

Chế tạo vật liệu composite TiO₂/CNTs bằng phương pháp sol-gel ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện hoá

Huỳnh Lê Thanh Nguyên^{1,2}, Nguyễn Hoàng Anh^{1,2}, Võ Quốc Khương^{1,2}, Nguyễn Anh Thu^{1,2}, Nguyễn Thái Hoàng^{1,2}, Lê Viết Hải^{1,2}, Nguyễn Thị Thơm³, Nguyễn Thị Thu Trang³, Phạm Thị Năm³, Trần Đại Lâm^{3,4}, Lê Trọng Lưu^{3,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Viện kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

⁴Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

Liên hệ

Lê Trọng Lưu, Viện kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

Email: ltl@itt.vast.edu

Lịch sử

- Ngày nhận: 24-5-2022
- Ngày chấp nhận: 20-10-2022
- Ngày đăng: 15-1-2023

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v6i4.1194>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Siêu tụ điện là thiết bị lưu trữ năng lượng đầy hứa hẹn do có thể mang lại mật độ công suất cao hơn so với pin lithium-ion. Bên cạnh các vật liệu carbon truyền thống, việc phát triển các vật liệu composite oxide kim loại với carbon được coi là hướng đi mới cải thiện các điểm yếu của siêu tụ điện hiện tại. Vật liệu nano composite oxide kim loại không chỉ mang lại khả năng lưu trữ điện tích cao mà còn cải thiện hiệu suất phóng nạp và vòng đời của siêu tụ điện. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano composite TiO₂/CNTs (với tỷ lệ CNTs lần lượt là 0,5% và 1%) được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện. Các vật liệu composite khảo sát bằng các phương pháp phân tích cấu trúc, hình thái cho thấy việc bổ sung CNTs không làm thay đổi cấu trúc vật liệu ban đầu; bên cạnh đó, sự có mặt của CNTs giúp cải thiện tính chất lỗ xốp của vật liệu hỗ trợ quá trình di chuyển của dung dịch điện ly. Kết quả quét thế vòng tuần hoàn cho thấy hiệu quả của quá trình bổ sung CNTs thông qua sự gia tăng giá trị điện dung riêng từ 171 F/g (mẫu K0) lên 205 F/g (mẫu K1). Phổ EIS cũng cho thấy vai trò của CNTs trong composite khi làm giảm điện trở nội của màng vật liệu cũng như điện trở chuyển điện tích ở vùng tần số cao. Kết quả phóng nạp dòng cố định cho thấy rằng vật liệu K1 (1% CNTs) có điện dung cao nhất, đạt 128 F/g và duy trì ổn định sau 2000 chu kỳ phóng nạp tại mật độ dòng 1 A/g trong vùng thế 0-1,8 V.

Từ khoá: composite TiO₂/CNTs, siêu tụ điện hoá, giả điện dung, phổ tổng trở điện hoá

MỞ ĐẦU

Siêu tụ điện là một thiết bị có khả năng lưu trữ năng lượng điện. Năng lượng này được tạo ra trong lớp điện kép, được tạo thành ở mặt phân cách giữa dung dịch điện ly và bề mặt vật liệu điện cực¹. Ưu điểm của siêu tụ điện là có mật độ công suất cao (5-50 kV/kg), có thể cung cấp năng lượng cao nhiều lần ở cùng một khối lượng so với pin. Bên cạnh đó, siêu tụ điện có hoạt động được hàng ngàn chu kỳ nhờ cơ chế lưu trữ điện tích của chúng (lưu trữ điện tích vật lý trên bề mặt của các điện cực trong một lớp kép)². Tuy nhiên, mật độ năng lượng của siêu tụ điện nhỏ (3-40 Wh.kg⁻¹). Do đó, bên cạnh phát triển chất điện phân, các nghiên cứu về việc tối ưu hóa vật liệu điện cực với diện tích bề mặt cao cùng với độ dẫn điện tốt để đạt được mật độ năng lượng cao³.

Vật liệu điện cực có nguồn gốc từ carbon có tiềm năng to lớn trong ứng dụng cho các thiết bị lưu trữ năng lượng vì giá thành rẻ, độ ổn định hóa học/nhiệt cao và độ dẫn điện tốt⁴. Những vật liệu này thường có diện tích bề mặt lớn, là một trong các yếu tố tạo ra dung lượng cao của chúng; do đó, việc sử dụng vật liệu gốc carbon làm vật liệu điện cực cho siêu tụ mang lại

một bước đột phá lớn trong lưu trữ năng lượng⁴. Các vật liệu gốc carbon thường được sử dụng như carbon hoạt tính (activated carbon – AC), ống nano carbon (carbon anotubes – CNTs), graphene... Trong các vật liệu trên, CNTs trở nên hấp dẫn các nghiên cứu bởi vì đặc tính điện hoá nổi bật của chúng như: điện dung riêng cao, độ ổn định khi tải ở dòng điện cao, điện trở nội thấp... Bên cạnh đó, hệ thống lỗ xốp được tạo ra bởi các ống CNTs làm tăng tốc độ khuếch tán của các ion đến các bề mặt hoạt động của vật liệu tổng hợp. Ngoài ra, CNTs có thể kết hợp với nền điện cực mà không cần chất kết dính giúp giảm thiểu điện trở giữa vật liệu điện cực với bộ thu dòng điện^{5,6}.

Ngoài các vật liệu carbon ra thì các oxide kim loại như TiO₂, MnO₂, NiO, RuO₂... và các polymer dẫn điện khác như polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy) cũng được ứng dụng rộng rãi làm vật liệu điện cực trong siêu tụ điện^{3,7,8}. Các oxide kim loại đã được sử dụng làm vật liệu điện cực trong siêu tụ điện do độ dẫn điện cao. Các siêu tụ điện dựa trên oxide kim loại cũng cho thấy điện dung riêng lớn và thời gian hoạt động dài. Trong đó, TiO₂ có nhiều ưu điểm phù hợp với yêu cầu của vật liệu điện cực cho siêu tụ điện như: độ ổn định

Trích dẫn bài báo này: Nguyên H L T, Anh N H, Khương V Q, Thu N A, Hoàng N T, Hải L V, Thơm N T, Trang N T T, Năm P T, Lâm T D, Lưu L T. **Chế tạo vật liệu composite TiO₂/CNTs bằng phương pháp sol-gel ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện hoá.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(4):2472-2480.

sau nhiều chu kỳ, khả năng hoạt động an toàn hơn so với than chì, hạn chế sự phân hủy của chất điện giải do có khả năng hoạt động ở vùng thế > 1 V, giá thành rẻ, cấu trúc bề mặt tốt...^{9,10}.

Các vật liệu có nguồn gốc carbon được sử dụng rộng rãi làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện mặc dù các vật liệu này có điện dung riêng khá thấp. Mặt khác, các oxide kim loại và polymer dẫn điện cho thấy sự hiệu quả trong việc lưu trữ năng lượng cho siêu tụ điện khi cho phép siêu tụ điện hoạt động ở vùng thế cao, từ đó tăng mật độ công suất của siêu tụ điện. Tuy nhiên, độ ổn định theo chu kỳ qua các quá trình nạp/xả còn thấp, do đó ảnh hưởng ít nhiều đến sự phát triển của các vật liệu này trong siêu tụ điện. Những hạn chế trên đã được giảm thiểu bằng cách sử dụng vật liệu nano composite làm điện cực với mật độ năng lượng và mật độ công suất cao. Sự ra đời của vật liệu composite đã cải thiện hiệu suất của siêu tụ, đáp ứng được các nhu cầu lưu trữ năng lượng bền vững hơn. Vật liệu nanocomposite kết hợp giữa TiO₂ và CNTs mang ưu điểm cả hai vật liệu bao gồm khả năng hấp phụ ion của CNTs với độ dẫn tốt, diện tích bề mặt riêng khoảng 200-400 m²/g và khả năng giải phóng năng lượng tốc độ cao của TiO₂ do bề mặt tích điện tốt, có sự tương tác hiệu quả giữa điện cực và chất điện phân^{9,10}.

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite TiO₂ và CNTs được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel để ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện hóa. Cấu trúc, hình thái và tính chất điện hoá của vật liệu nano composite được đánh giá bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử (SEM); tính chất điện hoá được nghiên cứu thông qua phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV), tổng trở điện hoá (EIS) và phóng-nạp dòng cố định. Kết quả cho thấy sự hiệu quả của CNTs khi cải thiện về giá trị điện dung của composite TiO₂/CNTs.

VẬT LIỆU – PHƯƠNG PHÁP

Hoá chất

Hoá chất sử dụng cho tổng hợp vật liệu TiO₂ và composite bao gồm: titanium (IV) butoxide 98% (Sigma – Aldrich, Mỹ), methanol 99,7% (Fisher, Mỹ), multiwall carbon anotubes 96% (Sigma – Aldrich, Mỹ). Các hoá chất sử dụng cho quá trình chế tạo màng điện cực và nghiên cứu tính chất điện hoá bao gồm: polyvinylidene fluoride (Merck, Đức), N-methylpyrrolidone 99,5% (Merck, Đức), màng graphite (Mceramic, USA), carbon super C65 (MTI, USA), acetylene black (MTI, USA), muối sodium Sulfate 95% (Merck, Đức).

Tổng hợp vật liệu composite TiO₂/CNTs

CNTs được phân tán vào 40,00 mL methanol và hỗn hợp được đánh siêu âm trong 15 phút. Lượng CNTs phân tán vào tương ứng với các tỉ lệ khối lượng C:Ti lần lượt là 0,5% và 1%; các mẫu được ký hiệu lần lượt là K0.5 và K1 (đối với mẫu K0, chỉ sử dụng dung môi methanol cho quá trình tổng hợp). Sau đó, 3,70 mL titanium (IV) butoxide được cho vào hỗn hợp trên và khuấy đều trong 2 giờ ở nhiệt độ 60 °C cho đến khi tạo thành gel. Gel được sấy ở nhiệt độ 100 °C trong 2 giờ thu được sản phẩm dạng bột. Bột thu được sẽ nghiền mịn và nung ở nhiệt độ 600 °C trong 1 giờ và thu được sản phẩm TiO₂ (mẫu K0) và composite TiO₂/CNTs (mẫu K0.5 và K1)

Nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của vật liệu composite TiO₂/CNTs

Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Unisantis XMD-300) với Cu có nguồn bức xạ $\lambda_{K\alpha} = 0,154$ nm với góc quét từ 10° đến 70°. Thông số mạng của vật liệu được tính toán từ giản đồ XRD. Tính chất bề mặt vật liệu được đánh giá qua phép đo đẳng nhiệt hấp phụ- giải hấp phụ N₂ (BET) bằng thiết bị TriStar 3020 – Micromeritics với khí hấp phụ là N₂ tại nhiệt độ 77K. Hình thái của các mẫu được xác định bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét (SEM) với thiết bị JSM-7500F (Nhật) ở điện thế gia tốc 8 kV kết hợp với đầu dò EDX (Oxford Instrument).

Quy trình tạo màng điện cực của vật liệu composite TiO₂/CNTs

Để đánh giá các tính chất điện hoá, các vật liệu composite TiO₂/CNTs được tạo màng điện cực trên đế graphite. Màng điện cực bao gồm vật liệu hoạt động, acetylene black và chất kết dính polyvinylidene fluoride (PVdF) theo tỉ lệ khối lượng 80:15:5 trong dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Màng điện cực được tạo trên đế graphite bằng phương pháp doctor-blade. Sau khi chế tạo, màng điện cực được đem sấy chân không ở 100 °C trong 12 giờ với mật độ khối lượng trên màng điện cực sau khi chế tạo là 1,5 mg/cm².

Nghiên cứu tính chất của vật liệu composite TiO₂/CNTs

Tính chất điện hoá của vật liệu được phân tích trên thiết bị REF600 (Gamry, USA). Điện cực composite TiO₂/CNTs được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) với hệ điện hoá ba điện cực (mô tả trong Hình S1a). Hệ ba điện cực (mô tả trong Hình S1b) khảo sát gồm điện cực làm việc, điện cực so

sánh (là Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực đối là tấm platin. Dung dịch điện ly sử dụng là muối Na₂SO₄ 1 M trong dung môi nước, được khảo sát ở vùng thế -0,8-1,0 V (vs. Ag/AgCl) với tốc độ quét lần lượt từ 10 mV/s đến 100 mV/s. Phổ tổng trở điện hoá (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) được đo trong dải tần số từ 10⁵ Hz đến 100 mHz. Phương pháp đo phóng/sạc điện tích được thực hiện trên mô hình Swagelok với hệ điện cực đối xứng, với dung dịch điện ly Na₂SO₄ 1 M, với màng ngăn được sử dụng là màng thủy tinh xốp Whatman GF-A ở vùng thế từ 0-1,8 V trên hệ đo phóng nạp Landt CT3001A (China). Giá trị điện dung riêng của vật liệu khi sử dụng phương pháp CV và phương pháp phóng-nạp dòng cố định được tính dựa vào công thức (1) và (2):

$$C_{sp} = \frac{\int IdV}{2 \times m \times v \times (V_2 - V_1)} \quad (1)$$

C_s: điện dung (F/g); $\int IdV$: diện tích của đường cong CV; m: khối lượng của TiO₂@CNTs (g); v: tốc độ quét (V/s); V₁ và V₂: của số thế của phép đo CV (V).

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2)$$

C_s: điện dung (F/g) I: mật độ dòng m: khối lượng của TiO₂@CNTs (g) Δt: thời gian phóng (s) ΔV: của số thế của phép đo GCD (V).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu TiO₂ được biểu diễn trong Hình 1. Kết quả XRD cho thấy các mũi đặc trưng cho cấu trúc TiO₂ pha anatase. Các mũi nhiễu xạ ở vị trí 2θ lần lượt là 25,3°, 37,9°, 48,0°, 54,1°, 62,5° tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105) (211) và (204) của TiO₂ pha anatase (ICSD-01-07802486). Thông số mạng tinh thể và kích thước tinh thể trung bình được trình bày trong Bảng 1. Từ công thức Scherrer và độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ, các giá trị kích thước tinh thể trung bình được tính toán. Kết quả cho thấy rằng kích thước tinh thể tăng khi hàm lượng CNTs tăng, bên cạnh đó các mẫu đều tổng hợp được có kích thước dưới micromet¹¹.

Kích thước lỗ và diện tích bề mặt vật liệu cao cấp đường đi chuyển nhanh chóng để vận chuyển các chất điện giải và tạo không gian cho phản ứng tích điện xảy ra tốt hơn, điều này rất quan trọng để đạt được giá trị điện dung lượng. Hình 2 biểu diễn đường cong hấp phụ đẳng nhiệt khí N₂ tại nhiệt độ 77 K và đồ thị phân bố lỗ xốp của các vật liệu TiO₂, giá trị điện tích bề mặt được cho trong Bảng 1. Các đường cong hấp phụ -

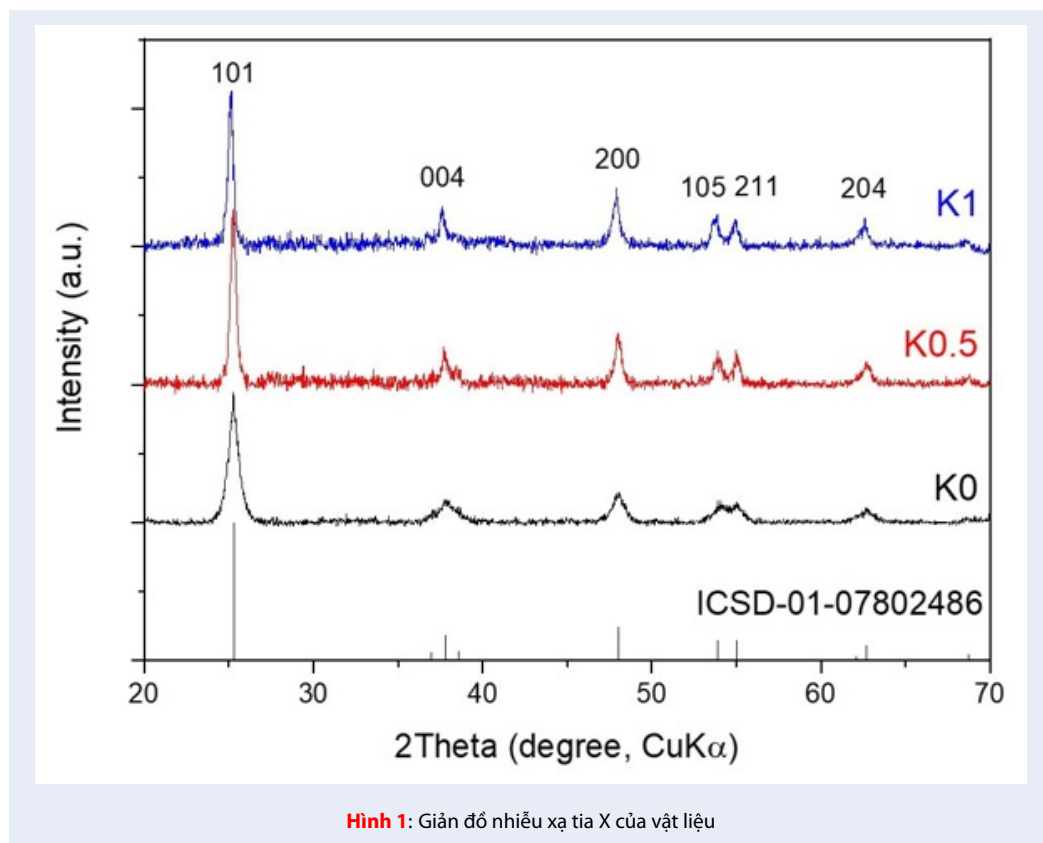
giải hấp phụ của vật liệu nano composite TiO₂/CNTs thuộc đẳng nhiệt loại IV với vòng trễ kiểu H3 theo phân loại của IUPAC, chứng tỏ vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình, là đặc điểm chung của vật liệu có lỗ xốp trung bình. Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu TiO₂ có sự thay đổi không đáng kể khi thêm thành phần CNTs vào trong composite. Kích thước lỗ xốp của vật liệu K0.5 và K1 có sự tăng nhẹ so với vật liệu K0, điều này giúp các quá trình chuyển chất, khuếch tán dung dịch điện ly vào trong các lỗ xốp diễn ra thuận lợi^{12,13}.

Hình 3 biểu diễn hình ảnh SEM của vật liệu TiO₂ và composite TiO₂/CNTs. Kết quả cho thấy rằng có sự thay đổi về hình thái của các vật liệu TiO₂/CNTs. Hình thái của TiO₂ (K0) có dạng hình cầu, kết tụ từng đám, kích thước hạt không đồng đều và dao động trong khoảng từ 300-700 nm. Mẫu K0.5 và K1 có sự hiện diện rõ ràng hơn của CNTs có hình sợi và phân bố khá đồng đều ở mẫu K1. Các sợi CNTs ở mẫu K1 dày đặc, tạo thành một lớp màng mỏng góp phần tạo ra nhiều vị trí cho ion bám cũng như cải thiện độ dẫn cho vật liệu. Ngoài ra, CNTs còn làm tăng khả năng khuếch tán của ion dung dịch điện ly vào trong cấu trúc vật liệu. Kết quả EDX cho thấy rằng thành phần các nguyên tố có trong vật liệu chủ yếu là Ti, O, C và không có tạp chất nhiều, điều đó chứng tỏ vật liệu composite TiO₂/CNTs đã được tổng hợp thành công.

Tính chất điện hoá của vật liệu composite TiO₂/CNTs

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trong hệ điện hóa ba điện cực để phân tích tính chất lưu trữ năng lượng của vật liệu TiO₂. Các phép đo được thực hiện trong dung dịch điện ly Na₂SO₄ 1 M trong vùng thế từ -0,8 V đến 1,0 V (vs. Ag/AgCl). Các đường cong CV của các vật liệu TiO₂ với các tốc độ tăng dần từ 10 mV/s đến 100 mV/s được biểu diễn trên Hình 4a-c đều dạng đối xứng, điều này cho thấy tính thuận nghịch của quá trình lưu trữ năng lượng của vật liệu TiO₂. Mặc dù trên đường cong CV không thấy xuất hiện rõ ràng của các mũi oxy hóa khử nhưng các nghiên cứu về vật liệu TiO₂ đã chỉ ra tính chất lưu trữ năng lượng theo dạng giả điện dung (pseudo-capacitance) thông qua các quá trình thay đổi trạng thái oxy hóa khử của Ti³⁺ ↔ Ti⁴⁺ trên bề mặt vật liệu¹²⁻¹⁵.

Hình 4d biểu diễn giá trị điện dung của các vật liệu tổng hợp ở nhiều tốc độ quét từ 10 mV/s đến 100 mV/s. Giá trị điện dung đạt lớn nhất tại tốc độ quét thấp và giảm dần khi tăng tốc độ quét thế. Tại bất kỳ tốc độ quét nào, vật liệu K1 đều cho giá trị điện dung cao hơn so với hai vật liệu K0 và K0.5. Tại tốc độ thấp



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu

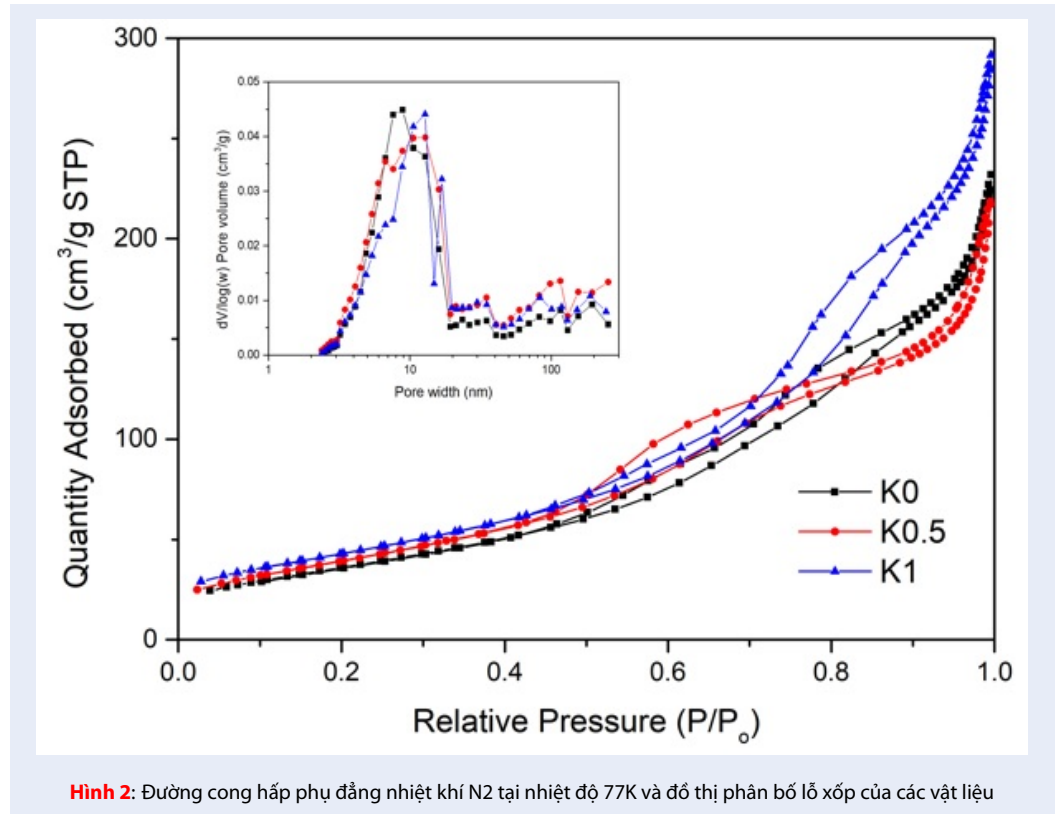
Bảng 1: Thông số mạng và kích thước tinh thể của vật liệu

Mẫu	a = b (Å)	c (Å)	Kích thước tinh thể (nm)	Diện tích bề mặt (m ² /g)
K0	3,7845	9,5143	12,74	153,2
K0.5	3,7842	9,5106	21,78	158,2
K1	3,7827	9,5130	24,02	166,7
TiO ₂ ¹¹	3,7926	9,5198	–	150

10 mV/s, giá trị điện dung đạt được là 171 F/g cho mẫu K0, 189 F/g cho vật liệu K0.5 và 205 F/g vật liệu K1. Nhận thấy giá trị điện dung được cải thiện khi bổ sung thành phần CNTs trong vật liệu, CNTs được xem như là các cầu dẫn điện tử giúp tăng quá trình trao đổi điện tử giữa các hạt TiO₂.

Phổ tổng trở điện hóa (EIS) dạng Nyquist tại Hình 5 chứng minh sự hiệu quả của việc bổ sung thành phần CNTs vào vật liệu TiO₂ để hình thành composite TiO₂/CNTs. Phổ EIS nhận được bao gồm các vùng riêng biệt: (i) án cung đặc trưng cho quá trình chuyển điện tích ở vùng tần số cao; (ii) Vùng khuếch tán Warburg ở vùng tần số trung bình (iii) Vùng khuếch tán không giới hạn đặc trưng cho tính chất tụ điện ở vùng tần số thấp^{16,17}. Phổ EIS của vật liệu K1 cho thấy không chỉ cung chuyển điện tích được giảm đáng kể

mà giá trị điện trở nội của vật liệu cũng có sự giảm. Giá trị điện trở nội giảm từ 3,7 Ω (mẫu K0) xuống giá trị 3,3 Ω (mẫu K0.5) và 2,5 (mẫu K1); đối với điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) của quá trình lưu trữ năng lượng thông qua sự thay đổi trạng thái oxy hóa khử của $Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ trên bề mặt vật liệu có sự giảm mạnh từ 1,1 Ω (mẫu K0) xuống giá trị 0,95 Ω (mẫu K0.5) và 0,25 (mẫu K1). Bên cạnh đó, tại vùng tần số thấp đường khuếch tán của vật liệu K1 có độ dốc lớn nhất hơn hai vật liệu K0 và K0.5, cho thấy sự khuếch tán ion hiệu quả nhất trong cấu trúc xốp của TiO₂, điều này cho thấy khả năng tích điện trên bề mặt tốt của vật liệu K1. Kết quả của phổ tổng trở phù hợp với kết quả của quét thế vòng tuần hoàn, cho thấy rằng mẫu K1 có hoạt tính điện hoá tốt nhất do có trở màng thấp, điện trở chuyển điện tích nhỏ và điện dung cao.



Hình 2: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt khí N₂ tại nhiệt độ 77K và đồ thị phân bố lỗ xốp của các vật liệu

Hình 6a biểu diễn các đường cong phóng nạp của vật liệu K0, K0.5 và K1 với mật độ dòng điện 1 A/g trong vùng thế từ 0-1,8 V. Hình dạng đường cong phóng nạp có dạng giống hình tam giác và tương đối đối xứng, không xuất hiện các điểm uốn, điều này phù hợp với kết quả khảo sát từ các đường cong CV. Các đường cong sạc của các mẫu gần như đối xứng với đường phóng điện tương ứng. Thời gian phóng điện của vật liệu tăng với tỉ lệ CNTs tăng dần cho thấy khả năng lưu trữ ion cũng tăng dần khi kết hợp vật liệu TiO₂ và CNTs. Điện dung cao nhất với vật liệu K1 đạt được 128 F/g, vật liệu K0.5 đạt 103 F/g và vật liệu K0 đạt 85 F/g). Hình 6b biểu diễn sự biến thiên điện dung của các vật liệu trong 2000 chu kỳ, điện dung của vật liệu có độ ổn định cao trong 2000 chu kỳ. Các vật liệu duy trì điện dung gần như 100% sau nhiều chu kỳ hoạt động, điều này cho thấy độ bền cao của vật liệu TiO₂ cũng như composite của TiO₂/CNTs. Bảng 2 so sánh điện dung riêng của vật liệu composite TiO₂@carbon với các mật độ dòng cao 1-2 A/g; kết quả cho thấy sự hiệu quả của quá trình bổ sung CNTs vào trong cấu trúc TiO₂ giúp tăng giá trị điện dung riêng.

KẾT LUẬN

Trong thí nghiệm này, vật liệu composite TiO₂/CNTs (hàm lượng 0%, 0,5% và 1%) được tổng hợp thành

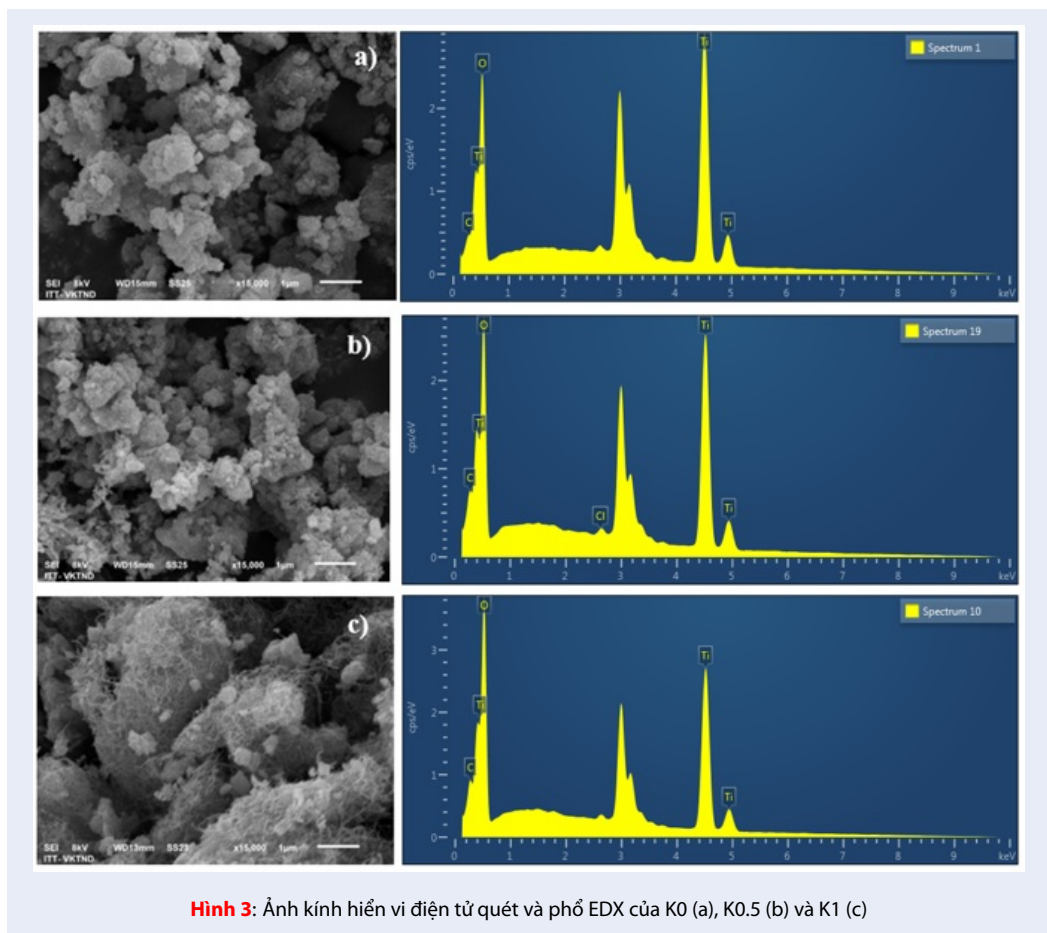
công bằng phương pháp Sol-gel. Các vật liệu thu được có độ tinh khiết cao, kích thước tinh thể lớn và độ kết tinh cao. Vật liệu TiO₂/CNTs-1% (K1) có độ xốp cao (diện tích bề mặt riêng: 166,7 m²/g) cùng với độ dẫn điện được cải thiện đáng kể do có sự có mặt của các sợi CNTs đã đạt được điện dung cao nhất trong ba vật liệu (128 F/g) và độ ổn định cao, > 80% điện dung ban đầu sau 2000 chu kỳ phóng sạc. Việc bổ sung CNTs-1% vào vật liệu TiO₂ đã cải thiện tính chất điện hoá, làm cho vật liệu TiO₂/CNTs trở thành ứng cử viên thích hợp cho vật liệu điện cực ứng dụng trong siêu tụ điện.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 02/2020/TN.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

- SEM: Hiển vi điện tử quét
- EDX: Phổ tán xạ năng lượng tia X
- XRD: Nhiễu xạ tia X
- NMP: N-methyl-2-pyrrolidone
- PVdF: polyvinylidene flouride
- CNTs: ống nano carbon



Bảng 2: So sánh điện dung riêng của vật liệu composite TiO₂@carbon

Vật liệu	Mật độ dòng	Vùng thế	Điện dung riêng
Carbon xerogel-TiO ₂ composites ¹⁸	2 A/g	0 – 1 V	102 F/g
TiO ₂ composite ¹⁹	1 A/g	0 – 2,5 V	88 F/g
TiO ₂ @reduced graphene oxide ¹³	1 A/g	0 – 1,8 V	55 F/g
TiO ₂ @CNTs (K1)	1 A/g	0 – 1,8 V	128 F/g

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Võ Quốc Khương, Nguyễn Anh Thư, Nguyễn Thị Thơm, Nguyễn Thị Thu Trang và Phạm Thị Năm tiến hành thực nghiệm và xử lý dữ liệu thô.

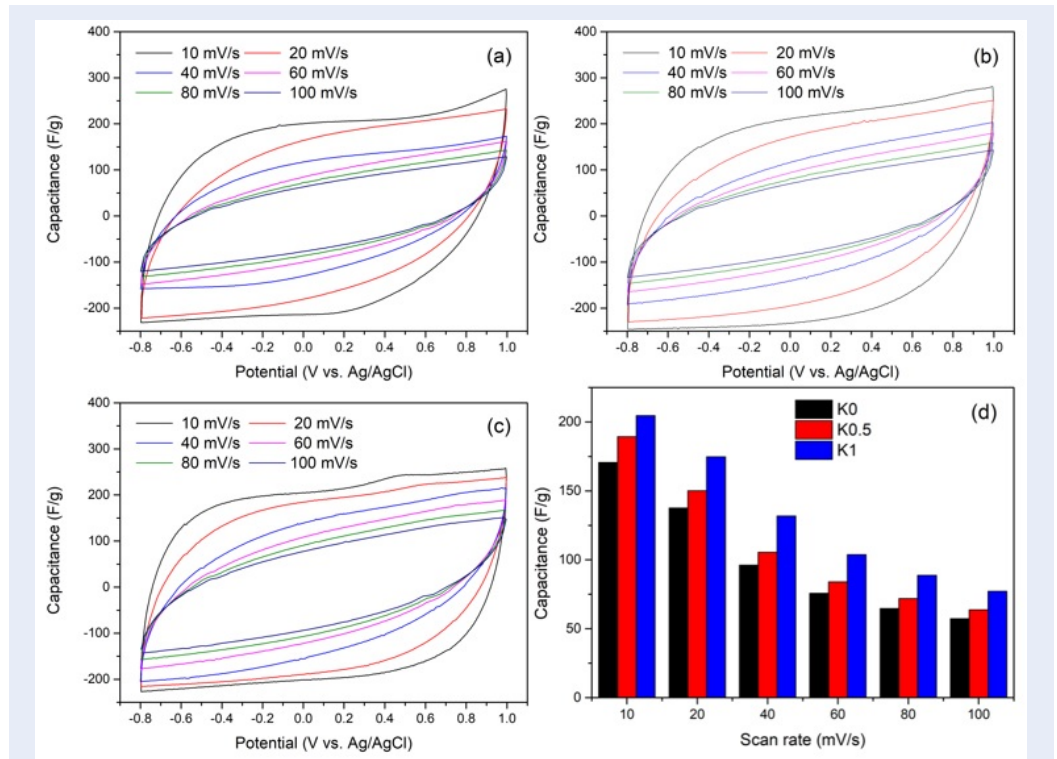
Lê Viết Hải và Huỳnh Lê Thanh Nguyên đã đóng góp về phân tích và kiểm tra dữ liệu.

Huỳnh Lê Thanh Nguyên và Nguyễn Hoàng Anh đóng góp xử lý số liệu và soạn bản thảo bài báo. Nguyễn Thái Hoàng, Lê Trọng Lư và Trần Đại Lâm tham gia đưa ra ý tưởng và chỉnh sửa nội dung khoa

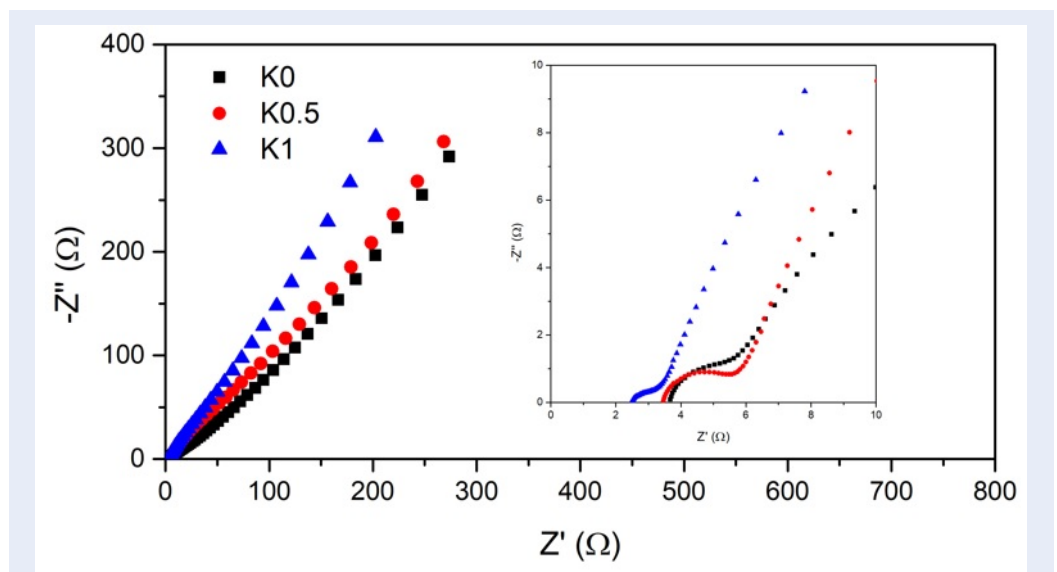
học bài báo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

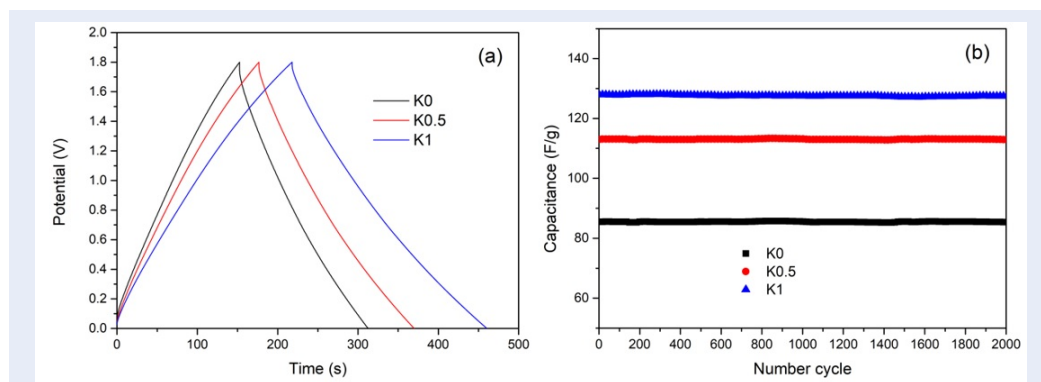
- Halper MS, Ellenbogen JC. Supercapacitors: A brief overview. Report No MP 05W0000272. The MITRE Corporation, McLean, Virginia; 2006;
- Jayalakshmi M, Balasubramanian K. Simple capacitors to supercapacitors-an overview. Int J Electrochem Sci. 2008;3:1196-217;
- Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. Nat Mater. 2008;7(11):845-54;PMID: 18956000. Available from: <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
- Zhang Y, Feng H, Wu X, Wang L, Zhang A, Xia T, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. Int J Hydrog Energy. 2009;34(11):4889-99; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005>.



Hình 4: Đường cong CV của các vật liệu K0 (a), K0.5 (b), K1 (c) và biểu đồ so sánh điện dung của các vật liệu trong dung dịch Na_2SO_4 1 M tại vùng thế -0.8-1 V với các tốc độ quét từ 10-100 mV/s (d).



Hình 5: Phổ Nyquist của các vật liệu K0, K0.5 và K1



Hình 6: Đường phóng nạp (a) và độ bền (b) của các vật liệu K0, K0.5 và K1 sau 2000 chu kỳ

5. Borenstein A, Hanna O, Attias R, Luski S, Brousse T, Aurbach D. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *J Mater Chem A*. 2017;5(25):12653-72; Available from: <https://doi.org/10.1039/C7TA00863E>.
6. Hahm MG, Leela Mohana Reddy A, Cole DP, Rivera M, Vento JA, Nam J et al. Carbon nanotube-nanocup hybrid structures for high power supercapacitor applications. *Nano Lett*. 2012;12(11):5616-21; PMID: 23030825. Available from: <https://doi.org/10.1021/nl3027372>.
7. Snook GA, Kao P, Best AS. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J Power Sources*. 2011;196(1):1-12; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>.
8. Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*. 2012;41(2):797-828; PMID: 21779609. Available from: <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>.
9. Jiang J, Li Y, Liu J, Huang X, Yuan C, Lou XW. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. *Adv Mater*. 2012;24(38):5166-80; PMID: 22912066. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201202146>.
10. Shi F, Li L, Wang XL, Gu C, Tu J. Metal oxide-hydroxide based materials for supercapacitor. *RSC Adv*. 2014;4(79):41910-21; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4RA06136E>.
11. Huynh LTN, Le NTT, Nguyen TNQ, et al. Nghiên cứu ảnh hưởng của dung dịch điện ly ion đơn hoá trị đến tính chất lưu trữ năng lượng của vật liệu Nano TiO₂. *Viet J Cat Adsorpt*. 2021;10:356-60; Available from: <https://doi.org/10.51316/jca.2021.136>.
12. Nagaraju P, Alsalmeh A, Alswieleh A, Jayavel R. Facile in-situ microwave irradiation synthesis of TiO₂/graphene nanocomposite for high-performance supercapacitor applications. *J Electroanal Chem*. 2018;808:90-100; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.068>.
13. Pham VH, Nguyen-Phan T-D, Tong X, Rajagopalan B, Chung JS, Dickerson JH. Hydrogenated TiO₂@reduced graphene oxide sandwich-like nanosheets for high voltage supercapacitor applications. *Carbon*. 2018;126:135-44; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.026>.
14. Abega AV, Ngomo HM, Nongwe I, Mukaya HE, Kouoh Sone PA, Yangkou Mbianda X. Easy and convenient synthesis of CNT/TiO₂ nanohybrid by in-surface oxidation of Ti³⁺ ions and application in the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Synth Met*. 2019;251:1-14; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.012>.
15. Tang K, Li Y, Cao H, Su C, Zhang Z, Zhang Y. Amorphous-crystalline TiO₂/carbon nanofibers composite electrode by one-step electrospinning for symmetric supercapacitor. *Electrochim Acta*. 2016;190:678-88; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.209>.
16. Huynh LTN, Nguyen VH, Nguyen TND, et al. Hydrothermal synthesis of Nano bilayered V₂O₅ and electrochemical behavior in nonaqueous electrolytes LiPF₆ and NaClO₄. *J Sci Technol*. 2017;55:24-0; Available from: <https://doi.org/10.15625/2525-2518/55/1B/12087>.
17. Huynh LTN, Tran TTD, Nguyen HHA, Nguyen TTT, Tran VM, Grag A, et al. Carbon-coated LiFePO₄-carbon nanotube electrodes for high-rate Li-ion battery. *J Solid State Electrochem*. 2018;22(7):2247-54; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3934-y>.
18. Elmouwahidi A, Bailón-García E, Castelo-Quibén J, Pérez-Cadenas AF, Maldonado-Hódar FJ, Carrasco-Marín F. Carbon-TiO₂ composites as high-performance supercapacitor electrodes: synergistic effect between carbon and metal oxide phases. *J Mater Chem A*. 2018;6(2):633-44; Available from: <https://doi.org/10.1039/C7TA08023A>.
19. Kim JH, Choi HJ, Kim H-K, Lee S, Lee Y. A hybrid supercapacitor fabricated with an activated carbon as cathode and an urchin-like TiO₂ as anode. *Int J Hydrog Energy*. 2016;41(31):13549-56; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.018>.

Synthesis of composite TiO₂/CNTs via sol-gel route as electrode materials for supercapacitors

Le Thanh Nguyen Huynh^{1,2}, Hoang Anh Nguyen^{1,2}, Quoc Khuong Vo^{1,2}, Anh Thu Nguyen^{1,2},
Thai Hoang Nguyen^{1,2}, Viet Hai Le^{1,2}, Thi Thom Nguyen³, Thi Thu Trang Nguyen³, Thi Nam Pham³,
Dai Lam Tran^{3,4}, Trong Lu Le^{3,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

²University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

⁴Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

Correspondence

Trong Lu Le, Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam
Email: ltl@itt.vast.edu

History

- Received: 24-5-2022
- Accepted: 20-10-2022
- Published: 15-1-2023

DOI : 10.32508/stdjns.v6i4.1194



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



ABSTRACT

Supercapacitor is considered as a promising energy storage devices because supercapacitors can provide higher power densities than lithium-ion batteries. Besides traditional carbon materials, the development of metal oxide composite materials with carbon is considered a new direction to improve the weaknesses of current supercapacitors. The metal oxide composite nanomaterial not only offers high charge storage capacity, but also improves the discharge efficiency and life cycle of the supercapacitor. In this study, TiO₂/CNTs nanocomposite materials (with CNTs ratio of 0.5% and 1%, respectively) were synthesized by sol-gel route and considered as electrode materials for supercapacitor. The composite materials were investigated by structural and morphological analysis methods, which showed the addition of CNTs did not change the original material structure; besides, the presence of CNTs improve the porous structure of TiO₂ to support the penetration of the electrolyte. Cyclic voltammetry results showed the efficiency of CNTs addition through the increase of specific capacitance from 171 F/g (K0 sample) to 205 F/g (K1 sample). The EIS spectrum also shows the role of CNTs in the composite when reducing the internal resistance as well as the charge transfer resistance in the high frequency region. The galvanostatic cycling performance showed that K1 (with 1% CNTs) had the highest capacitance, reaching 128 F/g and remained stable after 2000 cycles at a current density of 1 A/g in the region potential 0-1.8 V.

Key words: composite TiO₂/CNTs, supercapacitor, pseudo-capacitance, electrochemical impedance spectroscopy

Cite this article : Huynh L T N, Nguyen H A, Vo Q K, Nguyen A T, Nguyen T H, Le V H, Nguyen T T, Nguyen T T, Pham T N, Tran D L, Le T L. **Synthesis of composite TiO₂/CNTs via sol-gel route as electrode materials for supercapacitors.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(4):1-1.