

Tổng hợp vật liệu composite TiO₂/C ứng dụng cho công nghệ khử mặn điện dung

Nguyễn Hoàng Anh^{1,2}, Huỳnh Lê Thanh Nguyên^{1,2,*}, Tô Minh Đại^{1,2}, Trần Hoàng Thái^{1,2}, Nguyễn Thị Như Quỳnh^{1,2}, Võ Quốc Khương^{1,2}, Đào Anh Tuấn^{1,2}, Đoàn Lê Hoàng Tân^{3,1}, Nguyễn Thái Hoàng^{1,2}, Lê Viết Hải^{1,2}

¹Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trung tâm INOMAR, Việt Nam

Liên hệ

Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: hltnguyen@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 9-12-2023
- Ngày chấp nhận: 20-6-2024
- Ngày đăng: 30-6-2024

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i2.1335>



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Công nghệ khử ion điện dung lai (Hybrid capacity deionization, HCDI) là một phương pháp xử lý nước đang rất phát triển hiện nay với những ưu điểm về hiệu suất và tốc độ khử mặn. Với diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng dẫn điện tốt, các vật liệu dựa trên nền carbon như graphene, than hoạt tính (activated carbon-AC), ống nano carbon (carbon nanotubes-CNTs) và vật liệu composite của chúng đang được ứng dụng làm vật liệu điện cực HCDI. Bài báo trình bày việc tổng hợp composite của TiO₂ và các loại carbon như graphene, carbon black (C₆₅) và CNTs bằng phương pháp sol-gel ứng dụng cho HCDI. Kết quả cho thấy composite TiO₂/C có khả năng lưu trữ năng lượng theo cả cơ chế điện dung lớp kép và cơ chế giả điện dung. Điện dung riêng đạt giá trị cao nhất với điện cực TiO₂/CNTs là 101,7 F.g⁻¹ trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M tại tốc độ quét 5 mV.s⁻¹. Quá trình hấp phụ muối được khảo sát với nồng độ dung dịch NaCl 200 ppm, khả năng hấp phụ muối (mSAC) và tốc độ hấp phụ trung bình (ASAR) của điện cực này có giá trị mSAC và ASAR lần lượt là 27,1 mg.g⁻¹ và 7,10 mg.g⁻¹.min⁻¹ tại 1,2 V. Với những kết quả đạt được, vật liệu composite TiO₂/C có tiềm năng để ứng dụng làm vật liệu điện cực cho quá trình hấp phụ muối.

Từ khóa: khử ion điện dung, TiO₂, dung lượng hấp phụ, vật liệu composite

MỞ ĐẦU

Với sự gia tăng dân số và quá trình đô thị hóa diễn ra hàng ngày dẫn đến việc sử dụng các nguồn tài nguyên thiên nhiên đang dần bị cạn kiệt trong đó phải kể đến là nguồn tài nguyên nước ngọt cũng bị thiếu hụt ở nhiều quốc gia trên thế giới^{1,2}. Trên thế giới nhiều công nghệ khử mặn đã được phát triển như các công nghệ thương mại phổ biến như thẩm thấu ngược (RO), điện phân (ED), nhiệt phân, chưng cất đa tầng (multistage flash distillation, MSF), chưng cất đa hiệu ứng (multieffect distillation, MED) được phát triển để đạt được hiệu quả khử mặn cao³. Nhưng những công nghệ này vẫn còn nhiều nhược điểm phải kể đến là công nghệ màng thẩm thấu ngược RO tiêu thụ năng lượng điện lớn; lượng nước thải sau quá trình lọc lớn (50–70%); công suất lọc nước không cao; màng RO có thể bị phân rã (chất lượng nước được xử lý trở nên kém hơn) và yêu cầu phải được thay thế định kỳ; đặc biệt nước cứng là nguyên nhân gây tắt màng, rút ngắn tuổi thọ của màng RO⁴⁻⁷. Trong bối cảnh này, để giải quyết những nhược điểm trên thì các nhà khoa học đã phát minh công nghệ capacitive deionization (CDI) với các ưu điểm như thân thiện với môi trường, tiết kiệm năng lượng, chi phí chế tạo và vận hành hệ thống

thấp, dễ tái tạo đã trở thành phương pháp thay thế hiệu quả trong khử mặn⁸⁻¹⁰. Tuy nhiên, CDI cũng có những hạn chế trong việc khử mặn ở muối có nồng độ cao do công suất không đủ lớn để thu và giữ các ion. Do đó, để cải thiện quá trình khử muối nên các nhà khoa học đã nghiên cứu và cải tiến thêm các hệ thống khử mặn tương tự như membrane CDI (MCDI)¹¹⁻¹³, flow CDI (FDIC)^{11,14,15}, inverted CDI (acidic)¹⁶⁻¹⁸. Một hạn chế lớn trong việc sử dụng các điện cực dựa trên carbon trong các thiết bị CDI là khả năng hấp phụ ion tương đối thấp. Các nghiên cứu gần đây cho thấy khả năng hấp phụ muối của hệ CDI có thể được tăng lên đáng kể khi thay thế một trong các điện cực carbon bằng một điện cực oxy hoá khử, phương pháp này được gọi là hybrid CDI (HCDI)^{19,20}. Lee và cộng sự¹⁹ đã nghiên cứu thành công hệ HCDI bao gồm điện cực natri mangan oxide (Na₄Mn₉O₁₈), màng trao đổi anion và điện cực carbon xốp. Hệ HCDI thể hiện khả năng loại bỏ ion cao hơn gấp đôi (31,2 mg.g⁻¹) so với hệ CDI điển hình (13,5 mg.g⁻¹). Kim và cộng sự²¹ đã chế tạo thành công điện cực Na₂Fe₂O₇ với tốc độ khử ion trung bình là 0,081 mg.g⁻¹.s⁻¹ cao hơn so với sử dụng điện cực Na₄Mn₉O₁₈. Vật liệu điện cực có nguồn gốc từ carbon đang thu hút sự chú ý với các thiết bị lưu trữ năng lượng vì giá

Trích dẫn bài báo này: Anh N H, Nguyên H L T, Đại T M, Thái T H, Quỳnh N T N, Khương V Q, Tuấn D A, Tân D L H, Hoàng N T, Hải L V. **Tổng hợp vật liệu composite TiO₂/C ứng dụng cho công nghệ khử mặn điện dung.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(2):2956-2965.

thành rở, độ bền nhiệt, độ dẫn điện tốt và diện tích bề mặt riêng cao làm tăng giá trị điện dung, do đó việc sử dụng vật liệu dựa trên carbon làm vật liệu điện cực đã mang lại giá trị cao trong việc lưu trữ năng lượng²². Hiện nay, vật liệu composite của dẫn xuất carbon và oxide của kim loại chuyển tiếp đang được nghiên cứu và phát triển mạnh mẽ với các ưu điểm về cải thiện hiệu suất của siêu tụ điện, đáp ứng nhu cầu lưu trữ năng lượng một cách bền vững. Nguyen và cộng sự²³ đã tổng hợp TiO₂/CNTs làm điện cực cho siêu tụ điện với kết quả thu được là điện dung riêng cao 227 F.g⁻¹ ở tốc độ 10 mV.s⁻¹. Hiện nay, các vật liệu oxide của kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu làm điện cực cho HCDI, nhằm tăng khả năng lưu trữ năng lượng với tốc độ loại bỏ muối cao hơn, cũng như có hiệu suất ổn định hơn. Tuy nhiên, một số đặc điểm của oxide kim loại chuyển tiếp có thể cản trở các ứng dụng của chúng trong HCDI do có điện trở cao. Điều này gây bất lợi cho điện cực HCDI vì nhiệt sinh ra từ điện trở cao sẽ làm giảm hiệu suất tích điện hoặc phá hủy cấu trúc điện cực. Để cải thiện điện trở của vật liệu oxide kim loại chuyển tiếp, các nhà khoa học đã phối trộn vật liệu này với các carbon dẫn có cấu trúc xốp.

Bài báo này trình bày về việc tổng hợp vật liệu composite TiO₂/C với các loại carbon (graphene, C65, CNTs) bằng phương pháp sol-gel, ứng dụng làm điện cực cho hệ khử mặn theo HCDI. Kết quả cho thấy rằng composite TiO₂/C có khả năng lưu trữ năng lượng thông qua cả cơ chế điện dung lớp kép và cơ chế giả điện dung với điện dung riêng đạt giá trị cao nhất khi sử dụng điện cực TiO₂/CNTs. Bên cạnh đó, quá trình hấp phụ muối của vật liệu composite TiO₂/CNTs thể hiện khả năng hấp phụ muối (mSAC) và tốc độ hấp phụ trung bình (ASAR) cao trong cả hai dung dịch NaCl và NH₄Cl 200 ppm.

PHƯƠNG PHÁP

Tổng hợp vật liệu composite TiO₂/C bằng phương pháp sol-gel

Titanium (IV) isopropoxide (2,87 mL) được cho vào beaker có chứa 10 mL isopropanol. Sau đó vật liệu carbon (carbon black C65, graphene, CNTs) được thêm vào hỗn hợp tương ứng với các tỉ lệ khác nhau. Tiếp tục cho từng giọt 5 mL nước cất vào hỗn hợp trên và khuấy đều trong 1 giờ. Sản phẩm thu được sấy khô ở 100°C trong 12 giờ, sau đó nghiền và nung ở 500°C trong 2 giờ trong khí trơ. Sản phẩm sau khi nung rửa nhiều lần với nước cất và lọc áp suất thấp và sấy khô ở 100°C trong 24 giờ. Vật liệu composite của TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel theo tỷ lệ khối lượng các loại carbon khác nhau, được kí hiệu như trong Bảng 1.

Nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của vật liệu composite TiO₂/C

Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance (Bruker)) với Cu có nguồn bức xạ $\lambda_{K\alpha} = 1,5689 \text{ \AA}$ với góc quét từ 20° đến 70°. Thông số mạng của vật liệu được tính toán từ giản đồ XRD. Hình thái của các mẫu được xác định bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM) với thiết bị JSM-6510LV ở điện thế gia tốc 8 kV.

Quy trình tạo màng điện cực của vật liệu composite TiO₂/C

Để đánh giá các tính chất điện hoá, các vật liệu composite TiO₂/C được tạo màng điện cực trên đế graphite. Màng điện cực bao gồm vật liệu hoạt động, acetylene black và chất kết dính polyvinylidene fluoride (PVdF) theo tỉ lệ khối lượng 80:15:5 trong dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Màng điện cực được tạo trên phôi graphite bằng phương pháp doctor-blade. Sau khi chế tạo, màng điện cực được đem sấy chân không ở 100°C trong 12 giờ.

Nghiên cứu tính chất của vật liệu composite TiO₂/C

Tính chất điện hoá của vật liệu được phân tích trên thiết bị REF600 (Gamry, USA). Điện cực composite TiO₂/C được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic voltammetry, CV) với hệ điện hoá ba điện cực. Hệ ba điện cực khảo sát gồm điện cực làm việc, điện cực so sánh là Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực đối là tấm platin. Dung dịch điện ly sử dụng là muối Na₂SO₄ 1 M trong dung môi nước, được khảo sát ở vùng thế -0,0–1,0 V (vs. Ag/AgCl) với tốc độ quét lần lượt từ 5 mV.s⁻¹ đến 100 mV.s⁻¹. Phổ tổng trở điện hoá (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) được đo trong dải tần số từ 100 kHz đến 0,1 Hz.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ muối của vật liệu composite TiO₂/C

Khả năng hấp phụ muối của vật liệu composite được thực hiện bằng phương pháp HCDI với điện cực cathode TiO₂/C và điện cực anode than hoạt tính (AC/PVA) đặt đối xứng nhau với diện tích của điện cực là 3,0 × 2,5 cm. Quá trình khử mặn được thực hiện trong dung dịch muối NaCl có nồng độ 200 ppm; thế được áp vào hai điện cực lần lượt là 1,0 V, 1,2 V, 1,4 V và 1,6 V.

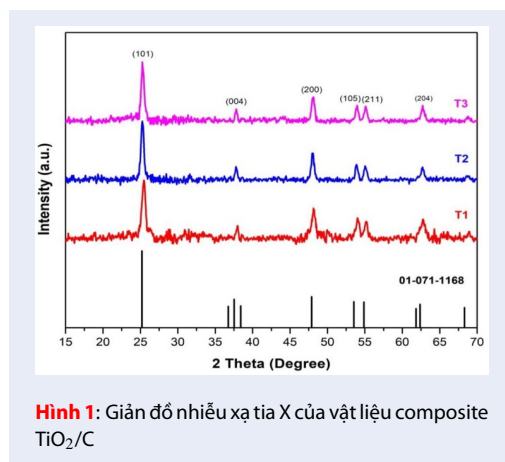
Bảng 1: Tỷ lệ khối lượng TiO₂ và carbon của các mẫu tổng hợp

% khối lượng	TiO ₂ :Graphene	TiO ₂ :65	TiO ₂ :CNTs
	99:1	99:1	99:1
Kí hiệu	T1	T2	T3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc và hình thái của vật liệu composite TiO₂/C

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu TiO₂ được biểu diễn trong Hình 1. Kết quả XRD cho thấy các mũi đặc trưng cho cấu trúc TiO₂ pha anatase. Các mũi nhiễu xạ ở vị trí 2θ lần lượt là 25,44°, 37,95°, 48,38°, 53,71°, 55,33°, 62,75° tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105) (211) và (204) của TiO₂ pha anatase (ICSD: 01-071-1168). Các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu composite TiO₂/C trùng với TiO₂, điều đó chứng tỏ rằng không có sự thay đổi cấu trúc. Thông số mạng tinh thể và kích thước tinh thể trung bình được trình bày trong Bảng 2. Từ công thức Scherrer và độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ, các giá trị kích thước tinh thể trung bình được tính toán, từ kết quả phân tích kích thước tinh thể trung bình có thể dự đoán kích thước hạt của các mẫu ở cấp độ dưới micromet²⁴.



Phương pháp kính hiển vi điện tử quét được sử dụng để nghiên cứu về hình thái và kích thước của vật liệu composite TiO₂/C. Hình 2 thể hiện các hạt composite TiO₂/C trên các nền carbon khác nhau đều có chung dạng hình cầu, bề mặt gồ ghề và các hạt phân bố khá đồng đều, có cấu trúc lỗ xốp tạo sự tiếp xúc giữa điện cực với chất điện phân từ đó làm tăng hiệu quả hấp phụ ion. Ở mẫu T và T không thấy rõ được dạng của các tấm graphene và carbon C₆₅, tuy nhiên mẫu T có cấu trúc bó sợi của CNTs xuất hiện trong mẫu vật liệu.

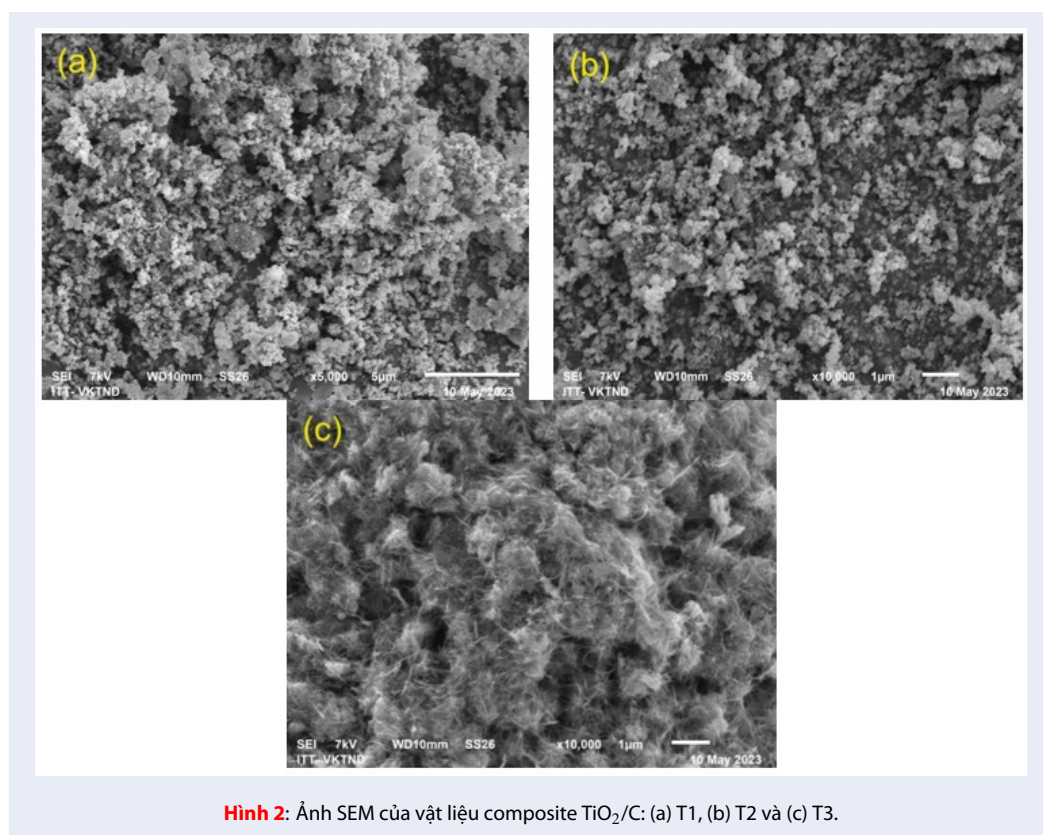
Tính chất điện hoá của vật liệu composite TiO₂/C

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trong hệ điện hóa ba điện cực để phân tích tính chất lưu trữ năng lượng của vật liệu TiO₂. Các phép đo được thực hiện trong dung dịch điện ly Na₂SO₄ 1 M trong vùng thế từ 0,0 V đến 1,0 V (vs. Ag/AgCl) với các tốc độ tăng dần từ 5 mV.s⁻¹ đến 100 mV.s⁻¹. Các đường cong CV của các vật liệu composite TiO₂/C được biểu diễn trong Hình 3a-c đều dạng đối xứng, giống với đường CV trong tụ điện lý tưởng (hình chữ nhật), điều này chứng minh được quá trình lưu trữ điện tích chủ yếu thông qua cơ chế điện dung lớp kép và có tính thuận nghịch. Ngoài ra, đường cong CV không có sự xuất hiện rõ ràng của mũi oxy hóa - khử. Tuy nhiên các nghiên cứu về vật liệu TiO₂ chứng minh rằng TiO₂ có tính chất lưu trữ năng lượng theo cơ chế giả điện dung dựa trên quá trình thay đổi trạng thái oxy hóa khử của Ti³⁺ ↔ Ti⁴⁺ trên bề mặt vật liệu²⁵⁻²⁸.

Hình 3d biểu diễn giá trị điện dung của các vật liệu tổng hợp ở nhiều tốc độ quét từ 5 mV.s⁻¹ đến 100 mV.s⁻¹. Điện dung riêng đạt giá trị lớn nhất ở tốc độ quét thấp nhất và mẫu T có giá trị điện dung riêng cao nhất so với hai mẫu là T và T tại các tốc độ quét khác nhau. Tại bất kì tốc độ quét nào, vật liệu T đều cho giá trị điện dung cao hơn so với hai vật liệu T và T. Tại tốc độ quét thấp nhất (5 mV.s⁻¹), mẫu T có giá trị điện dung riêng là 208 F.g⁻¹ so với mẫu T và T lần lượt là 190 F.g⁻¹ và 135 F.g⁻¹. Từ các kết quả trên chứng minh được mẫu T có tính chất điện hóa tốt nhất, thể hiện được vai trò của CNTs tốt hơn so với C₆₅ và graphene trong cấu trúc vật liệu composite. Điều này được giải thích là do CNTs có cấu trúc dạng ống kết nối với các hạt TiO₂ như các cầu dẫn cho tăng khả năng dẫn truyền electron so với cấu trúc dạng tấm của graphene và dạng cầu của C₆₅. Phương pháp phổ tổng trở điện hóa được sử dụng để đánh giá quá trình chuyển điện tích của vật liệu composite TiO₂/C. Phổ tổng trở điện hóa (EIS) dạng Nyquist (Hình 4) chứng minh sự hiệu quả của việc bổ sung thành phần CNTs vào vật liệu TiO₂ để hình thành composite T (TiO₂/CNTs). Phổ EIS nhận được bao gồm các vùng riêng biệt: (i) Vùng bán cung đặc trưng cho quá trình chuyển điện tích ở vùng tần số cao; (ii) Vùng khuếch tán Warburg ở vùng tần

Bảng 2: Thông số mạng và kích thước tinh thể của vật liệu

Mẫu	a = b (Å)	c (Å)	Kích thước tinh thể trung bình (NM)	Diện tích bề mặt (m/g)
T	3,787	9,514	136,46	106,4
T	3,784	9,494	135,96	95,7
T	3,771	9,502	135,11	111,7
ICSD-010-711168	3,797	9,579	138,11	8,62



Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu composite TiO₂/C: (a) T1, (b) T2 và (c) T3.

số trung bình và (iii) Vùng khuếch tán không giới hạn đặc trưng cho tính chất tụ điện ở vùng tần số thấp^{29,30}. Hình 4a,b cho thấy quá trình chuyển điện tích trên vật liệu mẫu T là diễn ra tốt, nguyên nhân là do độ dẫn điện của CNTs cao khi kết hợp với các hạt TiO₂ tạo thành tổ hợp matrix dẫn điện tốt hơn so với các quá trình dẫn điện giữa các hạt carbon dạng cầu của carbon black C₆₅ hay graphene. Điều này góp phần giải thích điện dung cao của mẫu T3 so với T1 và T2 ở phương pháp phân tích CV. Tại vùng tần số trung bình thì quá trình khuếch tán Warburg đặc trưng bởi đường thẳng với hệ số góc 45°. Từ đó ta có thể tính được hệ số khuếch tán của ion dựa vào công

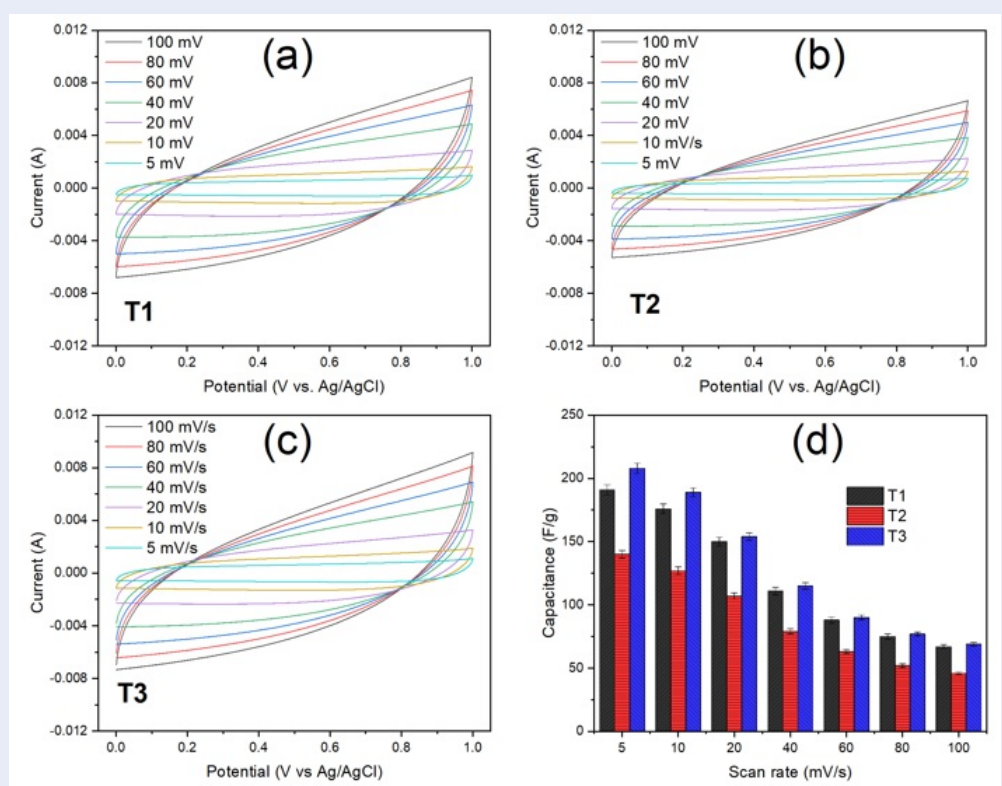
thức:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^2 F^4 c^2 \sigma^2}$$

$$Z_{real}(Warburg) = \sigma \omega^{-1/2}$$

trong đó, R: Hằng số khí lý tưởng (8,314 J.mewl-1.K⁻¹); T: Nhiệt độ (298 K); A: Diện tích điện cực (1 cm²); n: Số electron trao đổi (n = 1); F: Hằng số Faraday; c: Nồng độ dung dịch; σ: Hệ số góc của đường thẳng biểu diễn Zreal vs. ω^{-1/2} với ω = 2 πf (f: tần số; Hz).

Theo Hình 4c, các điểm ở vùng tần số trung bình đặc trưng cho quá trình khuếch tán Warburg của ion có độ tuyến tính khá cao với giá trị ω^{-1/2}. Bên cạnh đó, giá trị σ của các mẫu composite lần lượt là 2,96 Ω.cm².s^{-1/2} (T1), 4,61 Ω.cm².s^{-1/2} (T2) và



Hình 3: Đường cong CV của các vật liệu: (a) T; (b) T; (c) T; (d) Biểu đồ so sánh điện dung của các vật liệu trong dung dịch Na_2SO_4 1 M tại vùng thế 0-1 V với các tốc độ quét từ 5-100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

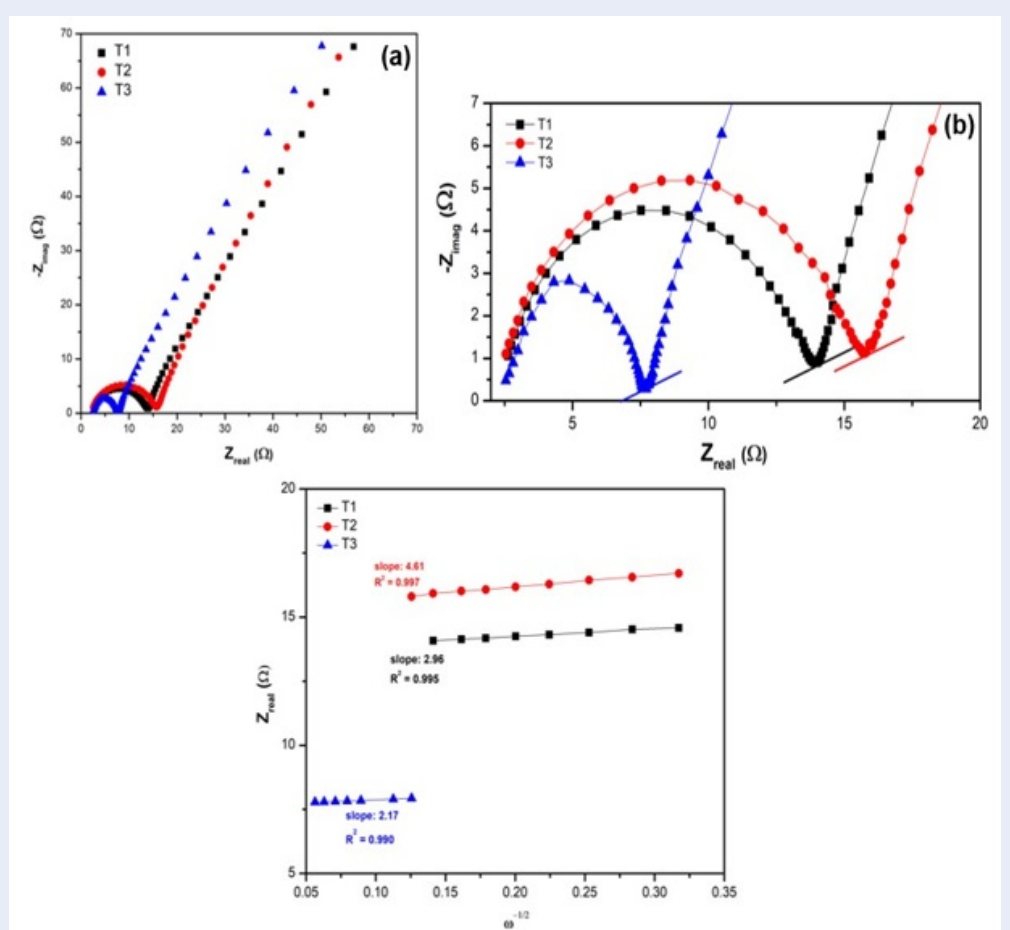
2,17 $\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$ (T3). Ở mẫu T3 có giá trị σ nhỏ nhất, cho thấy được hệ số khuếch tán ion là cao nhất đạt $7,52 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ so với $4,04 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (T1) và $1,66 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (T2). Ngoài ra, ở vùng tần số thấp (<1 Hz) đặc trưng cho quá trình tích điện bề mặt, mẫu T có hệ số góc thấp nhất. Kết quả EIS của các vật liệu composite cho thấy vật liệu T có quá trình chuyển điện tích nhanh (R_{ct} nhỏ), tốc độ chuyển ion nhanh (hệ số khuếch tán ion cao hơn) và quá trình tích điện bề mặt diễn ra tốt hơn, điều này phù hợp với giá trị giá trị điện dung của mẫu T3 cao hơn khi so với hai mẫu còn lại.

Khả năng khử mặn của vật liệu composite TiO_2/C

Hình 5 mô tả sự thay đổi của nồng độ theo thời gian của quá trình hấp phụ muối tại các điện thế khác nhau. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ muối đạt bão hòa sau 60 phút và nồng độ muối của các mẫu vật liệu có xu hướng giảm trong 30 phút đầu, sau đó nồng độ ổn định do gần đạt bão hòa và không sự thay đổi nồng độ trong 30 phút tiếp theo. Bên cạnh đó, nồng độ muối của vật liệu T3 sau quá trình hấp phụ giảm

nhiều hơn so với hai mẫu còn lại. Tại thế 1,0 V, dung lượng hấp phụ muối của các mẫu đều thấp (dưới 10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Khi tăng lên 1,2 V, giá trị SAC đạt giá trị lớn nhất trong tất cả các mẫu vật liệu khi so với các điện thế còn lại. Điều này được giải thích do quá trình điện phân nước xảy ra khi điện thế lớn hơn 1,23 V, dẫn đến có sự xuất hiện của HO^- trong dung dịch. Bên cạnh đó, hai ion OH^- và Cl^- có mối quan hệ cạnh tranh nên sẽ ức chế sự hấp phụ Cl^- trên bề mặt điện cực, do đó các quy trình HCEDI thường được vận hành ở điện áp dưới 1,23 V. Vì vậy, điện thế 1,2 V là điện thế tối ưu nhất cho hệ khử mặn HCEDI. Ngoài ra, khả năng hấp phụ muối của mẫu T3 luôn có giá trị cao hơn so với hai mẫu T1 và T2.

Biểu đồ CDI Ragone (Hình 6) mô tả mối quan hệ giữa dung lượng hấp phụ muối (SAC) với tốc độ hấp phụ muối trung bình (ASAR). Kết quả cho thấy ở điện thế 1,2 V, các mẫu vật liệu thể hiện giá trị dung lượng hấp phụ muối cao nhất với tốc độ hấp phụ nhanh nhất, từ đó kết luận được rằng 1,2 V là điện thế tối ưu cho quá trình khử mặn. Bên cạnh đó, Bảng 3 cho thấy T3 có dung lượng hấp phụ muối cực đại cao nhất (lên đến $27,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) và tốc độ khử mặn ASAR nhanh nhất ($7,10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{phút}^{-1}$). Ngoài ra, tốc độ hấp phụ muối



Hình 4: Phổ EIS dạng Nyquist của điện cực composite trong môi trường dung dịch điện ly Na_2SO_4 1 M (a,b) và đồ thị biểu diễn Z_{real} vs. $\omega^{-1/2}$ (c).

(ASAR) của các mẫu vật liệu được sắp xếp theo thứ tự giảm dần từ $T3 > T1 > T2$. Các kết quả trên cho thấy T3 đạt hiệu quả và hiệu suất khử mặn tốt cao nhất trong môi trường muối NaCl, điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả điện hóa CV và EIS được trình bày trước đó.

KẾT LUẬN

Bài báo này trình bày việc tổng hợp vật liệu composite TiO_2/C bằng phương pháp sol-gel. Vật liệu tổng hợp được có độ kết tinh và tinh khiết tốt, độ tinh thể hóa cao. Bên cạnh đó, ảnh SEM thể hiện tất cả các vật liệu composite đều có cấu trúc lỗ xốp với nhiều lỗ trống giúp tăng khả năng lưu trữ điện tích. Kết quả đường cong CV cho thấy vật liệu TiO_2/C có điện dung riêng cao nhất ($101,7 \text{ F.g}^{-1}$) tại tốc độ 5 mV.s^{-1} trong dung dịch Na_2SO_4 1M là $101,7 \text{ F.g}^{-1}$. Ngoài ra, các mẫu vật liệu composite TiO_2/C còn được khảo sát và đánh giá khả năng khử mặn của ở các điện thế khác nhau (từ

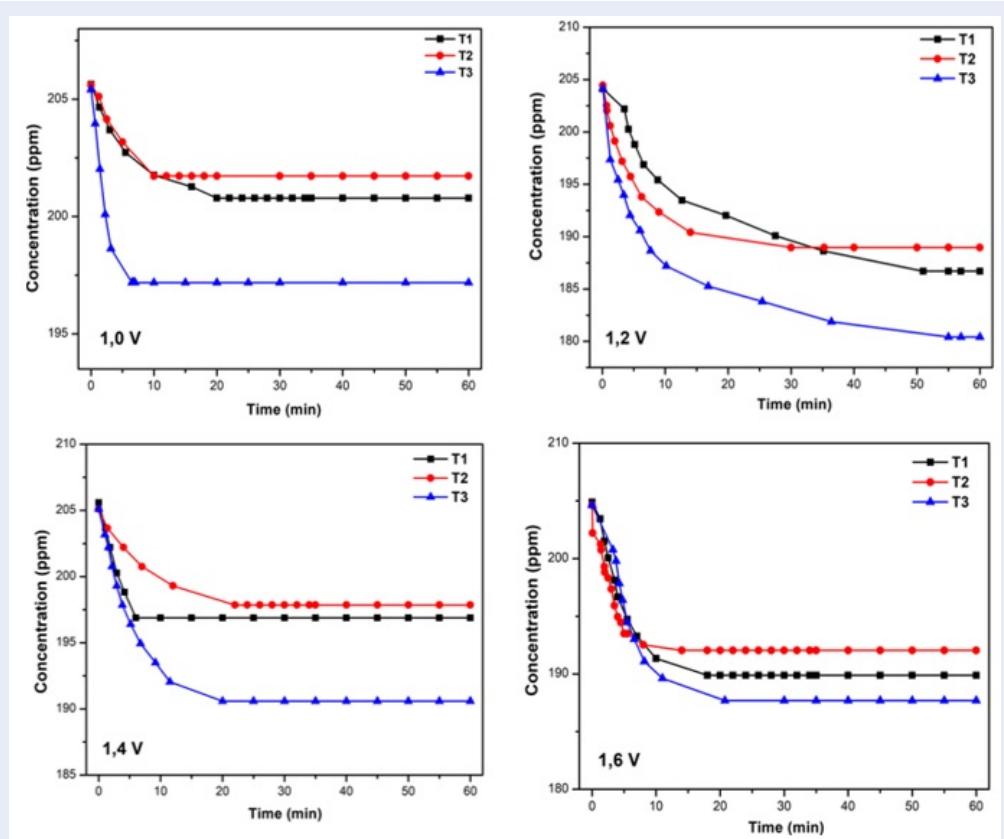
1,0 đến 1,6 V). Tại thế 1,2 V trong môi trường NaCl 200 ppm, giá trị mSAC của TiO_2/CNTs đạt giá trị cực đại là $27,0 \text{ mg.g}^{-1}$ khi so sánh với hai mẫu còn lại. Bên cạnh đó, vật liệu này cũng cho giá trị dung lượng hấp phụ cao nhất ($18,7 \text{ mg.g}^{-1}$) trong dung dịch NH_4Cl 200 ppm. Các kết quả thu được chứng minh rằng vật liệu composite TiO_2/CNTs có tiềm năng để ứng dụng làm vật liệu điện cực trong HCDI.

LỜI CẢM ƠN

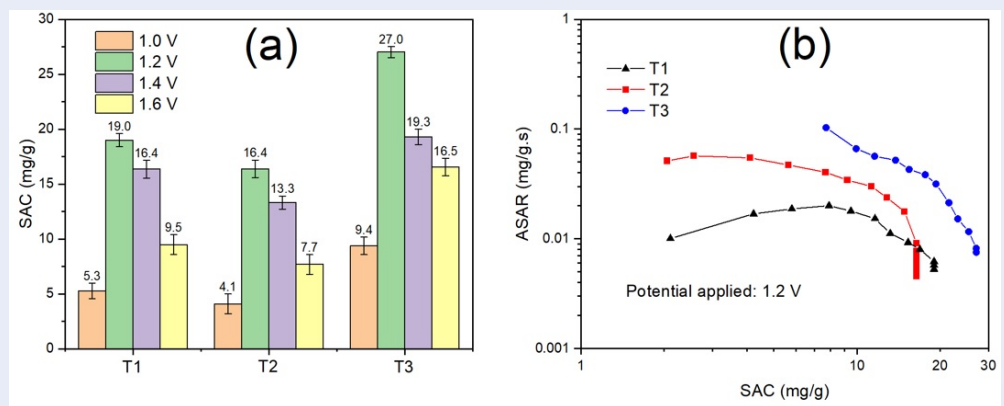
Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số B2023-18-07.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

HCDI: hybrid capacity deionization
 AC: activated carbon
 CNTs: carbon nanotubes
 mSAC: maximum salt adsorption capacity



Hình 5: Đồ thị nồng độ theo thời gian của quá trình hấp phụ trong dung dịch NaCl 200 ppm ở các điện thế khác nhau.



Hình 6: (a) Đồ thị biểu diễn giá trị mSAC của các vật liệu trong khoảng thế từ 1,0 V đến 1,6 V; (b) Biểu đồ CDI của hệ HDI AC/PVA||TiO₂/C tại điện thế 1,2 V.

Bảng 3: Dung lượng hấp phụ muối NaCl cực đại và tốc độ hấp phụ muối của các mẫu tại các thế khác nhau.

	SAC (mg.g ⁻¹)				ASAR (mg.g ⁻¹ .s ⁻¹)			
	1,0 V	1,2 V	1,4 V	1,6 V	1,0 V	1,2 V	1,4 V	1,6 V
T1	5,28	18,9	16,4	9,49	0,013	0,020	0,037	0,034
T2	4,11	16,4	13,3	7,69	0,010	0,057	0,051	0,018
T3	9,37	27,1	19,3	16,5	0,045	0,118	0,053	0,038

ASAR: average salt adsorption rate

RO: reverse osmosis

ED: electrodialysis

MSF: multistage flash distillation

MED: multieffect distillation

MCDI: membrane capacity deionization

FCDI: flow capacity deionization

iCDI: inverted capacity deionization

XRD: X-ray diffraction

SEM: scanning electron microscope

PVDF: polyvinylidene fluoride

PVA: polyvinyl alcohol

NMP: N-methyl-2-pyrrolidone

CV: cyclic voltammetry

EIS: electrochemical impedance spectroscopy

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Hoàng Anh, Tô Minh Đại, Trần Hoàng Thái, Nguyễn Thị Như Quỳnh, Võ Quốc Khương và Đào Anh Tuấn tiến hành thực nghiệm và xử lý dữ liệu thô. Nguyễn Thái Hoàng, Lê Viết Hải và Huỳnh Lê Thanh Nguyên đã đóng góp về phân tích và kiểm tra dữ liệu. Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Nguyễn Hoàng Anh và Đoàn Lê Hoàng Tần đóng góp xử lý số liệu và soạn bản thảo bài báo. Lê Viết Hải và Huỳnh Lê Thanh Nguyên tham gia đưa ra ý tưởng và chỉnh sửa nội dung khoa học bài báo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. WHO/UNICEF Joint Water Supply, Sanitation Monitoring Programme. Progress on sanitation and drinking water: 2015 update and MDG assessment. World Health Organization; 2015.
2. Nguyen MT, Renaud FG, Sebesvari Z, Nguyen DC. Resilience of agricultural systems facing increased salinity intrusion in deltaic coastal areas of Vietnam. *Ecology and Society*. 2019;24; Available from: <https://doi.org/10.5751/ES-11186-240419>.
3. Misdan N, Lau W, Ismail A. Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane-Current development, challenges and future prospects. *Desalination*. 2012;287:228-237; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.001>.
4. Malaeb L, Ayoub GM. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination*. 2011;267:1-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.001>.
5. Qasim M, Badrelzaman M, Darwish NN, et al. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*. 2019;459:59-104; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.02.008>.
6. Soltanieh M, Gill WN. Review of reverse osmosis membranes and transport models. *Chemical Engineering Communications*. 1981;12:279-363; Available from: <https://doi.org/10.1080/00986448108910843>.
7. Lee KP, Arnot TC, Mattia D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*. 2011;370:1-22; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>.
8. Song Z, Hou J, Hofmann H. Sliding-mode and Lyapunov function-based control for battery/supercapacitor hybrid energy storage system used in electric vehicles. *Energy*. 2017;122:601-612; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.098>.
9. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*. 2000;91:37-50; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7).
10. Liu H, Liu X, Wang S. Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review. *Energy Storage Materials*. 2020;28:122-145; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.003>.
11. Folaranmi G, Bechelany M, Sizat P. Towards electrochemical water desalination techniques: a review on capacitive deionization, membrane capacitive deionization and flow capacitive deionization. *Membranes*. 2020;10:96; PMID: 32408502. Available from: <https://doi.org/10.3390/membranes10050096>.
12. Zhao Y, Wang Y, Wang R. Performance comparison and energy consumption analysis of capacitive deionization and membrane capacitive deionization processes. *Desalination*. 2013;324:127-133; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.009>.
13. Kim N, Lee J, Kim S. Short review of multichannel membrane capacitive deionization: Principle, current status, and future prospect. *Applied Sciences*. 2020;10:683; Available from: <https://doi.org/10.3390/app10020683>.
14. Yang F, He Y, Rosentsvit L. Flow-electrode capacitive deionization: A review and new perspectives. *Water Research*. 2021;200:117222; PMID: 34029869. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117222>.
15. Shin Y-U, Lim J, Boo C, Hong S. Improving the feasibility and applicability of flow-electrode capacitive deionization (FCDI): Review of process optimization and energy efficiency. *Desalination*. 2021;502:114930; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114930>.
16. Gao X, Omosebi A, Landon J, Liu K. Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption-desorption behavior. *Energy & Environmental Science*. 2015;8:897-909; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4EE03172E>.
17. Gao X, Omosebi A, Landon J, Liu K. Enhanced salt removal in an inverted capacitive deionization cell using amine modified microporous carbon cathodes. *Environmental Science & Technology*. 2015;49:10920-10926; PMID: 26302134. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02320>.

18. Oyarzun DI, Hemmatifar A, Palko JW. Adsorption and capacitive regeneration of nitrate using inverted capacitive deionization with surfactant functionalized carbon electrodes. *Separation and Purification Technology*. 2018;194:410-415; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.027>.
19. Lee J, Kim S, Kim C, Yoon J. Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques. *Energy & Environmental Science*. 2014;7:3683-3689; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4EE02378A>.
20. Agartan L, Hayes-Oberst B, Byles BW. Influence of operating conditions and cathode parameters on desalination performance of hybrid CDI systems. *Desalination*. 2019;452:1-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.025>.
21. Kim S, Lee J, Kim C, Yoon J. Na₂FeP₂O₇ as a novel material for hybrid capacitive deionization. *Electrochimica Acta*. 2016;203:265-271; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.056>.
22. Tang K, Hong TZX, You L, Zhou K. Carbon-metal compound composite electrodes for capacitive deionization: synthesis, development and applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7:26693-26743; Available from: <https://doi.org/10.1039/C9TA08663C>.
23. Nguyen HA, Pham TN, Le NTT. Nanocomposite TiO₂@CNTs for high-voltage symmetrical supercapacitor in neutral aqueous media. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2023;27:2811-2820; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05582-y>.
24. Huynh LTN, Le NTT, Nguyen TNQ. Nghiên cứu ảnh hưởng của dung dịch điện ly ion đơn hoá trị đến tính chất lưu trữ năng lượng của vật liệu nano TiO₂. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*. 2021;10:356-360; Available from: <https://doi.org/10.51316/jca.2021.136>.
25. Nagaraju P, Alsalmeh A, Alswieleh A, Jayavel R. Facile in-situ microwave irradiation synthesis of TiO₂/graphene nanocomposite for high-performance supercapacitor applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;808:90-100; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.068>.
26. Abega AV, Ngomo HM, Nongwe I. Easy and convenient synthesis of CNT/TiO₂ nanohybrid by in-situ oxidation of Ti³⁺ ions and application in the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Synthetic Metals*. 2019;251:1-14; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.012>.
27. Tang K, Li Y, Cao H. Amorphous-crystalline TiO₂/carbon nanofibers composite electrode by one-step electrospinning for symmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 2016;190:678-688; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.209>.
28. Nguyen HLT, Van Hoang N, Dieu NTN. Hydrothermal synthesis of nano bilayered V₂O₅ and electrochemical behavior in non-aqueous electrolytes LiPF₆ and NaClO₄. *Vietnam Journal of Science and Technology*. 2017;55:24-29.
29. Huynh LTN, Nguyen VH, Nguyen TND. Hydrothermal synthesis of nano bilayered V₂O₅ and electrochemical behavior in non-aqueous electrolytes LiPF₆ and NaClO₄. *Journal of Science and Technology*. 2017;55:24-29; Available from: <https://doi.org/10.15625/2525-2518/55/1B/12087>.
30. Huynh LTN, Tran TTD, Nguyen HHA. Carbon-coated LiFePO₄-carbon nanotube electrodes for high-rate Li-ion battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018;22:2247-2254; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3934-y>.

Synthesis of TiO₂/C composite material for capacitive deionization (CDI) technology

Hoang Anh Nguyen^{1,2}, Le Thanh Nguyen Huynh^{1,2,*}, Minh Dai To^{1,2}, Hoang Thai Tran^{1,2}, Thi Nhu Quynh Nguyen^{1,2}, Quoc Khuong Vo^{1,2}, Anh Tuan Dao^{1,2}, Le Hoang Tan Doan^{1,3}, Thai Hoang Nguyen^{1,2}, Viet Hai Le^{1,2}

ABSTRACT

Hybrid Capacity Deionization (HCDI), a water treatment method currently undergoing significant development, offers advantages in efficiency and the desalination speed. With its high specific surface area and excellent electrical conductivity, carbon-based materials such as graphene, activated carbon (AC), carbon nanotubes (CNTs) and their composite materials are being used as electrodes in the HCDI. This paper presented the synthesis of a composite of TiO₂ and some carbon materials like graphene, carbon black (C65) and CN using the sol-gel method for HCDI electrodes. The results showed that the TiO₂/C composite could store energy via both a double-layer capacitance and a pseudocapacitance mechanism, with a maximum specific capacitance of 101.7 F.g⁻¹ when using TiO₂/CNTs as the electrode in a 1 M Na₂SO₄ solution at a scan rate of 5 mV.s⁻¹. The salt adsorption was investigated with a 200 ppm NaCl solution, and the specific adsorption capacity (SAC) and the average salt adsorption rate (ASAR) of this electrode at 1.2 V were 27.1 mg.g⁻¹ and 7.10 mg.g⁻¹.min⁻¹, respectively. Based on these results, the TiO₂/C composite material has potential for use as an electrode material in salt adsorption processes.

Key words: Hybrid capacitive deionization, TiO₂, salt adsorption capacity, composite material

¹Vietnam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam

²University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

³INOMAR center, Vietnam

Correspondence

Le Thanh Nguyen Huynh, Vietnam
National University Ho Chi Minh City,
Viet Nam

University of Science, Ho Chi Minh City,
Vietnam

Email: hltnghuyen@hcmus.edu.vn

History

- Received: 9-12-2023
- Accepted: 20-6-2024
- Published Online: 30-6-2024

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i2.1335>



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Nguyen H A, Huynh L T N, To M D, Tran H T, Nguyen T N Q, Vo Q K, Dao A T, Doan L H T, Nguyen T H, Le V H. **Synthesis of TiO₂/C composite material for capacitive deionization (CDI) technology.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024, 8(2):2956-2965.