

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE CARBON AEROGEL/TiO₂/CNTs ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC CHO THIẾT BỊ KHỬ MẶN THEO CÔNG NGHỆ ĐIỆN DUNG (CDI)

Đến toà soạn 15-05-2024

Nguyễn Thị Thu Trang^{1*}, Phạm Thị Năm¹, Nguyễn Thị Thơm¹, Trần Thị Mai¹,
Trần Hữu Trung¹, Tô Minh Đại^{2,3}, Huỳnh Lê Thanh Nguyên^{2,3}, Ngô Thị Kỳ^{2,3},
Nguyễn Hoàng Anh^{2,3}, Nguyễn Thái Hoàng^{2,3}, Lê Viết Hải^{2,3}, Lê Thanh Sơn⁴

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP Hồ Chí Minh

⁴Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường

*Email: nttrang@itt.vast.vn

SUMMARY

STUDYING THE STRUCTURE AND CHARACTERISTIC PROPERTIES OF CARBON AEROGEL/TiO₂/CNTs NANOCOMPOSITE MATERIALS APPLIED AS ELECTRODE FOR CAPACITIVE DESOLVATION EQUIPMENT (CDI)

In this study, carbon aerogel (CA) from sugarcane bagasse, TiO₂ and carbon nanotube were fabricated to nanocomposite to be used as electrode for desalination equipment using CDI capacitive technology. CA/TiO₂/CNTs nanocomposite material has advantages due to inheriting properties from CA materials such as high surface area, electrochemical stability of TiO₂ and high electrical conductivity of CNTs. The CA/TiO₂-30/CNTs-5 nanocomposite has outstanding capacitance reaching 167 F/g and high charge-discharge durability of 1000 cycles. Investigating the desalination ability, the CA/TiO₂-30/CNTs-5 electrode achieved a high salt adsorption capacity value of ~21 mg/g with a fast salt adsorption rate at a potential of 1.4 V.

Keywords: nanocomposite, carbon aerogel, TiO₂, CNTs, electrochemical impedance spectroscopy.

1. MỞ ĐẦU

Ảnh hưởng từ biến đổi khí hậu ngày càng nghiêm trọng khiến cho tình trạng hạn hán và xâm nhập mặn diễn ra thường xuyên hơn, cùng với đó là nhu cầu sử dụng nước ngọt của con người cho mục đích sinh hoạt và phát triển kinh tế ngày càng lớn khiến cho tình trạng khan hiếm

nước càng trầm trọng hơn [1]. Một thống kê cho thấy tới năm 2025, sẽ có khoảng 1,8 tỷ người phải đối mặt với tình trạng khan hiếm nước ngọt. Do đó, việc khử muối nước biển/nước lợ và xử lý/tái sử dụng nước thải đã nhận được sự chú ý đáng kể [2]. Vì vậy việc phát triển một công nghệ lọc nước với giá thành phù hợp

là một thách thức lớn hiện nay. Công nghệ khử ion điện dung (Capacitive deionization, CDI) là một quy trình là một lựa chọn tiềm năng thay thế cho các công nghệ khử muối đang được thương mại hóa hiện nay nhằm giải quyết những hạn chế như hoạt động ở vùng thế thấp, tiết kiệm năng lượng, hạn chế bám dính và thân thiện với môi trường [3]. CDI hoạt động dựa trên quá trình điện hấp thụ các ion, chuyển các ion từ dung dịch nước sang bề mặt điện cực carbon có độ xốp cao bằng cách đặt một điện trường bên ngoài lên một cặp điện cực [4]. Thông thường, các kỹ thuật điện dung khử ion đều có cơ chế hoạt động tương tự nhau, sự khác biệt chính đến từ cấu tạo và thiết kế của hệ đo. Trong những năm gần đây có sự gia tăng nhanh chóng của các thiết kế hệ CDI như: CDI đảo (inverted capacitive deionization-i-CDI), CDI điện cực dòng chảy (flow-electrode capacitive deionization-FCDI), CDI lai (hybrid capacitive deionization-HCDI),...[5]. 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 hóa khử, phương pháp này được gọi là điện dung khử ion lai - HCDI. Điện trở thấp, điện dung cao, và khả năng dẫn điện tốt của điện cực CDI là các yếu tố quan trọng để đạt hiệu suất khử mặn cao và lưu trữ năng lượng hiệu quả. Các oxit kim loại chuyển tiếp (Transition metal oxides-TMO) được sử dụng để chế tạo điện cực có các tính chất này [6].

Một trong những chiến lược phổ biến là thiết kế vật liệu điện cực tự hỗ trợ bằng cách phát triển trực tiếp các vật liệu TMO hoạt động trên carbon. Phương pháp này kết hợp các ưu điểm và giảm thiểu những hạn chế của cả hai thành phần, tạo ra một mạng lưới dẫn điện liên tục trong vật liệu composite và giảm điện trở do hợp chất kim loại gây ra. Theo phương pháp này,

điện cực hoạt động oxy hóa khử sẽ loại bỏ các ion khỏi dung dịch thông qua quá trình đan cài ion vào trong cấu trúc vật liệu. Do đó khả năng hấp phụ muối không còn bị phụ thuộc vào diện tích bề mặt vật liệu. Trong số các oxide kim loại chuyển tiếp, titanium dioxide (TiO_2) cũng thường được lựa chọn để làm vật liệu điện cực cho các tụ điện nhờ tính chất phong phú của chúng trong tự nhiên, tổng hợp dễ dàng, tính ổn định hóa học và thân thiện với môi trường [7-8].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu composite nano TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel [9] có bổ sung carbon dẫn CNTs ở các tỉ lệ khác nhau vào trong cấu trúc của điện cực carbon aerogel (CA) có nguồn gốc từ bã mía đã được nghiên cứu bởi tác giả Nguyễn Thanh Tùng và cộng sự [10] với mong muốn tìm ra tỉ lệ tối ưu và nâng cao hiệu suất lọc muối của CA. Nhằm đóng góp thêm thông tin mới về phương pháp chế tạo vật liệu điện cực, nâng cao hiệu quả lọc nước của hệ thống khử ion điện dung và cải thiện khả năng lưu trữ năng lượng.

2. THỰC NGHIỆM

Tổng hợp vật liệu nano TiO_2

TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Cho 2,87 mL titanium (IV) isopropoxide (97%, Sigma Aldrich) vào cốc đựng sẵn 10,0 mL dung dịch isopropanol (99,7%, Fisher) và đặt lên máy khuấy từ không gia nhiệt ở nhiệt độ phòng thí nghiệm. Thêm tiếp từng giọt 5 mL nước cất vào hỗn hợp trên, tiếp tục khuấy trong thời gian 1 giờ đến khi tạo thành gel. Sấy gel ở 100 °C trong 12 giờ. Sau đó nghiền và nung sản phẩm ở 500 °C trong 2 giờ. Sản phẩm sau khi nung được rửa nước cất nhiều lần bằng phương pháp lọc áp suất thấp. Cuối cùng, sấy khô ở 100 °C trong 12 giờ thu được bột TiO_2 màu trắng.

Chế tạo màng điện cực vật liệu composite CA/TiO₂/CNTs

Sản phẩm TiO₂ sau khi được tổng hợp được mang đi trộn với CA, CNTs, và C65 theo tỉ lệ khối lượng (bảng 1). Cho hỗn hợp trên vào cối mã nã và nghiền cho đến hỗn hợp đồng nhất. Sau đó thêm vào chất kết dính PVA/GA (95:5) theo tỉ lệ khối lượng (CA/TiO₂/CNTs)/keo là 9/1 và khuấy đồng hóa hỗn hợp ở tốc độ 14 000 rpm trong 5 – 10 phút để tạo hệ vật liệu composite sệt đồng nhất.

Điện cực composite được chế tạo bằng cách quét vật liệu composite lên đế graphite bằng phương pháp doctor-blade và mang đi sấy khô ở 120 °C trong 4 giờ.

Bảng 1 Vật liệu composite CA/TiO₂/CNTs với tỉ lệ phối trộn theo khối lượng khác nhau.

Mẫu	Thành phần (%wt)	CA (%wt)	TiO ₂ (%wt)	CNTs (%wt)	C ₆₅ (%wt)
CA/TiO ₂ -30/CNTs-1	50	30	1	9	
CA/TiO ₂ -30/CNTs-3	50	30	3	7	
CA/TiO ₂ -30/CNTs-5	50	30	5	5	

Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học của điện cực composite CA/TiO₂/CNTs

Cấu trúc của vật liệu composite tổng hợp được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 Advance (Bruker), nguồn Cu có bức xạ $\lambda_{K\alpha} = 1,5689 \text{ \AA}$) trong khoảng góc quét từ 20 – 70 ° (0,1 °/s) với thông số ô mạng được tính từ giản đồ XRD. Hình thái bề mặt và phân bố hạt được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (JSM-6510LV).

Tính chất điện hóa của điện cực được khảo sát bằng các phương pháp đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong khoảng thế từ 0,0 đến 1,0 V với tốc độ quét lần lượt

là 5, 10, 25, 50, 75, 100 mV/s và phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) trong vùng tần số 0,1 Hz đến 10⁵ Hz bằng dung dịch Na₂SO₄ 1M sử dụng thiết bị Gamry 1010T, Mỹ. Khảo sát độ bền điện cực bằng phương pháp phóng nạp ở dòng cố định 1 A/g trong khoảng thế 0 – 1,5 V trong 1000 chu kỳ (LANHE – CT3001).

Khảo sát khả năng hấp phụ muối của điện cực composite CA/TiO₂/CNTs

Khảo sát khả năng hấp phụ muối của vật liệu được thực hiện bằng hệ HCDI quy mô phòng thí nghiệm với anode là điện cực composite CA/TiO₂/CNTs và cathode là điện cực carbon aerogel (CA) được đặt đối xứng với diện tích 3x2,5 cm có màng trao đổi ion được đặt ở giữa. Nồng độ khảo sát dung dịch NaCl ở 200 ppm với điện thế áp cố định ở 1,4 V theo cơ chế Batch-mode.

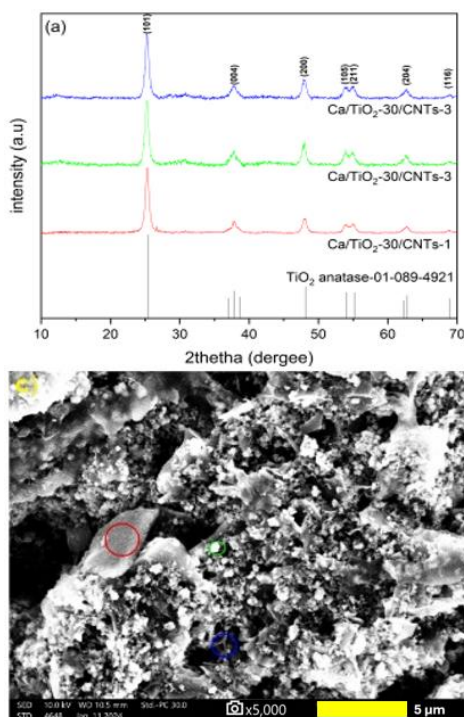
3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Cấu trúc và hình thái của vật liệu CA/TiO₂/CNTs

Kết quả nhiễu xạ XRD của mẫu các vật liệu composite CA/TiO₂/CNTs được trình bày ở hình 1a. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở vị trí 2θ là 25,24°; 37,81°; 48,08°; 54,11°; 55,00°; 62,66°; 75,11° tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (116) phù hợp với thông số chuẩn của TiO₂ pha anatase (ICSD-01-089-4921), điều đó chứng tỏ rằng không có sự thay đổi cấu trúc trong tinh thể TiO₂ trong quá trình tổng hợp vật liệu này. Ngoài ra, không có sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng của CNTs trong giản đồ XRD của các vật liệu composite có thể là vì đỉnh đặc trưng của CNTs ((002) tại 26,2 °) đã bị che khuất bởi đỉnh (101) tại 25,4 ° của anatase TiO₂. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể carbon và TiO₂ trùng nhau tại góc 25,0 ° cho ta thấy được đây là sự hình thành pha tinh thể chủ yếu của vật liệu composite TiO₂. Giản đồ không quan sát thấy sự xuất

hiện của pha khác trong các mẫu vật liệu, chứng tỏ đây là vật liệu composite kết tinh tốt. Các hình 1b-d cho thấy hình thái và kích thước của vật liệu composite CA/TiO₂/CNTs được quan sát qua kính hiển vi điện tử quét (SEM). Có thể thấy rằng các hạt composite TiO₂ 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 các mẫu đều thấy được hình dạng của CNTs phân bố đồng đều, làm tăng độ dẫn của vật liệu.

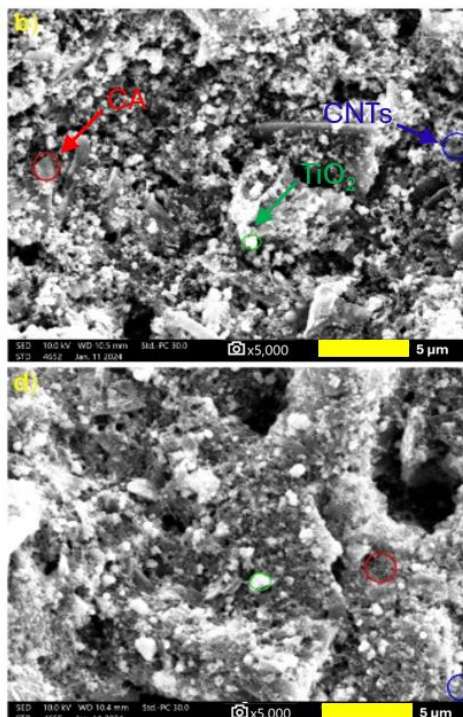
Tính chất điện hóa của điện cực CA/TiO₂/CNTs



Hình 1 (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CA/TiO₂/CNTs và ảnh SEM của các mẫu (b) CA/TiO₂-30/CNTs-1, (c) CA/TiO₂-30/CNTs-3, (d) CA/TiO₂-30/CNTs-5.

So sánh giá trị điện dung riêng của các mẫu điện cực composite CA/TiO₂/CNTs trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M ở các tốc độ quét khác nhau (hình 2d). Điện dung riêng của mẫu CA/TiO₂-30/CNTs-5 đạt giá trị lớn nhất là 167 F.g⁻¹, đối với các mẫu khác CA/TiO₂-30/CNTs-1, CA/TiO₂-30/CNTs-3 lần lượt là 129 F.g⁻¹, 154 F.g⁻¹

Quan sát trên hình 2a-c ta nhận thấy các đường CV của các mẫu composite CA/TiO₂/CNTs ở tốc độ quét khác nhau đều có xu hướng gần 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 CV không có sự xuất hiện rõ ràng của mũi oxy hóa - khử. Tuy nhiên các nghiên cứu về điện cực 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 điện cực.



ở cùng tốc độ quét 5 mV/s. Hình 2d còn cho thấy cho thấy điện dung riêng của các mẫu điện cực sẽ giảm dần khi ta tăng tốc độ quét. Giải thích cho điều này, giá trị điện dung phản ánh khả năng tích trữ năng lượng của điện cực, khi tốc độ quét tăng lên các ion không đủ thời gian đến bề mặt điện cực từ đó làm giảm khả năng

tích trừ năng lượng. Cụ thể giá trị điện dung giảm ở các mẫu CA/TiO₂-30/CNTs-5; CA/TiO₂-30/CNTs-3, CA/TiO₂-30/CNTs-1 ở 5 mV/s so với 100 mV/s lần lượt là 45,36 %; 42,13 %, 41,33 %.

Hình 2e biểu diễn phổ tổng trở điện hóa sử dụng để đánh giá quá trình chuyển điện tích và độ dẫn điện của điện cực CA/TiO₂/CNTs. Độ dốc của cung khuếch tán điện tích thể hiện hiệu quả khuếch tán ion trong cấu trúc xốp của điện cực. Tại vùng tần số trung bình thì quá trình khuếch tán Warburg đặc trưng bởi đường thẳng với hệ số góc 45°, điều này chứng minh được cho quá trình chuyển ion diễn ra trên bề mặt TiO₂. Hệ số khuếch tán ion được tính dựa trên công thức

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

Mẫu CA/TiO₂-30/CNTs-3 có giá trị rất tốt là 2,002x10⁻¹¹ cm²/s thể hiện sự khuếch tán ion hiệu quả vào trong cấu trúc xốp của vật liệu trong khi các mẫu CA/TiO₂-30/CNTs-1 và CA/TiO₂-30/CNTs-5 có hệ số khuếch tán khá nhỏ lần lượt là 1,314x10⁻¹¹ cm²/s và 0,549x10⁻¹¹ cm²/s.

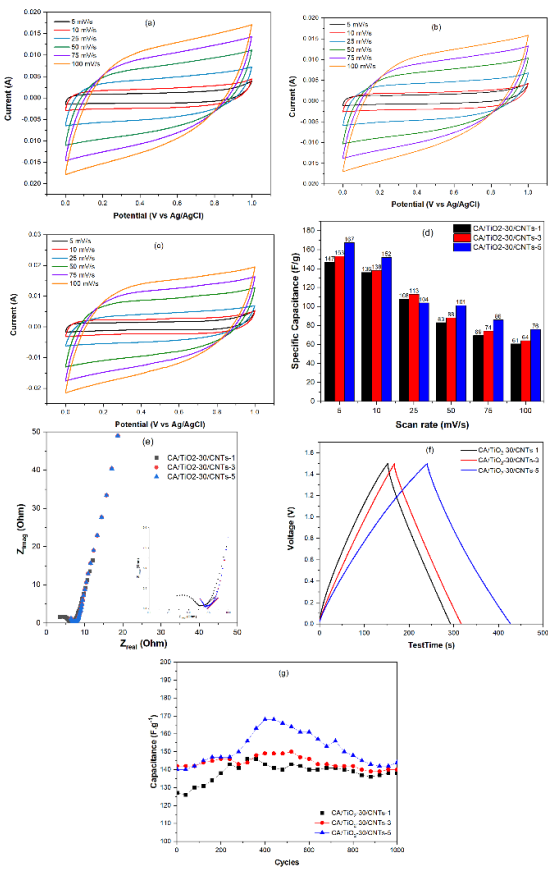
Hình 2f cho thấy đường cong phóng nạp của hệ CA/TiO₂/CNTs||CA có dạng hình tam giác cân, đặc trưng cho quá trình phóng sạc đối xứng. Thời gian phóng nạp của các mẫu không chênh lệch nhiều. Ngoài ra đường GCD còn cho biết thông tin của điện thế rơi U_{drop}.

Sự giảm điện trở rơi đồng nghĩa với sự tăng độ dẫn điện của điện cực composite dẫn đến tăng các giá trị điện dung riêng. Mẫu CA/TiO₂-30/CNTs-5 có điện thế rơi 43,1 mV ứng với điện trở rơi thấp nhất 15,13 Ω dẫn đến điện dung riêng cao nhất 145 F/g, kết quả những mẫu còn lại được trình bày trong bảng 2. Hình 2g cho thấy độ ổn định của điện dung riêng qua 1000 chu kỳ. Nhìn chung giá trị điện dung của các mẫu điện cực đều giảm sau 1000 chu

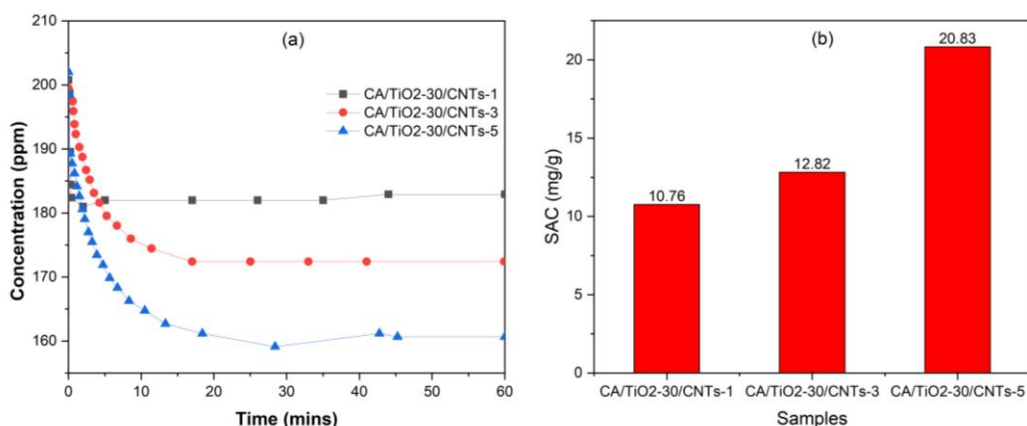
kì chứng điện cực composite CA/TiO₂/CNTs có độ bền cao ứng dụng cho công nghệ khử ion điện dung.

Bảng 2 Bảng kết quả đo GCD của các mẫu CA/TiO₂/CNTs ở chu kỳ 100.

Mẫu	U _{drop} (mV)	R _{drop} (Ω)	Thời gian xả (s)	Điện dung riêng (F/g)
CA/TiO ₂ -30/CNTs-1	26,7	22,18	131	131
CA/TiO ₂ -30/CNTs-3	33,5	17,56	143	143
CA/TiO ₂ -30/CNTs-5	43,1	15,13	145	145



Hình 2 Đường cong CV của mẫu điện cực CA/TiO₂/CNTs trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M (a) CA/TiO₂-30/CNTs-1; (b) CA/TiO₂-30/CNTs-3; (c) CA/TiO₂-30/CNTs-5; (d) đồ thị điện dung riêng của các mẫu điện cực ở các tốc độ quét 5, 10, 25, 50, 75 và 100 mV/s; (e) phổ EIS dạng Nyquist của điện cực; (f) đường GCD tại mật độ dòng 1 A/g của các mẫu tại chu kỳ 100 và (g) điện dung riêng của các mẫu qua 1000 chu kỳ.



Hình 3 (a) đồ thị thay đổi nồng độ trong thời gian 60 phút và (b) đồ thị biểu diễn giá trị mSAC của các điện cực ở nồng độ từ 200 ppm của các mẫu CA/TiO₂/CNTs||CA tại giá trị thế 1,4 V.

Khảo sát và đánh giá khả năng khử mặn

Hình 3 đánh giá khả năng khử mặn của hệ điện cực được thực hiện ở điện thế áp là 1,4 V với chế độ bơm tuần hoàn, dung dịch NaCl ở các nồng độ từ 200 ppm được bơm với tốc độ dòng là 30 mL/phút. Hình 3a mô tả sự thay đổi của nồng độ theo thời gian của quá trình hấp phụ muối của các mẫu điện cực CA/TiO₂/CNTs||CA. Ta có thể thấy nồng độ muối của các mẫu điện cực có xu hướng giảm trong 30 phút đầu, cho thấy được sự khử ion của các màng điện cực, sau đó nồng độ dần ổn định do gần đạt bão hòa và ít thay đổi nồng độ trong 30 phút tiếp theo. Hình 3b thể hiện giá trị dung lượng hấp phụ cực đại của các mẫu điện cực composite CA/TiO₂/CNTs ở điện thế 1.4 V. Giá trị mSAC của mẫu tăng dần khi hàm lượng CNTs tăng dần và đạt giá trị cao nhất 20,83 mg/g ở mẫu CA/TiO₂-30/CNTs-5.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano anatase-TiO₂ sử dụng làm điện cực composite CA/TiO₂/CNTs đã giúp cải thiện hiệu quả khử mặn của CA từ bã mía. Điện cực có cấu trúc tiềm năng trong ứng dụng khử mặn với mSAC = 20.83 mg/g (đối với mẫu CA/TiO₂-30/CNTs-5 ở nồng độ 200 ppm). Ngoài ra, ta nhận thấy được

điện cực có cấu trúc xốp có nhiều lỗ trống giúp tăng khả năng lưu trữ điện tích. Bằng chứng là điện dung riêng cao nhất thu được từ điện cực CA/TiO₂-30/CNTs-5 tại tốc độ 5 mV.s⁻¹ trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M là 167 F.g⁻¹ với hình dạng đường cong CV gần như hình chữ nhật, tích điện theo cơ chế điện dung lớp kép.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được hoàn thành với sự tài trợ kinh phí của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Đề tài thuộc các hướng KHCN ưu tiên năm 2023-2024, mã số VAST07.01/23-24).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Li, Y. Ma, and R. Niu, (2016). Improved capacitive deionization performance by coupling TiO₂ nanoparticles with carbon nanotubes. *Sep Purif Technol*, **171**, 93–100.
- [2] H. M. Moustafa, M. Obaid, M. M. Nassar, M. A. Abdelkareem, and M. S. Mahmoud, (2020). Titanium dioxide-decorated rGO as an effective electrode for ultrahigh-performance capacitive deionization. *Sep Purif Technol*, **235**, 116178.
- [3] J. Feng, S. Xiong, L. Ren, and Y. Wang, (2022). Atomic layer deposition of TiO₂ on carbon-nanotubes membrane for capacitive deionization removal of chromium from water. *Chin J Chem Eng*, **45**, 15–21.

- [4] M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, (2010). Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochim Acta*, **55**(12), 3845–3856.
- [5] Tang WangWang, T. W., Liang Jie, L. J., He Di, H. D., Gong JiLai, G. J., Tang Lin, T. L., Liu ZhiFeng, L. Z., ... & Zeng GuangMing, Z. G., (2019). Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends. *Water Res*, **150**, 225–251.
- [6] S. Reghunath, D. Pinheiro, and S. D. KR, (2021). A review of hierarchical nanostructures of TiO_2 : Advances and applications. *Applied Surface Science Advances*, **3**, 100063.
- [7] T. Li, Y. Wu, Q. Wang, D. Zhang, A. Zhang, and M. Miao, (2017). TiO_2 crystalline structure and electrochemical performance in two-ply yarn CNT/TiO_2 asymmetric supercapacitors. *J Mater Sci*, **52**, 7733–7743.
- [8] A. Hodaei, A. S. Dezfuli, and H. R. Naderi, (2018). A high-performance supercapacitor based on N-doped TiO_2 nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 14596–14604.
- [9] N. T. T. Trang, H. L. T. Nguyễn, H. C. Nhung, T. M. Đại, and N. T. Hoàng, (2024). Tổng hợp và nghiên cứu tính chất điện hóa và khả năng khử mặn theo công nghệ điện dung của vật liệu composite TiO_2 /carbon aerogel. *Tạp chí Khoa học*, **21**(2).
- [10] Nguyen, T. T., Nguyen, N. T., Nguyen, A. H., Tran, B. D. H., Vo, T. K., Truong, D. T., ... & Nguyen, T. H., (2024). Tailoring hierarchical structures in cellulose carbon aerogels from sugarcane bagasse using different crosslinking agents for enhancing electrochemical desalination capability. *Chemosphere*, **355**, 141748.