

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}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

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

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:

DOI:



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.



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 RO^{4–7}. 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 mặn^{8–10}. 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 Na₂FeP₂O₇ 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; (0):1-9.

50 thành rỗng, độ bền nhiệt, độ dẫn điện tốt và diện tích bề
 51 mặt riêng cao làm tăng giá trị điện dung, do đó việc sử
 52 dụng vật liệu dựa trên carbon làm vật liệu điện cực đã
 53 mang lại giá trị cao trong việc lưu trữ năng lượng²².
 54 Hiện nay, vật liệu composite của dẫn xuất carbon và
 55 oxide của kim loại chuyển tiếp đang được nghiên cứu
 56 và phát triển mạnh mẽ với các ưu điểm về cải thiện
 57 hiệu suất của siêu tụ điện, đáp ứng nhu cầu lưu trữ
 58 năng lượng một cách bền vững. Nguyen và cộng sự²³
 59 đã tổng hợp TiO₂/CNTs làm điện cực cho siêu tụ điện
 60 với kết quả thu được là điện dung riêng cao 227 F.g⁻¹
 61 ở tốc độ 10 mV.s⁻¹. Hiện nay, các vật liệu oxide của
 62 kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu làm điện cực
 63 cho HCDI, nhằm tăng khả năng lưu trữ năng lượng
 64 với tốc độ loại bỏ muối cao hơn, cũng như có hiệu suất
 65 ổn định hơn. Tuy nhiên, một số đặc điểm của oxide
 66 kim loại chuyển tiếp có thể cản trở các ứng dụng của
 67 chúng trong HCDI do có điện trở cao. Điều này gây
 68 bất lợi cho điện cực HCDI vì nhiệt sinh ra từ điện trở
 69 cao sẽ làm giảm hiệu suất tích điện hoặc phá hủy cấu
 70 trúc điện cực. Để cải thiện điện trở của vật liệu oxide
 71 kim loại chuyển tiếp, các nhà khoa học đã phối trộn
 72 vật liệu này với các carbon dẫn có cấu trúc xốp.
 73 Bài báo này trình bày về việc tổng hợp vật liệu com-
 74 posite TiO₂/C với các loại carbon (graphene, C65,
 75 CNTs) bằng phương pháp sol-gel, ứng dụng làm điện
 76 cực cho hệ khử mặn theo HCDI. Kết quả cho thấy
 77 rằng composite TiO₂/C có khả năng lưu trữ năng
 78 lượng thông qua cả cơ chế điện dung lớp kép và cơ
 79 chế giả điện dung với điện dung riêng đạt giá trị cao
 80 nhất khi sử dụng điện cực TiO₂/CNTs. Bên cạnh
 81 đó, quá trình hấp phụ muối của vật liệu composite
 82 TiO₂/CNTs thể hiện khả năng hấp phụ muối (mSAC)
 83 và tốc độ hấp phụ trung bình (ASAR) cao trong cả hai
 84 dung dịch NaCl và NH₄Cl 200 ppm.

85 PHƯƠNG PHÁP

86 Tổng hợp vật liệu composite TiO₂/C bằng 87 phương pháp sol-gel

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

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

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

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

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

Nghiên cứu tính chất của vật liệu composite TiO₂/C

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

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

139 Khả năng hấp phụ muối của vật liệu composite được
 140 thực hiện bằng phương pháp HCDI với điện cực
 141 cathode TiO₂/C và điện cực anode than hoạt tính
 142 (AC/PVA) đặt đối xứng nhau với diện tích của điện
 143 cực là 3,0 × 2,5 cm. Quá trình khử mặn được thực
 144 hiện trong dung dịch muối NaCl có nồng độ 200 ppm;
 145 thế được áp vào hai điện cực lần lượt là 1,0 V, 1,2 V,
 146 1,4 V và 1,6 V.

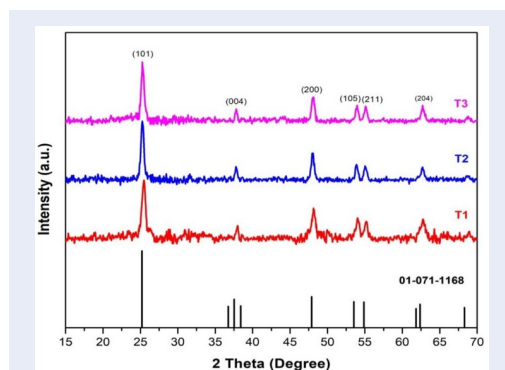
Bảng 1: Tỷ lệ khối lượng TiO₂ và carbon của các mẫu tổng hợp

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

147 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

148 Cấu trúc và hình thái của vật liệu composite 149 TiO₂/C

150 Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu TiO₂ được biểu
151 diễn trong Hình 1. Kết quả XRD cho thấy các mũi
152 đặc trưng cho cấu trúc TiO₂ pha anatase. Các mũi
153 nhiễu xạ ở vị trí 2θ lần lượt là 25,44°, 37,95°, 48,38°,
154 53,71°, 55,33°, 62,75° tương ứng với các mặt mạng
155 (101), (004), (200), (105) (211) và (204) của TiO₂ pha
156 anatase (ICSD: 01-071-1168). Các đỉnh nhiễu xạ của
157 các mẫu composite TiO₂/C trùng với TiO₂, điều đó
158 chứng tỏ rằng không có sự thay đổi cấu trúc. Thông số
159 mạng tinh thể và kích thước tinh thể trung bình được
160 trình bày trong Bảng 2. Từ công thức Scherrer và độ
161 bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ, các giá trị kích thước
162 tinh thể trung bình được tính toán, từ kết quả phân
163 tích kích thước tinh thể trung bình có thể dự đoán
164 kích thước hạt của các mẫu ở cấp độ dưới micromet²⁴.



Hình 1: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu composite TiO₂/C

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

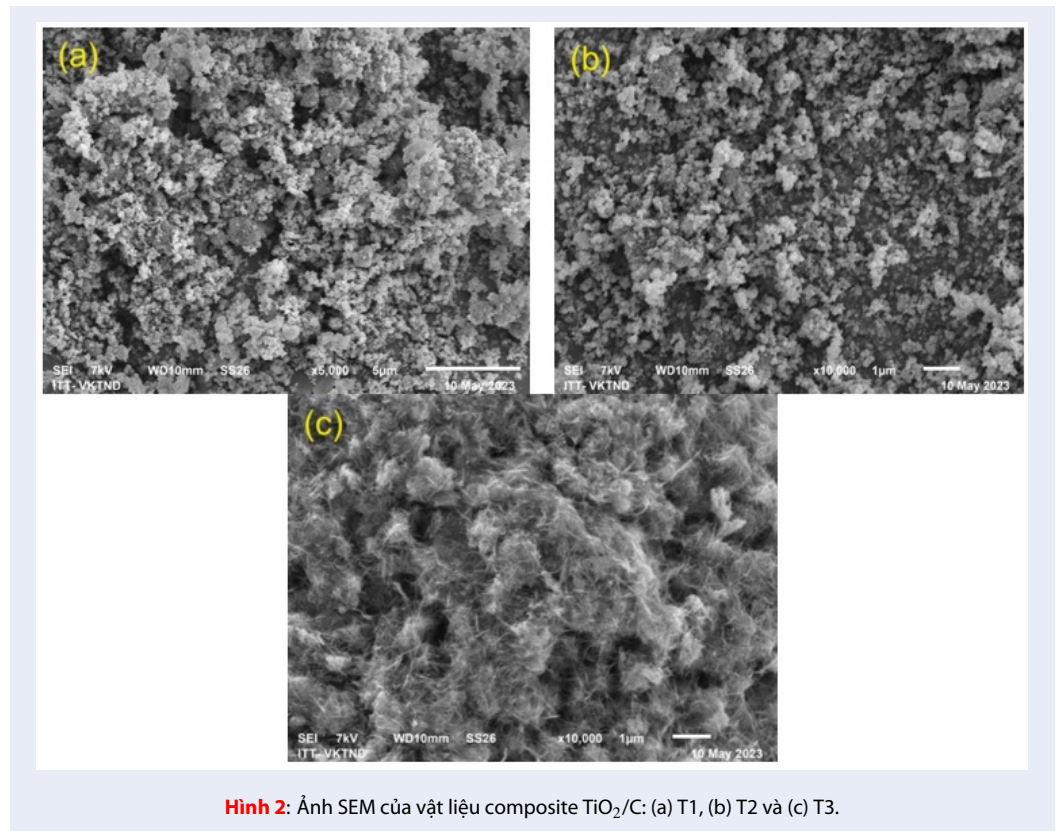
Tính chất điện hoá của vật liệu composite TiO₂/C

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

195 Hình 3d biểu diễn giá trị điện dung của các vật liệu
196 tổng hợp ở nhiều tốc độ quét từ 5 mV.s⁻¹ đến 100
197 mV.s⁻¹. Điện dung riêng đạt giá trị lớn nhất ở tốc độ
198 quét thấp nhất và mẫu T có giá trị điện dung riêng
199 cao nhất so với hai mẫu là T và T tại các tốc độ quét
200 khác nhau. Tại bất kì tốc độ quét nào, vật liệu T đều
201 cho giá trị điện dung cao hơn so với hai vật liệu T và
202 T. Tại tốc độ quét thấp nhất (5 mV.s⁻¹), mẫu T có
203 giá trị điện dung riêng là 208 F.g⁻¹ so với mẫu T và
204 T lần lượt là 190 F.g⁻¹ và 135 F.g⁻¹. Từ các kết quả
205 trên chứng minh được mẫu T có tính chất điện hóa
206 tốt nhất, thể hiện được vai trò của CNTs tốt hơn so
207 với C65 và graphene trong cấu trúc vật liệu compos-
208 ite. Điều này được giải thích là do CNTs có cấu trúc
209 dạng ống kết nối với các hạt TiO₂ như các cầu dẫn
210 cho tăng khả năng dẫn truyền electron so với cấu trúc
211 dạng tấm của graphene và dạng cầu của C₆₅.
212 Phương pháp phổ tổng trở điện hóa được sử dụng
213 để đánh giá quá trình chuyển điện tích của vật liệu
214 composite TiO₂/C. Phổ tổng trở điện hóa (EIS) dạng
215 Nyquist (Hình 4) chứng minh sự hiệu quả của việc
216 bổ sung thành phần CNTs vào vật liệu TiO₂ để hình
217 thành composite T (TiO₂/CNTs). Phổ EIS nhận được
218 bao gồm các vùng riêng biệt: (i) Vùng bán cung đặc
219 trưng cho quá trình chuyển điện tích ở vùng tần
220 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.

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

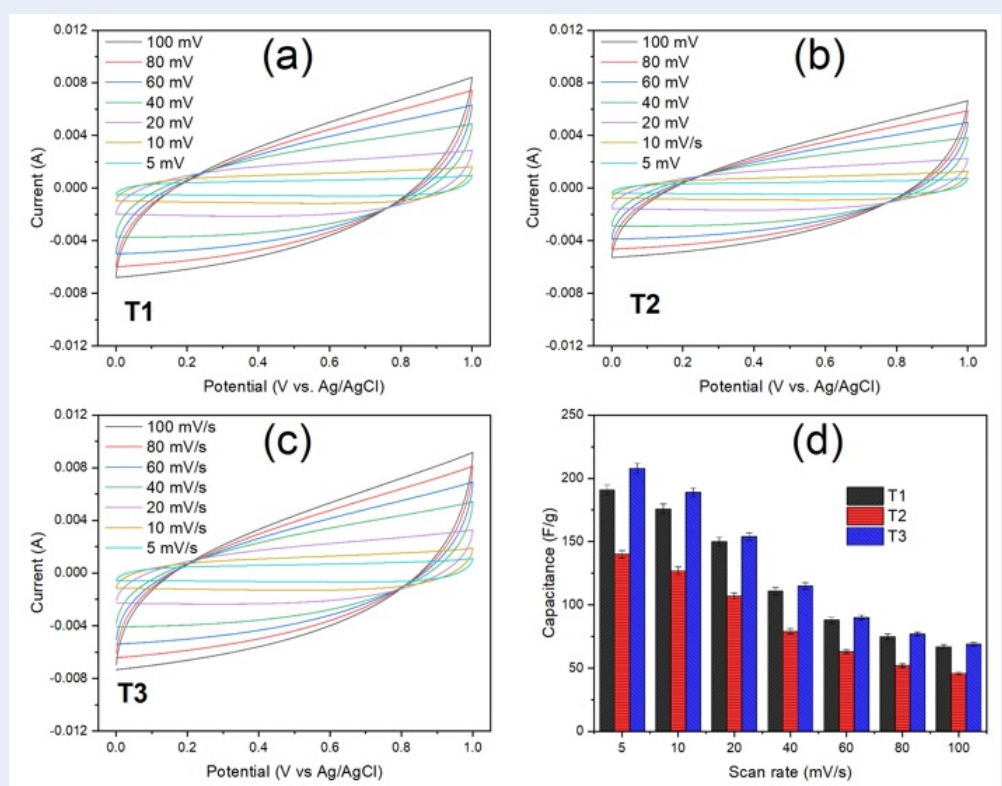
thức:

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

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

234 trong đó, R: Hằng số khí lý tưởng (8,314 J.mewl-
 235 1.K⁻¹); T: Nhiệt độ (298 K); A: Diện tích điện cực (1
 236 cm²); n: Số electron trao đổi (n = 1); F: Hằng số Fara-
 237 day; c: Nồng độ dung dịch; σ: Hệ số góc của đường
 238 thẳng biểu diễn Zreal vs. ω^{-1/2} với ω = 2 πf (f: tần
 239 số; Hz).
 240

241 Theo Hình 4c, các điểm ở vùng tần số trung bình
 242 đặc trưng cho quá trình khuếch tán Warburg của ion
 243 có độ tuyến tính khá cao với giá trị ω^{-1/2}. Bên
 244 cạnh đó, giá trị σ của các mẫu composite lần lượt
 245 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 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

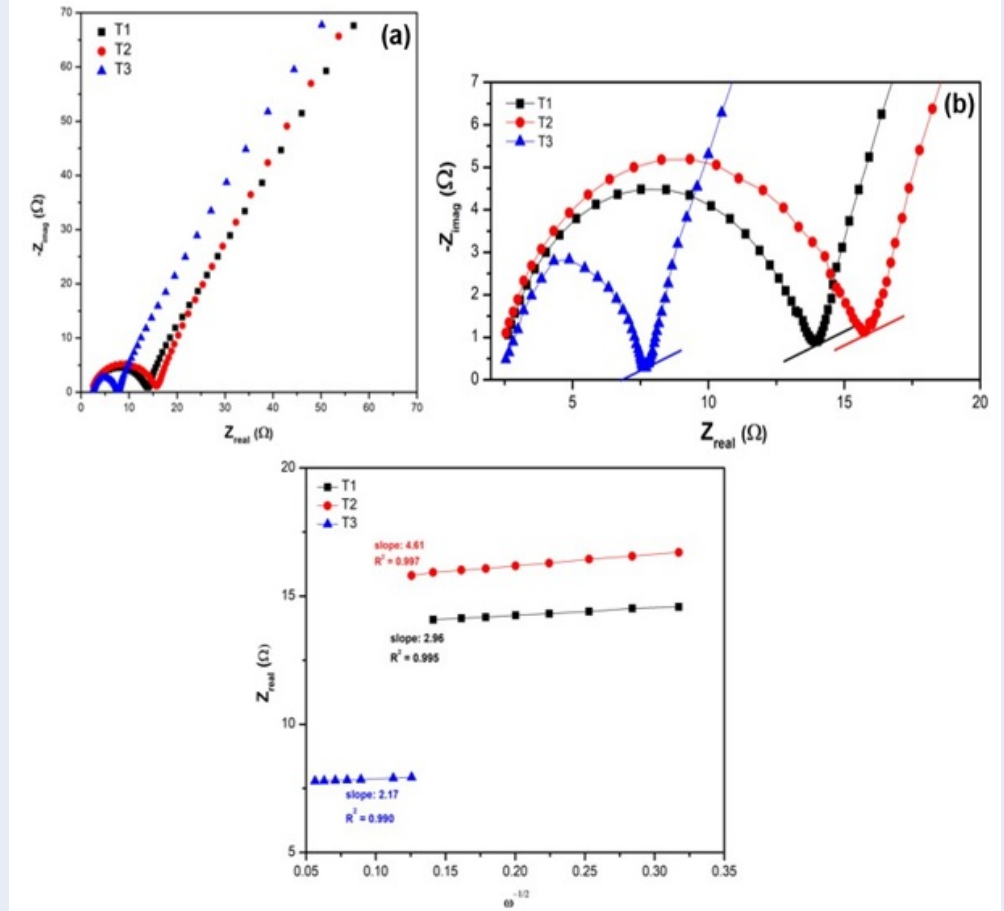
246 $2,17 \Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$ (T3). Ở mẫu T3 có giá trị σ nhỏ
 247 nhất, cho thấy được hệ số khuếch tán ion là cao nhất
 248 đạt $7,52 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ so với $4,04 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 249 (T1) và $1,66 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (T2). Ngoài ra, ở vùng
 250 tần số thấp ($<1 \text{ Hz}$) đặc trưng cho quá trình tích điện
 251 bề mặt, mẫu T có hệ số góc thấp nhất. Kết quả EIS của
 252 các vật liệu composite cho thấy vật liệu T có quá trình
 253 chuyển điện tích nhanh (R_{ct} nhỏ), tốc độ chuyển ion
 254 nhanh (hệ số khuếch tán ion cao hơn) và quá trình
 255 tích điện bề mặt diễn ra tốt hơn, điều này phù hợp với
 256 giá trị giá trị điện dung của mẫu T3 cao hơn khi so với
 257 hai mẫu còn lại.

258 Khả năng khử mặn của vật liệu composite 259 TiO_2/C

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

268 nhiều hơn so với hai mẫu còn lại. Tại thế 1,0 V, dung
 269 lượng hấp phụ muối của các mẫu đều thấp (dưới 10
 270 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Khi tăng lên 1,2 V, giá trị SAC đạt giá trị lớn
 271 nhất trong tất cả các mẫu vật liệu khi so với các điện
 272 thế còn lại. Điều này được giải thích do quá trình điện
 273 phân nước xảy ra khi điện thế lớn hơn 1,23 V, dẫn đến
 274 có sự xuất hiện của HO^- trong dung dịch. Bên cạnh
 275 đó, hai ion OH^- và Cl^- có mối quan hệ cạnh tranh
 276 nên sẽ ức chế sự hấp phụ Cl^- trên bề mặt điện cực, do
 277 đó các quy trình HCEDI thường được vận hành ở điện
 278 áp dưới 1,23 V. Vì vậy, điện thế 1,2 V là điện thế tối
 279 ưu nhất cho hệ khử mặn HCEDI. Ngoài ra, khả năng
 280 hấp phụ muối của mẫu T3 luôn có giá trị cao hơn so
 281 với hai mẫu T1 và T2.

282 Biểu đồ CDI Ragone (Hình 6) mô tả mối quan hệ giữa
 283 dung lượng hấp phụ muối (SAC) với tốc độ hấp phụ
 284 muối trung bình (ASAR). Kết quả cho thấy ở điện thế
 285 1,2 V, các mẫu vật liệu thể hiện giá trị dung lượng hấp
 286 phụ muối cao nhất với tốc độ hấp phụ nhanh nhất, từ
 287 đó kết luận được rằng 1,2 V là điện thế tối ưu cho quá
 288 trình khử mặn. Bên cạnh đó, Bảng 3 cho thấy T3 có
 289 dung lượng hấp phụ muối cực đại cao nhất (lên đến
 290 $27,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) và tốc độ khử mặn ASAR nhanh nhất
 291 ($7,10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{phút}^{-1}$). 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).

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

298 KẾT LUẬN

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

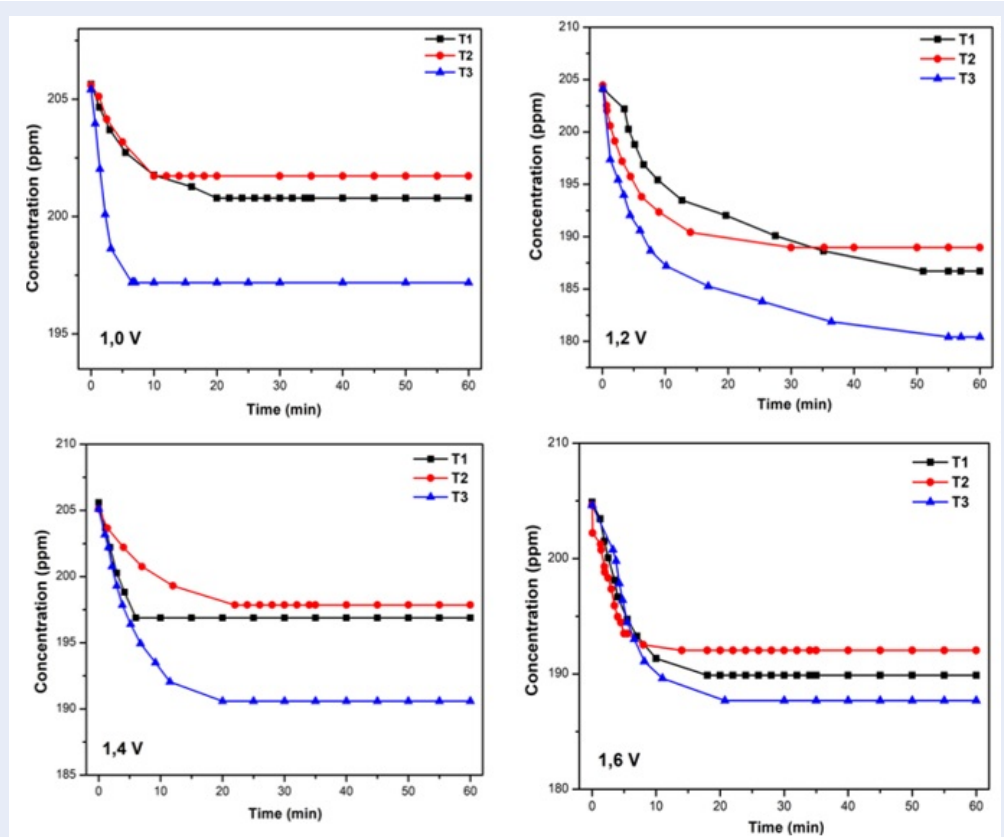
1,0 đến 1,6 V). Tại thế 1,2 V trong môi trường NaCl 310
 200 ppm, giá trị mSAC của TiO_2/CNTs đạt giá trị cực 311
 đại là $27,0 \text{ mg.g}^{-1}$ khi so sánh với hai mẫu còn lại. Bên 312
 cạnh đó, vật liệu này cũng cho giá trị dung lượng hấp 313
 phụ cao nhất ($18,7 \text{ mg.g}^{-1}$) trong dung dịch NH_4Cl 314
 200 ppm. Các kết quả thu được chứng minh rằng vật 315
 liệu composite TiO_2/CNTs có tiềm năng để ứng dụng 316
 làm vật liệu điện cực trong HCDI. 317

LỜI CẢM ƠN 318

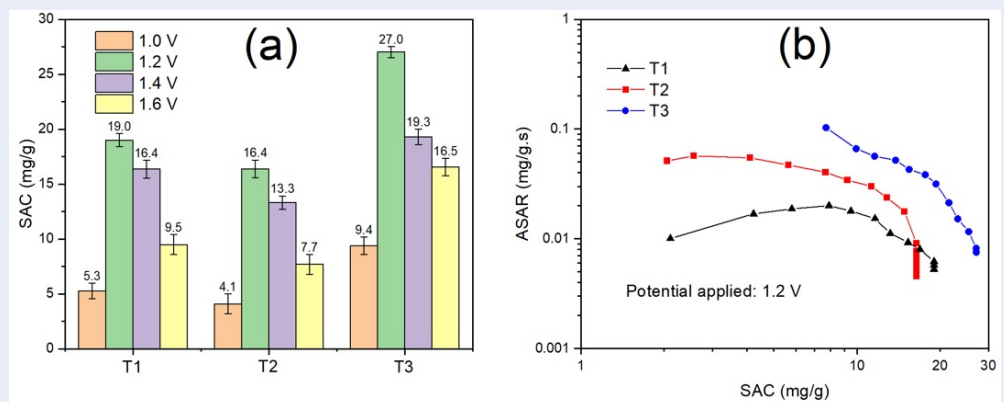
Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành 319
 phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ 320
 Đề tài mã số B2023-18-07. 321

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT 322

HCDI: hybrid capacity deionization 323
 AC: activated carbon 324
 CNTs: carbon nanotubes 325
 mSAC: maximum salt adsorption capacity 326



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

327 ASAR: average salt adsorption rate
 328 RO: reverse osmosis
 329 ED: electrodialysis
 330 MSF: multistage flash distillation
 331 MED: multieffect distillation
 332 MCDI: membrane capacity deionization
 333 FCDI: flow capacity deionization
 334 iCDI: inverted capacity deionization
 335 XRD: X-ray diffraction
 336 SEM: scanning electron microscope
 337 PVDF: polyvinylidene fluoride
 338 PVA: polyvinyl alcohol
 339 NMP: N-methyl-2-pyrrolidone
 340 CV: cyclic voltammetry
 341 EIS: electrochemical impedance spectroscopy

342 XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

345 ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

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

356 TÀI LIỆU THAM KHẢO

357 1. WHO/UNICEF Joint Water Supply, Sanitation Monitoring Program.
 358 Progress on sanitation and drinking water: 2015 update and MDG
 359 assessment. World Health Organization; 2015.
 360 2. Nguyen MT, Renaud FG, Sebesvari Z, Nguyen DC. Resilience of
 361 agricultural systems facing increased salinity intrusion in deltaic
 362 coastal areas of Vietnam. Ecology and Society. 2019;24;Available
 363 from: <https://doi.org/10.5751/ES-11186-240419>.
 364 3. Misdan N, Lau W, Ismail A. Seawater Reverse Osmosis (SWRO)
 365 desalination by thin-film composite membrane-Current development,
 366 challenges and future prospects. Desalination. 2012;287:228-237;
 367 Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
 368 desal.2011.11.001](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.001).

370 4. Malaeb L, Ayoub GM. Reverse osmosis technology for water
 371 treatment: State of the art review. Desalination. 2011;267:1-
 372 8;Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
 373 desal.2010.09.001](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.001).
 374 5. Qasim M, Badrelzaman M, Darwish NN, et al. Reverse osmosis
 375 desalination: A state-of-the-art review. Desalination. 2019;459:59-104;
 376 Available from: [https://doi.org/10.1016/
 377 j.desal.2019.02.008](https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.02.008).
 378 6. Soltanieh M, Gill WN. Review of reverse osmosis membranes and
 379 transport models. Chemical Engineering Communications. 1981;12:279-
 380 363;Available from: [https://doi.org/10.
 381 1080/00986448108910843](https://doi.org/10.1080/00986448108910843).
 382 7. Lee KP, Arnot TC, Mattia D. A review of reverse osmosis membrane
 383 materials for desalination-Development to date and future potential.
 384 Journal of Membrane Science. 2011;370:1-22;Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
 385 memsci.2010.12.036](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036).
 386 8. Song Z, Hou J, Hofmann H. Sliding-mode and Lyapunov function-based
 387 control for battery/supercapacitor hybrid energy storage system used in
 388 electric vehicles. Energy. 2017;122:601-612;Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
 389 energy.2017.01.098](https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.098).
 390 9. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology.
 391 Journal of Power Sources. 2000;91:37-50;Available from: [https://doi.org/10.1016/S0378-
 392 7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7).
 393 10. Liu H, Liu X, Wang S. Transition metal based battery-type electrodes in
 394 hybrid supercapacitors: A review. Energy Storage Materials. 2020;28:122-
 395 145;Available from: [https://doi.org/10.
 396 1016/j.ensm.2020.03.003](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.003).
 397 11. Folaranmi G, Bechelany M, Sizat P. Towards electrochemical water
 398 desalination techniques: a review on capacitive deionization, membrane
 399 capacitive deionization and flow capacitive deionization. Membranes.
 400 2020;10:96;PMID: 32408502. Available from: <https://doi.org/10.3390/membranes10050096>.
 401 12. Zhao Y, Wang Y, Wang R. Performance comparison and energy
 402 consumption analysis of capacitive deionization and membrane
 403 capacitive deionization processes. Desalination. 2013;324:127-133;
 404 Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
 405 desal.2013.06.009](https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.009).
 406 13. Kim N, Lee J, Kim S. Short review of multichannel membrane
 407 capacitive deionization: Principle, current status, and future prospect.
 408 Applied Sciences. 2020;10:683;Available from: <https://doi.org/10.3390/app10020683>.
 409 14. Yang F, He Y, Rosentsvit L. Flow-electrode capacitive deionization:
 410 A review and new perspectives. Water Research. 2021;200:117222;
 411 PMID: 34029869. Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
 412 watres.2021.117222](https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117222).
 413 15. Shin Y-U, Lim J, Boo C, Hong S. Improving the feasibility and applicability
 414 of flow-electrode capacitive deionization (FCDI): Review of process
 415 optimization and energy efficiency. Desalination. 2021;502:114930;
 416 Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
 417 desal.2021.114930](https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114930).
 418 16. Gao X, Omosabi A, Landon J, Liu K. Surface charge enhanced carbon
 419 electrodes for stable and efficient capacitive deionization using
 420 inverted adsorption-desorption behavior. Energy & Environmental
 421 Science. 2015;8:897-909;Available from: <https://doi.org/10.1039/C4EE03172E>.
 422 17. Gao X, Omosabi A, Landon J, Liu K. Enhanced salt removal in an
 423 inverted capacitive deionization cell using amine modified carbon
 424 electrodes. Desalination. 2015;324:127-133;Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
 425 desal.2013.06.009](https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.009).

- 428 ified microporous carbon cathodes. *Environmental Science &*
429 *Technology*. 2015;49:10920-10926;PMID: 26302134. Available
430 from: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02320>.
- 431 18. Oyarzun DI, Hemmatifar A, Palko JW. Adsorption
432 and capacitive regeneration of nitrate using in-
433 verted capacitive deionization with surfactant func-
434 tionalized carbon electrodes. *Separation and Purifi-
435 cation Technology*. 2018;194:410-415; Available from:
436 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.027>.
- 437 19. Lee J, Kim S, Kim C, Yoon J. Hybrid capacitive deioniza-
438 tion to enhance the desalination performance of capacitive
439 techniques. *Energy & Environmental Science*. 2014;7:3683-
440 3689; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4EE02378A>.
- 441 20. Agartan L, Hayes-Oberst B, Byles BW. Influence of operat-
442 ing conditions and cathode parameters on desalination per-
443 formance of hybrid CDI systems. *Desalination*. 2019;452:1-
444 8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.025>.
- 445 21. Kim S, Lee J, Kim C, Yoon J. Na₂FeP₂O₇ as a novel mate-
446 rial for hybrid capacitive deionization. *Electrochimica Acta*.
447 2016;203:265-271; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.056>.
- 448 22. Tang K, Hong TZ, You L, Zhou K. Carbon-metal compound
449 composite electrodes for capacitive deionization: synthesis,
450 development and applications. *Journal of Materials Chem-
451 istry A*. 2019;7:26693-26743; Available from: <https://doi.org/10.1039/C9TA08663C>.
- 452 23. Nguyen HA, Pham TN, Le NTT. Nanocomposite
453 TiO₂@CNTs for high-voltage symmetrical supercapaci-
454 tor in neutral aqueous media. *Journal of Solid State
455 Electrochemistry*. 2023;27:2811-2820; Available from:
456 <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05582-y>.
- 457 24. Huynh LTN, Le NTT, Nguyen TNQ. Nghiên cứu ảnh hưởng của
458 dung dịch điện ly ion đơn hoá trị đến tính chất lưu trữ năng
459 lượng của vật liệu nano TiO₂. *Vietnam Journal of Catalysis and
460 Adsorption*. 2021;10:356-360; Available from: [https://doi.org/
461 10.51316/jca.2021.136](https://doi.org/10.51316/jca.2021.136).
- 462 25. Nagaraju P, Alsalmeh A, Alswieleh A, Jayavel R. Facile in-
463 situ microwave irradiation synthesis of TiO₂/graphene
464 nanocomposite for high-performance supercapacitor appli-
465 cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;808:90-
466 100; Available from: [https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.
467 11.068](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.068).
- 468 26. Abega AV, Ngomo HM, Nongwe I. Easy and convenient syn-
469 thesis of CNT/TiO₂ nanohybrid by in-situ oxidation of Ti³⁺
470 ions and application in the photocatalytic degradation of or-
471 ganic contaminants in water. *Synthetic Metals*. 2019;251:1-
472 14; Available from: [https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.
473 012](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.012).
- 474 27. Tang K, Li Y, Cao H. Amorphous-crystalline TiO₂/carbon
475 nanofibers composite electrode by one-step electrospinn-
476 ing for symmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*.
477 2016;190:678-688; Available from: [https://doi.org/10.1016/j.
478 electacta.2015.12.209](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.209).
- 479 28. Nguyen HLT, Van Hoang N, Dieu NTN. Hydrothermal synthe-
480 sis of nano bilayered V₂O₅ and electrochemical behavior in
481 non-aqueous electrolytes LiPF₆ and NaClO₄. *Vietnam Journal
482 of Science and Technology*. 2017;55:24-29;.
- 483 29. Huynh LTN, Nguyen VH, Nguyen TND. Hydrothermal synthe-
484 sis of nano bilayered V₂O₅ and electrochemical behavior in
485 non-aqueous electrolytes LiPF₆ and NaClO₄. *Journal of Sci-
486 ence and Technology*. 2017;55:24-29; Available from: [https://
487 doi.org/10.15625/2525-2518/55/1B/12087](https://doi.org/10.15625/2525-2518/55/1B/12087).
- 488 30. Huynh LTN, Tran TTD, Nguyen HHA. Carbon-coated LiFePO₄-
489 carbon nanotube electrodes for high-rate Li-ion battery.
490 *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018;22:2247-
491 2254; Available from: [https://doi.org/10.1007/s10008-018-
492 3934-y](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}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

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:

DOI :



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; ():1-1.