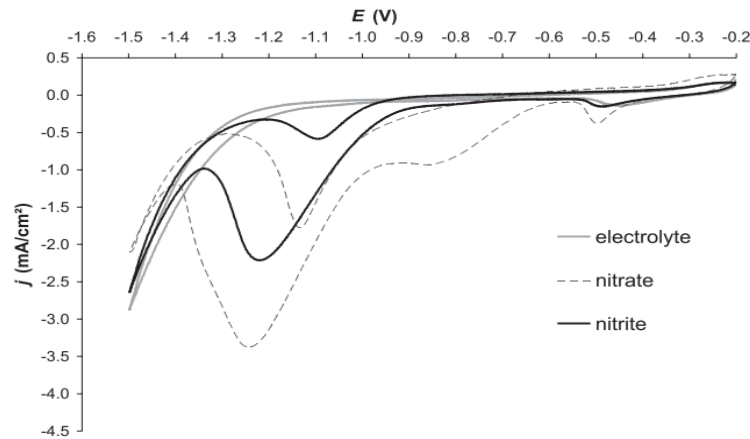


*Hình 1.13.* Ảnh hưởng của giới hạn điện thế cao hơn đến dòng điện khử trong phép đo Von-Ampe quét thế vòng. Giới hạn điện thế: (A) 0,4 V so với SCE; (B) -0,3 V so với SCE; (C) -0,6 V so với SCE. Điều kiện thí nghiệm: Điện cực Cu-Tl, dung dịch NaOH 10 mM đã loại bỏ oxy với 5 mM  $\text{NO}_3^-$  [72].

Hay trong một nghiên cứu vào năm 2007, nghiên cứu sự khử nitrate ở điện cực đồng và lớp hỗn hợp đồng-PANI (polyaniline – PANI) của nhà nghiên cứu J.Christophe [73] chỉ ra rằng: Quá trình khử điện của các ion nitrate được nghiên cứu trong dung dịch nước acid và trung tính ( $\text{HClO}_4$  và  $\text{NaClO}_4$  dưới dạng chất điện phân) tại các điện cực đồng đa tinh thể, đơn tinh thể đồng và tại các hạt đồng mạ trên lớp polyaniline (PANI). Khi có nồng độ nitrate thấp (5 mM), quá trình khử nitrate không khác biệt đáng kể trên các cấu trúc bề mặt nguyên tử đồng khác nhau nhưng phụ thuộc rất nhiều vào độ pH ở điện cực. Ngược lại với các dung dịch acid mạnh, hai sóng riêng biệt được phát hiện khi các ion nitrate có mặt trong dung dịch trung tính bất kể việc sử dụng điện cực đồng đa tinh thể hay điện cực đơn tinh thể. Sóng đầu tiên trong hai sóng dẫn đến sự hình thành các ion nitrite. Khi các hạt đồng được phân tán trong các lớp polyaniline, người ta chứng tỏ rằng hoạt động xúc tác điện phụ thuộc rất nhiều vào cách mạ đồng trên lớp polymer. Một sự khác biệt rõ ràng được quan sát thấy trong phản ứng hiện tại khi không có và có mặt các ion nitrate đối với đồng mạ ở trạng thái khử của lớp PANI, trong khi đồng mạ ở trạng thái oxy hóa của lớp PANI vẫn vẫn không hoạt động về mặt điện hóa. Các dạng tinh thể đồng chỉ hoạt động hiệu quả đối với phản ứng được nghiên cứu nếu có đường dẫn đồng xuyên qua nền polymer đến bề mặt kim loại bên dưới.



Hình 1.14. Von-Ampe quét thế vòng được đo tại: a) đồng đa tinh thể và b) đồng (111) các điện cực với sự có mặt của  $\text{NaNO}_3$  5 mM trong sodium perchlorate 0,1 M. Đường màu xám biểu thị các phép đo không có ion nitrate. Tốc độ quét thế = 20 mV/s [73].



*Hình 1.15.* Von-Ampe quét thế vòng được đo ở điện cực đa tinh thể đồng với sự có mặt của  $\text{NaNO}_3$  5 mM (vạch đứt) và  $\text{NaNO}_2$  5 mM (vạch đen liền) trong chất điện phân  $\text{NaClO}_4$  0,1 M (đường liền màu xám). Tốc độ quét thế 20 mV/s [73].

Tóm lại, nhiều kim loại và hợp kim, chẳng hạn như Pt [74, 75], Ni [74], Cu [74-76], CuPt [77], CuNi [78], CuPb [78], SnPd [79],... đã được nghiên cứu để khử điện hóa nitrate  $\text{NO}_3\text{RR}$ . Các sản phẩm của quá trình khử này phụ thuộc rất nhiều vào các đặc tính của vật liệu điện cực. Các sản phẩm này có thể bao gồm các phân tử nitrogen thân thiện với môi trường ( $\text{N}_2$ ) không độc hại, là các hợp chất có lợi như cation ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), hoặc thậm chí là các chất nguy hiểm hơn cả nitrate, chẳng hạn như nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) và nitrogen oxide ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) [80, 81]. Gần đây, các tấm nano Cu đã được công bố có hiệu suất Faradaic (FE) cao là 99,7% ở điện thế quá thấp là -0,15 V so với RHE [82]. Các chất xúc tác đơn nguyên tử, chẳng hạn như Cu-N-C-SAC [83] và Fe-SAC [84] đã được công bố với tỷ lệ tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_3$  cao lần lượt là 4,5  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  và 7,8  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ .

### ***1.1.3.2. Một số loại xúc tác điện hóa sử dụng trong phản ứng khử nitrogen (NRR)***

Gần đây, nhiều chất xúc tác NRR, ví dụ, các hợp chất kim loại (kim loại quý [85], oxit kim loại [86, 87], rial vật liệu lai [88, 89],) và vật liệu không chứa kim loại [90-92] đã được nghiên cứu .

Trong vài năm qua, MOF (vật liệu khung hữu cơ-kim loại) đã được sử dụng trong NRR và cho thấy tiềm năng lớn do cấu trúc và thành phần độc đáo của chúng [58, 93]. Một số dữ liệu về MOF cho NRR được tổng hợp trình bày

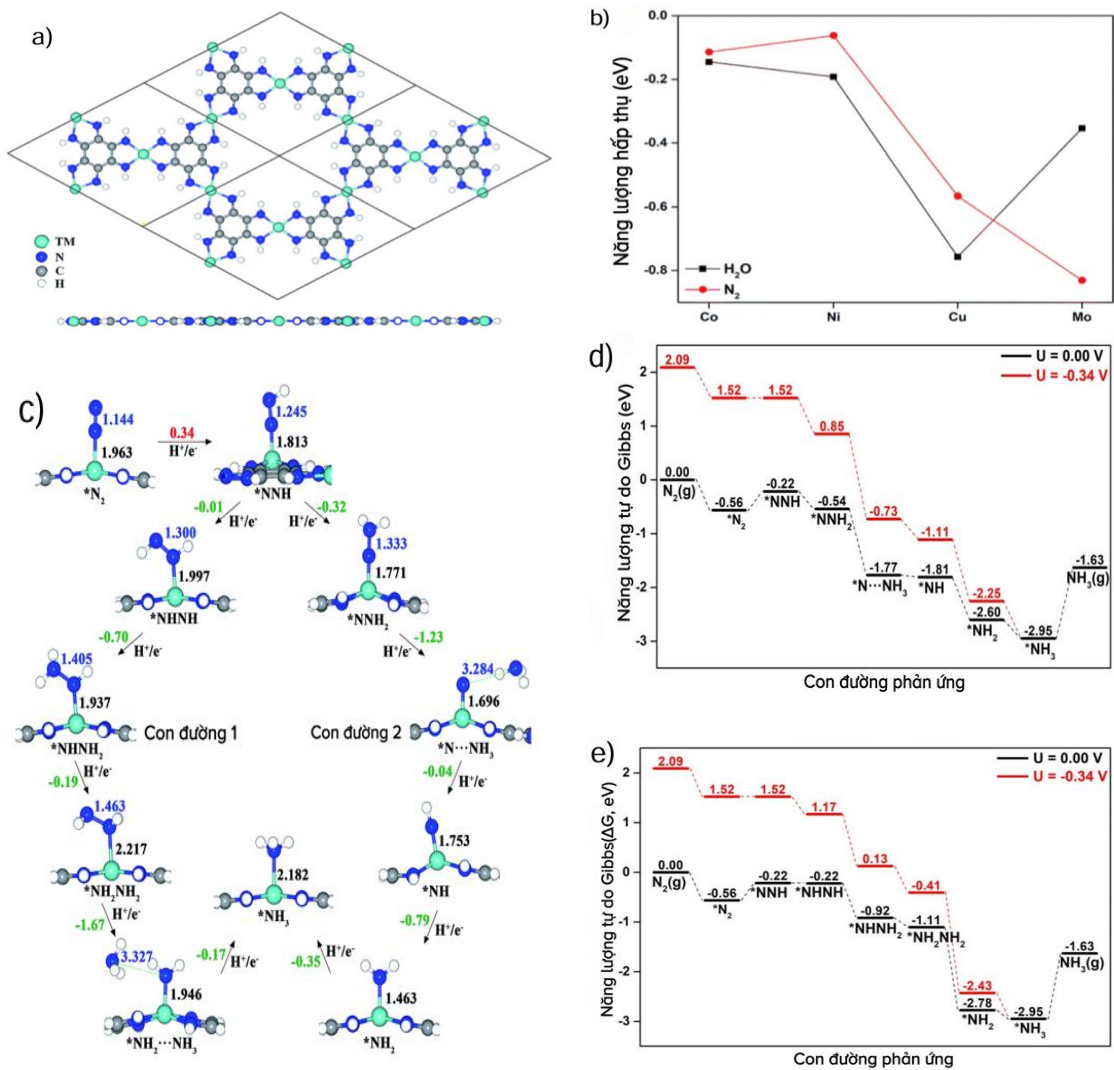
trong Bảng 1.1. Có thể thấy rằng các loại vật liệu MOF trên cơ sở Ni [94], Fe [94, 95], Cu [96, 97], Co [98, 99] và Al [100] đều đã được sử dụng làm chất xúc tác NRR.

*Bảng 1.1. Tổng hợp một số MOF dùng cho phản ứng khử điện hóa nitrogen.*

Xúc tác	Chất điện ly	Tốc độ tổng hợp của NH <sub>3</sub>	Hiệu suất Faraday (%)	Điện thế so với RHE (V)	TLTK
NiFe-MOF	NaHCO <sub>3</sub> 0,1 M	9,3 mg h <sup>-1</sup> mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	11,5	-0,35	[94]
NH <sub>2</sub> -MIL-88B-Fe	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,205 × 10 <sup>-10</sup> mol s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	5,66	-0,45	[101]
HKUST-1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	46,63 µg h <sup>-1</sup> mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	2,45	-0,75	[97]
Co <sub>3</sub> HHTP <sub>2</sub>	LiClO <sub>4</sub> 0,5 M	22,14 µg h <sup>-1</sup> mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	3,34	-0,40	[98]
Co <sub>3</sub> Fe-MOF	KOH 0,1 M	8,79 µg h <sup>-1</sup> mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	25,64	-0,20	[99]
MIL-100(Al)	KOH 0,1 M	10,6 µg h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	22,6	0,00	[100]
Cu <sup>II</sup> -MOF (JUC-1000/CC)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	24,7 µg h <sup>-1</sup> mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	11,90	0,40	[96]
MIL-101(Fe)	HCl 0,1 M	9,38 µg h <sup>-1</sup> mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	13,39	-0,10	[95]

Do quá trình NRR có thể đi kèm với HER như một phản ứng cạnh tranh nên khi thiết kế chất điện phân MOF cho NRR, cần phải xem xét không chỉ khả năng hấp phụ N<sub>2</sub> mà còn cả khả năng hấp phụ H<sub>2</sub>O [102]. Dựa trên điều này, Sun và các đồng nghiệp đã nghiên cứu hiệu suất của một loạt MOF 2D kim loại chuyển tiếp xúc tác NRR bằng tính toán DFT [103]. Lúc đầu, các nhà nghiên cứu sử dụng TM<sub>3</sub>(HAB)<sub>2</sub> (TM = Co, Ni, Cu và Mo; HAB = hexaaminobenzen) (Hình 1.16.a) làm chất xúc tác mô hình để tính toán năng lượng hấp phụ của các phân tử N<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O tương ứng (Hình 1.16.b) và sàng lọc MOF dựa trên Mo làm chất xúc tác điện hứa hẹn nhất cho NRR. Sau đó, bằng cách sử dụng MOF dựa trên Mo làm đối tượng nghiên cứu, họ đã tính toán năng lượng tự do Gibbs của NRR thông qua các con đường xa và xen kẽ cũng như độ dài liên kết của từng chất trung gian tương ứng (Hình 1.16c). Năng lượng tự do Gibbs của mỗi phản ứng bước của NRR cũng được thể hiện trong Hình 1.16d-e, và mức điện thế quá mức của MOF xúc tác NRR dựa trên Mo

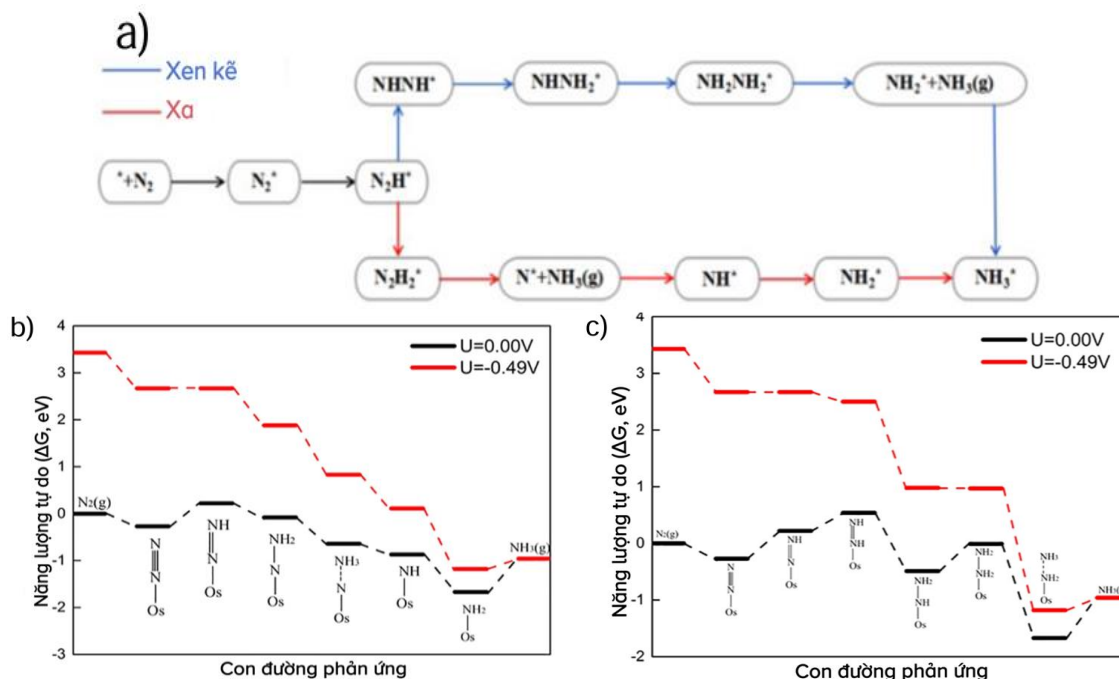
thông qua cả hai cơ chế được tính toán ở mức thấp tới 0,18 V. Thông qua các nghiên cứu tiếp theo, các nhà nghiên cứu phát hiện ra rằng sự hình thành  $^*\text{NH}_2\text{NH}_2$  trong con đường xen kẽ biểu hiện trạng thái tích điện dương. Kết hợp với thực tế là độ dài liên kết của N-Mo trong  $^*\text{NH}_2\text{NH}_2$  là 2,217 Å (Hình 1.16.c), dài hơn độ dài liên kết của các chất trung gian khác, có thể kết luận rằng  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  không dễ dàng liên kết ổn định với vị trí hoạt động và do đó trở thành một theo sản phẩm. Do đó, họ kết luận rằng NRR trên MOF dựa trên Mo sẽ có xu hướng tạo ra  $\text{NH}_3$  thông qua con đường xa hơn.



Hình 1.16. a) Mặt trên và mặt bên của MOF 2D. b) Năng lượng hấp phụ của các phân tử  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  trên các MOF khác nhau. c) Các mặt nhìn của các chất trung gian ở mỗi bước hydrogen hóa thông qua cả cơ chế xa (Con đường 1) và xen kẽ (Con đường 2) của NRR. d-e) Năng lượng tự do Gibbs của NRR trên MOF dựa trên Mo không có năng lượng đầu vào (màu đen) và điện thế ứng dụng (màu đỏ) có giá trị được xác định bằng cách giới hạn điện thế thông qua d) cơ chế xa và e) xen kẽ [103].



Ngoài ra, Zhao và các đồng nghiệp đã xem xét tiềm năng của một loại chất xúc tác điện dựa trên MOF mới, tấm nano kim loại liên hợp  $\pi$  bis(dithiolene)  $MC_4S_4$  ( $M = Fe, Co, Ni, Os, v.v.$ ), áp dụng cho chất xúc tác điện NRR [104].



Hình 1.17. a) Các cơ chế liên quan của NRR trên bề mặt xúc tác thông qua các cơ chế xen kẽ và xa. Các cấu hình năng lượng tự do được tính toán của NRR trên nanosheet  $OsC_4S_4$  thông qua con đường xen kẽ (b) xa và (c) [104].

### 1.1.3.3. Xúc tác Cu trong phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen

Trong việc tìm kiếm các chất xúc tác điện hiệu quả cho phản ứng khử nitrate ( $NO_3RR$ ) và khử nitrogen (NRR), các kim loại chuyển tiếp như Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Pd và Pt, cũng như các hợp kim lưỡng kim, thường được xem xét như là những điện cực tiềm năng [23, 36, 105-107].

Trong số các kim loại chuyển tiếp, các chất xúc tác dựa trên đồng đã cho thấy triển vọng lớn trong việc khử chọn lọc và hiệu quả  $NO_3RR$  và NRR thành ammonia. Điều này đã khơi gợi sự quan tâm lớn đến việc điều chỉnh vị trí hoạt động của Cu thông qua các định hướng nghiên cứu khác nhau, như pha tạp kim loại, điều chỉnh mặt tiếp xúc phản ứng và chế tạo cấu trúc nano của chất xúc tác [82, 108]. Cụ thể:

Theo nghiên cứu của Macova vào năm 2005 [109], ông và cộng sự đã nghiên cứu so sánh về ảnh hưởng của việc bổ sung Zn vào Cu làm vật liệu

cathode cơ bản đến hoạt động xúc tác điện để khử  $\text{NO}_3^-$  đã được thực hiện. Các phép đo thế động sử dụng điện cực đĩa vòng quay được thực hiện trong dung dịch mô phỏng dung dịch nhân tạo sau khi tái tạo cột trao đổi ion để loại bỏ  $\text{NO}_3^-$  trong xử lý nước uống. Kết quả đã được xác minh bằng các thí nghiệm điện phân hàng loạt. Sự tăng cường của hoạt động xúc tác điện đã được quan sát. Kết quả cho thấy rằng,  $\text{NH}_3$  được phát hiện là sản phẩm chính của phản ứng khử  $\text{NO}_3^-$ . Hoạt tính xúc tác điện cao nhất thu được khi sử dụng điện cực chứa 41% trọng lượng Zn.

Cũng trong năm 2005, Polatides và cộng sự đã nghiên cứu sự khử của nitrate bằng phương pháp điện hóa trên các cathode khác nhau và nghiên cứu động học phản ứng trên cực âm đồng [110]. Họ tiến hành quá trình khử điện hóa  $\text{NO}_3^-$  trong dung dịch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,1M và  $\text{KNO}_3$  0,05M. Họ đã nghiên cứu trên nhiều điện cực khác nhau. Kết quả cho thấy, các cathode hiệu quả hơn về mặt chuyển đổi  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{N}_2$  là Al và hợp kim  $\text{Sn}_{85}\text{Cu}_{15}$ , trong đó độ chọn lọc đối với sự hình thành Nitrogen lần lượt là 43 và 35,3% ở -1,8 và -2,0 V.

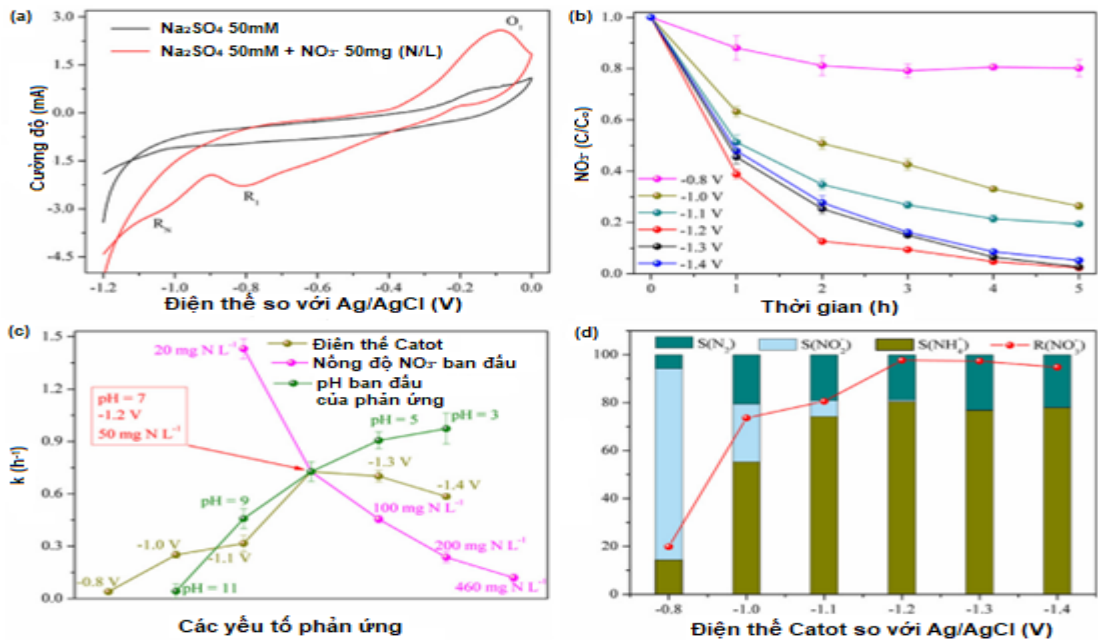
Năm 2020, Vương và cộng sự đã chỉ ra rằng màng dây nano (NWA) của CuO như một chất xúc tác điện để khử nitrate [111]. Điều thú vị là họ đã nghiên cứu sự tái cấu trúc của NWA trong quá trình xúc tác. Sự tái cấu trúc này được phát hiện là có tác dụng ức chế HER cạnh tranh, tạo ra chất xúc tác Cu/Cu<sub>2</sub>O NWA có tính chọn lọc cao với hiệu suất xa là 95,8% đối với ammonia.

Năm 2021, Qin và cộng sự đã nghiên cứu khả năng phản ứng của các mặt tiếp xúc khác nhau của chất điện phân Cu<sub>2</sub>O [112]. Họ nhận thấy hiệu suất ammonia cao hơn ở mặt (100) khi so sánh với mặt (111).

Cũng vào năm 2021, nhóm nghiên cứu của Yao đã nghiên cứu điện cực tổng hợp không chứa chất kết dính (Cu<sub>3</sub>P/CF). Điện cực này lần đầu tiên được điều chế bằng cách phủ trực tiếp photphua đồng trên bột đồng và sau đó được áp dụng để khử  $\text{NO}_3^-$  bằng phương pháp điện hóa [113]. Điện cực Cu<sub>3</sub>P/CF thu được cho thấy hiệu suất điện hóa tăng cường để khử  $\text{NO}_3^-$  (84,3%) với độ chọn lọc  $\text{N}_2$  cao (98,01%) trong các điều kiện ban đầu là 1500 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> và 50 mg N L<sup>-1</sup>  $\text{NO}_3^-$ . Phép đo Von-Ampe quét thế vòng (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) đã chứng minh rằng quá trình khử  $\text{NO}_3^-$  điện hóa đạt được thông qua sự chuyển điện tử giữa  $\text{NO}_3^-$  và Cu<sup>0</sup> có nguồn gốc từ CF. Cu<sub>3</sub>P được mạ tại chỗ đóng vai trò là chất xúc tác hai chức năng, chất trung gian hoặc cầu



nồi điện tử để tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển điện tử để khử  $\text{NO}_3^-$  và là chất xúc tác ổn định để tạo ra nguyên tử  $\text{H}^*$  theo hướng chuyển đổi  $\text{NO}_2^-$ . Trong khi đó,  $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$  vẫn duy trì hoạt tính xúc tác điện ngay cả sau tám thí nghiệm theo chu kỳ.

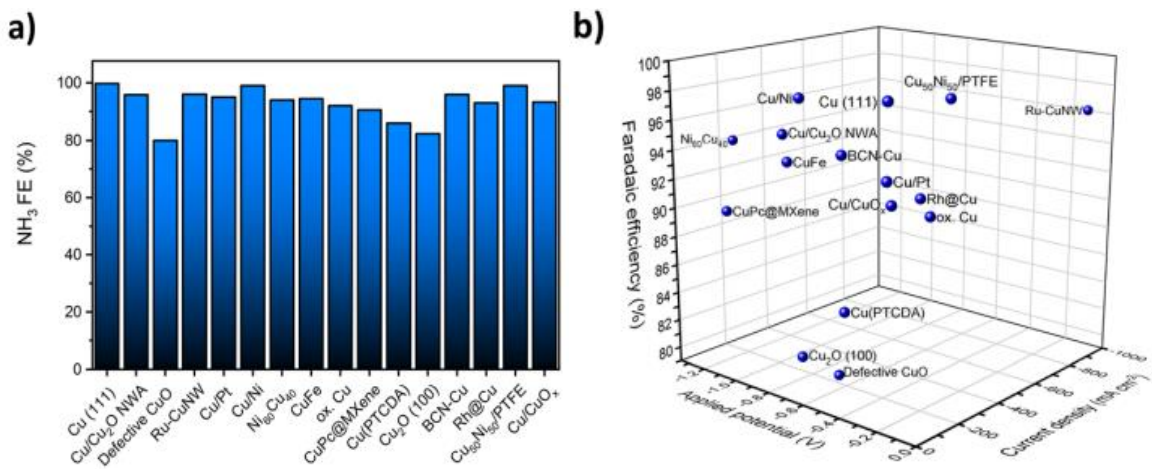


**Hình 1.18.** Đường cong CV của  $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$ . a) Ảnh hưởng của thế cathode đến quá trình khử  $\text{NO}_3^-$  điện hóa; b) Hằng số tốc độ giả bậc nhất dưới các thông số vận hành khác nhau; c) Khả năng loại bỏ  $\text{NO}_3^-$  và độ chọn lọc của sản phẩm ở các thế cathode khác nhau; d) Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ  $\text{NO}_3^-$  ban đầu = 50 mg N L<sup>-1</sup>, pH = 7,0, tốc độ khuấy = 600 vòng/phút, thời gian điện phân trong 5 giờ [113].

Gần đây hơn, năm 2022, Chen và cộng sự đã chứng minh một chất xúc tác có hoạt tính đặc biệt và chọn lọc để chuyển nitrate thành ammoniac [114]. Họ đã nghiên cứu được rằng dòng khử 1 A/cm<sup>2</sup> ở mức quá điện thế thấp (-0,13 V so với RHE) với hơn 99% nitrate được chuyển thành ammonia bằng cách sử dụng Ru phân tán trên Cu xúc tác dây nano (Ru-CuNW).

Cũng trong năm 2022, Zhou và cộng sự chỉ ra rằng một cực âm  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  NR/CF hiệu quả về mặt chi phí mang nhiều vị trí hoạt động Cu và vị trí  $\text{Cu}_2\text{O}$  giàu electron với hiệu suất cung cấp  $\text{H}^*$  nguyên tử tốt được báo cáo là thể hiện động học khử nitrate nhanh chóng (0,04815/phút) và không tích lũy nitritee. Mặc dù ammonia là sản phẩm khử nitrate cuối cùng chính nhưng hệ thống xúc

tác điện mà họ thiết kế có thể oxy hóa ammonia thành  $N_2$  một cách hiệu quả với sự hỗ trợ của quá trình điện hóa đồng thời, cuối cùng đạt được độ chọn lọc  $N_2$  là 96,81%. Trong nghiên cứu này, cực âm 3D  $Cu_2O/Cu$  NRs/CF ổn định và hiệu quả đã được phát triển bằng cách tái cấu trúc điện hóa tại chỗ để xúc tác chọn lọc và tiết kiệm chi phí từ  $NO_3^-$  thành  $N_2$ . Kết quả điện hóa  $NO_3RR$  cho thấy cực âm  $Cu_2O/Cu$  NRs/CF có độ chuyển hóa  $NO_3^-$  cao là 99,82% với hằng số tốc độ phản ứng là 0,04815/phút, cao hơn 15 lần so với điện cực bột Cu (0,00301/phút).



Hình 1.19. a) Các FE được nghiên cứu trước đây về  $NO_3RR$  so với các chất điện phân dựa trên Cu và Cu đã chọn. b) Các FE được nghiên cứu và đo mật độ dòng điện ở điện thế ứng dụng cho các chất điện phân dựa trên Cu và Cu đã chọn [115].

Hình 1.19a tóm tắt các FE đã được công bố của  $NO_3RR$  và NRR tạo thành ammonia trên một số chất xúc tác trên nền Cu. Có thể thấy, hầu hết tất cả các FE được nghiên cứu đều trên 80% đối với chất xúc tác nền Cu. FE cao có thể là do hoạt động thấp hơn đối với phản ứng tạo thành hydrogen cạnh tranh (HER) ở điện thế âm [116-118]. Hình 1.19b hiển thị đồng thời mật độ dòng điện đo được, điện thế ứng dụng và FE. Ngoài FE cao, các chất xúc tác nền đồng thành công nhất sẽ có mật độ dòng điện cao ở điện thế ứng dụng thấp. Phân tích này cho thấy Ru-Cu/NW là chất xúc tác hoạt động mạnh nhất được nghiên cứu.

Như vậy, là một vật liệu dồi dào và chi phí thấp, Cu đã được nghiên cứu rộng rãi cho nhiều ứng dụng xúc tác điện, chẳng hạn như siêu tụ điện [119],

pin nhiên liệu [120] và khử  $\text{CO}_2$  [121, 122]. Trong số nhiều kim loại chuyển tiếp, đồng cũng được đề xuất làm vật liệu điện cực thích hợp cho  $\text{NO}_3\text{RR}$  và  $\text{NRR}$  để tạo thành  $\text{NH}_3$  như đã phân tích tìm hiểu với các nghiên cứu nêu trên.

Gần đây, một vật liệu nano Cu đã được nghiên cứu là có hoạt tính xúc tác đặc biệt để khử  $\text{CO}_2$  (CRR) [122]. Vì CRR hơi giống với  $\text{NO}_3\text{RR}$  và  $\text{NRR}$ , đặc biệt tất cả chúng đều phải cạnh tranh với HER trong quá trình điện phân. Do đó, chúng tôi đưa ra giả thuyết rằng chất xúc tác điện CRR tuyệt vời có thể ức chế HER và kích hoạt CRR một cách hiệu quả, cũng có thể là chất xúc tác  $\text{NO}_3\text{RR}$  và  $\text{NRR}$  tốt.

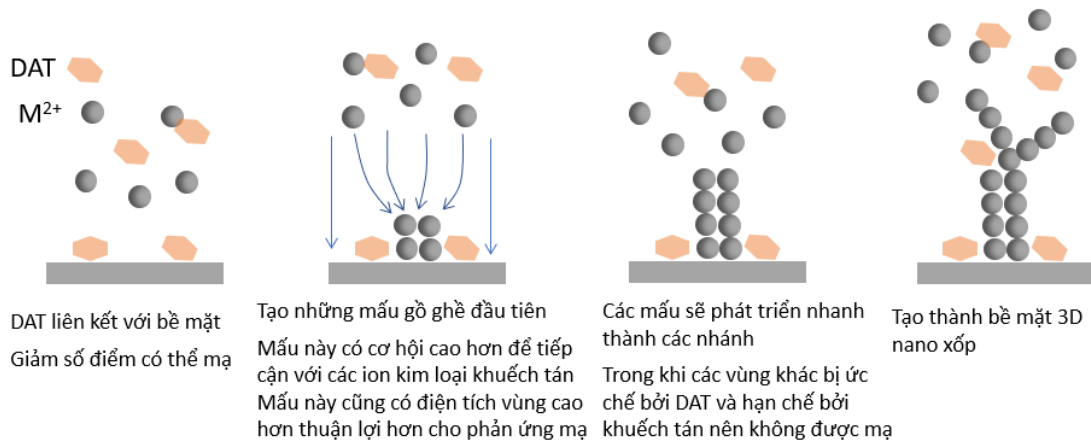
Lấy cảm hứng từ những cân nhắc trên, trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung chế tạo Cu-nanosphere có diện tích bề mặt cao bằng phương pháp mạ điện đơn giản để khử điện hóa  $\text{NO}_3\text{RR}$  và  $\text{NRR}$  thành ammonia một cách tích cực và chọn lọc. Đáng chú ý, màng nano Cu thể hiện hoạt tính xúc tác điện và tính ổn định nằm trong số những chất xúc tác tốt nhất cho  $\text{NO}_3\text{RR}$  và  $\text{NRR}$ .

Hình 1.20 là cơ chế đề xuất của quá trình mạ Cu có phụ gia DAT. Cơ chế mà 3,5-diamino-1,2,4-triazole làm thay đổi hình thái của lớp mạ được đề xuất giải thích bằng quá trình mạ bị giới hạn bởi khuếch tán. Ở đây, 3,5-diamino-1,2,4-triazole hoạt động như một chất ức chế mạ điện, ban đầu DAT liên kết với bề mặt kim loại của điện cực, làm giảm số điểm hoạt động điện hóa của bề mặt kim loại, từ đó tạo ra những điểm gò gề đầu tiên do Cu mạ không đồng đều lên bề mặt điện cực. Những điểm này có cơ hội tiếp cận với các ion kim loại khuếch tán đến cao hơn so với những điểm bằng phẳng của bề mặt điện cực. Ngoài ra những điểm gò gề này cũng có diện tích vùng cao hơn so với bề mặt phẳng, từ đó thuận lợi hơn cho phản ứng mạ. Sau đó các điểm gò gề này sẽ phát triển nhanh thành các nhánh, trong khi các vùng khác bị ức chế bởi DAT và hạn chế bởi khuếch tán nên không được mạ. Từ đó các điểm mạ sẽ tiếp tục rẽ nhánh và tạo thành lớp mạ 3D nano xốp thay vì tạo thành lớp mạ với sự sắp xếp chặt chẽ [122].

#### a) Mạ Cu không có DAT

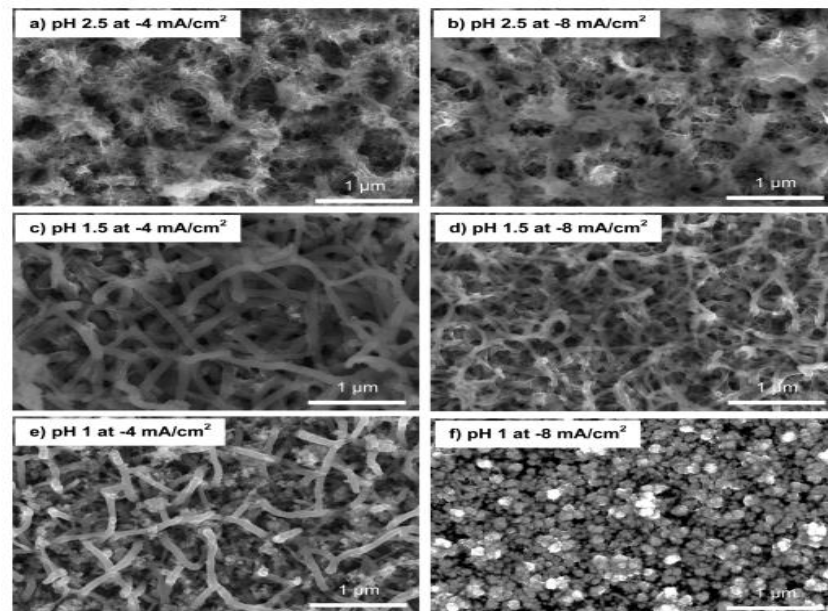


## b) Mạ Cu có phụ gia DAT



Hình 1.20. Cơ chế đề xuất quá trình mạ Cu a) Không có phụ gia DAT; b) Có phụ gia DAT [122].

Để tiến hành chế tạo điện cực đạt hiệu quả mong muốn, việc lựa chọn điều kiện mạ đóng vai trò hết sức quan trọng. Các nghiên cứu trước đây cho thấy hình thái của màng mạ điện với sự có mặt của 3,5-diamino-1,2,4-triazole phụ thuộc rất nhiều vào độ pH, mật độ dòng mạ và chất nền [122]. Cụ thể, theo nghiên cứu của TS. Hoàng Thị Hương Thảo và cộng sự năm 2017 (Hình 1.21) các loại hình thái khác nhau được hình thành theo giá trị pH và mật độ dòng điện khác nhau.



Hình 1.21. Hình ảnh SEM của màng Cu trong dung dịch mạ  $\text{CuSO}_4$  0,1M và dung dịch DAT 0,01M ở a) pH 2,5 tại  $-4 \text{ mA/cm}^2$ ; b) pH 2,5 tại  $-8 \text{ mA/cm}^2$ ; c) pH 1,5–2,0 tại  $-4 \text{ mA/cm}^2$ ; d) pH 1,5–2,0 tại  $-8 \text{ mA/cm}^2$ ; e) pH 1 tại  $-4 \text{ mA/cm}^2$  và f) pH 1 tại  $-8 \text{ mA/cm}^2$  [122].

Do đó, điều kiện phù hợp cho quá trình mạ điện trong nghiên cứu này được lựa chọn là mật độ dòng mạ  $4,5 \text{ mA/cm}^2$ , với dung dịch mạ chứa  $\text{CuSO}_4$   $0,1 \text{ M}$  và 3,5-diamino-1,2, 4-triazole  $10 \text{ mM}$  ở  $\text{pH} = 2$ , trên nền Cu kim loại để kiểm soát lớp mạ Cu có hình dạng hạt tròn kích thước nano.

Chính vì vậy trong nghiên cứu này của chúng tôi đã sử dụng điện cực Cu và điện cực Cu-nanosphere là điện cực làm việc để thực hiện phản ứng khử nitrate, khử nitrogen bằng phương pháp điện hóa.

## **1.2. Phương pháp phân tích sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen**

### **1.2.1. Phân tích các sản phẩm trong pha khí**

#### ***1.2.1.1. Phương pháp sắc ký khí (GC) phân tích khí $\text{H}_2$ và $\text{N}_2$***

Phân tích khí hydrogen ( $\text{H}_2$ ) và khí nitrogen ( $\text{N}_2$ ) thường đòi hỏi các phương pháp chính xác để xác định nồng độ và tính chất của chúng. Một trong những phương pháp hiện nay được ứng dụng rộng rãi, phổ biến và cho hiệu quả phân tích cao đó là sắc ký khí GC. Mẫu sau khi rời khỏi cột tách tại các điểm khác nhau, các cấu tử lần lượt đi vào detector, tại đó chúng được chuyển thành tín hiệu điện. Trên sắc đồ nhận được, sẽ có các tín hiệu ứng với các cấu tử được tách gọi là peak. Thời gian lưu của peak là đại lượng đặc trưng (định tính) cho chất cần tách. Còn diện tích của peak là thước đo định lượng cho từng chất trong hỗn hợp cần nghiên cứu [123].

Tất cả các máy sắc ký bao gồm sáu thành phần cơ bản: Hệ thống bơm mẫu, khí mang, cột tách, lò cột hoặc buồng điều nhiệt, detector và hệ thống ghi nhận xử lý số liệu.

#### ***a. Cột tách***

Trong sắc ký khí GC, cột tách đóng vai trò hết sức quan trọng trong việc phân tích và tách các thành phần trong một mẫu phức tạp. Có hai cách phân loại chung của cột tách sắc ký khí, đó là cột nhồi và cột mao quản. Cột mao quản được sử dụng rộng rãi trong phân tích các hợp chất hữu cơ và khí với hiệu suất tách cao, đặc biệt là trong phân tích các hợp chất có cấu trúc phức tạp và cần độ nhạy cao [123, 124]. Cột nhồi thường được sử dụng trong các phân tích đơn giản hoặc dễ bay hơi. Đối tượng phân tích của loại cột này là các khí và các hợp chất nhỏ như  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,... [125-127].

Đối với nghiên cứu của chúng tôi, chúng tôi lựa chọn loại cột nhồi MolSieve 13X để phân tích các sản phẩm khí. Cột dễ sử dụng nhưng vẫn đảm bảo hiệu suất tách tốt cho phép phân tích.

### ***b. Detector***

Detector GC phát hiện được sự xuất hiện của chất phân tích khi nó thoát ra khỏi cột GC, tạo ra tín hiệu điện tỷ lệ với cường độ với nồng độ hoặc khối lượng của chất phân tích rửa giải. Kể từ khi ra đời phương pháp sắc ký khí, hơn 40 detector đã được phát triển [128]. Một số được thiết kế để phản ứng với hầu hết các hợp chất nói chung, trong khi một số khác được thiết kế để chọn lọc các loại chất cụ thể.

Hầu hết các loại detector phổ biến được sử dụng trong GC là: Detector khối phổ (MSD), Detector ion hóa ngọn lửa (FID), Detector bắt điện tử (ECD), Detector độ dẫn nhiệt (TCD), Detector phát xạ nguyên tử (AED), Detector phản xạ quang (PID), Detector phát quang hóa chất [128].

Trong các detector nêu trên, detector dẫn nhiệt TCD thể hiện sự đa dạng về đối tượng phân tích, bao gồm các hợp chất hữu cơ và vô cơ. Có thể kể đến như: khí đơn giản và hợp chất khí ( $H_2$ , He,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , Ar...) hay các hợp chất hữu cơ và vô cơ (các hydrogencarbon, Alcohols, aldehydes, ketones, các hợp chất halogen, và các khí phân tử nhỏ khác) [129, 130]. Ngoài sự đa dạng về đối tượng phân tích thì detector TDC còn có ưu điểm đó là nó không phá hủy mẫu trong quá trình phát hiện, cho phép thu hồi mẫu sau phân tích nếu cần thiết. TCD có thể hoạt động với nhiều loại khí mang khác nhau, bao gồm heliumum, Nitrogen, và argon, cung cấp sự linh hoạt trong lựa chọn khí mang. Và cuối cùng TCD vẫn đảm bảo độ nhạy đủ cao cho nhiều ứng dụng phân tích khí và hơi.

Từ điều kiện thực tế tại phòng thí nghiệm chúng tôi sử dụng phương pháp sắc ký khí dùng detector dẫn nhiệt TCD với độ phổ biến, độ chính xác và độ nhạy cao để xác định đồng thời hai khí  $H_2$  và  $N_2$  là sản phẩm khí của phản ứng khử điện hóa nitrate.

### ***c. Cách lấy mẫu***

Thông thường các mẫu dung dịch được để trong bình chứa mẫu dạng lỏng, sau đó mẫu được đưa vào hệ thống sắc ký khí sử dụng kim tiêm mẫu



(Syringe). Còn đối với mẫu khí, do đặc thù khó lưu trữ của mẫu khí mà thông thường mẫu khí trước khi đưa vào sắc ký khí sẽ được chứa trong những dụng cụ chứa mẫu khí trung gian ví dụ như túi chứa mẫu khí (gas sampling bag) (Hình 1.22.a), hoặc bình chứa mẫu khí (gas sampling bottle/bulb) (Hình 1.22.b). Sau đó mẫu khí được rút ra khỏi dụng cụ chứa trung gian bằng kim tiêm kín khí (Gas tight syringe) (Hình 1.22.c) để bơm vào hệ GC. Tuy nhiên đối với mẫu khí, việc lưu giữ và lấy mẫu bằng các dụng cụ này có thể dẫn đến nhiều khó khăn trong việc kiểm soát áp suất và thể tích từ đó dẫn đến sai số lớn trong việc xác định lượng khí phân tích trong một đơn vị thể tích cố định. Ngoài ra sự rò rỉ trong quá trình lấy mẫu và vận chuyển mẫu cũng có thể làm thay đổi thể tích mẫu, làm bẩn mẫu do không khí bên ngoài xâm nhập, hoặc làm hỏng mẫu do phản ứng của mẫu với khí  $N_2$ ,  $O_2$  hoặc hơi nước trong không khí gây ra, từ đó dẫn đến kết quả không chính xác. Do đó, việc kiểm soát lượng khí cố định và kín khí của hệ phân tích mẫu khí là vấn đề then chốt để phân tích được mẫu khí với độ chính xác và độ ổn định cao.



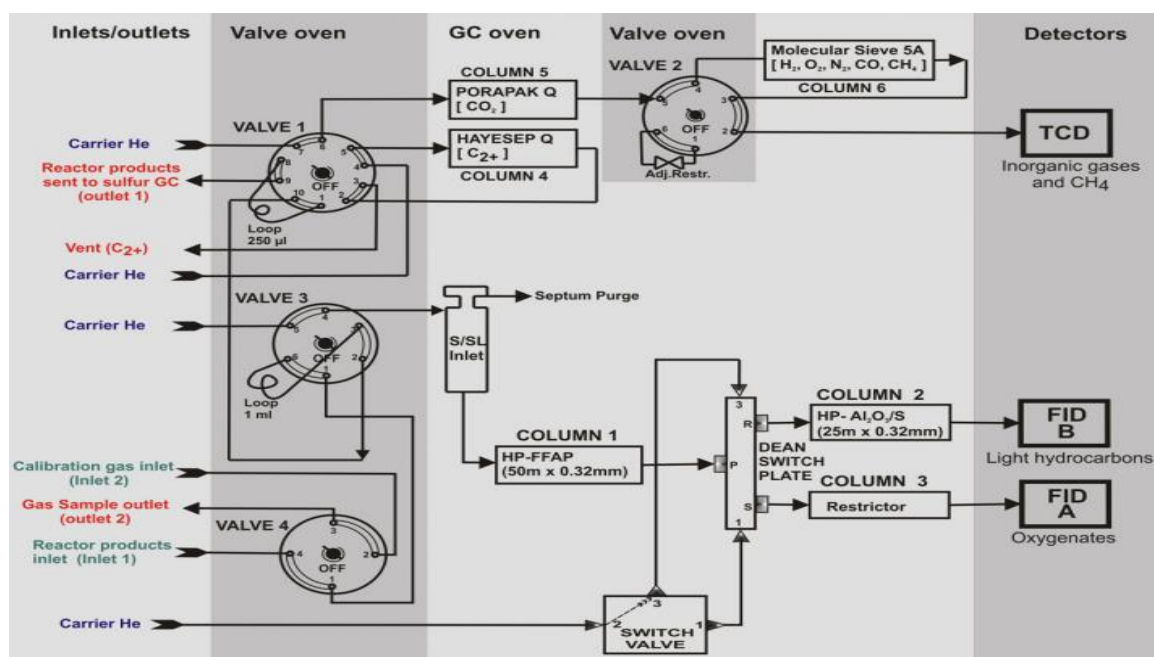
Hình 1.22. a) Túi chứa mẫu khí (gas sampling bag), b) Bình chứa mẫu khí (gas sampling bottle/bulb), c) Kim tiêm kín khí (Gas tight syringe).

Do đó, điểm cần nhấn mạnh trong thiết kế của chúng tôi trong nghiên cứu này thể hiện ở chỗ mẫu sản phẩm khí sẽ được đưa trực tiếp từ bình phản ứng điện hóa đi vào máy sắc ký khí GC thông qua một hệ thống kín khí gồm các bộ phận đảm bảo thông số kỹ thuật cho quá trình lấy mẫu này. Về thiết kế cụ thể được chúng tôi nghiên cứu và trình bày chi tiết ở chương 2.

### 1.2.1.2. Tình hình nghiên cứu phân tích các sản phẩm khí $H_2$ , $N_2$ sử dụng phương pháp sắc ký khí (GC)

Theo nghiên cứu của J Li và cộng sự vào năm 2011, nhóm nghiên cứu chỉ ra rằng có thể phân tích  $H_2$  bằng phép đo phổ khối (MS). MS được sử dụng để phát hiện đồng vị  $H_2$ . Một số máy phân tích cụ thể và hệ thống có độ phân giải cao đã cho kết quả tốt nhất [131].

Năm 2012, theo nghiên cứu của Robert Andersson và cộng sự, họ đã phân tích sắc ký khí trực tuyến các sản phẩm tổng hợp rượu cao hơn từ khí tổng hợp [132]. Hệ thống và phương pháp GC được trình bày được phát triển để phân tích các sản phẩm được hình thành từ khí tổng hợp sử dụng chất xúc tác  $MoS_2$  được thúc đẩy bằng kiềm, tuy nhiên nó không giới hạn ở các loại chất xúc tác này. Trong nghiên cứu đó, họ trình bày một hệ thống trực tuyến sử dụng máy sắc ký khí Agilent 7890 được trang bị hai detector ion hóa ngọn lửa (FID) và một detector dẫn nhiệt (TCD), cùng với một Agilent 6890 với detector plasma kép phát quang hóa lưu huỳnh (SCD). Hệ thống GC hai chiều với công tắc Deans (cắt hình trái tim) và hai cột mao quản (HP-FFAP và HP- $Al_2O_3$ ) đã được sử dụng để phân tích các sản phẩm hữu cơ trên FID. Các khí vô cơ nhẹ ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) và methane được tách trên cột nhồi và định lượng bằng TCD. Phương pháp này cung cấp các phép đo định lượng tốt với mức cân bằng vật liệu carbon gần 99,5% (carbon vào/carbon ra) cho từng điểm đo.



Hình 1.23. Sơ đồ tổng quan của GC1 (Agilent 7890) [132].



Trong năm 2013, theo nghiên cứu của ông V. Varlet và cộng sự [133] chỉ ra rằng: Các loại khí khác nhau được phân tách bằng các cột cụ thể, nhưng nếu hydrogen ( $H_2$ ) có trong mẫu thì việc phát hiện nó có thể được thực hiện bằng detector dẫn nhiệt hoặc detector ion hóa helium. Do đó, chỉ có thể thực hiện phân tích GC của  $H_2$  bằng detector độ dẫn nhiệt (TCD), detector ion hóa helium (HID) và detector phát xạ nguyên tử (AED). Để phân tích hầu hết các loại khí, He là khí mang được lựa chọn vì sự khác biệt lớn về độ dẫn nhiệt giữa He và các khí khác giúp tăng cường độ nhạy TCD.

Nhóm tác giả đi sâu nghiên cứu và nhận định: khi kết hợp với GC, không có detector nào khác có thể thực hiện việc phát hiện  $H_2$  ngoại trừ detector phát xạ nguyên tử. Dựa trên việc phát hiện và phân tích các đồng vị  $H_2$  bằng phương pháp phổ khối (MS), một phương pháp mới để phát hiện  $H_2$  bằng GC ghép nối với MS bằng nguồn ion hóa điện tử và máy phân tích tứ cực đã được trình bày. Sự hiện diện của  $H_2$  trong hỗn hợp khí có thể dễ dàng được đưa ra bằng chứng bằng cách theo dõi ion phân tử của khí mang proton.

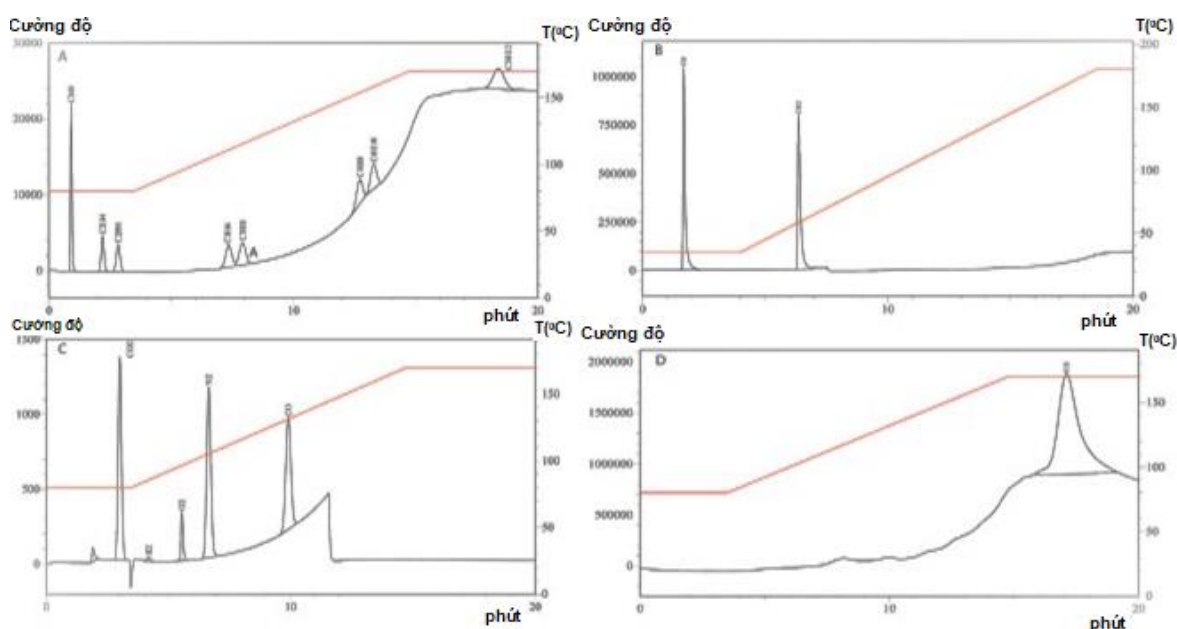
Trong thiết kế này của nhóm nghiên cứu dùng một máy Agilent 6890N GC (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) kết hợp với bộ lấy mẫu khí tự động. Cột này được thiết kế đặc biệt để phân tích khí và bao gồm hai cột mao quản đặt song song: cột mao quản rây phân tử 5 Å PLOT (10m x 0,32mm) và cột Porabond Q (50m x 0,53mm). Chương trình nhiệt độ là 40°C, được giữ trong 5 phút. Kim phun (chế độ không phân chia) được đặt ở 100°C và nhiệt độ MS ở 230°C. He và  $N_2$  được sử dụng làm khí mang. Việc phát hiện được thực hiện bằng máy quang phổ khối Agilent 5973 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA), hoạt động ở chế độ EI ở 70 eV và với TCD (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) được duy trì ở 170°C. Cột khí chọn lọc được kết nối với van ba chiều cho phép khí được dẫn đến detector TCD hoặc MS. Van được vận hành thủ công để kết nối nước thải GC với TCD hoặc MS.



Hình 1.24. Thiết kế sắc ký để phân tích hydrogen và khí khác [133].

Còn theo nghiên cứu của Rodrigues LF và cộng sự năm 2014 [134], ông đã nghiên cứu một thiết lập sắc ký khí mới để mô tả thành phần khí bằng cách sử dụng ba detector: Detector ion hóa ngọn lửa (FID), detector độ dẫn nhiệt (TCD) và detector quang kế ngọn lửa (FPD). Thiết lập sắc ký khí mới được phát triển có thể định lượng khí hydrocarbon ( $C_1-C_5$ ) và phi hydrocarbon ( $H_2S$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  và  $H_2$ ) chỉ trong một lần phun và trong cùng một phân tích. Sắc ký khí thay thế này có thể giảm thời gian phân tích và tiết kiệm mẫu có thể được sử dụng cho các loại phân tích khác.

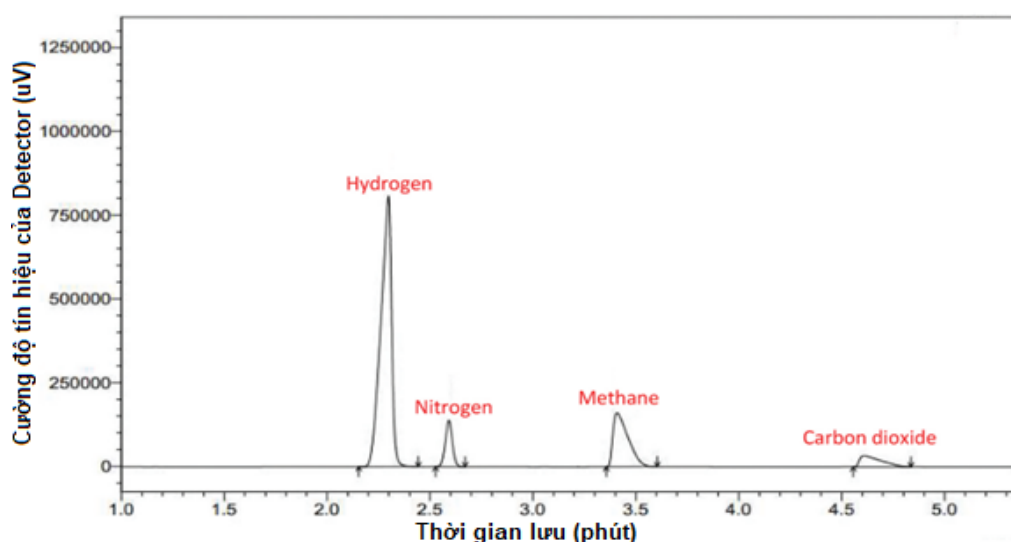
Phương pháp phân tích được phát triển bằng Máy sắc ký khí Shimadzu Model GC-2014. Heliumum được sử dụng làm khí mang với tốc độ dòng 30 ml/phút. Thiết bị này được trang bị detector FID sử dụng để định lượng chủ yếu là hydrocarbon nhẹ ( $C_1-C_5$ ),  $CO$  và  $CO_2$ . Hydrogen và không khí với tốc độ dòng 30 ml/phút, được sử dụng làm khí đốt trong detector FID ở  $200^\circ C$ . Phản ứng methane hóa  $CO$  và  $CO_2$  xảy ra bằng cách sử dụng máy tạo methane (MTN-1) có lượng hydrogen dư. Khí methane sinh ra được phát hiện trong FID. Để phát hiện  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  và  $H_2$ , người ta sử dụng detector TCD ở  $200^\circ C$ . Khí chuẩn và tốc độ dòng mao quản là 30 ml/phút. Detector FPD ở  $200^\circ C$  được sử dụng để phát hiện  $H_2S$ .



Hình 1.25. a) FID xác định 1000 mg/L (v/v) của  $C_1$  và 250 mg/L (v/v) của  $C_2-C_5$ ; b) FID xác định 10.000 mg/L (v/v)  $CO$  và  $CO_2$ ; c) TCD xác định 10.000 mg/L (v/v)  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  và  $CO$ ; d) FPD xác định 10 mg/L (v/v)  $H_2S$  [134].

Còn trong công bố gần đây của tác giả Matheus.N Araujo và cộng sự vào năm 2023 về nghiên cứu phương pháp xác định nhanh thành phần khí sinh học bằng sắc ký khí kết hợp với detector dẫn nhiệt (GC-TCD) [135]. Trong nghiên cứu này, bộ sắc ký khí bao gồm Shimadzu/TCD GC-2030 được trang bị cột Supelco Carboxen 1010PLOT được sử dụng để xác định hydrogen ( $H_2$ ), nitrogen ( $N_2$ ), methane ( $CH_4$ ) và dioxide carbon ( $CO_2$ ) bằng phương pháp tiêm thủ công chi phí thấp. Hai đường cong phân tích (thấp và cao) đã thu được cho từng mục tiêu, cho phép phân tích khí sinh học chứa nồng độ mục tiêu thấp và cao. Các tham số xác nhận được đánh giá, cụ thể là độ tuyến tính, phạm vi làm việc, phạm vi làm việc tuyến tính và độ nhạy; giới hạn phát hiện (LOD); giới hạn định lượng (LOQ); và độ chính xác được thể hiện thông qua độ lặp lại và độ chính xác trung gian chứng thực độ tin cậy của phương pháp đối với nhiều ứng dụng.

Các phân tích sắc ký được thực hiện với cột Carboxen® 1010 PLOT (30 m  $\times$  0,53 mm) trong máy sắc ký khí Shimadzu Nexis GC-2030 được trang bị TCD sử dụng argon (Ar) làm khí mang. Tất cả các lần tiêm được thực hiện thủ công bằng hai loại ống tiêm kín khí khác nhau: ống tiêm SampleLock được sử dụng cho các mẫu thể tích thấp (3–100  $\mu$ L) và ống tiêm BD được trang bị van nút nhấn (Supelco®) cho các mẫu thể tích cao (200–1000 $\mu$ L).



Hình 1.26. Sắc ký đồ của hỗn hợp các chất chuẩn ở các điều kiện sắc ký quy định [135].

Như vậy, từ việc tìm hiểu những công trình đã được công bố từ trước đến nay khi phân tích khí  $H_2$ ,  $N_2$  càng làm tăng thêm tính thuyết phục với việc

sử dụng sắc ký khí GC với detector TCD cho nghiên cứu của chúng tôi trong phân tích khí H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> của phản ứng khử nitrate bằng phương pháp điện hóa.

## **1.2.2. Phân tích các sản phẩm trong dung dịch**

### **1.2.2.1. Phân tích ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

Việc phân tích NH<sub>4</sub><sup>+</sup> có thể sử dụng bằng các phương pháp như: UV-Vis [136]; các phương pháp sắc ký như: sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC [137, 138], sắc ký khí khối phổ GC-MS [139-141], sắc ký ion IC [142, 143]; phương pháp điện di bao gồm điện di mao quản và vi mạch [144, 145] và phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) sử dụng thí nghiệm ghi nhãn đồng vị sử dụng <sup>1</sup>H-NMR trong việc xác định nguồn N của sản phẩm [146-148].

Xuất phát từ những phương pháp đã được nghiên cứu trong và ngoài nước, từ ưu nhược điểm của nó và điều kiện cho phép của phòng thí nghiệm chúng tôi đã lựa chọn phương pháp UV-Vis để phân tích NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Dựa trên định luật Lambert–Beer, quang phổ UV-Vis là một kỹ thuật định lượng có thể được sử dụng để đo nồng độ của một chất hóa học thông qua sự hấp thụ ánh sáng ở bước sóng điển hình trong khí và dung dịch [149]. Các chất được phát hiện có thể được định lượng bằng cách sử dụng đường cong hiệu chuẩn dựa trên các mẫu chuẩn. Trong phát hiện ammonia, UV-Vis là phương pháp phổ biến nhất do chi phí thấp và hoạt động đơn giản [136]. Trước khi thử nghiệm độ hấp thụ, cần có các chất tạo màu và phương pháp xanh indophenol là một trong những phương pháp đo màu được sử dụng rộng rãi, đòi hỏi ba thuốc thử: dung dịch potassium sodium tartrate-salicylic, dung dịch sodium hypochlorite và dung dịch sodium nitroferricyanide [150]. Độ hấp thụ của màu xanh indophenol có thể được đo ở bước sóng khoảng 630 -720 nm [151]. Một tác nhân tạo màu thường được sử dụng khác là thuốc thử Nessler, và độ hấp thụ tối đa thường được đo ở khoảng 420nm. Tuy nhiên, bước sóng hấp thụ tối đa không phải là một con số cố định và bị ảnh hưởng bởi độ pH của dung dịch và sự khác biệt của chính máy quang phổ [152]. Ngoài ra, nồng độ của chất được phát hiện phải được điều chỉnh theo phạm vi hấp thụ phù hợp của từng máy quang phổ.

### 1.2.2.2. Phân tích $\text{NO}_3^-$ và $\text{NO}_2^-$

Việc phân tích  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{NO}_2^-$  có thể sử dụng bằng các phương pháp như: UV-Vis [153-155]; quang phổ Raman cộng hưởng [156, 157]; quang phổ hồng ngoại [158, 159]; phương pháp quang phổ huỳnh quang [160]; phương pháp quang phổ khối [161, 162] và các phương pháp dựa trên phân tích khoang phát xạ phân tử (MECA) [163].

Trong các phương pháp các định  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{NO}_2^-$  trong nước thì quang phổ UV là phương pháp được sử dụng rộng rãi do tính linh hoạt, đơn giản và khả thi của nó. Phương pháp phân tích này dựa trên phép đo độ hấp thụ của nitrate và nitrite ở bước sóng nhất định theo từng nghiên cứu cụ thể.

Các phương pháp đo quang phổ UV-Vis xúc tác khác nhau dựa trên tác dụng xúc tác của nitrite đối với quá trình oxy hóa của một số chất chỉ thị hoặc thuốc nhuộm hữu cơ với các chất oxy hóa thích hợp, đã được sử dụng rộng rãi để xác định nitrate và nitrite trong các mẫu thực phẩm, nước và sinh học [153-155]. Các dẫn xuất phenothiazine được thay thế, thuốc nhuộm kiềm triarylmethane, thuốc nhuộm triarylmethane acid, thuốc nhuộm azo, thuốc nhuộm quinone imine, v.v. đã được sử dụng làm loại chỉ định. Trong khi đó, kali bromat, kali clorat, kali permanganat, hydrogen peroxide, v.v., đã được sử dụng làm tác nhân oxy hóa.

Một số chất chỉ thị phản ứng với nitrite để tạo ra sản phẩm có màu trong trường hợp phản ứng nitro hóa để xác định nitrite. Aydın và cộng sự (2005) đã phát triển phương pháp đo quang phổ để xác định nitrite trong nước dựa trên phản ứng của nó với barbituric acid trong dung dịch acid để tạo ra violuric acid, một dẫn xuất nitroso [164]. Định luật Beer được tuân theo ở bước sóng 310 nm, trong khoảng nồng độ nitrite từ 0,00-3,22 mg/L. Burakham và cộng sự (2004) cũng sử dụng phản ứng nitro hóa giữa ion nitrite và phloroglucinol (1,3,5 trihydrogenxybenzen) và phát hiện quang phổ ở bước sóng 312 nm, để định lượng nitrite cũng như nitrate trong các mẫu nước [165].

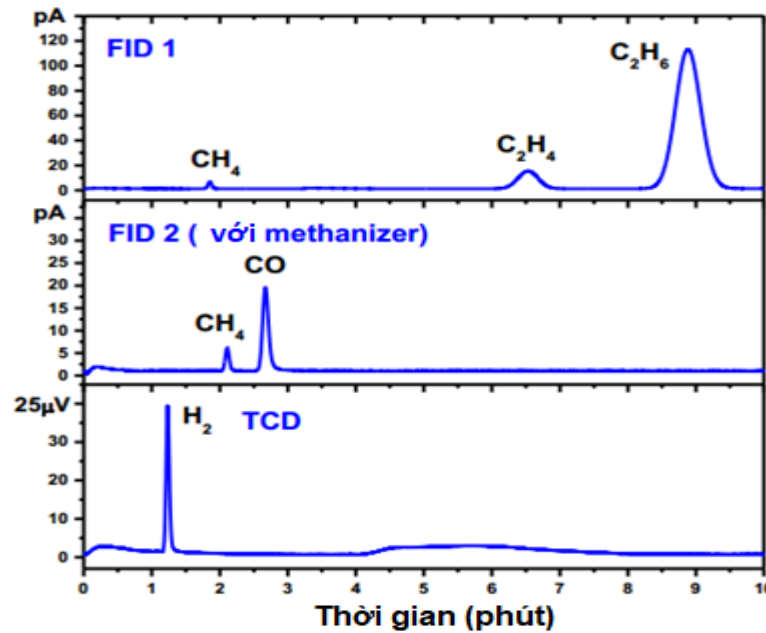
### 1.2.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu hệ ghép nối phản ứng điện hóa với sắc ký khí (EC-GC)

Phương pháp sắc ký khí (GC) là một phương pháp hữu hiệu trong việc tách và định lượng hỗn hợp các khí trong cùng một mẫu phân tích. Tuy nhiên

tính tới thời điểm hiện nay các nghiên cứu đã được công bố trên thế giới và trong nước chủ yếu là phân tích các chất bằng phương pháp GC offline truyền thống. Trong khi đó, số các nghiên cứu về phương pháp ghép nối trực tiếp giữa phản ứng điện hóa với máy sắc ký khí để phân tích các sản phẩm khí của phản ứng này còn ít được công bố trên thế giới cũng như tại Việt Nam do việc tiến hành đo các sản phẩm khí nếu không có một quy trình rõ ràng, chặt chẽ thì việc thất thoát khí là rất cao, ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng và từ đó ảnh hưởng đến độ tin cậy của phương pháp [166, 167].

Một số hệ ghép nối giữa sắc ký khí với phản ứng điện hóa cụ thể là phản ứng điện hóa khử  $\text{CO}_2$  để phân tích trực tiếp sản phẩm khí của phản ứng này của một số hệ phản ứng khử được nghiên cứu trên thế giới cho đến thời điểm hiện nay. Quá trình điện hóa khử carbon dioxide (hoặc phản ứng khử  $\text{CO}_2$ , ký hiệu  $\text{CO}_2\text{RR}$ ) thành các sản phẩm có giá trị (ví dụ, CO, formate) [168, 169] được kỳ vọng sẽ đóng một vai trò quan trọng trong một xã hội bão hòa carbon trong tương lai.

Theo nghiên cứu của Chung Shou Chen năm 2015: Sự khử điện hóa của Carbon Dioxide thành Ethane bằng cách sử dụng chất xúc tác đồng có cấu trúc nano  $\text{Cu}_2\text{O}$  và Paladi(II) Clorua chỉ ra rằng: Một phương pháp để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khử carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) thành ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) bằng điện hóa được phát triển. Chất điện phân được sử dụng là  $\text{KHCO}_3$  0,1 M trong nước. Phép đo thời gian, kính hiển vi điện tử quét, quang phổ quang điện tử tia X, nhiễu xạ tia X, sắc ký khí trực tuyến và quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân được sử dụng để mô tả hệ thống điện hóa và các sản phẩm được tạo thành. Quá trình khử carbon dioxide bằng cách sử dụng điện cực làm việc bằng đồng có nguồn gốc  $\text{Cu}_2\text{O}$  đã tạo ra ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) và ethanol làm sản phẩm  $\text{C}_2$  chính, với hiệu suất Faraday (FE) được tối ưu hóa là 32,1 và 16,4% ở  $-1,0$  V so với RHE [170].



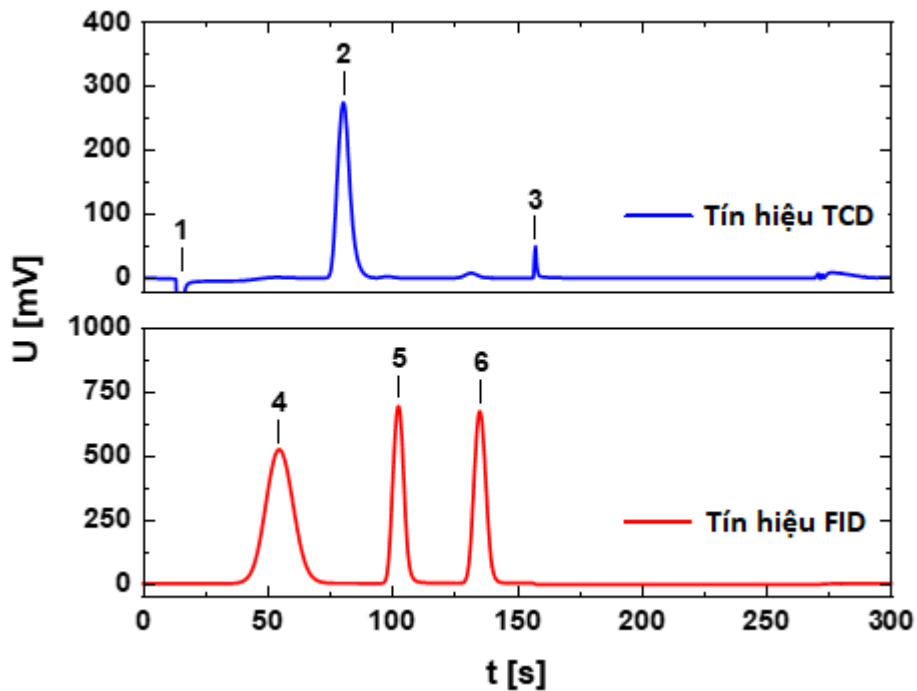
Hình 1.27. Tập hợp các sắc ký đồ đại diện của các sản phẩm ở thể khí sinh ra trong quá trình khử  $\text{CO}_2$ . Điều kiện thí nghiệm: Điện cực Cu tác dụng được  $\text{Cu}_2\text{O}$  có thêm  $\text{PdCl}_2$  vào bình điện phân  $\text{KHCO}_3$  0,1M. Điện thế áp dụng - 1,0 V [170].

Trong khi đó, các công trình nghiên cứu của Justus S. Diercks [171], của nhóm A.A.Permyakova [172] và của K. Iwase và cộng sự [173], họ đã trình bày một thiết lập hệ thống sắc ký khí trực tuyến dựa trên thiết kế tấm song song cho phép lắp ráp có thể tái tạo và căn chỉnh điện cực đồng thời có điện trở tiếp xúc thấp, không gian đầu giảm thiểu và tỷ lệ bề mặt điện cực trên điện cực thấp. Ngoài ra, họ đã cung cấp các hướng dẫn để tiến hành các phép đo điện phân  $\text{CO}_2$  như vậy một cách thành công và có thể tái tạo.

Cụ thể, năm 2021, Justus S. Diercks và nhóm nghiên cứu đã thiết lập một bình điện hóa linh hoạt hệ ghép nối trực tiếp với máy sắc ký khí GC để tiến hành thực phản ứng khử  $\text{CO}_2$ . Trong đó, một số cải tiến trong việc chuẩn bị điện cực (sử dụng điện cực xúc tác Pt/C và Pd/C), lắp ráp bình, căn chỉnh và tiếp xúc điện cực cũng như tỷ lệ diện tích bề mặt hình học trên chất điện phân đã giúp cho nhóm nghiên cứu đã phát hiện và định lượng nhiều sản phẩm khí cũng như chất lỏng thu được từ quá trình khử điện  $\text{CO}_2$  này với hiệu suất Faraday  $\approx 100\%$  [171].

Việc phát hiện các sản phẩm được thực hiện riêng biệt đối với khí và các loại ion hòa tan (tức là formate). Để phát hiện formate, người ta sử dụng

máy sắc ký ion (Metrohm, 882 Compact IC plus) với bộ lấy mẫu tự động (Metrohm, 863 Compact) và cột trao đổi anion (Metrosep, A Supp 5—150/4.0) [171].

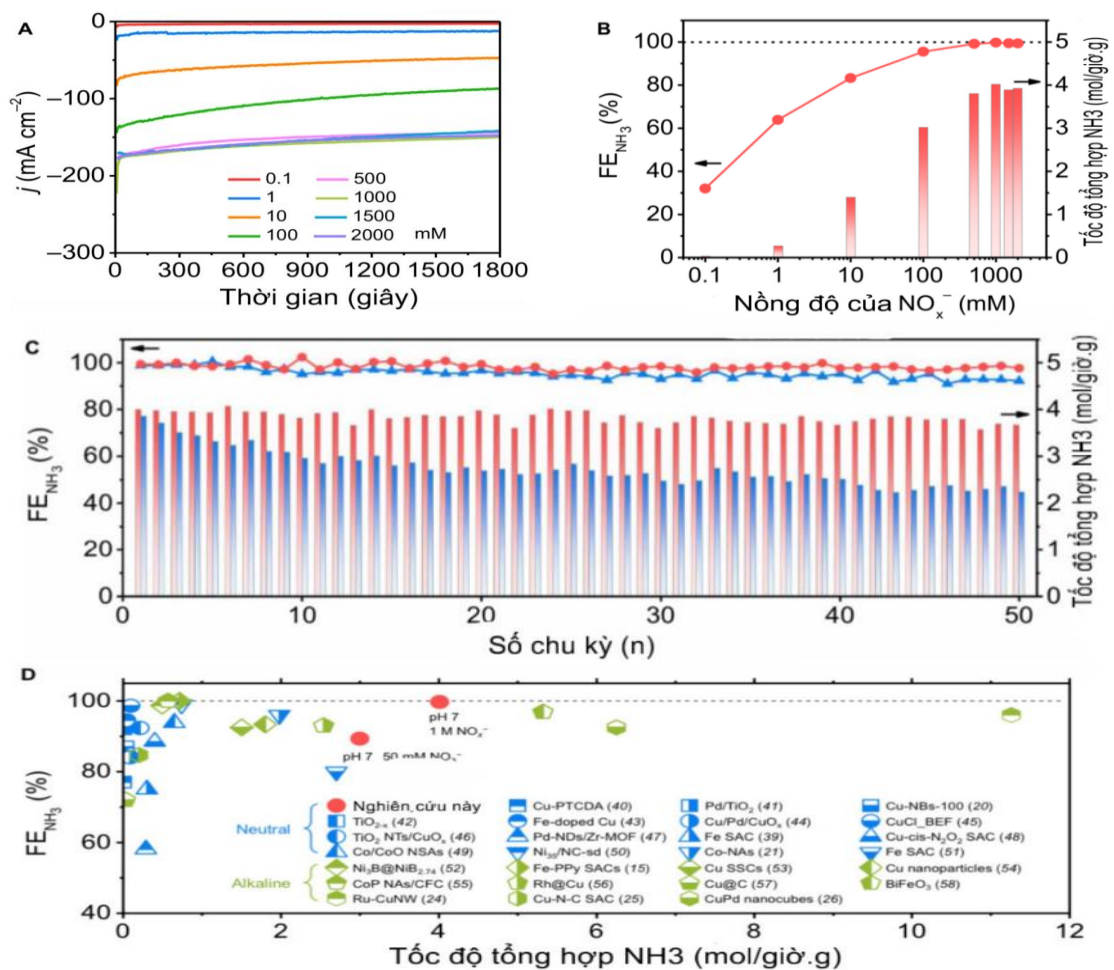


Hình 1.28. Sắc ký đồ cho cả detector ion hóa ngọn lửa (FID) và detector dẫn nhiệt (TCD) cho hỗn hợp khí hiệu chuẩn. Các đỉnh và đặc điểm được hiển thị đại diện cho sự thay đổi áp suất do xoay van (1 & 3),  $H_2$  (2),  $C_2H_4$  từ lần phun trước (4), CO (5) và  $CH_4$  (6) [171].

Một nghiên cứu mới đây nhất được công bố vào tháng 7 năm 2024 của tác giả Zhen Shen và cộng sự [174] đã bổ sung minh chứng, trích dẫn thêm cho việc cập nhật về hệ ghép nối điện hóa và sắc ký khí (EC-GC). Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã nghiên cứu về một loại chất xúc tác Cu cho phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrite thành  $NH_3$  trong chất điện phân trung tính. Các sản phẩm khí có thể có đối với phản ứng khử điện hóa nitrate, bao gồm  $H_2$ ,  $N_2$  và  $O_2$ , được xác định định tính bằng phương pháp khối phổ trực tuyến (AMETEK DYCOR) và  $H_2$  được định lượng bằng phương pháp sắc ký khí trực tuyến với đầu dò độ dẫn nhiệt (LU GEN ANALYSIS GC 9860). Các sản phẩm lỏng được định lượng bằng phương pháp đo màu. Phổ hấp thụ tia cực tím khả kiến (UV-Vis) được đo trên máy quang phổ tốc độ cao (PG2000, ideaoptics) [174].



Cũng trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đã bao bọc các hạt nano Cu bên trong các nano carbon phân cấp ưa nước pha tạp nitrogen (hNCNC) và chất xúc tác giới hạn được xây dựng như vậy của Cu@hNCNC chứng minh một môi trường pH cao cục bộ tự tăng cường xung quanh các hạt nano Cu bên trong. Do đó, chất xúc tác Cu@hNCNC thể hiện hoạt tính phản ứng khử điện hóa nitrate ( $e\text{NO}_x\text{-RR}$ ) thành  $\text{NH}_3$  tốt ngay cả trong chất điện phân trung tính, tương đương với chất xúc tác Cu cố định trên bề mặt ngoài của hNCNC (Cu/hNCNC) với môi trường “mở” trong chất điện phân kiềm mạnh, với độ ổn định tốt hơn nhiều đối với chất xúc tác trước. Trong chất điện phân trung tính có  $\text{NO}_x^-$  1 M, chất xúc tác Cu@hNCNC thể hiện sản lượng  $\text{NH}_3$  tuyệt vời lên tới 4,0 mol/giờ.g với FE cao là 99,7%. Ưu điểm không kém mạnh cho thấy ứng dụng tiềm năng và tính khả thi của chất xúc tác Cu@hNCNC được chứng minh bằng quá trình oxy hóa  $\text{N}_2$  do plasma kết hợp với  $e\text{NO}_x\text{-RR}$  thành  $\text{NH}_3$  để tổng hợp  $\text{NH}_3$  [174].



Hình 1.29. Hiệu suất phản ứng khử điện hóa nitrate thành  $\text{NH}_3$  của Cu@hNCNC với các nồng độ  $\text{NO}_x^-$  khác nhau ở thế  $-1,5$  V trong chất điện

phân trung tính ( $\text{pH} = 7$ ). (A) Đường cong  $i$ - $t$ . (B) Hiệu suất Faraday và tốc độ tạo ra  $\text{NH}_3$  (C) độ ổn định điện xúc tác của  $\text{Cu@hNCNC}$  (màu đỏ) trong  $\text{NO}_x^-$  1000 mM. Dữ liệu tương ứng của  $\text{Cu/hNCNC}$  (màu xanh) trong chất điện phân kiềm mạnh ( $\text{pH} = 12$ ) cũng được thể hiện trên hình ảnh để so sánh. (D) So sánh hiệu suất khử điện hóa  $\text{NO}_x^-$  thành  $\text{NH}_3$  của  $\text{Cu@hNCNC}$  với hiệu suất của các chất xúc tác điện điển hình trong tài liệu. Lưu ý: tỷ lệ  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  trong  $\text{NO}_x^-$  được cố định ở mức 1:3 [174].

Tính đến nay, hệ ghép nối sắc ký – điện hóa còn khá mới mẻ cả ở trong nước lẫn trên thế giới. Đa phần các nghiên cứu khử điện hóa đều sử dụng các phương pháp phân tích offline truyền thống [10]. Đặc biệt, ở Việt Nam phương pháp đo đồng thời hoặc nối tiếp sản phẩm của phản ứng như thế này chưa được nghiên cứu và phát triển.

Từ các nghiên cứu về hệ ghép nối EC-GC nêu trên cũng như các nghiên cứu trên thế giới cho đến thời điểm hiện nay chúng tôi nhận thấy:

- Các nghiên cứu về nghiên cứu hệ ghép nối trực tiếp giữa phản ứng điện hóa (EC) và sắc ký khí (GC) để phân tích các sản phẩm khí của phản ứng điện hóa khử nitrate và khử nitrogen chưa có công bố nào.

- Mặt khác, các nghiên cứu của các hệ ghép nối EC-GC của các phản ứng khử điện hóa khác chỉ đang dừng lại ở việc phân tích các sản phẩm khử của phản ứng điện hóa chứ chưa đi sâu vào việc khảo sát điều kiện tối ưu phân tích các sản phẩm nhất là các sản phẩm khí. Xuất phát từ vấn đề đó, trong nghiên cứu này chúng tôi đề xuất nghiên cứu hệ ghép nối trực tiếp EC-GC đối với phản ứng khử điện hóa nitrate và khử nitrogen và tiến hành khảo sát một số điều kiện để tối ưu hóa việc phân tích các sản phẩm khí trong phản ứng điện hóa khử điện hóa này, góp phần vào việc nghiên cứu phân tích các sản phẩm khí được đầy đủ hơn, kết quả phân tích đáng tin cậy hơn.

Như vậy, phương pháp phân tích ghép nối trực tiếp giữa hệ sắc ký và hệ phản ứng điện hóa được sử dụng trong nghiên cứu này sẽ đóng góp lớn trong việc xác định trực tiếp và chính xác các sản phẩm của các quá trình chuyển hóa cũng như nhiều ứng dụng cho các phản ứng khác. Vì vậy việc nghiên cứu hệ ghép nối sắc ký để phân tích trực tiếp các sản phẩm của phản ứng hóa học được đề xuất ở đây có ý nghĩa khoa học, ứng dụng và tiềm năng cao.

## **Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM**

### **2.1. Thiết bị, dụng cụ và hoá chất**

#### **2.1.1. Thiết bị**

Nghiên cứu thực nghiệm được thực hiện tại phòng thí nghiệm Hóa Phân tích, Viện Hóa, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

Các thiết bị thực hiện nghiên cứu bao gồm:

- Thiết bị sắc kí khí Agilent 6890N; Detector dẫn nhiệt (TCD); Cột MolSieve 13X 45/60 UM (2Ft 1/8 2mm);
- Lưu lượng kế có kiểm soát (Mass Flow controller - MFC) Cole - Parmer Gas Mass Flow Controller và Alicat Gas Mass Flow Controller;
- Thiết bị cực phổ đa chức năng 797 VA Computrace (Metrohm - Thụy Sĩ);
- Máy quang phổ UV-Vis (Cintra 4040 - Australia);
- Máy tạo khí Hydrogen (Peak scientific - Anh);
- Máy đo nhiễu xạ tia X D8-Advance,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  (Bruker –Đức);
- Bể siêu âm (Elma – Đức);
- Máy khuấy từ gia nhiệt Velp (Ý);
- Cân phân tích độ chính xác 0,0001g (Đức);
- Máy lọc nước siêu tinh khiết Direct Q 5UV (Merck Millipore – Pháp)
- Máy đo pH để bàn (Đức);
- Kính hiển vi điện tử quét phân giải cao S-4800 (Hitachi – Nhật) - Viện Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

#### **2.1.2. Dụng cụ**

- Bình phản ứng điện hóa: H-cell
- Cuvet thạch anh 1cm
- Các dụng cụ thủy tinh thông thường và dụng cụ, vật liệu phụ trợ khác như: Bình định mức (50ml, 100ml, 200ml); Cốc thủy tinh (50ml, 100ml); Pipet (1ml, 2ml, 5ml, 10ml); Ống đong (50ml, 100ml); Dây dẫn điện kẹp 2 đầu; Giá

đồ thí nghiệm; Đũa thủy tinh; Pater pipet; Giấy lọc băng xanh, giấy chỉ thị pH.

### 2.1.3. Hóa chất

- Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều thuộc loại tinh khiết phân tích xuất xứ Merck như:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

- Các khí tinh khiết phân tích  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ .

- Các điện cực gồm: điện cực làm việc: điện cực  $\text{Cu}$ , điện cực so sánh: điện cực  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  3M và điện cực phụ trợ: điện cực  $\text{Pt}$ .

- Dung dịch chuẩn gốc nitrite 1000 (mg/L)

- Dung dịch chuẩn gốc nitrate 1000 (mg/L)

- Dung dịch chuẩn gốc ammonium 1000 (mg/L).

## 2.2. Chế tạo điện cực và đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu điện cực

### 2.2.1. Chế tạo điện cực

Chuẩn bị điện cực  $\text{Cu}$ -Nanosphere:  $\text{Cu}$ -nanosphere được chuẩn bị bằng phương pháp mạ điện hóa lên bề mặt điện cực  $\text{Cu}$  ở mật độ dòng điện không đổi  $4,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  trong 500 giây trong bể dung dịch mạ chứa  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,1 M và 3,5-diamino-1,2, 4-triazole 10 mM, pH của dung dịch mạ được điều chỉnh về 2 bằng dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M. Tấm  $\text{Cu}$  (99,99%) được sử dụng làm điện cực nền cho phản ứng mạ  $\text{Cu}$ -nanosphere. Một mặt của tấm  $\text{Cu}$  này được phủ epoxy để ngăn không cho phản ứng điện hóa xảy ra trên mặt đó, và chỉ cho phép phản ứng điện hóa xảy ra trên một mặt của tấm  $\text{Cu}$ . Điện cực  $\text{Cu}$  được làm sạch bằng cách mài bề mặt điện cực trên các giấy nhám có thông số lần lượt từ 200 grit, 400 grit, 800 grit, 1000 grit, 2000 grit, và 3000 grit. Điện cực được mài trên mỗi loại giấy nhám trong thời gian 5 phút, sau đó được rửa sạch bằng nước cất siêu sạch Mili-Q, rồi siêu âm trong vòng 10 phút để làm sạch hoàn toàn trước chuyển sang giấy nhám có kích thước mịn hơn. Sau khi làm sạch điện cực làm việc xong cần tiến hành lắp hệ phản ứng và làm phản ứng khử điện hóa ngay để tránh việc điện cực làm việc  $\text{Cu}$  bị oxi hoá trong không khí. Phản ứng mạ được thực hiện trong bình điện hóa hai ngăn (H-cell). Lưới  $\text{Pt}$  được sử dụng làm điện cực phụ trợ, được ngăn cách với điện cực làm việc bằng màng trao đổi ion Nafion 117.

### 2.2.2. Đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu điện cực

Đặc trưng tính chất của vật liệu: Hình thái bề mặt của điện cực được phân tích qua ảnh SEM thu được bằng kính hiển vi độ phân giải cao Hitachi S tại Viện Khoa học Vật liệu. Cấu trúc tinh thể của các điện cực được xác định qua giản đồ XRD thu được bằng máy đo nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance tại Phòng Hóa phân tích, Viện Hóa học. Các phương pháp đo điện hóa

Hoạt tính điện hóa của điện cực Cu và Cu-nanosphere được đánh giá bằng phương pháp quét thế tuyến tính (Linear sweep voltammetry - LSV) và phương pháp dòng điện-thời gian (Chronoamperometry - CA) trên thiết bị điện hoá Metrohm 797 VA. Hệ phản ứng điện hóa gồm điện cực Cu hoặc Cu-nanosphere làm điện cực làm việc, lưới Pt làm điện cực phụ trợ và Ag/AgCl (KCl 3M) làm điện cực so sánh. Điện cực Ag/AgCl (KCl 3M) được so sánh với điện cực hydrogen thuận nghịch (RHE) trong dung dịch điện ly của phản ứng trước mỗi thí nghiệm. Các hiệu điện thế trong nghiên cứu này được báo cáo so với RHE. Điện cực làm việc là tấm Cu (99,99%) và Cu-nanosphere được phủ nhựa epoxy ở mặt sau của điện cực để không cho hóa chất tiếp xúc và cách được điện, chỉ để lại một mặt của điện cực tiếp xúc và phản ứng với chất điện ly. Điện cực phụ trợ được tách khỏi điện cực làm việc bằng cách sử dụng màng Nafion-117 trong bình điện hóa hai ngăn (Hình 2.3). Điện cực so sánh được đặt gần điện cực làm việc để đo thế hoạt động của điện cực này

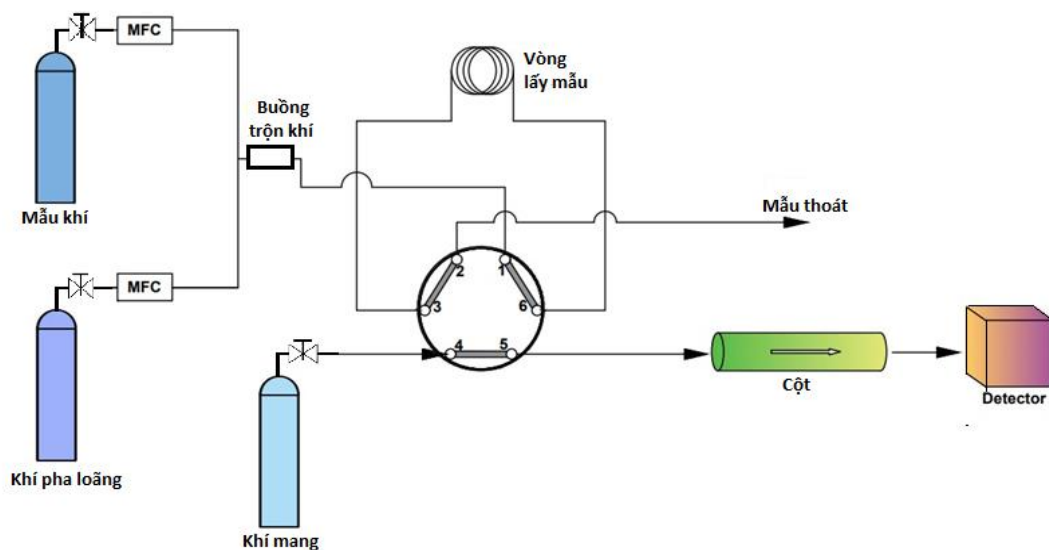
Dung dịch khử nitrate chứa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M +  $\text{NaNO}_3$  0,1M. Dung dịch khử  $\text{N}_2$  chứa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M. Khí  $\text{N}_2$  có độ tinh khiết cao (99,999%) và khí Ar (99,999%) được sục vào dung dịch chất điện ly trong 30 phút để thu được môi trường  $\text{N}_2$  hoặc bão hòa Ar và loại bỏ các khí hòa tan khác trước khi thực hiện phản ứng điện hóa. Các khí này sẽ tiếp tục được sục vào trong dung dịch chất điện ly để duy trì môi trường bão hòa trong quá trình điện phân bằng phương pháp CA. Trong suốt quá trình quét LSV, các khí được giữ cho chảy liên tục trong không gian khí phía trên bề mặt dung dịch chất điện ly để tránh sự xâm nhập của các khí bên ngoài vào bình phản ứng. Phép đo quét thế tuyến tính LSV được thực hiện ở tốc độ quét 10 mV/s và các phép đo dòng – thời gian CA được thực hiện trong 1 giờ tại các điện thế khác nhau.

Để đánh giá diện tích bề mặt hoạt động thực của điện cực Cu và Cu-nanosphere được đo bằng phương pháp mạ Pb thế thấp (Pb-UPD). Điện cực

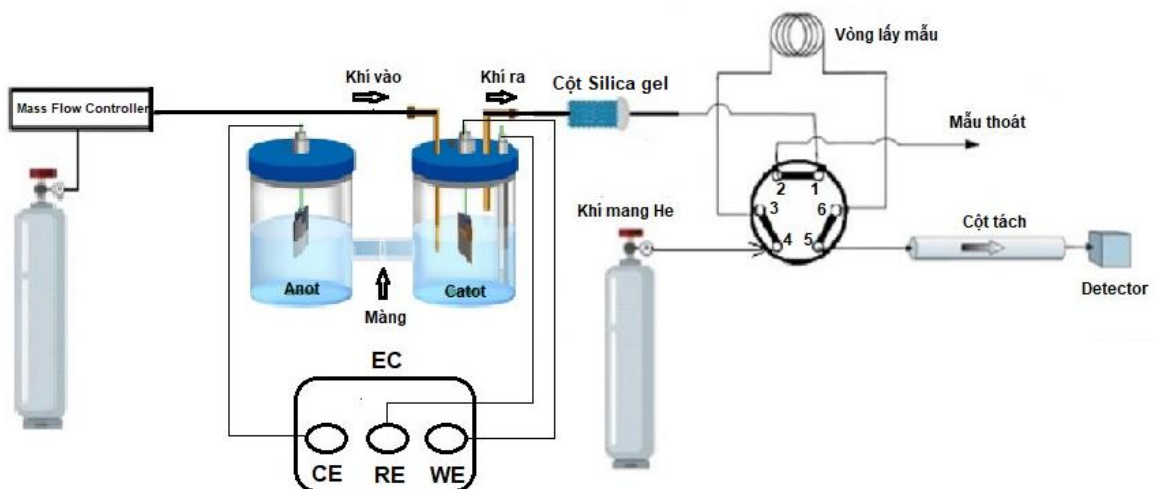
Cu và Cu-nanosphere sau khi làm sạch hoặc được mạ sẽ tiến hành xác định diện tích hoạt động điện hóa bằng phương pháp Pb-UPD. Phép đo Von-Ampe quét thế tuần hoàn (CV) đối với điện cực Cu và Cu-nanosphere được thực hiện ở tốc độ quét 10 mV/s trong chất điện phân chứa  $\text{HClO}_4$  100 mM +  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  1 mM +  $\text{KCl}$  20 mM từ 0V đến -0,7V so với điện cực so sánh Ag/AgCl. Như vậy, diện tích mạ dưới thế Pb được lấy từ phép đo CV để ước tính diện tích bề mặt hoạt động của các điện cực.

### 2.3. Ghép nối hệ điện hoá với sắc ký khí (EC-GC)

Hệ bình khí chuẩn và sắc ký khí được ghép nối theo sơ đồ trên Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ ghép nối hệ bình khí và kiểm soát khí chuẩn với hệ phản ứng điện hóa (EC) với sắc ký khí (GC).

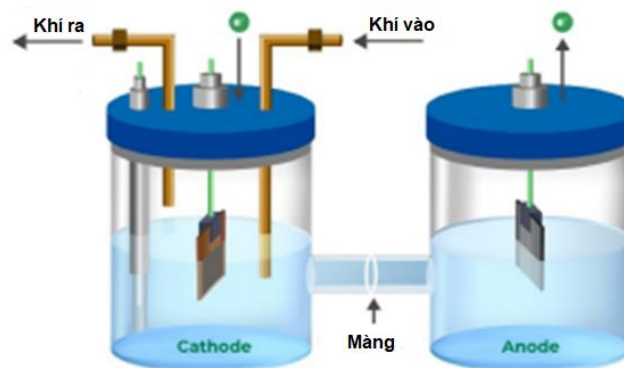


Hình 2.2. Hệ phản ứng điện hoá (EC) ghép nối online với hệ phân tích sắc ký khí (GC).

Trong nghiên cứu này, hệ phản ứng điện hóa ghép nối online với hệ sắc ký khí (EC-GC) được thiết kế và sử dụng như trong Hình 2.2. Hệ phản ứng điện hóa ở đây là hệ điện phân bán liên tục (semi-flow cell), trong đó khí phản ứng được bơm liên tục vào và sau đó ra khỏi hệ phản ứng, trong khi dung dịch điện ly được giữ không đổi bên trong bình phản ứng trong suốt quá trình. Đường khí vào của bình phản ứng điện hóa được nối với bình khí He thông qua hệ kiểm soát lưu lượng (Cole-Parmer). Đường khí ra của bình phản ứng điện hóa được nối với cột silica gel để loại bỏ hết hơi nước trong khí đi ra trước khi đưa vào GC. Lưu lượng khí He 10 sccm đưa vào bình phản ứng để đưa các khí sản phẩm của phản ứng ra khỏi bình phản ứng và theo dòng đi vào hệ phân tích GC. Với thiết kế hệ phản ứng điện hóa ghép nối online với hệ sắc ký khí (EC-GC) này, sản phẩm khí của phản ứng điện hóa được đưa trực tiếp vào GC mà không cần thông qua một bình chứa mẫu trung gian nào.

Khí sản phẩm của phản ứng điện hóa được tiến hành phân tích bởi sắc ký khí Agilent 6890N; detector dẫn nhiệt (TCD); cột MolSieve 13X 45/60 UM (2Ft 1/8 2mm); nhiệt độ Injector 50°C; nhiệt độ Detector 100°C.

#### - Cấu tạo bình H-cell cho phản ứng điện hóa



Hình 2.3. Cấu tạo bình H-cell cho phản ứng điện hóa.

Để phù hợp với mục đích phân tích được sản phẩm khí của phản ứng, bình điện hóa trong nghiên cứu được thiết kế và đặt hàng sản xuất để đảm bảo nghiêm ngặt tính kín khí của hệ phản ứng. Bình phản ứng điện hóa được thiết kế theo hình dạng chữ H (H-cell) làm bằng vật liệu thủy tinh, phía trên bình được đậy bằng nắp Teflon để tạo thành bình kín khí. Giữa hai khoang được ngăn bởi màng Nafion nhằm mục đích cho ion  $H^+$  trao đổi, nhưng không cho các sản phẩm của phản ứng (kể cả khí và lỏng) di chuyển sang khoang anot và ngược lại. Khoang cathode (điện cực âm) cắm điện cực làm việc và điện cực

so sánh Ag/AgCl 3M. Ngoài ra khoang cathode còn gắn hai đường ống dẫn khí. Một đường ống dẫn khí từ bình khí chuẩn He đóng vai trò là khí đẩy trong hệ phản ứng điện hóa đi vào khoang, còn đường ống khí còn lại dẫn khí sinh ra từ phản ứng điện hóa theo dòng khí đẩy He đi ra khỏi khoang cathode để đến hệ phân tích GC. Khoang anot (điện cực dương) chứa điện cực phụ trợ Pt.

## **2.4. Xây dựng phương pháp phân tích các sản phẩm trong pha khí của phản ứng khử điện hóa nitrate**

### **2.4.1. Khảo sát điều kiện tách và phân tích khí H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>**

#### **2.4.1.1. Thông số trên máy sắc ký khí (GC)**

Các điều kiện để khảo sát việc phân tích các khí N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> trên thiết bị GC-TCD bao gồm: áp suất bơm mẫu và chương trình nhiệt độ lò cột. Tiến hành khảo sát đồng thời hai thông số này.

Các thông số còn lại được cố định trong quá trình khảo sát đồng thời điều kiện áp suất và nhiệt độ bao gồm: nhiệt độ detector: 100°C; nhiệt độ Injector: 30°C; thể tích bơm mẫu: 1ml; tốc độ khí mang He (20sccm) và khí make up: He (10sccm). Các điều kiện được lựa chọn khảo sát và tối ưu hóa lại theo điều kiện phân tích của một số công bố quốc tế [8-10].

Quá trình khảo sát các điều kiện được tiến hành với việc sử dụng cột tách là cột MolSieve 13X 45/60 UM (2Ft 1/8 2mm) và các khí chuẩn tinh khiết (p.a) được pha loãng theo nồng độ mong muốn.

#### **2.4.1.2. Thiết lập hệ phản ứng khảo sát**

Hệ thống dùng để tiến hành các thí nghiệm khảo sát cũng được thiết lập giống như hệ ghép nối đối với phản ứng khử điện hóa mà chúng tôi nghiên cứu sau này. Hệ thống bao gồm một bình phản ứng H-cell được ghép nối trực tiếp với máy sắc ký khí GC bằng các ống dẫn nối để tạo thành một hệ kín khí. Trong 2 khoang của bình H-cell tiến hành cho nước cất vào với thể tích mỗi bên  $\approx$  50ml, lượng thể tích nước cất cho vào mỗi bên như thế để đảm bảo thí nghiệm khảo sát được mô phỏng giống nhất có thể so với phản ứng khử điện hoá, nhằm giảm thiểu những sai số không đáng có. Khí H<sub>2</sub> được lấy từ máy điện phân tạo khí H<sub>2</sub> được điều chỉnh bằng bộ lưu lượng kế có gắn van kiểm soát (MFC), khí H<sub>2</sub> được giữ cố định là 5% trong suốt quá trình khảo sát. Dòng khí He làm khí sục đẩy khí H<sub>2</sub> vào máy GC để đo tín hiệu. Tốc độ sục đẩy của



khí He được giữ cố định là 10sccm bằng máy điều chỉnh lưu lượng khí MFC trong suốt quá trình khảo sát. Khí He và H<sub>2</sub> được sục trong lòng dung dịch trong quá trình khảo sát.

Sau khi đã ghép nối xong hệ khảo sát, chúng tôi tiến hành khảo sát đồng thời hai thông số áp suất và nhiệt độ. Điều kiện khảo sát được thể hiện qua bảng quy hoạch thực nghiệm sau (Bảng 2.1).

*Bảng 2.1. Bảng quy hoạch thực nghiệm khảo sát điều kiện phân tích H<sub>2</sub>*

TT	Áp suất (psi)	Nhiệt độ (°C)	TT	Áp suất (psi)	Nhiệt độ (°C)
1	1,0	30	19	3,0	40
2	1,5	30	20	3,5	40
3	2,0	30	21	4,0	40
4	2,5	30	22	1,0	45
5	3,0	30	23	1,5	45
6	3,5	30	24	2,0	45
7	4,0	30	25	2,5	45
8	1,0	35	26	3,0	45
9	1,5	35	27	3,5	45
10	2,0	35	28	4,0	45
11	2,5	35	29	1,0	50
12	3,0	35	30	1,5	50
13	3,5	35	31	2,0	50
14	4,0	35	32	2,5	50
15	1,0	40	33	3,0	50
16	1,5	40	34	3,5	50
17	2,0	40	35	4,0	50
18	2,5	40			

#### 2.4.2. Xây dựng đường chuẩn phân tích các khí H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

Đường chuẩn H<sub>2</sub> được xây dựng bằng cách dùng khí H<sub>2</sub> được tạo ra từ máy tạo khí H<sub>2</sub> (tinh khiết phân tích 99,999%) pha loãng với khí He (tinh khiết phân tích 99,999%) được lấy từ bình khí chuẩn He.

Đường chuẩn  $N_2$  được xây dựng bằng cách dùng khí  $N_2$  được lấy từ bình khí chuẩn  $N_2$  (tinh khiết phân tích 99,999%) pha loãng với khí He (tinh khiết phân tích 99,999%) được lấy từ bình khí chuẩn He.

Lưu lượng mỗi chất khí được tính toán và điều chỉnh bằng bộ lưu lượng kế có gắn van kiểm soát (MFC) để xây dựng một dãy dung dịch chuẩn với các nồng độ thích hợp nhằm phục vụ cho mục đích sử dụng của các phép đo cụ thể sau này. Hai dòng khí phân tích ( $H_2$  hoặc  $N_2$ ) và He được pha trộn với nhau và sau đó sục vào trong lòng dung dịch trong bình phản ứng H-cell. Hỗn hợp khí phân tích và He với nồng độ xác định này được đưa vào thiết bị sắc ký khí GC để xác định diện tích peak tương ứng từ đó xây dựng đường chuẩn sự phụ thuộc giữa nồng độ khí (%) với diện tích peak.

#### 2.4.2.1. Xây dựng đường chuẩn phân tích $H_2$

Đường chuẩn được xây dựng trên dãy khí  $H_2$  có dải nồng độ tại 8 điểm: 0,000; 0,299; 0,498; 0,990; 1,961; 4,762; 6,542 và 9,091% từ cách dùng khí  $H_2$  tinh khiết được tạo ra từ máy tạo khí  $H_2$  và dùng He từ bình khí chuẩn (tinh khiết phân tích 99,999%) làm khí pha loãng. Lưu lượng khí He được giữ cố định là  $10 \text{ cm}^3/\text{phút}$  (10 sccm) trong mỗi phép đo. Lưu lượng khí  $H_2$  được tính toán để tạo ra dãy nồng độ phục vụ cho đường chuẩn được thể hiện trong Bảng 2.2.

Tiến hành xác định giá trị diện tích peak của các nồng độ tương ứng bằng thiết bị sắc ký khí GC với các thông số cài đặt phép đo được lựa chọn sau khi đã khảo sát tối ưu hóa các điều kiện áp suất và nhiệt độ. Từ đó xây dựng đường chuẩn  $H_2$  và xác định hệ số hồi quy tương quan.

Bảng 2.2. Cách pha dãy khí dùng trong xây dựng đường chuẩn phân tích  $H_2$

Nồng độ $H_2$ (%)	Lưu lượng $H_2$ (sccm)	Lưu lượng He (sccm)
0,000	0,00	10,0
0,299	0,03	10,0
0,498	0,05	10,0
0,990	0,10	10,0
1,961	0,20	10,0
4,762	0,50	10,0

6,542	0,70	10,0
9,091	1,00	10,0

#### **2.4.2.2. Xây dựng đường chuẩn phân tích $N_2$**

Đường chuẩn được xây dựng trên dãy khí  $N_2$  có dải nồng độ tại 5 điểm: 0; 2; 5; 10 và 20% từ cách dùng khí chuẩn  $N_2$  lấy từ bình khí chuẩn (tinh khiết phân tích 99,999%) và dùng He (tinh khiết phân tích 99,999%) làm khí pha loãng.

Tiến hành xác định giá trị diện tích peak của các nồng độ tương ứng bằng thiết bị sắc ký khí GC với các thông số cài đặt phép đo được lựa chọn sau khi đã khảo sát tối ưu hóa các điều kiện áp suất và nhiệt độ. Từ đó xây dựng đường chuẩn  $N_2$  và xác định hệ số hồi quy tương quan.

#### **2.4.3. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích $H_2$ và $N_2$**

##### **2.4.3.1. Xác định giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích các khí $H_2$ , $N_2$**

###### **a. Xác định giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích $H_2$**

Để đánh giá giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) cần tiến hành phân tích mẫu khí thử  $H_2$  nồng độ 0,498% được tạo ra từ máy tạo khí  $H_2$  và sử dụng khí pha loãng He và đo lặp 10 lần. Sau đó tính các giá trị:  $\bar{x}$ , độ lệch chuẩn SD, MDL và MQL.

Mẫu nồng độ  $H_2$  0,498% được tạo ra như sau: Dùng khí He làm khí pha loãng. Bình khí chuẩn He được nối vào máy điều chỉnh lưu lượng khí thứ nhất (MFC 1), cố định lưu lượng khí He chảy vào trong hệ là 10sccm.

Khí  $H_2$  dùng trong thí nghiệm này được lấy trực tiếp từ máy điện phân tạo khí  $H_2$ , sau đó được nối vào máy điều chỉnh lưu lượng khí thứ hai (MFC 2), điều chỉnh lưu lượng chảy của khí  $H_2$  là 0,5 sccm. Hai dòng khí  $H_2$  và He được hòa trộn với nhau cùng vào một đường ống dẫn khí trước khi vào hệ bình phản ứng H-cell để vào máy GC phân tích.

Sau khi thiết lập xong hệ phản ứng, cài đặt thông số đo máy GC theo đúng điều kiện tối ưu đã khảo sát thì tiến hành đo GC để xác định MDL, MQL.

Tiến hành chạy mẫu nền (Blank) đến khi nền ổn định: Nghĩa là để cho lượng không khí trong đường ống nếu có trước đó được đuổi hết ra khỏi hệ. Mẫu nền trong thí nghiệm này là mẫu khí He 100%, tức là chỉ cho dòng khí He chảy vào hệ với lưu lượng cố định 10sccm.

Sau khi đo mẫu nền ổn định thì tiến hành đo mẫu H<sub>2</sub> 0,498%. Cho hai dòng khí He và H<sub>2</sub> với lưu lượng đã tính toán cùng chảy vào hệ thống khoảng 30 phút sau đó tiến hành đo GC.

***b. Xác định giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích N<sub>2</sub>***

Để xác định giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) cần tiến hành phân tích mẫu khí thử N<sub>2</sub> nồng độ 0,5% được tạo thành từ bình khí chuẩn N<sub>2</sub> (tinh khiết phân tích 99,999%) và sử dụng khí pha loãng He (tinh khiết phân tích 99,999%) và đo lặp 7 lần. Sau đó tính các giá trị:  $\bar{X}$ , độ lệch chuẩn SD, MDL và MQL.

Mẫu nồng độ N<sub>2</sub> 0,5% được tạo thành như sau:

Dùng khí He làm khí pha. Bình khí chuẩn He được nối vào máy điều chỉnh lưu lượng khí thứ nhất (MFC 1), cố định lượng khí He chảy vào trong hệ là 10sccm.

Khí N<sub>2</sub> dùng trong thí nghiệm này được lấy trực tiếp từ bình khí chuẩn N<sub>2</sub>, sau đó được nối vào máy điều chỉnh lưu lượng khí thứ hai (MFC 2), điều chỉnh lượng chảy của khí N<sub>2</sub> là 0,05sccm. Hai dòng khí N<sub>2</sub> và He được hòa trộn với nhau cùng vào một đường ống dẫn khí trước khi vào hệ bình phản ứng H-cell để vào máy GC phân tích. Thiết kế hệ phản ứng: Bình phản ứng: H-cell, tạo hệ kín khí. Thiết lập thí nghiệm giống như khi thực hiện với hệ phản ứng khử điện hóa sau này. Nhưng thay vì dùng dung dịch chất phản ứng thì ta dùng dung dịch nước cất 2 lần vào bình H-cell với thể tích 50ml mỗi bên. Để ống khí trên bề mặt dung dịch.

Sau khi thiết lập xong hệ phản ứng, cài đặt thông số đo máy GC theo đúng điều kiện tối ưu đã khảo sát thì tiến hành đo GC để xác định MDL, MQL.

Tiến hành chạy mẫu nền (Blank) đến khi nền ổn định: Nghĩa là để cho lượng không khí trong đường ống nếu có trước đó được đuổi hết ra khỏi hệ.

Mẫu nền trong thí nghiệm này là mẫu khí He 100%, tức là chỉ cho dòng khí He chảy vào hệ với lưu lượng cố định 10sccm.

Sau khi đo mẫu nền ổn định thì tiến hành đo mẫu N<sub>2</sub> 0,5%. Cho hai dòng khí He và N<sub>2</sub> với lưu lượng đã tính toán cùng chảy vào hệ thống khoảng 30 phút sau đó tiến hành đo GC.

***c. Công thức tính các giá trị MDL và MQL***

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$MDL = 3 \times SD$$

$$MQL = 3 \times MDL$$

***2.4.3.2. Đánh giá độ chính xác của phương pháp phân tích H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>***

***a. Đánh giá độ chụm***

**- Đánh giá độ chụm của phương pháp phân tích H<sub>2</sub>**

Đánh giá độ chụm của H<sub>2</sub> dựa vào việc phân tích mẫu trắng thêm chuẩn. Tiến hành đo ở 3 nồng độ khác nhau 0,498; 1,961 và 9,091% tương ứng với nồng độ thấp, trung bình và cao trong khoảng làm việc. Mỗi nồng độ lặp lại 6 lần. Sử dụng đường chuẩn H<sub>2</sub> để tính giá trị nồng độ. Từ đó tính độ lệch chuẩn SD và độ lệch chuẩn tương đối RSD hay hệ số biến thiên CV theo công thức. Sau đó, đối chiếu giá trị tính được so với RSD% - độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau theo AOAC được thể hiện trong phụ lục B1. RSD% tính được không được lớn hơn giá trị ở hàm lượng chất tương ứng được cho bởi AOAC.

**- Đánh giá độ chụm của phương pháp phân tích N<sub>2</sub>**

Đánh giá độ chụm của N<sub>2</sub> dựa vào việc phân tích mẫu trắng thêm chuẩn. Tiến hành đo ở 3 nồng độ khác nhau 0.5; 10 và 20% tương ứng với nồng độ thấp, trung bình và cao trong khoảng làm việc. Mỗi nồng độ lặp lại 6 lần. Sử dụng đường chuẩn N<sub>2</sub> để tính giá trị nồng độ. Từ đó tính độ lệch chuẩn SD và độ lệch chuẩn tương đối RSD hay hệ số biến thiên CV theo công thức. Sau đó, đối chiếu giá trị tính được so với RSD% - độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau theo AOAC [175]. RSD% tính được không được lớn hơn

giá trị ở hàm lượng chất tương ứng được cho bởi AOAC theo trong Bảng phụ lục B.

### - Công thức tính

Độ lệch chuẩn SD và độ lệch chuẩn tương đối RSD hay hệ số biến thiên CV theo các công thức sau:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$RSD\% = CV\% = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

Trong đó:

SD: Độ lệch chuẩn

n: Số lần thí nghiệm

$x_i$ : Giá trị đo được của lần thí nghiệm thứ "i"

$\bar{x}$ : Giá trị trung bình của các lần thí nghiệm

RSD%: Độ lệch chuẩn tương đối

CV%: Hệ số biến thiên

### *b. Đánh giá độ đúng*

#### - Đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích H<sub>2</sub>

Để xác định độ đúng của phương pháp xác định H<sub>2</sub>, chúng tôi thực hiện thông qua việc xác định độ thu hồi của phương pháp. Dùng mẫu khí chuẩn H<sub>2</sub> nồng độ 2,0% từ bình khí chuẩn H<sub>2</sub> 2,0%, lặp lại phép đo 6 lần. Sử dụng đường chuẩn H<sub>2</sub> để xác định giá trị nồng độ chất phân tích của mẫu vật liệu chuẩn H<sub>2</sub> (CRM).

#### - Đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích N<sub>2</sub>

Để xác định độ đúng của phương pháp xác định N<sub>2</sub>, chúng tôi thực hiện thông qua việc xác định độ thu hồi (còn gọi là độ tìm lại) của phương pháp.

Thêm một lượng chất chuẩn là 0,5%, 10% và 20% vào mẫu trắng, phân tích các mẫu thêm chuẩn đó, lặp lại 6 lần mỗi nồng độ bằng phương pháp khảo sát. Sử dụng đường chuẩn N<sub>2</sub> để xác định giá trị nồng độ chất phân tích trong mẫu trắng thêm chuẩn (C<sub>tt</sub>), tính độ thu hồi theo công thức.

### - Công thức tính độ thu hồi

$$R\% = \frac{C_m}{C_c} \times 100\%$$

Trong đó: R%: Độ thu hồi, %

$C_m$ : Nồng độ chất chuẩn thực tế đo được/nồng độ chất phân tích trong mẫu trắng thêm chuẩn.

$C_c$ : Nồng độ chất chuẩn theo lý thuyết

Sau khi đánh giá độ thu hồi, đối chiếu với bảng độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC) [175] (bảng phụ lục B) từ đó rút ra kết luận.

## 2.5. Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa

### 2.5.1. Phân tích các sản phẩm $H_2$ , $N_2$ trong pha khí

Tiến hành xác định giá trị diện tích peak của khí  $H_2$  và  $N_2$  bằng thiết bị sắc ký khí GC detector TCD, sử dụng cột tách là cột MolSieve 13X 45/60 UM (2Ft 1/8 2mm), thời gian đo 5 phút, các thông số cài đặt phép đo được lựa chọn sau khi đã khảo sát tối ưu hóa các điều kiện áp suất và nhiệt độ.

Sau đó, áp dụng đường chuẩn được xây dựng từ phương pháp phân tích  $H_2$ , tính ra được nồng độ  $H_2\%$  tương ứng. Phép đo GC cho sản phẩm khí được đo ở phút thứ 50 đến 60 của phản ứng khử.

#### 2.5.1.1. Công thức tính toán các đại lượng điện hóa tương đương

Nồng độ %V của khí phân tích được tính toán từ diện tích peak GC và đường chuẩn tương quan giữa nồng độ và diện tích peak GC của khí tương ứng đó. Do tốc độ của dòng khí được kiểm soát cố định, từ đó số mol chất khí đó trong 1 giây được xác định. Sử dụng công thức Faraday ta có thể tính ra cường độ dòng điện được dùng để sinh ra khí đó.

Áp dụng công thức Faraday:

$$m = \frac{M.I.t}{Z.F} \quad (2.1)$$

$$\text{Mặt khác: } m = n.M \quad (2.2) \quad \Rightarrow n = \frac{I.t}{Z.F} \quad (2.3)$$

Trong đó: m: khối lượng chất giải phóng ở điện cực (gam)

n: số mol chất giải phóng ở điện cực (mol)

M: khối lượng mol nguyên tử của chất thu được ở điện cực (g/mol)

Z: số electron mà nguyên tử hoặc ion đã cho hoặc nhận

I: cường độ dòng điện (A)

t: thời gian điện phân (s)

F: hằng số Faraday là điện tích của 1 mol electron hay điện lượng cần thiết để 1 mol electron chuyển dời trong mạch ở cathode hoặc ở anot ( $F = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 6,022 \cdot 10^{23} \approx 96485 \frac{s.A}{mol}$ )

- Phương trình trạng thái của khí lý tưởng:  $p.V = n.R.T$  (2.4)

$$\Rightarrow V = \frac{n.R.T}{p} \quad (2.5)$$

Trong đó: p: Áp suất của khí (atm)

V: Thể tích của khí ( $m^3$ )

n: Số mol của khí

R: Hằng số khí lý tưởng ( $= 0,082 \frac{atm.L}{K.mol}$ )

T: Nhiệt độ tuyệt đối của khí ( $= 273K$ )

- Đối với chất khí:

$$Q_v = \frac{V}{t} = \frac{n.R.T}{p.t} = \frac{I.t}{Z.F} \cdot \frac{R.T}{p.t} = \frac{I.R.T}{Z.F.p} \quad (2.6)$$

Với  $Q_v$ : Tốc độ khí (sccm)

Thay các giá trị R, T, F, p vào công thức trên, ta được:

$$\begin{aligned} Q_v &= \frac{I(A) \times 0,082 \left( \frac{atm.L}{K.mol} \right) \times 273K}{Z \times 96485 \frac{s.A}{mol} \times 1atm} = \frac{I}{Z} \times 2,32 \times 10^{-4} \left( \frac{L}{s} \right) \\ &= \frac{I}{Z} \times 13,92 \left( \frac{mL}{min} \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow I = \frac{Q_v.Z}{13,92} (A) \quad (2.8)$$



Đây là công thức tính cường độ dòng điện cần để sinh ra lượng khí nghiên cứu của mình với tốc độ  $Q_V$ .

- Công thức tổng quát tính hiệu suất của từng khí:

$$FE \% = \frac{I_{sp}}{I_{tổng}} \times 100\% \quad (2.9)$$

Trong đó:

$I_{sp}$ : Cường độ dòng điện để tạo ra sản phẩm (A)

$I_{tổng}$ : Cường độ dòng điện thu được của quá trình phản ứng khử diễn ra (A).  $I$  được lấy trung bình tại thời điểm lân cận lấy mẫu.

- Đối với sản phẩm tạo thành từ phản ứng khử nitrate thành khí  $N_2$ :



+) Cường độ dòng điện khí  $N_2$  sinh ra: Đối với quá trình khử này  $Z = 10$ . Thay vào công thức tính  $I$  ta được:

$$I_{N_2} = \frac{Q_{V(N_2)} \times 10}{13,92} = \frac{Q_{V(N_2)}}{1,392} (A) \quad (2.11)$$

+) Hiệu suất tạo khí  $N_2$ :  $FE_{N_2} (\%) = \frac{I_{N_2}}{I} \times 100\%$  (2.12)

Hoặc:

$$FE_{N_2} (\%) = \frac{\text{Mật độ dòng điện } N_2 \text{ (mA/cm}^2\text{)}}{\text{Tổng mật độ dòng điện (mA/cm}^2\text{)}} \times 100\% \quad (2.13)$$

- Đối với sản phẩm tạo thành từ phản ứng khử nitrate/khử nitrogen thành khí  $H_2$ :



+) Cường độ dòng khí  $H_2$  sinh ra: Đối với quá trình khử này  $Z = 2$ . Thay vào công thức tính  $I$  ta được:

$$I_{H_2} = \frac{Q_{V(H_2)} \times 2}{13,92} = \frac{Q_{V(H_2)}}{6,96} (A) \quad (2.15)$$

+) Hiệu suất tạo khí  $H_2$ :  $FE_{H_2} (\%) = \frac{I_{H_2}}{I} \times 100\%$  (2.16)

Hoặc:

$$FE_{H_2} (\%) = \frac{\text{Mật độ dòng điện } H_2 \text{ (mA/cm}^2\text{)}}{\text{Tổng mật độ dòng điện (mA/cm}^2\text{)}} \times 100\% \quad (2.17)$$

### 2.5.2. Phân tích các sản phẩm $NH_4^+$ , $NO_2^-$ , $N_2H_4$ trong dung dịch

Tiến hành phản ứng khử nitrate bằng phương pháp dòng theo thời gian CA ở thế khử khác nhau trong thời gian 60 phút đối với điện cực làm việc Cu và Cu-nanosphere. Dung dịch chứa sản phẩm khử trong khoang điện cực làm việc được lấy ra, xác định thể tích (ml) và tiến hành phân tích hàm lượng các chất ammonium, nitrite và hydrazine theo quy trình của từng chất được trình bày cụ thể ở các mục 2.5.2.1 – 2.5.2.3 dưới đây.

#### 2.5.2.1. Phân tích ammonium ( $NH_4^+$ )

Nồng độ ammonium được phân tích bằng thuốc thử Indol phenol ở bước sóng 640 nm [176].

Điều kiện tiến hành:

- Xây dựng đường chuẩn: Sử dụng bình định mức 100 ml

Từ dung dịch gốc 1000 (mg/L) ta pha dung dịch làm việc có nồng độ 10 (mg/L) để dãy dung dịch chuẩn theo Bảng 2.3 sau:

Bảng 2.3. Thông số xây dựng đường chuẩn phân tích  $NH_4^+$

TT	Nồng độ $NH_4^+$ (mg/L)	Nồng độ $NH_4^+$ (mM)	Thể tích dung dịch chuẩn làm việc $NH_4^+$ 10 mg/L (ml)
1	0,00	0,00	0,0
2	0,05	0,0029	0,5
3	0,10	0,0059	1,0
4	0,20	0,0118	2,0
5	0,40	0,0236	4,0
6	0,80	0,0472	8,0

- Lấy 25ml dung dịch cho hỗn hợp thuốc thử (bao gồm: 1ml thuốc thử 1 + 1ml thuốc thử 2 + 2,5ml thuốc thử 5). Lắc dung dịch rồi để dung dịch hỗn hợp ổn định trong bóng tối 2 giờ (dung dịch bền trong 24 giờ).

- Tiến hành đo độ hấp thụ quang Abs tương ứng với mỗi nồng độ đã pha theo phương pháp đo quang UV-Vis tại bước sóng 640nm. Từ đó xây dựng đường chuẩn ammonia tương ứng.

- Áp dụng đường chuẩn xây dựng được để tiến hành xác định hàm lượng  $\text{NH}_4^+$  trong dung dịch sau phản ứng khử nitrate bằng điện hóa.

### 2.5.2.2. Phân tích nitrite ( $\text{NO}_2^-$ )

Nồng độ  $\text{NO}_2^-$  được xác định định lượng bằng phương pháp so màu Diazo [177].

Điều kiện tiến hành:

- Xây dựng đường chuẩn: Sử dụng bình định mức 25ml

Từ dung dịch chuẩn 1,0 mM ta pha dãy dung dịch làm việc có nồng độ từ 0 – 0,1 mM để xây dựng đường chuẩn. Cách pha dung dịch thể hiện theo Bảng 2.4 sau:

Bảng 2.4. Thông số xây dựng đường chuẩn phân tích  $\text{NO}_2^-$ .

TT	Nồng độ $\text{NO}_2^-$ (mM)	Thể tích dung dịch chuẩn làm việc $\text{NO}_2^-$ 1.0 mM (ml)
1	0,00	0,0
2	0,02	0,5
3	0,04	1,0
4	0,06	1,5
5	0,08	2,0
6	0,10	2,5

- Sau đó lấy 25 ml dung dịch cho hỗn hợp thuốc thử, để ổn định 15 phút. Tiến hành đo độ hấp thụ quang Abs tương ứng với mỗi nồng độ đã pha theo phương pháp đo quang UV-Vis tại bước sóng 540nm. Từ đó xây dựng đường chuẩn nitrite tương ứng.

Áp dụng đường chuẩn xây dựng được để tiến hành xác định hàm lượng  $\text{NO}_2^-$  trong dung dịch sau phản ứng khử nitrate bằng điện hóa.

Tiến hành đo dung dịch sau phản ứng:

- Dung dịch sau phản ứng được chuyển vào bình chứa mẫu sau đó pha loãng 100 lần. Lấy 25 ml dung dịch, cho 2ml hỗn hợp thuốc thử để tạo phức màu diazo.

- Cần phải để phức ổn định trong khoảng 15 phút để sự tạo phức là hoàn toàn rồi mới tiến hành đo quang, phức bền trong 2 giờ

- Đo độ hấp thụ ở bước sóng 540nm

### 2.5.2.3. Phân tích hydrazine ( $N_2H_4$ )

Nồng độ  $N_2H_4$  được xác định định lượng bằng phương pháp Watt và Chrisp [178].

Điều kiện tiến hành:

- Xây dựng đường chuẩn: Sử dụng bình định mức 100 ml

Từ dung dịch gốc 1000 (mg/L) ta pha dung dịch làm việc có nồng độ 10 (mg/L) để dãy dung dịch chuẩn theo Bảng 2.5 sau.

Bảng 2.5. Thông số xây dựng đường chuẩn phân tích  $N_2H_4$ .

TT	Nồng độ $N_2H_4$ (mg/L)	Nồng độ $N_2H_4$ (mM)	Thể tích dung dịch chuẩn làm việc $N_2H_4$ 10 mg/L (ml)
1	0,00	0,00	0,0
2	0,02	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,2
3	0,04	0,00125	0,4
4	0,06	0,00188	0,6
5	0,08	0,0025	0,8
6	0,1	0,00313	1,0
7	0,15	0,00469	1,5
8	0,2	0,00625	2,0

- Lấy ra 5 ml dung dịch chuẩn, thêm 5 ml dung dịch thuốc thử, cho vào cốc để yên 10 phút. Sau đó, tiến hành đo độ hấp thụ quang Abs tương ứng với mỗi nồng độ đã pha theo phương pháp đo quang UV-Vis tại bước sóng 460nm. Từ đó xây dựng đường chuẩn hydrazine tương ứng.

- Áp dụng đường chuẩn xây dựng được để tiến hành xác định hàm lượng  $N_2H_4$  (nếu có) trong dung dịch sau phản ứng khử nitrate bằng điện hóa với lượng dung dịch đem phân tích giống như lượng chất chuẩn trong xây dựng đường chuẩn.

### 2.5.2.4. Công thức tính toán sản phẩm trong dung dịch

Cường độ dòng điện dùng để tạo ra  $NH_4^+$  và  $NO_2^-$  được tính toán từ nồng độ của chúng sử dụng công thức Faraday. Hiệu suất Faraday (FE) của các sản phẩm được tính dựa trên cường độ dòng điện tạo ra sản phẩm đó và cường độ dòng điện tổng của các phản ứng khử.

**Hiệu suất Faraday của các sản phẩm được tính toán dựa trên công thức sau [179]:**

- Từ công thức Faraday, ta xác định được cường độ dòng điện của chất lỏng tương ứng.

$$n = C \times V = \frac{I_x \times t}{Z \times F} \quad (2.18)$$

$$\Rightarrow I_x = \frac{C \times V \times Z \times F}{t} \quad (2.19)$$

**a. Phân tích  $NH_4^+$**

- Mật độ dòng điện dùng để tạo thành  $NH_3$  được tính theo phương trình sau:

$$\text{Mật độ dòng điện } NH_4^+ (\text{mA/cm}^2) = \frac{C_{NH_4^+} (\text{mg/L}) \times V (\text{L}) \times z \times F (\text{s.A/mol})}{t (\text{s}) \times M_{NH_4^+} (\text{g/mol}) \times A (\text{cm}^2)} \quad (2.20)$$

- Tỷ lệ thu hồi  $NH_3$  được tính theo phương trình sau:

$$\text{Hiệu suất } NH_4^+ (\mu\text{g/h}\cdot\text{cm}^2) = \frac{C_{NH_4^+} (\text{mg/L}) \times V (\text{L}) \times 10^3 (\mu\text{g/mg})}{t (\text{h}) \times A (\text{cm}^2)} \quad (2.21)$$

Trong đó:

$C_{NH_4^+}$  (mg/L): Nồng độ  $NH_4^+$ ,

V (L): Thể tích chất điện phân

z: Số electron

t(h): Thời gian phản ứng khử

F = 96485 (s.A/mol): Hằng số Faraday

A (cm<sup>2</sup>): Diện tích hình học của điện cực

$M_{NH_4^+}$  (g/mol): Khối lượng mol phân tử của  $NH_4^+$

- Hiệu suất Faraday:

+) Công thức chung tính hiệu suất thu hồi của sản phẩm lỏng:

$$\text{Hiệu suất Faraday của sản phẩm} = \frac{I_{sp}}{I_{t\text{ổng}}} = \frac{C_{sp} \times V \times z \times F}{t \times i_{t\text{ổng}}} \quad (2.22)$$

Trong đó:

$I_{sp}$ : Cường độ dòng điện để tạo ra sản phẩm (A);

$I_{\text{tổng}}$ : Cường độ dòng điện tổng của cả quá trình (A);

$C_{\text{sp}}$ : Nồng độ của sản phẩm (mg/L);

V: Thể tích của dung dịch điện ly trong bình phản ứng (L);

z: Số electron trao đổi của phản ứng tạo ra sản phẩm;

F: Hằng số Faraday (s.A/mol);

t: Thời gian phản ứng (h).

+) Hiệu suất Faraday (FE) của  $\text{NH}_4^+$  được tính theo phương trình sau:

$$\text{FE}(\%) = \frac{\text{Mật độ dòng điện}_{\text{NH}_4^+} \text{ (mA/cm}^2\text{)}}{\text{Tổng mật độ dòng điện (mA/cm}^2\text{)}} \times 100\% \quad (2.23)$$

### ***b. Phân tích $\text{NO}_2^-$***

- Mật độ dòng điện dùng để tạo thành  $\text{NO}_2^-$  được tính theo phương trình sau:

$$\text{Mật độ dòng điện}_{\text{NO}_2^-} \text{ (mA/cm}^2\text{)} = \frac{C_{\text{NO}_2^-} \text{ (mg/L)} \times V \text{ (L)} \times z \times F \text{ (s.A/mol)}}{t \text{ (s)} \times M_{\text{NO}_2^-} \text{ (g/mol)} \times A \text{ (cm}^2\text{)}} \quad (2.24)$$

Trong đó:

$C_{\text{NO}_2^-}$ : Nồng độ  $\text{NO}_2^-$  (mg/L)

V: Thể tích của dung dịch chất điện phân (L)

z: Số electron;

F: Hằng số Faraday (s.A/mol);

t: Thời gian phản ứng (h);

$M_{\text{NO}_2^-}$ : Khối lượng mol phân tử của  $\text{NO}_2^-$  (g/mol);

A: Diện tích hình học của điện cực ( $\text{cm}^2$ ).

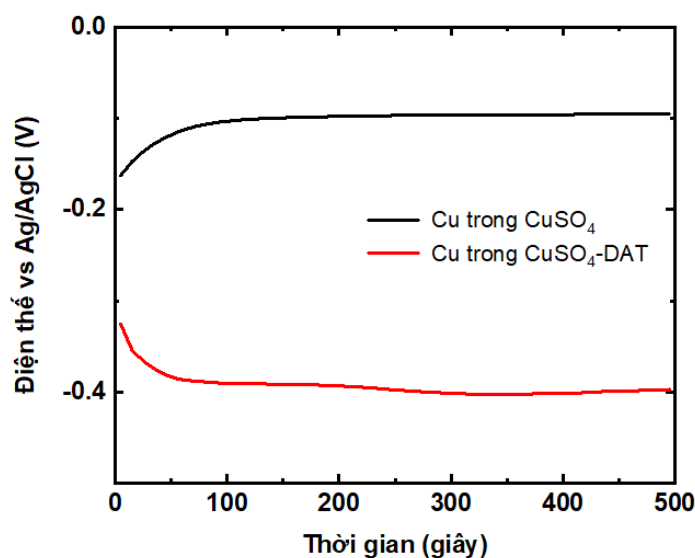
- Hiệu suất Faraday (FE) của  $\text{NO}_2^-$  được tính theo phương trình sau:

$$\text{FE}(\%) = \frac{\text{Mật độ dòng điện}_{\text{NO}_2^-} \text{ (mA/cm}^2\text{)}}{\text{Tổng mật độ dòng điện (mA/cm}^2\text{)}} \times 100\% \quad (2.25)$$

### Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

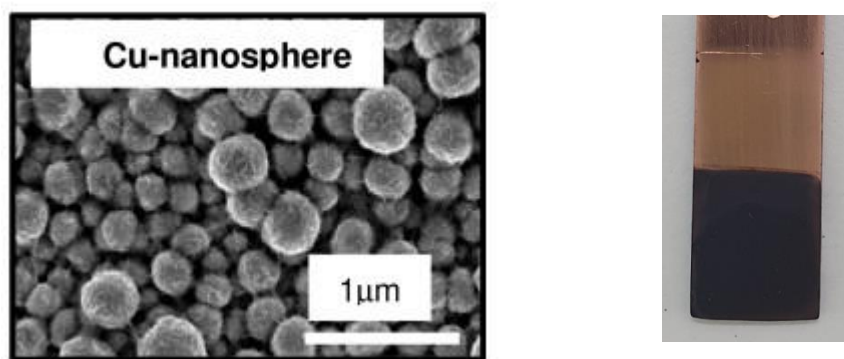
#### 3.1. Chế tạo điện cực và đặc trưng cấu trúc của vật liệu điện cực

Trong nghiên cứu này, Cu-nanosphere được mạ bằng phương pháp kiểm soát cường độ dòng mạ không đổi tại  $4,5\text{mA/cm}^2$  trong 500 giây. Trong đó dung dịch mạ chứa  $\text{Cu}^{2+}$  là ion mạ và 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT) là phụ gia của quá trình mạ. Hình 3.1 cho thấy quá trình mạ của Cu trong dung dịch  $\text{CuSO}_4$  không chứa phụ gia (đường màu đen) xảy ra ở hiệu điện thế  $\sim -0,1\text{V}$  vs Ag/AgCl, và quá trình mạ của Cu trong dung dịch  $\text{CuSO}_4$  có chứa phụ gia DAT (đường màu đỏ) xảy ra ở hiệu điện thế  $\sim -0,4\text{V}$  vs Ag/AgCl. Đường thế - thời gian này cho thấy chất phụ gia mạ DAT đòi hỏi quá trình mạ phải xảy ra ở hiệu điện thế lớn hơn để đáp ứng được cùng tốc độ mạ khi không có DAT. Hay nói cách khác, kết quả này gợi ý rằng DAT đóng vai trò làm chất xúc tác ức chế/cản trở quá trình mạ Cu. Kết quả đường thế - thời gian này tương tự như của các quá trình mạ với phụ gia DAT của một số kim loại khác được nghiên cứu gần đây [121, 122, 180].

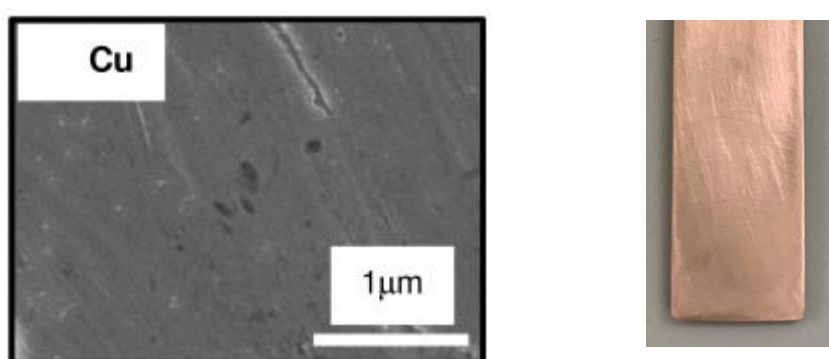


Hình 3.1. Đo điện thế theo thời gian ở mật độ dòng  $-4,5\text{ mA/cm}^2$  của điện cực Cu trong dung dịch  $\text{CuSO}_4$  0,1M và trong dung dịch  $\text{CuSO}_4$  0,1M + DAT 10mM.

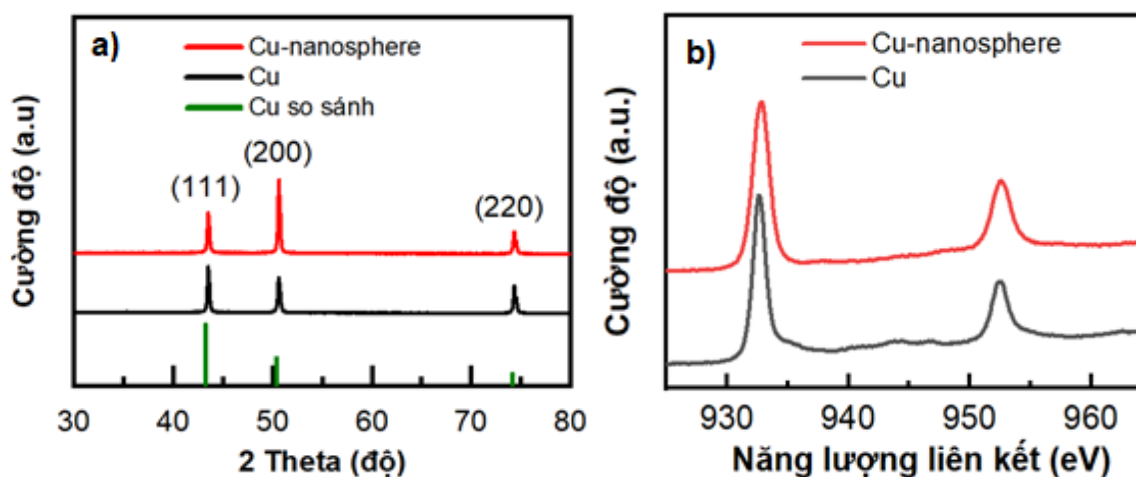
Kết quả chế tạo điện cực được thể hiện ở Hình 3.2 sau.



Hình 3.2. Hình ảnh SEM và hình ảnh quang học của điện cực Cu có cấu trúc nano hạt cầu (Cu-nanosphere).



Hình 3.3. Hình ảnh SEM và hình ảnh quang học của điện cực Cu.



Hình 3.4. a) Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD); b) phổ XPS của Cu và Cu-nanosphere.

Ảnh SEM (Hình 3.2) cho thấy điện cực Cu mạ trong dung dịch có phụ gia DAT có dạng hạt cầu kích thước  $\sim 30$  nm. Bề mặt điện cực Cu có cấu trúc

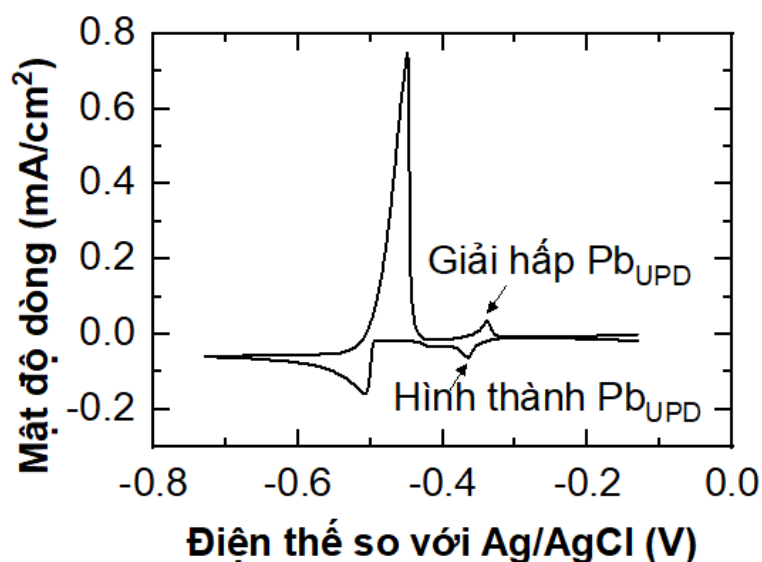


nano hạt cầu này có màu đen nhám. Ngược lại, tấm Cu trần có bề mặt kim loại nhẵn sáng bóng với màu đỏ vàng đặc trưng của đồng (Hình 3.3).

Hình 3.4a là giản đồ XRD của điện cực Cu và Cu có cấu trúc nano hạt cầu. XRD của cả Cu và Cu có cấu trúc nano hạt cầu đều xuất hiện 3 peak rõ nét của vật liệu Cu đa tinh thể gồm có Cu(111) tại  $2\theta = 43,29^\circ$ , Cu(200) tại  $2\theta = 50,43^\circ$  và Cu(220) tại  $2\theta = 74,13^\circ$ . Vị trí các peak trùng khớp với vị trí các peak của Cu đa tinh thể chuẩn (theo cơ sở dữ liệu JCPDS số 00- 004-0836). Phổ XPS của vật liệu Cu và Cu-nanosphere (Hình 3.4b) cũng xác nhận đặc tính kim loại của cả Cu và Cu-nanosphere.

Diện tích bề mặt hoạt động của điện cực Cu và Cu-nanosphere được đo bằng phương pháp mạ Pb thế thấp (Pb UPD) (Hình 3.5). Peak mạ Pb ở Pb-UPD xuất hiện ở khoảng thế  $-0,25$  đến  $-0,45$  V. Từ diện tích peak này tính được lượng Pb được mạ và diện tích hoạt động tương đối của bề mặt. Cách tính diện tích hoạt động tương đối của bề mặt được tính toán theo công thức tính từ tài liệu tham khảo [181].

Kết quả cho thấy điện cực Cu-nanosphere có diện tích bề mặt hoạt động cao hơn 5,7 lần so với tấm Cu (Bảng 3.1).



Hình 3.5. Phép đo CV của Cu đa tinh thể trong dung dịch  $\text{HClO}_4$  100 mM +  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  1 mM + KCl 20 mM.

Bảng 3.1. Diện tích  $\text{Pb}_{\text{UPD}}$  của điện cực Cu và Cu-nanosphere

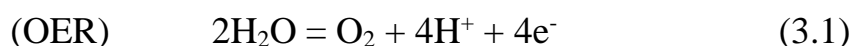
Mẫu	Diện tích $\text{Pb}_{\text{UPD}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Diện tích <sub>hoạt động</sub> /Diện tích <sub>hình học</sub>
-----	--	---

Cu	453 ± 16	1
Cu-nanosphere	2594 ± 323	5,7

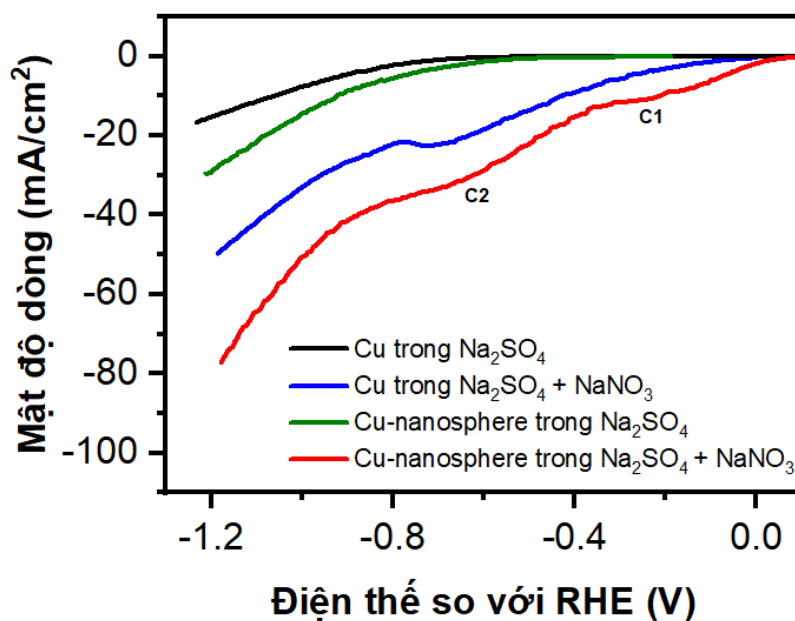
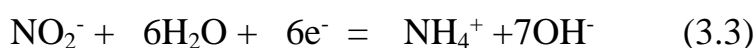
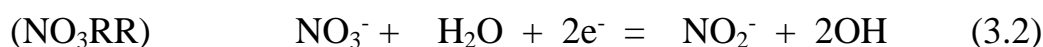
### 3.2. Đặc trưng điện hóa của điện cực Cu-nanosphere

#### 3.2.1. Phương pháp quét thế tuyến tính

Để đánh giá hoạt tính xúc tác điện của điện cực Cu có cấu trúc nano hạt cầu cho phản ứng khử của các dạng hợp chất của nitrogen, trước tiên chúng tôi đã tiến hành khử nitrate bằng phương pháp điện hóa trong bình chữ H hai ngăn (Hình 2.3). Các ngăn anot và cathode được ngăn cách bằng màng trao đổi proton Nafion-117 để tránh quá trình oxy hóa sản phẩm ở điện cực anot. Phản ứng chính ở anot là phản ứng oxy hóa nước giải phóng oxy:



Các phản ứng ở cực cathode là phản ứng khử nitrate ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) và phản ứng khử nước giải phóng hydrogen (HER). Các sản phẩm chính của  $\text{NO}_3\text{RR}$  trên điện cực Cu là  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{H}_2$ ; trong khi  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , và các sản phẩm  $\text{NO}_x$  khác là sản phẩm phụ hiếm ghi xuất hiện:



Hình 3.6. Đo điện thế quét tuyến tính LSV trong  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  có và không có  $\text{NaNO}_3$  của điện cực Cu và Cu-nanosphere.

Hình 3.6 thể hiện đường cong điện thế quét tuyến tính LSV của điện cực Cu và Cu-nanosphere ở tốc độ quét 10 mV/s trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M có chứa và không có chứa  $\text{NaNO}_3$  0,1 M. Tất cả mật độ dòng điện khử đều tăng lên khi hiệu điện thế quét về phía thế âm. Dòng khử trong dung dịch chất điện ly không có  $\text{NaNO}_3$  là quá trình khử nước thành  $\text{H}_2$ . Dòng khử trong dung dịch chất điện ly có chứa  $\text{NaNO}_3$  là quá trình khử của cả  $\text{NO}_3^-$  và nước.

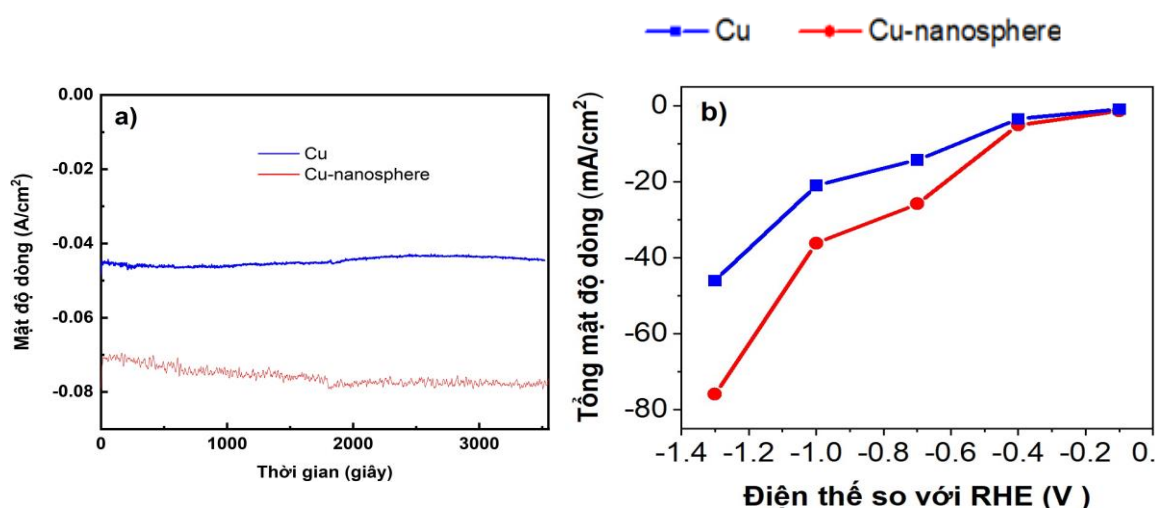
Hình 3.6 cho thấy điện cực Cu và Cu-nanosphere có hoạt tính điện hóa cao hơn trong dung dịch chất điện ly có chứa  $\text{NaNO}_3$  (đường màu xanh lam và đỏ) so với trong dung dịch chất điện ly không có  $\text{NaNO}_3$  (đường màu đen và xanh lục). Thế bắt đầu khử (onset potential) của các điện cực trong dung dịch chất điện ly có chứa  $\text{NaNO}_3$  là  $\sim 0,0$  V, trong khi thế bắt đầu khử trong dung dịch chất điện ly không có  $\text{NaNO}_3$  là  $\sim -0,6$  V. Các điện cực trong dung dịch  $\text{NaNO}_3$  thể hiện mật độ dòng điện cao hơn  $\sim 2,5$  lần so với dung dịch không có  $\text{NaNO}_3$ . Kết quả này cho thấy  $\text{NO}_3^-$  bị khử ở điện thế  $< 0,0$  V, và là phản ứng khử chính trong dung dịch.

Trong khi phép đo Von-Ampe quét thế tuyến tính LSV của các điện cực trong dung dịch không có  $\text{NaNO}_3$  thể hiện các đường quét cathode mượt do sự tạo thành của chỉ một sản phẩm  $\text{H}_2$  thì LSV trong dung dịch có chứa  $\text{NaNO}_3$  thể hiện các đỉnh dạng gợn sóng không rõ ràng ở  $\sim -0,2$  V ( $C_1$ ) và  $\sim -0,6$  V ( $C_2$ ) do đến sự hình thành các sản phẩm khử khác nhau. Các nghiên cứu trước đây cho rằng  $C_1$  đại diện cho quá trình khử  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{NO}_2^-$  (phương trình 3.2),  $C_2$  đại diện cho quá trình khử  $\text{NO}_2^-$  thành  $\text{NH}_4^+$  (phương trình 3.3) [116, 182]. Các sản phẩm khác có thể vẫn hình thành nhưng không xuất hiện các đỉnh trên đường quét.

Hình 3.6 cũng cho thấy Cu nano thể hiện hoạt tính xúc tác điện cao hơn Cu nguyên bản. Điện thế bắt đầu khử của Cu-nanosphere sớm hơn Cu khoảng 0,1 V. Mật độ dòng khử của Cu-nanosphere cao hơn Cu  $\sim 1,5$  lần. Hoạt tính xúc tác của Cu-nanosphere cao hơn so với Cu có thể được giải thích là do hình thái học dạng nano hạt cầu của Cu-nanosphere. Cấu trúc cầu nano bộc lộ nhiều vị trí hoạt động khử điện hóa hơn so với bề mặt phẳng làm cho diện tích hoạt động bề mặt của Cu-nanosphere cao hơn so với Cu.

### 3.2.2. Phương pháp đo dòng điện - thời gian

Để đánh giá hoạt tính phản ứng khử điện hóa nitrate, cũng như hiệu suất các sản phẩm trong quá trình khử, chúng tôi cũng thực hiện phản ứng khử ở các điện thế khử cố định khác nhau và đo dòng điện-thời gian trên các điện cực Cu-nanosphere và Cu trong chất điện ly  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3$ .



Hình 3.7. a) Đo CA của điện cực Cu và Cu-nanosphere trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{NaNO}_3$  0,1 M tại thế khử -1,3 V vs. RHE; b) Tổng mật độ dòng của điện cực Cu và Cu-nanosphere tại các thế khác nhau.

Hình 3.7 là đường mật độ dòng của điện cực Cu và Cu-nanosphere theo thời gian tại thế -1,3 V so với RHE trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{NaNO}_3$  0,1 M. Đường cong dòng điện – thời gian tại các thế khử khác được thể hiện trong phụ lục F. Từ mật độ dòng khử thu được tại các thế khử khác nhau, mật độ dòng khử trung bình tại mỗi thế khử của phản ứng khử được tính toán và thể hiện trong Hình 3.7b. Hình 3.7b cho thấy Cu-nanosphere thể hiện mật độ dòng khử cao hơn Cu ở mọi điện thế. Dữ liệu mật độ dòng từ phương pháp đo cường độ dòng điện này phù hợp với dữ liệu từ phương pháp LSV được mô tả ở trên (Hình 3.6).

## 3.3. Hệ ghép nối sắc ký khí với hệ phản ứng điện hóa

### 3.3.1. Bộ lấy mẫu khí tự động

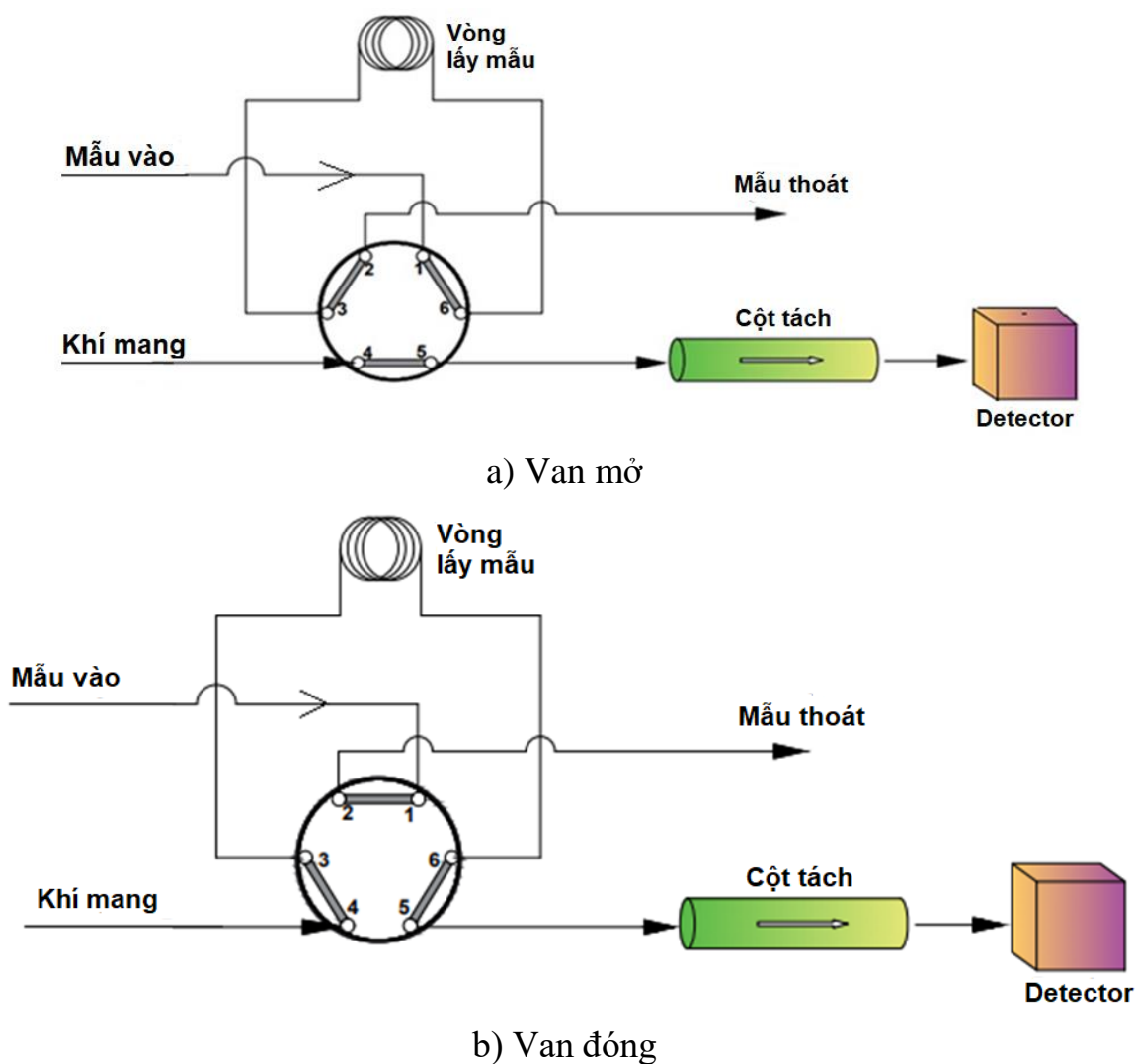
Để phân tích các sản phẩm khí của phản ứng điện hóa thì việc lấy mẫu đóng vai trò vô cùng quan trọng để phân tích chính xác và ổn định.

Để giả quyết vấn đề kín khí, trong nghiên cứu này chúng tôi thiết lập phương án lấy mẫu khí tự động online trên dòng khí liên tục. Trong đó nguồn khí (bình khí hoặc hệ phản ứng tạo khí) được nối trực tiếp vào đầu vào (inlet) của hệ GC. Để kiểm soát lượng khí cố định phân tích GC, trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn ghép nối bộ lấy mẫu tự động trên dòng khí liên tục bao gồm: một bộ điều khiển lưu lượng khí, một vòng lấy mẫu (sample loop), và một van 6 cổng.

Cụ thể trong set-up này, bộ điều khiển lưu lượng khí có nhiệm vụ đảm bảo lưu lượng khí đẩy He ổn định đi qua hệ phản ứng để đưa toàn bộ khí sản phẩm nằm trong lòng dung dịch cũng như nằm trên bề mặt dung dịch theo dòng khí đẩy đi vào sắc ký khí. Cũng như trong các thí nghiệm xây dựng đường chuẩn các khí, các bộ điều khiển lưu lượng đóng vai trò là thiết bị dùng để kiểm soát một lưu lượng chính xác và ổn định các hỗn hợp khí sử dụng trong nghiên cứu để đi vào phân tích bằng sắc ký khí.

Vòng lấy mẫu được sử dụng để đo và giữ một lượng mẫu chính xác, cụ thể trong nghiên cứu này là 1ml trước khi đưa vào cột sắc ký. Điều này đảm bảo rằng lượng mẫu được đưa vào cột GC là nhất quán giữa các lần, góp phần đảm bảo độ chính xác và độ lặp lại của các kết quả phân tích.

Van 6 cổng (six-port valve) được sử dụng để đưa mẫu vào cột GC một cách tự động và đảm bảo kín khí tốt giúp mẫu không bị thất thoát hoặc nhiễm bẩn. Van này có cấu trúc với sáu cổng kết nối, cho phép điều khiển dòng chảy của mẫu và khí mang vào và ra khỏi cột phân tích. Ở trạng thái van mở: Mẫu khí vào từ cổng 1, qua cổng 6 và đi vào vòng lấy mẫu rồi đi qua cổng 3 và 2 và thải ra ở outlet. Còn khí mang đi vào từ cổng số 4, ra khỏi van từ cổng 5 và sau đó đi vào cột GC. Ở trạng thái van đóng, lúc này van chuyển sang chế độ đưa khí mang He đi từ cổng 4 sang cổng 3 và sẽ đẩy mẫu từ vòng lấy mẫu vào cổng 6 sang cổng 5 và vào cột phân tích. Lượng mẫu đưa vào cột là lượng mẫu đã được nạp trong vòng lấy mẫu, đảm bảo độ chính xác và độ lặp của quá trình.

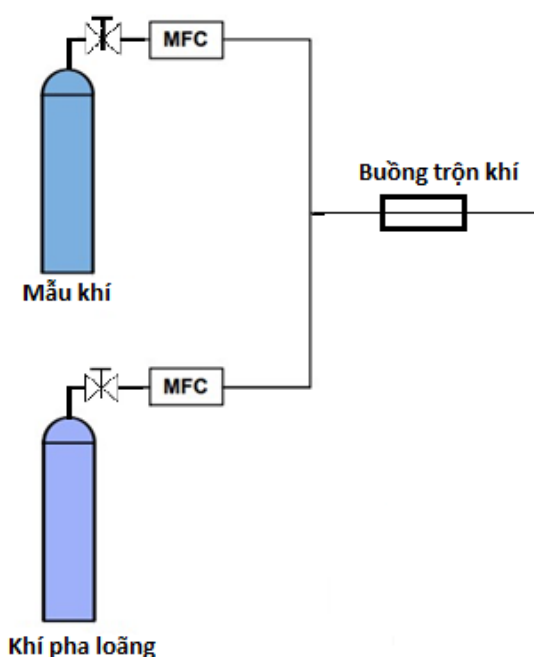


Hình 3.8. Sơ đồ bộ lấy mẫu ở trạng thái a) Van mở, và b) Van đóng.

### 3.3.2. Hệ pha mẫu khí để xây dựng phương pháp phân tích

Để khảo sát và xây dựng quy trình phân tích các sản phẩm khí của phản ứng điện hóa, việc dựng dãy các mẫu khí với nồng độ khác nhau là vô cùng quan trọng. Các mẫu khí chuẩn trên thị trường chỉ tồn tại ở một vài nồng độ nhất định và với chi phí rất cao. Việc pha loãng mẫu đối với các mẫu lỏng được tiến hành khá đơn giản với độ chính xác khá cao. Tuy nhiên việc pha loãng các mẫu khí gặp nhiều khó khăn hơn do đặc thù của chất khí đòi hỏi hệ pha loãng phải hoàn toàn kín khí với môi trường bên ngoài, nhằm tránh thất thoát khí phân tích hoặc nhiễm bản mẫu. Do đó trong nghiên cứu này chúng tôi đã thiết lập hệ pha mẫu khí để pha loãng các mẫu khí chuẩn nồng độ cao thành bất kỳ nồng độ nào mong muốn bằng cách ghép nối sử dụng hai bộ điều khiển lưu lượng khí (MFC). Một máy MFC được gắn vào bình khí nền dùng để pha loãng khí phân tích, ở trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng khí He

làm khí pha loãng. Một máy MFC được gắn ngay sau bình khí chuẩn nồng độ cao của khí cần phân tích. Buồng trộn khí là một khoang thủy tinh hoặc nhựa có tiết diện lớn hơn ống dẫn khí dùng để giúp hai loại khí với lưu lượng khác nhau được hòa trộn đồng nhất trước khi đi vào hệ phân tích. Trong nghiên cứu này buồng trộn khí được sử dụng là bình phản ứng điện hóa để điều kiện xây dựng phương pháp phân tích và điều kiện phân tích mẫu thực giống nhau.



Hình 3.9. Sơ đồ hệ pha mẫu khí.

Để đánh giá độ tin cậy của hệ pha mẫu khí thiết lập trong nghiên cứu này, mẫu khí H<sub>2</sub> 2,0% được pha từ khí 0,2 sccm khí H<sub>2</sub> 100% và 9,8 sccm khí He 100%, và mẫu khí H<sub>2</sub> từ bình khí chuẩn H<sub>2</sub> 2% được tiến hành thí nghiệm phân tích 6 lần. Độ lặp của hệ pha khí được đánh giá bằng giá trị độ lệch chuẩn tương đối RSD so với ngưỡng chấp nhận của AOAC. Độ đúng của hệ pha khí được đánh giá bằng độ tương đồng của hệ pha khí và bình khí chuẩn bằng cách so sánh 2 phương sai dùng chuẩn F- Fisher và so sánh giá trị trung bình giữa 2 loại khí bằng chuẩn t-Student.

Bảng 3.2. Kết quả diện tích peak GC của các lần phân tích lặp lại mẫu khí H<sub>2</sub> 2% từ hệ pha khí và từ bình khí chuẩn

STT	Diện tích peak H <sub>2</sub> 2.0% từ hệ pha khí H <sub>2</sub> với He	Diện tích peak H <sub>2</sub> 2.0% từ bình khí chuẩn
1	0,1204	0,1210

2	0,1197	0,1185
3	0,1202	0,1202
4	0,1199	0,1214
5	0,1197	0,1206
6	0,1145	0,1187
Trung bình	0,1191	0,1201
Độ lệch chuẩn SD	0,0023	0,0012
Độ lệch chuẩn tương đối RSD %	1,8935	1,0045
Phương sai $S^2$	$5,083 \times 10^{-6}$	$1,455 \times 10^{-6}$
F thực nghiệm $F_{tn}$	3,494	
$F_c(0,05; 5,5)$	5,050	
Độ lệch chuẩn chung $S_c^2$	$3,269 \times 10^{-6}$	
t thực nghiệm $t_{tn}$	0,875	
$t(0,05;10)$	2,228	

Kết quả diện tích peak GC của các lần phân tích lặp lại mẫu khí H<sub>2</sub> 2% từ hệ pha khí (Bảng 3.2) cho thấy độ lệch chuẩn tương đối RSD của mẫu khí H<sub>2</sub> 2% từ hệ pha khí là 1,8935 %. Độ lặp lại tối đa chấp nhận được theo AOAC tại hàm lượng 1% là RSD = 2,7%. Đối chiếu giá trị tính được này với giá trị mong muốn theo AOAC cho thấy phương pháp pha khí vừa xây dựng có độ chụm đạt yêu cầu.

So sánh phương sai của 2 loại mẫu khí cho thấy giá trị  $F_m = 3,494$ , còn giá trị F với mức ý nghĩa  $\alpha=0,05$  và bậc tự do  $k_1=k_2=n_1-1=n_2-1=5$  là  $F_c(0,05; 5,5) = 5,050$ . Kết quả  $F_m < F_c(0,05; 5,5)$ , do đó phương pháp chuẩn bị khí bằng hệ pha khí của nghiên cứu này có độ lặp lại (độ chụm) tương đồng với khí chuẩn.

So sánh hai giá trị tín hiệu trung bình của 2 loại mẫu khí cho thấy giá trị Giá trị t thực nghiệm  $t_{tn} = 0,875$ , còn giá trị t với mức ý nghĩa  $\alpha = 0,05$  và bậc tự do  $k = n_1+n_2-2 = 10$  là  $t(0,05;10) = 2,228$ . Kết quả  $t_{tn} < t(0,05;10)$ , do đó phương pháp chuẩn bị khí bằng hệ pha khí của nghiên cứu này có kết quả tương đồng so với khí chuẩn.



Kết quả đánh giá cho thấy phương pháp chuẩn bị khí bằng hệ pha khí của nghiên cứu này là đáng tin cậy để sử dụng trong việc xây dựng phương pháp phân tích.

### 3.3.3. Hệ ghép nối EC-GC

Để phân tích các sản phẩm khí của phản ứng khử nitrate, các khí sản phẩm cần phải được lấy ra khỏi hệ phản ứng và đưa vào hệ phân tích một cách chính xác và ổn định. Do đó trong nghiên cứu này chúng tôi thiết lập hệ phân tích trong đó khí sản phẩm sinh ra của phản ứng điện hóa từ khoang cathode trong bình phản ứng chữ H theo dòng khí đẩy He đi ra khỏi bình phản ứng. Dòng khí sau khi ra khỏi bình phản ứng được đi qua cột chứa các hạt tinh thể silica gel nhằm mục đích giữ lại hơi nước có thể bốc lên từ bình phản ứng, để khí đi vào cột GC phải là khí khô, tránh làm ảnh hưởng đến độ bền của cột GC và ảnh hưởng đến phép đo (Hình 2.2).

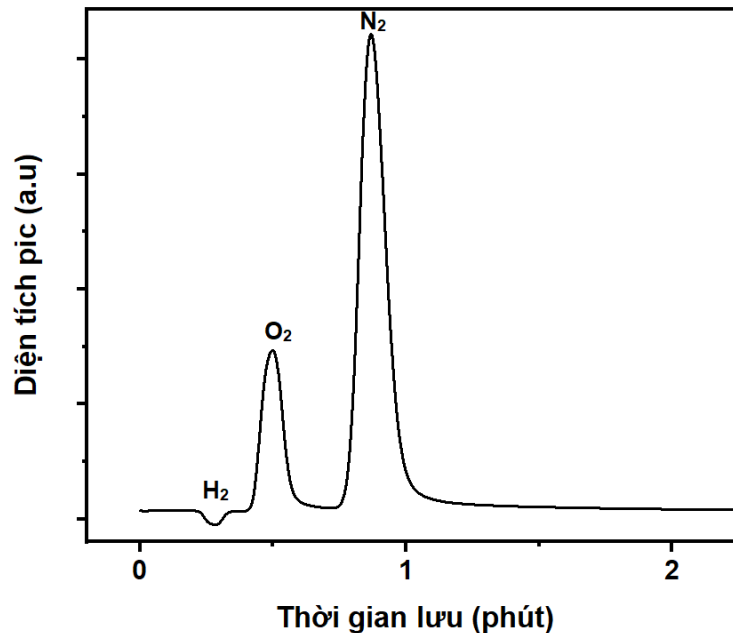
Với thiết kế hệ này chúng tôi phải dùng khí đẩy để đưa khí phản ứng điện hóa ra khỏi hệ, kể cả khí thoát ra lẫn khí hòa tan trong dung dịch. Ống dẫn khí đẩy được cắm sâu vào dung dịch phản ứng để sục và đuổi tất cả khí sản phẩm ra khỏi dung dịch, ống khí dẫn khí ra khỏi bình phản ứng được cắm trên bề mặt dung dịch phản ứng để thu được khí và ngăn dung dịch phản ứng tràn vào hệ phân tích khí. Lựa chọn loại khí đẩy phù hợp với phép đo này là khí He bởi vì He là một khí trơ, không tham gia phản ứng với các thành phần trong khoang cathode của bình H-cell, ngoài ra He cũng không phải là khí tạo thành của phản ứng nên không ảnh hưởng đến kết quả của phép đo. Hơn nữa khí đẩy được chọn trùng với khí mang của hệ GC là khí nền, do đó phổ sắc ký khí chỉ thể hiện các khí phản ứng mà không chứa peak của khí đẩy. Điều này tránh được sai số của phép đo trong trường hợp khí đẩy là khí có thời gian lưu gần sát với khí sinh ra của phản ứng, lúc đó việc xác định diện tích peak khí sản phẩm có phần ít nhiều bị ảnh hưởng từ peak khí đẩy vì khi đó việc nhìn nhận, đánh giá chính xác đâu là diện tích thực của khí phản ứng gặp khó khăn. Dòng khí sau khi đi qua cột silica gel thì sẽ theo đường ống đi vào hệ lấy mẫu tự động online trên dòng khí liên tục và đi vào cột GC và sau đó phân tích ra kết quả.

### 3.4. Phản ứng khử điện hoá nitrate

#### 3.4.1. Xây dựng phương pháp và xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích khí H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

##### 3.4.1.1. Phân tích khí H<sub>2</sub>

##### a. Khảo sát điều kiện phân tích H<sub>2</sub>



Hình 3.10. Sắc ký đồ của khí H<sub>2</sub>.

Hình 3.10 là sắc ký đồ của khí H<sub>2</sub>; trong đó peak âm đầu tiên là peak của H<sub>2</sub>, peak tiếp theo lần lượt là O<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> từ khí quyển không thể loại bỏ trong quá trình phân tích. Để đạt được hiệu quả phân tích H<sub>2</sub> tốt bằng GC, các tiêu chí về peak như diện tích peak, thời gian lưu và độ phân giải cần được tối ưu và đảm bảo.

Áp suất và nhiệt độ cột có ảnh hưởng lớn đến thời gian lưu, độ nhạy, độ phân giải và độ rộng chân peak của chất phân tích. Áp suất cột lớn sẽ giúp quá trình di chuyển của chất phân tích nhanh hơn, thời gian lưu ngắn hơn, nhưng cũng làm giảm độ phân giải. Nhiệt độ cột càng cao thời gian lưu càng ngắn, nhưng độ phân giải cũng giảm theo, các chất phân tích khó phân tích khỏi nhau.

Do đó chúng tôi tiến hành khảo sát đồng thời hai yếu tố áp suất và nhiệt độ cột để tối ưu hóa ba chỉ số bao gồm diện tích peak, thời gian lưu và độ phân giải R. Yếu tố áp suất được khảo sát tại các điều kiện 1,0 psi, 1,5 psi, 2,0 psi,

2,5 psi, 3,0 psi, 3,5 psi, và 4,0 psi. Yếu tố nhiệt độ được khảo sát tại các điều kiện 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C. Mẫu khảo sát là mẫu khí H<sub>2</sub> 4,762% được pha từ 0,5 sccm khí H<sub>2</sub> 100% và 10 sccm khí He 100%.

Hình 3.11. là so sánh sắc ký đồ GC của H<sub>2</sub> ở các nhiệt độ cột khác nhau tại cùng một điều kiện áp suất cột. Hình 3.12. là so sánh sắc ký đồ GC của H<sub>2</sub> ở các áp suất cột khác nhau tại cùng một điều kiện nhiệt độ cột. Từ kết quả phân tích H<sub>2</sub> ở 35 tổ hợp điều kiện phân tích trên, diện tích peak H<sub>2</sub>, thời gian lưu peak H<sub>2</sub> và độ phân giải của peak H<sub>2</sub> với peak O<sub>2</sub> được xác định, kết quả được thể hiện lần lượt trong Bảng 3.3, Bảng 3.4 và

#### Bảng 3.5.

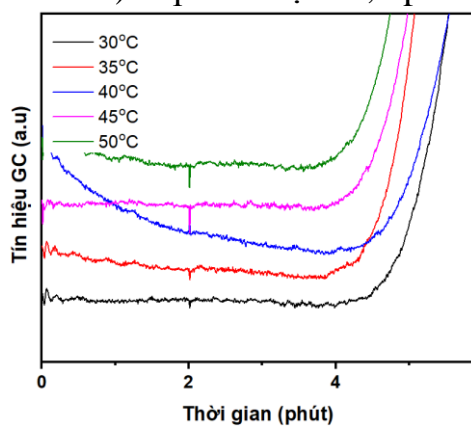
Hình 3.11.a cho thấy sắc đồ GC của H<sub>2</sub> tại điều kiện áp suất cột 1,0 psi không thể hiện rõ peak của H<sub>2</sub> ở tất cả các nhiệt độ cột trong khoảng khảo sát. Peak GC của H<sub>2</sub> chỉ xuất hiện rõ ràng bắt đầu từ áp suất 1,5 psi trở đi. Hình 3.11. và Bảng 3.3. cho thấy tại cùng một điều kiện áp suất cột, peak H<sub>2</sub> có xu hướng nhỏ dần khi tăng nhiệt độ cột. Hình 3.11. và Bảng 3.4. cho thấy tại cùng một điều kiện áp suất cột, thời gian lưu của peak H<sub>2</sub> có xu hướng không thay đổi ở các nhiệt độ cột khác nhau. Hình 3.11. và

Bảng 3.5. cho thấy tại cùng một điều kiện áp suất, độ phân giải tách chân peak của peak H<sub>2</sub> với peak O<sub>2</sub> có xu hướng giảm dần khi nhiệt độ cột tăng dần. Hình 3.12. và Bảng 3.4. cho thấy tại cùng một điều kiện nhiệt độ thì thời gian lưu phụ thuộc rõ rệt vào áp suất cột, áp suất càng tăng thì thời gian lưu càng giảm.

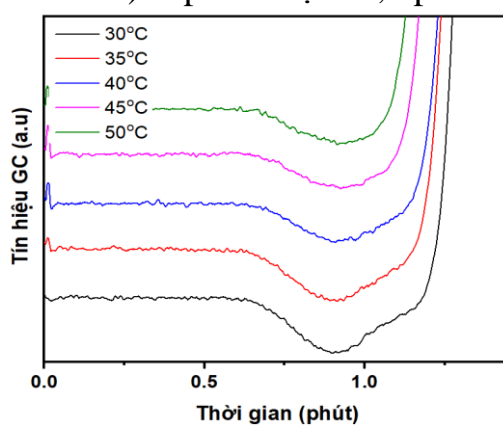
Kết quả khảo sát trên cho thấy có 6 cặp điều kiện áp suất và nhiệt độ cột có thể phân tích H<sub>2</sub> hiệu quả với peak H<sub>2</sub> rõ ràng, cân đối và độ phân giải > 1,5. Đó là các cặp áp suất và nhiệt độ cột (2,5 psi, 30°C), (3,0 psi, 30°C), (3,5 psi, 30°C), (3,5 psi, 35°C), (4,0 psi, 30°C), và (4,0 psi, 35°C). Dựa vào các kết quả khảo sát trên, chúng tôi lựa chọn điều kiện áp suất 3,0 psi và 30°C để tiếp tục xây dựng quy trình phân tích H<sub>2</sub> cho phản ứng khử nitrate. Với cặp điều kiện phân tích này, diện tích peak H<sub>2</sub> là lớn nhất trong các điều kiện khảo sát, thời gian lưu ngắn, và độ phân giải = 1,539 > 1,5 cho phép peak H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> tách nhau gần như hoàn toàn với sự xen phủ chỉ khoảng 0,3%. Trong các ứng dụng phản ứng khác, khi hỗn hợp khí sản phẩm bao gồm nhiều khí khác thì điều

kiện phân tích  $H_2$  có thể được cân nhắc là chọn lựa lại để phù hợp với điều kiện phân tích hỗn hợp khí mới.

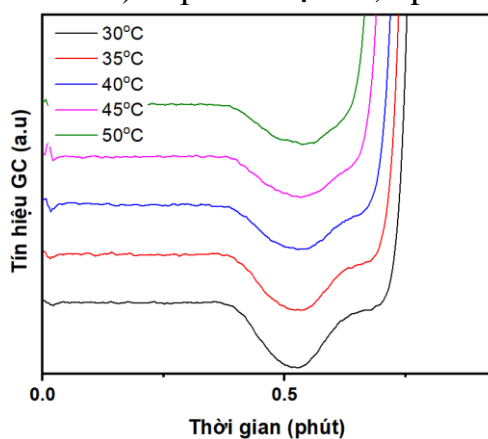
a) Áp suất cột = 1,0 psi



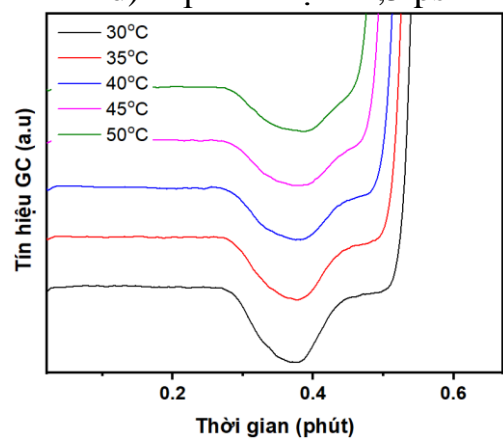
b) Áp suất cột = 1,5 psi



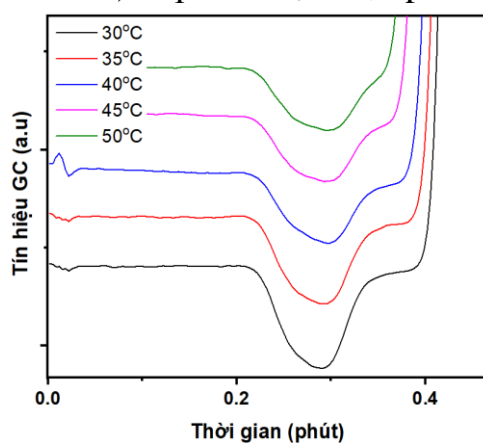
c) Áp suất cột = 2,0 psi



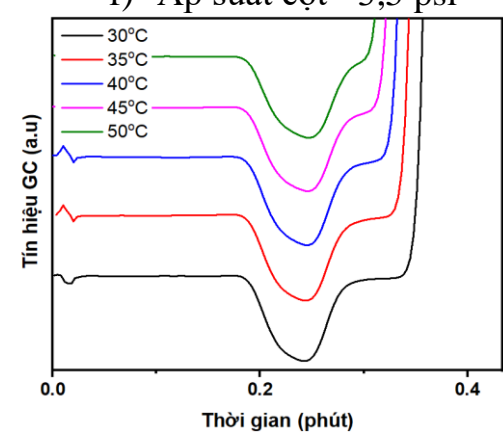
d) Áp suất cột = 2,5 psi

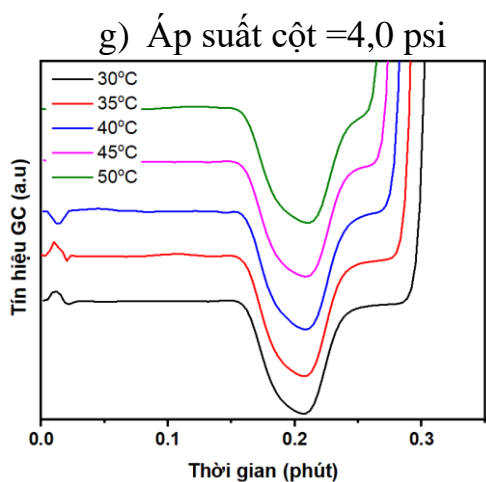


e) Áp suất cột = 3,0 psi

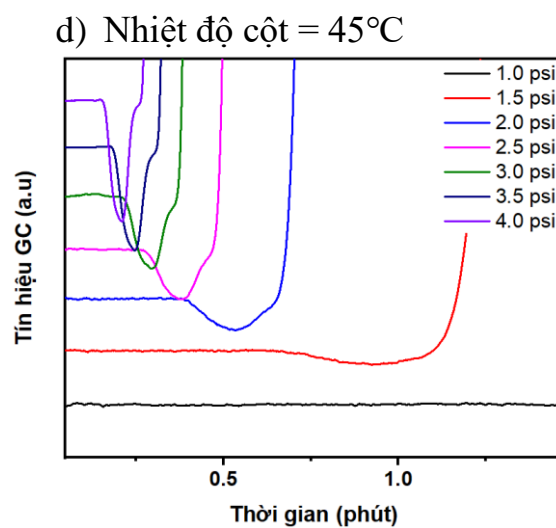
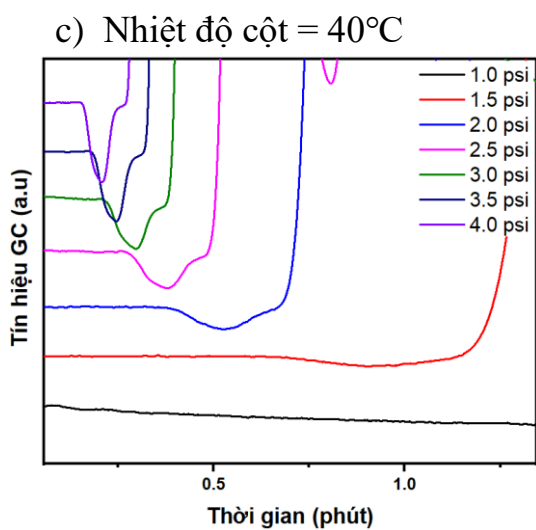
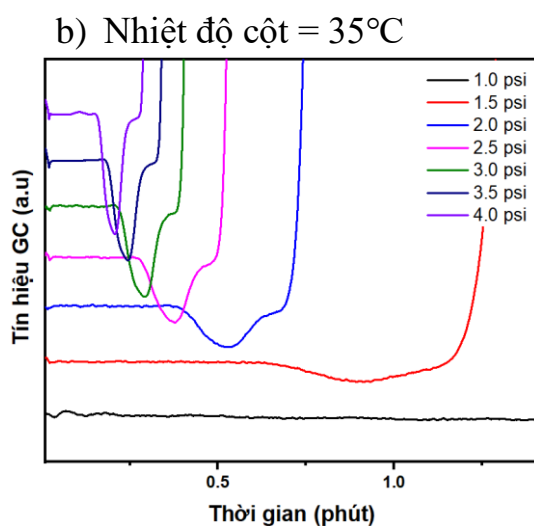
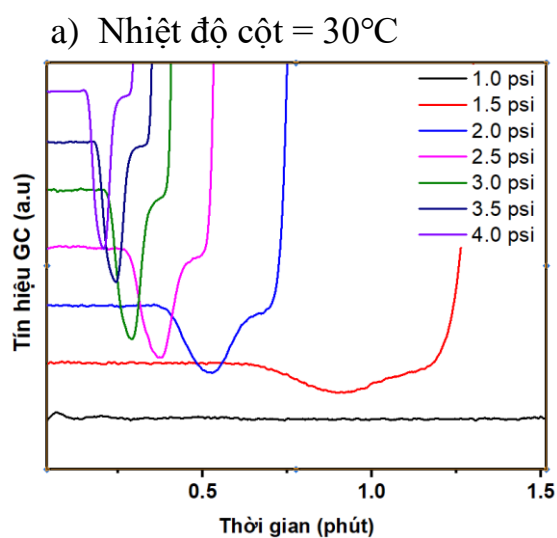


f) Áp suất cột = 3,5 psi

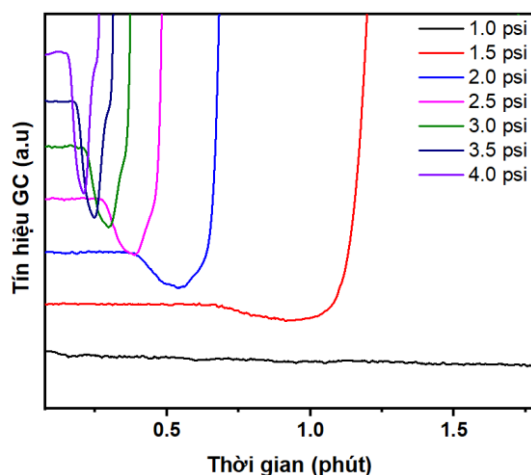




Hình 3.11. Sắc ký đồ GC của  $H_2$  ở các nhiệt độ cột khác nhau tại cùng một điều kiện áp suất cột.



e) Nhiệt độ cột = 50°C



Hình 3.12. Sắc ký đồ GC của H<sub>2</sub> ở các áp suất cột khác nhau tại cùng một điều kiện nhiệt độ cột.

Bảng 3.3. Diện tích peak H<sub>2</sub> tại các điều kiện nhiệt độ và áp suất cột khảo sát.

Nhiệt độ (°C) \ Áp suất (psi)	30	35	40	45	50
<b>1,0</b>	-	-	-	0,0403	0,0385
<b>1,5</b>	0,1444	0,1324	0,1090	0,1021	0,0839
<b>2,0</b>	0,1592	0,1399	0,1246	0,1218	0,1025
<b>2,5</b>	0,1792	0,1469	0,1315	0,1232	0,1210
<b>3,0</b>	0,1878	0,1712	0,1410	0,1284	0,1224
<b>3,5</b>	0,1529	0,1525	0,1519	0,1457	0,1430
<b>4,0</b>	0,1439	0,1436	0,1432	0,1426	0,1360

Bảng 3.4. Thời gian lưu của peak H<sub>2</sub> (phút) tại các điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột khảo sát.

Nhiệt độ (°C) \ Áp suất (psi)	30	35	40	45	50
<b>1,0</b>	3,750	3,570	3,884	3,580	3,390
<b>1,5</b>	0,908	0,904	0,930	0,922	0,913
<b>2,0</b>	0,524	0,524	0,529	0,524	0,528
<b>2,5</b>	0,374	0,372	0,371	0,371	0,375
<b>3,0</b>	0,290	0,284	0,289	0,289	0,293
<b>3,5</b>	0,243	0,241	0,243	0,245	0,244
<b>4,0</b>	0,204	0,202	0,205	0,205	0,206

*Bảng 3.5. Độ phân giải của peak H<sub>2</sub> với peak O<sub>2</sub> tại các điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột khảo sát.*

Nhiệt độ (°C) Áp suất (psi)	Nhiệt độ (°C)				
	30	35	40	45	50
1,0	1,185	1,191	0,982	1,104	0,991
1,5	1,226	1,220	1,144	1,248	1,249
2,0	1,367	1,271	1,265	1,282	1,270
2,5	1,511	1,337	1,312	1,310	1,277
3,0	1,539	1,415	1,348	1,317	1,288
3,5	1,653	1,507	1,420	1,336	1,294
4,0	1,674	1,569	1,455	1,380	1,330

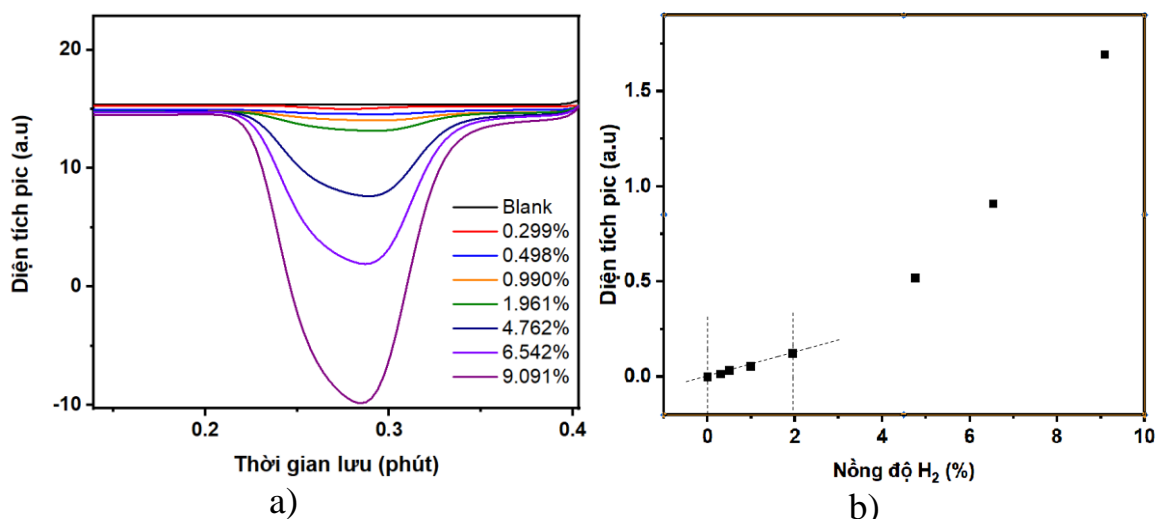
*b. Xác định khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn của phương pháp phân tích H<sub>2</sub>*

**- Xác định khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích khí H<sub>2</sub>**

Để tiến hành xác định khoảng tuyến tính của phép phân tích H<sub>2</sub> bằng sắc ký khí, dãy khí H<sub>2</sub> với các nồng độ khác nhau gồm 0,000; 0,299; 0,5498; 0,990; 1,961; 4,762; 6,542 và 9,091% được phân tích và khảo sát sự phụ thuộc của diện tích peak H<sub>2</sub> vào nồng độ. Dãy nồng độ khí được pha bằng cách pha loãng khí H<sub>2</sub> tinh khiết bằng khí He tinh khiết trên hệ pha khí được thiết lập trong phần 3.1.2.

*Bảng 3.6. Tương quan giữa nồng độ và diện tích peak GC của khí H<sub>2</sub>.*

Lưu lượng H <sub>2</sub> (sccm)	Lưu lượng He (sccm)	Nồng độ H <sub>2</sub> (%)	Diện tích peak H <sub>2</sub>
0	10,00	0,000	-6,8×10 <sup>-4</sup>
0,03	10,00	0,299	0,0135
0,05	10,00	0,498	0,0296
0,10	10,00	0,990	0,0551
0,20	10,00	1,961	0,1215
0,50	10,00	4,762	0,5169
0,70	10,00	6,542	0,9077
1,00	10,00	9,091	1,6930



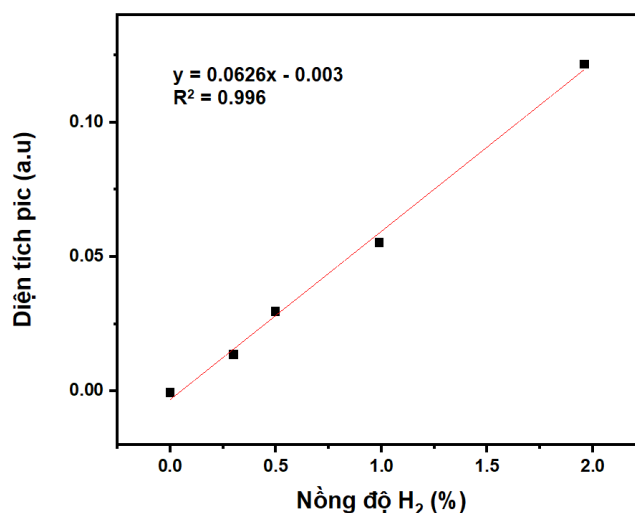
Hình 3.13. a) Sắc ký đồ GC của khí H<sub>2</sub> ở các nồng độ khác nhau; b) Khảo sát khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích H<sub>2</sub>.

Hình 3.13.a là sắc ký đồ GC của khí H<sub>2</sub> ở các nồng độ khác nhau cho thấy tín hiệu GC tỉ lệ thuận với nồng độ khí H<sub>2</sub>. Sự tương quan giữa nồng độ và diện tích peak GC của khí H<sub>2</sub> được thể hiện trong Bảng 3.6 và Hình 3.13.b. Kết quả thu được cho thấy khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích H<sub>2</sub> bằng GC là 0 – 1,961%.

### - Xây dựng đường chuẩn phân tích H<sub>2</sub>

#### *Xây dựng đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 1*

Sau khi xác định được khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích H<sub>2</sub> bằng GC là 0 – 1,961% như trên, chúng tôi tiến tới xây dựng đường chuẩn tuyến tính bậc 1 có khoảng nồng độ từ 0 – 1,961% H<sub>2</sub> cụ thể gồm: 0; 0,299; 0,498; 0,990 và 1,961%.



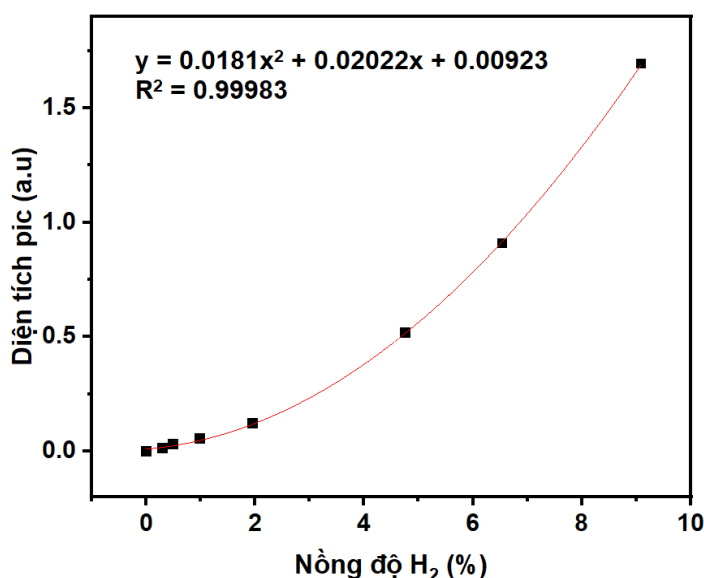
Hình 3.14. Đường chuẩn tuyến tính bậc 1 của khí H<sub>2</sub>.



Kết quả cho thấy khoảng tuyến tính của phép đo có phương trình hồi quy  $y = 0,0626x - 0,003$  với hệ số tương quan  $R^2 = 0,996$ .

### ***Xây dựng đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 2***

Sự tương quan giữa nồng độ và diện tích peak GC của khí H<sub>2</sub> còn cho thấy tuy ở nồng độ lớn hơn 1,961%, tương quan không còn là tuyến tính bậc 1. Trong sắc ký khí, mối tương quan giữa nồng độ của chất phân tích (như H<sub>2</sub>) và diện tích peak thường được kỳ vọng là tuyến tính trong phạm vi nồng độ nhất định. Tuy nhiên, trong trường hợp này, mối quan hệ giữa nồng độ H<sub>2</sub> và độ dẫn nhiệt của H<sub>2</sub> là phi tuyến tính ở nồng độ cao có thể dẫn đến mối tương quan quadratic (bậc 2) giữa nồng độ và diện tích peak. Do đó ngoài xây dựng đường chuẩn hồi quy tuyến tính bậc 1 ở trên, chúng tôi xây dựng đường chuẩn hồi quy bậc 2 đối với dãy nồng độ H<sub>2</sub> cao hơn từ 0 – 9,091%



*Hình 3.15. Đường chuẩn bậc 2 của khí H<sub>2</sub>.*

Kết quả xây dựng đường chuẩn cho thấy khoảng nồng độ từ 0 – 9,091% của H<sub>2</sub> có phương trình hồi quy bậc 2 với  $y = 0,0181x^2 + 0,02022x + 0,00923$  và hệ số tương quan là  $R^2 = 0,99983$ .

Việc đo nồng độ H<sub>2</sub> bằng sắc ký khí đôi khi dẫn đến đường chuẩn có dạng bậc hai thay vì tuyến tính. Hiện tượng này có thể xảy ra do một số yếu tố sau. Các detector độ dẫn nhiệt (TCD) được sử dụng trong sắc ký khí đo độ dẫn nhiệt của hỗn hợp khí. Mối quan hệ giữa nồng độ hydrogen và độ dẫn nhiệt không phải lúc nào cũng tuyến tính, đặc biệt ở nồng độ cao. Độ phi tuyến tính này có thể làm cho đường chuẩn lệch khỏi đường thẳng và có dạng bậc hai.

Bên cạnh đó ở nồng độ hydrogen cao hơn, detector có thể bắt đầu bão hòa, khiến cho phản ứng tăng chậm hơn so với dự kiến. Hiệu ứng bão hòa này có thể góp phần tạo ra mối quan hệ bậc hai giữa nồng độ và phản ứng của detector. Hiện nay, việc sử dụng phương trình đường chuẩn bậc 2 để phân tích chất được ứng dụng trong nhiều trường hợp thực tế [183, 184].

Như vậy, sử dụng phương trình đường chuẩn bậc 2 trong sắc ký khí giúp tăng cường độ chính xác và độ tin cậy của phép đo nồng độ khí hydrogen, đảm bảo rằng kết quả phân tích phản ánh đúng mối quan hệ thực tế giữa nồng độ chất phân tích và tín hiệu detector.

### *c. Xác định giá trị MDL, MQL của phương pháp phân tích khí H<sub>2</sub>*

Để xác định giá trị MDL, MQL của phương pháp phân tích khí H<sub>2</sub> bằng GC, chúng tôi tiến hành phân tích 10 lần mẫu khí H<sub>2</sub> có nồng độ thấp là 0,498%. Cả đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 1 và bậc 2 sẽ được sử dụng để tính toán nồng độ H<sub>2</sub>, từ đó đánh giá được MDL và MQL của cả hai phép phân tích.

*Bảng 3.7. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích khí H<sub>2</sub>.*

<b>TT</b>	<b>Diện tích peak H<sub>2</sub></b>	<b>Nồng độ H<sub>2</sub> tính theo đường chuẩn bậc 1 (%)</b>	<b>Nồng độ H<sub>2</sub> tính theo đường chuẩn bậc 2 (%)</b>
<b>1</b>	0,0283	0,5006	0,6120
<b>2</b>	0,0289	0,5088	0,6239
<b>3</b>	0,0289	0,5091	0,6244
<b>4</b>	0,0296	0,5212	0,6420
<b>5</b>	0,0282	0,4982	0,6084
<b>6</b>	0,0288	0,5083	0,6232
<b>7</b>	0,0284	0,5021	0,6141
<b>8</b>	0,0293	0,5159	0,6344
<b>9</b>	0,0283	0,5002	0,6113
<b>10</b>	0,0285	0,5034	0,6160

<b>Nồng độ trung bình (%)</b>		0,5068	0,6210
<b>Độ lệch chuẩn SD</b>		0,0074	0,0108
<b>MDL (%)</b>		0,022	0,0325
<b>MQL (%)</b>		0,067	0,0975

Kết quả thực nghiệm cho thấy: Đối với đường chuẩn bậc 1: Giá trị MDL = 0,022%; MQL = 0,067%. Còn với đường chuẩn bậc 2: Giá trị MQL = 0,0325%; MQL = 0,0975%. Với đường chuẩn bậc 1 cho giá trị MDL và MQL thấp hơn so với đường chuẩn bậc 2. Cả 2 đường chuẩn đều cho giá trị MDL, MQL thấp minh chứng rằng phương pháp và cả 2 phép hồi quy là đáng tin cậy, có độ nhạy cao.

#### ***d. Độ chính xác của phương pháp phân tích H<sub>2</sub>***

##### **- Xác định độ chụm của phương pháp phân tích H<sub>2</sub>**

Để xác định độ chụm chúng tôi tiến hành đo ở 3 nồng độ khác nhau 0,498; 1,961 và 9,091% tương ứng với nồng độ thấp, trung bình và cao trong khoảng làm việc. Mỗi nồng độ lặp lại 6 lần. Sử dụng đường chuẩn H<sub>2</sub> hàm bậc 1 và bậc 2 để tính giá trị nồng độ.

*Bảng 3.8. Kết quả các lần phân tích lặp của mẫu H<sub>2</sub> 0,498%.*

<b>TT</b>	<b>Diện tích peak H<sub>2</sub></b>	<b>Nồng độ H<sub>2</sub> tính theo đường chuẩn bậc 1</b>	<b>Nồng độ H<sub>2</sub> tính theo đường chuẩn bậc 2</b>
<b>1</b>	0,02834	0,501	0,61196
<b>2</b>	0,02885	0,509	0,62394
<b>3</b>	0,02882	0,508	0,62324
<b>4</b>	0,02843	0,502	0,61408
<b>5</b>	0,02831	0,500	0,61125
<b>6</b>	0,02851	0,503	0,61597
<b>Nồng độ trung bình (%)</b>		0,504	0,61674
<b>Độ lệch chuẩn SD</b>		0,00378	0,00556
<b>RSD (%)</b>		0,751	0,902

Bảng 3.9. Kết quả các lần phân tích lặp của mẫu H<sub>2</sub> 1,961%.

TT	Diện tích peak	Nồng độ H <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn bậc 1	Nồng độ H <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn bậc 2
1	0,1210	1,981	1,989
2	0,1202	1,968	1,981
3	0,1214	1,987	1,994
4	0,1206	1,974	1,985
5	0,1203	1,970	1,982
6	0,1194	1,955	1,972
<b>Nồng độ trung bình (%)</b>		1,973	1,984
<b>Độ lệch chuẩn SD</b>		0,01109	0,00755
<b>RSD (%)</b>		0,5621	0,381

Bảng 3.10. Kết quả các lần phân tích lặp của mẫu H<sub>2</sub> 9,091%.

TT	Diện tích peak	Nồng độ H <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn bậc 1	Nồng độ H <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn bậc 2
1	1,697	27,16	9,115
2	1,691	27,06	9,097
3	1,685	26,96	9,080
4	1,668	26,69	9,031
5	1,657	26,52	8,999
6	1,612	25,80	8,869
<b>Nồng độ trung bình (%)</b>		<b>26,70</b>	<b>9,032</b>
<b>Độ lệch chuẩn SD</b>		<b>0,5009</b>	<b>0,09071</b>
<b>RSD (%)</b>		<b>1,876</b>	<b>1,004</b>

Đối với mẫu nồng độ H<sub>2</sub> 0,498% kết quả RSD% thu được khi tính theo đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 1 là 0,751%, RSD% tính theo đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 2 là

0,902%. Đối chiếu hai giá này theo bảng Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau (theo AOAC) ta thấy hai giá trị này đều nhỏ hơn giá trị nằm trong khoảng cho phép được chấp nhận (nhỏ hơn 2,7 – 3,7%). Kết quả cho thấy phương pháp phân tích và cả 2 phép hồi quy đều cho độ chụm đạt yêu cầu ở khoảng nồng độ thấp 0,498%.

Tương tự đối với mẫu nồng độ 1,961%, giá trị RSD% thu được khi tính theo đường chuẩn bậc 1 của H<sub>2</sub> là 0,5621%, RSD% tính theo đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 2 là 0,381%. Hai giá trị này đều nhỏ hơn giá trị nằm trong khoảng cho phép được chấp nhận theo AOAC (nhỏ hơn 1,8 – 2,7%). Kết quả cho thấy phương pháp phân tích và cả 2 phép hồi quy đều cho độ chụm đạt yêu cầu ở khoảng nồng độ trung bình 1,961%.

Với mẫu nồng độ 9,091%, giá trị RSD% thu được khi tính theo đường chuẩn bậc 1 của H<sub>2</sub> là 1,8760% giá trị này lớn hơn giá trị được chấp nhận đúng theo AOAC (Độ lặp lại tối đa chấp nhận được theo AOAC tại hàm lượng 10% là RSD = 1,8%). Còn RSD% tính theo đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 2 là 1,004%, giá trị này đều nhỏ hơn giá trị nằm trong khoảng cho phép được chấp nhận đo theo AOAC (<1,8 %). Kết quả cho thấy phương pháp phân tích và phép hồi quy bậc 2 cho độ chụm đạt yêu cầu ở khoảng nồng độ cao 9,091%. Tuy nhiên phép hồi quy bậc 1 cho độ chụm không đạt yêu cầu do đó không phù hợp để phân tích ở khoảng nồng độ cao này.

Từ các kết quả thu được ở trên ta rút ra kết luận: Đối với đường chuẩn bậc 1 của H<sub>2</sub> độ chụm đạt yêu cầu đối với việc phân tích các mẫu có nồng độ thấp trong khoảng 0 – 1,961%. Còn đối với đường chuẩn bậc 2 của H<sub>2</sub> giá trị RSD% thu được đều đảm bảo thấp hơn thấp hơn giá trị tương ứng theo AOAC, chứng tỏ phép đo có độ chụm đảm bảo với tất cả các mẫu nồng độ từ 0 – 9,091%. Kết luận này rất quan trọng trong việc lựa chọn đường chuẩn phù hợp với từng mẫu nồng độ khác nhau khi thực hiện các phép đo sau này.

#### **- Xác định độ đúng của phương pháp phân tích H<sub>2</sub>**

Để xác định độ đúng của phương pháp xác định H<sub>2</sub>, chúng tôi thực hiện thông qua việc xác định độ thu hồi (hay còn gọi là độ tìm lại) của phương pháp. Dùng mẫu khí chuẩn H<sub>2</sub> nồng độ 2,0% từ bình khí chuẩn H<sub>2</sub> 2,0%, lặp lại phép phân tích 6 lần. Cả hai đường chuẩn bậc 1 và bậc 2 được sử dụng để xác định

nồng độ chất phân tích của mẫu vật liệu chuẩn (CRM) từ đó đánh giá phương pháp. Kết quả độ thu hồi của mẫu vật liệu chuẩn được thể hiện dưới Bảng 3.11.

*Bảng 3.11.* Kết quả độ thu hồi của mẫu CRM khí H<sub>2</sub> 2,0%.

<b>TT</b>	<b>Diện tích peak</b>	<b>Nồng độ H<sub>2</sub> tính theo đường chuẩn bậc 1</b>	<b>Nồng độ H<sub>2</sub> tính theo đường chuẩn bậc 2</b>
<b>1</b>	0,1210	1,981	1,989
<b>2</b>	0,1202	1,968	1,981
<b>3</b>	0,1214	1,987	1,994
<b>4</b>	0,1206	1,974	1,985
<b>5</b>	0,1203	1,970	1,982
<b>6</b>	0,1194	1,955	1,972
<b>Nồng độ trung bình (%)</b>		1,973	1,984
<b>Độ thu hồi (R%)</b>		98,63	99,18

Kết quả cho thấy: Độ thu hồi H<sub>2</sub> tính theo đường chuẩn bậc 1 là 98,63%, độ thu hồi H<sub>2</sub> theo đường chuẩn bậc 2 là 99,18%. Độ đúng tối đa chấp nhận được theo AOAC tại hàm lượng >10% là H = 98 – 102%. Đối chiếu giá trị tính được này với giá trị mong muốn theo AOAC cho thấy phương pháp phân tích H<sub>2</sub> vừa xây dựng với cả hai phương trình hồi quy đều có độ đúng đạt yêu cầu.

Như vậy, quy trình phân tích hàm lượng H<sub>2</sub> bằng phương pháp GC có độ chính xác cao, độ lặp tốt và có thể ứng dụng để phân tích hàm lượng H<sub>2</sub> trong mẫu khí. Phương trình hồi quy bậc 1 phù hợp với nồng độ H<sub>2</sub> từ 0 – 2%, phương trình hồi quy tuyến tính bậc 2 phù hợp với nồng độ H<sub>2</sub> lên đến 10%.

### **3.4.1.2. Phân tích khí N<sub>2</sub>**

#### **a. Khảo sát điều kiện phân tích N<sub>2</sub>**

Để đạt được hiệu quả phân tích N<sub>2</sub> tốt bằng GC, peak N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> cần được phân tách tốt. Tương tự như khảo sát điều kiện phân tích của H<sub>2</sub>, để tối ưu hóa

hiệu quả tách của N<sub>2</sub> chúng tôi tiến hành khảo sát đồng thời hai thông số nhiệt độ và áp suất. Kết quả thời gian lưu và độ phân giải của peak N<sub>2</sub> được thể hiện qua Bảng 3.12, Bảng 3.13.

Bảng 3.12 cho thấy thời gian lưu của peak N<sub>2</sub> (phút) có phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột. Thời gian lưu của peak N<sub>2</sub> có xu hướng giảm đi khi nhiệt độ và áp suất tăng. Khi áp suất  $\geq 2,5$  psi trở lên, thời gian lưu của peak N<sub>2</sub> là khoảng  $\leq 1$  phút.

Bảng 3.13 cho thấy độ phân giải R của peak N<sub>2</sub> với peak O<sub>2</sub> cũng phụ thuộc rõ ràng vào điều kiện nhiệt độ và áp suất của cột. Độ phân giải này có xu hướng tăng lên khi áp suất tăng lên, và nhiệt độ giảm đi. Trong đó có 18 cặp điều kiện cho giá trị độ phân giải  $R \geq 1,5$  để có độ tách tốt giữa 2 peak gần.

*Bảng 3.12.* Thời gian lưu của peak N<sub>2</sub> (phút) tại các điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột khảo sát.

Nhiệt độ (°C) Áp suất (psi)	Nhiệt độ (°C)				
	30	35	40	45	50
1,0	12,314	11,396	11,435	10,371	10,042
1,5	2,700	2,579	2,494	2,363	2,254
2,0	1,545	1,469	1,404	1,339	1,274
2,5	1,088	1,030	0,984	0,933	0,892
3,0	0,823	0,788	0,758	0,717	0,684
3,5	0,757	0,705	0,665	0,632	0,601
4,0	0,638	0,598	0,564	0,533	0,508

*Bảng 3.13.* Độ phân giải peak N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> tại các điều kiện nhiệt độ cột và áp suất cột khảo sát.

Nhiệt độ (°C) Áp suất (psi)	Nhiệt độ (°C)				
	30	35	40	45	50
1,0	0,881	0,904	0,901	0,907	1,004
1,5	1,452	1,325	1,273	1,254	1,124

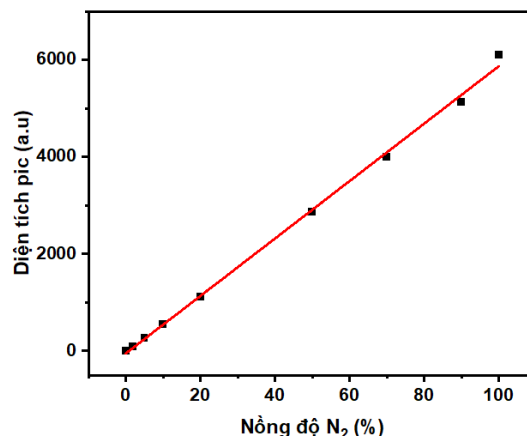
<b>2,0</b>	1,673	1,546	1,466	1,356	1,326
<b>2,5</b>	1,807	1,643	1,583	1,414	1,379
<b>3,0</b>	1,935	1,730	1,646	1,508	1,381
<b>3,5</b>	2,379	2,100	1,955	1,714	1,678
<b>4,0</b>	2,424	2,117	1,965	1,801	1,681

Kết quả khảo sát cho thấy  $N_2$  là một chất khí dễ phân tích, hiệu quả phân tích tốt có thể đạt được ở nhiều điều kiện phân tích khác nhau. Do đó khi phân tích  $N_2$  trong hỗn hợp khác khí cần phân tích khác, điều kiện phân tích có thể được lựa chọn theo ưu tiên của các khí cần phân tích khác. Dựa vào các kết quả khảo sát trên, chúng tôi lựa chọn điều kiện áp suất 3,0 psi và  $30^\circ C$  để tiếp tục xây dựng quy trình phân tích  $N_2$  cho phản ứng khử nitrate. Với cặp điều kiện phân tích này, peak  $N_2$  xuất hiện cân đối, rõ ràng, thời gian lưu của peak  $N_2$  ngắn, và độ phân giải = 1,935 > 1,5 cho phép peak  $N_2$  và  $O_2$  tách nhau gần như hoàn toàn.

***b. Xác định khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn của phương pháp phân tích khí  $N_2$***

**- Xác định khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích khí  $N_2$**

Để tiến hành xác định khoảng tuyến tính của phép phân tích  $N_2$  bằng sắc ký khí, dãy khí  $N_2$  với các nồng độ khác nhau từ 0 – 100 % với 9 điểm bao gồm các nồng độ: 0; 2; 5; 10; 20; 50; 70; 90 và 100% được phân tích và khảo sát sự phụ thuộc của diện tích peak  $N_2$  vào nồng độ. Dãy nồng độ khí được pha bằng cách pha loãng khí  $N_2$  tinh khiết bằng khí He tinh khiết trên hệ pha khí được thiết lập trong phần 3.1.2.



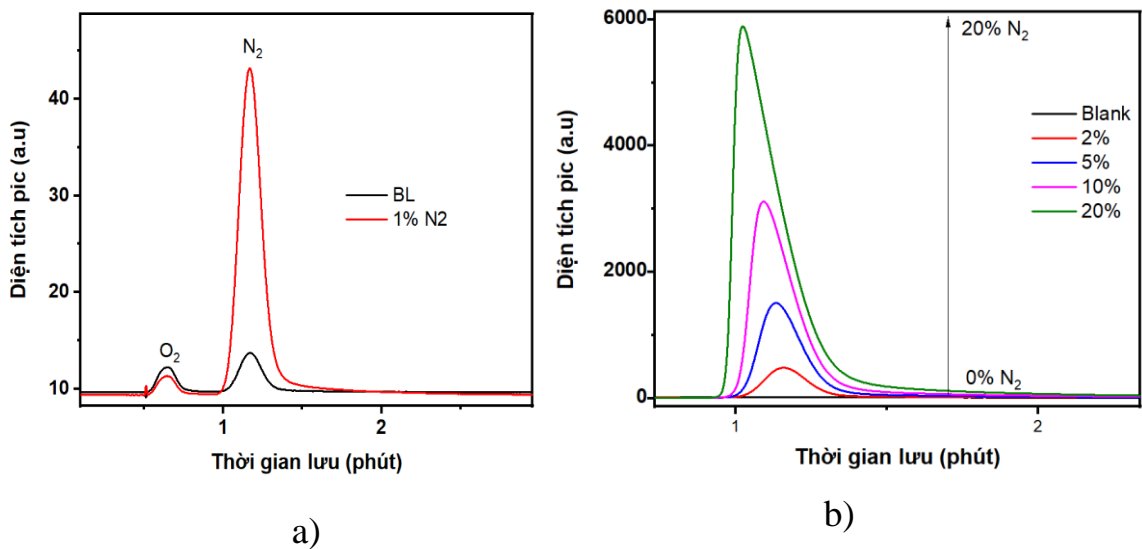
Hình 3.16. Khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích khí  $N_2$ .



Từ Hình 3.16 nhận thấy phương pháp phân tích khí N<sub>2</sub> có khoảng tuyến tính nồng độ từ 0 – 100%.

### - Xây dựng đường chuẩn phân tích N<sub>2</sub>

Xuất phát từ nhu cầu thực tiễn phục vụ phân tích sản phẩm N<sub>2</sub> sinh ra từ phản ứng khử nitrate với lượng khí sản phẩm nhỏ, chúng tôi tiến hành xây dựng đường chuẩn khí N<sub>2</sub> ở nồng độ nhỏ. Đường chuẩn được xây dựng trên dãy khí N<sub>2</sub> có dải nồng độ là 0; 2; 5; 10 và 20%.



Hình 3.17. a) Sắc ký đồ GC phân tích khí N<sub>2</sub> từ không khí trong mẫu trắng và từ mẫu khí 1% N<sub>2</sub>; b) Phổ khí N<sub>2</sub> từ nồng độ 0 – 20%.

Bảng 3.14. Tương quan giữa nồng độ và diện tích peak GC của khí N<sub>2</sub>.

Nồng độ (%)	Lưu lượng khí N <sub>2</sub> (sccm)	Lưu lượng khí He (sccm)	Diện tích peak N <sub>2</sub>
0	0,0	50,0	8,643
2	1,0	49,0	90,30
5	2,5	47,5	270,5
10	5,0	45,0	556,1
20	10,0	40,0	1116,0

Hình 3.17a là sắc ký đồ GC của mẫu trắng 100% He (đường màu đen kí hiệu BL) và mẫu khí N<sub>2</sub> 1% (đường màu đỏ kí hiệu 1% N<sub>2</sub>). Phổ GC cho thấy tạp không khí lẫn trong hệ thống ống nối từ bình khí đến hệ GC luôn tồn tại và thể hiện rõ ở 2 peak nhỏ của O<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> theo đúng tỉ lệ của O<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> trong không khí. Peak tạp của O<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> từ không khí này không thể loại bỏ hoàn toàn, kể

cả khi chúng tôi xả khí He 100% liên tục vào GC trong 8 tiếng liên tiếp. Do đó để xác định chính xác tín hiệu N<sub>2</sub> đến từ mẫu phân tích, việc xác định tín hiệu N<sub>2</sub> trong mẫu trắng và tính toán loại bỏ (trừ nền) của tín hiệu N<sub>2</sub> tạp này là vô cùng quan trọng. Chúng tôi tiến hành khảo sát việc xây dựng đường chuẩn N<sub>2</sub> với 3 phương pháp i) trừ nền trực tiếp diện tích peak N<sub>2</sub> mẫu – diện tích peak N<sub>2</sub> nền, và ii) trừ nền theo tỷ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Cụ thể như sau:

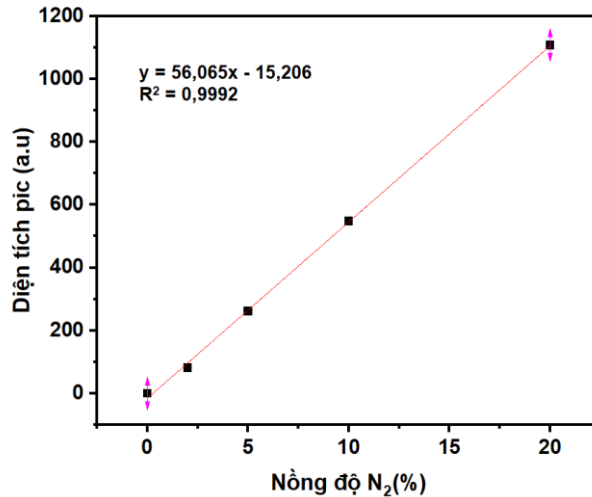
### ***Xây dựng đường chuẩn N<sub>2</sub> bằng phương pháp trừ nền trực tiếp***

Diện tích peak N<sub>2</sub> của tất cả các mẫu được hiệu chỉnh bằng cách cách trừ diện tích peak N<sub>2</sub> của mẫu trắng, diện tích peak N<sub>2</sub> mẫu = peak N<sub>2</sub> đo được – peak N<sub>2</sub> nền. Điều này là cần thiết vì khí N<sub>2</sub> tồn tại trong không khí với thể tích chiếm khoảng 80% thể tích không khí, mặc dù hệ nghiên cứu của chúng tôi đã được thiết lập là hệ kín khí và trong mỗi lần đo đều chạy nền mẫu trong thời gian dài để đuổi không khí ra khỏi đường ống trước khi chạy phép đo. Tuy peak O<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> từ tạp không khí vẫn luôn tồn tại trong mẫu trắng, và có giá trị khác nhau tại các thời điểm tiến hành thí nghiệm khác nhau. Chính vì vậy, peak N<sub>2</sub> được hiệu chỉnh để giảm thiểu ảnh hưởng của nền mẫu.

*Bảng 3.15.* Kết quả sự phụ thuộc giữa diện tích peak với nồng độ N<sub>2</sub> sau khi trừ nền trực tiếp.

<b>Nồng độ</b>	<b>Diện tích peak N<sub>2</sub></b>
0	0
2	81,663
5	261,873
10	547,373
20	1107,473

Kết quả cho thấy khoảng tuyến tính của phép đo có phương trình hồi quy  $y = 56,065x - 15,206$  với hệ số tương quan  $R^2 = 0,9992$ .



Hình 3.18. Đường chuẩn  $N_2$  sau khi trừ nền trực tiếp peak  $N_2$  mẫu = peak  $N_2$  đo được – peak  $N_2$  nền.

### ***Xây dựng đường chuẩn $N_2$ trừ nền blank theo tỷ lệ $N_2/O_2$***

Với cách hiệu chỉnh peak  $N_2$  bằng cách trừ diện tích peak  $N_2$  của mẫu trắng, diện tích peak  $N_2$  mẫu = diện tích peak  $N_2$  đo được – diện tích peak  $N_2$  mẫu trắng, thì sai lệch do sự xuất hiện peak  $N_2$  trong mẫu trắng với tín hiệu khác nhau mỗi ngày đã được hiệu chỉnh. Tuy nhiên ngoài vấn đề có sự chênh lệch đường nền giữa các ngày phân tích thì trong cùng một ngày phân tích peak tạp của  $O_2$ ,  $N_2$  cũng vẫn thay đổi theo thời gian. Cụ thể, thời gian rửa giải càng dài peak tạp càng nhỏ dần đi. Việc peak  $O_2$  và  $N_2$  tạp chất giảm theo thời gian khiến cho việc hiệu chỉnh bằng cách trừ tín hiệu  $N_2$  trong mẫu trắng đo ở đầu ngày thí nghiệm không còn là phép hiệu chỉnh chính xác. Xuất phát từ những vấn đề này, chúng tôi đã tiến hành xây dựng đường chuẩn  $N_2$  sau khi đã trừ nền theo tỷ lệ  $N_2/O_2$ . Cách hiệu chỉnh peak  $N_2$  mô tả chi tiết như sau: Từ mẫu trắng, xác định diện tích peak của khí  $O_2$  và  $N_2$ , tính tỷ lệ giữa  $N_2$  và  $O_2$  ( $N_{2(Blank)}/O_{2(Blank)}$ ). Các mẫu phân tích chứa  $N_2$ , diện tích thực của  $N_2$  được tính toán theo công thức sau:

$$S_{N_2 \text{ mẫu}} = S_{N_2 \text{ đo}} - (S_{N_2 \text{ trắng}} / S_{O_2 \text{ trắng}} \times S_{O_2 \text{ đo}})$$

Trong đó:  $S_{N_2 \text{ mẫu}}$ : Diện tích  $N_2$  của mẫu

$S_{N_2 \text{ đo}}$ : Diện tích peak  $N_2$  đo được

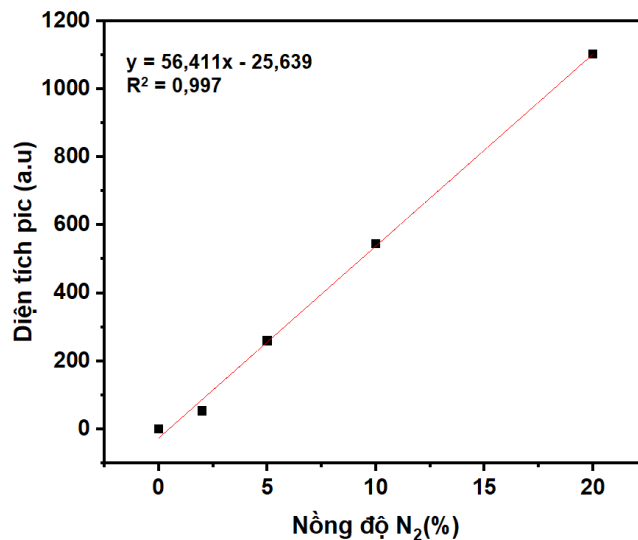
$S_{N_2 \text{ trắng}}$ : Diện tích  $N_2$  của mẫu trắng

$S_{O_2 \text{ trắng}}$ : Diện tích  $O_2$  của mẫu trắng

$S_{O_2 \text{ đo}}$ : Diện tích peak  $O_2$  đo được

Bảng 3.16. Tương quan giữa nồng độ và diện tích peak  $N_2$

Nồng độ khí N <sub>2</sub> (%)	Diện tích peak O <sub>2</sub> đo được trong mẫu phân tích	Diện tích peak N <sub>2</sub> đo được trong mẫu phân tích	Diện tích peak N <sub>2</sub> của mẫu (sau khi trừ nền theo tỷ lệ N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )
0	0,768	8,643	0
2	3,291	90,3	53,2
5	1,010	270,5	259,1
10	1,075	556,1	544,2
20	1,205	1116,0	1102,4



Hình 3.19. Đường chuẩn N<sub>2</sub> trừ nền theo tỷ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Kết quả cho thấy khoảng tuyến tính của phép đo có phương trình hồi quy  $y = 56,411x - 25,639$  với hệ số tương quan  $R^2 = 0,997$ .

### c. Xác định giá trị MDL, MQL của phương pháp phân tích khí N<sub>2</sub>

Để xác định giá trị MDL, MQL của phương pháp phân tích khí N<sub>2</sub> bằng GC, chúng tôi tiến hành phân tích 7 lần mẫu khí N<sub>2</sub> có nồng độ thấp là 0,5%. Cả đường chuẩn N<sub>2</sub> với peak N<sub>2</sub> hiệu chuẩn trừ nền trực tiếp và trừ nền theo tỷ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sẽ được sử dụng để tính toán nồng độ N<sub>2</sub>, từ đó đánh giá được MDL, MQL của cả hai phương pháp phân tích.

Kết quả xác định MDL, MQL của phương pháp phân tích khí N<sub>2</sub> được thể hiện trong Bảng 3.17 sau:

Bảng 3.17. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích khí N<sub>2</sub>.

TT	Diện tích peak	Nồng độ N <sub>2</sub> tính theo đường chuẩn trừ nền	Nồng độ N <sub>2</sub> tính theo đường chuẩn trừ nền theo tỷ lệ N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
1	1,2372	0,2933	0,4764
2	1,2262	0,2931	0,4762
3	1,2421	0,2934	0,4765
4	1,2853	0,2942	0,4773
5	1,3230	0,2948	0,4780
6	1,3229	0,2947	0,4779
7	1,3430	0,2952	0,4783
<b>Nồng độ trung bình (%)</b>		<b>0,2941</b>	<b>0,477</b>
<b>Độ lệch chuẩn SD</b>		<b>0,1978</b>	<b>0,00085</b>
<b>MDL (%)</b>		<b>0,5935</b>	<b>0,0026</b>
<b>MQL (%)</b>		<b>1,780</b>	<b>0,0077</b>
<b>Độ thu hồi (%)</b>		<b>58,82</b>	<b>95,40</b>

Kết quả thực nghiệm cho thấy: Đường chuẩn N<sub>2</sub> trừ nền trực tiếp cho giá trị MDL = 0,1978%, MQL = 0,5935%; đường chuẩn N<sub>2</sub> trừ nền theo tỷ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> cho giá trị MDL = 0,0026%, MQL = 0,0077%. MDL, MQL tính được khi sử dụng đường chuẩn N<sub>2</sub> trừ nền trực tiếp có giá trị cao hơn hẳn so với giá trị MDL, MQL khi sử dụng đường chuẩn trừ nền theo tỷ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Bên cạnh đó, do peak tạp của O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> thay đổi theo thời gian như đã diễn giải ở phần xây dựng đường chuẩn trừ nền theo tỷ lệ ở trên. Hơn nữa, từ kết quả độ thu hồi N<sub>2</sub> tính được từ hai đường chuẩn cho thấy, độ thu hồi tính theo đường chuẩn trừ nền theo tỷ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> cho kết quả H = 95,40 % đảm bảo theo tiêu chuẩn AOAC, trong khi độ thu hồi N<sub>2</sub> theo đường chuẩn trừ nền cho kết quả thấp. Từ kết quả xác định MDL, MQL, xác định độ thu hồi và những lý do trên, chúng tôi thống nhất sử dụng đường chuẩn N<sub>2</sub> trừ nền theo tỷ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> cho các phép phân tích mẫu thực của phản ứng khử nitrate.

**d. Xác định độ chính xác của phương pháp phân tích N<sub>2</sub>**

**- Xác định độ chụm của phương pháp phân tích N<sub>2</sub>**

Để xác định độ chụm của phương pháp chúng tôi tiến hành phân tích ở 3 nồng độ khác nhau 0,5%; 10% và 20% tương ứng với nồng độ thấp, trung bình và cao trong khoảng làm việc. Mỗi nồng độ lặp lại 6 lần. Diện tích peak N<sub>2</sub> được hiệu chỉnh theo phương pháp trừ nền theo tỉ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> với đường chuẩn  $y = 56,4109x - 25,639$  được sử dụng để xác định nồng độ N<sub>2</sub>. Kết quả được thể hiện trong các bảng dưới đây.

*Bảng 3.18. Kết quả phân tích lặp của mẫu N<sub>2</sub> 0,5%.*

TT	Diện tích peak	Nồng độ N <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn	Kết quả
1	1,2372	0,4764	<b>- Nồng độ trung bình:</b> 0,4771 <b>- Độ lệch chuẩn SD:</b> 0,00088 <b>- RSD: 0,18%</b> <b>- CV: 0,18%</b>
2	1,2262	0,4762	
3	1,2421	0,4765	
4	1,2853	0,4773	
5	1,3230	0,4780	
6	1,3430	0,4783	

*Bảng 3.19. Kết quả phân tích lặp của mẫu N<sub>2</sub> 10%.*

TT	Diện tích peak	Nồng độ N <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn	Kết quả
1	548,986	10,186	<b>- Nồng độ trung bình:</b> 10,194 <b>- Độ lệch chuẩn SD:</b> 0,00440 <b>- RSD: 0,0431%</b> <b>- CV: 0,0431%</b>
2	549,624	10,198	
3	549,559	10,197	
4	549,591	10,198	
5	549,305	10,192	
6	549,272	10,191	

*Bảng 3.20. Kết quả phân tích lặp của mẫu N<sub>2</sub> 20%.*

TT	Diện tích peak	Nồng độ N <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn	Kết quả
1	1109,794	20,128	<b>- Nồng độ trung bình:</b> 20,142
2	1111,377	20,156	

3	1110,566	20,142	<b>- Độ lệch chuẩn SD:</b> 0,00992 <b>- RSD: 0,0493%</b> <b>- CV: 0,0493%</b>
4	1110,971	20,149	
5	1110,586	20,142	
6	1110,180	20,138	

Kết quả cho thấy, với mẫu N<sub>2</sub> nồng độ 0,5% giá trị RSD% = 0,18%; mẫu N<sub>2</sub> 10% có RSD% = 0,0431% và mẫu N<sub>2</sub> 20% có RSD% = 0,0493%. Độ lặp lại tối đa chấp nhận được theo AOAC tại hàm lượng 1% là RSD = 2,7%; tại hàm lượng 10% = 1,8% và tại hàm lượng 100% là 1,3%. Đối chiếu giá trị tính được này với giá trị mong muốn theo AOAC cho thấy phương pháp xác phân tích N<sub>2</sub> có độ chụm đạt yêu cầu.

#### **- Xác định độ đúng của phương pháp phân tích N<sub>2</sub>**

Để xác định độ đúng của phương pháp phân tích N<sub>2</sub>, chúng tôi thực hiện thông qua việc xác định độ thu hồi của phương pháp. Thêm một lượng chất chuẩn là 0,5%; 10% và 20% vào mẫu trắng, phân tích các mẫu thêm chuẩn đó, lặp lại 6 lần mỗi nồng độ Diện tích peak N<sub>2</sub> được hiệu chỉnh theo phương pháp trừ nền theo tỉ lệ N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> với đường chuẩn  $y = 56,4109x - 25,639$  được sử dụng để xác định nồng độ N<sub>2</sub>. Kết quả độ thu hồi tương ứng với các mẫu trắng thêm chuẩn được thể hiện trong Bảng 3.21, Bảng 3.22, Bảng 3.23.

Kết quả cho thấy, mẫu N<sub>2</sub> 0,5% có độ thu hồi H = 95,43%; mẫu N<sub>2</sub> 10% có độ thu hồi H = 101,94% và mẫu N<sub>2</sub> 20% có độ thu hồi H = 100,71%. Độ đúng tối đa chấp nhận được theo AOAC với hàm lượng: 0,1 – 1,0% là 95 – 105%; với hàm lượng từ 10 – 100% là H = 98 – 102%. Đối chiếu giá trị tính được này với giá trị mong muốn theo AOAC cho thấy phương pháp phân tích N<sub>2</sub> vừa xây dựng có độ đúng đạt yêu cầu.

Như vậy, quy trình phân tích hàm lượng N<sub>2</sub> bằng phương pháp GC khảo sát và xây dựng ở trên có độ chính xác cao, độ lặp tốt và có thể ứng dụng để phân tích hàm lượng N<sub>2</sub> trong mẫu khí.

*Bảng 3.21. Kết quả độ thu hồi của mẫu CRM khí N<sub>2</sub> 0,5%.*

<b>TT</b>	<b>Diện tích peak</b>	<b>Nồng độ N<sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn</b>	<b>Kết quả</b>
1	1,2372	0,4764	

2	1,2262	0,4762	<b>- Nồng độ trung bình:</b> 0,4771 <b>- R = 95,43%</b>
3	1,2421	0,4765	
4	1,2853	0,4773	
5	1,3230	0,4780	
6	1,3430	0,4783	

Bảng 3.22. Kết quả độ thu hồi của mẫu CRM khí N<sub>2</sub> 10%.

TT	Diện tích peak	Nồng độ N <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn	Kết quả
1	548,986	10,186	<b>- Nồng độ trung bình:</b> 10,194 <b>- R = 101,94%</b>
2	549,624	10,198	
3	549,559	10,197	
4	549,591	10,196	
5	549,305	10,192	
6	549,272	10,191	

Bảng 3.23. Kết quả độ thu hồi của mẫu CRM khí N<sub>2</sub> 20%.

TT	Diện tích peak	Nồng độ N <sub>2</sub> tương ứng tính theo đường chuẩn	Kết quả
1	1109,794	20,128	<b>- Nồng độ trung bình:</b> 20,142 <b>- R = 100,71%</b>
2	1111,377	20,156	
3	1110,566	20,142	
4	1110,971	20,149	
5	1110,586	20,142	
6	1110,180	20,135	

### 3.4.2. Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrate

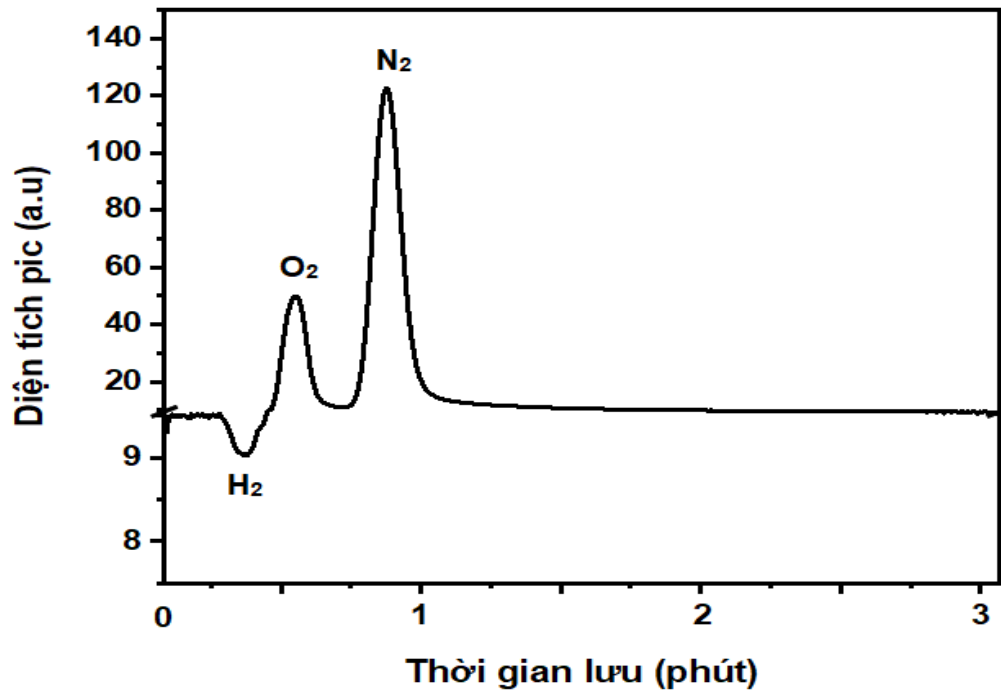
Để phân tích các sản phẩm của quá trình khử này, sau khi tiến hành khử nitrate ở các thế khử khác nhau, chúng tôi tiến hành phân tích các sản phẩm trong pha khí bao gồm H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub>, và các sản phẩm trong pha lỏng bao gồm NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> và N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Các sản phẩm trong pha khí bao gồm H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> được phân tích đồng thời bằng phương pháp GC-TCD đã trình bày ở phần trước. Kết quả phân tích H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> được thể hiện trong Hình 3.20 và Bảng 3.24, Bảng 3.25.



Tiến hành phân tích các sản phẩm trong pha lỏng của phản ứng khử nitrate bằng phương pháp UV-Vis. Kết quả phân tích cho thấy không có sản phẩm  $N_2H_4$  tạo thành ở tất cả các thế phản ứng của phản ứng khử. Kết quả phân tích các sản phẩm trong pha lỏng bao gồm  $NH_4^+$  và  $NO_2^-$  ở các điện thế khử khác nhau được thể hiện trong Bảng 3.26 và Bảng 3.27.

Tổng hiệu suất của các sản phẩm khử hiện hóa nitrate được tổng hợp trong Bảng 3.28.



Hình 3.20. Sắc đồ sản phẩm khí  $H_2$  và  $N_2$  của phản ứng khử điện hóa nitrate khi sử dụng điện cực Cu-nanosphere tại thế  $-1,3$  V so với RHE.

Bảng 3.24. Kết quả phân tích  $H_2$  trong phản ứng khử điện hóa nitrate.

	Điện thế Cathode (V vs RHE)	Điện tích peak $H_2$	Nồng độ $H_2$ (%)	Lưu lượng $H_2$ (scem)	Cường độ dòng điện của $H_2$ (mA)	Mật độ dòng điện của $H_2$ ( $mA/cm^2$ )	Tổng mật độ dòng điện khử ( $mA/cm^2$ )	Hiệu suất Faraday của $H_2$ (%)
Cu	-0,1	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	0,85	0
	-0,4	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	3,46	0
	-0,7	0,0067	0,155	0,015	2,22	1,11	14,21	7,83
	-1,0	0,0239	0,430	0,043	6,17	2,06	20,90	9,85
	-1,3	0,0330	0,575	0,058	8,26	5,51	45,99	11,98

<b>Cu-nanosphere</b>	-0,1	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	1,25	0
	-0,4	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	5,06	0
	-0,7	0,0057	0,139	0,014	2,00	1,00	25,81	3,87
	-1,0	0,0192	0,355	0,035	5,10	2,55	36,15	7,05
	-1,3	0,0103	0,213	0,021	3,06	3,40	75,92	4,47

Bảng 3.25. Kết quả phân tích N<sub>2</sub> trong phản ứng khử điện hóa nitrate.

	Điện thế Cathode (V vs RHE)	Diện tích peak N <sub>2</sub> trừ nền theo tỉ lệ N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Nồng độ N <sub>2</sub> (%)	Lưu lượng N <sub>2</sub> (sccm)	Cường độ dòng điện của N <sub>2</sub> (mA)	Mật độ dòng điện của N <sub>2</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Tổng mật độ dòng điện khử (mA/cm <sup>2</sup> )	Hiệu suất Faraday của N <sub>2</sub> (%)
<b>Cu</b>	-0,1	KPH	KPH	0	0	0	0,85	0
	-0,4	1,28	0,0239	0,0024	1,72	0,43	3,46	12,41
	-0,7	0,24	0,0045	0,0005	0,33	0,16	14,21	1,15
	-1,0	0,05	0,0010	0,0001	0,07	0,02	20,90	0,11
	-1,3	0,69	0,0128	0,0013	0,92	0,61	45,99	1,34
<b>Cu-nanosphere</b>	-0,1	KPH	KPH	0	0	0	1,25	0
	-0,4	KPH	KPH	0	0	0	5,06	0
	-0,7	1,13	0,0211	0,0021	1,52	0,76	25,81	2,94
	-1,0	2,81	0,0526	0,0053	3,78	1,89	36,15	5,23
	-1,3	1,38	0,0259	0,0026	1,86	2,06	75,92	2,72

Bảng 3.26. Kết quả phân tích NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong phản ứng khử điện hóa nitrate.

	Điện thế cathode (V vs RHE)	Nồng độ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mM)	Cường độ dòng điện NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mA)	Mật độ dòng điện NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	Hiệu suất Faraday NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)
<b>Cu</b>	-0,1	2,8.10 <sup>-3</sup>	-0,03	-0,025	2,94

	-0,4	0,17	-2,00	-0,50	14,48
	-0,7	1,43	-15,51	-7,76	54,60
	-1,0	3,67	-40,35	-13,45	64,35
	-1,3	4,66	-51,59	-34,40	74,80
<b>Cu-nanosphere</b>	-0,1	$5,3 \cdot 10^{-3}$	-0,06	-0,047	3,79
	-0,4	0,29	-2,95	-0,65	12,94
	-0,7	1,98	-20,67	-10,33	40,04
	-1,0	4,70	-49,37	-24,69	68,28
	-1,3	5,69	-58,51	-65,01	85,63

Bảng 3.27. Kết quả phân tích  $\text{NO}_2^-$  trong phản ứng khử điện hóa nitrate.

	<b>Điện thế cathode (V vs RHE)</b>	<b>Nồng độ <math>\text{NO}_2^-</math> (mM)</b>	<b>Cường độ dòng điện <math>\text{NO}_2^-</math> (mA)</b>	<b>Mật độ dòng điện <math>\text{NO}_2^-</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Hiệu suất Faraday <math>\text{NO}_2^-</math> (%)</b>
<b>Cu</b>	-0,1	0,35	-0,93	-0,77	90,75
	-0,4	4,06	-11,75	-2,94	84,99
	-0,7	2,80	-7,60	-3,80	26,77
	-1,0	4,55	-12,5	-4,17	19,94
	-1,3	2,08	-5,76	-3,84	8,358
<b>Cu-nanosphere</b>	-0,1	0,52	-1,38	-1,15	92,08
	-0,4	7,86	-19,76	-4,39	86,71
	-0,7	11,53	-30,14	-15,07	58,38
	-1,0	5,10	-13,40	-6,70	18,54
	-1,3	2,67	-7,10	-7,88	10,38

Bảng 3.28. Tổng hiệu suất của các sản phẩm khử điện hóa nitrate.

	<b>Điện thế Cathode (V vs RHE)</b>	<b>Hiệu suất Faraday của <math>\text{H}_2</math> (%)</b>	<b>Hiệu suất Faraday của <math>\text{N}_2</math> (%)</b>	<b>Hiệu suất Faraday của <math>\text{NH}_4^+</math> (%)</b>	<b>Hiệu suất Faraday của <math>\text{NO}_2^-</math> (%)</b>	<b>Tổng hiệu suất Faraday (%)</b>
<b>Cu</b>	<b>-0,1</b>	0	0	2,94	90,75	<b>93,69</b>
	<b>-0,4</b>	0	12,41	14,48	84,99	<b>111,88</b>

	<b>-0,7</b>	7,83	1,15	54,60	26,77	<b>90,35</b>
	<b>-1,0</b>	9,85	0,11	64,35	19,94	<b>94,25</b>
	<b>-1,3</b>	11,98	1,34	74,80	8,358	<b>96,48</b>
<b>Cu-nanosphere</b>	<b>-0,1</b>	0	0	3,790	92,08	<b>95,87</b>
	<b>-0,4</b>	0	0	12,94	86,71	<b>99,65</b>
	<b>-0,7</b>	3,87	2,94	40,04	58,38	<b>105,23</b>
	<b>-1,0</b>	7,05	5,23	68,28	18,54	<b>99,10</b>
	<b>-1,3</b>	4,47	2,72	85,63	10,38	<b>103,20</b>

Sử dụng các quy trình phân tích xây dựng trong nghiên cứu này, các sản phẩm bao gồm  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_4^+$  và  $NO_2^-$  đã được tìm thấy là xác định hàm lượng cụ thể cho từng điều kiện của phản ứng khử nitrate. Tổng hiệu suất Faraday của tất cả các sản phẩm đạt từ 93,7 – 105,2%. Đây là một kết quả tương đối tốt trong điều kiện phản ứng và phân tích có nhiều yếu tố ảnh hưởng có thể gây hao hụt. Kết quả này cho thấy các phương pháp xây dựng được đã đáp ứng được yêu cầu phân tích gần như hoàn toàn các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrate.

### 3.4.3. Đánh giá hiệu suất và tốc độ tổng hợp $NH_4^+$ của phản ứng khử điện hóa nitrate

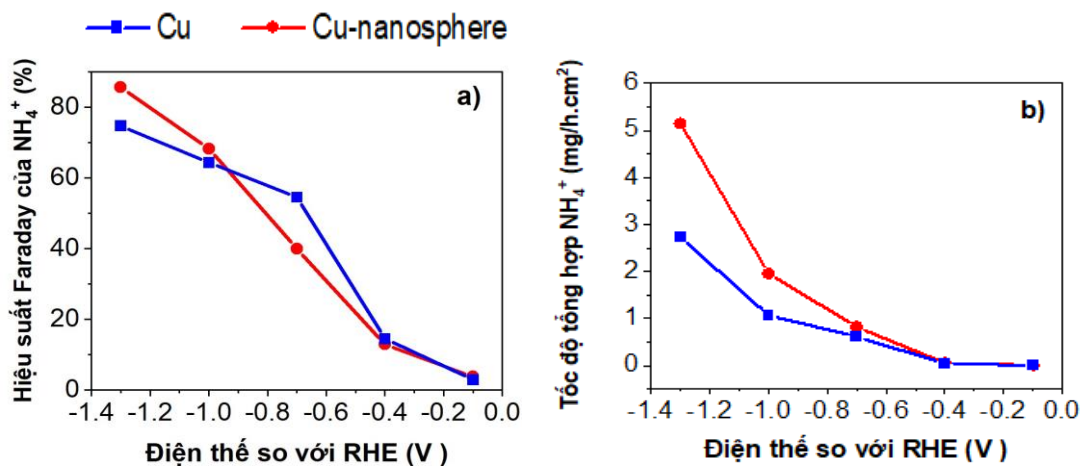
Trong số các sản phẩm của phản ứng khử nitrate, sản phẩm ammonium đang được định hướng nghiên cứu tổng hợp nhiều nhất do tiềm năng ứng dụng và hiệu quả kinh tế cũng như môi trường của nó. Để đánh giá hiệu quả tổng hợp  $NH_4^+$  trong quá trình  $NO_3RR$ , chúng tôi đã phân tích hàm lượng  $NH_4^+$  tạo thành, từ đó tính toán hiệu suất và tốc độ tổng hợp  $NH_4^+$  của phản ứng khử nitrate trên các điện cực Cu-nanosphere và Cu.

Hình 3.21.a cho thấy hiệu suất Faraday  $NH_4^+$  của Cu và Cu-nanosphere tăng khi thế khử lớn hơn (âm hơn). Hiệu suất Faraday  $NH_4^+$  của Cu bắt đầu từ ~3% ở -0,1 V và đạt ~75% ở -1,3 V  $NH_4^+$ ; hiệu suất FE  $NH_4^+$  của Cu-nanosphere bắt đầu từ ~4% ở -0,1V và đạt ~85% ở -1,3 V. Những dữ liệu này chứng minh rằng  $NO_3RR$  để tạo thành  $NH_4^+$  xảy ra ở tất cả các điện thế trên -0,1 V. Trong khi hiệu suất Faraday  $NH_4^+$  của Cu và Cu-nanosphere có phần giống nhau, hiệu suất  $NH_4^+$  của Cu-nanosphere cao hơn Cu (Hình 3.21.b). Ở -1,3 V, tốc độ tổng hợp  $NH_4^+$  của Cu-nanosphere đạt 5,2 mg/h.cm<sup>2</sup>, cao hơn ~2

lần so với Cu. Dữ liệu này cho thấy hoạt tính xúc tác điện đối với  $\text{NO}_3\text{RR}$  để tạo thành  $\text{NH}_4^+$  của Cu-nanosphere cao hơn so với điện cực Cu.

Hình thái học và diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của Cu-nanosphere (Hình 3.2) cho thấy rằng hiệu suất Faraday của  $\text{NH}_4^+$  và tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Cu-nanosphere cao hơn Cu có thể được giải thích bằng diện tích bề mặt cao của vật liệu.

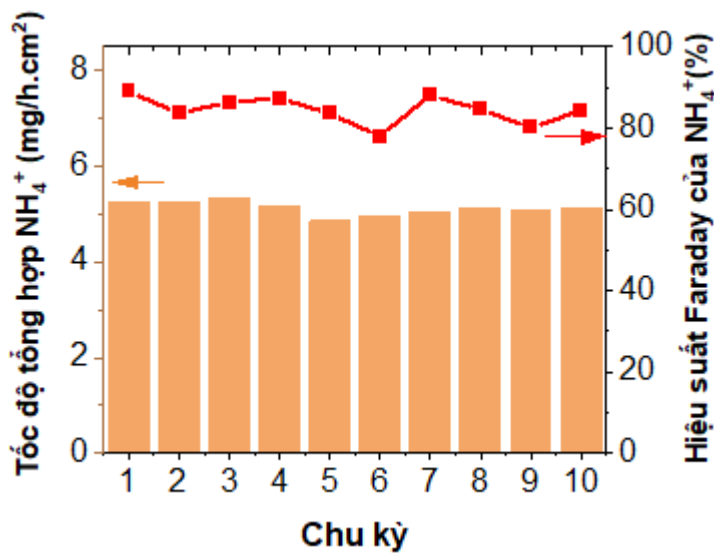
Ngoài ra, kết quả XRD (Hình 3.4.a) cho thấy ở điện cực Cu -nanosphere thì Cu(200) chiếm ưu thế trong khi ở Cu bình thường Cu(111) chiếm ưu thế. Gần đây, nhóm của Koper đã báo cáo rằng Cu(111) thể hiện hoạt tính cao đối với HER; sự ức chế và khử hoạt tính do hydrogen hấp phụ trên mặt Cu(111) cũng dẫn đến  $\text{NO}_3\text{RR}$  kém hiệu quả [116]. Ngoài ra, nhóm của Wang đã báo cáo các thí nghiệm và tính toán DFT chứng minh rằng màng Cu chiếm ưu thế với Cu(200) thể hiện chất xúc tác  $\text{NO}_3\text{RR}$  hiệu quả đối với ammonium hơn Cu(111) [185]. Do đó, hiệu suất  $\text{NH}_4^+$  tốt của Cu-nanosphere đối với  $\text{NO}_3\text{RR}$  có thể bắt nguồn từ ưu thế của mặt Cu(200) của vật liệu. Gần đây, vật liệu điện cực mới với các mặt được thiết kế riêng đã trở thành điểm nóng trong lĩnh vực thiết bị lưu trữ năng lượng điện hóa, nhiều vật liệu có các mặt được thiết kế riêng đã được báo cáo là có hoạt tính điện hóa cao [186]. Tuy nhiên, cơ chế nâng cao hiệu suất điện hóa của Cu-nanosphere của chúng ta và các cơ chế khác vẫn cần những nghiên cứu chi tiết hơn.



Hình 3.21. a) Hiệu suất Faraday (FE) của sự hình thành  $\text{NH}_4^+$ ; b) Tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Cu-nanosphere của  $\text{NO}_3\text{RR}$  ở -1,3 V trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{NaNO}_3$  0,1 M.

Để đánh giá độ bền của Cu-nanosphere, các thí nghiệm đo dòng theo thời gian CA được thực hiện ở -1,3 V trong 10 chu kỳ liên tiếp. Hình 3.22 cho

thấy Cu-nanosphere thể hiện tính ổn định cao với tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  và hiệu suất FE gần như giữ nguyên sau 10 chu kỳ (duy trì hiệu suất  $\sim 98\%$ ). Độ ổn định cao đối với phản ứng điện hóa của Cu-nanosphere có được chủ yếu là do phương pháp chế tạo nó. Cu-nanosphere được chế tạo bằng phương pháp mạ điện trên điện cực Cu, không cần bất kỳ chất kết dính nào để gắn các hạt nano vào điện cực nền Cu. Cấu trúc tự gắn kết này của Cu-nanosphere cho xúc tác bảo toàn được toàn bộ diện tích hoạt động bề mặt cũng như tính dẫn điện của nó, từ đó khả năng dẫn điện cũng như độ ổn định của xúc tác được tăng cường đáng kể.

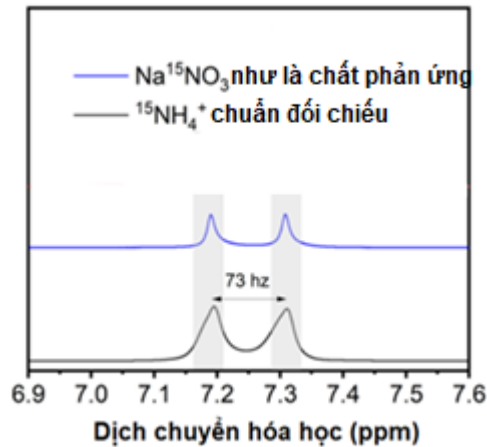


Hình 3.22. Tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  và hiệu suất Faraday  $\text{NH}_4^+$  của điện cực Cu-nanosphere đối với  $\text{NO}_3\text{RR}$  trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{NaNO}_3$  0,1 M.

Các thí nghiệm đánh dấu đồng vị  $^{15}\text{N}$  đã được tiến hành để xác nhận rằng ammonia được phát hiện trong thí nghiệm  $\text{NO}_3\text{RR}$  thực sự có nguồn gốc từ nitrate (Hình 3.23). Phổ  $^1\text{H}$  NMR của các chất điện phân sau khi khử  $^{15}\text{NO}_3^-$  cho thấy các đỉnh kép có khoảng cách  $\sim 73$  Hz liên kết với  $^{15}\text{NH}_4^+$ , phù hợp với phổ của tham chiếu tiêu chuẩn  $^{15}\text{NH}_4^+$  và các báo cáo trước đó [83, 187, 188]. Ngược lại,  $^1\text{H}$  NMR của  $^{14}\text{NH}_4^+$  được chia thành ba đỉnh với khoảng cách nhỏ hơn  $\sim 52$  Hz [188]. Kết quả này xác nhận rằng sự hình thành ammonia có nguồn gốc từ quá trình khử nitrate bằng điện và loại trừ ô nhiễm từ khí  $\text{N}_2$ , hóa chất, môi trường phòng thí nghiệm và chất xúc tác.

$\text{Na}^{15}\text{NO}_3$  (99% nguyên tử) được sử dụng làm chất phản ứng để thực hiện các thí nghiệm đồng vị  $\text{NO}_3\text{RR}$  nhằm làm rõ nguồn gốc của ammonia được

tạo ra  $^{15}\text{H-NMR}$  được thực hiện ở  $25^\circ\text{C}$  trên Bruker Ascend 600 MHz sử dụng dung môi DMSO- $d_6$ .

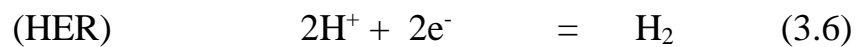
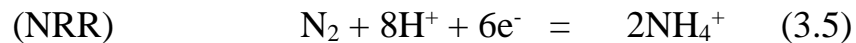


Hình 3.23. Phổ  $^{15}\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ) của  $^{15}\text{NH}_4^+$  được tạo ra từ  $\text{NO}_3\text{RR}$  sử dụng  $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$  làm chất phản ứng.

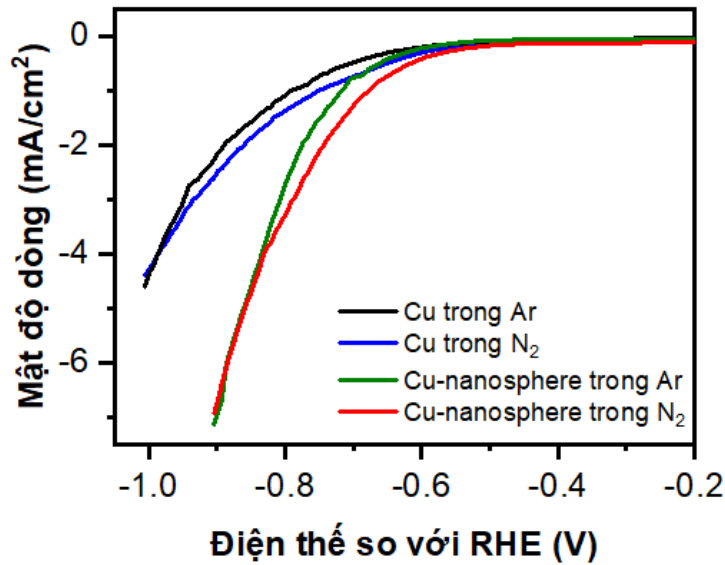
### 3.5. Phản ứng khử điện hóa nitrogen

#### 3.5.1. Hoạt tính xúc tác điện cho NRR của Cu-nanosphere

Để đánh giá hoạt tính xúc tác điện của chất xúc tác Cu-nanosphere cho phản ứng khử nitrogen, LSV được tiến hành trong bình chữ H hai ngăn. Phản ứng ở cực cathode là HER và phản ứng khử Nitrogen. Các ngăn anot và cathode được ngăn cách bằng màng trao đổi proton Nafion-117 để tránh quá trình oxy hóa sản phẩm ở cực anot. Phản ứng ở cực cathode là phản ứng sinh khí hydrogen (Hydrogen Evolution Reaction – HER) và phản ứng khử nitrogen:



Hình 3.24 thể hiện đường cong LSV của các điện cực Cu và Cu-nanosphere trong  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M bão hòa Ar và  $\text{N}_2$  ở tốc độ quét 10 mV/s. Mật độ dòng điện đều tăng lên khi điện thế quét về phía giá trị âm lớn hơn. Dòng khử trong môi trường bão hòa Ar là dòng khử của HER. Dòng điện khử trong môi trường bão hòa  $\text{N}_2$  có sự đóng góp của cả HER và NRR [189].



Hình 3.24. LSV trong môi trường bão hòa Ar và N<sub>2</sub> trong Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của điện cực Cu và Cu-nanosphere.

Hình 3.24 cho thấy Cu thể hiện hoạt tính khử thấp trong cả môi trường Ar và N<sub>2</sub>. Ngược lại, điện cực Cu-nanosphere thể hiện dòng khử cao hơn và thế khử bắt đầu sớm hơn Cu. Hoạt tính khử của Cu-nanosphere lớn hơn so với Cu, có thể được giải thích là do hình thái nano hạt cầu của Cu-nanosphere và sự gia tăng diện tích bề mặt hoạt động của các chất xúc tác, như đã giải thích cho NO<sub>3</sub>RR. Đặc biệt, mật độ dòng điện của Cu-nanosphere lớn hơn Cu khoảng 3,5 lần. Sự gia tăng mật độ dòng điện phù hợp với phép đo Pb UPD, trong đó bề mặt hoạt động điện hóa của Cu-nanosphere lớn hơn 5,7 lần so với Cu. Sự sai khác nhỏ ở đây có thể là do quá trình khuếch tán Pb<sup>2+</sup> hướng tới và vào trong điện cực xốp dễ dàng hơn quá trình khuếch tán N<sub>2</sub>. Ngoài ra, sự sai khác này cũng có thể cho thấy mật độ dòng điện không chỉ phụ thuộc vào diện tích bề mặt điện cực.

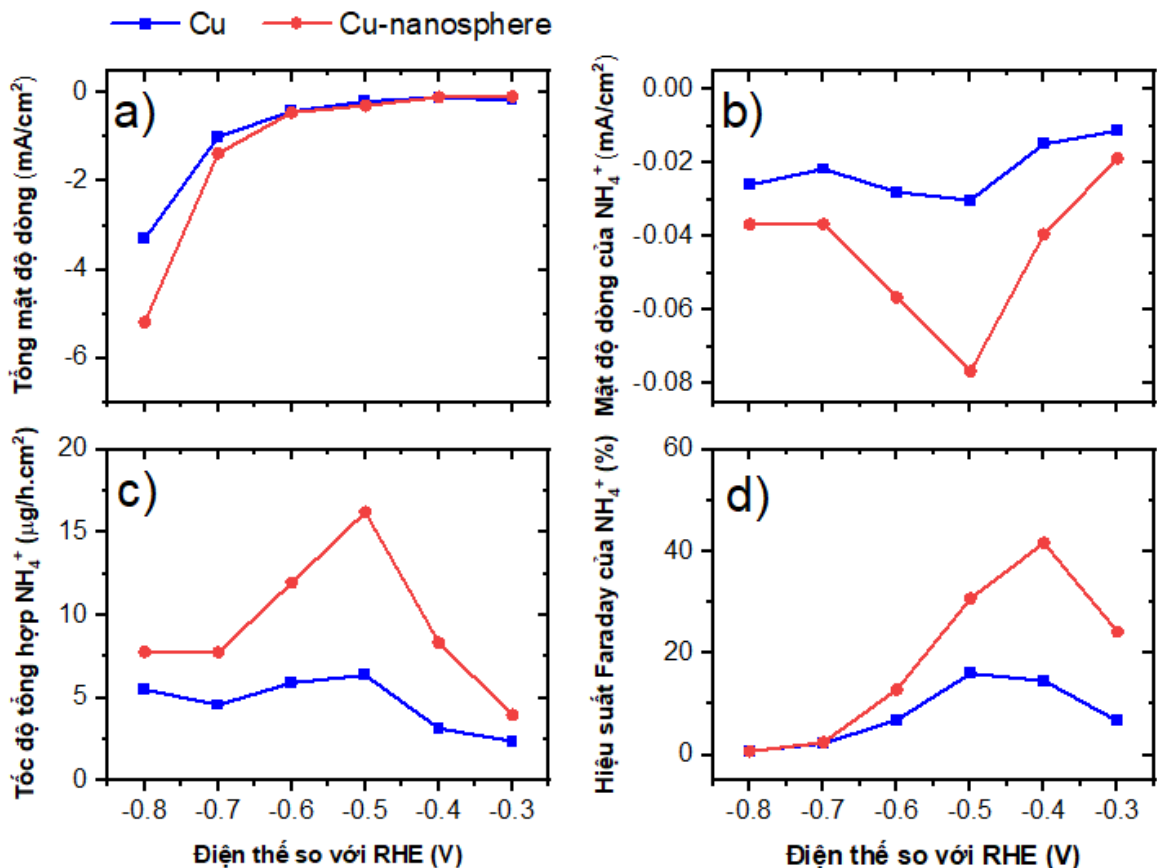
Hình 3.24 cũng cho thấy Cu và Cu-nanosphere có mật độ dòng điện trong môi trường bão hòa N<sub>2</sub> cao hơn so với trong Ar. Sự khác biệt đáng kể về đường cong LSV của N<sub>2</sub> và Ar được tìm thấy ở điện thế từ -0,4 V đến -0,8 V. Hiện tượng này gợi ý rằng quá trình khử N<sub>2</sub> xảy ra ở trong khoảng điện thế này và góp phần vào tổng dòng điện khử, hoặc ít nhất là sự hiện diện của N<sub>2</sub> giúp tăng cường HER. Ở điện thế âm hơn -0,8 V không có sự khác biệt về mật độ dòng điện giữa môi trường bão hòa Ar và N<sub>2</sub> trên cả hai điện cực. Hiện tượng này cho thấy rằng ở hiệu điện thế trên -0,8 V, HER là phản ứng duy nhất; hoặc NRR và HER bù trừ lẫn nhau, do đó không làm tăng tổng mật độ



dòng điện. Hiện tượng cũng đã được báo cáo trong các công bố trước đây [190-192].

### 3.5.2. Đánh giá hiệu suất và tốc độ tổng hợp $\text{NH}_4^+$ trong quá trình phản ứng khử điện hóa nitrogen

Để đánh giá tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  và hiệu suất Faraday  $\text{NH}_4^+$  trong quá trình khử điện hóa nitrogen, chúng tôi cũng thực hiện phép đo dòng điện theo thời gian ở các điện thế khác nhau trên các điện cực Cu và Cu-nanosphere trong môi trường bão hòa  $\text{N}_2$ . Hình 3.25.a cho thấy Cu-nanosphere thể hiện mật độ dòng điện khử cao hơn Cu ở các bước thế từ -0,4 V đến -0,8 V, đặc biệt ở -0,7 V và -0,8 V. Dòng dòng khử thu được từ phương pháp áp thế cố định CA này cho số liệu tương đồng với dòng khử thu được từ phương pháp quét thế tuyến tính LSV được mô tả ở trên Hình 3.24.



Hình 3.25. a) Tổng dòng điện giảm ở các điện thế tương ứng; b) Mật độ dòng điện một phần; c) Tốc độ tổng hợp; và d) Hiệu suất Faraday của sự hình thành  $\text{NH}_4^+$  từ NRR trong  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M bão hòa  $\text{N}_2$ .

Tốc độ hình thành  $\text{NH}_4^+$  được trình bày trên Hình 3.25.b và Hình 3.25.c lần lượt là mật độ dòng điện riêng phần  $\text{NH}_4^+$  (mA/cm<sup>2</sup>) và tốc độ sinh ra  $\text{NH}_4^+$

( $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ ). Hình 3.25.b và Hình 3.25.c cho thấy dòng khử và tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  đều lớn hơn 0 ở tất cả các bước thế từ -0,3 V đến -0,8 V. Những dữ liệu này chứng minh rằng NRR xảy ra ở mọi điện thế từ -0,3 V đến -0,8 V. Ngay cả ở -0,8 V, ở hiệu điện thế mà không có sự khác biệt đáng kể giữa mật độ dòng điện trong LSV trong môi trường  $\text{N}_2$  và Ar (Hình 3.25), NRR vẫn xảy ra nhưng với tốc độ tương đối nhỏ. Tốc độ hình thành  $\text{NH}_4^+$  của Cu-nanosphere cao hơn Cu ở mọi điện thế, chứng tỏ hoạt tính xúc tác điện hóa đối với NRR của Cu-nanosphere cao hơn Cu.

Tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Cu và Cu-nanosphere tăng lên khi điện thế khử tăng lên và đạt giá trị cực đại ở -0,5 V. Trong khi tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Cu vẫn quanh ở mức cực đại này ngay cả ở các thế khử cao hơn, thì tốc độ tạo  $\text{NH}_4^+$  của Cu-nanosphere giảm đáng kể với khi thế khử âm hơn. Hiện tượng này có thể được giải thích do ở thế khử cao thì phản ứng HER diễn ra mạnh mẽ gây cản trở sự hấp phụ hiệu quả của  $\text{N}_2$  trên bề mặt chất xúc tác. Sự cản trở hấp phụ  $\text{N}_2$  do HER này xảy ra mạnh mẽ trên Cu-nanosphere với bề mặt gồ ghề và xốp hơn so với Cu có bề mặt nhẵn. Tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  tối đa của Cu-nanosphere là  $16,2 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ , cao hơn  $\sim 2,5$  lần so với Cu trần ( $6,4 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ ).

Hình 3.25.d cho thấy hiệu suất Faraday tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Cu và Cu-nanosphere tăng lên khi thế khử âm hơn. Trong khi hiệu suất Faraday tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Cu đạt giá trị tối đa 16,0% ở -0,5 V thì hiệu suất Faraday tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Cu-nanosphere đạt giá trị tối đa 41,6% ở điện thế nhỏ hơn -0,4 V. Ở mức điện thế âm hơn, hiệu suất Faraday tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của cả Cu và Cu-nanosphere giảm đáng kể và đạt  $\sim 0,7\%$  ở -0,8 V, điều này cho thấy HER là phản ứng chiếm ưu thế ở cực âm. Khi HER chiếm ưu thế, hầu hết các electron và proton sẽ chuyển sang khử  $\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{H}_2$  thay vì khử  $\text{N}_2$  thành ammonium, dẫn đến hiệu suất Faraday  $\text{NH}_4^+$  thấp [189]. Sự chiếm ưu thế của HER ở các điện thế âm cũng giải thích dòng khử tương tự được quan sát thấy ở LSV ở  $\text{N}_2$  và trong Ar của cả hai điện cực Cu và Cu-nanosphere ở các điện thế vượt quá -0,8 V (Hình 3.25).

Ngoài ra,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , sản phẩm phụ chính trong quá trình tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Haber-Bosch không được phát hiện ở tất cả các điện thế tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  từ  $\text{N}_2$ , chứng tỏ rằng Cu-nanosphere thể hiện tính chọn lọc tốt.

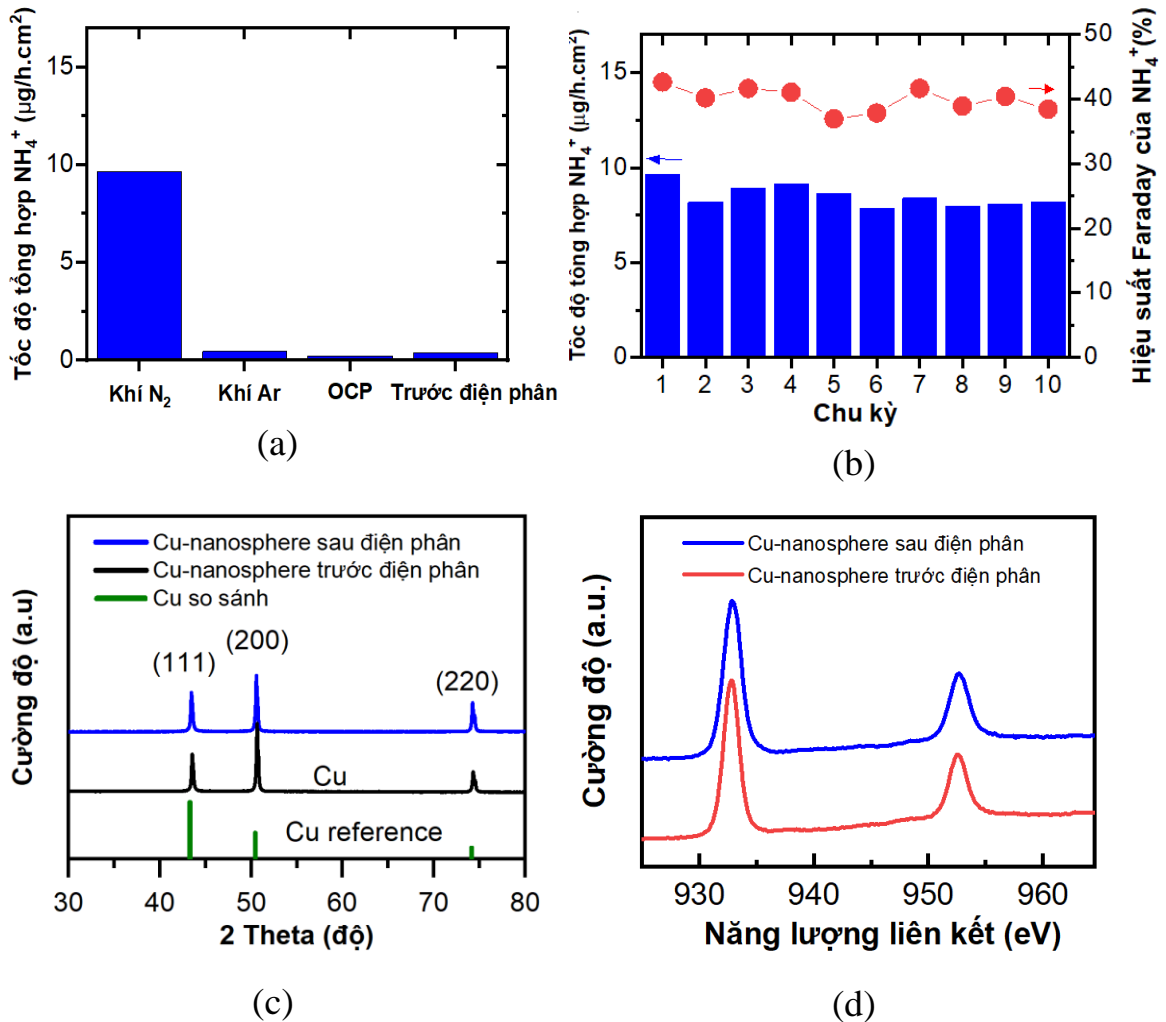
Đối với hầu hết các chất xúc tác NRR, hiệu suất Faraday cao hơn thu được ở điện thế tương đối thấp và mật độ dòng điện nhỏ, dẫn đến hiệu suất  $\text{NH}_4^+$  nhỏ. Tuy nhiên, mật độ dòng điện cao và tốc độ hiệu suất cao thường dẫn đến hiệu suất Faraday nhỏ vì bề mặt chất điện phân bị HER chiếm ưu thế, không để lại tâm hoạt động cho NRR [189]. Chỉ có một số chất xúc tác có thể mang lại hiệu suất tốt cả về hiệu suất Faraday và tỷ lệ năng suất [54, 192, 193]. Rõ ràng là tầng Cu của chúng tôi thể hiện hiệu suất Faraday FE vượt trội (41,6%) và tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  tương đối cao (16,2  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ ) so với các chất điện phân NRR khác được báo cáo cho đến nay.

### **Đánh giá độ bền của xúc tác**

Để đánh giá độ bền của Cu-nanosphere, phản ứng khử được thực hiện liên tiếp 10 chu kỳ, mỗi chu kỳ kéo dài 1h ở điện thế cho hiệu suất Faraday tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  tối đa -0,4 V. Hình 3.26.b cho thấy Cu-nanosphere thể hiện tính ổn định tốt với tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  và hiệu suất Faraday gần như vẫn giữ nguyên sau 10 chu kỳ. Độ ổn định cao này đối với NRR của Cu-nanosphere có cấu trúc nano hạt cầu có thể bắt nguồn từ cấu trúc tự hỗ trợ của tầng nano Cu được mạ điện, như đã giải thích ở trên. Mẫu XRD và XPS (Hình 3.26.c, Hình 3.26.d) cho thấy Cu-nanosphere vẫn giữ được tính chất kim loại và (200) ưu thế của mặt sau các thí nghiệm điện phân. Dữ liệu này cho thấy Cu-nanosphere ổn định trên điện cực ngay cả khi phản ứng trong môi trường khí sục mạnh và sản phẩm liên tục tạo thành trên bề mặt điện cực.

Để xác minh thêm rằng  $\text{NH}_4^+$  được tạo ra từ quá trình khử điện hóa  $\text{N}_2$  của Cu-nanosphere, các thí nghiệm và các điều kiện kiểm soát được thực hiện [194, 195]. Lượng  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NH}_4^+$  trong chất điện phân được xác định để xác nhận rằng không có nguồn nitrogen nào trong môi trường phản ứng có thể tạo ra  $\text{NH}_4^+$ . Khí  $\text{N}_2$  và Ar có độ tinh khiết cực cao (99,999%) đã được thử nghiệm để đảm bảo không có  $\text{NO}_x$  hoặc  $\text{NH}_3$  trong khí cấp. Quá trình điện phân Cu-nanosphere với khí Ar trong điều kiện tương tự như Hình 3.26.a, ngoại trừ việc sử dụng khí Ar thay vì khí  $\text{N}_2$ , được thực hiện để xác nhận rằng sự hình thành  $\text{NH}_4^+$  không phải do các nguồn ô nhiễm, chẳng hạn như tế bào điện hóa, màng ngăn, điện cực. Thí nghiệm kiểm soát với điện cực Cu-nanosphere trong môi trường chất điện ly bão hòa khí  $\text{N}_2$  nhưng không áp thế khử (thế mạch hở-OCP) được thực hiện để khẳng định sự hình thành  $\text{NH}_4^+$

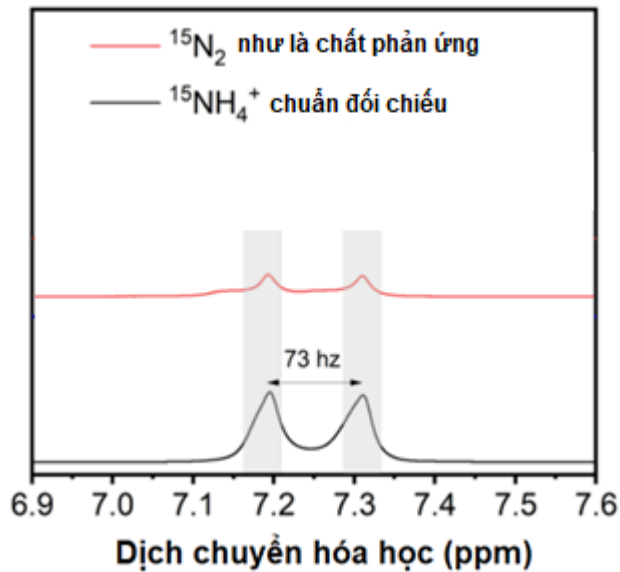
không phải là quá trình phản ứng tự diễn biến; NRR chỉ xảy ra dưới điện thế thích hợp. Hình 3.26.a cho thấy không phát hiện  $\text{NH}_4^+$  trước khi điện phân, sau điện phân trong môi trường chỉ có Ar không có  $\text{N}_2$ , và ở OCP không điện phân. Những dữ liệu này chứng minh rằng  $\text{NH}_4^+$  chỉ được tạo ra thông qua quá trình khử điện hóa  $\text{N}_2$  thành  $\text{NH}_4^+$  trên Cu-nanosphere.



Hình 3.26. a) Tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của Cu-nanosphere trong môi trường  $\text{N}_2$ , môi trường Ar, tại OCP không điện phân và trước khi điện phân; b) Kiểm tra độ ổn định của NRR trên tầng Cu ở điện thế  $-0,4\text{V}$  trong 10 chu kỳ liên tiếp; c) Mẫu XRD; và d) Phổ XPS của Cu-nanosphere trước và sau khi điện phân.

Các thí nghiệm đánh dấu đồng vị  $^{15}\text{N}$  đã được tiến hành để xác nhận rằng ammonium được phát hiện trong các thí nghiệm NRR thực sự có nguồn gốc từ nitrogen (Hình 3.27). Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của các chất điện phân sau khi khử  $^{15}\text{N}_2$  cho thấy các peak kép liên kết với  $^{15}\text{NH}_4^+$  tương tự các nghiên cứu khác

[83, 187, 188, 196]. Kết quả này xác nhận rằng sự hình thành ammonium có nguồn gốc từ quá trình khử nitrogen bằng điện và loại trừ ô nhiễm từ các nguồn khác.



Hình 3.27. Phổ  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ) của  $^{15}\text{NH}_4^+$  được tạo ra từ NRR sử dụng  $^{15}\text{N}_2$  làm chất phản ứng.

### 3.5.3. Nhận xét về hoạt tính xúc tác của điện cực Cu và Cu-nanosphere đối với phản ứng khử điện hóa nitrate và nitrogen

Các kết quả trên cho thấy Cu-nanosphere thể hiện hoạt tính xúc tác tốt, tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  cao đối với cả  $\text{NO}_3\text{RR}$  và NRR. Điều thú vị là tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của  $\text{NO}_3\text{RR}$  cao hơn nhiều so với NRR. Riêng tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  cao nhất của NRR là  $16,2 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$  ở  $-0,5 \text{ V}$ . Trong khi ở cùng khoảng điện thế, tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của  $\text{NO}_3\text{RR}$  là  $51,9 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ . Tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  cao nhất của  $\text{NO}_3\text{RR}$  lên tới  $5,2 \text{ mg}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ . Sự khác biệt giữa tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  của  $\text{NO}_3\text{RR}$  và NRR bắt nguồn từ thực tế là khí Nitrogen ( $\text{N}_2$ ) rất ổn định do liên kết ba  $\text{N}\equiv\text{N}$  của nó ( $941 \text{ kJ}/\text{mol}$ ). Vì vậy, việc chuyển hóa  $\text{N}_2$  thành  $\text{NH}_4^+$  bằng phương pháp nhân tạo là vô cùng khó khăn về mặt năng lượng. Mặt khác, các ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) có lợi thế cho quá trình tổng hợp ammonium do khả năng hòa tan và năng lượng phân ly tương đối thấp của liên kết  $\text{N}=\text{O}$  ( $204 \text{ kJ}/\text{mol}$ ). Rào cản năng lượng thấp hơn này tạo điều kiện cho động học của  $\text{NO}_3\text{RR}$  tạo thành ammonium khả thi hơn NRR [197]. Hình 3.25 cho thấy  $\text{NO}_3\text{RR}$  hình thành  $\text{NH}_4^+$  ở tất cả các bước có điện thế trên  $-0,1 \text{ V}$ , lên đến  $-1,3 \text{ V}$  và rất có thể tiếp tục hình thành  $\text{NH}_4^+$  ở điện thế cao hơn. Trong

khi Hình 3.26 cho thấy khoảng thế khử hiệu quả của NRR để tạo ra  $\text{NH}_4^+$  là từ -0,3 V đến -0,7 V, thì ở -0,8 V thì hiệu suất Faraday FE của  $\text{NH}_4^+$  giảm xuống ~0%. Kết quả này một lần nữa khẳng định rằng việc khử nitrate thành ammonia dễ dàng hơn so với việc khử nitrogen thành ammonia.

LSV (Hình 3.6 và Hình 3.24) và CA (Hình 3.7 và Hình 3.25a) cho thấy đặc tính điện hóa của Cu-nanosphere và Cu là tương tự nhau, tuy nhiên Cu-nanosphere thể hiện mật độ dòng điện cao hơn. Hiệu suất  $\text{NH}_4^+$  (Hình 3.21.b, c, Hình 3.25.b, c) cho thấy rằng sự hình thành sản phẩm của Cu và Cu-nanosphere là tương tự nhau, tuy nhiên Cu-nanosphere có hiệu suất cao hơn. Những dữ liệu này cho thấy cơ chế của  $\text{NO}_3\text{RR}$  và NRR trên điện cực Cu-nanosphere có phần giống với Cu. Cơ chế của  $\text{NO}_3\text{RR}$  và NRR trên điện cực Cu đã được nghiên cứu và công bố trong nhiều bài báo khác [83, 116, 187, 198]. Hình thái học, diện tích bề mặt hoạt động điện hóa và cấu trúc tinh thể của Cu-nanosphere (Hình 3.4) cho thấy rằng tốc độ tổng hợp  $\text{NH}_4^+$  và hiệu suất  $\text{NH}_4^+$  Faraday của Cu-nanosphere bắt nguồn từ diện tích bề mặt cao và ưu thế của mặt (200) của vật liệu.

Từ các nghiên cứu trên ta thấy, Cu-nanosphere có diện tích bề mặt cao đã được mạ thành công trên đế Cu trần bằng phương pháp mạ điện. Cấu trúc nano tự hỗ trợ của Cu-nanosphere cho phép tiếp xúc với nhiều vị trí hoạt động hơn để khử điện hóa, dẫn đến hoạt động điện hóa cao hơn so với điện cực Cu phẳng. Các thử nghiệm điện hóa cho thấy Cu-nanosphere thể hiện hoạt tính xúc tác điện vượt trội đối với  $\text{NO}_3\text{RR}$  và NRR trong điều kiện thường.

Như vậy, nghiên cứu này đóng góp một phần rất quan trọng và ý nghĩa trong chu trình chuyển hóa tạo ra các nhiên liệu và hóa chất hữu ích và góp phần định hướng trong lĩnh vực xử lý môi trường vì phản ứng khử với xúc tác được chế tạo tạo ra sản phẩm thân thiện với môi trường là ammonia.

## KẾT LUẬN

Với mục tiêu nghiên cứu xây dựng hệ ghép nối trực tiếp giữa điện hóa và sắc ký khí trong phân tích các sản phẩm của phản ứng khử nitrate và đánh giá hoạt tính xúc tác của điện cực làm việc Cu và Cu-nanosphere, luận án đã thu được những kết quả sau:

1. Đã chế tạo được điện cực Cu-nanosphere có diện tích hoạt động điện hóa lớn bằng phương pháp mạ điện với sự có mặt của phụ gia mạ DAT. Điện cực Cu-nanosphere thể hiện hoạt tính xúc tác cho phản ứng khử nitrate và nitrogen vượt trội so với điện cực Cu thông thường.

2. Đã nghiên cứu ghép nối trực tiếp thành công hệ phản ứng điện hóa khử nitrate với sắc ký khí GC để phân tích các sản phẩm khí.

3. Đã nghiên cứu, khảo sát, lựa chọn các điều kiện tối ưu và đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích khí H<sub>2</sub>, khí N<sub>2</sub>. Phương pháp phân tích có độ tin cậy cao, đáp ứng yêu cầu phân tích hàm lượng của khí H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> với khoảng nồng độ mà phương pháp đã xây dựng được.

- Đối với khí H<sub>2</sub>, giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp lần lượt là 0,022% và 0,067% đối với đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 1; 0,033% và 0,098% đối với đường chuẩn H<sub>2</sub> bậc 2. Phương pháp có độ chụm tốt và độ chính xác cao.

- Đối với khí N<sub>2</sub> giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp lần lượt là 0,0026% và 0,0077%. Phương pháp có độ chụm tốt và độ chính xác cao.

4. Đã đánh giá được tất cả các sản phẩm của phản ứng khử nitrate, bao gồm sản phẩm khí H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> và sản phẩm lỏng (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) từ phương pháp xây dựng được. Tổng hiệu suất của tất cả các sản phẩm của phản ứng khử nitrate ≈ 100%. Điều đó có nghĩa là chúng tôi đã đánh giá được tất cả các sản phẩm của phản ứng khử nitrate thông qua phương pháp đã xây dựng.

5. Đã áp dụng điện cực xúc tác Cu-nanosphere trong nghiên cứu phản ứng khử nitrogen bằng phương pháp điện hóa. Phản ứng này cũng đã góp phần vào việc mở rộng thêm các đối tượng phân tích trong nghiên cứu điện cực xúc tác Cu-nanosphere.

## NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đã chế tạo được điện cực Cu-nanosphere có cấu trúc nano bằng phương pháp mạ điện với sự có mặt của phụ gia mạ DAT. Điện cực Cu-nanosphere thể hiện hoạt tính xúc tác cho phản ứng khử nitrate và nitrogen vượt trội so với điện cực Cu thông thường với hiệu suất và độ chọn lọc cao cho theo hướng tổng hợp  $\text{NH}_4^+$ .
2. Lần đầu tiên đã xây dựng thành công hệ thống ghép nối giữa EC-GC và tối ưu các thông số để ứng dụng trong phân tích các sản phẩm khí của phản ứng hóa học.
3. Ứng dụng hệ ghép nối giữa EC-GC để tối ưu và xác nhận giá trị sử dụng của quy trình phân tích sản phẩm khí của phản ứng khử nitrate bằng phương pháp điện hóa.
4. Đã phân tích được tất cả các sản phẩm chính của phản ứng khử nitrate, từ đó đánh giá được hoạt tính xúc tác Cu-nanosphere cho phản ứng khử nitrate bằng phương pháp điện hóa để tổng hợp  $\text{NH}_4^+$ .
5. Đã mở rộng ứng dụng trong việc đánh giá hoạt tính xúc tác Cu-nanosphere sử dụng cho phản ứng khử nitrogen bằng phương pháp điện hóa để tổng hợp  $\text{NH}_4^+$ .



**DANH MỤC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. Hoàng Thị Hương Thảo, **Trương Thị Bình Giang**, Nguyễn Thị Ngọc Bích, Dương Tuấn Hưng, Vũ Đức Lợi, 2021, Tổng hợp CuFe trên nền điện cực Cu định hướng làm xúc tác có hoạt tính cao cho phản ứng khử nitrat bằng phương pháp điện hóa, *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 63(11ĐB), pp. 60-65. [https://doi.org/10.31276/VJST.63\(11DB\).60-65](https://doi.org/10.31276/VJST.63(11DB).60-65).
2. **Trương Thị Bình Giang**, Nguyễn Thị Ngọc Bích, Dương Tuấn Hưng, Vũ Đức Lợi, Hoàng Thị Hương Thảo, 2021, Xác định online sản phẩm N<sub>2</sub> và H<sub>2</sub> của phản ứng khử điện hóa nitrat bằng phương pháp sắc ký khí detector dẫn nhiệt TCD, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 26(2), pp. 61-66.
3. **Trương Thị Bình Giang**, Vu Duc Loi, Duong Tuan Hung, Hoang Thi Huong Thao, 2022, Determination of nitrate reduction reaction products on Cu catalyst by UV-VIS spectroscopy and online Gas Chromatography, *The 7<sup>th</sup> analytica Vietnam Conference*, Vietnam National University Press, Hanoi, Ho Chi Minh City, pp. 303-311.
4. **Giang Binh Truong**, Hung Tuan Duong, Loi Duc Vu, Thao Thi Huong Hoang, 2023, Highly Efficient Electrochemical Nitrate and Nitrogen Reduction to Ammonia under Ambient Conditions on Electrodeposited Cu-Nanosphere Electrode, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 26(31), p e202300371. <https://doi.org/10.1002/ejic.202300371>.
5. **Trương Thị Bình Giang**, Dương Tuấn Hưng, Vũ Đức Lợi, Hoàng Thị Hương Thảo, 2023, Xác định các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrat trên xúc tác Cu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV-Vis và sắc ký khí online, *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 65(8), pp. 45-49. [https://doi.org/10.31276/VJST.65\(8\).45-49](https://doi.org/10.31276/VJST.65(8).45-49).

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. V. Rosca, M. Duca, M.T. de Groot, M.T.M. Koper, 2009, Nitrogen Cycle Electrocatalysis, *Chem Rev*, 109(6), pp. 2209-2244.
2. C.J.M. van der Ham, M.T.M. Koper, D.G.H. Hetterscheid, 2014, Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer, *Chem Soc Rev*, 43(15), pp. 5183-5191.
3. P.J. Chirik, 2009, One electron at a time, *Nat Chem*, 1(7), pp. 520-522.
4. G. Qing, R. Ghazfar, S.T. Jackowski, F. Habibzadeh, M.M. Ashtiani, C.P. Chen, M.R. Smith, 3rd, T.W. Hamann, 2020, Recent Advances and Challenges of Electrocatalytic N<sub>2</sub> Reduction to Ammonia, *Chem Rev*, 120(12), pp. 5437-5516.
5. J.H. Montoya, C. Tsai, A. Vojvodic, J.K. Norskov, 2015, The Challenge of Electrochemical Ammonia Synthesis: A New Perspective on the Role of Nitrogen Scaling Relations, *Chemsuschem*, 8(13), pp. 2180-2186.
6. Hoàng Minh Châu, Từ Văn Mạc, Từ Vọng Nghi, 2007, *Cơ sở hóa học phân tích*, Khoa học và kỹ thuật.
7. Phạm Luận, 2014, *Phương pháp phân tích sắc ký và chiết tách*, Nhà xuất bản Bách Khoa Hà Nội.
8. J. de Zeeuw, 2021, *Column technology: porous layer open-tubular columns*, Gas Chromatography, Elsevier.
9. A. Lamb, K. Larson, E. Tollefson, 1973, A gas chromatographic method for exhaust gas analysis, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 23(3), pp. 200-202.
10. R.N. Dietz, 1968, Gas chromatographic determination of nitric oxide on treated molecular sieve, *Analytical Chemistry*, 40(10), pp. 1576-1578.
11. Y. Wan, J. Xu, R. Lv, 2019, Heterogeneous electrocatalysts design for nitrogen reduction reaction under ambient conditions, *Materials Today*, 27, pp. 69-90.
12. W. Song, L. Yue, X. Fan, Y. Luo, B. Ying, S. Sun, D. Zheng, Q. Liu, M.S. Hamdy, X. Sun, 2023, Recent progress and strategies on the design of catalysts for electrochemical ammonia synthesis from nitrate reduction, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 10(12), pp. 3489-3514.
13. J.W. Erisman, M.A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, W. Winiwarter, 2008, How a century of ammonia synthesis changed the world, *Nature geoscience*, 1(10), pp. 636-639.
14. V. Smil, 1999, Detonator of the population explosion, *Nature*, 400(6743), pp. 415-415.

15. C.J. Van der Ham, M.T. Koper, D.G. Hettterscheid, 2014, Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer, *Chemical Society Reviews*, 43(15), pp. 5183-5191.
16. A. Kapoor, T. Viraraghavan, 1997, Nitrate removal from drinking water, *Journal of environmental engineering*, 123(4), pp. 371-380.
17. C. van Kessel, D. Powlson, T. Addisott, N. Benjamin, K. Cassman, T. de Kok, H. van Grinsven, J. L'hirondel, A. Avery, 2008, When does nitrate become a risk for humans, *J. Environ. Qual.*, 37, pp. 291-295.
18. S.R. Carpenter, N.F. Caraco, D.L. Correll, R.W. Howarth, A.N. Sharpley, V.H. Smith, 1998, Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen, *Ecological applications*, 8(3), pp. 559-568.
19. S. Meng, Y. Ling, M. Yang, X. Zhao, A.I. Osman, A.a.H. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, P.-S. Yap, 2023, Recent research progress of electrocatalytic reduction technology for nitrate wastewater: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), p 109418.
20. Y. Zeng, C. Priest, G. Wang, G. Wu, 2020, Restoring the Nitrogen Cycle by Electrochemical Reduction of Nitrate: Progress and Prospects, *Small Methods*, 4(12), p 2000672.
21. C. Milhano, D. Pletcher, 2009, *The Electrochemistry and Electrochemical Technology of Nitrate*, in: R.E. White (Ed.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 45, Springer New York, New York, NY.
22. S. Garcia-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski, P. Westerhoff, 2018, Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, pp. 546-568.
23. Y. Yao, S. Zhu, H. Wang, H. Li, M. Shao, 2020, A spectroscopic study of electrochemical nitrogen and nitrate reduction on rhodium surfaces, *Angewandte Chemie International Edition*, 59(26), pp. 10479-10483.
24. Y. Wu, K.-K. Lu, L.-H. Xu, 2023, Progress and prospects of electrochemical reduction of nitrate to restore the nitrogen cycle, *Journal of Materials Chemistry A*, 11(33), pp. 17392-17417.
25. J. Zhou, S. Gao, G. Hu, 2024, Recent Progress and Perspectives on Transition Metal-Based Electrocatalysts for Efficient Nitrate Reduction, *Energy & Fuels*, 38(8), pp. 6701-6722.
26. Y. Wang, Z. Ji, Y. Pei, 2024, Highly selective electrochemical reduction of nitrate via CoO/Ir-nickel foam cathode to treat wastewater with a low C/N ratio, *Journal of Hazardous Materials*, 463, p 132813.
27. Z. Zhang, N. Zhang, J. Zhang, B. Deng, Z. Cao, Z. Wang, G. Wei, Q. Zhang, R. Jia, P. Xiang, S. Xia, 2024, Critical review in electrocatalytic

- nitrate reduction to ammonia towards a sustainable nitrogen utilization, *Chemical Engineering Journal*, 483, p 148952.
28. W. Guo, K. Zhang, Z. Liang, R. Zou, Q. Xu, 2019, Electrochemical nitrogen fixation and utilization: theories, advanced catalyst materials and system design, *Chemical Society Reviews*, 48(24), pp. 5658-5716.
  29. H. Xu, Y. Ma, J. Chen, W.-x. Zhang, J. Yang, 2022, Electrocatalytic reduction of nitrate – a step towards a sustainable nitrogen cycle, *Chemical Society Reviews*, 51(7), pp. 2710-2758.
  30. M.T. de Groot, M.T.M. Koper, 2004, The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562(1), pp. 81-94.
  31. J.-X. Liu, D. Richards, N. Singh, B.R. Goldsmith, 2019, Activity and Selectivity Trends in Electrocatalytic Nitrate Reduction on Transition Metals, *ACS Catalysis*, 9(8), pp. 7052-7064.
  32. H. Huang, K. Peramaiah, K.-W. Huang, 2024, Rethinking nitrate reduction: redirecting electrochemical efforts from ammonia to nitrogen for realistic environmental impacts, *Energy & Environmental Science*, 17(8), pp. 2682-2685.
  33. W. Qiu, Y. Liu, M. Xie, Z. Jin, P. Li, G. Yu, 2024, Structural engineering of catalysts for ammonia electrosynthesis from nitrate: recent advances and challenges, *EES Catalysis*, 2(1), pp. 202-219.
  34. W. Zhong, Z. Gong, P. Chen, Q. Cao, X. Liu, Y. Chen, Z. Lin, 2024, Electrochemical reduction of nitrate to ammonia: From fundamental understanding to practical applications, *Chem Catalysis*, p 101060.
  35. Y. Wang, C. Wang, M. Li, Y. Yu, B. Zhang, 2021, Nitrate electroreduction: mechanism insight, in situ characterization, performance evaluation, and challenges, *Chemical Society Reviews*, 50(12), pp. 6720-6733.
  36. X. Zhang, Y. Wang, C. Liu, Y. Yu, S. Lu, B. Zhang, 2021, Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction, *Chemical Engineering Journal*, 403, p 126269.
  37. Y. Cao, S. Yuan, L. Meng, Y. Wang, Y. Hai, S. Su, W. Ding, Z. Liu, X. Li, M. Luo, 2023, Recent Advances in Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia: Mechanism Insight and Catalyst Design, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(21), pp. 7965-7985.
  38. X. Lu, H. Song, J. Cai, S. Lu, 2021, Recent development of electrochemical nitrate reduction to ammonia: A mini review, *Electrochemistry Communications*, 129, p 107094.

39. J. Long, S. Chen, Y. Zhang, C. Guo, X. Fu, D. Deng, J. Xiao, 2020, Direct electrochemical ammonia synthesis from nitric oxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 59(24), pp. 9711-9718.
40. A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, 2001, The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 506(2), pp. 127-137.
41. J. Gao, B. Jiang, C. Ni, Y. Qi, X. Bi, 2020, Enhanced reduction of nitrate by noble metal-free electrocatalysis on P doped three-dimensional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cathode: Mechanism exploration from both experimental and DFT studies, *Chemical Engineering Journal*, 382, p 123034.
42. J. Gao, B. Jiang, C. Ni, Y. Qi, Y. Zhang, N. Oturan, M.A. Oturan, 2019, Non-precious Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti cathode based electrocatalytic nitrate reduction: Preparation, performance and mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, pp. 391-402.
43. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, 1998, Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: re-examination of the Volmer–Heyrovsky and Volmer–Tafel routes, *Electrochimica Acta*, 44(5), pp. 841-851.
44. D. Xu, Y. Li, L. Yin, Y. Ji, J. Niu, Y. Yu, 2018, Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12(1), p 9.
45. R. Liu, H. Zhao, X. Zhao, Z. He, Y. Lai, W. Shan, D. Bekana, G. Li, J. Liu, 2018, Defect Sites in Ultrathin Pd Nanowires Facilitate the Highly Efficient Electrochemical Hydrodechlorination of Pollutants by H\*ads, *Environmental Science & Technology*, 52(17), pp. 9992-10002.
46. A. Wang, J. Ye, Y. Yang, G. He, H. Chen, 2024, Recent advances in nickel-based catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 132, pp. 66-79.
47. N. Hoang Truong, J.-S. Kim, J. Lim, H. Shin, 2024, Electrochemical reduction of nitrate to Ammonia: Recent progress and future directions, *Chemical Engineering Journal*, 495, p 153108.
48. A. Paliwal, C.D. Bandas, E.S. Thornburg, R.T. Haasch, A.A. Gewirth, 2023, Enhanced Nitrate Reduction Activity from Cu-Alloy Electrodes in an Alkaline Electrolyte, *ACS Catalysis*, 13(10), pp. 6754-6762.
49. Z. Jia, T. Feng, M. Ma, Z. Li, L. Tang, 2024, Emerging Advances in Cu-based electrocatalysts for electrochemical nitrate reduction (NO<sub>3</sub>RR), *Surfaces and Interfaces*, 48, p 104294.

50. N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z.L. Wang, 2007, Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity, *science*, 316(5825), pp. 732-735.
51. Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, 2017, Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science*, 355(6321), p ead4998.
52. L. Diekhöner, H. Mortensen, A. Baurichter, A. Luntz, 2001, Laser assisted associative desorption of N<sub>2</sub> and CO from Ru (0001), *The Journal of Chemical Physics*, 115(7), pp. 3356-3373.
53. M.A. Shipman, M.D. Symes, 2017, Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources, *Catalysis Today*, 286, pp. 57-68.
54. M.M. Shi, D. Bao, B.R. Wulan, Y.H. Li, Y.F. Zhang, J.M. Yan, Q. Jiang, 2017, Au sub-nanoclusters on TiO<sub>2</sub> toward highly efficient and selective electrocatalyst for N<sub>2</sub> conversion to NH<sub>3</sub> at ambient conditions, *Advanced Materials*, 29(17), p 1606550.
55. X. Mao, S. Zhou, C. Yan, Z. Zhu, A. Du, 2019, A single boron atom doped boron nitride edge as a metal-free catalyst for N<sub>2</sub> fixation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(3), pp. 1110-1116.
56. C. Lv, Y. Qian, C. Yan, Y. Ding, Y. Liu, G. Chen, G. Yu, 2018, Defect engineering metal-free polymeric carbon nitride electrocatalyst for effective nitrogen fixation under ambient conditions, *Angewandte Chemie*, 130(32), pp. 10403-10407.
57. W. Qiu, X.-Y. Xie, J. Qiu, W.-H. Fang, R. Liang, X. Ren, X. Ji, G. Cui, A.M. Asiri, G. Cui, 2018, High-performance artificial nitrogen fixation at ambient conditions using a metal-free electrocatalyst, *Nature communications*, 9(1), p 3485.
58. I.E. Khalil, C. Xue, W. Liu, X. Li, Y. Shen, S. Li, W. Zhang, F. Huo, 2021, The role of defects in metal–organic frameworks for nitrogen reduction reaction: when defects switch to features, *Advanced Functional Materials*, 31(17), p 2010052.
59. J. Gootzen, P. Peeters, J. Dukers, L. Lefferts, W. Visscher, J. Van Veen, 1997, The electrocatalytic reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on Pt, Pd and Pt+ Pd electrodes activated with Ge, *Journal of electroanalytical chemistry*, 434(1-2), pp. 171-183.
60. G. Horanyi, E. Rizmayer, 1985, Electrocatalytic reduction of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions at a platinized platinum electrode in alkaline medium, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 188(1-2), pp. 265-272.

61. R. King, N. Bhattacharyya, H. Smith, K. Wiemers, 1996, Noble metal-catalyzed homogeneous and heterogeneous processes in treating simulated nuclear waste media with formic acid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 107(1-3), pp. 145-152.
62. D. Pletcher, Z. Poorabedi, 1979, The reduction of nitrate at a copper cathode in aqueous acid, *Electrochimica Acta*, 24(12), pp. 1253-1256.
63. I. Taniguchi, N. Nakashima, K. Matsushita, K. Yasukouchi, 1987, Electrocatalytic reduction of nitrate and nitrite to hydroxylamine and ammonia using metal cyclams, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 224(1-2), pp. 199-209.
64. G.-F. Chen, Y. Yuan, H. Jiang, S.-Y. Ren, L.-X. Ding, L. Ma, T. Wu, J. Lu, H. Wang, 2020, Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper–molecular solid catalyst, *Nature Energy*, 5(8), pp. 605-613.
65. F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, 2003, Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition, *Journal of Catalysis*, 220(1), pp. 182-191.
66. K.-D. Vorlop, T. Tacke, 1989, Erste schritte auf dem weg zur edelmetallkatalysierten nitrat-und nitrit-entfernung aus trinkwasser, *Chemieingenieurtechnik*, 61(10), pp. 836-837.
67. R. Daiyan, T. Tran-Phu, P. Kumar, K. Iputera, Z. Tong, J. Leverett, M.H.A. Khan, A.A. Esmailpour, A. Jalili, M. Lim, 2021, Nitrate reduction to ammonium: from CuO defect engineering to waste NO<sub>x</sub>-to-NH<sub>3</sub> economic feasibility, *Energy & Environmental Science*, 14(6), pp. 3588-3598.
68. X. Fan, L. Xie, J. Liang, Y. Ren, L. Zhang, L. Yue, T. Li, Y. Luo, N. Li, B. Tang, 2022, In situ grown Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particle on stainless steel: A highly efficient electrocatalyst for nitrate reduction to ammonia, *Nano Research*, pp. 1-6.
69. D. Wu, P. Lv, J. Wu, B. He, X. Li, K. Chu, Y. Jia, D. Ma, 2023, Catalytic active centers beyond transition metals: Atomically dispersed alkaline-earth metals for the electroreduction of nitrate to ammonia, *Journal of Materials Chemistry A*, 11(4), pp. 1817-1828.
70. Y. Zhou, R. Duan, H. Li, M. Zhao, C. Ding, C. Li, 2023, Boosting electrocatalytic nitrate reduction to ammonia via promoting water dissociation, *ACS Catalysis*, 13(16), pp. 10846-10854.
71. M. De Groot, M. Koper, 2004, The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562(1), pp. 81-94.

72. I.G. Casella, M. Gatta, 2004, Electrochemical reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> on a composite copper thallium electrode in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568, pp. 183-188.
73. J. Christophe, V. Tsakova, C. Buess-Herman, 2007, Electroreduction of nitrate at copper electrodes and copper-PANI composite layers, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 221(9-10), pp. 1123-1136.
74. K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova, H. Bergmann, 2001, Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, pp. 1185-1193.
75. G. Dima, A. De Vooy, M. Koper, 2003, Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554, pp. 15-23.
76. G.E. Badea, 2009, Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, 54(3), pp. 996-1001.
77. S. Kerkeni, E. Lamy-Pitara, J. Barbier, 2002, Copper-platinum catalysts prepared and characterized by electrochemical methods for the reduction of nitrate and nitrite, *Catalysis Today*, 75(1-4), pp. 35-42.
78. L. Li, Y. Yun, Y. Zhang, Y. Huang, Z. Xu, 2018, Electrolytic reduction of nitrate on copper and its binary composite electrodes, *Journal of Alloys and Compounds*, 766, pp. 157-160.
79. Y. Birdja, J. Yang, M. Koper, 2014, Electrocatalytic reduction of nitrate on tin-modified palladium electrodes, *Electrochimica Acta*, 140, pp. 518-524.
80. K.-i. Ota, G. Kreysa, R.F. Savinell, 2014, *Encyclopedia of applied electrochemistry*, Springer New York.
81. M. Duca, M.T. Koper, 2012, Powering denitrification: the perspectives of electrocatalytic nitrate reduction, *Energy & Environmental Science*, 5(12), pp. 9726-9742.
82. X. Fu, X. Zhao, X. Hu, K. He, Y. Yu, T. Li, Q. Tu, X. Qian, Q. Yue, M.R. Wasielewski, 2020, Alternative route for electrochemical ammonia synthesis by reduction of nitrate on copper nanosheets, *Applied Materials Today*, 19, p 100620.
83. J. Yang, H. Qi, A. Li, X. Liu, X. Yang, S. Zhang, Q. Zhao, Q. Jiang, Y. Su, L. Zhang, 2022, Potential-driven restructuring of Cu single atoms to nanoparticles for boosting the electrochemical reduction of nitrate to ammonia, *Journal of the American Chemical Society*, 144(27), pp. 12062-12071.
84. Z.-Y. Wu, M. Karamad, X. Yong, Q. Huang, D.A. Cullen, P. Zhu, C. Xia, Q. Xiao, M. Shakouri, F.-Y. Chen, 2021, Electrochemical ammonia



- synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst, *Nature communications*, 12(1), p 2870.
85. H.-M. Liu, S.-H. Han, Y. Zhao, Y.-Y. Zhu, X.-L. Tian, J.-H. Zeng, J.-X. Jiang, B.Y. Xia, Y. Chen, 2018, Surfactant-free atomically ultrathin rhodium nanosheet nanoassemblies for efficient nitrogen electroreduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(7), pp. 3211-3217.
  86. X. Zhu, Z. Liu, H. Wang, R. Zhao, H. Chen, T. Wang, F. Wang, Y. Luo, Y. Wu, X. Sun, 2019, Boosting electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub> on  $\beta$ -FeOOH by fluorine doping, *Chemical Communications*, 55(27), pp. 3987-3990.
  87. D. Wu, H. Wang, H. Huang, R. Zhang, L. Ji, H. Chen, Y. Luo, J. You, D. Tang, Z. Zhang, 2019, Ambient electrochemical N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub> under alkaline conditions enabled by a layered K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> nanobelt, *Chemical Communications*, 55(52), pp. 7546-7549.
  88. P. Chen, N. Zhang, S. Wang, T. Zhou, Y. Tong, C. Ao, W. Yan, L. Zhang, W. Chu, C. Wu, 2019, Interfacial engineering of cobalt sulfide/graphene hybrids for highly efficient ammonia electrosynthesis, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(14), pp. 6635-6640.
  89. Q. Liu, L. Ai, J. Jiang, 2018, MXene-derived TiO<sub>2</sub>@C/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions for highly efficient nitrogen photofixation, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(9), pp. 4102-4110.
  90. L. Xia, J. Yang, H. Wang, R. Zhao, H. Chen, W. Fang, A.M. Asiri, F. Xie, G. Cui, X. Sun, 2019, Sulfur-doped graphene for efficient electrocatalytic N<sub>2</sub>-to-NH<sub>3</sub> fixation, *Chemical communications*, 55(23), pp. 3371-3374.
  91. L. Shi, Q. Li, C. Ling, Y. Zhang, Y. Ouyang, X. Bai, J. Wang, 2019, Metal-free electrocatalyst for reducing nitrogen to ammonia using a Lewis acid pair, *Journal of Materials Chemistry A*, 7(9), pp. 4865-4871.
  92. X. Yu, P. Han, Z. Wei, L. Huang, Z. Gu, S. Peng, J. Ma, G. Zheng, 2018, Boron-doped graphene for electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction, *Joule*, 2(8), pp. 1610-1622.
  93. Y. Wang, Q. Li, W. Shi, P. Cheng, 2020, The application of metal-organic frameworks in electrocatalytic nitrogen reduction, *Chinese Chemical Letters*, 31(7), pp. 1768-1772.
  94. J. Duan, Y. Sun, S. Chen, X. Chen, C. Zhao, 2020, A zero-dimensional nickel, iron-metal-organic framework (MOF) for synergistic N<sub>2</sub> electrofixation, *Journal of Materials Chemistry A*, 8(36), pp. 18810-18815.
  95. W.-Y. Xu, C. Li, F.-L. Li, J.-Y. Xue, W. Zhang, H. Gu, B.F. Abrahams, J.-P. Lang, 2022, A hybrid catalyst for efficient electrochemical N<sub>2</sub>

- fixation formed by decorating amorphous MoS<sub>3</sub> nanosheets with MIL-101 (Fe) nanodots, *Science China Chemistry*, 65(5), pp. 885-891.
96. L. Zhao, X. Kuang, C. Chen, X. Sun, Z. Wang, Q. Wei, 2019, Boosting electrocatalytic nitrogen fixation via energy-efficient anodic oxidation of sodium gluconate, *Chemical Communications*, 55(68), pp. 10170-10173.
  97. Y. Cao, P. Li, T. Wu, M. Liu, Y. Zhang, 2020, Electrocatalysis of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> by HKUST-1 with High NH<sub>3</sub> Yield, *Chemistry—An Asian Journal*, 15(8), pp. 1272-1276.
  98. W. Xiong, X. Cheng, T. Wang, Y. Luo, J. Feng, S. Lu, A.M. Asiri, W. Li, Z. Jiang, X. Sun, 2020, Co<sub>3</sub> (hexahydroxytriphenylene)<sub>2</sub>: A conductive metal—organic framework for ambient electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub>, *Nano Research*, 13, pp. 1008-1012.
  99. W. Li, W. Fang, C. Wu, K.N. Dinh, H. Ren, L. Zhao, C. Liu, Q. Yan, 2020, Bimetal—MOF nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and nitrogen reduction reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 8(7), pp. 3658-3666.
  100. Y. Fu, K. Li, M. Batmunkh, H. Yu, S. Donne, B. Jia, T. Ma, 2020, Unsaturated p-metal-based metal—organic frameworks for selective nitrogen reduction under ambient conditions, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(40), pp. 44830-44839.
  101. X. Yi, X. He, F. Yin, T. Yang, B. Chen, G. Li, 2020, NH<sub>2</sub>—MIL-88B—Fe for electrocatalytic N<sub>2</sub> fixation to NH<sub>3</sub> with high Faradaic efficiency under ambient conditions in neutral electrolyte, *Journal of Materials Science*, 55, pp. 12041-12052.
  102. J. Chen, H. Cheng, L.-X. Ding, H. Wang, 2021, Competing hydrogen evolution reaction: a challenge in electrocatalytic nitrogen fixation, *Materials Chemistry Frontiers*, 5(16), pp. 5954-5969.
  103. Q. Cui, G. Qin, W. Wang, K. Geethalakshmi, A. Du, Q. Sun, 2019, Mo-based 2D MOF as a highly efficient electrocatalyst for reduction of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub>: a density functional theory study, *Journal of Materials Chemistry A*, 7(24), pp. 14510-14518.
  104. X. Liu, Z. Wang, J. Zhao, J. Zhao, Y. Liu, 2019, Two-dimensional  $\pi$ -conjugated osmium bis (dithiolene) complex (OsC<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) as a promising electrocatalyst for ambient nitrogen reduction to ammonia, *Applied Surface Science*, 487, pp. 833-839.
  105. P.H. van Langevelde, I. Katsounaros, M.T. Koper, 2021, Electrocatalytic nitrate reduction for sustainable ammonia production, *Joule*, 5(2), pp. 290-294.
  106. B.H. Ko, B. Hasa, H. Shin, Y. Zhao, F. Jiao, 2022, Electrochemical reduction of gaseous nitrogen oxides on transition metals at ambient

- conditions, *Journal of the American Chemical Society*, 144(3), pp. 1258-1266.
107. C. Huang, L. Shang, P. Han, Z. Gu, A.M. Al-Enizi, T.M. Almutairi, N. Cao, G. Zheng, 2019, Electrochemical N<sub>2</sub> fixation by Cu-modified iron oxide dendrites, *Journal of colloid and interface science*, 552, pp. 312-318.
  108. H. Liu, X. Lang, C. Zhu, J. Timoshenko, M. Rüscher, L. Bai, N. Guijarro, H. Yin, Y. Peng, J. Li, 2022, Efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia with copper-supported rhodium cluster and single-atom catalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, 61(23), p e202202556.
  109. Z. Mácová, K. Bouzek, 2005, Electrocatalytic activity of copper alloys for reduction in a weakly alkaline solution Part 1: Copper–zinc, *Journal of applied electrochemistry*, 35(12), pp. 1203-1211.
  110. C. Polatides, G. Kyriacou, 2005, Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes–reaction kinetics on bronze cathode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, pp. 421-427.
  111. Y. Wang, W. Zhou, R. Jia, Y. Yu, B. Zhang, 2020, Unveiling the activity origin of a copper-based electrocatalyst for selective nitrate reduction to ammonia, *Angewandte chemie international edition*, 59(13), pp. 5350-5354.
  112. J. Qin, L. Chen, K. Wu, X. Wang, Q. Zhao, L. Li, B. Liu, Z. Ye, 2021, Electrochemical synthesis of ammonium from nitrates via surface engineering in Cu<sub>2</sub>O (100) facets, *ACS Applied Energy Materials*, 5(1), pp. 71-76.
  113. F. Yao, M. Jia, Q. Yang, F. Chen, Y. Zhong, S. Chen, L. He, Z. Pi, K. Hou, D. Wang, 2021, Highly selective electrochemical nitrate reduction using copper phosphide self-supported copper foam electrode: Performance, mechanism, and application, *Water Research*, 193, p 116881.
  114. F.-Y. Chen, Z.-Y. Wu, S. Gupta, D.J. Rivera, S.V. Lambeets, S. Pecaut, J.Y.T. Kim, P. Zhu, Y.Z. Finfrock, D.M. Meira, 2022, Efficient conversion of low-concentration nitrate sources into ammonia on a Ru-dispersed Cu nanowire electrocatalyst, *Nature nanotechnology*, 17(7), pp. 759-767.
  115. M. Karamad, T.J. Goncalves, S. Jimenez-Villegas, I.D. Gates, S. Siahrostami, 2023, Why copper catalyzes electrochemical reduction of nitrate to ammonia, *Faraday Discussions*, 243, pp. 502-519.

116. E. Pérez-Gallent, M.C. Figueiredo, I. Katsounaros, M.T. Koper, 2017, Electrocatalytic reduction of Nitrate on Copper single crystals in acidic and alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, 227, pp. 77-84.
117. T. Chen, H. Li, H. Ma, M.T. Koper, 2015, Surface modification of Pt (100) for electrocatalytic nitrate reduction to dinitrogen in alkaline solution, *Langmuir*, 31(10), pp. 3277-3281.
118. Q. Hu, Y. Qin, X. Wang, Z. Wang, X. Huang, H. Zheng, K. Gao, H. Yang, P. Zhang, M. Shao, 2021, Reaction intermediate-mediated electrocatalyst synthesis favors specified facet and defect exposure for efficient nitrate–ammonia conversion, *Energy & Environmental Science*, 14(9), pp. 4989-4997.
119. D. Dubal, D. Dhawale, R. Salunkhe, V. Jamdade, C. Lokhande, 2010, Fabrication of copper oxide multilayer nanosheets for supercapacitor application, *Journal of Alloys and Compounds*, 492(1-2), pp. 26-30.
120. M.A. Thorseth, C.E. Tornow, C. Edmund, A.A. Gewirth, 2013, Cu complexes that catalyze the oxygen reduction reaction, *Coordination Chemistry Reviews*, 257(1), pp. 130-139.
121. T.T. Hoang, S. Verma, S. Ma, T.T. Fister, J. Timoshenko, A.I. Frenkel, P.J. Kenis, A.A. Gewirth, 2018, Nanoporous copper–silver alloys by additive-controlled electrodeposition for the selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to ethylene and ethanol, *Journal of the American Chemical Society*, 140(17), pp. 5791-5797.
122. T.T. Hoang, S. Ma, J.I. Gold, P.J. Kenis, A.A. Gewirth, 2017, Nanoporous copper films by additive-controlled electrodeposition: CO<sub>2</sub> reduction catalysis, *ACS catalysis*, 7(5), pp. 3313-3321.
123. Phạm Hùng Việt, 2004, Sắc ký khí: Cơ sở lý thuyết và khả năng ứng dụng, Đại học Quốc gia Hà Nội.
124. G. Kaur, S. Sharma, Gas Chromatography–A Brief Review.
125. F. Bandarchian, M. Anbia, 2015, Conventional hydrothermal synthesis of nanoporous molecular sieve 13X for selective adsorption of trace amount of hydrogen sulfide from mixture with propane, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, pp. 1380-1387.
126. P. Aprea, D. Caputo, N. Gargiulo, F. Iucolano, F. Pepe, 2010, Modeling carbon dioxide adsorption on microporous substrates: comparison between Cu-BTC metal–organic framework and 13X zeolitic molecular sieve, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), pp. 3655-3661.
127. Y.-J. Park, S.-J. Lee, J.-H. Moon, D.-K. Choi, C.-H. Lee, 2006, Adsorption equilibria of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and Ar on carbon molecular sieve and zeolites 10X, 13X, and LiX, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(3), pp. 1001-1008.

128. Z. Wang, J.J. Paré, 1997, 18, *Gas chromatography (GC): Principles and applications*, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Elsevier.
129. J. Hong, W. Zhang, J. Ren, R. Xu, 2013, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: a brief review on product analysis and systematic methods, *Analytical methods*, 5(5), pp. 1086-1097.
130. R.K. Singh, B. Ruj, 2016, Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste, *Fuel*, 174, pp. 164-171.
131. J.-y. Li, L. Shi, S.-l. Hu, 2011, Methodological study on measurement of hydrogen abundance in hydrogen isotopes system by low resolution mass spectrometry, *Mass Spectrometry Letters*, 2(1), pp. 1-7.
132. R. Andersson, M. Boutonnet, S. Järås, 2012, On-line gas chromatographic analysis of higher alcohol synthesis products from syngas, *Journal of Chromatography a*, 1247, pp. 134-145.
133. V. Varlet, F. Smith, M. Augsburger, 2013, Indirect hydrogen analysis by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC–MS), *Journal of Mass Spectrometry*, 48(8), pp. 914-918.
134. L.F. Rodrigues, F.S. Goudinho, D.O. Laroque, R.V. Lourega, R. Heemann, J.M.M. Ketzer, 2014, An alternative gas chromatography setting for geochemical analysis, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*.
135. M.N. Araujo, S.R. Vargas, L.A. Soares, L.F. Trindade, L.T. Fuess, M.A. Adorno, 2023, Rapid method for determination of biogas composition by gas chromatography coupled to a thermal conductivity detector (GC-TCD), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, pp. 1-18.
136. J. Guo, P. Brimley, M.J. Liu, E.R. Corson, C. Muñoz, W.A. Smith, W.A. Tarpeh, 2023, Mass transport modifies the interfacial electrolyte to influence electrochemical nitrate reduction, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(20), pp. 7882-7893.
137. G. Huang, J. Hou, X. Zhou, 2009, A measurement method for atmospheric ammonia and primary amines based on aqueous sampling, OPA derivatization and HPLC analysis, *Environmental science & technology*, 43(15), pp. 5851-5856.
138. S. Muniraj, C.-T. Yan, H.-K. Shih, V.K. Ponnusamy, J.-F. Jen, 2012, Determination of ammonium in aqueous samples using new headspace dynamic in-syringe liquid-phase microextraction with in situ derivitazation coupled with liquid chromatography–fluorescence detection, *Analytica chimica acta*, 754, pp. 54-60.

139. C.J. Katilie, A.G. Simon, L.E. DeGreeff, 2019, Quantitative analysis of vaporous ammonia by online derivatization with gas chromatography-mass spectrometry with applications to ammonium nitrate-based explosives, *Talanta*, 193, pp. 87-92.
140. A.L. Lubrano, B. Andrews, M. Hammond, G.E. Collins, S. Rose-Pehrsson, 2016, Analysis of ammonium nitrate headspace by on-fiber solid phase microextraction derivatization with gas chromatography mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1429, pp. 8-12.
141. H. Brown, G. Walker, K. Kirkbride, P. Pigou, 2004, New developments in SPME Part 2: Analysis of ammonium nitrate-based explosives, *Journal of forensic sciences*, 49(2), p JFS2003219.
142. M. Mori, K. Tanaka, M.I. Helaleh, Q. Xu, M. Ikedo, Y. Ogura, S. Sato, W. Hu, K. Hasebe, 2003, Selective determination of ammonium ions by high-speed ion-exclusion chromatography on a weakly basic anion-exchange resin column, *Journal of Chromatography A*, 997(1-2), pp. 191-197.
143. B. Noller, N. Currey, 1990, The evaluation of ammonium ion determination in waters by cation exchange ion chromatography over wide concentration ranges, *Water Research*, 24(4), pp. 471-476.
144. M. Luc, P. Kruk, M. Masár, 2011, Determination of ammonium in wastewaters by capillary electrophoresis on a column-coupling chip with conductivity detection, *Journal of separation science*, 34(13), pp. 1561-1567.
145. M. Masár, D. Sydes, M. Luc, D. Kaniansky, H.-M. Kuss, 2009, Determination of ammonium, calcium, magnesium, potassium and sodium in drinking waters by capillary zone electrophoresis on a column-coupling chip, *Journal of Chromatography A*, 1216(34), pp. 6252-6255.
146. Y. Li, Y. Zhang, R. Timofte, L. Van Gool, L. Yu, Y. Li, X. Li, T. Jiang, Q. Wu, M. Han, 2023, NTIRE 2023 challenge on efficient super-resolution: Methods and results, *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, pp. 1922-1960.
147. Y. Yao, L. Zhao, J. Dai, J. Wang, C. Fang, G. Zhan, Q. Zheng, W. Hou, L. Zhang, 2022, Single atom Ru monolithic electrode for efficient chlorine evolution and nitrate reduction, *Angewandte Chemie International Edition*, 61(41), p e202208215.
148. J.-W. Song, C. Zhang, X. Fan, F.-P. Meng, Z. Xu, P. Xia, W.-J. Cao, T. Yang, X.-P. Dai, S.-Y. Wang, 2020, Immunological and inflammatory profiles in mild and severe cases of COVID-19, *Nature communications*, 11(1), p 3410.

149. H.-H. Perkampus, 2013, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*, Springer Science & Business Media.
150. N.M. Tzollas, G.A. Zachariadis, A.N. Anthemidis, J.A. Stratis, 2010, A new approach to indophenol blue method for determination of ammonium in geothermal waters with high mineral content, *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 90(2), pp. 115-126.
151. P.L. Searle, 1984, The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. A review, *Analyst*, 109(5), pp. 549-568.
152. C.D. Stalikas, A.C. Pappas, M.I. Karayannis, P.G. Veltsistas, 2003, Simple and selective spectrophotometric method for the determination of iron (III) and total iron content, based on the reaction of Fe (III) with 1, 2-dihydroxy-3, 4-diketocyclo-butene (squaric acid), *Microchimica Acta*, 142, pp. 43-48.
153. A.T. Mubarak, A.A. Mohamed, K.F. Fawy, A.S. Al-Shihry, 2007, A novel kinetic determination of nitrite based on the perphenazine-bromate redox reaction, *Microchimica Acta*, 157, pp. 99-105.
154. A.A. Ensafi, B. Rezaei, S. Nouroozi, 2004, Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis, *Analytical sciences*, 20(12), pp. 1749-1753.
155. Z. Moldovan, 2010, Kinetic spectrophotometric determination of nitrite with Tropaeolin 00-Bromate System, *Analytical letters*, 43(7-8), pp. 1344-1354.
156. N. Furuya, A. Matsuyuki, S. Higuchi, S. Tanaka, 1980, Determination of nitrite ion in waste and treated waters by resonance Raman spectrometry, *Water Research*, 14(7), pp. 747-752.
157. D.R. Lombardi, C. Wang, B. Sun, A.W. Fountain, T.J. Vickers, C.K. Mann, F.R. Reich, J.G. Douglas, B.A. Crawford, F.L. Kohlasch, 1994, Quantitative and qualitative analysis of some inorganic compounds by Raman spectroscopy, *Applied spectroscopy*, 48(7), pp. 875-883.
158. M. Falk, 1990, Infrared spectrometric determination of nitrate, nitrite and ammonium ions by means of matrix isolation in pressed alkali metal halide pellets, *Vibrational spectroscopy*, 1(1), pp. 69-79.
159. R. Linker, A. Shaviv, 2006, Nitrate determination using anion exchange membrane and mid-infrared spectroscopy, *Applied spectroscopy*, 60(9), pp. 1008-1012.
160. M.a.T. Fernández-Argüelles, B. Cañabate, J.M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, 2004, Flow injection determination of nitrite by fluorescence quenching, *Talanta*, 62(5), pp. 991-995.

161. S.M. Helmke, M.W. Duncan, 2007, Measurement of the NO metabolites, nitrite and nitrate, in human biological fluids by GC–MS, *Journal of Chromatography B*, 851(1-2), pp. 83-92.
162. D. Tsikas, 2000, Simultaneous derivatization and quantification of the nitric oxide metabolites nitrite and nitrate in biological fluids by gas chromatography/mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 72(17), pp. 4064-4072.
163. A. Çelik, E. Henden, 1989, Determination of ammonium-, nitrite-and nitrate-nitrogen by molecular emission cavity analysis using a cavity containing an entire flame, *Analyst*, 114(5), pp. 563-566.
164. A. Aydın, Ö. Ercan, S. Taşcıoğlu, 2005, A novel method for the spectrophotometric determination of nitrite in water, *Talanta*, 66(5), pp. 1181-1186.
165. R. Burakham, M. Oshima, K. Grudpan, S. Motomizu, 2004, Simple flow-injection system for the simultaneous determination of nitrite and nitrate in water samples, *Talanta*, 64(5), pp. 1259-1265.
166. J.-L. Ravanat, R.J. Turesky, E. Gremaud, L.J. Trudel, R.H. Stadler, 1995, Determination of 8-oxoguanine in DNA by gas chromatography-mass spectrometry and HPLC-electrochemical detection: overestimation of the background level of the oxidized base by the gas chromatography-mass spectrometry assay, *Chemical research in toxicology*, 8(8), pp. 1039-1045.
167. J.M. Garrido, C. Delerue-Matos, F. Borges, T.R. Macedo, A. Oliveira-Brett, 2004, Electrochemical analysis of opiates—an overview, *Analytical letters*, 37(5), pp. 831-844.
168. J. Durst, A. Rudnev, A. Dutta, Y. Fu, J. Herranz, V. Kaliginedi, A. Kuzume, A.A. Permyakova, Y. Paratcha, P. Broekmann, 2015, Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction—a critical view on fundamentals, materials and applications, *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 69(12), pp. 769-776.
169. J.M. Spurgeon, B. Kumar, 2018, A comparative technoeconomic analysis of pathways for commercial electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to liquid products, *Energy & Environmental Science*, 11(6), pp. 1536-1551.
170. C.S. Chen, J.H. Wan, B.S. Yeo, 2015, Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethane using nanostructured Cu<sub>2</sub>O-derived copper catalyst and palladium (II) chloride, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(48), pp. 26875-26882.
171. J.S. Diercks, B. Pribyl-Kranewitter, J. Herranz, P. Chauhan, A. Faisnel, T.J. Schmidt, 2021, An online gas chromatography cell setup for



- accurate CO<sub>2</sub>-electroreduction product quantification, *Journal of The Electrochemical Society*, 168(6), p 064504.
172. A.A. Permyakova, J. Herranz, M. El Kazzi, J.S. Diercks, M. Povia, L.R. Mangani, M. Horisberger, A. Pătru, T.J. Schmidt, 2019, On the oxidation state of Cu<sub>2</sub>O upon electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: an XPS study, *ChemPhysChem*, 20(22), pp. 3120-3127.
  173. K. Iwase, K. Ebner, J.S. Diercks, V.A. Saveleva, S. Unsal, F. Krumeich, T. Harada, I. Honma, S. Nakanishi, K. Kamiya, 2021, Effect of cobalt speciation and the graphitization of the carbon matrix on the CO<sub>2</sub> electroreduction activity of Co/N-doped carbon materials, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(13), pp. 15122-15131.
  174. Z. Shen, G. Chen, X. Cheng, F. Xu, H. Huang, X. Wang, L. Yang, Q. Wu, Z. Hu, 2024, Self-enhanced localized alkalinity at the encapsulated Cu catalyst for superb electrocatalytic nitrate/nitrite reduction to NH<sub>3</sub> in neutral electrolyte, *Science Advances*, 10(28), p eadm9325.
  175. G.W. Latimer, Jr., G.W. Latimer, Jr. (Eds.) ,2023, *AF-1 Guidelines for Standard Method Performance Requirements*, in: Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL, Oxford University Press.
  176. R.B.B. E.W. Rice, A.D. Eaton, editors, 2017, Standard methods for the examination of water and wastewater, 23rd, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
  177. B. Rider, M. Mellon, 1946, Colorimetric determination of nitrites, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 18(2), pp. 96-99.
  178. G.W. Watt, J.D. Chrisp, 1952, Spectrophotometric method for determination of hydrazine, *Analytical Chemistry*, 24(12), pp. 2006-2008.
  179. A.J. Bard, L.R. Faulkner, 2001, Fundamentals and applications, *Electrochemical methods*, 2(482), pp. 580-632.
  180. T.T. Hoang, A.A. Gewirth, 2016, High activity oxygen evolution reaction catalysts from additive-controlled electrodeposited Ni and NiFe films, *Acs Catalysis*, 6(2), pp. 1159-1164.
  181. G.M. Brisard, E. Zenati, H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross, 1997, Underpotential deposition of lead on Cu (100) in the presence of chloride: ex-situ low-energy electron diffraction, auger electron spectroscopy, and electrochemical studies, *langmuir*, 13(8), pp. 2390-2397.
  182. T. Wu, X. Kong, S. Tong, Y. Chen, J. Liu, Y. Tang, X. Yang, Y. Chen, P. Wan, 2019, Self-supported Cu nanosheets derived from CuCl-CuO for

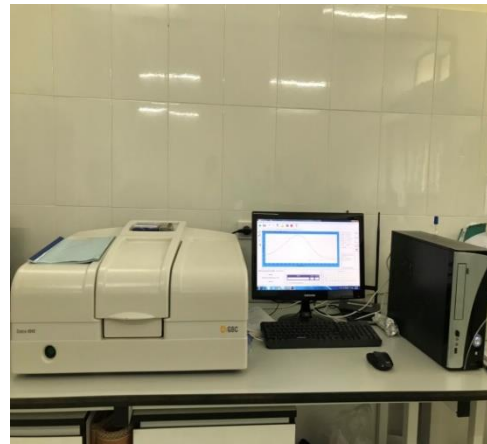
- highly efficient electrochemical degradation of  $\text{NO}_3^-$ , *Applied Surface Science*, 489, pp. 321-329.
183. A. El-Beqqali, A. Kussak, M. Abdel-Rehim, 2006, Fast and sensitive environmental analysis utilizing microextraction in packed syringe online with gas chromatography–mass spectrometry: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Journal of Chromatography A*, 1114(2), pp. 234-238.
  184. T.C. Detector, Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC, *Signal*, 1(R2), p R3.
  185. S.B. Patil, T.-R. Liu, H.-L. Chou, Y.-B. Huang, C.-C. Chang, Y.-C. Chen, Y.-S. Lin, H. Li, Y.-C. Lee, Y.J. Chang, 2021, Electrocatalytic reduction of  $\text{NO}_3^-$  to ultrapure ammonia on {200} facet dominant Cu nanodendrites with high conversion faradaic efficiency, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(33), pp. 8121-8128.
  186. F. Wang, X. Wang, Z. Chang, Y. Zhu, L. Fu, X. Liu, Y. Wu, 2016, Electrode materials with tailored facets for electrochemical energy storage, *Nanoscale Horizons*, 1(4), pp. 272-289.
  187. Y.-X. Lin, S.-N. Zhang, Z.-H. Xue, J.-J. Zhang, H. Su, T.-J. Zhao, G.-Y. Zhai, X.-H. Li, M. Antonietti, J.-S. Chen, 2019, Boosting selective nitrogen reduction to ammonia on electron-deficient copper nanoparticles, *Nature Communications*, 10(1), p 4380.
  188. D. Liu, M. Chen, X. Du, H. Ai, K.H. Lo, S. Wang, S. Chen, G. Xing, X. Wang, H. Pan, 2021, Development of electrocatalysts for efficient nitrogen reduction reaction under ambient condition, *Advanced Functional Materials*, 31(11), p 2008983.
  189. G. Qing, R. Ghazfar, S.T. Jackowski, F. Habibzadeh, M.M. Ashtiani, C.-P. Chen, M.R. Smith III, T.W. Hamann, 2020, Recent advances and challenges of electrocatalytic  $\text{N}_2$  reduction to ammonia, *Chemical reviews*, 120(12), pp. 5437-5516.
  190. M. Nazemi, S.R. Panikkanvalappil, M.A. El-Sayed, 2018, Enhancing the rate of electrochemical nitrogen reduction reaction for ammonia synthesis under ambient conditions using hollow gold nanocages, *Nano Energy*, 49, pp. 316-323.
  191. K. Chu, Y.-p. Liu, J. Wang, H. Zhang, 2019, NiO nanodots on graphene for efficient electrochemical  $\text{N}_2$  reduction to  $\text{NH}_3$ , *ACS Applied Energy Materials*, 2(3), pp. 2288-2295.
  192. W. Zang, T. Yang, H. Zou, S. Xi, H. Zhang, X. Liu, Z. Kou, Y. Du, Y.P. Feng, L. Shen, 2019, Copper single atoms anchored in porous nitrogen-doped carbon as efficient pH-universal catalysts for the nitrogen reduction reaction, *Acs Catalysis*, 9(11), pp. 10166-10173.

193. Z. Geng, Y. Liu, X. Kong, P. Li, K. Li, Z. Liu, J. Du, M. Shu, R. Si, J. Zeng, 2018, Achieving a record-high yield rate of 120.9 for N<sub>2</sub> electrochemical reduction over Ru single-atom catalysts, *Advanced Materials*, 30(40), p 1803498.
194. L. Li, C. Tang, D. Yao, Y. Zheng, S.-Z. Qiao, 2019, Electrochemical nitrogen reduction: identification and elimination of contamination in electrolyte, *ACS Energy Letters*, 4(9), pp. 2111-2116.
195. B.H. Suryanto, H.-L. Du, D. Wang, J. Chen, A.N. Simonov, D.R. MacFarlane, 2019, Challenges and prospects in the catalysis of electroreduction of nitrogen to ammonia, *Nature Catalysis*, 2(4), pp. 290-296.
196. C. Wang, F. Ye, J. Shen, K.-H. Xue, Y. Zhu, C. Li, 2022, In situ loading of Cu<sub>2</sub>O active sites on island-like copper for efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(5), pp. 6680-6688.
197. Q. Liu, L. Xie, J. Liang, Y. Ren, Y. Wang, L. Zhang, L. Yue, T. Li, Y. Luo, N. Li, 2022, Ambient ammonia synthesis via electrochemical reduction of nitrate enabled by NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire array, *Small*, 18(13), p 2106961.
198. X. Wang, M. Zhu, G. Zeng, X. Liu, C. Fang, C. Li, 2020, A three-dimensional Cu nanobelt cathode for highly efficient electrocatalytic nitrate reduction, *Nanoscale*, 12(17), pp. 9385-9391.
199. M.M. Shi, D. Bao, B.R. Wulan, Y.H. Li, Y.F. Zhang, J.M. Yan, Q. Jiang, 2017, Au Sub-Nanoclusters on TiO<sub>2</sub> toward Highly Efficient and Selective Electrocatalyst for N<sub>2</sub> Conversion to NH<sub>3</sub> at Ambient Conditions, *Adv Mater*, 29(17).
200. Z. Geng, Y. Liu, X. Kong, P. Li, K. Li, Z. Liu, J. Du, M. Shu, R. Si, J.A.-O. Zeng, Achieving a Record-High Yield Rate of 120.9 μgNH<sub>3</sub> mgcat.<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> for N<sub>2</sub> Electrochemical Reduction over Ru Single-Atom Catalysts, (1521-4095 (Electronic)).
201. L. Zhang, X.Q. Ji, X. Ren, Y.J. Ma, X.F. Shi, Z.Q. Tian, A.M. Asiri, L. Chen, B. Tang, X.P. Sun, 2018, Electrochemical Ammonia Synthesis via Nitrogen Reduction Reaction on a MoS<sub>2</sub> Catalyst: Theoretical and Experimental Studies, *Adv Mater*, 30(28).
202. K. Kim, C.Y. Yoo, J.N. Kim, H.C. Yoon, J.I. Han, 2016, Electrochemical Synthesis of Ammonia from Water and Nitrogen in Ethylenediamine under Ambient Temperature and Pressure, *J Electrochem Soc*, 163(14), pp. F1523-F1526.

203. K. Chu, Y.P. Liu, J. Wang, H. Zhang, 2019, NiO Nanodots on Graphene for Efficient Electrochemical N<sub>2</sub> Reduction to NH<sub>3</sub>, *Acs Appl Energ Mater*, 2(3), pp. 2288-2295.
204. S. Mukherjee, D.A. Cullen, S. Karakalos, K.X. Liu, H. Zhang, S. Zhao, H. Xu, K.L. More, G.F. Wang, G. Wu, 2018, Metal-organic framework-derived nitrogen-doped highly disordered carbon for electrochemical ammonia synthesis using N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in alkaline electrolytes, *Nano Energy*, 48, pp. 217-226.
205. Y.X. Lin, S.N. Zhang, Z.H. Xue, J.J. Zhang, H. Su, T.J. Zhao, G.Y. Zhai, X.H. Li, M. Antonietti, J.S. Chen, 2019, Boosting selective nitrogen reduction to ammonia on electron-deficient copper nanoparticles, *Nat Commun*, 10.
206. F. Wang, Y.P. Liu, H. Zhang, K. Chu, 2019, CuO/Graphene Nanocomposite for Nitrogen Reduction Reaction, *Chemcatchem*, 11(5), pp. 1441-1447.
207. P. Jing, P. Liu, M. Hu, X. Xu, B. Liu, J. Zhang, 2022, Formation of Interfacial Cu-[OX]<sub>n</sub>-Ce Structures with Oxygen Vacancies for Enhanced Electrocatalytic Nitrogen Reduction, *Small*, 18(23), p e2201200.
208. W.J. Zang, T. Yang, H.Y. Zou, S.B. Xi, H. Zhang, X.M. Liu, Z.K. Kou, Y.H. Du, Y.P. Feng, L. Shen, L.L. Duan, J. Wang, S.J. Pennycook, 2019, Copper Single Atoms Anchored in Porous Nitrogen-Doped Carbon as Efficient pH-Universal Catalysts for the Nitrogen Reduction Reaction, *Acs Catal*, 9(11), pp. 10166-10173.

**PHỤ LỤC****Phụ lục A. Một số thiết bị sử dụng trong nghiên cứu**

*Phụ lục Hình A.1. Thiết bị sắc ký khí GC.*



*Phụ lục Hình A.2. Thiết bị điện hoá, UV-Vis, XRD.*

### Phụ lục B. Quy định AOAC

*Phụ lục Bảng B.1.* Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau theo AOAC [175].

TT	Hàm lượng %	Tỷ lệ chất	Đơn vị	RSD (%)
1	100	1	100%	1,3
2	10	$10^{-1}$	10%	1,8
3	1	$10^{-2}$	1%	2,7
4	0,1	$10^{-3}$	0,1 %	3,7
5	0,01	$10^{-4}$	100 ppm	5,3
6	0,001	$10^{-5}$	10 ppm	7,3
7	0,0001	$10^{-6}$	1 ppm	11
8	0,00001	$10^{-7}$	100 ppb	15
9	0,000001	$10^{-8}$	10 ppb	21
10	0,0000001	$10^{-9}$	1 ppb	30

*Phụ lục Bảng B.2.* Độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC) [175].

TT	Hàm lượng [%]	Tỷ lệ chất	Đơn vị	Độ thu hồi [%]
1	100	1	100%	98-102
2	$\geq 10$	$10^{-1}$	10%	98-102
3	$\geq 1$	$10^{-2}$	1%	97-103
4	$\geq 0,1$	$10^{-3}$	0,1 %	95-105
5	0,01	$10^{-4}$	100 ppm	90-107
6	0,001	$10^{-5}$	10 ppm	80-110
7	0,0001	$10^{-6}$	1 ppm	80-110
8	0,00001	$10^{-7}$	100 ppb	80-110
9	0,000001	$10^{-8}$	10 ppb	60-115
10	0,0000001	$10^{-9}$	1 ppb	40-120

## Phụ lục C. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích khí H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

### C.1. Khảo sát điều kiện tách giữa peak khí H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> – Xác định độ phân giải R

*Phụ lục Bảng C.1. Độ phân giải giữa peak H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 30°C.*

<b>p</b>	<b>t(H<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>W(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	3,750	7,210	2,990	4,290	1,300	5,180	9,720	4,540	<b>1,185</b>
<b>1,5</b>	0,908	1,608	0,643	1,175	0,532	1,307	1,917	0,610	<b>1,226</b>
<b>2,0</b>	0,524	0,921	0,388	0,652	0,264	0,764	1,081	0,317	<b>1,367</b>
<b>2,5</b>	0,374	0,649	0,278	0,45	0,172	0,554	0,746	0,192	<b>1,511</b>
<b>3,0</b>	0,290	0,497	0,220	0,340	0,120	0,422	0,571	0,149	<b>1,539</b>
<b>3,5</b>	0,243	0,424	0,187	0,283	0,096	0,361	0,484	0,123	<b>1,653</b>
<b>4,0</b>	0,204	0,358	0,159	0,240	0,081	0,307	0,410	0,103	<b>1,674</b>

*Phụ lục Bảng C.2. Độ phân giải giữa peak H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 35°C.*

<b>p</b>	<b>t(H<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>W(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	3,570	6,800	2,197	4,210	2,013	4,920	8,330	3,410	<b>1,191</b>
<b>1,5</b>	0,904	1,567	0,660	1,140	0,480	1,273	1,880	0,607	<b>1,220</b>
<b>2,0</b>	0,524	0,897	0,393	0,648	0,255	0,744	1,076	0,332	<b>1,271</b>
<b>2,5</b>	0,372	0,634	0,278	0,453	0,175	0,525	0,742	0,217	<b>1,337</b>
<b>3,0</b>	0,284	0,487	0,220	0,346	0,126	0,409	0,570	0,161	<b>1,415</b>
<b>3,5</b>	0,241	0,412	0,184	0,288	0,104	0,352	0,475	0,123	<b>1,507</b>
<b>4,0</b>	0,202	0,348	0,159	0,240	0,0811	0,296	0,401	0,105	<b>1,569</b>

*Phụ lục Bảng C.3. Độ phân giải giữa peak H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 40°C.*

<b>p</b>	<b>t(H<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>W(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	3,884	6,980	1,436	4,741	3,305	5,303	8,305	3,002	<b>0,982</b>
<b>1,5</b>	0,930	1,553	0,661	1,138	0,477	1,258	1,870	0,612	<b>1,144</b>
<b>2,0</b>	0,529	0,880	0,400	0,640	0,240	0,722	1,037	0,315	<b>1,265</b>
<b>2,5</b>	0,371	0,619	0,280	0,454	0,174	0,518	0,722	0,204	<b>1,312</b>
<b>3,0</b>	0,289	0,479	0,220	0,349	0,129	0,401	0,554	0,153	<b>1,348</b>
<b>3,5</b>	0,243	0,402	0,184	0,288	0,104	0,343	0,463	0,120	<b>1,420</b>
<b>4,0</b>	0,205	0,341	0,159	0,244	0,085	0,291	0,393	0,102	<b>1,455</b>

*Phụ lục Bảng C.4. Độ phân giải giữa peak H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 45°C.*

<b>p</b>	<b>t(H<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>W(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	3,580	6,610	0,980	4,020	3,040	5,180	7,630	2,450	<b>1,104</b>

<b>1,5</b>	0,922	1,520	0,659	1,091	0,432	1,254	1,78	0,526	<b>1,248</b>
<b>2,0</b>	0,524	0,872	0,396	0,649	0,253	0,720	1,010	0,290	<b>1,282</b>
<b>2,5</b>	0,371	0,612	0,295	0,459	0,164	0,504	0,708	0,204	<b>1,310</b>
<b>3,0</b>	0,289	0,472	0,217	0,347	0,130	0,393	0,541	0,148	<b>1,317</b>
<b>3,5</b>	0,245	0,398	0,185	0,290	0,105	0,331	0,455	0,124	<b>1,336</b>
<b>4,0</b>	0,205	0,334	0,158	0,245	0,087	0,283	0,383	0,100	<b>1,380</b>

*Phụ lục Bảng C.5. Độ phân giải giữa peak H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 50°C.*

<b>p</b>	<b>t(H<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)</b>	<b>W(H<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	3,390	6,100	0,660	4,070	3,410	5,250	7,310	2,060	<b>0,991</b>
<b>1,5</b>	0,913	1,500	0,690	1,060	0,370	1,220	1,790	0,570	<b>1,249</b>
<b>2,0</b>	0,528	0,853	0,386	0,634	0,248	0,730	0,994	0,264	<b>1,270</b>
<b>2,5</b>	0,375	0,603	0,278	0,453	0,175	0,505	0,687	0,182	<b>1,277</b>
<b>3,0</b>	0,293	0,465	0,217	0,349	0,132	0,390	0,525	0,135	<b>1,288</b>
<b>3,5</b>	0,244	0,387	0,184	0,290	0,106	0,327	0,442	0,115	<b>1,294</b>
<b>4,0</b>	0,206	0,329	0,159	0,244	0,085	0,276	0,376	0,100	<b>1,330</b>

## **C.2. Khảo sát điều kiện tách giữa peak khí N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> – Xác định độ phân giải R**

*Phụ lục Bảng C.6. Độ phân giải giữa peak N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 30°C.*

<b>p</b>	<b>t(N<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>W(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	12,314	7,210	9,492	16,535	7,043	5,180	9,720	4,540	<b>0,881</b>
<b>1,5</b>	2,700	1,608	2,329	3,223	0,894	1,307	1,917	0,610	<b>1,452</b>
<b>2,0</b>	1,545	0,921	1,351	1,780	0,429	0,764	1,081	0,317	<b>1,673</b>
<b>2,5</b>	1,088	0,648	0,972	1,246	0,274	0,541	0,754	0,213	<b>1,807</b>
<b>3,0</b>	0,823	0,497	0,743	0,931	0,188	0,422	0,571	0,149	<b>1,935</b>
<b>3,5</b>	0,757	0,424	0,691	0,848	0,157	0,361	0,484	0,123	<b>2,379</b>
<b>4,0</b>	0,638	0,358	0,589	0,717	0,128	0,307	0,410	0,103	<b>2,424</b>

*Phụ lục Bảng C.7. Độ phân giải giữa peak N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 35°C.*

<b>p</b>	<b>t(N<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>W(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	11,396	6,800	8,672	15,432	6,760	4,920	8,330	3,410	<b>0,904</b>
<b>1,5</b>	2,579	1,567	2,163	3,083	0,920	1,273	1,880	0,607	<b>1,325</b>
<b>2,0</b>	1,469	0,897	1,295	1,703	0,408	0,744	1,076	0,332	<b>1,546</b>
<b>2,5</b>	1,030	0,634	0,915	1,180	0,265	0,525	0,742	0,217	<b>1,643</b>
<b>3,0</b>	0,788	0,487	0,713	0,900	0,187	0,409	0,570	0,161	<b>1,730</b>



<b>3,5</b>	0,705	0,412	0,643	0,799	0,156	0,352	0,475	0,123	<b>2,100</b>
<b>4,0</b>	0,598	0,348	0,545	0,676	0,131	0,296	0,401	0,105	<b>2,117</b>

*Phụ lục Bảng C.8. Độ phân giải giữa peak N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 40°C.*

<b>p</b>	<b>t(N<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>W(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	11,435	6,980	8,703	15,589	6,886	5,303	8,305	3,002	<b>0,901</b>
<b>1,5</b>	2,494	1,553	2,119	2,985	0,866	1,258	1,870	0,612	<b>1,273</b>
<b>2,0</b>	1,404	0,880	1,218	1,618	0,400	0,722	1,037	0,315	<b>1,466</b>
<b>2,5</b>	0,984	0,619	0,871	1,128	0,257	0,518	0,722	0,204	<b>1,583</b>
<b>3,0</b>	0,758	0,479	0,669	0,855	0,186	0,401	0,554	0,153	<b>1,646</b>
<b>3,5</b>	0,665	0,402	0,608	0,757	0,149	0,343	0,463	0,120	<b>1,955</b>
<b>4,0</b>	0,564	0,341	0,514	0,639	0,125	0,291	0,393	0,102	<b>1,965</b>

*Phụ lục Bảng C.9. Độ phân giải giữa peak N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 45°C.*

<b>p</b>	<b>t(N<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>W(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	10,371	6,610	8011	13,852	5,841	5,180	7,630	2,450	<b>0,907</b>
<b>1,5</b>	2,363	1,520	1,973	2,792	0,819	1,254	1,780	0,526	<b>1,254</b>
<b>2,0</b>	1,339	0,872	1,147	1,546	0,399	0,720	1,010	0,290	<b>1,356</b>
<b>2,5</b>	0,933	0,612	0,820	1,070	0,250	0,504	0,708	0,204	<b>1,414</b>
<b>3,0</b>	0,717	0,472	0,636	0,813	0,177	0,393	0,541	0,148	<b>1,508</b>
<b>3,5</b>	0,632	0,398	0,572	0,721	0,149	0,331	0,455	0,124	<b>1,714</b>
<b>4,0</b>	0,533	0,334	0,487	0,608	0,121	0,283	0,383	0,100	<b>1,801</b>

*Phụ lục Bảng C.10. Độ phân giải giữa peak N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở 50°C.*

<b>p</b>	<b>t(N<sub>2</sub>)</b>	<b>t(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)</b>	<b>W(N<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>x<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	<b>W(O<sub>2</sub>)</b>	<b>R</b>
<b>1,0</b>	10,042	6,100	7,574	13,369	5,795	5,250	7,310	2,060	<b>1,004</b>
<b>1,5</b>	2,254	1,500	1,906	2,678	0,772	1,220	1,790	0,570	<b>1,124</b>
<b>2,0</b>	1,274	0,853	1,100	1,471	0,371	0,730	0,994	0,264	<b>1,326</b>
<b>2,5</b>	0,892	0,603	0,785	1,022	0,237	0,505	0,687	0,182	<b>1,379</b>
<b>3,0</b>	0,684	0,465	0,604	0,786	0,182	0,309	0,525	0,135	<b>1,381</b>
<b>3,5</b>	0,601	0,387	0,541	0,681	0,140	0,327	0,442	0,115	<b>1,678</b>
<b>4,0</b>	0,508	0,329	0,462	0,575	0,113	0,276	0,376	0,100	<b>1,681</b>

Trong đó:

t(H<sub>2</sub>): thời gian lưu của khí H<sub>2</sub>

t(O<sub>2</sub>): thời gian lưu của khí O<sub>2</sub>

$t(N_2)$ : thời gian lưu của khí  $N_2$

$x_1(H_2)$ : tọa độ giao trục hoành của điểm đầu trong cách tính độ rộng chân peak của  $H_2$

$x_2(H_2)$ : tọa độ giao trục hoành của điểm cuối trong cách tính độ rộng chân peak của  $H_2$

$W(H_2)$ : Độ rộng chân peak  $H_2$

$x_1(O_2)$ : tọa độ giao trục hoành của điểm đầu trong cách tính độ rộng chân peak của  $O_2$

$x_2(O_2)$ : tọa độ giao trục hoành của điểm cuối trong cách tính độ rộng chân peak của  $O_2$

$W(O_2)$ : Độ rộng chân peak  $O_2$

$x_1(N_2)$ : tọa độ giao trục hoành của điểm đầu trong cách tính độ rộng chân peak của  $N_2$

$x_2(N_2)$ : tọa độ giao trục hoành của điểm cuối trong cách tính độ rộng chân peak của  $N_2$

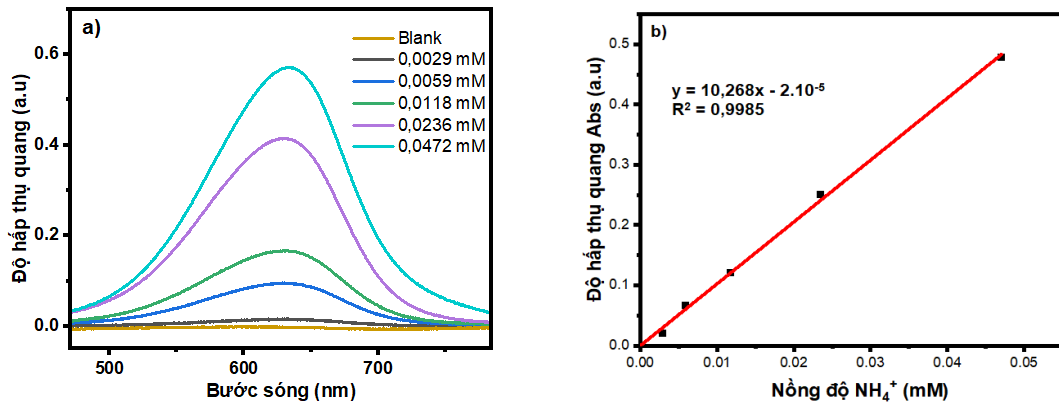
$W(N_2)$ : Độ rộng chân peak  $N_2$

R: Độ phân giải

## **Phụ lục D. Kết quả phân tích các sản phẩm trong dung dịch của phản ứng khử nitrate**

### **D.1. Kết quả phân tích $NH_4^+$**

<b>TT</b>	<b>Nồng độ <math>NH_4^+</math> (mg/L)</b>	<b>Nồng độ <math>NH_4^+</math> (mM)</b>	<b>Độ hấp thụ (Abs)</b>
1	0,00	0,00	$-4,92011 \times 10^{-4}$
2	0,05	0,0029	0,02012
3	0,10	0,0059	0,06643
4	0,20	0,0118	0,12075
5	0,40	0,0236	0,25085
6	0,80	0,0472	0,47841



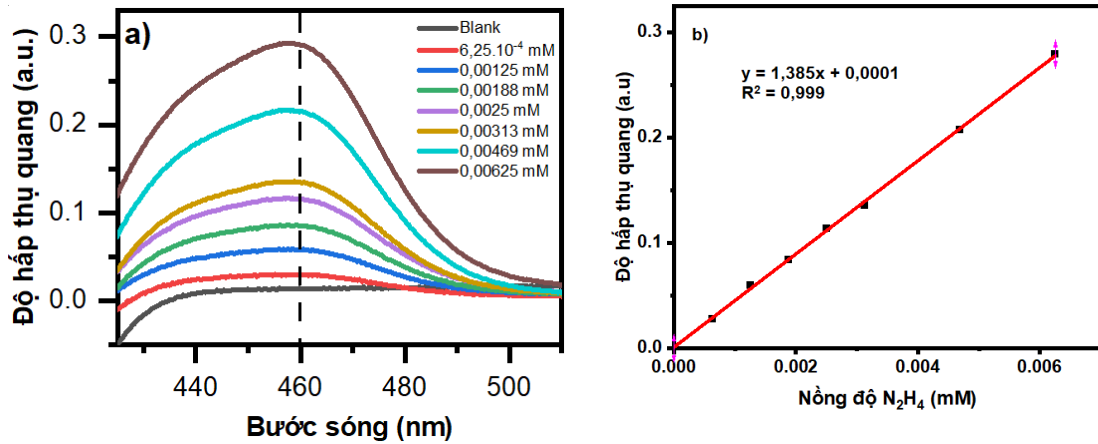
Phụ lục Hình D.1. a) Phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm phản ứng ngưng tụ indol phenol-blue giữa  $\text{NH}_4^+$  và indol phenol; b) Đường chuẩn tương ứng của của sản phẩm phản ứng ngưng tụ indol phenol-blue giữa  $\text{NH}_4^+$  và indol phenol trong  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M sau khi để yên trong 2 giờ ở điều kiện môi trường thường.

Phụ lục Hình D.1.a là phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm phản ứng ngưng tụ indol phenol-blue giữa  $\text{NH}_4^+$  và indol phenol trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M. Từ hình ảnh phổ ta thấy rằng cường độ hấp thụ tại bước sóng  $\lambda = 640\text{nm}$  tăng lên khi nồng độ chất  $\text{NH}_4^+$  tăng lên.

Phụ lục Hình D.1.b là đường chuẩn của sản phẩm phản ứng ngưng tụ indol phenol-blue giữa  $\text{NH}_4^+$  và indol phenol xây dựng tại bước sóng  $\lambda = 640\text{nm}$ . Theo kết quả xây dựng đường chuẩn trên phần mềm Origin 8.5, phương trình đường chuẩn có giá trị:  $y = 0,604x - 0,0000176$  với hệ số tương quan  $R^2 = 0,998$ .

## D.2. Kết quả phân tích $\text{N}_2\text{H}_4$

TT	Nồng độ $\text{N}_2\text{H}_4$ (mg/L)	Nồng độ $\text{N}_2\text{H}_4$ (mM)	Độ hấp thụ (Abs)
1	0,0	0,0	$-2,17 \times 10^{-4}$
2	0,02	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,0278
3	0,04	0,00125	0,0594
4	0,06	0,00188	0,0837
5	0,08	0,0025	0,1137
6	0,1	0,00313	0,1352
7	0,15	0,00469	0,2074
8	0,2	0,00625	0,2792

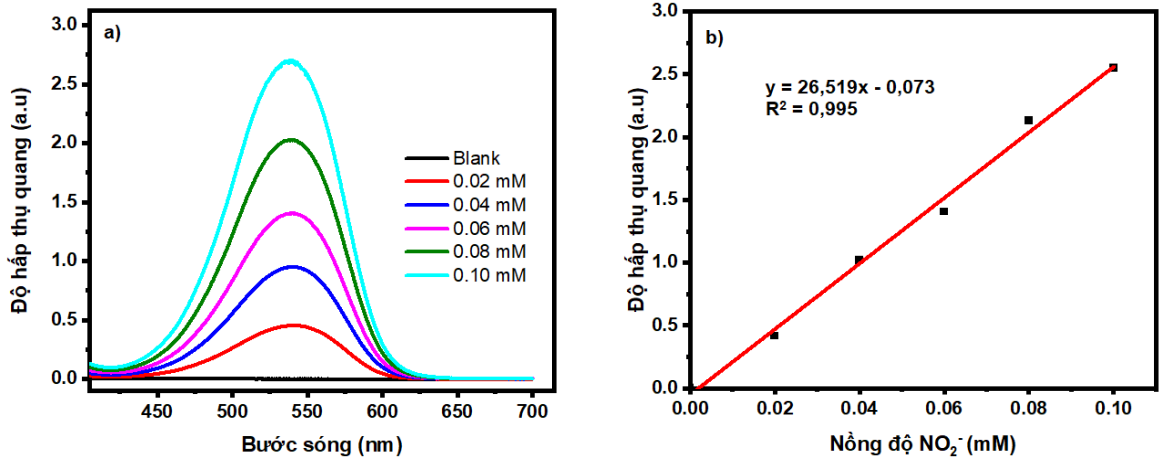


Phụ lục Hình D.2. a) Phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm phản ứng giữa  $N_2H_4$  và p-dimethylaminobenz aldehyde trong  $Na_2SO_4$  0,5 M sau khi để yên trong 10 phút ở điều kiện thường; b) Đường chuẩn của sản phẩm phản ứng giữa  $N_2H_4$  và p-dimethylaminobenz aldehyde trong  $Na_2SO_4$  0,5 M.

Phụ lục Hình D.2.b là đường chuẩn của sản phẩm phản ứng giữa  $N_2H_4$  và p-dimethylaminobenz aldehyde xây dựng tại bước sóng  $\lambda = 460\text{nm}$ . Theo kết quả xây dựng đường chuẩn trên phần mềm Origin 8.5, phương trình đường chuẩn có giá trị:  $y = 1,385x + 0,0001$  với hệ số tương quan  $R^2 = 0,999$ .

### D.3. Kết quả phân tích $NO_2^-$

TT	Nồng độ $NO_2^-$ (mM)	Độ hấp thụ (Abs)
1	0	-0,00015
2	0,02	0,41667
3	0,04	1,01854
4	0,06	1,40648
5	0,08	2,13156
6	0,10	2,55042



Phụ lục Hình D.3. a) Phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm phản ứng tạo thành hợp chất azo giữa  $\text{NO}_2^-$  và diazo trong  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M; b) Đường chuẩn nitrite của sản phẩm phản ứng tạo thành hợp chất azo giữa  $\text{NO}_2^-$  và diazo trong  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M.

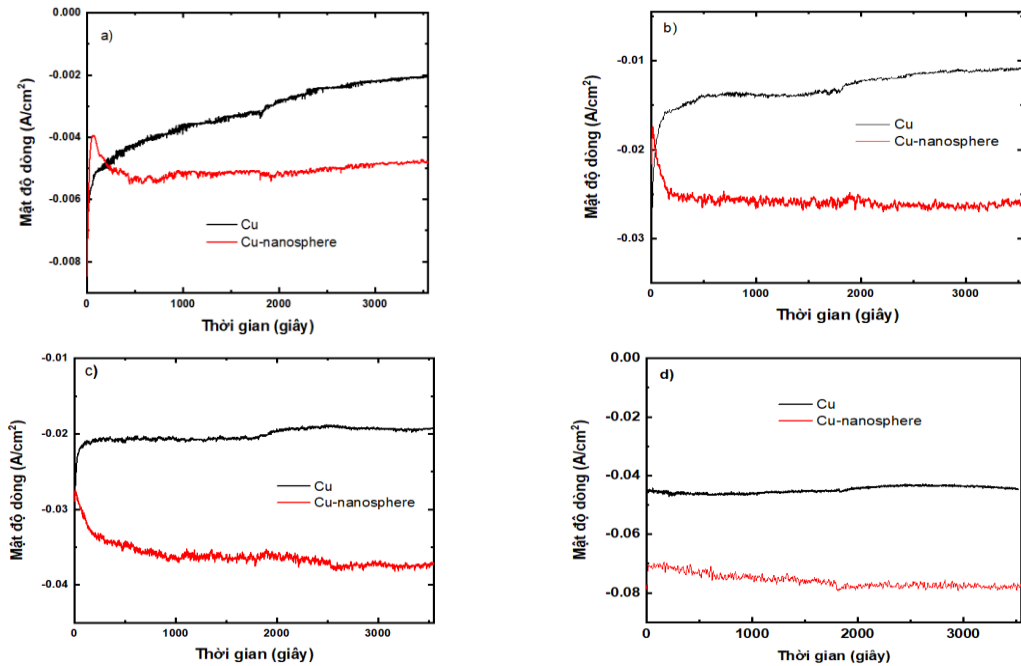
Phụ lục Hình D.3.a là phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm phản ứng tạo thành hợp chất azo giữa  $\text{NO}_2^-$  và diazo trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M. Từ hình ảnh phổ ta thấy rằng cường độ hấp thụ tại bước sóng  $\lambda = 540\text{nm}$  tăng lên khi nồng độ chất  $\text{NO}_2^-$  tăng lên.

Phụ lục Hình D.3.b là đường chuẩn của sản phẩm phản ứng tạo thành hợp chất azo giữa  $\text{NO}_2^-$  và diazo xây dựng tại bước sóng  $\lambda = 540\text{nm}$ . Theo kết quả xây dựng đường chuẩn trên phần mềm Origin 8.5, phương trình đường chuẩn có giá trị:  $y = 26,519x - 0,073$  với hệ số tương quan  $R^2 = 0,995$ .

### Phụ lục E. Bảng thông số thể hiện sự ổn định của điện cực Cu-nanosphere theo thời gian của phản ứng khử Nitrate bằng phương pháp điện hóa

Chu kỳ	Cường độ dòng điện tổng (mA)	Diện tích phản diện cực phản ứng ( $\text{cm}^2$ )	Mật độ dòng điện tổng ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Thể tích dung dịch (ml)	Thời gian khử (s)	Nồng độ $\text{NH}_4^+$ (M)	Cường độ dòng điện $\text{NH}_4^+$ (mA)	Mật độ dòng điện của $\text{NH}_4^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Hiệu suất Faraday của $\text{NH}_4^+$ (%)	Năng suất ( $\text{mg}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ )
1	-67.0	0.9	-74.44444	48.0	3600	0.00579	-59.6	-66.22044	88.95284	5.2496
2	-71.0	0.9	-78.88889	49.0	3600	0.00566	-59.47	-66.08225	83.76623	5.23864
3	-70.0	0.9	-77.77778	48.5	3600	0.00581	-60.45	-67.16448	86.35433	5.32444
4	-67.0	0.9	-74.44444	48.5	3600	0.00563	-58.56	-65.06125	87.39571	5.15771
5	-66.0	0.9	-73.33333	49.0	3600	0.00525	-55.17	-61.29537	83.5846	4.85917
6	-72.0	0.9	-80	50.0	3600	0.00524	-56.18	-62.42716	78.03395	4.94889
7	-65.0	0.9	-72.22222	49.0	3600	0.00545	-57.27	-63.63043	88.10368	5.04428
8	-69.0	0.9	-76.66667	48.0	3600	0.00567	-58.36	-64.848	84.58435	5.1408
9	-72.0	0.9	-80	50.0	3600	0.00538	-57.69	-64.09506	80.11883	5.08111
10	-69.0	0.9	-76.66667	49.0	3600	0.00554	-58.21	-64.68121	84.3668	5.12758

**Phụ lục F. Mật độ dòng của điện cực Cu và Cu-nanosphere theo thời gian tại thế các thế: a) -0,4V; b) -0,7V; c) -1,0V và d) -1,3V so với RHE trong dung dịch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M + NaNO<sub>3</sub> 0,1M.**



**Phụ lục G. Chất xúc tác điện cho NRR trong điều kiện môi trường thường**

*Phụ lục Bảng G.1.* Hoạt tính xúc tác điện của phản ứng NRR đối với điện cực nano Cu và các điện cực khác được công bố trong dung dịch nước ở điều kiện thường.

Xúc tác	Chất điện ly	Điện thế	Hiệu suất Faraday	Hiệu suất	TLTK
Nano rỗng bằng Au	LiClO <sub>4</sub> 0.5M	-0.4V vs. RHE	30.2% at -0.5V	4μg/h.cm <sup>2</sup> at -0.4V	[190]
Au/TiO <sub>2</sub>	HCl 0.1 M	-0.2V vs. RHE	8.11%	21.4 μg/h.cm <sup>2</sup> *	[199]
Ru đơn nguyên tử/ C pha tạp N	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05 M	-0.2V vs. RHE	29.6%	30.84 μg/h.cm <sup>2</sup>	[200]
MoS <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	-0.5V vs. RHE	1.17%	5.38 μg/h.cm <sup>2</sup>	[201]
Ni wire	LiCl/EDA 0.1M	1.8V full cell	17.2%	2.19 μg/h.cm <sup>2</sup>	[202]
NiO hạt nano	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	-0.7V vs. RHE	7.8%	18.6 μg/h.mg <sub>cat</sub>	[203]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu	KOH 0.1 M	-0.1V vs. RHE	24.4%	15.66 μg/h.mg <sub>cat</sub>	[107]
C-ZIF	KOH 0.1M	-0.3V vs. RHE	10.2%	57.8 μg/h.cm <sup>2</sup> *	[204]
Cu/PI	KOH 0.1 M	-0.4V vs. RHE	6.56%	17.2 μg/h.cm <sup>2</sup>	[205]

CuO/RGO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M	-0.75V vs. RHE	3.9%	11.0 μg/h.cm <sup>2</sup>	[206]
Cu-[OX]-Ce	KOH 0.1 M	-0.3V vs. RHE	18.21%	22.93 μg/h.cm <sup>2</sup> <sub>*</sub>	[207]
NC-Cu đơn nguyên tử	KOH 0.1 M	-0.35V vs. RHE	13.8%	53.3 μg/h.mg <sub>cat</sub>	[208]
Cu-nanosphere	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	-0.4V and -0.5V vs. RHE	41.6% at -0.4V	16.2μg/h.cm <sup>2</sup> at -0.5V	Nghiên cứu này