

Bài báo nghiên cứu

TỔNG HỢP VẬT LIỆU MnO_2 /CARBON AEROGEL ỨNG DỤNG
CHO SIÊU TỤ ĐIỆN HOÁ VÀ CÔNG NGHỆ KHỬ MẶN ĐIỆN DUNG (CDI)Phan Thị Diệu My¹, Tô Minh Đại²,Huỳnh Lê Thanh Nguyên², Nguyễn Thái Hoàng², Nguyễn Thị Thu Trang^{1*}¹Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*Tác giả liên hệ: Nguyễn Thị Thu Trang – Email: thutrang@hcmue.edu.vn

Ngày nhận bài: 07-9-2023; Ngày nhận bài sửa: 07-12-2023; Ngày duyệt đăng: 10-12-2023

TÓM TẮT

Công nghệ khử ion điện dung (capacitive deionization – CDI) là lĩnh vực nghiên cứu đang phát triển nhanh chóng được ứng dụng để loại muối trong nước sinh hoạt. Vật liệu điện cực có cấu trúc phù hợp làm tăng khả năng hấp phụ muối (SAC). Vật liệu MnO_2 là oxide triển vọng ứng dụng cho công nghệ CDI vì có hiệu suất điện hóa vượt trội, chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu MnO_2 /carbon aerogel (MnO_2 /CA) bằng phương pháp sol-gel. Hình thái của vật liệu được xác định thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM), cấu trúc của vật liệu được xác định thông qua phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán xạ Raman. Vật liệu MnO_2 /CA được tổng hợp có độ tinh khiết cao và có cấu trúc xốp sẽ tối ưu hóa khả năng dẫn truyền điện tích và ion để giảm điện trở của hệ thống, từ đó có thể ứng dụng vật liệu cho công nghệ CDI. Khả năng hấp phụ muối của vật liệu được khảo sát khi sử dụng dung dịch NaCl 200 ppm và khi áp thế 1,4 V có khả năng hấp phụ muối cao nhất là 25,4 mg/g. Nghiên cứu này cho thấy vật liệu composite MnO_2 /CA có tiềm năng làm vật liệu điện cực trong công nghệ CDI.

Từ khóa: khử mặn điện dung (CDI); MnO_2 /CA; sol-gel

1. Giới thiệu

Trong số các công nghệ khử muối hiện nay, công nghệ khử ion điện dung (capacitive deionization – CDI) là lĩnh vực nghiên cứu đang phát triển nhanh chóng được ứng dụng để loại bỏ các loại ion khỏi dung dịch nước. CDI có ứng dụng chính để khử muối nước lợ và lọc nước thải (Oren, 2008). Các ưu điểm của CDI có thể kể đến như tiêu thụ năng lượng thấp, dễ vận hành, ít bám bẩn, tỉ lệ thu hồi nước cao và thân thiện với môi trường (Oren, 2008). Tế bào CDI sử dụng một cặp điện cực có khả năng hấp phụ muối để lưu trữ các ion. Ở giai đoạn tích điện, các loại ion bị hút vào điện cực tích điện trái dấu dưới tác dụng của

Cite this article as: Phan Thi Dieu My, To Minh Dai, Huynh Le Thanh Nguyen, Nguyen Thai Hoang, & Nguyen Thi Thu Trang (2023). Synthesis of MnO_2 /carbon aerogel materials and their application in electrochemical supercapacitors and capacitive deionization (CDI) technology. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 20(12), 2106-2118.

điện trường ngoài. Khi loại bỏ điện trường ngoài các ion sẽ được giải phóng trở lại dung dịch. Khử mặn điện hóa thông qua công nghệ CDI chủ yếu xảy ra hai cơ chế lưu trữ điện tích bao gồm hấp phụ điện dung và phản ứng oxi hóa khử giả điện dung (Faradaic). CDI sử dụng điện cực carbon xốp hoạt động dựa trên sự hình thành lớp điện kép (electrical double-layer – EDL) thường có độ dẫn điện tốt và diện tích bề mặt riêng cao. Các vật liệu carbon xốp phổ biến gồm carbon aerogel (CA), than hoạt tính, sợi nano carbon, ống nano carbon, graphene... (Tang et al., 2019). Trong số các vật liệu điện cực này, CA là vật liệu đầy hứa hẹn do các đặc tính hấp dẫn như tính dẫn điện tốt, độ xốp cao, cấu trúc lỗ xốp có thể kiểm soát và diện tích bề mặt cao (Lee & Park, 2020; Li et al., 2006b). Tuy nhiên, điện cực CA thường có điện dung riêng thấp (30-150 F/g) (Fang et al., 2005; Kim et al., 2005; Saliger et al., 1998). Cơ chế khử muối còn lại dựa trên phản ứng oxi hóa khử giả điện dung sử dụng vật liệu điện cực có hoạt tính oxi hóa khử. Ví dụ, các hợp chất đan cài cation (như RuO₂, MnO₂) có thể tích hợp vào các điện cực carbon xốp để tăng cường điện dung thông qua phản ứng oxi hóa khử. Trong các điện cực loại đan cài cation, các ion được lưu trữ trong các vị trí tinh thể do hoạt tính oxi hóa khử của chúng (Porada et al., 2017; Srimuk et al., 2016). Tuy nhiên, nghiên cứu về các hợp chất đan cài cation để khử muối trong nước vẫn còn hạn chế trong lĩnh vực CDI. Ưu điểm của điện cực giả điện dung dựa trên phản ứng oxi hóa khử là không bị giới hạn bởi diện tích bề mặt và có thể đạt được khả năng hấp phụ muối cao hơn hoặc tách ion ra khỏi dung dịch một cách chọn lọc. Trong số các hợp chất đan cài cation khác nhau, manganese(IV) oxide (MnO₂) là vật liệu điện cực đầy hứa hẹn do chi phí tổng hợp thấp, thân thiện với môi trường và giá trị giả điện dung theo lý thuyết cao (1370 F/g) (Toupin et al., 2004). Tuy nhiên, MnO₂ thường có độ dẫn điện thấp, điều này làm hạn chế khả năng hoạt động giả điện dung. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng việc kết hợp MnO₂ và CA có thể cải thiện hiệu suất điện hóa của điện cực (Kalpana et al., 2006; Li et al., 2007). Li và cộng sự đã tổng hợp vật liệu điện cực hỗn hợp MnO₂·xH₂O/CA, trong đó các hạt MnO₂·xH₂O có kích thước nano (50-80 nm) được lắng đọng trên bề mặt của CA xốp và lấp đầy các lỗ lớn bên trong của CA (100-200 nm) (Li et al., 2006a). Cấu trúc lỗ xốp của CA đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành vi cấu trúc của MnO₂/CA. Khi vật liệu mesoporous CA xốp (~15 nm) được sử dụng để tổng hợp CA/MnO₂, MnO₂ dạng sợi cấu trúc nano mới có thể được hình thành giữa các khung nano carbon của CA làm tăng độ dẫn điện và tính ổn định cơ học của điện cực (Lv et al., 2009). Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ tiến hành tổng hợp vật liệu nano composite MnO₂ kết hợp CA bằng phương pháp sol-gel, đồng thời khảo sát đặc điểm hình thái và khả năng khử muối điện dung (CDI) của các vật liệu đã tổng hợp.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp vật liệu MnO₂

Hòa tan 0,005 mol fumaric acid (99,5%, China) trong 40 mL nước cất, 0,015 mol potassium permanganate (97-100%, China) trong 20 mL nước cất. Gia nhiệt đến khi tan

hoàn toàn khoảng 80°C. Thêm từ từ dung dịch potassium permanganate vào dung dịch fumaric acid, khuấy đều. Duy trì nhiệt độ phản ứng ở 80°C khoảng 1,5 giờ đến khi tạo thành gel. Sau đó sấy gel ở 120°C trong 1,5 giờ. Khi quá trình kết thúc, nghiền và nung sản phẩm ở 600°C trong 12 giờ. Kết tủa được rửa bằng dung dịch sulfuric acid 2,0 M, sau đó rửa lại nhiều lần bằng nước cất cho đến khi dung dịch rửa có pH 7. Sau đó sản phẩm được sấy ở 120°C trong vòng 1,5 giờ. Bột MnO₂ thu được sẽ phối trộn với CA, carbon black (CB) và hệ kết dính poly (vinylalcohol)/glutaric anhydride (PVA/GA) theo các tỉ lệ khác nhau như ở Bảng 1.

Mẫu tổng hợp với tỉ lệ tiền chất MnO₂, CA, CB và hệ kết dính PVA/GA điện cực khác nhau được kí hiệu như sau:

Bảng 1. Tỉ lệ các chất trong điện cực

CA : MnO ₂ : CB : hệ chất kết dính PVA/GA (%wt)	0 : 85 : 5 : 10	55 : 30 : 5 : 10	70 : 15 : 5 : 10
Kí hiệu	MnO ₂	CA/MnO ₂ -Mn30	CA/MnO ₂ -Mn15

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction) được sử dụng để phân tích cấu trúc của vật liệu. Trong phương pháp này, máy nhiễu xạ D8 Advance (Bruker) hoạt động với anode Cu ($\lambda = 0,154$ nm tại 40 kV) trong khoảng góc quét 10-70°. Hình thái bề mặt của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope – SEM) phát trên thiết bị JSM-6510LV (JOEL, Japan) ở 15 kV. Phổ tán xạ năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX hay EDS) được ghi nhận trên máy JED-2300 – JEOL (Nhật Bản), sử dụng để phân tích thành phần hóa học của chất rắn dựa vào phổ tia X.

Màng điện cực có độ dày 150 μ m được sấy bằng tủ sấy chân không tại nhiệt độ 120°C, 12 giờ. Tính chất điện hóa của vật liệu điện cực được tiến hành trên hệ ba điện cực: điện cực làm việc CA/MnO₂, điện cực so sánh Ag/AgCl (KCl 3,5M) và điện cực đối Pt trong dung dịch điện li NaCl 0,5 M, sử dụng thiết bị OEPS (USA).

Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry – CV) được thực hiện trong khoảng thế 0,0 đến +1,0 V (vs. Ag/ AgCl), tốc độ quét 5 mV/s, 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s. Từ đường cong CV tính được điện dung riêng dựa vào công thức (Kim et al., 2015):

$$C_{sp} = \frac{\Delta S}{2.v.m.\Delta E} \tag{1}$$

trong đó, ΔS là diện tích đường cong CV, v là tốc độ quét (V/s), m là khối lượng của vật liệu điện cực được sử dụng cho thí nghiệm điện hóa (g) không bao gồm keo in điện cực và ΔE là khoảng quét thế (V).

Các tính chất điện hóa được nghiên cứu bằng phương pháp tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS). Hệ thống đo EIS của vật liệu hoạt động trong dải tần số rộng 0,01 Hz đến 10⁵ Hz.

Các thí nghiệm CDI được tiến hành theo chế độ tuần hoàn (batch-mode) với hệ thống bao gồm bơm nhu động, tế bào đơn vị CDI, máy áp dòng và máy đo độ dẫn điện (Jenway 4510). Trong mỗi thí nghiệm, 30 mL dung dịch NaCl 200 ppm với tốc độ dòng chảy 30 mL/phút được bơm liên tục bằng bơm nhu động vào tế bào CDI và nước thải được tuần hoàn liên tục vào bể cấp. Hiệu điện thế khảo sát lần lượt là 1,0 V; 1,2 V; 1,4 V và 1,6 V (Chen et al., 2017). Khả năng hấp phụ NaCl (q , mg/g) của điện cực được ước tính theo phương trình (Li et al., 2020):

$$q = \frac{(c_o - c_e) \cdot v}{m} \tag{2}$$

Tốc độ hấp phụ tương ứng (v , mg/g.phút) được xác định theo các phương trình (Li et al., 2020):

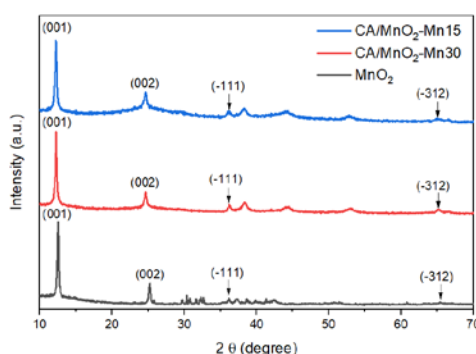
$$v = \frac{q}{t} \tag{3}$$

trong đó, C_0 và C_e (mg/L) là nồng độ NaCl ban đầu và sau khi hấp phụ, V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là khối lượng của vật liệu điện cực, t (phút) là thời gian hấp phụ.

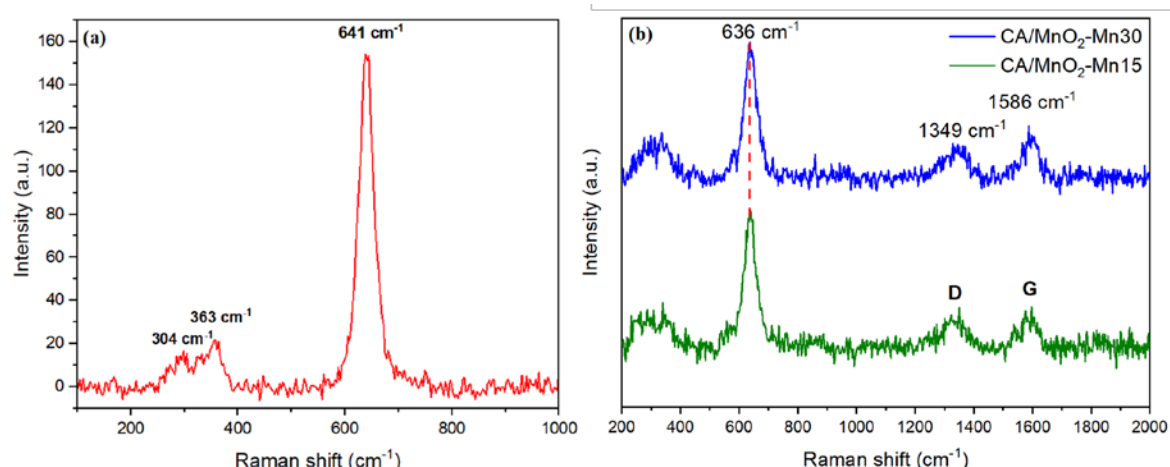
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả hình thái, cấu trúc

Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu thu được. Như thể hiện trong Hình 1, sự tồn tại của MnO_2 có thể được xác nhận và các đỉnh nhiễu xạ tương đối yếu cho thấy MnO_2 chủ yếu tồn tại ở dạng vô định hình. Các đỉnh nhiễu xạ yếu của MnO_2 ở các góc: $2\theta \approx 12,5^\circ$; $25,2^\circ$; $36,2^\circ$; $65,4^\circ$ tương ứng với mặt mạng (001), (002), (-111), (-312) phù hợp với δ - MnO_2 (Khamsanga et al., 2019). Kích thước tinh thể lớn nhất đạt được kích thước nano 50,5 nm của mẫu δ - MnO_2 .



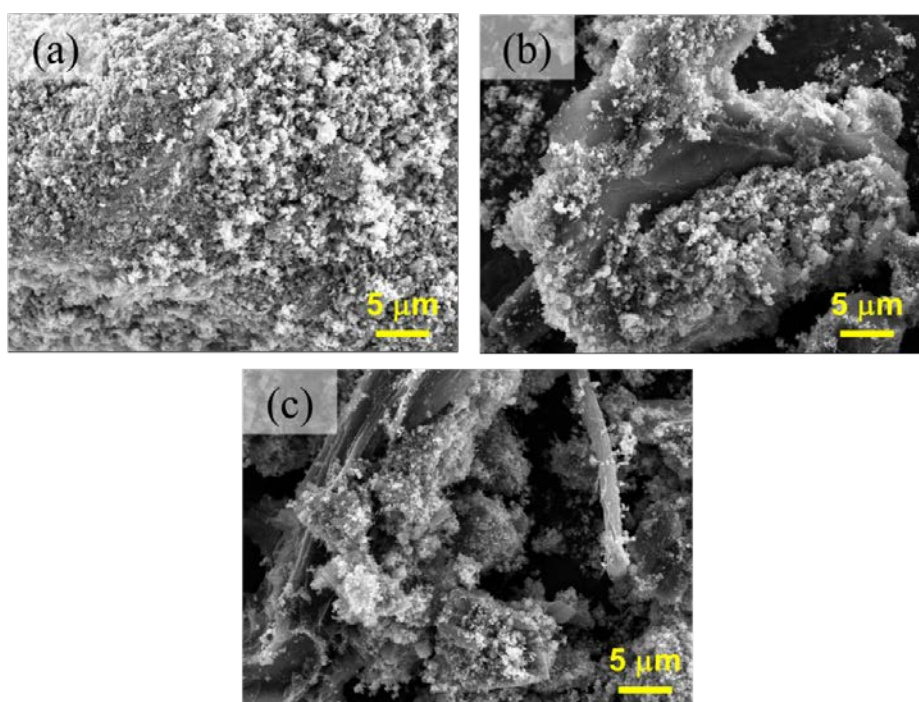
Hình 1. Giản đồ XRD của MnO_2 , CA/MnO_2 -Mn30 và CA/MnO_2 -Mn15



Hình 2. Kết quả Raman của các mẫu vật liệu (a) MnO₂ và (b) CA/MnO₂-Mn30; CA/MnO₂-Mn15

Phổ Raman của cấu trúc nano MnO₂ được mô tả trong Hình 2(a). Từ biểu đồ phổ Raman có thể quan sát có một đỉnh nổi bật ở vùng tần số cao ở 641 cm⁻¹, là do các dao động Mn-O đối xứng. Các đỉnh Raman ở các vùng có số sóng thấp được quan sát thấy ở 304cm⁻¹ được gán cho cấu trúc phân lớp của pha δ-MnO₂, phù hợp với kết quả phân tích giản đồ XRD của vật liệu (Roychaudhuri et al., 2018). Hình 2(b) biểu diễn phổ Raman vật liệu hỗn hợp CA/MnO₂, quan sát thấy hai đỉnh đặc trưng cho trạng thái hỗn loạn D ở 1349 cm⁻¹ và vùng ổn định G ở 1593 cm⁻¹. Điều này xảy ra do các khuyết tật trong cấu trúc của các nguyên tử carbon sp³ làm xuất hiện tín hiệu của đỉnh D. Trong khi đó đỉnh G đặc trưng sắp xếp dạng vòng 6 cạnh của carbon sp². Việc xuất hiện tín hiệu đặc trưng D và G của cùng với tín hiệu 639 cm⁻¹ cho thấy sự kết hợp của CA và MnO₂ (Jaoude et al., 2020)

Hình 3 mô tả kết quả SEM của mẫu vật liệu đã tổng hợp. δ-MnO₂ tinh khiết kết tụ thành từng đám, kích thước hạt không đồng nhất, kích thước trung bình khoảng 80 nm. Khi trộn δ-MnO₂ vào CA, δ-MnO₂ bám lên bề mặt các hạt CA không đồng đều. So sánh với δ-MnO₂ tinh khiết, vật liệu CA/MnO₂ có cấu xốp, bề mặt gồ ghề tạo nhiều vị trí hấp phụ để các ion dễ dàng bị hấp phụ.



Hình 3. Ảnh SEM của (a) MnO_2 ; (b) CA/MnO_2-Mn30 ; (c) CA/MnO_2-Mn15

Thành phần hóa học của mẫu được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả thành phần phần trăm nguyên tố của các mẫu thể hiện trong Bảng 2:

Bảng 2. Thành phần nguyên tố của các mẫu vật liệu

Tỉ lệ phần trăm nguyên tố (%)	MnO_2	CA/MnO_2-Mn30	CA/MnO_2-Mn15
Mn	37,15	9,64	7,15
O	52,86	26,76	19,75
C	8,39	63,60	73,10
K	3,58	-	-

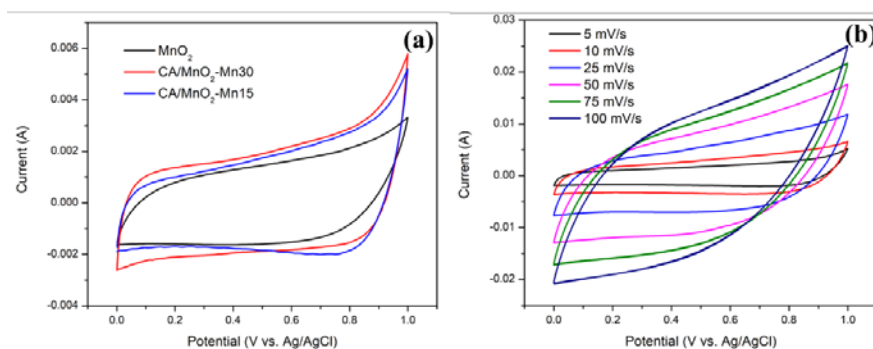
3.2. Tính chất điện hóa

Các tính chất điện hóa phụ thuộc vào hình thái của các nanocomposites thu được đã được nghiên cứu thông qua phân tích CV và EIS.

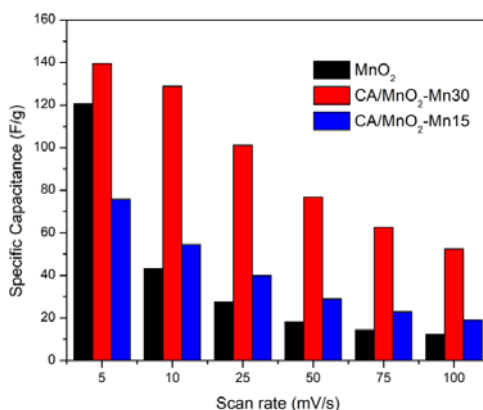
Hình 4(a) cho thấy đồ thị quét thế vòng tuần hoàn của MnO_2 , CA/MnO_2-Mn30 , CA/MnO_2-Mn15 ở tốc độ quét 5 mV/s trong dung dịch NaCl 0,5 M. Tất cả các điện cực đều có đường cong CV hình chữ nhật và đối xứng tốt, cho thấy khả năng điện dung lớp kép điện hóa lí tưởng. Cụ thể, điện cực dựa trên CA/MnO_2-Mn30 cho thấy diện tích bao quanh của đường cong CV lớn hơn cho thấy điện dung riêng cao hơn với hiệu suất điện hóa cao hơn. Điện dung riêng của các mẫu được tính từ phương trình (1). Điện dung riêng được tính lần lượt là 139,4 F/g 102,6 F/g và 75,8 F/g cho MnO_2 , CA/MnO_2-Mn30 , CA/MnO_2-Mn15 trong dung dịch NaCl 0,5 M (Hình 5). Trong số đó, điện cực dựa trên CA/MnO_2-Mn30 cho thấy điện dung riêng cao hơn so với CA/MnO_2-Mn15 , điện dung cao của CA/MnO_2-Mn30 chủ yếu là do hàm lượng $\delta-MnO_2$ cao hơn cung cấp thêm pseudocapacitance. Việc kết hợp $\delta-MnO_2$ và CA làm tăng điện

dung điện dung riêng chủ yếu là do tác dụng hiệp đồng của CA và hạt nano δ -MnO₂ (Ren et al., 2014). Trong mẫu CA/MnO₂-Mn30 các hạt nano δ -MnO₂ phân tán đồng đều lên nền CA. Kết quả là sự gia tăng các vị trí δ -MnO₂ hoạt động điện hóa, điều này cải thiện hiệu suất oxy hóa khử tổng thể của vật liệu điện cực được trình bày trong nghiên cứu này.

Điện dung riêng phụ thuộc tốc độ quét đã được mô tả trong Hình 4(b). Điện dung riêng của điện cực CA/MnO₂-Mn30 giảm khi tăng tốc độ quét. Ở tốc độ quét cao, các ion trong dung dịch điện li không thể khuếch tán hoàn toàn vào bề mặt bên trong của điện cực do thời gian khuếch tán ngắn. Trong trường hợp tốc độ quét thấp, hầu hết các ion điện phân được khuếch tán đầy đủ vào các vị trí hoạt động do thời gian khuếch tán lâu hơn (Wadi et al., 2022).



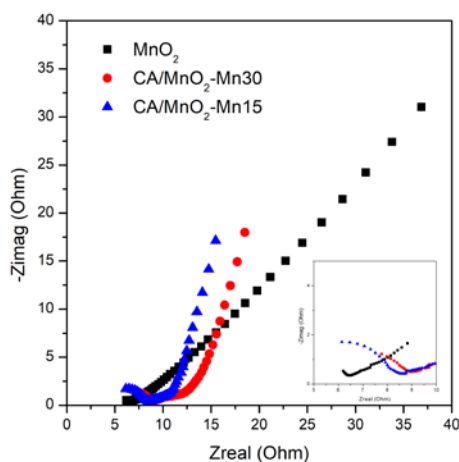
Hình 4. (a) Đồ thị quét thế vòng tuần hoàn tại tốc độ quét 5 mV/s của MnO₂, CA/MnO₂-Mn30, CA/MnO₂-Mn15 trong dung dịch điện li NaCl 0,5 M; (b) Đồ thị quét thế vòng tuần hoàn tại các tốc độ quét khác nhau của CA/MnO₂-Mn30 trong dung dịch điện li NaCl 0,5 M



Hình 5. Điện dung của mẫu MnO₂, CA/MnO₂-Mn30, CA/MnO₂-Mn15 trong dung dịch điện li NaCl 0,5 M

Kết quả đo tổng trở (EIS) các mẫu điện cực đánh giá hiệu suất điện hóa được thực hiện trong dải tần số từ 10 kHz đến 0,1 Hz. Về mặt lí thuyết, biểu đồ trở kháng Nyquist lí tưởng có hình bán nguyệt trên vùng tần số cao và một phần tuyến tính trong dải tần số thấp. Hình bán nguyệt tương ứng với R_{ct} của điện cực, bán kính càng lớn thì tính dẫn điện của điện cực càng kém. Cung khuếch tán là đường thẳng đứng ở vùng tần số thấp cho thấy trạng thái siêu điện dung gần như lí tưởng. Hình 6 là sơ đồ Nyquist cho tất cả các mẫu ở dung dịch NaCl 0,5 M. Ở vùng tần số cao bán kính của đường cong chuyển điện tích các mẫu CA/MnO₂-

Mn30, CA/MnO₂-Mn15 lớn hơn nhiều so với MnO₂. Tuy nhiên, cung khuếch tán mẫu CA/MnO₂-Mn30, CA/MnO₂-Mn15 có độ dốc lớn hơn MnO₂. Nghiên cứu EIS xác nhận rằng điện cực dựa trên CA/MnO₂-Mn30 có điện trở thấp với phản ứng ion tốt ở dải tần số cao. Phân tích EIS làm nổi bật giá trị của điện cực dựa trên CA/MnO₂-Mn30 có thể đáp ứng các yêu cầu về cả điện trở thấp và siêu điện dung cao hơn đối với việc phát triển điện cực tiềm năng cho các ứng dụng của CDI.



Hình 6. Đường cong Nyquist của điện cực MnO₂, CA/MnO₂-Mn30, CA/MnO₂-Mn15 tại nhiệt độ phòng trong dung dịch điện li NaCl 0,5 M

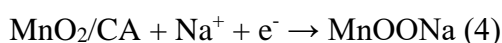
3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ muối

Hiệu suất HCDI (hybrid capacitive deionization) của tổ hợp điện cực CA// MnO₂, CA//CA/MnO₂-Mn30 và CA//CA/MnO₂-Mn15 được thử nghiệm bằng một loạt thí nghiệm CDI trong dung dịch NaCl 200 ppm như trong Hình 7. Độ dẫn điện của dung dịch NaCl giảm nhanh chóng sau khi hiệu điện thế được áp dụng cho hệ thống HCDI, và sau đó đạt được trạng thái ổn định trong vòng 30 phút. Hình 7(a) cho thấy khả năng hấp phụ của các hệ thống điện cực theo thời gian (quá trình sạc), hệ thống điện cực dựa trên CA//CA/MnO₂-Mn30 đạt độ dẫn điện của dung dịch thấp nhất là 406 μS, so với 413 và 410 μS/cm của CA//CA/MnO₂-Mn15 và CA// MnO₂. Khả năng loại bỏ muối (q) của điện cực CA//CA/MnO₂-Mn30 đạt 25,4 mg/g, cao hơn khả năng thu được của CA//MnO₂ và CA//CA/MnO₂-Mn15 như Hình 7(b, d). Biểu đồ Ragone mô tả trực quan về khả năng loại bỏ NaCl của các vật liệu điện cực khác nhau, đây là một công cụ đánh giá hiệu suất khử ion của thiết bị HCDI. Biểu đồ Ragone của tất cả các điện cực tại thế 1,4 V được biểu diễn trong hình 7(c). Khả năng hấp phụ (q) tại thời gian hấp phụ (t, phút) và tốc độ hấp phụ tương ứng (v, mg/g.phút) lần lượt được xác định theo các phương trình 2 và 3.

So sánh khả năng loại bỏ NaCl thông qua biểu đồ ragone của các điện cực CA// MnO₂, CA//CA/MnO₂-Mn30 và CA//CA/MnO₂-Mn15 được mô tả trong Hình 7(c). Cụ thể, điện cực CA//CA/MnO₂-Mn30 có đồ thị ragone ở vùng trên và bên phải nhất, biểu thị khả năng khử ion cao nhất và tốc độ hấp phụ nhanh nhất trong số các điện cực được nghiên cứu. Tầm quan trọng của nghiên cứu này xác nhận rằng điện cực CA//CA/MnO₂-Mn30 tích hợp các

ưu điểm của khả năng hấp phụ cao và tốc độ khử ion nhanh đối với thiết bị khử muối đầy hứa hẹn. Khả năng khử ion cao và tốc độ hấp phụ nhanh của điện cực CA//CA/MnO₂-Mn₃O₄ có thể liên quan đến hoạt động điện dung kết hợp của EDLC và giả tụ điện, khả năng sạc/phóng điện lâu và điện trở suất thấp hơn. Đặc biệt, lớp CA sở hữu EDLC và độ dẫn điện cao, chịu trách nhiệm cho quá trình hấp phụ nhanh, và các hạt nano δ-MnO₂ đóng góp chất giả điện dung có điện dung riêng cao đang tận dụng sự hấp phụ nhanh và thuận nghịch của các ion muối.

Nhìn chung, CDI bao gồm hai điện cực đóng vai trò là khung để bẫy/khử các ion muối trong dung dịch NaCl. Trong hệ thống HCDI, CA được sử dụng làm cực âm và vật liệu CA/MnO₂ được sử dụng làm cực dương được ngăn cách bởi màng trao đổi ion là môi trường vận chuyển các ion trong dung dịch NaCl. Trong quá trình áp thế, các ion Na⁺ và Cl⁻ được tách ra khỏi dung dịch muối và đưa vào các điện cực tích điện trái dấu tương ứng. Ngoài ra, electron còn kết hợp với ion Na⁺ để tạo thành nguyên tử sodium (Na⁺ + e⁻ → Na) xen kẽ trong mạng manganese (Tang et al., 2015; Toupin et al., 2004b). Phản ứng sau đây có thể được biểu diễn cho sự xen kẽ của Na vào cực dương (Jaoude et al., 2020):



Khả năng khử muối (salt adsorption capacity – SAC) cao và tốc độ hấp phụ muối trung bình (average salt adsorption rate – ASAR) cao xác nhận rằng cực dương dựa trên CA/MnO₂ có khả năng thu giữ các ion sodium nhanh chóng và thuận nghịch thông qua quá trình hấp phụ bề mặt và các phản ứng oxi hóa khử bề mặt. Việc chèn các ion Na⁺ tốt hơn có thể do tác dụng đồng thời của các hạt nano δ-MnO₂ có điện dung giả cao và độ dẫn điện hóa cao của CA. Ngoài ra, CA ngăn chặn sự kết tụ của các hạt nano δ-MnO₂ và cũng đóng vai trò trung gian vận chuyển điện tử. Kết quả là các cấu trúc nano δ-MnO₂ có cấu trúc lớp (khoảng cách giữa các lớp khoảng 7 Å) tạo ra các vị trí xen kẽ để chèn Na⁺ và các con đường có kích thước phù hợp để khuếch tán Na⁺ (Devaraj & Munichandraiah, 2008; Toupin et al., 2004b). Do đó, cực dương dựa trên CA/MnO₂ có diện tích tiếp xúc lớn hơn với dung dịch muối, điều này tạo điều kiện thuận lợi cho động học vận chuyển của các ion Na⁺ và electron. Trong khi đó, các ion Cl⁻ đang di chuyển về phía cực âm tích điện dương do tương tác tĩnh điện giữa bề mặt cực âm và các ion Cl⁻ trong dung dịch muối. Khi áp điện thế ngược chiều, các nguyên tử kim loại Na ở cực dương tách khỏi cấu trúc MnOONa bằng cách phân li thành ion dương Na⁺ và electron (Na → Na⁺ + e⁻) (Toupin et al., 2004b) Phản ứng sau đây có thể được sử dụng để mô tả quá trình khử ion Na⁺ diễn ra trên cực dương (Jaoude et al., 2020):

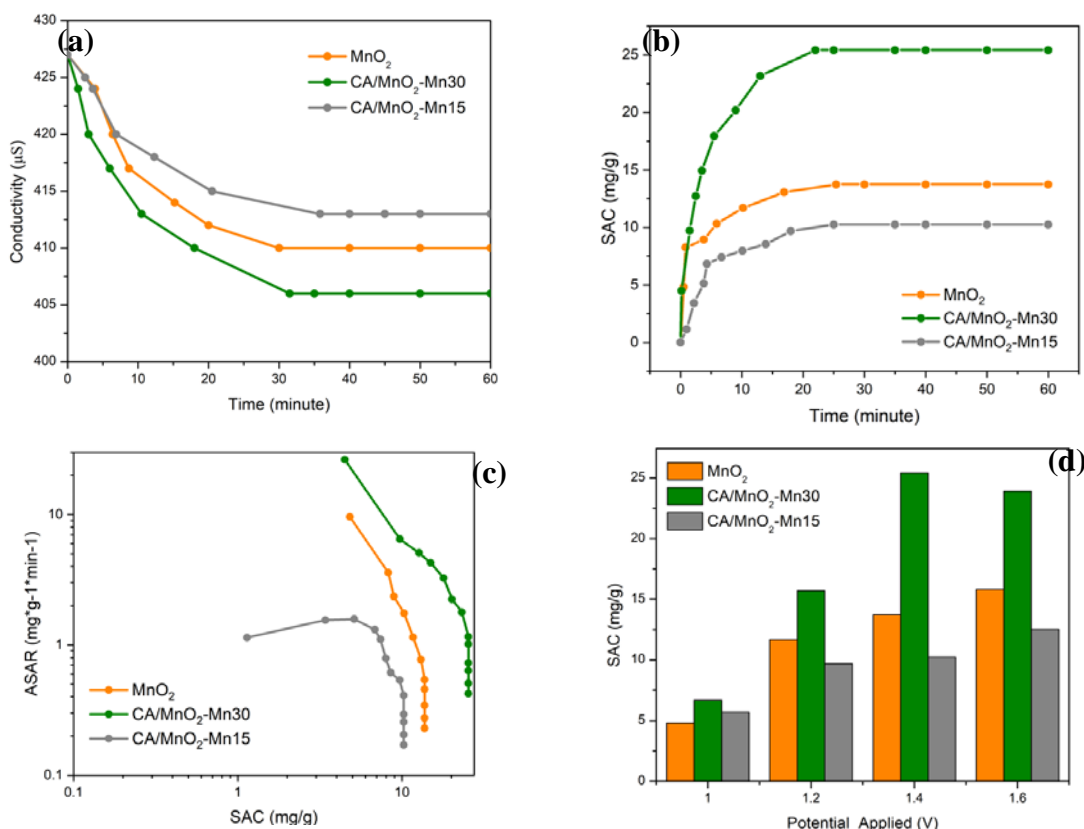


Đồng thời, các ion Cl⁻ giải hấp trên bề mặt của cực âm CA khi đổi chiều dòng điện. So với các điện cực được phát triển gần đây cho ứng dụng CDI, vật liệu tổng hợp nano CA/MnO₂ có khả năng khử muối, tốc độ hấp phụ cao và khả năng hấp phụ điện hóa thuận nghịch. Bảng 3 tóm tắt hiệu suất CDI của các vật liệu tổng hợp có chứa oxide manganese hoặc dựa trên carbon khác nhau. Khả năng hấp phụ điện của hệ lai CA/MnO₂ tương đối cao

so với các vật liệu anode MnO₂ khác. Do đó, có thể kết luận rằng điện cực dựa trên tổ hợp nano CA/MnO₂ rất phù hợp để phát triển công nghệ CDI hiệu suất cao.

Bảng 3. So sánh điện dung riêng và khả năng hấp phụ điện của các điện cực CDI khác nhau

Vật liệu điện cực	Điện dung riêng (F/g)	Cửa số điện áp hoạt động (V)	Khả năng hấp phụ muối (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Carbon aerogel microsphere	83	1,2	5,62	(Quan et al., 2017)
α -MnO ₂ /graphene	375	1,2	29,5	(Jaoude et al., 2020)
δ -MnO ₂ /MXene	137	1,3	11,3	(Sun et al., 2022)
MnO ₂	-	1,4	14,9	(Wu et al., 2018)
Vật liệu tổng hợp δ -MnO ₂ /CA	139,4	1,2	25,4	Đang nghiên cứu



Hình 7. (a) Độ dẫn của dung dịch nước cấp NaCl 200ppm thay đổi theo thời gian khi thực hiện khử mặn với các điện cực ở 1,4 V; (b) Dung lượng muối hấp phụ (SAC) của các điện cực thay đổi theo thời gian khi thực hiện khử mặn ở 1,4 V; (c) Giản đồ CDI Ragone của các điện cực trong dung dịch nước cấp NaCl 200 ppm tại 1,4 V; (d) Dung lượng muối hấp phụ (SAC) của các điện cực hoạt động ở các 1,0 V 1,2 V 1,4 V và 1,6 V

4. Kết luận và kiến nghị

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano composite CA/MnO₂ bằng phương pháp sol-gel. Vật liệu CA/MnO₂ thu được với các hiệu ứng của HCDI gồm điện dung lớp kép và giả điện dung có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu điện cực nâng cao hiệu quả công nghệ CDI. Khả năng khử mặn theo công nghệ điện dung CDI tăng khi tăng hàm lượng MnO₂ trong mẫu. Khả năng khử muối của vật liệu đạt hiệu suất cao đối với mẫu CA/MnO₂-Mn₃₀. Hạt nano δ-MnO₂ có cấu trúc lớp giúp tăng cường việc chèn/khử (Na⁺) khỏi dung dịch muối, dẫn đến tăng khả năng hấp phụ muối cao 25,4 mg/g trong dung dịch NaCl 200 ppm tại điện thế 1,4 V.

- ❖ **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 Sở Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh thông qua hợp đồng số: 42/2021/HĐ-QKHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Chen, F., Huang, Y., Guo, L., Sun, L., Wang, Y., & Yang, H. Y. (2017). Dual-ions electrochemical deionization: a desalination generator. *Energy & Environmental Science*, 10(10), 2081-2089. <https://doi.org/10.1039/c7ee00855d>
- Fang, B., Wei, Y. Z., Maruyama, K., & Kumagai, M. (2005). High capacity supercapacitors based on modified activated carbon aerogel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(3), 229-233. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-3462-6/metrics>
- Jaoude, M. A., Alhseinat, E., Polychronopoulou, K., Bharath, G., Darawsheh, I. F. F., Anwer, S., Baker, M. A., Hinder, S. J., & Banat, F. (2020). Morphology-dependent electrochemical performance of MnO₂ nanostructures on graphene towards efficient capacitive deionization. *Electrochimica Acta*, 330, Article 135202. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135202>
- Kalpana, D., Omkumar, K. S., Kumar, S. S., & Renganathan, N. G. (2006). A novel high power symmetric ZnO/carbon aerogel composite electrode for electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 52(3), 1309-1315. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.032>
- Khamsanga, S., Pornprasertsuk, R., Yonezawa, T., Mohamad, A. A., & Kheawhom, S. (2019). δ-MnO₂ nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries. *Scientific Reports 2019*, 9(1), Article 8441. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44915-8>
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In *Handbook of Clean Energy Systems* (pp. 1-25). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112>
- Kim, S. J., Hwang, S. W., & Hyun, S. H. (2005). Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics. *Journal of Materials Science*, 40(3), 725-731. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-6313-x/metrics>

- Lee, J. H., & Park, S. J. (2020). Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review. In *Carbon* (Vol. 163, pp. 1-18). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.073>
- Li, J., Wang, X., Huang, Q., Dai, C., Gamboa, S., & Sebastian, P. J. (2007). Preparation and characterization of RuO₂·xH₂O/carbon aerogel composites for supercapacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(10), 1129-1135. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9372-7/metrics>
- Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S., & Sebastian, P. J. (2006a). A new type of MnO₂·xH₂O/CRF composite electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 160(2 SPEC. ISS.), 1501-1505. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.045>
- Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S., & Sebastian, P. J. (2006b). Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 158(1), 784-788. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.045>
- Li, Q., Zheng, Y., Xiao, D., Or, T., Gao, R., Li, Z., Feng, M., Shui, L., Zhou, G., Wang, X., & Chen, Z. (2020). Faradaic Electrodes Open a New Era for Capacitive Deionization. *Advanced Science*, 7(22), Article 2002213. <https://doi.org/10.1002/advs.202002213>
- Lv, G., Wu, D., & Fu, R. (2009). Preparation and electrochemical characterizations of MnO₂-dispersed carbon aerogel as supercapacitor electrode material. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(50-51), 2461-2465. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.035>
- Oren, Y. (2008). Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review). *Desalination*, 228(1-3), 10-29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.005>
- Porada, S., Shrivastava, A., Bukowska, P., Biesheuvel, P. M., & Smith, K. C. (2017). Nickel Hexacyanoferrate Electrodes for Continuous Cation Intercalation Desalination of Brackish Water. *Electrochimica Acta*, 255, 369-378. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.137>
- Quan, X., Fu, Z., Yuan, L., Zhong, M., Mi, R., Yang, X., Yi, Y., & Wang, C. (2017). Capacitive deionization of NaCl solutions with ambient pressure dried carbon aerogel microsphere electrodes. *RSC Advances*, 7(57), 35875-35882. <https://doi.org/10.1039/c7ra05226j>
- Roychoudhuri, R., Acharyya, D., & Bhattacharyya, P. (2018). Morphological evolution of MnO₂ based nanostructures by tuning the reaction time. In *2018 International Symposium on Devices, Circuits and Systems (ISDCS)* (pp. 1-4). Howrah, India. <https://doi.org/10.1109/ISDCS.2018.8379628>
- Saliger, R., Fischer, U., Herta, C., & Fricke, J. (1998). High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225(1-3), 81-85. [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(98\)00104-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(98)00104-5)
- Srimuk, P., Kaasik, F., Krüner, B., Tolosa, A., Fleischmann, S., Jäckel, N., Tekeli, M. C., Aslan, M., Suss, M. E., & Presser, V. (2016). MXene as a novel intercalation-type pseudocapacitive cathode and anode for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(47), 18265-18271. <https://doi.org/10.1039/C6TA07833H>
- Sun, Z., Fu, J., Pan, D., Bai, H., Liu, P., Li, Y., Tong, T., Hou, B., & Wang, Y. (2022). MnO₂/Mxene Composites as Electrodes for Capacitive Deionization with Fast and Ultrahigh Desalination Capacity. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4281027>

- Tang, W., Liang, J., He, D., Gong, J., Tang, L., Liu, Z., Wang, D., & Zeng, G. (2019). Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends. In *Water Research* (Vol. 150, pp. 225-251). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.064>
- Toupin, M., Brousse, T., & Bélanger, D. (2004). Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chemistry of Materials*, 16(16), 3184-3190.
- Wu, T., Wang, G., Wang, S., Zhan, F., Fu, Y., Qiao, H., & Qiu, J. (2018). Highly Stable Hybrid Capacitive Deionization with a MnO₂ Anode and a Positively Charged Cathode. *Environmental Science and Technology Letters*, 5(2), 98-102.

SYNTHESIS OF MnO₂/CARBON AEROGEL MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS AND CAPACITIVE DEIONIZATION (CDI) TECHNOLOGY

Phan Thi Dieu My¹, To Minh Dai²,

Huynh Le Thanh Nguyen², Nguyen Thai Hoang², Nguyen Thi Thu Trang^{1}*

¹Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam

²University of Science, Vietnam National University of Ho Chi Minh City, Vietnam

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

Received: September 07, 2023; Revised: December 07, 2023; Accepted: December 10, 2023

ABSTRACT

Capacitive deionization (CDI) technology has been increasingly grown in its application to desalinate drinking water. The electrode material possesses a structurally appropriate composition that enhances salt adsorption, commonly referred to as salt adsorption capacity (SAC). The MnO₂ compound is potentially an oxide material for capacitive deionization (CDI) technology due to its exceptional electrochemical properties, cost-effectiveness, and environmentally sustainable characteristics. This study involved the synthesis of MnO₂/carbon aerogel (MnO₂/CA) using the sol-gel method. The shape of the material was assessed using scanning electron microscopy (SEM), while the structure of the material was characterized using X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering spectroscopy. The MnO₂/CA composite material, which has been synthesized with a high level of purity and a porous structure, exhibits enhanced charge and ion conduction properties. This characteristic leads to a reduction in system resistance, hence enabling the potential application of this material in Capacitive Deionization (CDI) technology. The study examined the salt adsorption capacity of the material under the conditions of a 200 ppm NaCl solution and a voltage of 1.4 V. The results indicate that the material achieved a maximum salt adsorption capacity of 25.4 mg/g. The findings demonstrate the potential of MnO₂/CA composite materials as viable electrode materials in Capacitive Deionization (CDI) technology.

Keywords: capacitive deionization (CDI); MnO₂/CA; sol-gel