

Bài báo nghiên cứu

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HOÁ
CỦA VẬT LIỆU NANO COMPOSITE TiO₂@CNTsHuỳnh Lê Thanh Nguyên¹, Lê Nguyễn Thảo Trang², Nguyễn Thị Thu Trang^{2*}¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam²Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*Tác giả liên hệ: Nguyễn Thị Thu Trang – Email: thutrang@hcmue.edu.vn

Ngày nhận bài: 07-4-2022; ngày nhận bài sửa: 22-11-2022; ngày duyệt đăng: 21-02-2023

TÓM TẮT

Vật liệu điện cực đóng vai trò quan trọng, quyết định năng suất làm việc của siêu tụ điện. Việc kết hợp vật liệu carbon và TiO₂ là một trong những giải pháp tiên tiến nhằm nâng cao tính năng điện hoá của vật liệu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu nano composite TiO₂@CNTs bằng phương pháp sol-gel, đồng thời nghiên cứu về tính chất điện hoá của vật liệu đã tổng hợp. Vật liệu TiO₂@CNTs đã tổng hợp có cấu trúc dạng anatase. Việc thêm CNTs vào sản phẩm làm tăng tính bền nhiệt và diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Kết quả khảo sát điện hóa cho thấy điện cực composite TiO₂@CNTs có khả năng lưu trữ năng lượng theo cơ chế giả tụ điện, điện dung riêng đạt được cao nhất trong dung dịch Na₂SO₄ 1M là 218,6 F.g⁻¹. Bên cạnh đó, điện cực TiO₂@CNTs hoạt động ổn định qua 1200 chu kỳ.

Từ khóa: composite; sol-gel; siêu tụ điện; TiO₂@CNTs

1. Giới thiệu

Tốc độ phát triển nhanh chóng của nền kinh tế toàn cầu, sự thất thoát nhiên liệu hóa thạch và ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng dẫn đến nhu cầu cấp thiết về các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu quả cao là rất cần thiết (Li et al., 2019). Với sự phát triển vượt bậc của công nghệ lưu trữ năng lượng, siêu tụ điện đã nhận được sự quan tâm rộng rãi (Naeem et al., 2019). Siêu tụ điện, thường được gọi là tụ điện hai lớp (electric double layers capacitors - EDLC) có mật độ năng lượng cao hơn so với tụ điện điện môi thông thường do diện tích bề mặt lớn của vật liệu điện cực xốp; chúng cũng có mật độ công suất cao hơn, cũng như khả năng tuần hoàn gần như không giới hạn (> 100.000 chu kỳ) (Simon & Gogotsi, 2008; Conway, 1999).

Để siêu tụ điện đạt được điện dung cao hơn, các vật liệu điện cực đóng vai trò quan trọng. Trong các loại vật liệu, các oxit kim loại là điện cực có triển vọng do sự hiện diện của nhiều trạng thái oxi hóa khử, điện dung riêng cao, điện trở trong thấp và hình thái linh hoạt

Cite this article as: Huynh Le Thanh Nguyen, Le Nguyen Thao Trang, & Nguyen Thi Thu Trang (2023). Synthesis and electrical properties of TiO₂@CNTs nanoparticles. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 20(2), 180-191.

(Pham et al., 2018). TiO₂ với cấu trúc bề mặt tốt, độ ổn định điện và nhiệt lớn, đặc tính vùng cấm năng lượng thuận lợi và hằng số điện môi cao đã trở thành vật liệu giả điện dung đầy hứa hẹn cho siêu tụ điện (Yang et al., 2019; Naeem et al., 2019). Tuy nhiên, độ dẫn điện kém của TiO₂ sẽ làm hạn chế mật độ công suất và khả năng hoạt động của điện cực. Gần đây, việc tăng cường các đặc tính điện của TiO₂ thông qua pha tạp hoặc tạo ra các khuyết tật đã được phát triển cho thấy rằng TiO₂ cải tiến có khả năng sạc và phóng điện với tốc độ rất cao (Yang et al., 2015; Lu et al., 2012). Một trong những phương pháp cải thiện hiệu suất điện hóa mà hầu hết các báo cáo đều tập trung là thiết kế điện cực cấu trúc nano và chế tạo điện cực composite (Yang et al., 2019) bằng cách thêm một số vật liệu carbon như: CNTs, rGO... Một điện cực composite oxit kim loại kích thước nano được kết hợp carbon dẫn điện cao sẽ có lợi trong việc thiết kế vật liệu điện cực siêu tụ điện (Elmouwahidi et al., 2018). Việc thêm các vật liệu carbon trên có thể hỗ trợ tăng độ dẫn điện và tính ổn định cơ học của điện cực (Le et al., 2013; Ren et al., 2013). Ống nano carbon (CNTs) có tiềm năng lớn trong việc phát triển siêu tụ điện với những ưu điểm sau: cấu trúc mesopore và độ dẫn điện cao để vận chuyển các ion/electron, độ bền cơ học tốt và độ ổn định cao (Li et al., 2019; Wang et al., 2007). Việc kết hợp TiO₂ và CNTs để làm vật liệu điện cực tụ điện giả sẽ hỗ trợ việc nâng cao khả năng lưu trữ năng lượng, đồng thời tối ưu kích thước siêu tụ điện.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ tiến hành tổng hợp vật liệu nano composite TiO₂ kết hợp CNTs bằng phương pháp sol-gel, đồng thời khảo sát và so sánh các tính chất điện hóa của các vật liệu đã tổng hợp.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu TiO₂@CNTs

TiO₂@CNTs được tổng hợp bằng phương pháp sol – gel. Cho 2,8 mL dung dịch titanium (IV) isopropoxide (98%, Sigma – Aldrich) vào 10,0 mL dung dịch isopropanol (IPA, 99,7%), khuấy đều. Thêm tiếp lượng CNTs (96%, Sigma – Aldrich) 50 nm vào mẫu tương ứng với các tỉ lệ khác nhau như ở Bảng 1. Tiếp tục cho từng giọt 5mL nước cất vào hỗn hợp trên và khuấy trong vòng 1 giờ đến khi tạo thành gel. Sau đó sấy gel ở 100°C trong 12 giờ. Khi quá trình kết thúc, nghiền và nung sản phẩm ở 500°C trong 2 giờ. Kết tủa được rửa bằng nước cất nhiều lần đến khi pH của nước rửa trung tính. Sau đó sản phẩm được sấy ở 100°C trong vòng 24 giờ.

Mẫu tổng hợp với tỉ lệ tiền chất TiO₂ và CNTs khác nhau được kí hiệu như sau:

Bảng 1. Tỉ lệ CNTs trong mẫu tổng hợp

TiO ₂ :CNTs (% wt)	100:0	100: 1
Kí hiệu	TiO ₂	TiO ₂ @1% CNTs

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy nhiễu xạ D8 Advance (Bruker) với anode Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1,5689 \text{ \AA}$) trong khoảng góc quét 10-80° (0,02°/step).

Hình thái học bề mặt của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) trên thiết bị JSM-6510LV (JOEL, Japan) ở 15 kV.

Diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp phân tích hấp phụ khí N₂ ở nhiệt độ 77 K bằng thiết bị TriStar II-3000 Analyzer (Micromeritics, USA)

Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trong không khí, % hàm lượng mẫu bị biến thiên từ nhiệt độ phòng đến 900°C. Tốc độ quét 5 - 10°C/phút, thực hiện trên máy Seratam LABSYS Evo TG-DSC (0-1600°C, 230 kV, 60 Hz).

Màng điện cực bao gồm vật liệu TiO₂, Acetylene Black (AB, 97%) và chất kết dính Polyvinylidene flouride (PVdF, Mw ~ 543 000) theo tỉ lệ khối lượng 80:15:5 trong dung môi N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP 99,5%). Màng điện cực có độ dày 100 nm được sấy màng điện cực bằng tủ sấy chân không tại nhiệt độ 120°C, 12 giờ.

Các tính chất điện hóa của điện cực được khảo sát trên hệ ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực composite TiO₂@CNTs, điện cực so sánh Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực đối Pt trong dung dịch điện li Na₂SO₄ 1M, sử dụng thiết bị BASi® Epsilon EW-4960 (BASi®, USA). Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn được thực hiện trong khoảng điện thế từ 0 V đến +1 V (vs. Ag/AgCl), tốc độ quét thế 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 40 mV/s, 60mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s. Giá trị điện dung riêng được tính từ đường cong CV được xác định dựa vào phương trình (1).

$$C_{sp} = \frac{Area}{2 \times v \times m \times \Delta E} \quad (1)$$

Trong đó, Area là diện tích hình học của đường cong CV, v là tốc độ quét thế (V/s), m là khối lượng vật liệu composite trên điện cực làm việc (g) và ΔE là khoảng quét thế (V).

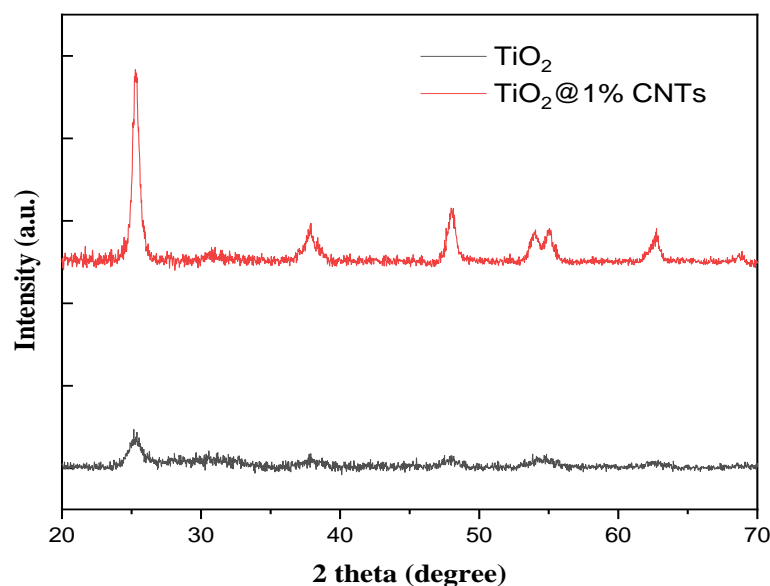
Điện cực tiến hành đo phóng sác trong vùng thế 0 - 1,0 V với mật độ dòng không đổi 0.5A/g trong dung dịch Na₂SO₄ 1M. Thí nghiệm được thực hiện trên hệ máy Land Battery Testing System CT3001A, loại 5V100mA8C.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả hình thái, cấu trúc

Giản đồ XRD (Hình 1) được thực hiện để khảo sát ảnh hưởng của CNTs đến sự kết tinh của vật liệu. Mẫu vật liệu có cấu trúc tương đồng với giản đồ chuẩn TiO₂ (ICSD-01-07802486). Trên Hình 1, xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng của TiO₂ anatase với cường độ mạnh, peak sắc nhọn. Ở mẫu TiO₂@1%CNTs xuất hiện rõ nét của các peak ở các góc $2\theta \approx 25,3^\circ$; $37,8^\circ$; $48,1^\circ$; $53,9^\circ$; $55,1^\circ$ được quy kết cho các mặt 101; 004; 200; 105; 211 của TiO₂ pha anatase. Vật liệu tổng hợp được có độ tinh khiết cao. Mặt khác, các peak nhiễu xạ đặc trưng của CNTs không xuất hiện, điều này có thể là do sự trùng lặp của các đỉnh cường độ cao của CNTs (002) và TiO₂ - anatase (001), bên cạnh đó sự khác biệt về khối lượng giữa CNTs và TiO₂ trước khi tổng hợp cũng là một nguyên nhân dẫn đến kết quả này. Nhận thấy,

mẫu có sự hiện diện của CNTs, đường nền bằng phẳng, hình dạng mũi hẹp và đối xứng, dẫn đến có thể kết luận việc thêm CNTs giúp tăng độ tinh thể của vật liệu.



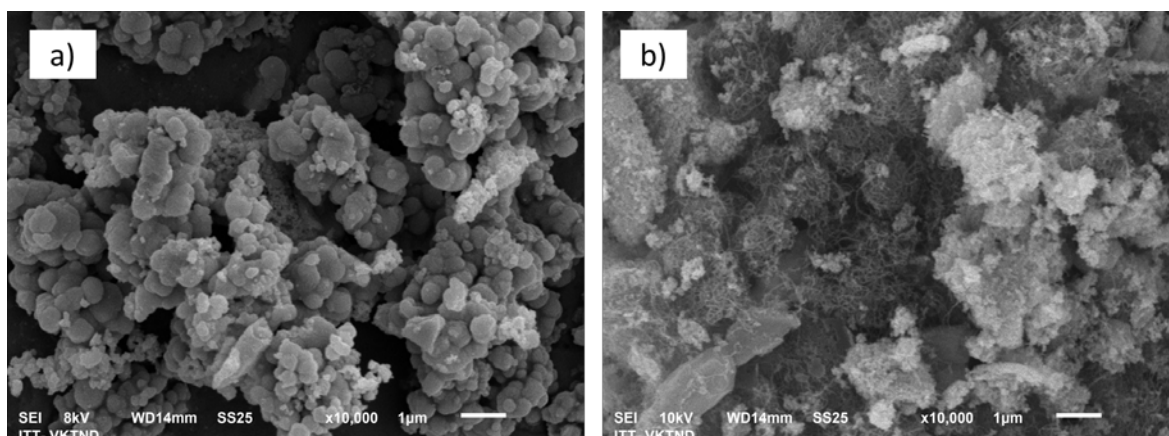
Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu TiO_2 và $TiO_2@1\%CNTs$

Bảng 2 mô tả kích thước tinh thể của mẫu TiO_2 và $TiO_2@1\%CNTs$. Nhận thấy, khi kết hợp CNTs và TiO_2 kích thước tinh thể tăng dần. Kích thước tinh thể lớn nhất đạt được 14,15 nm của mẫu $TiO_2@1\%CNTs$. Tất cả mẫu tổng hợp được đều đạt kích thước nano.

Bảng 2. Thông số mạng mẫu TiO_2 và $TiO_2@1\%CNTs$

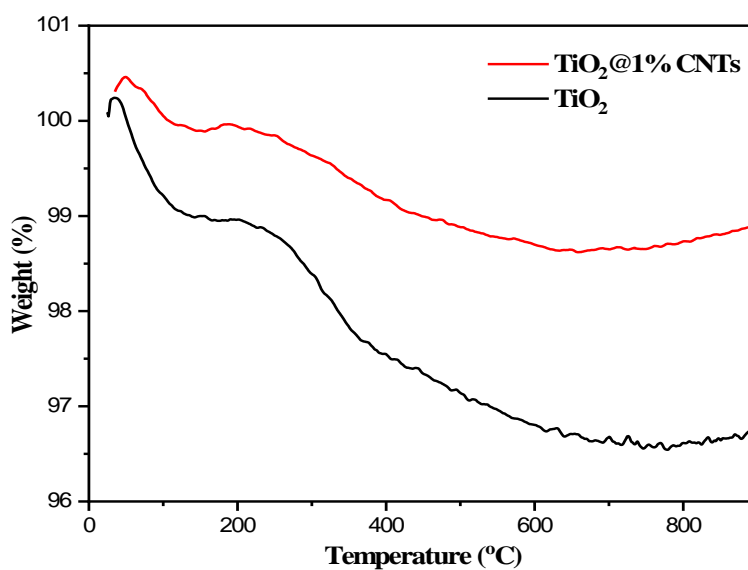
Mẫu	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Kích thước tinh thể (nm)
TiO_2	3,8078	9,4561	137,12	8,62
$TiO_2@1\%CNTs$	3,7764	9,5280	135,88	13,51

Hình 2 mô tả kết quả SEM của mẫu vật liệu đã tổng hợp. TiO_2 tinh khiết có dạng hình cầu, kết tụ thành từng đám, kích thước hạt không đồng đều, dao động trong khoảng từ 300-700 nm. Khi thêm 1% CNTs vào mẫu TiO_2 , cấu trúc dạng sợi của CNTs xuất hiện rõ ràng trên bề mặt TiO_2 . So sánh với TiO_2 tinh khiết, bề mặt của composite $TiO_2@CNTs$ gồ ghề hơn, tạo nhiều vị trí hấp phụ để các ion dễ dàng bám vào vật liệu, điều này cho thấy rằng các composite $TiO_2@CNTs$ có hiệu quả hấp thụ điện cao hơn TiO_2 tinh khiết (Zhu et al., 2015).



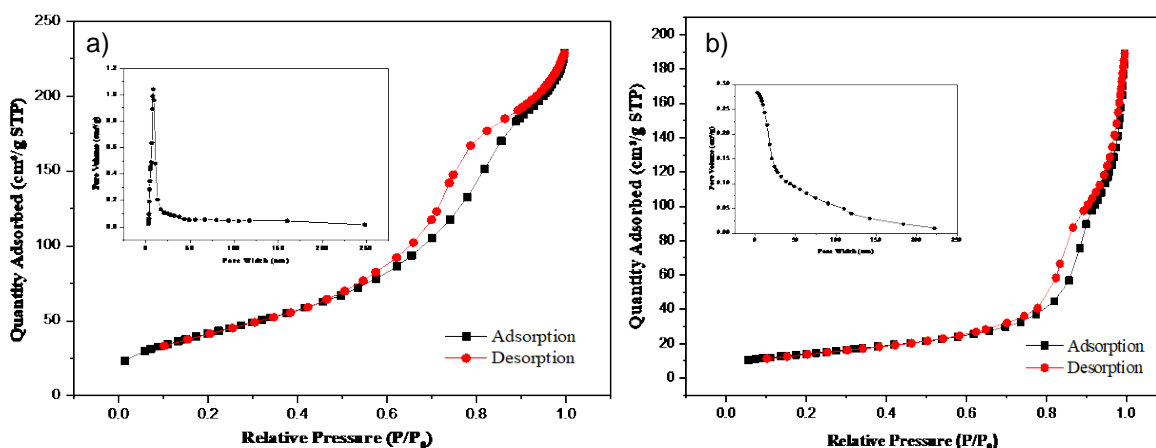
Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu TiO_2 và $TiO_2@1\%CNTs$

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của mẫu vật liệu được biểu diễn ở Hình 3. Quan sát thấy, giản đồ phân tích nhiệt mẫu có hình dạng tương tự nhau. Giản đồ được phân chia thành hai giai đoạn mất khối lượng chính: (i) giai đoạn từ nhiệt độ phòng đến $200^{\circ}C$ được quy kết cho sự bay hơi của nước và các phân tử dung môi có trên bề mặt vật liệu; (ii) Từ $200^{\circ}C$ đến $800^{\circ}C$ với tỉ lệ phần trăm khối lượng mất của TiO_2 và $TiO_2@1\%CNTs$ lần lượt là 3,09% và 1,20%. Nhận thấy, hàm lượng CNTs càng nhiều thì vật liệu càng ít bị phân hủy.



Hình 3. Kết quả TGA của TiO_2 và $TiO_2@1\%CNTs$

Các giá trị diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp thu được từ phương pháp Brunauer – Emmett – Teller (BET) và các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp được thể hiện trong Hình 4.



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

– giải hấp phụ N₂ ở 77K của vật liệu TiO₂ và TiO₂@1%CNTs

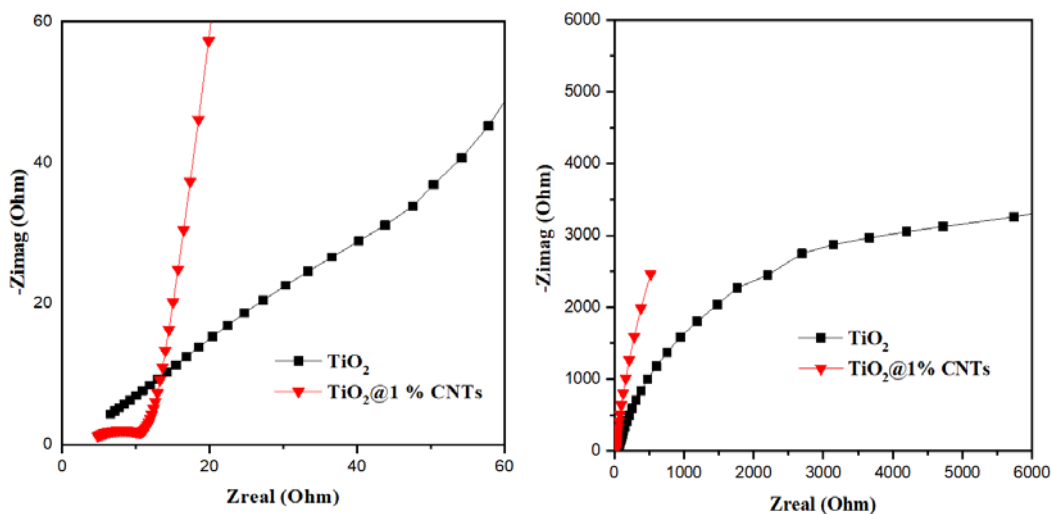
Tính chất bề mặt của TiO₂ và TiO₂@1%CNTs được trình bày ở Bảng 3. Kết quả cho thấy, việc thêm CNTs có ảnh hưởng đến diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp của mẫu vật liệu. Sau khi bổ sung CNTs vào mẫu, diện tích bề mặt riêng của mẫu được cải thiện. Diện tích bề mặt riêng tăng dần từ 135 m².g⁻¹ (đối với mẫu TiO₂ tinh khiết) đến 156 m².g⁻¹ (đối với mẫu TiO₂@1%CNTs)

Bảng 3. Tính chất bề mặt của TiO₂ và TiO₂@1%CNTs

Kí hiệu mẫu	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Loại hấp phụ	Kiểu đường trễ
TiO ₂	135	IV	H3
TiO ₂ @1%CNTs	156	IV	H3

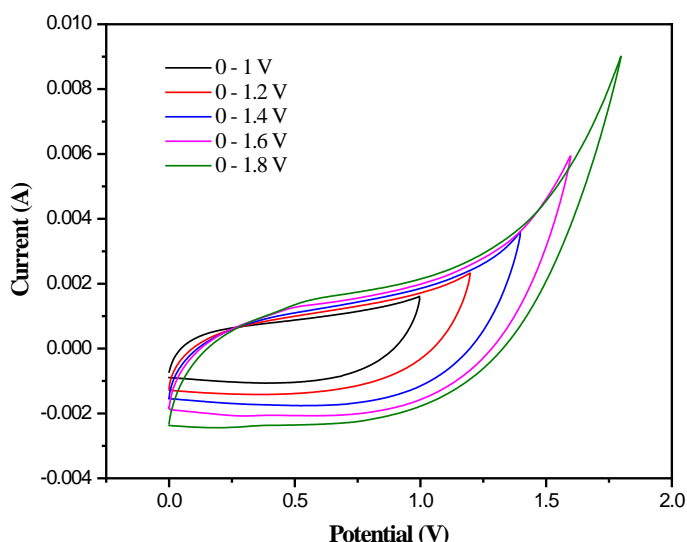
3.2. Tính chất điện hoá

Hình 5 mô tả phổ EIS của vật liệu khi hoạt động trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M. Kết quả cho thấy các vật liệu đã tổng hợp đều hoạt động theo cơ chế tích điện bề mặt. Bán kính của đường cong chuyển điện tích của mẫu TiO₂ tinh khiết rất lớn, cho thấy TiO₂ có điện trở lớn so với mẫu còn lại. Khi quan sát vùng tần số thấp của phổ EIS, TiO₂@1%CNTs là vật liệu có bán kính đường cong chuyển điện tích nhỏ hơn và độ dốc cung khuếch tán cao hơn vật liệu TiO₂, thể hiện đây là vật liệu có điện trở ở bề mặt vật liệu thấp và khả năng khuếch tán điện tích tốt.



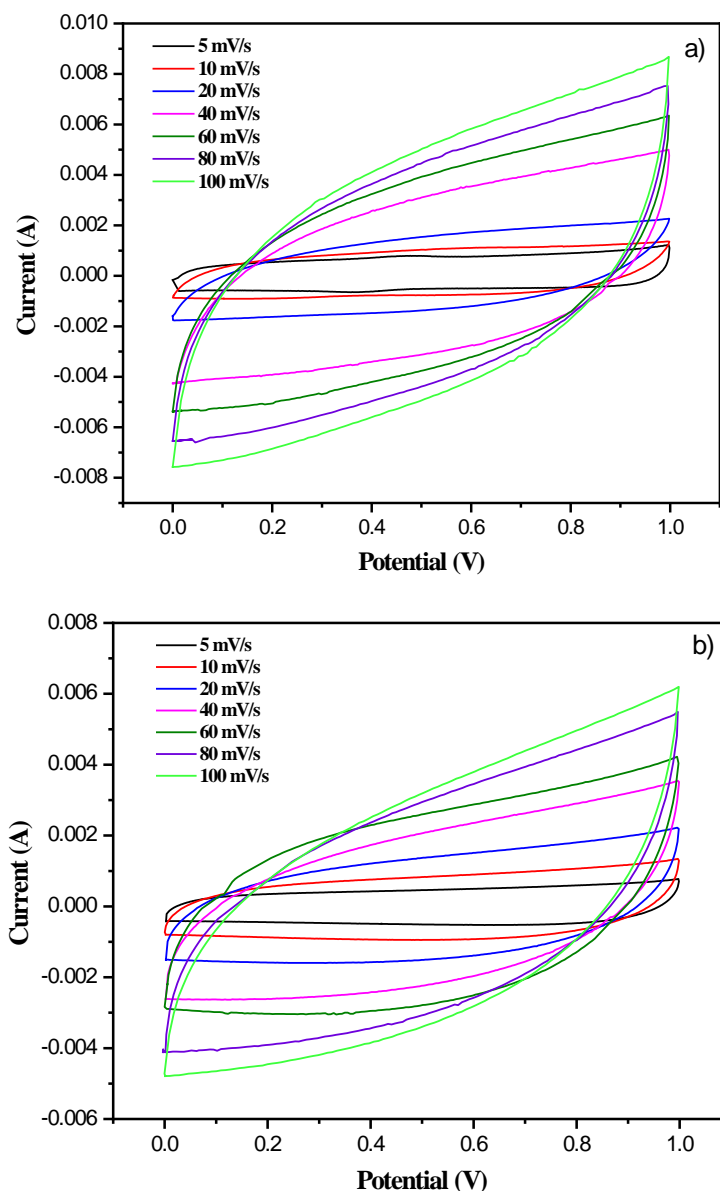
Hình 5. a) Đường cong Nyquist của điện cực TiO_2 và $TiO_2@1\%CNTs$ tại nhiệt độ phòng trong dung dịch Na_2SO_4 1M b) Đường cong Nyquist của điện cực TiO_2 và $TiO_2@1\%CNTs$ tại nhiệt độ phòng trong dung dịch Na_2SO_4 1 M phóng lớn

Để khảo sát ảnh hưởng của dung dịch điện li đến tính chất điện hoá của vật liệu. Phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện cho các hệ điện li Na_2SO_4 1M. Hình 6 dưới đây mô tả đồ thị quét thế tuần hoàn tại tốc độ 20 mV/s của $TiO_2@1\%CNTs$ ở các vùng thế khác nhau. Nhận thấy, trong vùng từ 0 – 1V các đường CV có hình dạng chiếc lá đối xứng, không xuất hiện mũi oxi hoá khử. Tuy nhiên, khi điện cực hoạt động trong vùng điện thế lớn hơn 1V, mũi oxi hoá khử xuất hiện ngày càng rõ và đạt đỉnh ở vùng 1,8V. Sự xuất hiện của mũi oxi hoá khử này có thể gây ảnh hưởng đến khả năng hoạt động của điện cực. Vì lí do trên, những phép đo tính chất điện hoá sẽ được tiến hành trong vùng thế 0 – 1V.



Hình 6. Đồ thị quét thế vòng tuần hoàn tại tốc độ quét 20mV/s của $TiO_2@1\%CNTs$ trong vùng thế từ 0 – 1,8V trong dung dịch Na_2SO_4 1M

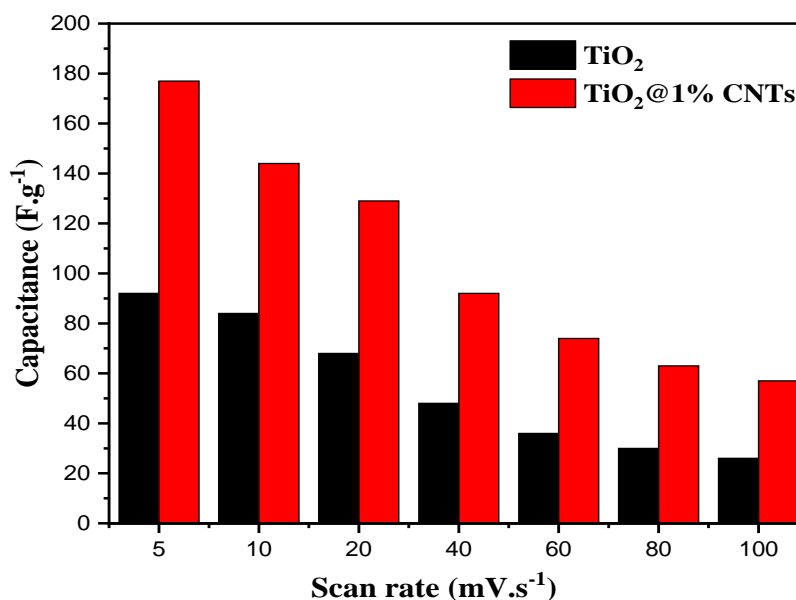
Hình 7 dưới đây mô tả kết quả đo CV của các thí nghiệm đã thực hiện. Ở các tốc độ quét, các đường CV đều có dạng chiếc lá đối xứng, không thấy xuất hiện các đỉnh oxy hoá khử cho thấy có sự xuất hiện của lớp điện dung kép (double layer capacitance). Ngoài ra, CV dạng hình chữ nhật cũng cho thấy có sự diễn ra quá trình non-Faraday và điện trở tiếp xúc thấp giữa điện cực và chất nền (Silva et al., 2015). Mặt khác, dựa vào biểu đồ có thể thấy diện tích đường cong CV giảm dần khi tốc độ quét tăng dần, điều này có nghĩa điện dung của mẫu vật liệu giảm dần khi tăng tốc độ quét.



Hình 7. Đồ thị quét thế vòng tuần hoàn tại các tốc độ quét khác nhau của
a) TiO₂ và b) TiO₂@1%CNTs trong dung dịch Na₂SO₄ 1M

Hình 8 mô tả điện dung của mẫu vật liệu trong dung dịch Na₂SO₄ 1M ở các tốc độ khác nhau. Nhìn chung, khi so sánh TiO₂ và TiO₂@1%CNTs, mẫu được thêm CNTs có khả

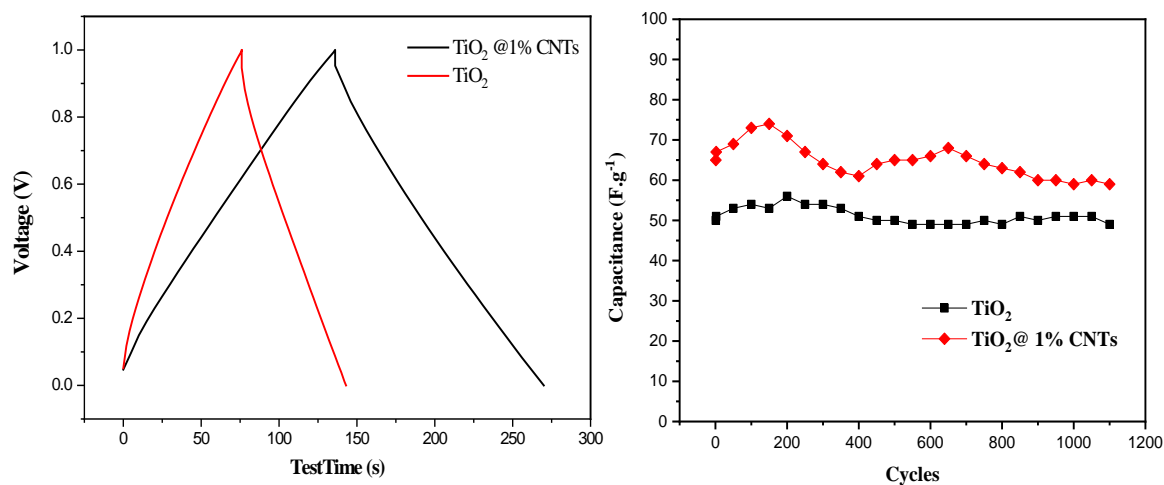
năng tích điện tốt hơn. Ở $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, điện dung mẫu TiO_2 có thể đạt được là $37,9\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, trong khi điện dung của mẫu $\text{TiO}_2@1\%\text{CNTs}$ đạt giá trị điện dung lên đến $188,9\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, cao hơn khoảng 5 lần so với mẫu không thêm CNTs. Ở các tốc độ khác nhau, điện dung của $\text{TiO}_2@1\%\text{CNTs}$ thu được tiếp tục cao hơn của mẫu TiO_2 tinh khiết. Nhận thấy, kết hợp CNTs vào TiO_2 giúp tăng cường khả năng tích điện trên bề mặt vật liệu.



Hình 8. Điện dung của mẫu TiO_2 và $\text{TiO}_2@1\%\text{CNTs}$ trong dung dịch Na_2SO_4 1M

Hình 9 mô tả đường cong phóng sạc (hình 9a) và độ bền của các vật liệu qua 1100 chu kỳ tại mật độ dòng điện $0,5\text{A/g}$ (hình 9b). Các đường cong phóng điện sạc của vật liệu thể hiện hình dạng tam giác và có điểm rơi thế ở bắt đầu quá trình xả. Điều này thể hiện đây là vật liệu điện cực tốt và có điện trở trong thấp, phù hợp với kết quả CV ở trên. Thời gian phóng nạp của điện cực trong dung dịch Na_2SO_4 1M cao, điện dung của điện cực mẫu 1% CNTs cao hơn hẳn mẫu còn lại với giá trị $140\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ chứng tỏ điện cực hoạt động tốt hơn, có độ bền cao hơn so khi tăng hàm lượng CNTs với điện cực TiO_2 tinh khiết.

Quan sát kết quả ở Hình 9b, mẫu $\text{TiO}_2@1\%\text{CNTs}$ đạt giá trị điện dung cao trong mẫu ($73\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ tại chu kỳ thứ 100), chứng tỏ việc thêm CNTs vào TiO_2 góp phần nâng cao khả năng tích điện của vật liệu điện cực. Tuy nhiên, dễ dàng nhận thấy $\text{TiO}_2@1\%\text{CNTs}$ không ổn định qua các chu kỳ, mẫu có xu hướng tăng điện dung ở chu kỳ 100 – 200, chu kỳ 500 – 700. Tuy nhiên, giá trị điện dung thấp nhất của mẫu này vẫn lớn hơn TiO_2 .



Hình 9. (a) Đường cong phóng nạp của mẫu TiO_2 và $\text{TiO}_2@\text{CNTs}$ với mật độ dòng điện 0,5 A/g trong các dung dịch điện li Na_2SO_4 1M; (b) Chu kỳ nạp/xả của mẫu TiO_2 $\text{TiO}_2@\text{CNTs}$ 0.5 A/g, 1200 chu kỳ hoạt động trong hệ điện li Na_2SO_4 1M

4. Kết luận và kiến nghị

Trong bài báo này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu composite $\text{TiO}_2@\text{CNTs}$ bằng phương pháp sol-gel. Vật liệu tổng hợp được có cấu trúc pha anatase. Điện cực $\text{TiO}_2@\text{CNTs}$ lưu trữ năng lượng theo cơ chế giả tụ điện. Việc kết hợp CNTs vào TiO_2 làm tăng độ bền nhiệt và diện tích bề mặt riêng, đồng thời làm giảm điện trở của vật liệu. Kết quả cũng cho thấy rằng, khả năng lưu trữ năng lượng tăng khi tăng hàm lượng CNTs trong mẫu, thể hiện qua vật liệu $\text{TiO}_2@1\%\text{CNTs}$ đạt được điện dung lên đến $218,6 \text{ F.g}^{-1}$ khi hoạt động tại tốc độ 5 mV.s^{-1} trong dung dịch Na_2SO_4 1M.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Nguồn ngân sách khoa học và công nghệ Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh trong đề tài mã số CS.2021.19.29.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Conway, B. E. (1999). Similarities and Differences between Supercapacitors and Batteries for Storing Electrical Energy. *Electrochemical Supercapacitors*, 2, 11-31. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6_2
- Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Castelo-Quibén, J., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J., & Carrasco-Marín, F. (2018). Carbon– TiO_2 composites as high-performance supercapacitor electrodes: synergistic effect between carbon and metal oxide phases. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(2), 633-644. <https://doi.org/10.1039/C7TA08023A>
- Le, V. T., Kim, H., Ghosh, A., Kim, J., Chang, J., ... Lee, Y. H. (2013). Coaxial Fiber Supercapacitor Using All-Carbon Material Electrodes. *ACS Nano*, 7(7), 5940-5947. <https://doi.org/10.1021/nn4016345>

- Li, Z., Xu, K., & Pan, Y. (2019). Recent development of Supercapacitor Electrode Based on Carbon Materials. *Nanotechnology Reviews*, 8(1), 35-49. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0004>
- Lu, X., Wang, G., Zhai, T., Yu, M., Gan, J., Tong, Y., & Li, Y. (2012). Hydrogenated TiO₂ Nanotube Arrays for Supercapacitors. *Nano Letters*, 12(3), 1690-1696. <https://doi.org/10.1021/nl300173j>
- Martins, A. C., Cazetta, A. L., Pezoti, O., Souza, J. R. B., Zhang, T., Pilau, E. J., Asefa, T., & Almeida, V. C. (2017). Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceramics International*, 43(5), 4411-4418. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.088>
- Naeem, F., Naeem, S., Zhao, Y., Wang, D., Zhang, J., Mei, Y. F., & Huang, G. (2019). TiO₂ Nanomembranes Fabricated by Atomic Layer Deposition for Supercapacitor Electrode with Enhanced Capacitance. *Nanoscale Research Letters*, 14. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2912-3>
- Nguyen, M. T., Nguyen, C. K., Vu, T. M. P., Duong, Q. Van, Pham, T. L., & Nguyen, T. C. (2014). A study on carbon nanotube titanium dioxide hybrids: Experiment and calculation. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 5(4). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/5/4/045018>
- Pham, V. H., Nguyen-Phan, T. D., Tong, X., Rajagopalan, B., Chung, J. S., & Dickerson, J. H. (2018). Hydrogenated TiO₂@reduced graphene oxide sandwich-like nanosheets for high voltage supercapacitor applications. *Carbon*, 126, 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.026>
- Ren, J., Bai, W., Guan, G., Zhang, Y., & Peng, H. (2013). Flexible and Weaveable Capacitor Wire Based on a Carbon Nanocomposite Fiber. *Advanced Materials*, 25(41), 5965-5970. <https://doi.org/10.1002/adma.201302498>
- Silva, R. M., Bastos, A. C., Oliveira, F. J., Conte, D. E., Fan, Y., Pinna, N., & Silva, R. F. (2015). Catalyst-free growth of carbon nanotube arrays directly on Inconel® substrates for electrochemical carbon-based electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(34), 17804-17810. <https://doi.org/10.1039/C5TA03734D>
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845-854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Wang, Q., Wen, Z., & Li, J. (2007). Carbon Nanotubes/TiO₂ Nanotubes Hybrid Supercapacitor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(9), 3328-3331. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.679>
- Yang, S., Li, Y., Sun, J., & Cao, B. (2019). Laser induced oxygen-deficient TiO₂/graphene hybrid for high-performance supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 431(January), 220-225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.016>
- Yang, S., Lin, Y., Song, X., Zhang, P., & Gao, L. (2015). Covalently Coupled Ultrafine H-TiO₂ Nanocrystals/Nitrogen-Doped Graphene Hybrid Materials for High-Performance Supercapacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(32), 17884-17892. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04368>
- Zhu, Y., Ling, Q., Liu, Y., Wang, H., & Zhu, Y. (2015). Photocatalytic H₂ evolution on MoS₂ – TiO₂ catalysts synthesized via mechanochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(2), 933-940. <https://doi.org/10.1039/C4CP04628E>

SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF TiO₂@CNTs NANOPARTICLES**Huynh Le Thanh Nguyen¹, Le Nguyen Thao Trang², Nguyen Thi Thu Trang^{2*}**¹University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam²Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam

*Corresponding author: Nguyen Thi Thu Trang – Email: thutrang@hcmue.edu.vn

Received: April 07, 2022; Revised: November 22, 2022; Accepted: February 21, 2023

ABSTRACT

Electrode materials play an important role in the performance of the supercapacitor. The combination of nanosized carbon materials and TiO₂ is one of the advanced solutions to improve the electrochemical properties of the electrode. In this study, we synthesized TiO₂@CNTs nanocomposite materials using the sol-gel method and studied the electrochemical properties of the synthesized materials. The composite TiO₂@CNTs materials have anatase-like structures and grain sizes in the range of 300-700 nm. Adding CNTs to the product increases thermal stability and the specific surface area of the material. Electrochemical results show that TiO₂@1%CNTs composite electrode stores energy by pseudocapacitor mechanism, the highest specific capacitance in 1M Na₂SO₄ solution is 218.6 F.g⁻¹. Moreover, the TiO₂@CNTs electrodes operate stably for over 1200 cycles.

Keywords: composite; sol-gel; supercapacitor; TiO₂@CNTs