

## NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA NANOCOMPOZIT $MnO_2/CNT$ ỨNG DỤNG TRONG SIÊU TỤ

Đến tòa soạn 18-1-2020

Mạc Đình Thiết, Nguyễn Thị Lan Anh, Nguyễn Duy Toàn, Lê Ngọc Thanh  
Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

### SUMMARY

#### ELCTROCHEMISTRY SUPERCAPACITOR PROPERTIES OF $MnO_2/CNT$ NANOCOMPOSITE FOR SUPERCAPACITIVE APPLICATIONS

*In this work,  $MnO_2$ /carbon nanotube (CNT) nanocomposite is synthesized by chemical deposition method. Electrochemical properties of the synthesized material was studied using cyclic voltammetry (CV) in 1 M  $Na_2SO_4$  aqueous electrolyte that showed a high specific capacitance of  $236.64 \text{ Fg}^{-1}$ . In addition, the synthesized nanomaterial showed a good reversibility and cycling stability. After 500 cycle tests, material maintain 78.14% of its initial specific capacitance. The  $MnO_2/CNT$  nanocomposite makes it promising as an electrode material for supercapacitors.*

**Keywords:** supercapacitor, manganese dioxide, carbon nanotube

### 1. MỞ ĐẦU

Nghiên cứu và phát triển các nguồn năng lượng mới đang được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm, trong đó phải kể đến siêu tụ. Siêu tụ là thiết bị tích trữ điện tích có mật độ tích trữ lớn và thời gian sống dài hơn so với pin, ắc quy, mặt khác nó có mật độ năng lượng cao hơn rất nhiều so với tụ điện thông thường [1-7]. Các vật liệu có thể sử dụng làm siêu tụ gồm nhóm vật liệu cacbon, nhóm vật liệu polymer, nhóm vật liệu oxit kim loại và oxit rutini ( $RuO_2$ ) [4-7]. Đặc biệt khi sử dụng các vật liệu nano thuộc các nhóm này như nano oxit kim loại, graphene, ống nanocarbon (CNT)...sẽ đem lại các tính năng rất cao cho siêu tụ như dung lượng cao, tuổi thọ lớn, thân thiện với môi trường [2,8]. Trong số các vật liệu này, mangan đioxit đã và đang được chú ý bởi các ưu điểm như: có nguồn nguyên liệu tương đối rẻ, phong phú trong tự nhiên, cách chế tạo đơn giản và dễ dàng chế tạo theo nhiều phương pháp khác nhau, tính dẫn điện và hoạt tính điện hóa tương đối tốt, lại rất thân thiện

với môi trường [3,6]. Tuy nhiên, mangan đioxit lại chưa hoàn toàn đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật của vật liệu siêu tụ do dung lượng riêng và tuổi thọ chưa cao. Để cải thiện nhược điểm này, một số nghiên cứu gần đây cho thấy, việc lai hóa CNT vào mangan đioxit có thể làm tăng tính chất điện hóa và khả năng ứng dụng của nó trong lĩnh vực siêu tụ [6-8]. Trên cơ sở đó, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu nanocompozit  $MnO_2/CNT$  tổng hợp theo phương pháp kết tủa hóa học.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu gồm:  $KMnO_4$ ,  $C_2H_2$  đen, HCl,  $H_2SO_4$ , etanol, PTFE, (Trung Quốc), điện cực đồng mạ niken mờ.

#### 2.2. Thiết bị

Một số thiết bị được sử dụng nghiên cứu như máy siêu âm, ly tâm, khuấy từ, cân phân tích có độ chính xác  $\pm 10^{-5}g$  (BP 211D, Đức), tủ sấy (Memmert, Đức), thiết bị chụp ảnh SEM

Hitachi-S4800 (Nhật Bản), phân tích XRD trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) và thiết bị đo điện hóa đa năng PGSTAT 302N (Hà Lan).

### 2.3. Tổng hợp vật liệu và chế tạo điện cực

Quá trình tổng hợp vật liệu điện cực được thực hiện: 50 mg CNT được thêm vào hỗn hợp gồm 50 ml dung dịch axit HCl đặc và 50 ml dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc. Hỗn hợp được siêu âm khoảng 5 - 10 phút, thêm nước cất (khoảng 400 ml) sau đó dung dịch được ly tâm và giữ lại khoảng 20 ml huyền phù, khuấy đều trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Hoàn tan 0,32 g KMnO<sub>4</sub> vào dung dịch huyền phù thu được ở trên, nhỏ từ từ dung dịch HCl (1 : 1) vào hỗn hợp này tới khi dung dịch mất màu tím hoàn toàn, thêm nước cất và lắng lọc nhiều lần thu được kết tủa màu nâu sẫm (MnO<sub>2</sub>/CNT), để khô **tự nhiên** trong 48 giờ.

Chế tạo điện cực: Hỗn hợp gồm MnO<sub>2</sub>/CNT, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> đen, PTFE lấy theo tỉ lệ 75 : 15 : 10 (về khối lượng) được trộn đều và đổ vào khuôn kích thước 1 cm x 1 cm, ép chặt, sấy ở 120 °C trong **3 giờ**. Vật liệu sau khi lấy ra khỏi khuôn được gắn lên điện cực đồng mạ niken mờ bằng keo bạc, sấy ở 60 °C trong 2 giờ.

### 2.4. Phương pháp nghiên cứu

Hình thái bề mặt và cấu trúc của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp chụp ảnh SEM, giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD).

Tính chất điện hóa của vật liệu điện cực được nghiên cứu theo phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) thực hiện trên thiết bị đo điện hóa đa năng PGSTAT 302N với dung dịch điện li Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, tốc độ quét thế 10 - 20 mV/s trong khoảng điện thế **-0,1 đến 1,0 V**. Dung lượng riêng của vật liệu được tính theo

công thức:  $C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta E} = \frac{Q}{m \cdot \Delta E}$  (1) Trong đó:

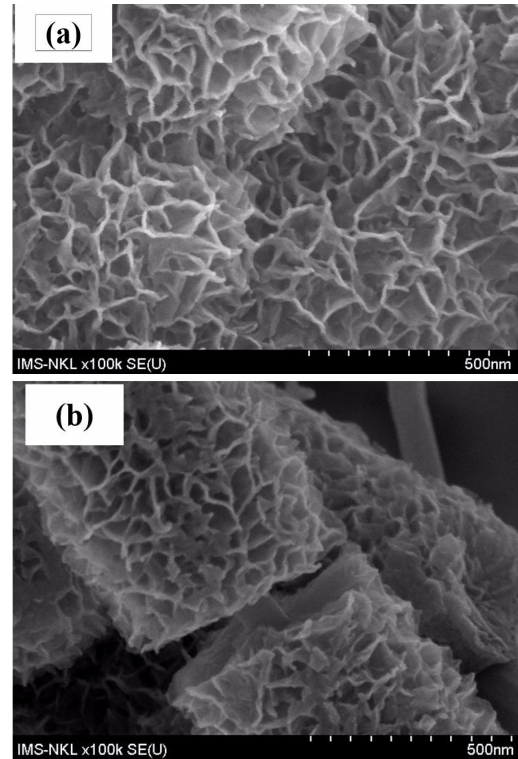
C – là dung lượng riêng (Fg<sup>-1</sup>); I – là cường độ điện phóng (hoặc nạp) trung bình (A); ΔE – là khoảng quét thế (V); Δt – là khoảng thời gian quét một chu kỳ (s); m – là khối lượng riêng của vật liệu (g); Q – là điện lượng phóng nạp (culong) và được tính bởi công thức:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt$$

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Hình thái bề mặt, cấu trúc vật liệu

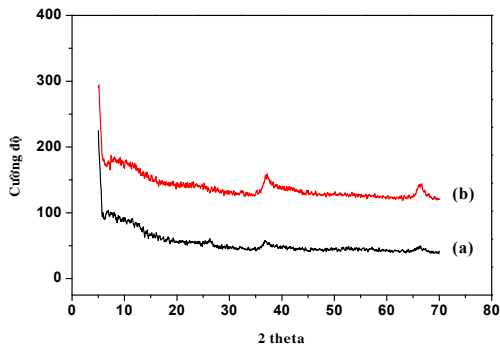
Hình 1 trình bày ảnh SEM của MnO<sub>2</sub> và MnO<sub>2</sub>/CNT.



Hình 1. Ảnh SEM của MnO<sub>2</sub> (a), MnO<sub>2</sub>/CNT (b)

Ảnh SEM quan sát được cho thấy vật liệu MnO<sub>2</sub> và MnO<sub>2</sub>/CNT đều có dạng vảy, bông, xốp, kích thước khoảng 40 ÷ 50 nm. Tuy nhiên, trong quá trình tổng hợp vật liệu MnO<sub>2</sub>/CNT có xảy ra phản ứng:  $4KMnO_4 + 3C + H_2O \rightarrow 4MnO_2 + K_2CO_3 + 2KHCO_3$ , dẫn đến sự kết tủa của MnO<sub>2</sub> trên bề mặt CNT (Hình 1b) và ảnh SEM cho thấy vật liệu này có bề mặt bông, xốp hơn, kích thước nhỏ hơn so với vật liệu MnO<sub>2</sub>.

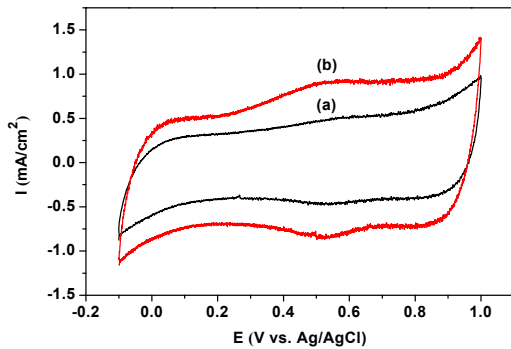
Giản đồ XRD của vật liệu MnO<sub>2</sub> và MnO<sub>2</sub>/CNT (Hình 2) cho thấy khi thêm CNT không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu MnO<sub>2</sub>. Cả hai vật liệu MnO<sub>2</sub> và MnO<sub>2</sub>/CNT đều có pic đặc trưng ở 2θ khoảng 37,1° và 66,4° ứng với dạng tồn của vật liệu dạng γ-MnO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, cường độ các pic này thấp chứng tỏ vật liệu chủ yếu ở trạng thái vô định hình, mức độ tinh thể thấp.



Hình 2. Giải đồ XRD của  $MnO_2$  (a),  $MnO_2/CNT$  (b)

### 3.2. Tính chất điện hóa

#### 3.2.1. Đặc trưng CV và dung lượng riêng của vật liệu



Hình 3. Đường cong CV của  $MnO_2$  (a),  $MnO_2/CNT$  (b) tại tốc độ quét thế 10 mV/s

Hình 3 cho thấy đường CV của các vật liệu có dạng hình chữ nhật, giống với đường phóng nạp đặc trưng của tụ điện lý tưởng, có thể ứng dụng làm vật liệu cho siêu tụ. Tuy vật liệu  $MnO_2$  có đường CV giống hình chữ nhật hơn nhưng vật liệu  $MnO_2/CNT$  có cường độ dòng phóng nạp lớn hơn chứng tỏ việc đưa CNT vào  $MnO_2$  có tác dụng làm tăng dung lượng riêng của vật liệu. Thật vậy, dung lượng riêng của từng vật liệu được tính toán theo công thức (1), kết quả được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Dung lượng riêng của vật liệu ( $v = 10 \text{ mV/s}$ )

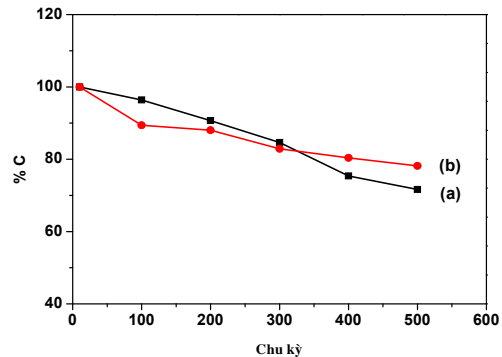
Thông số	Vật liệu	
	$MnO_2$	$MnO_2/CNT$
m (mg)	1,63	1,63
$Q_{tb}$ (mC)	367,06	424,29
C ( $Fg^{-1}$ )	204,72	236,64

#### 3.2.2. Độ bền phóng nạp

Độ bền phóng nạp của siêu tụ được nghiên cứu thông qua sự giảm dung lượng riêng của vật liệu sau 500 chu kỳ quét thế CV trong dung dịch  $Na_2SO_4$  1 M với tốc độ quét 20 mV/s. Kết quả trình bày ở Bảng 2 và Hình 4.

Bảng 2. Sự phụ thuộc của dung lượng riêng vào số chu kỳ quét thế

Chu kỳ	Dung lượng riêng ( $Fg^{-1}$ )	
	$MnO_2$	$MnO_2/CNT$
10	204,72	236,64
100	197,35	211,57
200	185,66	208,34
300	173,29	196,18
400	154,28	190,23
500	146,65	184,91
Độ bền phóng nạp sau 500 CV	71,63%	78,14%



Hình 4. Sự giảm dung lượng riêng của  $MnO_2$  và  $MnO_2/CNT$

Dung lượng của vật liệu giảm khi tăng số chu kỳ quét CV có thể do sự mài mòn vật liệu trong quá trình hoạt động hoặc sự suy giảm đặc tính cài và giải cài của vật liệu trong quá trình quét CV. Sự suy giảm này sẽ nhỏ nếu quá trình cài và giải cài diễn ra thuận lợi, ít làm thay đổi thể tích của vật [9].

Từ các kết quả trên cho thấy sự có mặt của CNT không làm thay đổi cấu trúc vật liệu mà có tác dụng tăng độ xốp, dung lượng riêng và độ bền phóng nạp của  $MnO_2$ .

### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu  $MnO_2$  và nanocomposit  $MnO_2/CNT$  theo phương pháp kết tủa hóa học. Vật liệu chủ yếu dạng vô định

hình, có cấu trúc nano ( $40 \div 50$  nm), bề mặt xốp.

Bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV), nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu  $\text{MnO}_2$  và  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  trong dung dịch điện li  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M cho thấy vật liệu hoạt động có tính thuận nghịch cao, ổn định. Vật liệu  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  có dung lượng riêng đạt  $236,64 \text{ Fg}^{-1}$  cao hơn vật liệu  $\text{MnO}_2$ , sau 500 chu kỳ quét CV dung lượng riêng còn duy trì 78,14% so với ban đầu.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hui Xia and Chao Huo (2011), "Electrochemical properties of  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  nanocomposite in neutral aqueous electrolyte as cathode material for asymmetric supercapacitors", *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2.4, 283–291.
2. J. Yan, J. Z. Fan, T. Wei, J. Cheng, B. Shao, K. Wang, P. L. Song, L. M. Zhang (2009), "Carbon nanotube/ $\text{MnO}_2$  composites synthesized by microwave-assisted method for supercapacitors with high power and energy densities" *Journal of Power Sources*, 194, 1202-1207.
3. E. Raymundo-Pinero, K. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin (2005), "Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 229-235.
4. Ming Huang, Fei Li, Fan Dong, Yu Xin Zhang, Li Li Zhang (2015), "  $\text{MnO}_2$  -based nanostructures for high-performance supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry 3A* (43), 21380-21423.

5. R. Aswathy, Y. Munaiah, P. Ragupathy (2016), "Unveiling the charge storage mechanism of layered and tunnel structures of manganese oxides as electrodes for supercapacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (7), 1460-1468.
6. D. Ganguly, D. Pahari, N.S. Das, P. Howli, B. Das, D. Banerjee, K.K. Chattopadhyay (2016), "All-amorphous  $\text{CNT-MnO}_2$  nanoflaky hybrid for improved supercapacitor applications". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 778, 12-22.
7. Jia-Wei Wang, Ya Chen, Bai-Zhen Chen (2016), "Synthesis and control of high-performance  $\text{MnO}_2$  /carbon nanotubes nanocomposites for supercapacitors", *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 184-197.
8. Hanlin Cheng, Hai M. Duong and Daniel Jewellb (2016), "Three dimensional manganese oxide on carbon nanotube hydrogels for asymmetric supercapacitors", *Royal Society of Chemistry Advances* 6 (43), 36954–36960.
9. C. Pang, M.A. Anderson, T.W. Chapman, "Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel derived and electrodeposited manganese dioxide", *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 444-449 (2000).