

TÍNH CHẤT SIÊU TỤ ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU MANGAN ĐIOXIT PHA TẠP NIKEN OXIT TỔNG HỢP THEO PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Đến tòa soạn 19-1-2020

Nguyễn Thị Lan Anh, Đặng Ngọc Định, Bùi Thị Thơi, Mạc Đình Thiét
Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

ELCTROCHEMISTRY SUPERCAPACITOR PROPERTIES OF MANGANESE DIOXIDE DOPING NIKEL OXIDE ARE SNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

In this study, manganese dioxide material doped with nickel oxide are synthesized by sol-gel method. Electrochemical properties of the synthesized material was studied using cyclic voltammetry (CV) in 0.5 M Na₂SO₄ aqueous electrolyte. Results showed that manganese dioxide doped with nickel oxide exhibits a specific capacitance of 362 F/g. After 1000 cycle tests, material maintain 79.8% of its initial specific capacitance.

Keywords: supercapacitor, manganese dioxide, doped nickel oxide, sol-gel method

1. MỞ ĐẦU

Gần đây, siêu tụ được xem là thiết bị tích trữ năng lượng hứa hẹn rất hiệu quả do khả năng phóng nạp nhanh, dòng phóng lớn, rất an toàn khi sử dụng và thân thiện với môi trường. Chúng có thể được sử dụng trong lưu trữ năng lượng tái tạo, thiết bị điện tử bỏ túi và các phương tiện di động sử dụng điện như xe đạp, xe hơi, xe bus, cần cẩu,... [1,3-8].

Rutini oxit là vật liệu rất thích hợp cho việc chế tạo điện cực siêu tụ vì nó có dung lượng riêng lớn ($C > 700$ F/g) và cửa sổ điện thế rộng (khoảng 1,4 V). Tuy nhiên, vật liệu này có nhược điểm là giá thành đắt, độc hại đối với môi trường và con người, mặt khác tụ điện làm từ rutini oxit yêu cầu làm việc trong môi trường điện ly axit mạnh nên khó có thể thương mại hoá được. Do đó, việc tìm vật liệu thay thế Rutini oxit là rất cần thiết.

Mangan đioxit là vật liệu hứa hẹn cho siêu tụ, nó đang được nhiều nhà khoa học quan tâm bởi có một số ưu điểm nổi bật đó là nguồn nguyên liệu phong phú trong tự nhiên, tương đối rẻ, cách chế tạo đơn giản và có thể theo nhiều

phương pháp khác nhau, tính dẫn điện và hoạt tính điện hóa tương đối tốt, làm việc được trong môi trường trung tính nên rất thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, mangan đioxit 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 của vật liệu có nhiều hướng nghiên cứu khác nhau như thay đổi kỹ thuật chế tạo [4,7] hoặc pha tạp với kim loại chuyển tiếp [5,8]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tính chất siêu tụ điện hóa của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit tổng hợp theo phương pháp sol-gel.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng nghiên cứu có độ sạch PA, do hãng Merck (Đức) sản xuất như: KCl, HCl, Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, Mn(NO₃)₂, axit citric (C₆H₈O₇.H₂O), poli etylen glycol (PEG) và điện cực niken.

2.2. Thiết bị

Một số thiết bị được sử dụng nghiên cứu gồm: Máy khuấy từ, máy spin-coating, cân phân tích

có độ chính xác $\pm 10^{-5}$ g (BP 211D, Đức), tủ sấy, lò nung (Memmert, Đức) và máy Potentiostat ImeX6.

2.3. Tổng hợp vật liệu và chế tạo điện cực

Vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit được tổng hợp theo phương pháp sol-gel từ dung dịch $Mn(NO_3)_2$ 0,5 M và $Ni(CH_3COO)_2$ 0,5 M. Các dung dịch được trộn theo tỉ lệ $[Mn^{2+}]/[Ni^{2+}]$ là 4/1, tương ứng với pha tạp 20% Ni.

Quá trình tổng hợp vật liệu điện cực được thực hiện như sau: khuấy đều hỗn hợp gồm axit citric và poli etylen glycol trong bình nón khoảng 5 phút, sau đó cho dung dịch chứa hỗn hợp gồm Mn^{2+} , Ni^{2+} vào và đun hồi lưu gia nhiệt ở $60 \div 70$ °C, khuấy liên tục trong 24 giờ, duy trì pH = 5 - 6 bằng dung dịch amoniac.

Sử dụng kỹ thuật phủ quay, phủ lần lượt ba lớp màng sol-gel lên điện cực nền niken, mỗi lần 30 giây ở các tốc độ quay lần lượt là 400 vòng/phút, 600 vòng/phút, 800 vòng/phút. Giữa mỗi lần phủ lấy mẫu ra sấy sơ bộ ở 80 °C trong 2 giờ. Sau đó các mẫu được nung ở 200 °C, 300 °C, 400 °C và 500 °C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt 2 °C/phút. Sản phẩm thu được là các vật liệu điện cực mangan đioxit pha tạp niken oxit có khối lượng 0,5 mg.

2.4. Nghiên cứu tính chất điện hóa

Tính chất điện hóa của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit được nghiên cứu bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) thực hiện trên máy Potentiostat ImeX6, dung dịch điện ly Na_2SO_4 0,5 M, hệ bình điện hóa gồm điện cực làm việc là các màng mangan đioxit pha tạp niken oxit, điện cực đối là lưới Platin (Pt), điện cực so sánh là calomel bão hòa (SCE). Dung lượng riêng của vật liệu được

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

đó: C- dung lượng riêng (F/g); I- cường độ dòng phóng, nạp trung bình (A); Δt - khoảng thời gian quét một chu kỳ (s); ΔE - khoảng quét thế (V); m- khối lượng của vật liệu (g). Hiệu suất culong của vật liệu: $\eta = \frac{Q_p}{Q_n} \times 100\%$ (2);

Trong đó: Q_n - điện lượng nạp, Q_p - điện lượng

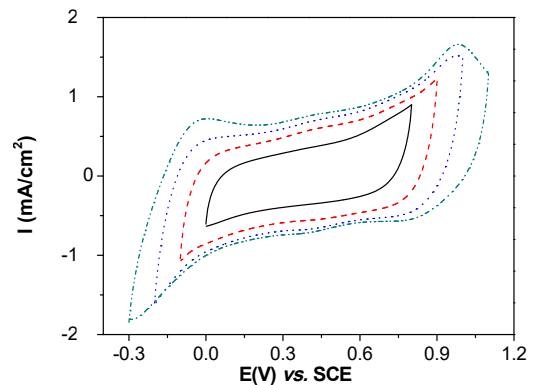
phóng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng CV và dung lượng riêng của vật liệu

3.1.1. Ảnh hưởng của khoảng điện thế quét tuần hoàn

Hình 1 biểu diễn đường cong quét thế tuần hoàn (CV) của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit trong dung dịch Na_2SO_4 0,5 M tại tốc độ quét 25 mV/s ở các khoảng điện thế quét: $0 \div 0,8$; $-0,1 \div 0,9$; $-0,2 \div 1,0$ và $-0,3 \div 1,1$ V.



Hình 1. Đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit ở khoảng điện thế quét khác nhau

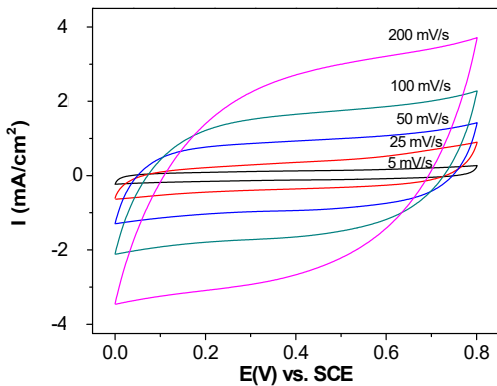
Tại khoảng điện thế $0 \div 0,8$ V và $-0,1 \div 0,9$ V đường CV có dạng chữ nhật đối xứng nhau, giống với đường phóng nạp đặc trưng của tụ điện lí tưởng, chứng tỏ vật liệu hoạt động có tính thuận nghịch điện hóa, có thể ứng dụng làm vật liệu cho siêu tụ. Với khoảng điện thế rộng hơn từ $-0,2 \div 1$ V và $-0,3 \div 1,1$ V trên đường CV xuất hiện các cặp pic bất đối xứng.

Ở đây phạm vi quét thế của vật liệu bị giới hạn trong một khoảng nhất định là do điện thế phân hủy và điện thế oxi hóa khử của quá trình chuyển Mn^{+4} thành Mn^{+2} và Mn^{+4} thành Mn^{+7} . Nếu điện thế lớn hơn hai giá trị này sẽ xảy ra hai phản ứng $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+2}$ và $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+7}$. Nhưng do Mn^{+2} và Mn^{+7} tồn tại ở dạng hợp chất tan trong dung dịch nên khi có sự chuyển hóa thành hai dạng này thì phản ứng phóng nạp của vật liệu điện cực làm siêu tụ không còn tính thuận nghịch [6]. Ngoài ra, trong khoảng

điện thế $0 \div 0,8$ V và $-0,1 \div 0,9$ V chỉ xảy ra quá trình các cation Na^+ di chuyển ra vào giữa các lớp hoặc trong cấu trúc đường hầm của vật liệu. Khi phân cực cho vật liệu vượt khỏi khoảng điện thế $-0,1 \div 0,9$ V, điện trường đủ mạnh để các cation trong dung dịch sẽ khuếch tán sâu và cài vào bên trong các hốc bát diện hoặc hốc tứ diện trong mạng tinh thể của oxit. Khi đó xảy ra phản ứng Faraday, và các pic xuất hiện đó chính là pic của quá trình cài và khử cài cation Na^+ từ mạng tinh thể của oxit. Như vậy, để đảm bảo đặc tính siêu tụ, vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit sẽ được nghiên cứu trong điều kiện không chế điện thế phân cực khoảng $0 \div 0,8$ V.

3.1.2. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế

Hình 2 biểu diễn đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit tại các tốc độ quét thế khác nhau từ 5 đến 200 mV/s.



Hình 2. Đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit tại các tốc độ quét thế khác nhau

Ở tốc độ quét thấp các đường CV đều có dạng hình chữ nhật. Sóng anot và sóng catot đối xứng nhau cho thấy vật liệu có tính thuận nghịch tốt. Vùng diện tích hình chữ nhật lớn thể hiện cho dung lượng của vật liệu lớn. Khi quét thế ở tốc độ cao các đường hình chữ nhật dần chuyển thành dạng hình oval, khoảng điện thế thể hiện đặc tính tụ lý tưởng bị thu hẹp dần có nghĩa là tuổi thọ của vật liệu giảm. Kết quả dung lượng riêng của vật liệu phụ thuộc vào tốc độ quét thế được trình bày ở Bảng 1.

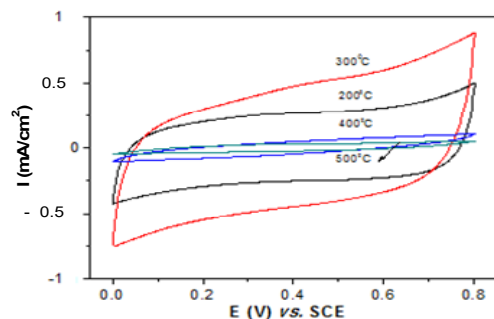
Bảng 1. Dung lượng riêng của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit ở các tốc độ quét thế khác nhau

Tốc độ quét thế (mV/s)	Dung lượng riêng (F/g)
5	417
25	362
50	353
100	298
200	239

Bảng 1 cho thấy khi tăng tốc độ quét thế từ 5 - 200 mV/s dung lượng riêng của vật liệu giảm từ 417 F/g xuống 239 F/g. Điều này có thể giải thích là do sự tích trữ năng lượng của vật liệu chủ yếu từ phản ứng Faraday nên nếu quét thế quá nhanh các ion chỉ khuếch tán được vào lớp bề mặt bên ngoài của điện cực, không đủ thời gian để khuếch tán vào sâu bên trong của toàn bộ khối vật liệu làm cho phản ứng Faraday sẽ bị kìm hãm dẫn đến dung lượng riêng của vật liệu bị giảm xuống. Bên cạnh đó tốc độ quét quá nhanh còn làm cho các ion không kịp khuếch tán ra khỏi vật liệu để đi vào dung dịch. Kết quả là gây ra sự tắc nghẽn bên trong cấu trúc đường hầm hoặc cấu trúc lớp của vật liệu. Tuy nhiên, trong khoảng tốc độ quét từ 5 mV/s ÷ 200 mV/s dung lượng riêng của vật liệu vẫn lớn, vật liệu vẫn cho khả năng phóng nạp khá tốt, đáp ứng được chế độ làm việc nhanh của siêu tụ [8].

3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Hình 3 biểu diễn đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit nung ở nhiệt độ 200 °C, 300 °C, 400 °C và 500 °C. Kết quả dung lượng riêng của vật liệu được trình bày trên Bảng 2.



Hình 3. Đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit ở nhiệt độ nung khác nhau

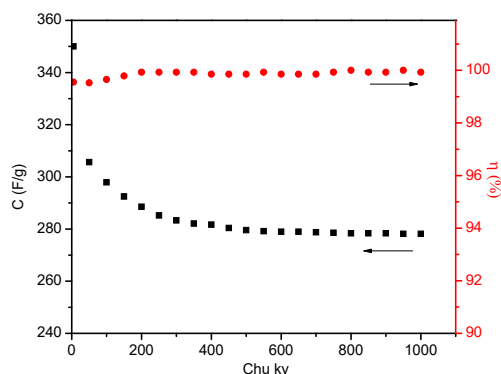
Bảng 2. Dung lượng riêng của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit ở các nhiệt độ nung khác nhau.

T nung (°C)	Dung lượng riêng (F/g)
200	207
300	362
400	44
500	22

Hình 3 và Bảng 2 cho thấy nhìn chung các đường CV đều có dạng hình chữ nhật và đối xứng nhau. Ở nhiệt độ nung 300 °C cường độ dòng anot và catot đạt giá trị cao nhất, cho kết quả dung lượng riêng của vật liệu là lớn nhất (362 F/g). Khi nhiệt độ nung tăng đến 400 °C và 500 °C, dung lượng riêng của vật liệu giảm. Tại 500 °C dung lượng của vật liệu giảm nhiều nhất (giảm 89%). Điều này phù hợp với kết quả thu được từ ảnh SEM, phổ XRD [2].

3.2. Độ bền phóng nạp

Tuổi thọ của siêu tụ có thể được xác định thông qua mức độ giảm dung lượng của tụ sau một thời gian làm việc. Nếu vật liệu có độ bền phóng nạp càng cao thì tuổi thọ của siêu tụ càng lớn. Do đó, để đánh giá độ bền phóng nạp của vật liệu chúng tôi tiến hành phóng nạp nhiều lần và định lượng sự giảm dung lượng của vật liệu theo chu kỳ phóng nạp. Kết quả khảo sát sự biến đổi dung lượng riêng và hiệu suất culong của vật liệu sau 1000 chu kỳ phóng nạp được thể hiện trên hình 4.



Hình 4. Sự biến đổi dung lượng riêng và hiệu suất culong của mangan đioxit pha tạp niken oxit theo số chu kỳ quét thế

Hình 4 cho thấy trong 200 chu kỳ đầu hiệu suất culong tăng và dung lượng riêng tụ giảm nhanh, có thể là do thời gian này vật liệu làm việc chưa ổn định. Từ chu kỳ thứ 400 trở đi lúc này vật liệu làm việc ổn định, hiệu suất culong ít biến đổi và dung lượng riêng có xu hướng giảm từ từ. Trong suốt quá trình phóng nạp hiệu suất culong đạt khoảng 99,5%, thể hiện vật liệu có tính thuận nghịch cao. Sau 1000 chu kỳ phóng nạp vật liệu còn duy trì 79,8% dung lượng riêng so với ban đầu.

Thật vậy, sự giảm dung lượng của vật liệu khi tăng số chu kỳ quét CV có thể là do hai nguyên nhân [4,8]: (i) - vật liệu bị mài mòn trong quá trình hoạt động; (ii) - sự suy giảm đặc tính cải và giải cải của vật liệu trong quá trình quét CV. Nếu quá trình cải và giải cải diễn ra thuận lợi, sự thay đổi thể tích của vật liệu khi cải và giải cải là nhỏ, không đáng kể, không làm tăng điện trở của vật liệu thì dung lượng riêng của vật liệu sẽ giảm xuống ít hơn.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit nung ở 300 °C được nghiên cứu đặc tính điện hóa trong dung dịch Na_2SO_4 0,5 M; khoảng quét thế 0 ÷ 0,8 V; tốc độ quét 25 mV/s. Kết quả cho thấy vật liệu hoạt động có tính thuận nghịch cao, dung lượng riêng đạt lớn nhất là 362 F/g. Sau 1000 chu kỳ phóng nạp, vật liệu còn duy trì 79,8% dung lượng riêng so với ban đầu và hiệu suất culong đạt 99,5%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.R. Miller, P. Simson, “Electrochemical capacitors for energy management”, *Materials science*, 321, 651–652 (2008).
2. Nguyễn Thị Lan Anh, Mai Thanh Tùng, “Tổng hợp vật liệu oxit hỗn hợp mangan-kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) bằng phương pháp sol-gel ứng dụng cho siêu tụ”, *Tạp chí Hóa học*, 53 (4e2), 166-169 (2015).
3. C.D. Lokhande, D.P. Dubal, Oh-Shim Joo, “Metal oxide thin film based supercapacitors”, *Current Applied Physics*, 11, 255-270 (2011).
4. 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).

5. Jeng Kuei Chang, Ming Tsung Lee, Chiung Hui Huang, Wen Ta Tsai, "Physicochemical properties and electrochemical behavior of binary manganese- cobalt oxide electrodes for supercapacitor applications", *Materials Chemistry and Physics*, 108 (1), 124-131 (2008).

6. Ming Huang, Fei Li, Fan Dong, Yu Xin Zhang, Li Li Zhang, "MnO₂ -based nanostructures for high-performance supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry* 3A (43) , 21380-21423 (2015).

7. R. Aswathy, Y. Munaiah, P. Ragupathy, "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 (2016).

8. Dao Lai Fang, Bing Cai Wu, Yong Yan, Ai Qin Mao, Cui Hong Zheng, "Synthesis and characterization of mesoporous Mn-Ni oxides for supercapacitors", *Solid State Electrochem*, 16, 135-142 (2012).

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH TÁCH CHIẾT TINH DẦU BƯỞI *Tiếp theo Tr. 39*

So với tinh dầu lá bưởi Yên Thế theo (Tạp chí Khoa học và Công nghệ 52 (5A) (2014) 1- 6) hàm lượng limonene chỉ chiếm 22.84%, hàm lượng Myrcene chiếm 6.13%

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên đây có thể rút ra các kết luận sau:

1/ Điều kiện tối ưu để tách chiết tinh dầu vỏ bưởi Đoan Hùng bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước như sau: Tỷ lệ nước/nguyên liệu là 2,5/1 (v/w), ngâm ở nồng độ NaCl là 10% (w/v), thời gian ngâm NaCl là 3 giờ và thời gian chưng cất là 180 phút. Hiệu suất tách chiết tương ứng là 0.0757% (v/w)

2/ Bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước đã thu được tinh dầu vỏ bưởi Đoan Hùng ở trạng thái trong suốt, không màu, có mùi thơm đặc trưng của tinh dầu bưởi. Các chỉ số vật lý và hóa học của tinh dầu vỏ bưởi Đoan Hùng Tỷ trọng: $d_{25} = 0,8416$; Chỉ số acid: $A_x = 4.1278$; chỉ số xà phòng hóa: $X_p = 15.596$; chỉ số este: $E_s = 11,4682$

3/ Bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) đã xác định được 26 cấu tử chính trong tinh dầu vỏ bưởi Đoan Hùng, trong đó limonen và myrcene là hai thành phần chiếm tỷ lệ cao nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Vũ Công Hậu, "Trồng cây ăn quả ở Việt Nam", Nhà xuất bản Nông Nghiệp, (1996).

[2] Võ Văn Chi, "Từ điển cây thuốc Việt Nam", NXB Y Học, 141,171,221, (1997).

[3].Viện dược liệu, "Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam", tập I, tập 2 Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, (2004).

[4]Mai LĐ, "Tài nguyên thực vật có tinh dầu ở Việt Nam". Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội, (2002).

[5] Vũ Ngọc Lộ, Đỗ Trung Võ, Nguyễn Mạnh Pha, Lê Thúy Hạnh, "Những cây tinh dầu Việt Nam". NXB KHKT Hà Nội, 101-110 (1996).