

# 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

Hoàng Thị Hương Thảo<sup>1\*</sup>, Trương Thị Bình Giang<sup>2,3</sup>, Nguyễn Thị Ngọc Bích<sup>1</sup>, Dương Tuấn Hưng<sup>1</sup>, Vũ Đức Lợi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh

<sup>3</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 4/10/2021; ngày chuyển phản biện 8/10/2021; ngày nhận phản biện 4/11/2021; ngày chấp nhận đăng 8/11/2021

## Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác CuFe trên nền điện cực Cu đã được tổng hợp bằng phương pháp mạ điện đơn giản. Lớp mạ CuFe từ các dung dịch mạ có tỷ lệ Cu, Fe khác nhau đã được tổng hợp bằng phương pháp áp dòng không đổi và đặc trưng tính chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), mạ Pb ở thế khử thấp (Pb-UPD). Khảo sát hoạt tính khử nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) của các điện cực đã tổng hợp cho thấy, điện cực Cu mạ với CuFe8020 từ dung dịch mạ chứa 80% Cu và 20% Fe cho cường độ dòng khử cao nhất. Điện cực CuFe8020 trên nền Cu này có hiệu suất khử nitrat cao gấp 3 lần và tạo ra ít sản phẩm không mong muốn (như  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NH}_4^+$ ) hơn so với điện cực Cu truyền thống.

**Từ khóa:** Cu, CuFe, điện hóa, khử nitrat, xúc tác điện hóa.

**Chỉ số phân loại:** 2.4

## Đặt vấn đề

Việt Nam là nước có nền nông nghiệp và công nghiệp đang phát triển mạnh. Cùng với sự phát triển đó, các vấn đề ô nhiễm môi trường cũng đang ngày càng trở nên nghiêm trọng hơn. Trong đó, ô nhiễm nguồn nước, đặc biệt là ô nhiễm nitrat là một vấn đề không chỉ ở Việt Nam mà còn được nhiều quốc gia trên thế giới quan tâm. Một trong những nguyên nhân chính gây ra ô nhiễm nitrat trong nước là việc sử dụng nitơ trong phân bón nông nghiệp, các chất thải bể phốt, động vật cũng như từ các ngành công nghiệp [1-3].

Nitrat bản chất là một ion phổ biến trong tự nhiên. Thông thường ở nồng độ thấp, nitrat có thể được coi là chất không độc hại. Tuy nhiên, khi tích tụ trong tự nhiên, đặc biệt là khi bị chuyển hóa thành nitrit, nitrat là một chất thải độc hại, gây ảnh hưởng không tốt đến môi trường, sinh thái và sức khỏe con người, đặc biệt là trẻ nhỏ và phụ nữ có thai [1, 2, 4]. Do đó, nghiên cứu phương pháp xử lý ô nhiễm nitrat là một vấn đề cấp thiết cần được giải quyết.

Hiện nay, có nhiều phương pháp đang được nghiên cứu và sử dụng để xử lý nước thải chứa nitrat như: trao đổi ion [5, 6], vi sinh vật [7, 8], khử hóa học [9], thẩm thấu ngược [10]... Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này đều đòi hỏi chi phí xử lý lớn, thiết bị máy móc phức tạp và đặc biệt là khó khăn trong việc kiểm soát sản phẩm của quá trình xử lý. Do đó, việc nghiên cứu phát triển phương pháp mới để xử lý nitrat vừa tiết kiệm chi phí, vừa cho hiệu quả cao, lại dễ vận hành, bảo trì, bảo dưỡng là rất cần thiết.

\*Tác giả liên hệ: Email: hoanghuongthao@gmail.com

Gần đây, khử nitrat bằng điện hóa được các nhà khoa học trong nước cũng như quốc tế đánh giá là một phương pháp tiềm năng, vì khả năng định hướng sản phẩm sau phản ứng của nó. Ngoài ra, đây là phương pháp dễ vận hành, bảo trì, bảo dưỡng, có khả năng xử lý ở quy mô công nghiệp mà không đòi hỏi thiết bị, kỹ thuật cao. Tuy nhiên, các xúc tác điện hóa hiện nay của phản ứng khử nitrat có hiệu suất chuyển hóa nitrat 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 nitrat là vô cùng quan trọng.

Nhiều xúc tác (Pd [11], Pt [12, 13], Cu [12-14], Ni [12], CuPt [15], CuSn [16], CuNi [17], CuPb [17], SnPt [18], SnPd [18, 19]...) đã được nghiên cứu, thử nghiệm khử nitrat bằng phương pháp điện hóa. Trong đó, Cu đã được nhiều nghiên cứu chứng minh là một xúc tác hiệu quả cho quá trình khử [12, 14]. Tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, cũng như bản chất thành phần, cấu trúc, hình thái học của điện cực mà phản ứng khử nitrat có thể cho ra nhiều sản phẩm với độ chọn lọc khác nhau. Sản phẩm lý tưởng nhất của phản ứng khử nitrat là khí  $\text{N}_2$ , bền và không có độc tính. Tuy nhiên, các sản phẩm trong pha lỏng như  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NH}_4^+$  (không được mong đợi vì chúng là các hóa chất độc hại không kém nitrat) vẫn thường chiếm ưu thế trong phản ứng khử nitrat. Ngoài ra, các sản phẩm khác như nitơ oxit ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) hiếm khi được tạo ra, hoặc được tạo ra với hàm lượng nhỏ [20-22].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp CuFe trên điện cực nền Cu bằng phương pháp mạ điện đơn giản. Ảnh hưởng

# Study on electrodeposited CuFe film on Cu electrode as an efficient catalyst for electrochemical reduction of nitrate

Thi Huong Thao Hoang<sup>1\*</sup>, Thi Binh Giang Truong<sup>2, 3</sup>, Thi Ngoc Bich Nguyen<sup>1</sup>, Tuan Hung Duong<sup>1</sup>, Duc Loi Vu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology

<sup>2</sup>School of Natural Sciences Education, Vinh University

<sup>3</sup>Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 4 October 2021; accepted 8 November 2021

## Abstract:

In this research, a novel CuFe catalyst was fabricated using a simple, single-step electrodeposition method on a traditional Cu electrode. CuFe films from various electrodeposition baths with different Cu and Fe ratios were prepared by chronopotentiometry and characterised by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Energy dispersive X-ray analysis (EDX), and Pb underpotential deposition (Pb-UPD). The Cu electrode coated with CuFe8020 (from electrodeposition bath containing 80% Cu and 20% Fe) showed the highest reduction current among the film produced. The Cu electrode coated with CuFe8020 exhibited three times higher nitrate reduction efficiency and less undesired products like  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NH}_4^+$  than the traditional Cu.

**Keywords:** Cu, CuFe, electrocatalyst, electrochemistry, nitrate reduction reaction.

**Classification number:** 2.4

của thành phần Fe trong dung dịch mạ đến hoạt tính khử nitrat của điện cực cũng như hiệu suất khử nitrat của các điện cực đã được khảo sát để tìm ra điện cực đóng vai trò xúc tác tối ưu trong phản ứng khử nitrat.

## Thực nghiệm

### Thiết bị và hóa chất

Các thiết bị thực hiện nghiên cứu bao gồm: cực phổ đa chức năng 797 VA Computrace (Metrohm, Thụy Sĩ), máy quang phổ UV-Vis (Cintra 4040, Australia), máy đo nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker, Đức), SEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản), bể siêu âm (Elma, Đức).

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều thuộc loại tinh khiết do Hãng Merck cung cấp.

## Chế tạo điện cực CuFe trên nền Cu bằng phương pháp điện hóa

Điện cực CuFe được chế tạo bằng cách biến tính Cu theo phương pháp mạ điện hóa. Trong đó, điện cực Cu dùng làm nền mạ là các thanh Cu (99,999%) có chiều dài 2 cm, chiều rộng 1 cm. Trước khi mạ, các điện cực được làm sạch bằng cách mài bề mặt điện cực trên các giấy nhám có thông số lần lượt là 200, 400, 800, 1.000, 2.000 và 3.000 grit. Điện cực được mài trên mỗi loại giấy nhám trong thời gian 5 phút, sau đó được rửa sạch bằng nước cất sạch Milli-Q, rồi siêu âm trong vòng 10 phút để làm sạch hoàn toàn trước khi chuyển sang giấy nhám có kích thước mịn hơn.

Các điện cực CuFe được mạ trong bể mạ chứa dung dịch  $\text{CuSO}_4$  và  $\text{FeSO}_4$ . Nồng độ dung dịch mạ cho mỗi loại điện cực được tổng hợp ở bảng 1. Các dung dịch mạ được đo và điều chỉnh pH về 2 bằng dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Bảng 1. Nồng độ dung dịch mạ điện cực.

Tên điện cực	$\text{CuSO}_4$ (M)	$\text{FeSO}_4$ (M)	pH
CuFe2080	0,02	0,08	2
CuFe4060	0,04	0,06	2
CuFe8020	0,08	0,02	2

Hệ mạ điện cực gồm: Cu là điện cực làm việc, lưới Pt là điện cực phụ trợ và Ag/AgCl/KCl 3 M là điện cực so sánh.

Các điện cực CuFe được mạ bằng phương pháp áp dòng không đổi tại 4 mA/cm<sup>2</sup> cho đến khi đạt tổng điện tích 2 C/cm<sup>2</sup>, tương đương 500 giây. Sau khi mạ, điện cực được rửa sạch nhiều lần bằng nước Milli-Q (18,2 MΩ.cm), sau đó làm khô tự nhiên trong không khí và sử dụng.

### Đặc trưng tính chất vật liệu

Hình thái bề mặt của điện cực được phân tích qua ảnh SEM S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu. Thành phần Cu và Fe của lớp mạ được đo bằng EDX tại Viện Khoa học Vật liệu.

Cấu trúc tinh thể của các điện cực được xác định bằng XRD bằng máy D8-Advance tại Phòng Hóa phân tích, Viện Hóa học, với  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$  và khoảng quét  $2\theta=2-80^\circ$ .

Điện cực Cu và CuFe sau khi làm sạch hoặc được mạ sẽ tiến hành đo điện tích hoạt động điện hóa bằng phương pháp Pb-UPD. Các điện cực được quét trong dung dịch mạ Pb chứa 1 mM  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  + 100 mM  $\text{HClO}_4$  + 20 mM KCl từ 0 đến -0,7 V, tốc độ quét 0,01 V/s. Pic mạ Pb ở Pb-UPD xuất hiện ở khoảng thế -0,25 đến -0,45 V. Từ điện tích pic này tính được lượng Pb được mạ và điện tích hoạt động tương đối của bề mặt.

### Phản ứng khử nitrat

Hoạt tính điện hóa của điện cực Cu và CuFe được đánh giá bằng phương pháp quét thế tuyến tính (Linear sweep voltammetry) và áp thế không đổi (Chronoamperometry) tại hiệu điện thế cố định -1,5 V so với Ag/AgCl.

Hệ phản ứng điện hóa gồm điện cực làm việc Cu, so sánh Ag/AgCl/KCl 3 M và phụ lưới Pt. Điện cực phụ trợ và làm việc được ngăn bởi màng Nafion 117. Điện cực so sánh được đặt gần điện cực làm việc để đo thế hoạt động của điện cực này.

Dung dịch khử nitrat chứa  $\text{NaNO}_3$  0,5 M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M pha trong nước cất sạch Milli-Q. Trước mỗi thử nghiệm, hệ phản ứng và dung dịch phản ứng được sục bằng He tinh khiết trong vòng 30 phút để đuổi hết các khí hòa tan trong dung dịch.

**Phân tích các sản phẩm khác trong nước của phản ứng khử nitrat**

Sau khi dung dịch nitrat được khử bằng phương pháp áp thế không đổi ở -1,5 V so với Ag/AgCl trong 30 phút đối với mỗi loại điện cực/xúc tác Cu và CuFe, dung dịch chứa sản phẩm khử trong khoang điện cực làm việc được lấy ra và phân tích để xác định hàm lượng các chất nitrat, nitrit, amoni. Nitrit được phân tích bằng thuốc thử Diazo ở bước sóng 540 nm. Nitrat được phân tích bằng phương pháp cột khử Cd để chuyển đổi nitrat thành nitrit, sau đó tiến hành phân tích như nitrit. Amoni được phân tích bằng thuốc thử Indol phenol ở bước sóng 640 nm [23].

Hiệu suất Faraday của các sản phẩm được tính toán dựa trên công thức sau [24]:

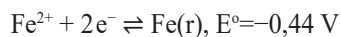
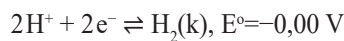
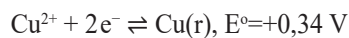
$$\text{Hiệu suất Faraday của sản phẩm} = \frac{i_{sp}}{i_{\text{tổng}}} = \frac{C_{sp} \times V \times z \times F}{t \times i_{\text{tổng}}}$$

trong đó:  $i_{sp}$  là cường độ dòng điện được sử dụng để tạo ra sản phẩm;  $i_{\text{tổng}}$  là cường độ dòng điện tổng của cả quá trình;  $C_{sp}$  là nồng độ của sản phẩm; V là thể tích của dung dịch điện ly trong bình phản ứng; z là số electron trao đổi của phản ứng tạo ra sản phẩm; F là hằng số Faraday; t là thời gian phản ứng.

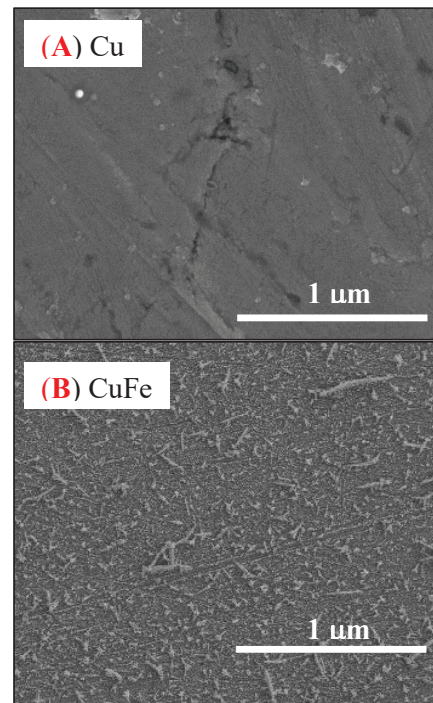
**Kết quả và thảo luận**

**Chế tạo điện cực và đặc trưng tính chất của điện cực**

Trong nghiên cứu này, CuFe được mạ bằng phương pháp kiểm soát cường độ dòng mạ, cụ thể là áp dòng không đổi 4 mA/cm<sup>2</sup> cho đến khi đạt tổng điện tích 2 C/cm<sup>2</sup>. Ở cường độ mạ này cả Cu<sup>2+</sup> và Fe<sup>2+</sup> được khử tạo thành Cu và Fe trên bề mặt điện cực. Dựa vào bảng thế khử tiêu chuẩn, Cu có khả năng chiếm ưu thế hơn mạ Fe. Thế khử tiêu chuẩn của các ion Cu<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> trong dung dịch mạ lần lượt như sau [25]:



Phản ứng khử nước tạo H<sub>2</sub> cũng có thể đồng thời diễn ra và thực tế tạo một vài bọt khí nhìn thấy được trên bề mặt điện cực trong quá trình mạ. Tuy nhiên, quá trình tạo H<sub>2</sub> này không gây ra thay đổi về hình thái học của lớp mạ (hình 1B), hay gây ra hiện tượng bong tróc ảnh hưởng đến độ bền của điện cực. Hình ảnh SEM cho thấy, vật liệu Cu chưa biến tính có bề mặt phẳng nhẵn (hình 1A), còn bề mặt của CuFe xuất hiện một vài tinh thể lớn, tuy nhiên bề mặt vẫn tương đối bằng phẳng (hình 1B).

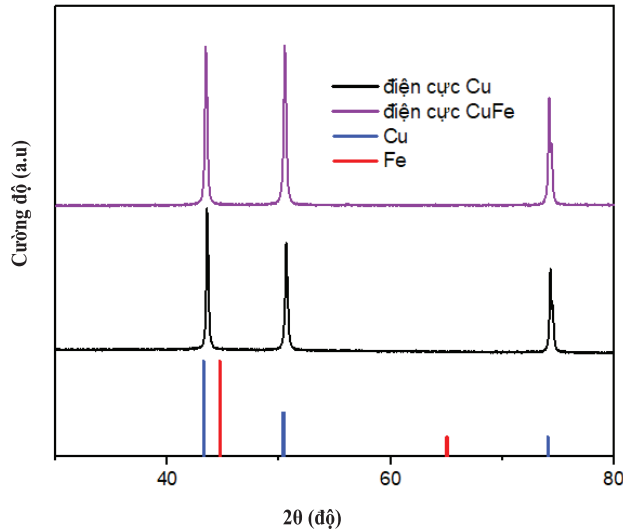


**Hình 1. SEM của điện cực Cu chưa biến tính (A) và CuFe (B).**

Nồng độ tổng hai ion kim loại Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> = 0,1 M, là nồng độ rất dư cho quá trình mạ, nhằm đảm bảo sự ổn định về nồng độ cũng như tỷ lệ hai ion kim loại trong suốt quá trình mạ mà không cần dùng đến điện cực đối hòa tan có cùng tỷ lệ kim loại với dung dịch mạ.

pH dung dịch mạ được điều chỉnh tới 2 bằng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Trong đó, điều kiện pH thấp giúp tăng độ dẫn của dung dịch mạ, giảm quá thế của quá trình mạ, hạn chế việc tạo thành các oxit và hydroxit của kim loại trên lớp mạ [26, 27]. Tuy nhiên ngược lại, nếu pH quá thấp sẽ làm tăng phản ứng khử nước tạo H<sub>2</sub> cạnh tranh với phản ứng mạ kim loại.

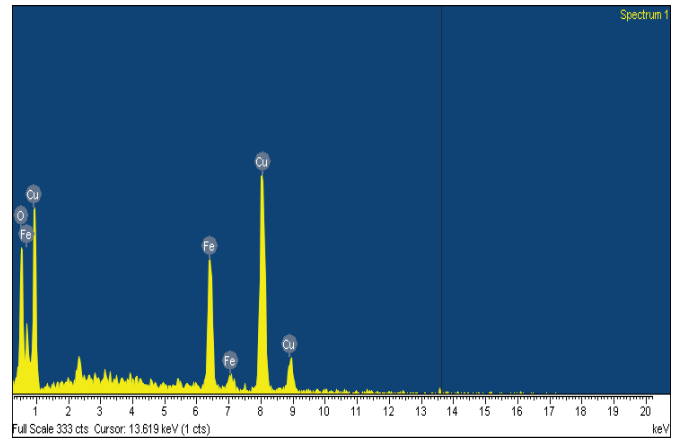
Hình 2 là XRD của điện cực Cu và CuFe. XRD của cả Cu và CuFe đều xuất hiện 3 pic rõ nét của vật liệu Cu lập phương tâm mặt gồm có Cu(111) tại 2θ=43,29°, Cu(200) tại 2θ=50,43° và Cu(220) tại 2θ=74,13°. Vị trí các pic trùng khớp với vị trí các pic của Cu đa tinh thể chuẩn (theo cơ sở dữ liệu JCPDS số 00-004-0836). Tuy nhiên, ở mẫu CuFe không thấy xuất hiện pic nào của Fe, mà chỉ có sự thay đổi một chút về cường độ pic. Điều này có thể giải thích là do lớp mạ CuFe có độ dày rất mỏng (tính toán lý thuyết độ dày lớp mạ theo Faraday là 737 nm) trên nền là Cu nguyên chất đa tinh thể, vậy nên tín hiệu chủ yếu là của Cu đa tinh thể và không thấy được pic của Fe. Có thể sự có mặt của Fe đã làm thay đổi mật mạng của Cu, trong đó Cu đa tinh thể ưu tiên định hướng (111), còn CuFe ưu tiên định hướng cả (111) và (200). Tuy nhiên, không thể loại trừ khả năng cường độ pic thu được là do định hướng cố định của vật liệu tấm có sai khác và không được đồng đều như vật liệu bột.



Hình 2. XRD của điện cực Cu và CuFe.

Để xác định lượng xúc tác CuFe được mạ trên điện cực Cu, chúng tôi đã tiến hành phân tích nồng độ Cu và Fe trong dung dịch trước và sau khi mạ bằng phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả phân tích AAS của dung dịch mạ chứa 80% Cu và 20% Fe cho thấy, 0,419 mg Cu và 0,067 mg Fe đã mất đi khỏi dung dịch sau quá trình mạ. Nếu coi thất thoát do dung dịch bám trên bề mặt các dụng cụ là không đáng kể thì lớp mạ CuFe8020 tương ứng chứa 0,419 mg Cu và 0,067 mg Fe. Tổng lượng xúc tác CuFe được mạ lên điện cực Cu là 0,486 mg. Tỷ lệ Fe trong xúc tác CuFe8020 là 15,6% (tính theo số mol). Điều này phù hợp với thế khử tiêu chuẩn của Fe=-0,44V là âm hơn so với Cu=+0,34V, dự đoán rằng mạ Cu chiếm ưu thế hơn mạ Fe, dẫn đến %Fe trên lớp mạ nhỏ hơn %Fe trong dung dịch mạ.

Sự có mặt của Fe trên bề mặt lớp CuFe mạ trên Cu cũng được chứng minh bằng EDX. Kết quả đo mẫu điện cực CuFe cho thấy, trong điện cực chứa các nguyên tố Cu, Fe là chủ yếu, ngoài ra còn có nguyên tố O (hình 3). Sự có mặt của oxy có thể được giải thích do sự hình thành oxit của Cu và Fe trên bề mặt điện cực, do điện cực sau khi mạ xong được giữ trong không khí cho đến khi được tiến hành phân tích, thêm vào đó Cu và Fe là hai nguyên tố rất dễ bị oxy hóa trong không khí. Theo kết quả phân tích EDX của xúc tác cho thấy, tỷ lệ Cu và Fe trên lớp mạ phụ thuộc vào hàm lượng Cu và Fe trong dung dịch mạ. Cụ thể EDX của xúc tác CuFe8020 cho thành phẩm lớp mạ là 2,2% Fe, 54,5% Cu và 42,8% O. Nếu không tính đến O do lớp vật liệu bề mặt bị oxy hóa trong điều kiện không khí thì tỷ lệ Cu và Fe là 96,1% Cu và 3,9% Fe. Tỷ lệ tính theo EDX này có lượng Cu nhiều hơn và Fe ít hơn tỷ lệ tính theo AAS, nguyên nhân có thể do ảnh hưởng của nền mẫu Cu lên lớp mạ CuFe trong phép đo EDX làm cho tỷ lệ của Cu trên lớp mạ bị tăng lên so với thực tế.

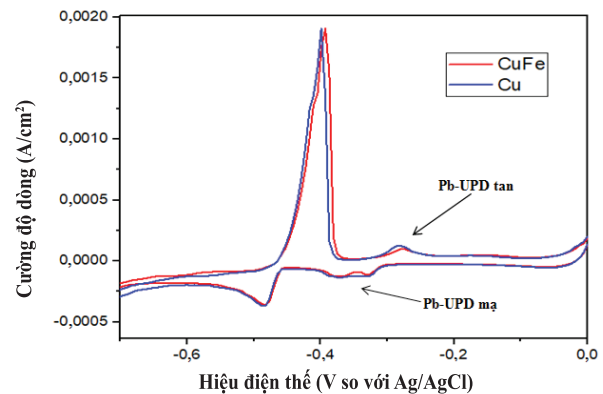


Hình 3. EDX của CuFe.

Pb-UPD được sử dụng để xác định diện tích hoạt động điện hóa “trung đôi” của điện cực, thường dùng để so sánh diện tích hoạt động điện hóa của điện cực sau biến tính so với điện cực phổ thông có bề mặt phẳng nhẵn mà có thể coi diện tích hoạt động điện hóa xấp xỉ diện tích hình học của điện cực [28-30]. Phương pháp này dựa trên nguyên lý khi mạ Pb lên bề mặt điện cực kim loại, monolayer đầu tiên của Pb trên bề mặt kim loại đó sẽ xảy ra ở thế khử dương hơn so với thế khử của các lớp tiếp theo [28-30]. Điện tích mạ Pb-UPD sẽ được tính dựa trên công thức:

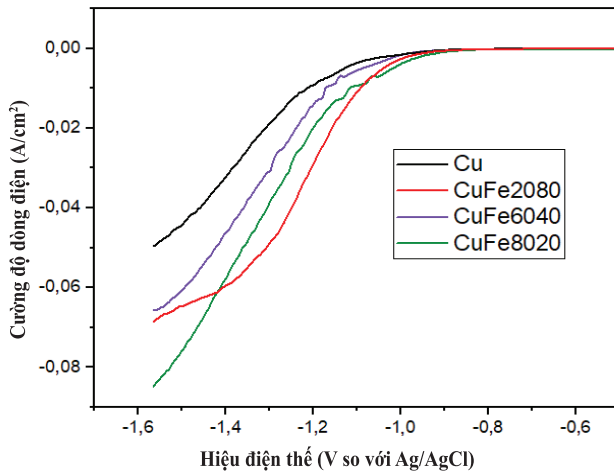
$$\text{Điện tích mạ Pb-UPD}(\text{C}/\text{cm}^2) = \text{Điện tích pic Pb-UPD}(\text{V.A}/\text{cm}^2) \times \text{tốc độ quét thế}(\text{V}/\text{s}).$$

Kết quả mạ Pb-UPD của điện cực Cu và điện cực CuFe cho thấy, điện tích mạ Pb-UPD của Cu và CuFe tương ứng là 412 và 435  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Kết quả này cho thấy, điện tích của CuFe có lớn hơn nhưng không đáng kể (1,06 lần) so với điện cực Cu truyền thống. Điện tích mạ Pb-UPD của Cu là tương đối phù hợp với các nghiên cứu trước đây, trong đó Cu mạ điện hóa trên điện cực Au có điện tích mạ Pb-UPD là 440  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  và Cu-beam mạ bằng chùm electron có điện tích mạ Pb-UPD là 376  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [30]. Mặc dù hình ảnh SEM cho thấy sự xuất hiện của một số tinh thể gồ ghề trên bề mặt điện cực CuFe, nhưng chúng không làm thay đổi đáng kể diện tích hoạt động của bề mặt điện cực CuFe so với điện cực Cu chưa biến tính.



Hình 4. Mạ Pb-UPD của các điện cực Cu và CuFe.

Hoạt tính điện hóa của các điện cực



Hình 5. Phổ von-ampe của các điện cực Cu và CuFe với tỷ lệ Fe khác nhau trong dung dịch  $\text{NaNO}_3$  0,5 M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, tốc độ quét 10 mV/s.

Hình 5 là phổ von-ampe của các điện cực Cu và CuFe với các nồng độ Fe khác nhau trong dung dịch chứa  $\text{NaNO}_3$  0,5 M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M quét từ -0,50 đến -1,55 V với Ag/AgCl ở tốc độ quét 10 mV/s. Kết quả khảo sát cho thấy, khi thay đổi nồng độ Cu và Fe trong dung dịch mạ dẫn đến sự thay đổi nồng độ Cu và Fe trong điện cực, thì hoạt tính khử nitrat của các điện cực này cũng thay đổi. Tại thế khử 1,55 V, thứ tự cường độ dòng khử là  $\text{Cu} < \text{CuFe6040} < \text{CuFe2080} < \text{CuFe8020}$ . Hiệu điện thế bắt đầu xảy ra phản ứng khử của  $\text{Cu80Fe20}$  cũng sớm nhất, sớm hơn ~300 mV so với các điện cực Cu chưa biến tính.

Kết quả phân tích điện tích hoạt động điện hóa của điện cực  $\text{CuFe8020}$  so với điện cực Cu cho thấy, hai điện cực có điện tích hoạt động điện hóa tương đương nhau. Điều này gợi ý rằng, hoạt tính khử của  $\text{CuFe8020}$  vượt trội hơn Cu không phải là do điện tích hoạt động điện hóa mà có thể do thành phần kim loại của xúc tác, hoặc cấu trúc tinh thể của xúc tác.

Trong một nghiên cứu trước đây, CuFe (80% Cu, 20% Fe) được tổng hợp bằng phương pháp ball milling có khả năng khử nitrat tốt hơn nhiều so với Cu, tuy nhiên cũng chưa có cơ chế xúc tác nào được đưa ra để giải thích [17]. Điều này cho thấy, xúc tác  $\text{CuFe8020}$  điều chế bằng mạ điện hóa hay bằng ball milling đều cho hoạt tính khử nitrat tốt hơn vật liệu Cu truyền thống. Ngoài ra, trong một nghiên cứu về hoạt tính khử nitrat của Cu đơn tinh thể, Cu (100) cho thế bắt đầu khử (onset) sớm hơn và cường độ dòng khử cao hơn Cu(111) [31]. Thứ vị là vật liệu  $\text{CuFe8020}$  được tổng hợp trong nghiên cứu này cũng có cường độ mật (200) cao hơn so với vật liệu Cu truyền thống. Do đó, không thể phủ nhận sự thay đổi về cấu trúc tinh thể ưu tiên định hướng (200) của xúc tác  $\text{CuFe8020}$  cũng là một khả năng lớn tạo ra sự khác biệt về hoạt tính khử nitrat của xúc tác này so với Cu truyền thống.

Xác định hàm lượng các sản phẩm trong pha lỏng của phản ứng khử nitrat

Để nghiên cứu độ bền cũng như xác định sản phẩm của phản ứng khử nitrat đối với mỗi điện cực, phản ứng khử nitrat của các điện cực được tiến hành trong bình điện phân ở thế khử -1,5 V trong 30 phút. Kết quả phân tích hàm lượng nitrat trước và sau phản ứng khử cho thấy, điện cực CuFe sau 30 phút khử được 20,6% nitrat trong dung dịch, gấp gần 3 lần so với điện cực chưa biến tính Cu (chỉ đạt 7,6%) (bảng 2).

Bảng 2. Cường độ dòng, nồng độ nitrat và hiệu suất Faraday của các sản phẩm pha lỏng của phản ứng khử nitrat

Xúc tác	Cường độ dòng điện (mA/cm <sup>2</sup> )	Nồng độ nitrat ban đầu (M)	Nồng độ nitrat còn lại sau 30 phút khử tại -1,5 V (M)	% nitrat đã được khử sau 30 phút	Hiệu suất Faraday của các sản phẩm (%)	
					$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$
Cu	~54,6	0,50	0,46	7,6	34,2	10,5
$\text{CuFe8020}$	~64,5	0,50	0,40	20,6	14,6	3,9

Ngoài ra, nitrit và amoni là 2 sản phẩm thường gặp trong pha lỏng sau phản ứng khử nitrat cũng đã được phân tích [20-22]. Kết quả cho thấy, hiệu suất Faraday của 2 sản phẩm này sau phản ứng khử nitrat trên điện cực Cu chưa biến tính là tương đối lớn. Hiệu suất Faraday tạo  $\text{NO}_2^-$  trên điện cực Cu là 34,2%, tạo  $\text{NH}_4^+$  là 10,5%. Còn phản ứng khử nitrat trên điện cực biến tính  $\text{CuFe8020}$  tạo ít  $\text{NO}_2^-$  (14,6%) và không đáng kể  $\text{NH}_4^+$  (3,9%) so với điện cực Cu. Sản phẩm còn lại của phản ứng khử nitrat thường là các sản phẩm khí, trong đó phổ biến là  $\text{N}_2$ . Kết quả này cho thấy, điện cực  $\text{CuFe8020}$  có hoạt tính khử nitrat tốt hơn và tạo ít sản phẩm không mong muốn hơn so với điện cực Cu thông thường.

Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu CuFe bằng phương pháp mạ điện hóa trên nền điện cực Cu thông thường. Vật liệu CuFe mới cho thấy, hoạt tính khử nitrat bằng phương pháp điện hóa cao hơn với lượng sản phẩm không mong muốn  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NH}_4^+$  thấp hơn so với điện cực Cu. Tỷ lệ Cu và Fe trong quá trình mạ điện cực CuFe cũng đã được nghiên cứu khảo sát để tối ưu làm xúc tác cho phản ứng khử nitrat, trong đó dung dịch mạ chứa 80% Cu và 20% Fe cho kết quả là điện cực CuFe chứa 84,4% Cu và 15,6% Fe, đây là điện cực khử nitrat tốt nhất trong các điện cực khảo sát.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số: 104.05-2018.02. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Kapoor, T. Viraraghavan (1997), "Nitrate removal from drinking water", *Journal of Environmental Engineering*, **123**, pp.371-380.
- [2] Lê Văn Cát (2007), *Xử lý nước thải giàu hợp chất nitơ và photpho*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ.
- [3] T. Lê, K.L. Đồng, H.C. Trần (2016), "Đánh giá thực trạng nhiễm các dạng nitơ trong nước sinh hoạt ở một số hình thức lưu trữ nước tại phường Hoàng Liệt, Hoàng Mai, Hà Nội", *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, **32**, tr.110-117.
- [4] V. Kessel, et al. (2008), "When does nitrate become a risk for humans", *J. Environ. Qual.*, **37**, pp.291-295.
- [5] D. Clifford, X. Liu (1993), "Ion exchange for nitrate removal", *Journal American Water Works Association*, **85**, pp.135-143.
- [6] S. Samatya, N. Kabay, Ü. Yüksel, M. Arda, M. Yüksel (2006), "Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins", *Reactive and Functional Polymers*, **66**, pp.1206-1214.
- [7] F. Rezvani, M.H. Sarrafzadeh, S. Ebrahimi, H.M. Oh (2019), "Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, pp.1124-1141.
- [8] J.Y. Park, Y.J. Yoo (2009), "Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose", *Applied Microbiology and Biotechnology*, **82**, pp.415-429.
- [9] P. Murphy (1991), "Chemical removal of nitrate from water", *Nature*, **350**, pp.223-225.
- [10] J. Schoeman, A. Steyn (2003), "Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa", *Desalination*, **155**, pp.15-26.
- [11] J.F.E. Gootzen, L. Lefferts, J.A.R. Van Veen (1999), "Electrocatalytic nitrate reduction on palladium based catalysts activated with germanium", *Applied Catalysis a-General*, **188**, pp.127-136.
- [12] K. Bouzek, et al. (2001), "Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, pp.1185-1193.
- [13] G.E. Dima, A.C.A. De Vooy, M.T.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.
- [14] G.E. Badea (2009), "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution", *Electrochimica Acta*, **54**, pp.996-1001.
- [15] 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**, pp.35-42.
- [16] 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.
- [17] L. Li, Y.F. Yun, Y.Z. Zhang, Y.X. Huang, Z.H. Xu (2018), "Electrolytic reduction of nitrate on copper and its binary composite electrodes", *Journal of Alloys and Compounds*, **766**, pp.157-160.
- [18] M. Kato, M. Okui, S. Taguchi, I. Yagi (2017), "Electrocatalytic nitrate reduction on well-defined surfaces of tin-modified platinum, palladium and platinum-palladium single crystalline electrodes in acidic and neutral media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **800**, pp.46-53.
- [19] Y.Y. Birdja, J. Yang, M. Koper (2014), "Electrocatalytic reduction of nitrate on tin-modified palladium electrodes", *Electrochimica Acta*, **140**, pp.518-524.
- [20] K. Ota, G. Kreysa, R. Savinell (2014), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer.
- [21] T. Yoshioka, et al. (2016), "Electrocatalytic reduction of nitrate to nitrous oxide by a copper-modified covalent triazine framework", *The Journal of Physical Chemistry C*, **120(29)**, pp.15729-15734.
- [22] M. Duca, M.T.M. Koper (2012), "Powering denitrification: the perspectives of electrocatalytic nitrate reduction", *Energy & Environmental Science*, **5**, pp.9726-9742.
- [23] American Public Health Association (2017), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- [24] J. Bard, L.R. Faulkner (2001), "Fundamentals and applications", *Electrochemical Methods*, **2**, pp.580-632.
- [25] A.J. Bard (2017), *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Routledge.
- [26] B. Beverskog, I. Puigdomenech (1997), "Revised pourbaix diagrams for copper at 25 to 300°C", *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, DOI: 10.1149/1.1838036/meta.
- [27] M. Schlesinger, M. Paunovic (2011), *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons.
- [28] G.Y. Wu, et al. (2007), "Pb electrodeposition on polycrystalline Cu in the presence and absence of Cl<sup>-</sup>: a combined oblique incidence reflectivity difference and in situ AFM study", *Surface Science*, **601**, pp.1886-1891.
- [29] L. Yu, R. Akolkar (2016), "Communication-underpotential deposition of lead for investigating the early stages of electroless copper deposition on ruthenium", *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, DOI: 10.1149/2.0701606jes/meta.
- [30] 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**, pp.3313-3321.
- [31] 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.