

**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 GHEP NỐI HỆ ĐIỆN HÓA VỚI SẮC KÝ
KHÍ ĐỂ PHÂN TÍCH CÁC SẢN PHẨM CỦA
PHẢN ỨNG KHỬ CÁC HỢP CHẤT CHỨA NITROGEN**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Hà Nội - 2024

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: TS. Dương Tuấn Hưng – Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
2. Người hướng dẫn 2: TS. Hoàng Thị Hương Thảo – Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phản biện 1: PGS.TS. Phạm Hồng Phong

Phản biện 2: PGS.TS. Phạm Tiến Đức

Phản biện 3: PGS.TS. Chu Đình Bính

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00, ngày 12 tháng 12 năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

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 (NH_3) là một trong những hóa chất quan trọng được sử dụng và sản xuất nhiều nhất trên thế giới hiện nay. Ngoài ra gần đây NH_3 còn thu hút nhiều sự chú ý như một hóa chất dự trữ năng lượng chứa hydrogen nhưng không chứa carbon, có thể được sử dụng trực tiếp trong pin nhiên liệu amoniac hoặc gián tiếp trong pin nhiên liệu hydrogen. Hiện nay trong công nghiệp, quá trình tổng hợp NH_3 là một thách thức to lớn về mặt năng lượng, trong đó chủ yếu dựa vào quy trình nổi tiếng Haber-Bosch.

Xuất phát từ vấn đề đó, quá trình chuyển hóa nitrogen từ NO_3^- và N_2 thành 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 NO_3^- và N_2 thành 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.

Tuy nhiên, phản ứng khử điện hóa NO_3^- và N_2 thành NH_3 còn tồn tại hai vấn đề chính. Một là hiệu suất chuyển hóa NO_3^- và N_2 thành NH_3 còn thấp do động học chậm chạp và phản ứng phụ tạo khí H_2 (HER) có tính cạnh tranh cao, dẫn đến phản ứng có hoạt tính thấp và tính chọn lọc kém. Do đó, việc nghiên cứu các chất xúc tác hiệu quả làm tăng tốc độ phản ứng khử điện hóa NO_3^- và N_2 thành 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 nitrat (NO_3RR) 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 NO_3RR và NRR.

Hai là, việc phân tích và đánh giá các sản phẩm tạo thành của quá trình phản ứng NO_3RR 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

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. 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.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- 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.

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

- 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

Chương 1 gồm 42 trang, trình bày tổng quan tài liệu về phản ứng khử nitrate (NO_3RR) và khử nitrogen (NRR) bằng điện hóa bao gồm: tổng quan về cơ chế phản ứng, một số loại xúc tác điện hóa sử dụng trong phản ứng khử NO_3RR và NRR ; tổng quan về việc sử dụng điện cực Cu và xúc tác Cu trong phản ứng khử NO_3RR và NRR bằng phương pháp điện hóa; tổng quan về phương pháp nghiên cứu và phân tích sản phẩm của phản ứng khử nitrate.

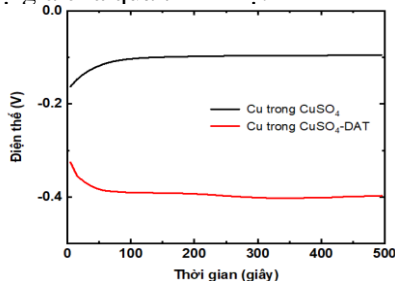
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

Chương 2 gồm 20 trang, trình bày chi tiết về các phương pháp nghiên cứu bao gồm: Chế tạo điện cực và đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu điện cực; thiết lập ghép nối hệ điện hóa với sắc ký khí (EC-GC); xây dựng phương pháp phân tích các sản phẩm trong pha khí của phản ứng điện hóa khử nitrate và phương pháp phân tích các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa.

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 mật độ dòng mạ không đổi tại $4,5\text{mA/cm}^2$ trong 500 giây. Trong đó dung dịch mạ chứa Cu^{2+} là ion mạ và 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT) là phụ gia của quá trình mạ.

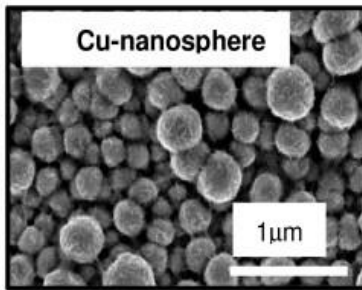


Hình 3.1. Đường điện thế theo thời gian ở mật độ $-4,5\text{mA/cm}^2$ của điện cực Cu trong dung dịch $CuSO_4\ 0.1\text{M}$ và trong dung dịch $CuSO_4\ 0.1\text{M} + \text{DAT}\ 10\text{mM}$.

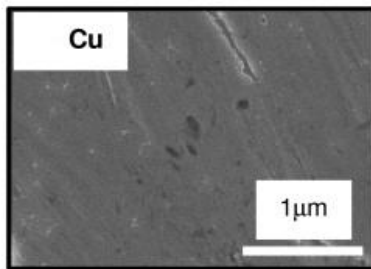
Hình ảnh SEM và hình ảnh quang học trong Hình 3.2 cho thấy điện cực Cu mạ trong dung dịch có phụ gia DAT có dạng hạt cầu kích thước ~ 30 nm. Bề mặt điện cực Cu có cấu trúc nano hạt cầu này có màu đen nhám. Ngược lại, tấm Cu trần có bề mặt kim loại nhẵn sáng bóng với màu đỏ vàng đặc trưng của đồng (Hình 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).

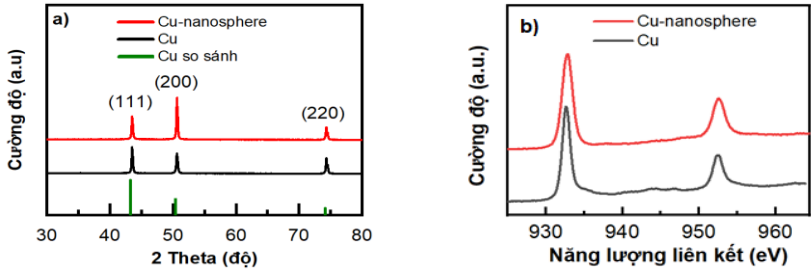
Phổ XPS của vật liệu Cu và Cu-nanosphere (Hình 3.4b) cũng xác nhận đặc tính kim loại của cả Cu và Cu-nanosphere.



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

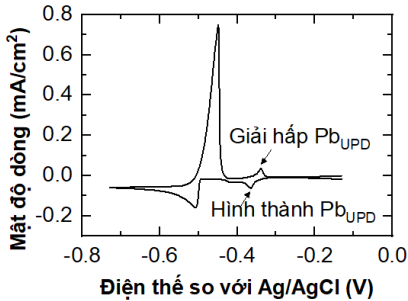


Hình 3.3. Hình ảnh SEM và hình ảnh quang học của điện cực Cu.



Hình 3.4. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và b) phổ XPS của 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). 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. Đường cong CV của Pb trên nền Cu đa tinh thể trong dung dịch HClO_4 100 mM + $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 1 mM + KCl 20 mM.

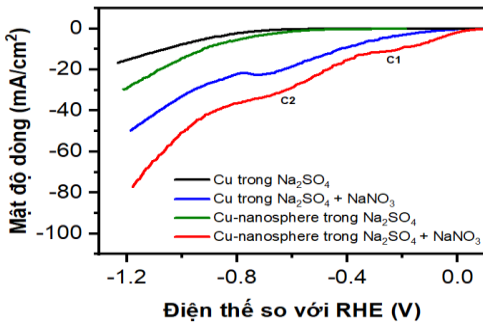
Bảng 3.1. Điện tích PbUPD của điện cực Cu và Cu-nanosphere

Mẫu	Điện tích Pb_{UPD} $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Điện tích hoạt động/Điện tích hình học
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. Các ngăn anot và catot được ngăn cách bằng màng trao đổi proton Nafion-117 để tránh quá trình oxy hóa sản phẩm ở điện cực anot.



Hình 3.6. Đường điện thế quét tuyến tính LSV trong Na_2SO_4 có và không có 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 Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ có chứa và không có chứa NaNO_3 $0,1 \text{ M}$. Dòng khử trong dung dịch chất điện ly không có NaNO_3 là quá trình khử nước thành H_2 . Dòng khử trong dung dịch chất điện ly có chứa NaNO_3 là quá trình khử của cả NO_3^- và nước.

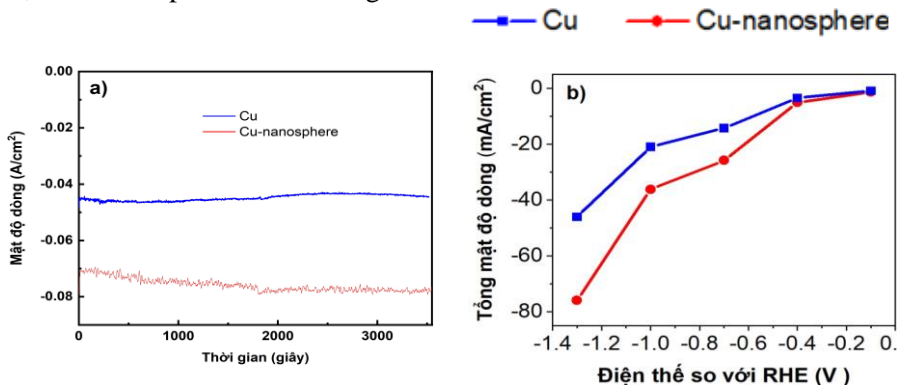
Hình 3.6 cho thấy điện cực Cu và Cu-nanosphere có hoạt tính điện hóa cao hơn trong dung dịch chất điện ly có chứa NaNO_3 (đường màu xanh lam và đỏ) so với trong dung dịch chất điện ly không có NaNO_3 (đường màu đen và xanh lục).

Trong khi phép đo Von-Ampe quét thế tuyến tính LSV của các điện cực trong dung dịch không có NaNO_3 thể hiện các đường quét catot mượt do sự tạo thành của chỉ một sản phẩm H_2 thì LSV trong dung dịch có chứa NaNO_3 thể hiện các đỉnh dạng gợn sóng không rõ ràng ở $\sim -0,2 \text{ V}$ (C_1) và $\sim -0,6 \text{ V}$ (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 NO_3^- thành NO_2^- (phương trình 3.2), C_2 đại diện cho quá trình khử NO_2^- thành NH_4^+ . 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 $0,1 \text{ V}$. Mật độ dòng khử của Cu-nanosphere cao hơn Cu $\sim 1,5$ lần.

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) Đường dòng điện theo thời gian CA của điện cực Cu và Cu-nanosphere trong dung dịch Na_2SO_4 0,5 M + 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.

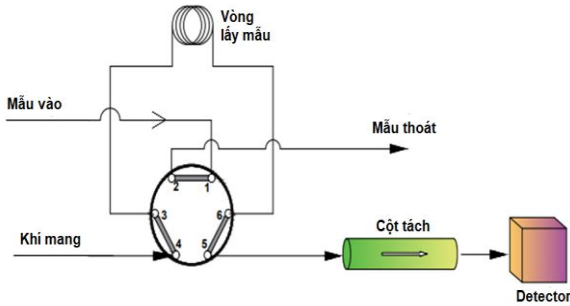
Hình 3.7 là đường mật độ dòng của điện cực Cu và Cu-nanosphere theo thời gian tại thế -1,3V so với RHE trong dung dịch Na_2SO_4 0,5M + NaNO_3 0,1M. Từ mật độ dòng khử thu được tại các thế khử khác nhau, mật độ dòng khử trung bình tại mỗi thế khử của phản ứng khử được tính toán và thể hiện trong Hình 3.7b. Hình 3.7b cho thấy Cu-nanosphere thể hiện mật độ dòng khử cao hơn Cu ở mọi điện thế.

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

3.3.1. Bộ lấy mẫu khí tự động

Để giải 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

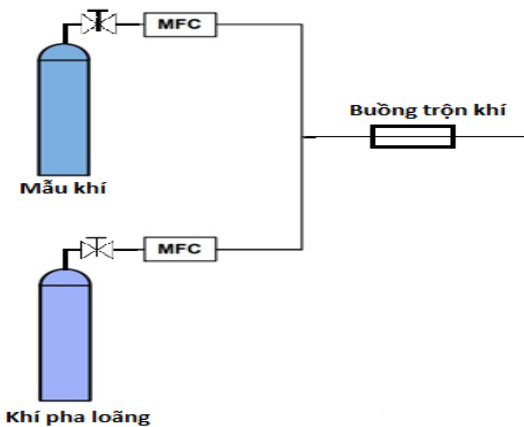
này chúng tôi lựa chọn ghép nối bộ lấy mẫu tự động trên dòng khí liên tục bao gồm: một bộ điều khiển lưu lượng khí, một vòng lấy mẫu (sample loop), và một van 6 cổng.



Hình 3.8. Sơ đồ bộ lấy mẫu ở vị trí van đóng.

3.3.3. 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. 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 (Mass Flow Controller – MFC).



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_2 2,0% được pha từ khí 0,2 sccm khí H_2 100% và 9,8 sccm khí He 100%, và mẫu khí H_2 từ bình khí chuẩn H_2 2% được tiến hành thí

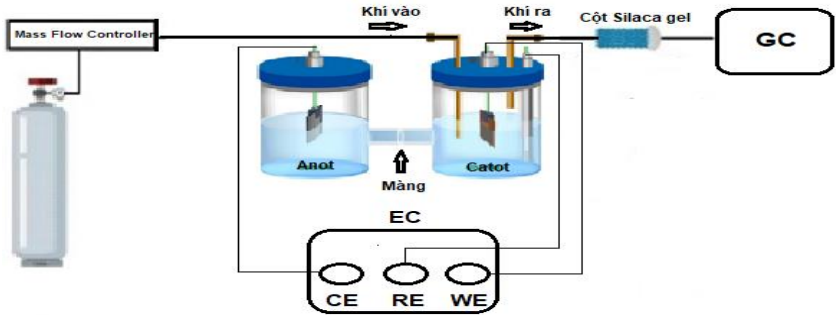
nghiệm phân tích 6 lần. Độ lặp của hệ pha khí được đánh giá bằng giá trị độ lệch chuẩn tương đối RSD so với ngưỡng chấp nhận của AOAC. Độ đúng của hệ pha khí được đánh giá bằng độ tương đồng của hệ pha khí và bình khí chuẩn bằng cách so sánh 2 phương sai dùng chuẩn F- Fisher và so sánh giá trị trung 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 H₂ 2% từ hệ pha khí và từ bình khí chuẩn

STT	Diện tích peak H ₂ 2.0% từ hệ pha khí H ₂ với He	Diện tích peak H ₂ 2.0% từ bình khí chuẩn
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	5,083.10 ⁻⁶	1,455.10 ⁻⁶
F thực nghiệm F _{tn}	3,494	
F _{c(0,05; 5,5)}	5,050	
Độ lệch chuẩn chung S _c ²	3,269.10 ⁻⁶	
t thực nghiệm t _{tn}	0,875	
t _(0,05;10)	2,228	

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.

3.3.4. Hệ ghép nối EC-GC



Hình 3.10. Sơ đồ hệ ghép nối giữa phản ứng điện hóa với hệ sắc ký khí.

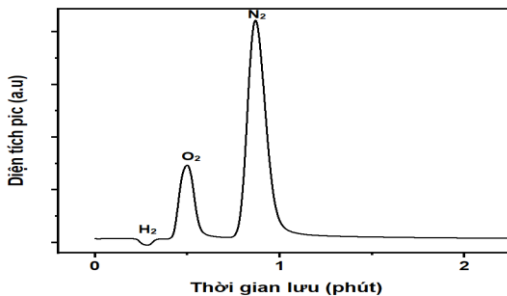
Để phân tích các sản phẩm khí của phản ứng khử nitrate, các khí sản phẩm cần phải được lấy ra khỏi hệ phản ứng và đưa vào hệ phân tích một cách chính xác và ổn định. Do đó trong nghiên cứu này chúng tôi thiết lập hệ phân tích trong đó khí sản phẩm sinh ra của phản ứng điện hóa từ khoang catot trong bình 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.

3.4. Phản ứng khử điện hóa nitrate

3.4.1. Xây dựng phương pháp và xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích khí H_2 , N_2

3.4.1.1. Phân tích khí H_2

a. Khảo sát điều kiện phân tích H_2



Hình 3.11. Sắc ký đồ của khí H_2 .

Hình 3.11 là sắc ký đồ của khí H₂; trong đó peak âm đầu tiên là peak của H₂, peak tiếp theo lần lượt là O₂ và N₂ từ khí quyển không thể loại bỏ trong quá trình phân tích.

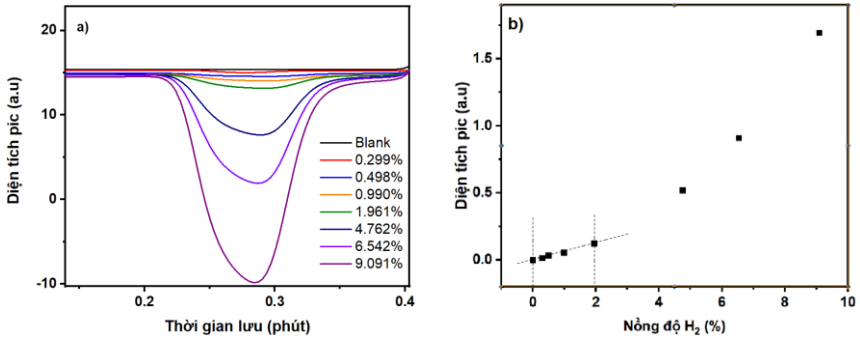
Áp suất và nhiệt độ cột có ảnh hưởng lớn đến thời gian lưu, độ nhạy, độ phân giải và độ rộng chân peak của chất phân tích.

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- 4,0 psi. Yếu tố nhiệt độ được khảo sát tại các điều kiện 30°C-50°C. Mẫu khảo sát là mẫu khí H₂ 4,762% được pha từ 0,5 sccm khí H₂ 100% và 10 sccm khí He 100%.

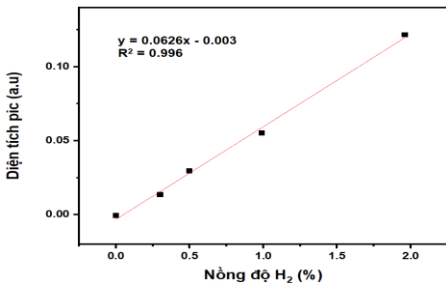
Dựa vào các kết quả khảo sát trên, chúng tôi lựa chọn điều kiện áp suất 3,0 psi và 30°C để tiếp tục xây dựng quy trình phân tích H₂ cho phản ứng khử nitrate. Trong các ứng dụng phản ứng khác, khi hỗn hợp khí sản phẩm bao gồm nhiều khí khác thì điều kiện phân tích H₂ có thể được cân nhắc là chọn lựa lại để phù hợp với điều kiện phân tích hỗn hợp khí mới.

b. Xác định khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn của phương pháp phân tích H₂

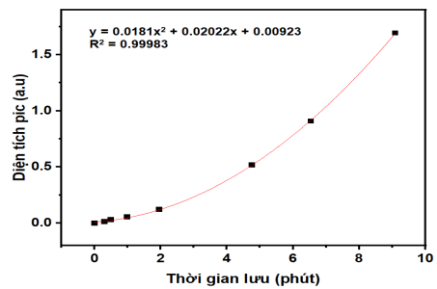
Hình 3.12.a là sắc ký đồ GC của khí H₂ ở các nồng độ khác nhau cho thấy tín hiệu GC tỉ lệ thuận với nồng độ khí H₂. Sự tương quan giữa nồng độ và diện tích peak GC của khí H₂ được thể hiện trong hình 3.12a và Hình 3.12.b. Kết quả thu được cho thấy khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích H₂ bằng GC là 0 – 1,961%.



Hình 3.12. a) Sắc ký đồ GC của khí H₂ ở các nồng độ khác nhau, b) Khảo sát khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích H₂.



Hình 3.13. Đường chuẩn tuyến tính bậc 1 của khí H₂.



Hình 3.14. Đường chuẩn bậc 2 của khí H₂.

Việc đo nồng độ H₂ 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.

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 H₂

Bảng 3.3. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích khí H₂

TT	Nồng độ H ₂ tính theo đường chuẩn bậc 1 (%)	Nồng độ H ₂ tính theo đường chuẩn bậc 2 (%)
Nồng độ trung bình (%)	0,5068	0,6210
Độ lệch chuẩn SD	0,0074	0,0108
MDL (%)	0,022	0,0325
MQL (%)	0,067	0,0975

Kết quả thực nghiệm cho thấy: 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 H₂

- Xác định độ chụm của phương pháp phân tích H₂

Bảng 3.4. Kết quả các lần phân tích lặp của các mẫu H₂ 0,498; 1,961 và 9,091%.

Mẫu H ₂ (%)	0,498		1,961		9,09	
	Bậc 1	Bậc 2	Bậc 1	Bậc 2	Bậc 1	Bậc 2
Nồng độ trung bình (%)	0,504	0,61674	1,973	1,98356	26,70	9,032
Độ lệch chuẩn SD	0,00378	0,00556	0,01109	0,00755	0,5009	0,09071
RSD (%)	0,751	0,902	0,5621	0,381	1,876	1,004

Từ các kết quả thu được ở trên ta rút ra kết luận: Đối với đường chuẩn bậc 1 của H₂ 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 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 H₂

Bảng 3.5. Kết quả độ thu hồi của mẫu khí H₂ 2,0%

TT	Nồng độ H ₂ tính theo đường chuẩn bậc 1	Nồng độ H ₂ tính theo đường chuẩn bậc 2
Nồng độ trung bình(%)	1,973	1,984
Độ thu hồi (R%)	98,63	99,18

Kết quả cho thấy phương pháp phân tích H₂ 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 H₂ bằng phương pháp GC có độ chính xác cao, độ lặp tốt và có thể ứng dụng để phân tích hàm lượng H₂ trong mẫu khí. Phương trình hồi quy bậc 1 phù hợp với nồng độ H₂ từ 0 – 2%, phương trình hồi quy tuyến tính bậc 2 phù hợp với nồng độ H₂ lên đến 10%.

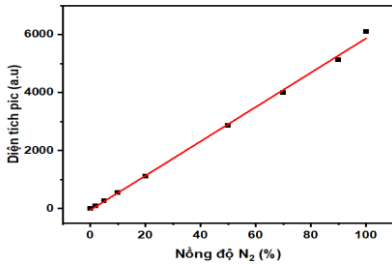
3.4.1.2. Phân tích khí N₂

a. Khảo sát điều kiện phân tích N₂

Kết quả khảo sát cho thấy N₂ 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 N₂ 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°C để tiếp tục xây dựng quy trình phân tích N₂ cho phản ứng khử nitrate.

b. Xác định khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn của phương pháp phân tích khí N₂

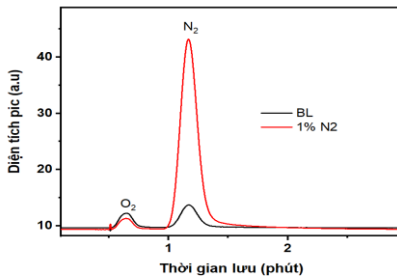
- Xác định khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích khí N₂



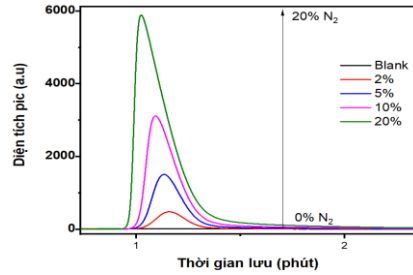
Hình 3.15. Khoảng tuyến tính của phương pháp phân tích khí N₂.

Từ Hình 3.15 ta nhận thấy phương pháp phân tích khí N₂ có khoảng tuyến tính nồng độ từ 0 – 100%.

Xuất phát từ nhu cầu thực tiễn phục vụ phân tích sản phẩm vì N₂ sinh ra từ phản ứng khử nitrate với lượng khí sản phẩm nhỏ, chúng tôi tiến hành xây dựng đường chuẩn khí N₂ ở nồng độ nhỏ. Đường chuẩn được xây dựng trên dãy khí N₂ có dải nồng độ là 0; 2; 5; 10 và 20%.

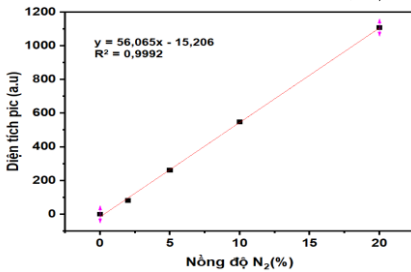


(a)

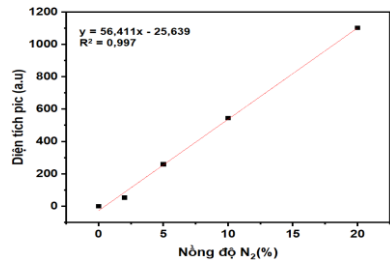


(b)

Hình 3.16. a) Sắc ký đồ GC phân tích khí N₂ từ không khí trong mẫu trắng và từ mẫu khí 1% N₂; b) Phổ khí N₂ từ nồng độ 0 – 20%.



Hình 3.17. Đường chuẩn N₂ sau khi trừ nền trực tiếp peak N₂ mẫu = peak N₂ đo được – peak N₂ nền.



Hình 3.18. Đường chuẩn N₂ trừ nền theo tỷ lệ N₂.

c. Xác định giá trị MDL, MQL của phương pháp phân tích khí N₂

Bảng 3.6. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích khí N₂

TT	Nồng độ N ₂ tính theo đường chuẩn trừ nền	Nồng độ N ₂ tính theo đường chuẩn trừ nền theo tỷ lệ N ₂ /O ₂
Nồng độ trung bình (%)	0,2941	0,477
Độ lệch chuẩn SD	0,1978	0,00085
MDL (%)	0,5935	0,0026
MQL (%)	1,780	0,0077
Độ thu hồi (%)	58,82	95,40

Kết quả thực nghiệm cho thấy: MDL, MQL tính được khi sử dụng đường chuẩn N₂ 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 N₂/O₂. Hơn nữa, từ kết quả độ thu hồi N₂ tính được từ hai đường chuẩn cho thấy, độ thu hồi tính theo đường chuẩn trừ nền theo tỷ lệ N₂/O₂ cho kết quả H = 95,40% đảm bảo theo tiêu chuẩn AOAC, trong khi độ thu hồi N₂ theo đường chuẩn trừ nền cho kết quả thấp. Từ kết quả xác định MDL, MQL và những lý do trên, chúng tôi thống nhất sử dụng đường chuẩn N₂ trừ nền theo tỷ lệ N₂/O₂ cho các phép phân tích mẫu thực của phản ứng khử nitrate.

d. Xác định độ chính xác của phương pháp phân tích N₂

- Xác định độ chụm của phương pháp phân tích N₂

Bảng 3.7. Kết quả phân tích lặp của mẫu N₂ 0,5%; 10% và 20%

Mẫu	0,5%	10%	20%
Nồng độ trung bình (%)	0,4771	10,194	20,142
Độ lệch chuẩn SD	0,00088	0,00440	0,00992
RSD (%)	0,18	0,0431	0,0493

Đôi chiếu giá trị tính được này với giá trị mong muốn theo AOAC cho thấy phương pháp xác định phân tích N₂ có độ chụm đạt yêu cầu.

- Xác định độ đúng của phương pháp phân tích N₂

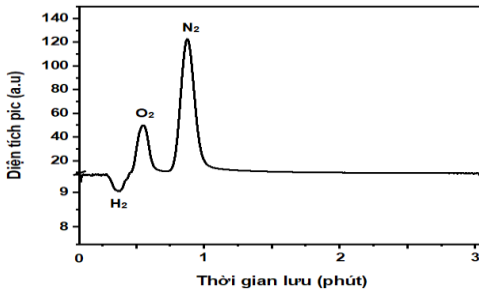
Bảng 3.8. Kết quả độ thu hồi của mẫu khí N₂ 0,5%; 10% và 20%

Mẫu	0,5%	10%	20%
Nồng độ trung bình (%)	0,4771	10,194	20,142
Độ thu hồi R (%)	95,43	101,94	100,71

Đối chiếu giá trị tính được này với giá trị mong muốn theo AOAC cho thấy phương pháp phân tích N₂ vừa xây dựng có độ đúng đạt yêu cầu.

Như vậy, quy trình phân tích hàm lượng N₂ 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 N₂ trong mẫu khí.

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



Hình 3.19. Sắc đồ sản phẩm khí H₂ và N₂ của phản ứng khử điện hóa nitrate khi sử dụng điện cực Cu-nanosphere tại thế -1,3V so với RHE.

Bảng 3.9. Tổng hiệu suất của các sản phẩm khử điện hóa nitrate.

	Điện thế Catot (V vs RHE)	Hiệu suất Faraday của H ₂ (%)	Hiệu suất Faraday của N ₂ (%)	Hiệu suất Faraday của NH ₄ ⁺ (%)	Hiệu suất Faraday của NO ₂ ⁻ (%)	Tổng hiệu suất Faraday (%)
Cu	-0,1	0	0	2,94	90,75	93,69
	-0,4	0	12,41	14,48	84,99	111,88
	-0,7	7,83	1,15	54,60	26,77	90,35
	-1,0	9,85	0,11	64,35	19,94	94,25
	-1,3	11,98	1,34	74,80	8,358	96,48
Cu-nanosphere	-0,1	0	0	3,790	92,08	95,87
	-0,4	0	0	12,94	86,71	99,65

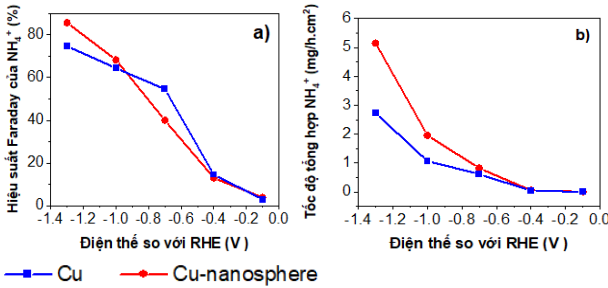
	-0,7	3,87	2,94	40,04	58,38	105,23
	-1,0	7,05	5,23	68,28	18,54	99,10
	-1,3	4,47	2,72	85,63	10,38	103,20

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

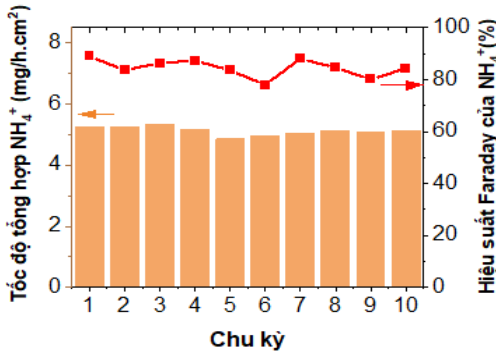
Trong số các sản phẩm của phản ứng khử nitrate, sản phẩm ammonium đang được định hướng nghiên cứu tổng hợp nhiều nhất do tiềm năng ứng dụng và hiệu quả kinh tế cũng như môi trường của nó. Để đánh giá hiệu quả tổng hợp NH_4^+ trong quá trình NO_3RR , chúng tôi đã phân tích hàm lượng NH_4^+ tạo thành, 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 3.20.b cho thấy rằng NO_3RR 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, sản lượng NH_4^+ của Cu-nanosphere cao hơn Cu (Hình 3.20.c). Ở -1,3 V, tốc độ tổng hợp NH_4^+ của Cu-nanosphere đạt 5,2 mg/h.cm², cao hơn ~2 lần so với Cu. Dữ liệu này cho thấy hoạt tính xúc tác điện đối với NO_3RR để tạo thành NH_4^+ của Cu-nanosphere cao hơn so với điện cực Cu.



Hình 3.20. a) Hiệu suất Faraday (FE) của sự hình thành NH_4^+ ; b) Tốc độ tổng hợp NH_4^+ của Cu-nanosphere của NO_3RR ở $-1,3\text{V}$ trong dung dịch Na_2SO_4 0,5 M + 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 $-1,3\text{ V}$ trong 10 chu kỳ liên tiếp. Hình 3.21 cho thấy Cu-nanosphere thể hiện tính ổn định cao với hiệu suất NH_4^+ và 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.

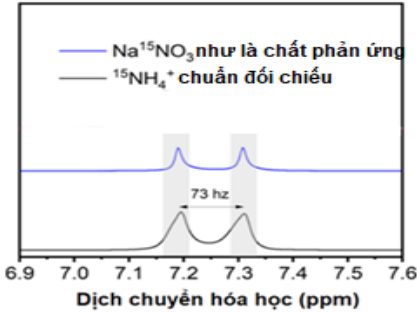


Hình 3.21. Tốc độ tổng hợp NH_4^+ và hiệu suất Faraday NH_4^+ của điện cực Cu-nanosphere đối với NO_3RR trong dung dịch Na_2SO_4 0,5 M + NaNO_3 0,1 M.

Các thí nghiệm đánh dấu đồng vị ^{15}N đã được tiến hành để xác nhận rằng ammonium được phát hiện trong thí nghiệm NO_3RR thực sự có nguồn gốc từ nitrate. 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 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 NO_3RR nhằm làm rõ nguồn gốc của ammonia

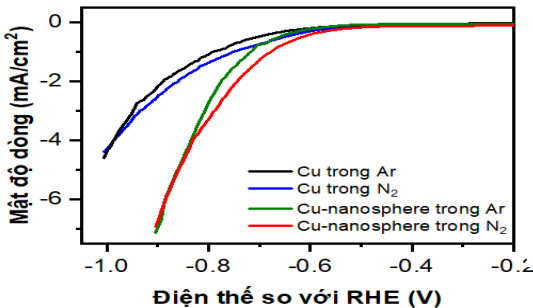
được tạo ra $^1\text{H-NMR}$ được thực hiện ở 25°C trên Bruker Ascend 600 MHz sử dụng dung môi DMSO- d_6 .



Hình 3.22. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) của $^{15}\text{NH}_4^+$ được tạo ra từ NO_3RR 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



Hình 3.23. Đường LSV trong môi trường bão hòa Ar và N_2 trong Na_2SO_4 của điện cực Cu và Cu-nanosphere.

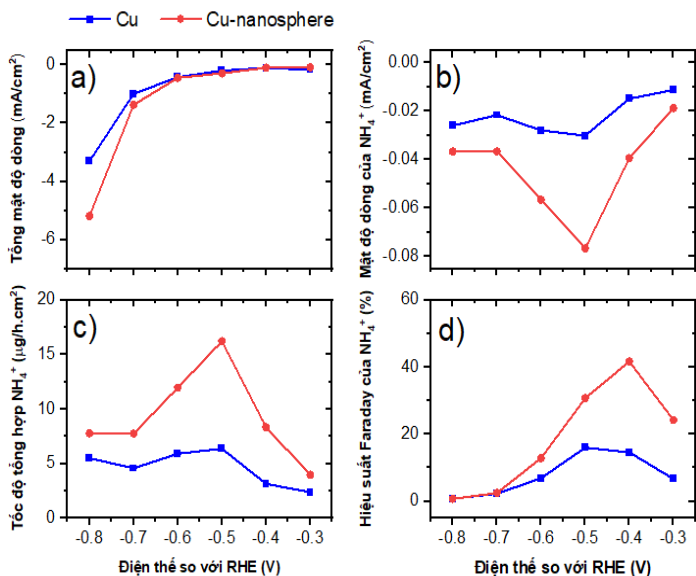
Hình 3.22 cho thấy Cu thể hiện hoạt tính thấp trong phản ứng thế này trong cả môi trường Ar và N_2 . Ngược lại, điện cực Cu-nanosphere thể hiện dòng khử cao hơn nhiều và khởi phát sớm hơn Cu.

Hình 3.23 cũng cho thấy Cu và Cu-nanosphere thể hiện mật độ dòng điện cao hơn trong môi trường bão hòa N_2 so với trong Ar. Sự khác biệt đáng kể về đường cong LSV của N_2 và Ar được tìm thấy ở điện thế từ -0,4V đến -0,8V.

3.5.2. Đánh giá hiệu suất và tốc độ tổng hợp NH_4^+ trong quá trình phản ứng khử điện hóa nitrogen

Hình 3.24.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 -0,9 V.

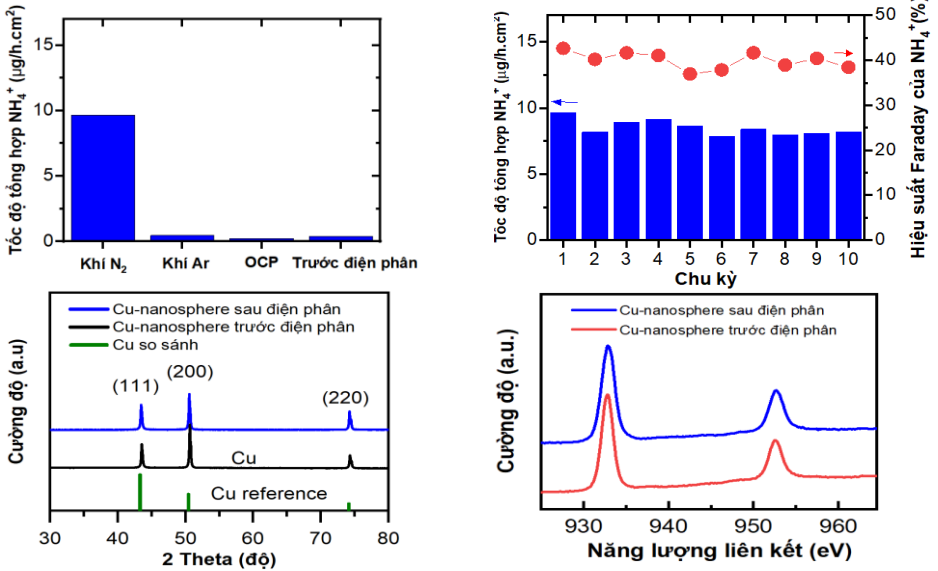
Hình 3.24.b và Hình 3.24.c cho thấy dòng khử và hiệu suất tổng hợp NH_4^+ đều lớn hơn 0 ở tất cả các bước thế từ -0,3 V đến -0,8 V. Hình 3.24.d cho thấy hiệu suất Faraday NH_4^+ của Cu đạt giá trị tối đa 16,0% ở -0,5 V thì FE của Cu-nanosphere đạt giá trị tối đa 41,6% ở điện thế nhỏ hơn -0,4 V. Ở mức điện thế âm hơn, hiệu suất Faraday NH_4^+ của cả Cu và Cu-nanosphere giảm đáng kể và đạt ~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 H_2O thành H_2 thay vì khử N_2 thành ammonium, dẫn đến hiệu suất Faraday NH_4^+ thấp.



Hình 3.24 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_4^+ từ NRR trong Na_2SO_4 0,5M bão hòa N_2 .

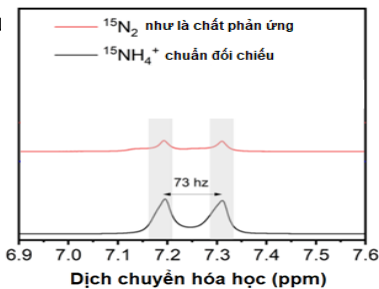
Đánh giá độ bền của xúc tác

Để đánh giá độ bền của Cu có cấu trúc nano hạt cầu, các thử nghiệm đo thời gian được thực hiện ở điện thế hiệu suất Faraday FE tối đa -0,4 V trong 10 chu kỳ liên tiếp. Hình 3.25.b cho thấy Cu-nanosphere thể hiện tính ổn định tốt với tỷ lệ hiệu suất NH_4^+ giảm nhỏ (duy trì hiệu suất ~ 85%), nhưng hiệu suất Faraday FE vẫn giữ nguyên sau 5 chu kỳ. Dữ liệu này cho thấy Cu-nanosphere ổn định trên điện cực ngay cả sau khi khí sục mạnh và sự phát triển của sản phẩm điện phân.



Hình 3.25. a) Tốc độ tổng hợp NH_4^+ của Cu-nanosphere trong môi trường 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) Mẫu XPS của Cu-nanosphere trước và sau khi điện phân.

Các thí nghiệm đánh dấu đồng vị ^{15}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. 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 ngu



Hình 3.26. 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.

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 của phản ứng khử điện hóa nitrate.

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_2 , khí N_2 . Phương pháp phân tích có độ tin cậy cao, đáp ứng yêu cầu phân tích hàm lượng của khí H_2 và N_2 với khoảng nồng độ mà phương pháp đã xây dựng được.

4. Đã đánh giá được tất cả các sản phẩm của phản ứng khử nitrate, bao gồm sản phẩm khí H_2 , N_2 và sản phẩm lỏng (NH_4^+ , NO_2^-) từ phương pháp xây dựng được. Tổng hiệu suất của tất cả các sản phẩm của phản ứng khử nitrate $\approx 100\%$. 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 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. Ứng dụng hệ ghép nối giữa EC-GC để tối ưu, xác nhận giá trị sử dụng của quy trình phân tích sản phẩm khí, đồng thời đã kết hợp các phương pháp phân tích hiện đại để phân tích được tất cả các sản phẩm chính của phản ứng khử điện hóa nitrate.

**DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN
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 N₂ và H₂ 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 7th 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).