

Nghiên cứu khả năng hấp phụ muối của vật liệu composite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ ứng dụng trong hệ điện dung khử ion dạng lai

Tô Minh Đại^{1,2}, Nguyễn Đăng Khoa^{1,2}, Nguyễn Hoàng Anh^{1,2}, Nguyễn Trần Nhạc Khoa^{1,2}, Đào Anh Tuấn^{1,2}, Đoàn Lê Hoàng Tân³, Nguyễn Thái Hoàng^{1,2}, Lê Việt Hải^{1,2}, Huỳnh Lê Thanh Nguyễn^{1,2,*}



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

¹Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

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

³Trung tâm INOMAR

Liên hệ

Huỳnh Lê Thanh Nguyễn, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

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

Email: hltnguyen@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 03-1-2024
- Ngày sửa đổi: 12-8-2024
- Ngày chấp nhận: 29-12-2024
- 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.



TÓM TẮT

Điện dung khử ion là một công nghệ sử dụng phương pháp điện hóa để loại bỏ muối khỏi dung dịch đang thu hút nhiều sự chú ý bởi ưu điểm hơn các công nghệ lọc khử mặn trước đó vì tiết kiệm chi phí và năng lượng; thân thiện môi trường; dễ vận hành; hiệu suất khử mặn cao với nồng độ muối trung bình, thấp. Công nghệ điện dung khử ion lai (Hybrid capacity deionization, HCIDI), kết hợp giữa điện cực carbon và điện cực cho phản ứng oxy hóa khử, được xem như một phương pháp đầy hứa hẹn khử mặn nước. HCIDI thể hiện hiệu suất hấp phụ ion cao hơn so với CDI truyền thống chỉ gồm hai điện cực carbon. Đặc biệt, vật liệu cho phản ứng oxy hóa khử và cho phép các ion đơn cài vào cấu trúc hứa hẹn là vật liệu tiềm năng cho dung lượng hấp phụ cao. Bài báo này trình bày việc tổng hợp thành công vật liệu composite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ cấu trúc lớp (pha birnessite) bằng phương pháp sol-gel. Các pha tinh thể, hình thái và cấu trúc tinh thể đặc trưng được đánh giá bằng các phương pháp XRD, SEM, BET. Các tính chất điện hóa của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và tổng trở (EIS). Đối với hệ khảo sát hấp phụ muối bất đối xứng sử dụng điện cực anode than hoạt tính từ gáo dừa (AC) theo mô hình $\text{AC}||\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$, giá trị dung lượng hấp phụ muối (SAC) của mẫu vật liệu composite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ -1 đạt được cao nhất 38,4 mg/g và cũng cho thấy tốc độ hấp phụ muối (ASAR) cao nhất 2,1 mg/g.s⁻¹. Các phép phân tích về cấu trúc, hình thái và đánh giá về tính chất điện hóa của mẫu vật liệu composite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ -1 cho kết quả tốt nhất, vậy đây là tỉ lệ tối ưu của composite trong nghiên cứu này.

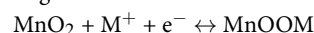
Từ khóa: sol-gel, MnO₂, khử mặn điện dung hệ lai (HCIDI), dung lượng hấp phụ muối

1 MỞ ĐẦU

2 Công nghệ điện dung khử ion (capacitive deionization, CDI) được xem là một phương pháp khử mặn
3 đầy hứa hẹn, ngày càng nhận được sự quan tâm của
4 các nhà khoa học trên thế giới. So với những phương
5 pháp khử mặn khác như: thẩm thấu ngược (reverse
6 osmosis), điện phân (electrodialysis), chưng cất nhiệt
7 (thermal distillation), CDI có lợi thế về hiệu điện thế
8 hoạt động thấp, năng lượng tiêu thụ thấp. Lợi thế lớn
9 nhất của CDI là năng lượng tiêu thụ thấp và có thể
10 tái sinh trong quá trình giải hấp vì tương đồng với cơ
11 chế tích trữ năng lượng của siêu tụ điện¹. Một hạn
12 chế lớn trong việc sử dụng các điện cực dựa trên carbon trong các thiết bị CDI là khả năng hấp phụ ion
13 tương đối thấp. Điện dung khử ion lai (Hybrid capacitive deionization, HCIDI) có thể khắc phục được
14 các nhược điểm trên cho hiệu suất và tốc độ khử mặn
15 đều cao². Các hợp chất cho đơn cài ion và có phản ứng
16 oxy hóa khử thuận nghịch với các ion trong dung dịch
17 là một loại vật liệu đầy hứa hẹn cho điện cực HCIDI.
18 Những vật liệu này thường loại bỏ các ion khỏi dung
19 dịch không chỉ thông qua hấp thụ bề mặt mà còn trao
20 đổi điện tích và cho phép các ion đơn cài vào cấu trúc
21 tinh thể của chúng. Do đó làm tăng đáng kể khả năng
22 hấp phụ ion của điện cực. Hơn nữa, khi ghép nối một
23 điện cực giả điện dung hấp phụ cation với điện cực
24 carbon hấp phụ anion từ một dung dịch tạo hệ HCIDI
25 được chứng minh là mang lại khả năng thải loại ion
26 và tốc độ thải loại ion đều cao³.

23 đổi điện tích và cho phép các ion đơn cài vào cấu trúc
24 tinh thể của chúng. Do đó làm tăng đáng kể khả năng
25 hấp phụ ion của điện cực. Hơn nữa, khi ghép nối một
26 điện cực giả điện dung hấp phụ cation với điện cực
27 carbon hấp phụ anion từ một dung dịch tạo hệ HCIDI
28 được chứng minh là mang lại khả năng thải loại ion
29 và tốc độ thải loại ion đều cao³.

30 Vật liệu manganese dioxide (MnO₂) là một vật liệu giả
31 tụ điện có tiềm năng ứng dụng trong công nghệ HCIDI
32 vì sản lượng dồi dào, giá rẻ và thân thiện với môi
33 trường, điện dung riêng cao (~300 F/g trong trạng
34 thái oxi hóa ion Mn từ 4+ thành 3+ trong của số thế
35 0,8 V)⁴. Thông qua nghiên cứu cơ chế đơn cài bề mặt
36 và quá trình faradic của ion nhờ việc đưa các cation
37 của chất điện ly (Na⁺, K⁺ hoặc Li⁺) vào cấu trúc của
38 vật liệu điện cực và trao đổi proton trong phản ứng⁵
39 đã giúp điện dung của vật liệu MnO₂ liên tục được
40 nghiên cứu cải tiến. Trong chất điện ly tan trong nước,
41 cơ chế tích điện của MnO₂ có thể được mô tả bởi phản
42 ứng sau:



43 Trong đó M⁺ đại diện cho proton hoặc cation kim loại
44 kiềm như Li⁺, Na⁺, K⁺. Quá trình tích trữ điện tích
45

Trích dẫn bài báo này: Đại T M, Khoa N D, Anh N H, Khoa N T N, Tuấn D A, Tân D L H, Hoàng N T, Hải L V, Nguyễn H L T. **Nghiên cứu khả năng hấp phụ muối của vật liệu composite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ ứng dụng trong hệ điện dung khử ion dạng lai.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; (1):1-10.

dựa vào sự hấp phụ cation trên bề mặt vật liệu điện cực hoặc đan xen các cation vào khoảng trống của cấu trúc vật liệu⁶. Sự đa hình của MnO₂ dẫn đến các đặc điểm bề mặt, lỗ xốp và kích thước lỗ trống trong cấu trúc tinh thể khác nhau. Từ đó thúc đẩy tính chọn lọc hóa học đối với các ion điện ly khác nhau ở liên diện điện cực/chất điện phân dẫn đến điện dung có khác biệt giữa các pha tinh thể. Cấu trúc tinh thể MnO₂ rất đa dạng 1D α -MnO₂, 2D δ -MnO₂, 3D l-MnO₂. Trong đó cấu trúc 2D δ -MnO₂ có nhiều đặc tính điện hóa đặc biệt do vật liệu có dạng cấu trúc lớp, cho phép các ion đi vào trong và đan cài được qua từng lớp tinh thể của vật liệu.

Tuy nhiên, MnO₂ có nhược điểm là độ dẫn điện kém (10^{-5} đến 10^{-6} S/cm) và hệ số khuếch tán ion thấp (10^{-15} – 10^{-13} cm²/s)^{7,8}. Để khắc phục những nhược điểm về độ dẫn điện kém của MnO₂ các nghiên cứu đã chỉ ra rằng có thể bổ sung các vật liệu carbon có độ dẫn điện cao như là CNTs, graphene oxide, carbon hoạt tính, C₆₅... Trong đó, carbon C₆₅ là loại carbon dẫn điện thường được sử dụng trong các hệ pin sạc và siêu tụ điện hóa vì có độ dẫn điện cao và giá thành phù hợp, carbon C₆₅ có kích thước hạt nhỏ (~150 nm)⁹ nên có khả năng liên kết các hạt MnO₂ với nhau theo tiếp xúc điểm (point-contact), từ đó giúp tăng khả năng truyền dẫn electron trong hệ composite.

Bài báo trình bày việc chế tạo hệ composite δ -MnO₂/C₆₅ bằng phương pháp sol-gel với các tỷ lệ carbon dẫn C₆₅ khác nhau nhằm tăng cường khả năng dẫn điện của vật liệu. Hệ composite δ -MnO₂/C₆₅ được khảo sát cấu trúc và hình thái vật liệu, bên cạnh đó tính chất điện hóa và khả năng hấp phụ muối của hệ composite được khảo sát trên mô hình stack HCDDI bất đối xứng.

81 THỰC NGHIỆM

82 Tổng hợp vật liệu δ -MnO₂ bằng phương pháp sol-gel

84 Vật liệu cấu trúc lớp δ -MnO₂ được tổng hợp theo quy trình sol-gel dựa trên nghiên cứu của Bach cùng cộng sự^{10,11}. Hòa tan 2,370 g KMnO₄ (97–100%, Fisher, USA) trong 20 mL nước, hòa tan 0,580 g fumaric acid (99,5%, Fisher, USA) trong 40 mL nước. Carbon dẫn C₆₅ (MTI, Mỹ) được hòa tan vào trong dung dịch fumaric acid với tỉ lệ theo khối lượng so với MnO₂ tạo thành theo lý thuyết lần lượt là 0,0%; 1,0%; 3,0% và 5,0%, các kí hiệu mẫu được đặt tên như Bảng 1. Hỗn hợp được phân tán sử dụng siêu âm rong 30 phút sau đó được khuấy từ ở 60°C. Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch KMnO₄ vào becher chứa fumaric acid đang khuấy. Duy trì nhiệt độ 80°C đến khi sol thành gel.

97 Gel được sấy ở nhiệt độ 120°C trong 1,5 giờ thu được sản phẩm dạng bột xerogel. Sản phẩm tiếp tục được 98 nung ở 600°C, 12 giờ trong môi trường khí trơ. Sau 99 đó, sản phẩm sau nung được ngâm trong dung dịch H₂SO₄ 2 M trong 30 phút và cuối cùng là lọc rửa bằng 100 nước cất hai lần trong môi trường áp suất thấp cho đến 101 khi pH 7. Cuối cùng, sấy khô ở 120°C trong 1,5 giờ 102 thu được thành phẩm composite δ -MnO₂/C₆₅. 103

104 Màng điện cực được chế tạo theo bằng cách phối trộn hỗn hợp δ -MnO₂/C₆₅ với carbon dẫn graphite 105 và hệ kết dính polyvinylidene fluoride (PVdF, M_w ~ 300.000, Sigma Aldrich) theo tỷ lệ khối lượng 80:15:5 106 và sử dụng phương pháp doctor blade để tạo màng 107 điện cực trên điện cực dẫn graphite và cố định độ dày 108 màng 150–200 μ m. Điện cực sau khi cán, được sấy 109 chân không ở 100°C trong 12 giờ. 110 111 112

113 Khảo sát hình thái và cấu trúc vật liệu composite δ -MnO₂/C₆₅

114 115 Cấu trúc và kích thước tinh thể của vật liệu composite 116 được đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, (Uniscantis XMD-300 nguồn Cu K α (λ = 1,5406 Å) với góc 117 quét 2 θ từ 10° đến 70°. Hình thái bề mặt của vật 118 liệu được quan sát bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử 119 quét (Scanning Electron Microscope, SEM) với thiết 120 bị JSM-7500F (Nhật) ở điện thế gia tốc 5 kV. Độ xốp 121 vật liệu được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt 122 hấp phụ - giải hấp phụ N₂ ở 77 K trên thiết bị TriStar 123 II-3000 Analyzer (Micromeritics, USA). 124

125 Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu composite δ -MnO₂/C₆₅

126 127 Tính chất điện hóa của vật liệu điện cực được khảo sát 128 bằng hệ ba điện cực: điện cực làm việc δ -MnO₂/C₆₅, 129 điện cực so sánh Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực 130 đối (CE) Pt trong dung dịch điện ly Na₂SO₄ 1 M trên 131 thiết bị điện hóa đa năng mã nguồn mở Opensens¹² 132 và thiết bị Gamry Reference 600 (USA). Phương pháp 133 tổng trở điện hóa (EIS) được đo từ 100 kHz tới 134 0,1 HZ, phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) 135 được thực hiện trong cửa sổ thế từ 0 V đến 1,0 V (vs. 136 Ag/AgCl), tốc độ quét từ 5mV/s đến 100 mV/s. Từ 137 đường cong CV, giá trị điện dung riêng được xác định 138 dựa vào công thức (1):

$$C_{sp} = \frac{\Delta S}{2vm\Delta E} \quad (1)$$

139 Trong đó ΔS là diện tích đường cong CV, v là tốc độ 140 quét (V/s), m là khối lượng của vật liệu điện cực và 141 ΔE là cửa sổ thế (V).

Bảng 1: Tỷ lệ các chất trong vật liệu composite.

MnO ₂ : C ₆₅ (%wt)	100 : 0	99 : 1,0	97,0 : 3,0	95,0 : 5,0
Kí hiệu	δ-MnO ₂	δ-MnO ₂ /C ₆₅ -1	δ-MnO ₂ /C ₆₅ -3	δ-MnO ₂ /C ₆₅ -5

142 Khảo sát khả năng hấp phụ muối của vật
143 liệu composite δ-MnO₂/C₆₅

144 Khảo sát khả năng hấp phụ muối bằng phương
 145 pháp HCDI được tiến hành theo chế độ bơm tuần
 146 hoàn (batch-mode) với hệ thống bao gồm bơm nhu
 147 động, hệ stack HCDI bất đối xứng cấu trúc: AC||δ-
 148 MnO₂/C₆₅, thiết bị điện hóa đa năng mã nguồn mở
 149 Opensens và máy đo độ dẫn điện (Jenway 4510).
 150 Khảo sát trong dung dịch NaCl 200 ppm với thể tích
 151 cố định 50 mL với điện áp khảo sát lần lượt là 1,0 V;
 152 1,2 V; 1,4 V và 1,6 V. Từ đó kết quả biến thiên nồng
 153 độ muối theo thời gian, đánh giá được dung lượng hấp
 154 phụ muối (SAC) và tốc độ hấp phụ muối trung bình
 155 của hệ điện cực (ASAR) theo công thức (2) và (3).

$$SAC = \frac{\int (C_0 - C) dt \times Q}{m} \quad (2)$$

$$ASAR = \frac{\Delta C \times V}{m \times t} = \frac{SAC}{t} \quad (3)$$

156 Trong đó, ΔC là nồng độ muối giảm (ppm), V là thể
 157 tích muối được loại bỏ (L), m là tổng khối lượng vật
 158 liệu anode và cathode (g), t là thời gian loại bỏ muối
 159 (giờ). C₀ là nồng độ muối ban đầu (ppm), C là
 160 nồng độ muối lúc sau (ppm), Q là lưu lượng thể tích
 161 (mL/giây).

162 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

163 Kết quả hình thái, cấu trúc

164 Giản đồ XRD của các vật liệu composite MnO₂/C₆₅
 165 được biểu diễn trong Hình 1. Mẫu vật liệu MnO₂ và
 166 composite δ-MnO₂/C₆₅ theo các tỉ lệ phần trăm khối
 167 lượng khác nhau lần lượt được kí hiệu là δ-MnO₂
 168 δ-MnO₂/C₆₅-1 δ-MnO₂/C₆₅-3 δ-MnO₂/C₆₅-5. Kết
 169 quả XRD cho các mũi đặc trưng cho cấu trúc MnO₂
 170 pha birnessite (δ), bao gồm các đỉnh nhiễu xạ xuất
 171 hiện ở vị trí 2θ là 12,0°, 26,4°, 36,5°, 65,6° tương ứng
 172 với các mặt mạng (001), (002), (110), (020) phù hợp
 173 với thông số chuẩn của MnO₂ pha birnessite (JCPDS-
 174 01-080-1098). Không có sự xuất hiện của các đỉnh
 175 đặc trưng của C₆₅ trong giản đồ XRD của các vật liệu
 176 composite. Điều này có thể là do hàm lượng wt% của
 177 C₆₅ có trong mẫu được tổng hợp theo quy trình là
 178 tương đối thấp (1–5%) và đỉnh đặc trưng của C₆₅ ở
 179 2q = 26,4° bị che khuất bởi đỉnh đặc trưng (002) của
 180 pha birnessite MnO₂ tại vị trí 2q = 25°.

181 Các thông số mạng tinh thể về độ bán rộng của các
 182 đỉnh nhiễu xạ, các giá trị kích thước tinh thể trung

183 bình được tính toán từ công thức Scherrer (k = 0,9) và
 184 trình bày trong Bảng 2. Kết quả cho thấy kích thước
 185 tinh thể tăng khi hàm lượng C₆₅ tăng, bên cạnh đó
 186 các vật liệu tổng hợp đều có kích thước ở cấp độ sub-
 187 micromet. Kết quả phân tích hấp phụ giải hấp N₂ ở
 188 nhiệt độ 77K được biểu diễn trong Hình S1, diện tích
 189 bề mặt vật liệu không có sự thay đổi đáng kể khi bổ
 190 sung carbon C₆₅ (~100 m²/g) và kích thước lỗ xốp
 191 phân bố rộng ở 3–30 nm.

192 Hình thái bề mặt và sự phân bố cũng như kích thước
 193 của các hạt composite δ-MnO₂/C₆₅ được khảo sát
 194 thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp
 195 phổ EDX và phân tích nguyên tố được thể hiện trong
 196 Hình 2 và Hình S3-S6. Quan sát có thể thấy rằng các
 197 hạt composite δ-MnO₂/C₆₅ đều có chung dạng hình
 198 cầu, bề mặt gồ ghề và các hạt phân bố khá đồng đều.
 199 Hình thái vật liệu có dạng xốp góp phần tăng diện tích
 200 tiếp xúc giữa điện cực với chất điện phân, làm tăng
 201 hiệu quả hấp phụ ion.

202 Tính chất điện hóa của vật liệu

203 Các đường cong CV của các vật liệu composite δ-
 204 MnO₂/C₆₅ với các tốc độ quét thế tăng dần từ 5 mV/s
 205 đến 100 mV/s được biểu diễn trên Hình 3 đều có dạng
 206 đối xứng cho thấy tính thuận nghịch của quá trình
 207 tích trữ năng lượng của vật liệu điện cực composite
 208 δ-MnO₂/C₆₅. Mặc dù trên đường cong CV không
 209 thấy xuất hiện rõ ràng của các mũi oxy hóa khử nhưng
 210 các nghiên cứu về vật liệu MnO₂ đã chỉ ra tính chất
 211 tích trữ năng lượng theo dạng giả điện dung (pseudo-
 212 capacitive) thông qua các quá trình thay đổi trạng
 213 thái oxy hóa khử của Mn⁴⁺ ↔ Mn³⁺ trên bề mặt vật
 214 liệu¹³.

215 Đồ thị ở Hình 4a biểu diễn đường cong CV dạng “Ca-
 216 pacitance vs. E” tại tốc độ quét thế 5 mV/s. Giá trị
 217 điện dung riêng đạt cao nhất 133 F/g cho vật liệu δ-
 218 MnO₂/C₆₅-1, đối với các vật liệu còn lại lần lượt là 109
 219 F/g (δ-MnO₂), 92 F/g (δ-MnO₂/C₆₅-3) và 61 F/g (δ-
 220 MnO₂/C₆₅-5); như vậy điện dung riêng của các điện
 221 cực composite tăng khi bổ sung thành phần carbon
 222 dẫn C₆₅ trong quá trình tổng hợp. Carbon C₆₅ có cấu
 223 trúc dạng cầu với kích thước trong khoảng 20–100
 224 nm cho phép các hạt carbon bám trên bề mặt vật liệu
 225 giúp cải thiện quá trình chuyển điện tích.

226 Hình 4b biểu diễn giá trị điện dung riêng theo tốc độ
 227 quét thế từ 5 mV/s đến 100 mV/s và giá trị điện dung
 228 riêng giảm dần khi tăng tốc độ quét thế. Tại tốc độ

229 quét thế thấp, các ion trong dung dịch điện ly có thời
 230 gian khuếch tán và tích điện trên bề mặt cũng như
 231 thực hiện các quá trình oxy hóa khử. Khi tăng tốc độ
 232 quét thế, quá trình tích điện diễn ra nhanh nên dẫn
 233 đến giá trị điện dung riêng thấp. Nhận thấy giá trị
 234 điện dung riêng của vật liệu $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$ luôn cao
 235 hơn so với các vật liệu còn lại, cho thấy hàm lượng
 236 phù hợp cho composite tạo thành với 1% carbon C_{65} .
 237 Hình 5 biểu diễn phổ tổng trở điện hóa EIS của các
 238 điện cực composite ở dạng Nyquist. Trên phổ EIS, tại
 239 vùng tần số cao, cung chuyển điện tích xuất hiện rõ
 240 rệt chứng tỏ quá trình tích điện theo cơ chế Faraday
 241 đối với vật liệu $\delta\text{-MnO}_2$, ngoài ra, bán cung chuyển
 242 điện tích có độ lớn lần lượt là $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-5} > \delta\text{-}$
 243 $\text{MnO}_2 > \delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-3} > \delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$ cho thấy
 244 quá trình chuyển điện tích trên vật liệu $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-}$
 245 1 là diễn ra tốt nhất, điều này có thể được lí giải do độ
 246 dẫn điện của C_{65} vốn đã cao khi kết hợp với các hạt
 247 MnO_2 tạo thành tổ hợp matrix dẫn điện tốt. Tại vùng
 248 tần số trung bình, quá trình khuếch tán ion theo mô
 249 hình Warburg đặc trưng bởi đường thẳng 45° . Giá trị
 250 hệ số khuếch tán ion Na^+ cũng được xác định theo
 251 phương trình:

$$D = \frac{(RT)^2}{2A^2n^4F^4C^4\sigma^2}$$

252 Trong đó, R là hằng số khí lý tưởng (8,314 J/mol.K), T
 253 là nhiệt độ (K), A là diện tích điện cực (cm^2), n là số
 254 electron trao đổi ($n = 1$), F là hằng số Faraday (96485
 255 C/mol), C là nồng độ ion trong cấu trúc và là hệ số
 256 góc đường thẳng biểu diễn Z_{real} vs $\omega^{-1/2}$ trong vùng
 257 khuếch tán Warburg.

258 Hệ số góc của đường thẳng biểu diễn Z_{real} vs $\omega^{-1/2}$ ($^\circ$)
 259 của các mẫu composite lần lượt là 10,26 $\Omega.\text{cm}^2.s^{-1/2}$
 260 ($\delta\text{-MnO}_2$), 2,93 $\Omega.\text{cm}^2.s^{-1/2}$ ($\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$), 8,38
 261 $\Omega.\text{cm}^2.s^{-1/2}$ ($\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-3}$) và 16,60 $\Omega.\text{cm}^2.s^{-1/2}$
 262 ($\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-5}$). Ở mẫu $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$ có giá trị
 263 nhỏ nhất, cho thấy được hệ số khuếch tán ion (D) là
 264 cao nhất đạt $5,04 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ngoài ra, ở vùng tần
 265 số thấp (<1 Hz) đặc trưng cho quá trình tích điện bề
 266 mặt của mẫu $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$ có hệ số góc thấp nhất.
 267 Điều này chứng minh rằng kết quả phân tích EIS giải
 268 thích giá trị điện dung cao của mẫu $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$
 269 so với các mẫu còn lại do có quá trình chuyển điện
 270 tích nhanh (R_{ct} nhỏ), tốc độ chuyển ion nhanh (hệ số
 271 khuếch tán ion cao hơn) và quá trình tích điện trên bề
 272 mặt diễn ra tốt hơn.

273 **Đánh giá khả năng hấp phụ muối của vật** 274 **liệu**

275 Sau khi khảo sát tính chất điện hoá của các vật liệu
 276 điện cực, tiến hành khảo sát quá trình khử mặn của
 277 các điện cực $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ trong hệ stack HCDI theo

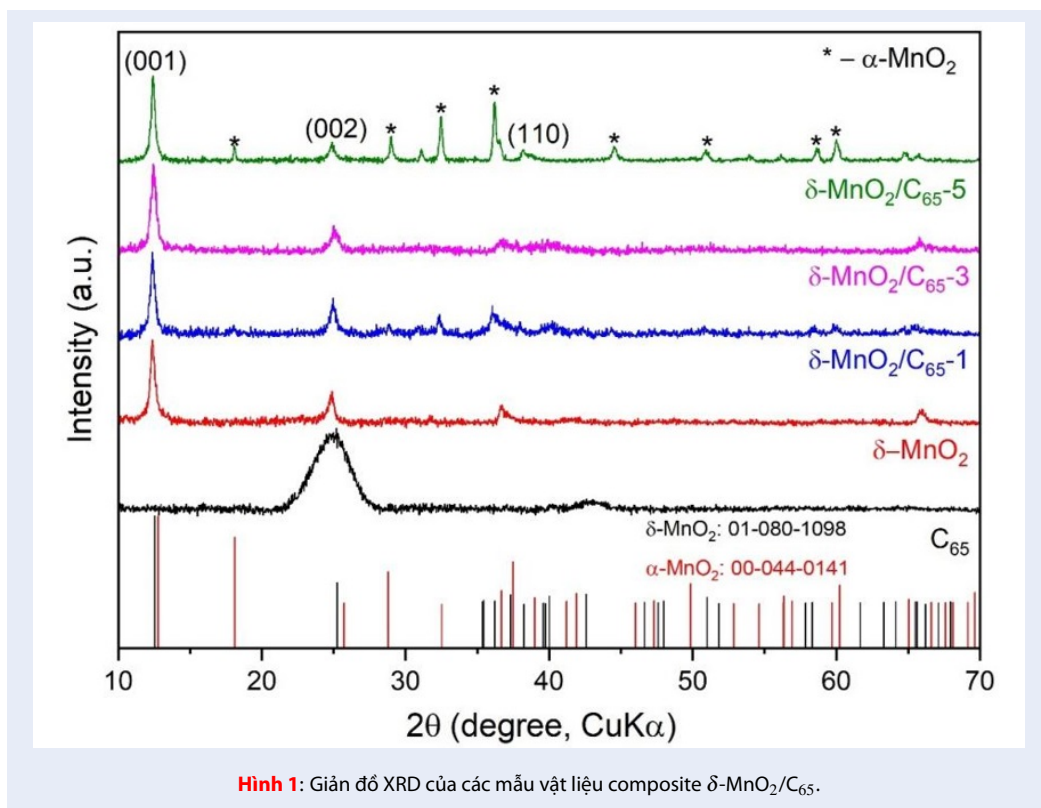
mô hình bất đối xứng với điện cực phía anode là than
 hoạt tính AC và điện cực phía cathode là vật liệu com-
 posite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ trong dung dịch NaCl 200 ppm
 tại các giá trị áp thế cố định 1,0 V; 1,2 V; 1,4 V; 1,6 V
 trong thời gian 60 phút. Sự thay đổi của nồng độ của
 dung dịch NaCl theo thời gian của quá trình hấp phụ
 muối tại các điện thế khác nhau được mô tả ở Hình 6.
 Có thể thấy nồng độ muối của các mẫu vật liệu có xu
 hướng giảm trong 10-30 phút đầu, sau đó nồng độ dần
 ổn định do gần đạt bão hoà và không có sự thay đổi
 nồng độ trong khoảng 30 phút tiếp theo. Đồ thị cho
 thấy được $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$ có nồng độ muối sau quá
 trình hấp phụ giảm nhiều hơn so với các mẫu còn lại
 và cũng cho kết quả SAC và ASAR cao nhất (38,4 mg/g
 và $2,1 \text{ mg/g.s}^{-1}$) ở điện thế 1,4 V (Hình 6e và Hình 6f).
 Điều này phù hợp với các kết quả điện hóa CV và EIS
 được trình bày trước đó.

Biểu đồ Kim-Yoon trong Hình 6f mô tả mối quan hệ
 giữa dung lượng hấp phụ muối SAC với tốc độ hấp
 phụ muối trung bình ASAR, là một thông số quan
 trọng để đánh giá hiệu suất khử mặn của các vật liệu
 trong HCDI. Hiệu suất khử mặn lớn làm dịch chuyển
 đường cong phía trên bên phải. Điều này có nghĩa là
 dung lượng hấp phụ muối và tốc độ loại bỏ ion đều
 tăng lên. Kết quả cho thấy ở điện thế 1,4 V các mẫu
 vật liệu thể hiện giá trị dung lượng hấp phụ muối cao
 nhất với tốc độ hấp phụ nhanh nhất.

Hình 7a biểu diễn một chu kỳ hấp phụ và giải hấp ion
 trong hệ HCDI AC|| $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$, trong quá trình
 điện hấp phụ (áp thế cố định 1,4 V), độ dẫn của dung
 dịch giảm dần và tăng lên cho quá trình giải hấp phụ
 (áp thế cố định -1,4 V); điều này cho thấy quá trình
 hấp phụ và giải hấp ion diễn ra thuận nghịch trên điện
 cực. Ngoài ra, khi khảo sát độ bền của quá trình hấp
 phụ giải hấp ion (Hình 7b), có thể nhận thấy giá trị
 SAC được duy trì ổn định trong khoảng 36–38 mg/g,
 chứng tỏ độ bền của điện cực theo thời gian.

315 **KẾT LUẬN**

Vật liệu composite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ bằng phương pháp
 sol-gel với các thành phần carbon dẫn C_{65} khác nhau
 đã được tổng hợp thành công. Cấu trúc lớp của vật
 liệu $\delta\text{-MnO}_2$ được duy trì cho các thành phần carbon.
 Khi đánh giá tính chất điện hoá cũng đã cho
 thấy được hiệu suất tốt trong công nghệ khử mặn và
 có tiềm năng trong ứng dụng siêu tụ điện với hàm
 lượng C_{65} 1%. Vật liệu $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}\text{-1}$ có dung lượng
 hấp phụ muối cao 38,4 mg/g và tốc độ hấp phụ muối
 nhanh $2,1 \text{ mg/g.s}^{-1}$ ở điện thế 1,4 V; vật liệu này cho
 thấy tiềm năng ứng dụng cho các hệ thống khử mặn
 theo công nghệ điện dung lai HCDI.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu composite δ -MnO₂/C₆₅.

Bảng 2: Thông số mạng, kích thước tinh thể trung bình và diện tích bề mặt của vật liệu δ -MnO₂/C₆₅

Vật liệu	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Kích thước tinh thể (nm)	Diện tích BET (m ² /g)
δ -MnO ₂	5,0907	2,8776	7,3111	18,2	98,86
δ -MnO ₂ /C ₆₅ -1	5,0658	2,8636	7,1629	17,3	121,87
δ -MnO ₂ /C ₆₅ -3	5,1620	2,8400	7,2404	22,1	101,22
δ -MnO ₂ /C ₆₅ -5	5,1282	2,8428	7,2275	22,6	85,90

328 LỜI CẢM ƠN

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

332 XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

335 ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

336 Nguyễn Đăng Khoa, Nguyễn Trần Nhạc Khoa,
337 Nguyễn Hoàng Anh, Tô Minh Đại, Đoàn Lê Hoàng
338 Tấn và Đào Anh Tuấn tiến hành thực nghiệm và xử lý
339 dữ liệu thô.

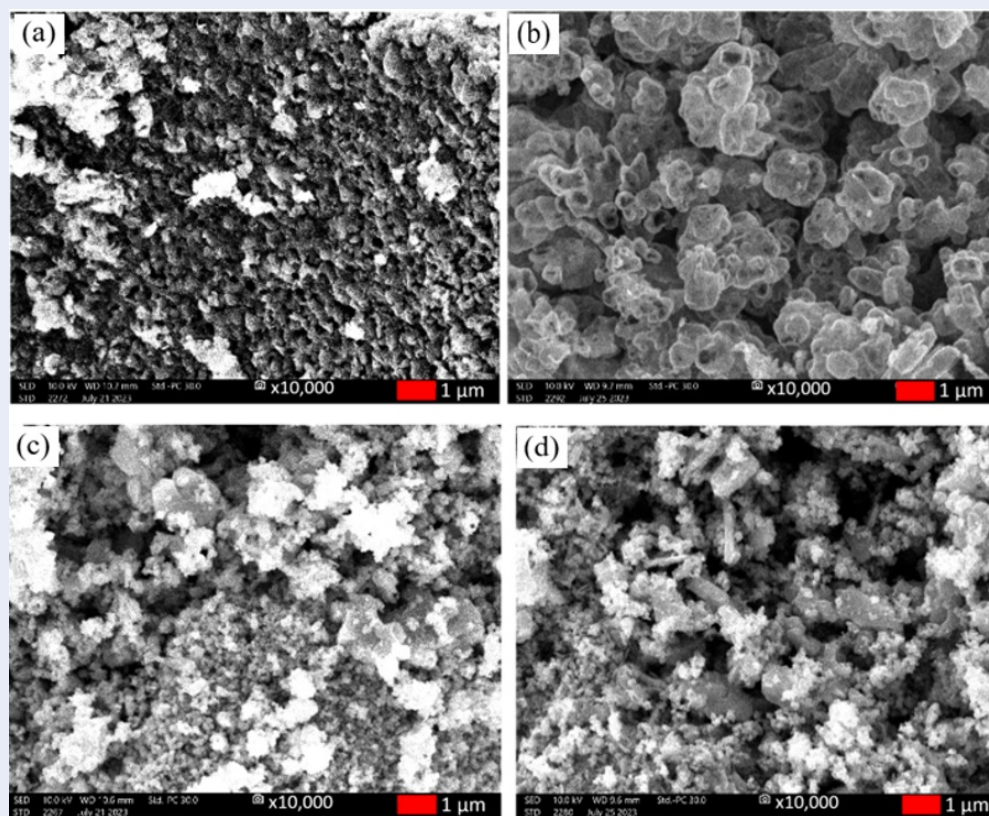
340 Nguyễn Thái Hoàng, Lê Viết Hải và Huỳnh Lê Thanh
341 Nguyễn đã đóng góp về phân tích và kiểm tra dữ liệu.

342 Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Nguyễn Hoàng Anh và Tô
343 Minh Đại đóng góp xử lý số liệu và soạn bản thảo bài
344 báo.

345 Huỳnh Lê Thanh Nguyên tham gia đưa ra ý tưởng và
346 chỉnh sửa nội dung khoa học bài báo.

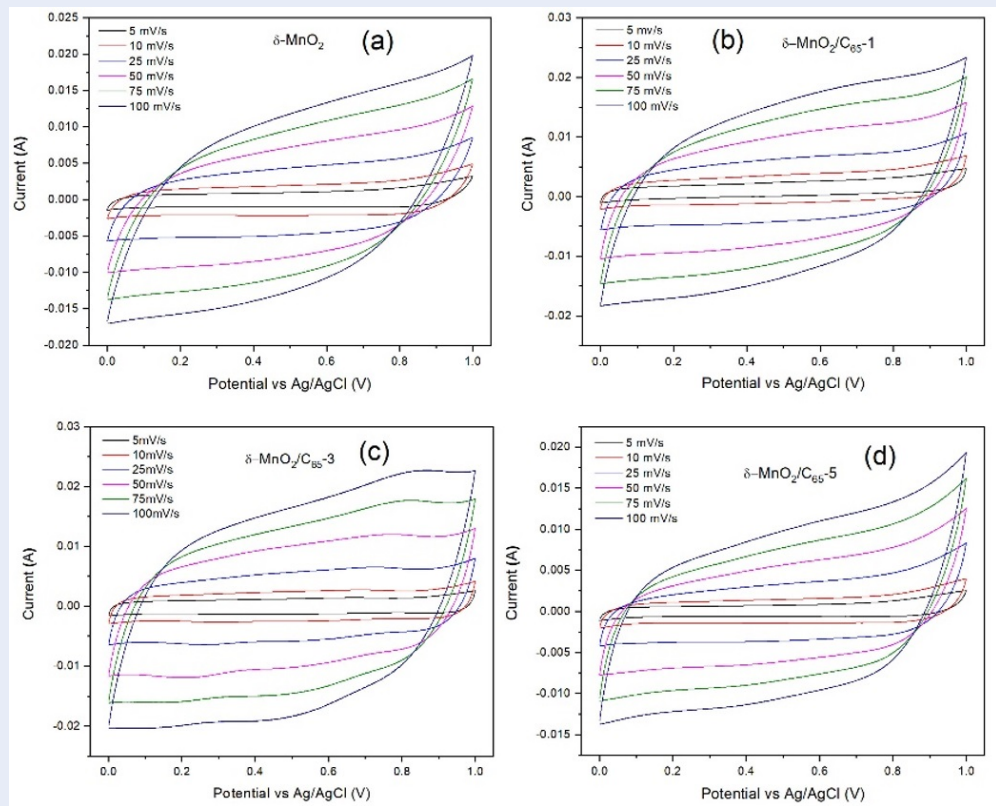
TÀI LIỆU THAM KHẢO 347

- 348 1. Zhao X, Wei H, Zhao H, Wang Y, Tang N. Electrode materi-
349 als for capacitive deionization: A review. J Electroanal Chem.
350 2020;873:114416;.
- 351 2. Tang W, Liang J, He D, et al. Various cell architectures of capaci-
352 tive deionization: Recent advances and future trends. Water
353 Res. 2019;150:225–251;.
- 354 3. Byles BW, Hayes-Oberst B, Pomerantseva E. Ion removal per-
355 formance, structural/compositional dynamics, and electro-
356 chemical stability of layered manganese oxide electrodes in
357 hybrid capacitive deionization. ACS Appl Mater Interfaces.
358 2018;10(38):32313–32322;.
- 359 4. Song MK, Cheng S, Chen H, Qin W. Anomalous pseudocapacitive
360 behavior of a nanostructured, mixed-valent man-

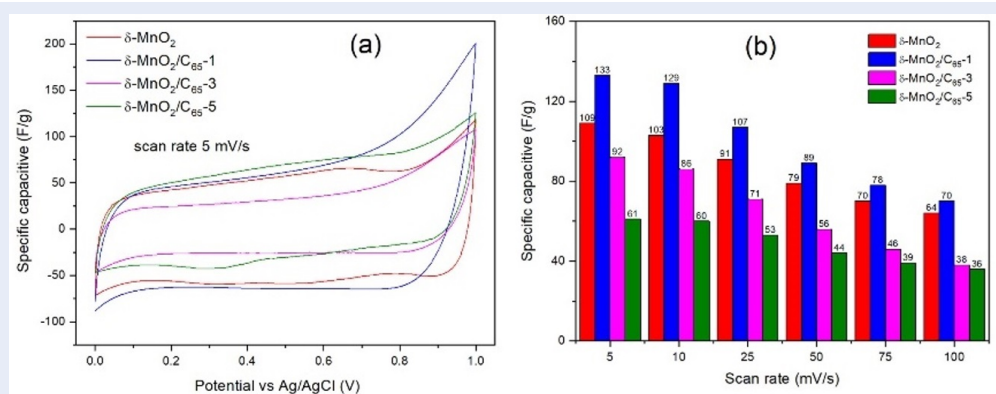


Hình 2: Ảnh SEM lần lượt của các mẫu composite: a) δ -MnO₂ b) δ -MnO₂/C₆₅-1 c) δ -MnO₂/C₆₅-3 d) δ -MnO₂/C₆₅-5.

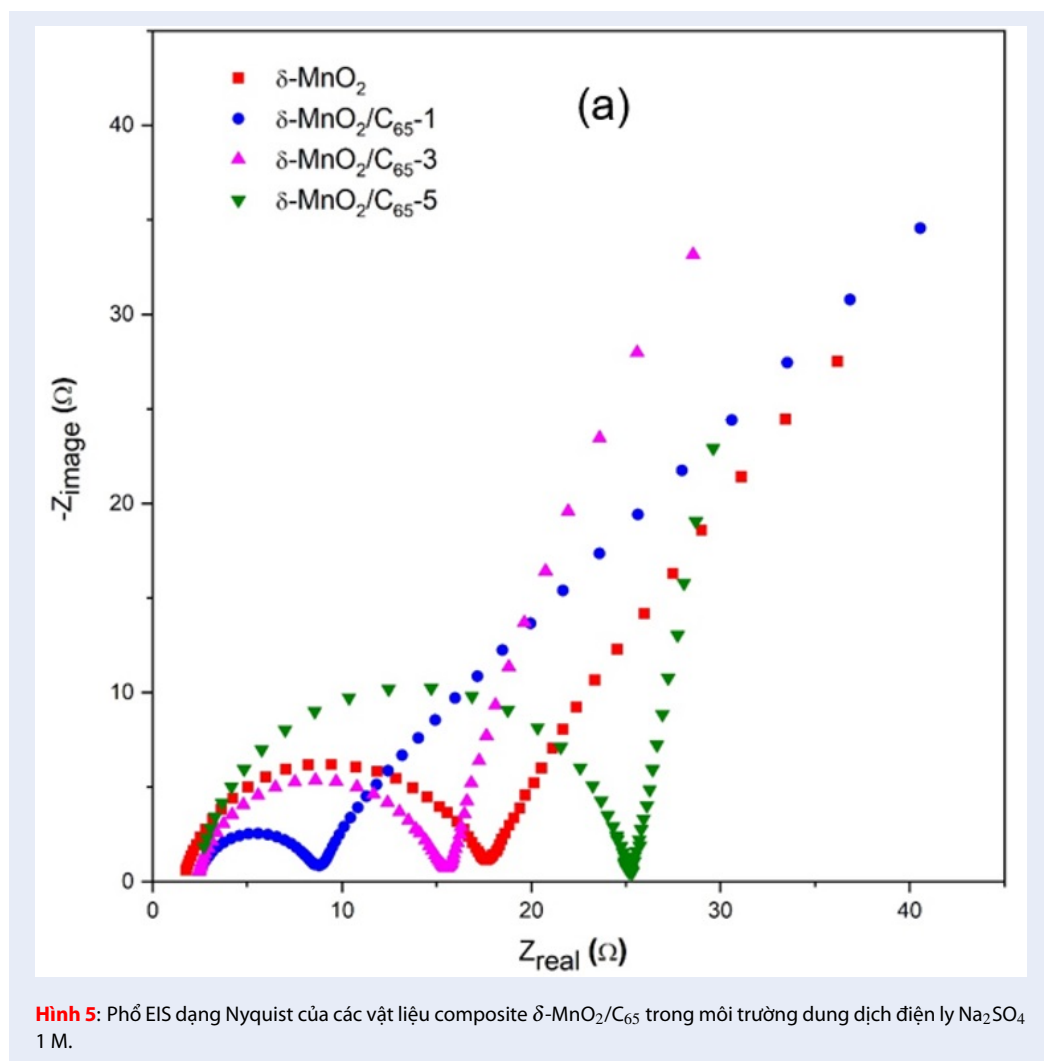
- 361 ganese oxide film for electrical energy storage. Nano Lett.
 362 2012;12(7):3483–3490;.
- 363 5. Zhao C, Ge Z, Zhou Y, Huang Y, Wang G, Qian X. Solar-
 364 assisting pyrolytically reclaimed carbon fiber and their hy-
 365 brids of MnO₂/RCF for supercapacitor electrodes. Carbon N
 366 Y. 2017;114:230–241;.
- 367 6. Suss ME, Presser V. Water desalination with energy storage
 368 electrode materials. Joule. 2018;2(1):10–15;.
- 369 7. Du W, Wang X, Zhan J. Biological cell template synthesis of
 370 nitrogen-doped porous hollow carbon spheres/MnO₂ com-
 371 posites for high-performance asymmetric supercapacitors.
 372 Electrochim Acta. 2019;296:907–915;.
- 373 8. Baral A, Satish L, Zhang G, Ju S, Ghosh MK. A review of
 374 recent progress on Nano MnO₂: Synthesis, surface modi-
 375 fication and applications. J Inorg Organomet Polym Mater.
 376 2021;31(3):899–922;.
- 377 9. Spahr ME, Goers D, Leone A, Stallone S, Grivei E. Development
 378 of carbon conductive additives for advanced lithium-ion bat-
 379 teries. J Power Sources. 2011;196(7):3404–3413;.
- 380 10. Bach S, Henry M, Baffier N, Livage J. Sol-gel synthesis of man-
 381 ganese oxides. J Solid State Chem. 1990;88(2):325–333;.
- 382 11. Bach S, Pereira-Ramos JP, Baffier N, Messina R. Birnessite man-
 383 ganese dioxide synthesized via a sol-gel process: A new
 384 rechargeable cathodic material for lithium batteries. Elec-
 385 trochim Acta. 1991;36(10):1595–1603;.
- 386 12. Trinh VD, Le MK, Le PL. OPENSENS: A low-cost and multi-
 387 purpose electrochemical platform. J Appl Electrochem. 2023;.
- 388 13. Chen C-Y, Wang S-C, Lin C-Y, Chen F-S, Lin C-K. Electrophoretically
 389 deposited manganese oxide coatings for supercapacitor
 390 application. Ceram Int. 2009;35(8):3469–3474;.

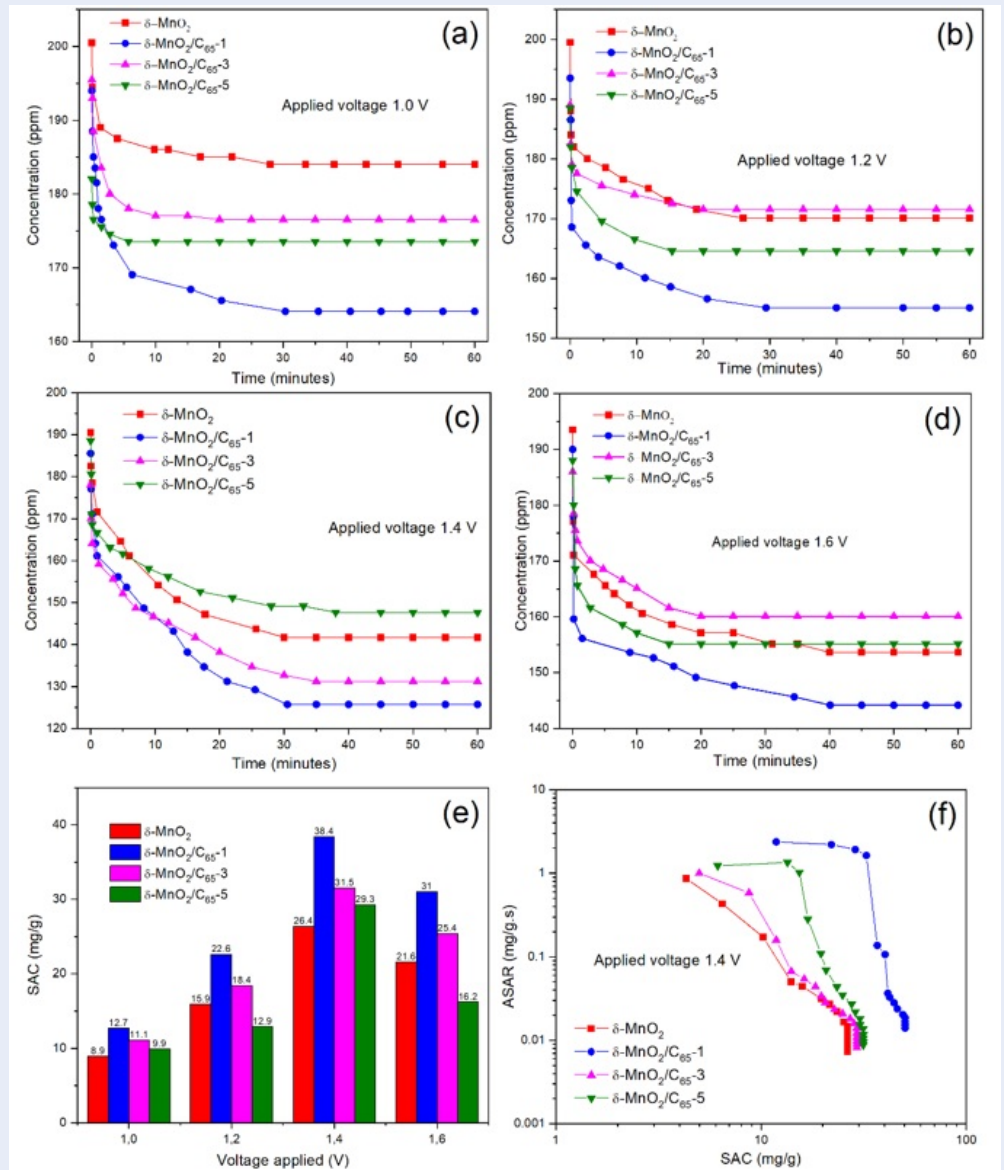


Hình 3: Đường CV của các mẫu composite ở các tốc độ quét khác nhau: a) $\delta\text{-MnO}_2$ b) $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65-1}$ c) $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65-3}$ d) $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65-5}$ e) đường CV các mẫu ở tốc độ quét 5 mV/s.

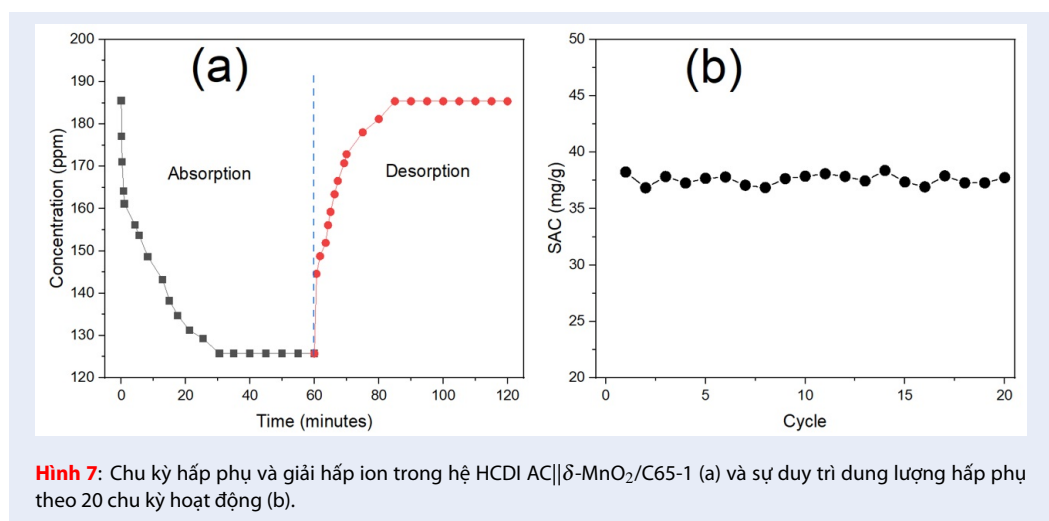


Hình 4: Đường CV biểu diễn điện dung riêng của các mẫu $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ ở tốc độ quét 5 mV/s (a) và iểu đồ cột của các mẫu composite biểu diễn điện dung riêng theo các tốc độ quét tăng dần (b).





Hình 6: Đồ thị thay đổi nồng độ theo thời gian của quá trình hấp phụ trong dung dịch NaCl 200 ppm ở các điện thế: a) 1,0 V; b) 1,2 V; c) 1,4 V; d) 1,6 V. Đồ thị biểu diễn giá trị SAC của các vật liệu tại các giá trị áp thế từ 1,0 V đến 1,6 V (e) và Biểu đồ Kim-Yoon của hệ HCĐI AC|| $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ tại thế 1,4 V (f).



Hình 7: Chu kỳ hấp phụ và giải hấp ion trong hệ HCDI AC|| δ -MnO₂/C65-1 (a) và sự duy trì dung lượng hấp phụ theo 20 chu kỳ hoạt động (b).

Synthesis and evaluation of composite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ material properties for hybrid capacitive deionization application

Minh Dai To^{1,2}, Dang Khoa Nguyen^{1,2}, Hoang Anh Nguyen^{1,2}, Nguyen Tran Nhat Khoa^{1,2}, Anh Tuan Dao^{1,2}, Le Hoang Tan Doan³, Thai Hoang Nguyen^{1,2}, Viet Hai Le^{1,2}, Le Thanh Nguyen Huynh^{1,2,*}



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

ABSTRACT

Capacitive deionization (CDI) has emerged as a revolutionary method for removing salt from solutions, gaining immense attraction due to its manifold benefits compared to the traditional desalination methods. This electrochemical technique offers a distinctive amalgamation of cost-effectiveness, energy efficiency, environmental sustainability, and operational simplicity. Moreover, the evolution of Hybrid Capacitive Deionization (HCDI) has furthered the possibilities within water desalination. By integrating carbon electrodes with those capable of redox reactions, HCDI displays significantly heightened ion adsorption efficiency in contrast to its precursor, conventional CDI which relies solely on carbon electrodes. The pivotal aspect revolving around materials not only facilitated redox reactions but also intricately entwined ions within their structural framework. This paper presented the synthesis of a layered $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ composite material using the sol-gel method. Characterization techniques of XRD, SEM and BET analyses showed critical insights into crystal phases, morphology, and structural attributes. Further assessment of its electrochemical properties via cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) unequivocally underscores its potential in capacitive deionization applications. Notably, employing an asymmetric salt adsorption configuration with an activated carbon anode electrode derived from coconut shell (AC) in an AC|| $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ model yielded exceptional results. The $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ -1 composite emerged as the top performer showcasing the highest recorded salt adsorption capacity (SAC) of 38.4 mg/g, accompanied by an unparalleled salt adsorption rate (ASAR) of 2.1 mg/g.s⁻¹. Detailed structural, morphological, and electrochemical analyses unequivocally identified the $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ -1 composite as the optimal ratio, heralding superior efficacy and performance in salt removal and ion adsorption, a significant leap forward in capacitive deionization technology.

Key words: sol-gel, delta-MnO₂, hybrid capacitive deionization (HCDI), salt adsorption capacity

¹Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

²University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Center for Innovative Materials & Architectures

Correspondence

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

University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: hltnghuyen@hcmus.edu.vn

History

- Received: 03-1-2024
- Revised: 12-8-2024
- Accepted: 29-12-2024
- 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 : To M D, Nguyen D K, Nguyen H A, Khoa N T N, Dao A T, Doan L H T, Nguyen T H, Le V H, Huynh L T N. **Synthesis and evaluation of composite $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}_{65}$ material properties for hybrid capacitive deionization application.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; ():1-1.