



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

Effect of monovalent ion electrolyte on energy storage mechanism of nanocomposites TiO₂@CNTs

Huỳnh Lê Thanh Nguyên¹, Lê Nguyễn Thảo Trang², Nguyễn Thị Như Quỳnh¹, Nguyễn Thị Thu Trang², Lê Viết Hải¹, Nguyễn Thái Hoàng¹, Phạm Thị Năm³, Trần Đại Lâm³, Lê Trọng Lưu³

¹ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, TP Hồ Chí Minh

² Trường Đại học Sư phạm Thành Phố Hồ Chí Minh, 280 An Dương Vương, Quận 5, TP Hồ Chí Minh

³ Viện kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
*Email: hltnguyen@hcmus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 23/3/2021

Accepted: 19/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Electrolyte, capacitance, TiO₂, supercapacitor.

ABSTRACT

Electrolyte plays the vital role of carrying ions in the operation of chemical power sources. In this work, the lithium, sodium and potassium-based aqueous electrolytes were performed in the supercapacitor using nano TiO₂ electrode. The anatase phase TiO₂ was prepared via sol-gel route, which were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TGA), and Raman. The electrochemical behaviors were conducted by cyclic voltammetry and charge-discharge cycling test. Electrochemical results showed TiO₂@CNTs exhibited the pseudocapacitor behavior through the quasi-rectangle voltammetry, the maximum capacity achieved using Li₂SO₄ 1M is 245 F/g and Na₂SO₄ 1M is 168 F/g at scan rate of 5 mV/s.

Gới thiệu chung

Sự phát triển của công nghệ cũng như nhu cầu sử dụng các thiết bị cầm tay ngày càng tăng đòi hỏi các nhà khoa học và kỹ sư trên toàn cầu tập trung nghiên cứu các thiết bị lưu trữ điện năng gọn nhẹ và dễ sử dụng [1]. Tuy nhiên, các thiết bị với hình dạng nhỏ, gọn nhẹ lại tồn tại một nhược điểm đó là lượng lưu trữ điện giảm. Vì vậy, việc phát triển các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu suất cao là cấp thiết [2]. Với sự phát triển vượt bậc của công nghệ lưu trữ năng lượng, siêu tụ điện đã nhận được sự quan tâm rộng rãi [3]. Siêu tụ

điện có mật độ năng lượng cao hơn so với tụ điện điện môi thông thường nhờ 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 (~105 chu kỳ) [4,5].

Hiệu suất của siêu tụ điện được xác định bởi đặc tính cấu trúc và điện hóa của điện cực [6]. Để đạt được điện dung cao hơn, các vật liệu điện cực cho siêu tụ điện được nghiên cứu rộng rãi. Trong nhiều vật liệu điện cực khác nhau, các oxit kim loại đã chứng tỏ là điện cực có triển vọng do sự hiện diện của nhiều trạng thái oxy hóa khử, điện dung riêng cao, điện trở bên

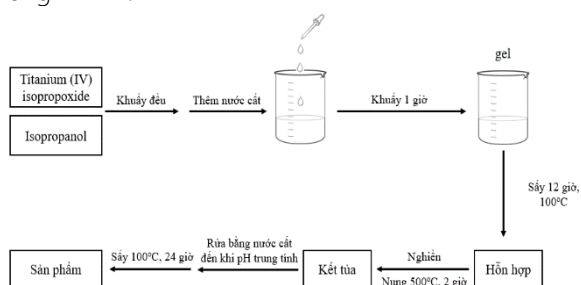
trong thấp và hình thái linh hoạt [7]. TiO_2 với cấu trúc bề mặt tốt, độ ổn định điện và nhiệt lớn, đặc tính vùng cấm năng lượng thuận lợi và hằng số điện môi cao đã trở thành vật liệu giả điện cực đầy hứa hẹn cho siêu tụ điện [3,8].

Mặt khác, hệ điện ly là thành phần quan trọng của thiết bị lưu trữ năng lượng điện hoá (Electrochemical energy storage, EES). Các đặc tính của nó ảnh hưởng lớn đến công suất năng lượng, hiệu suất tốc độ, khả năng tuần hoàn và an toàn của tất cả các thiết bị EES [9]. Điện cực sử dụng trong các hệ điện ly khác nhau có khả năng lưu trữ năng lượng khác nhau. Bên cạnh đó, độ dẫn điện truyền đến thiết bị cũng bị chi phối bởi độ dẫn điện của dung dịch điện ly được sử dụng [10]. Nhờ những lí do trên, việc lựa chọn dung dịch điện ly trong thiết bị lưu trữ điện là vô cùng quan trọng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ tiến hành tổng hợp vật liệu TiO_2 bằng phương pháp sol-gel, đồng thời khảo sát ảnh hưởng của dung dịch điện ly đến tính chất lưu trữ năng lượng của vật liệu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. 2,8 mL dung dịch Titanium (IV) isopropoxide (Fisher) vào 10 mL dung dịch Isopropanol (Sigma Aldrich) và khuấy đều. Tiếp tục cho từng giọt 5 mL 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 tại 500°C , 2 giờ. Kết tủa được rửa bằng nước cất nhiều lần đến khi pH của nước rửa trung tính, cuối cùng được sấy ở 100°C trong vòng 24 giờ. Quy trình cụ thể được trình bày trong Hình 1.



Hình 1: Quy trình tổng hợp TiO_2

Phân tích cấu trúc và hình thái vật liệu

Mẫu vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy nhiễu xạ D8 Advance (Bruker) với anode Cu ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5689 \text{ \AA}$) trong khoảng góc quét $20-$

80° ($0,02^\circ/\text{step}$). Hình thái bề mặt và phân bố hạt được phân tích ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM trên thiết bị JSM-6510LV (Hitachi, Nhật). Phân bố thể tích của lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) trên thiết bị TriStar II-3000 (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 $5-10^\circ\text{C}/\text{phút}$, thời gian quét mẫu khoảng 50 phút, thực hiện trên máy Seratam LABSYS Evo TG-DSC ($0-1600^\circ\text{C}$, 230 kV, 60 Hz). Phép đo phổ tán xạ Raman của các mẫu nghiên cứu được thực hiện trên thiết bị XPLOA, HORIBA. Sử dụng bức xạ laser kích thích có bước sóng 785 nm và dải đo từ 50 đến 2000 cm^{-1} .

Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu

Màng điện cực bao gồm vật liệu TiO_2 , 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 sau khi được phủ trên phiê graphite, đem sấy chân không ở 100°C trong 12 giờ và cắt tạo hình vuông kích thước 1 cm^2 .

Các tính chất điện hóa của điện cực được khảo sát trên hệ ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực TiO_2 , điện cực so sánh Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực đối Pt trong hệ điện ly Li_2SO_4 1M, K_2SO_4 0,5M, Na_2SO_4 1M, LiOH 1M, NaOH 1M, KOH 1M, sử dụng thiết bị Gambry 1010T, Mỹ. 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 lần lượt 5, 10, 20, 40, 60, 80 và 100 mV/s . Giá trị điện dung riêng được tính từ đường cong CV được xác định dựa vào công thức (1):

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

Trong đó, $\int IdE$ 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).

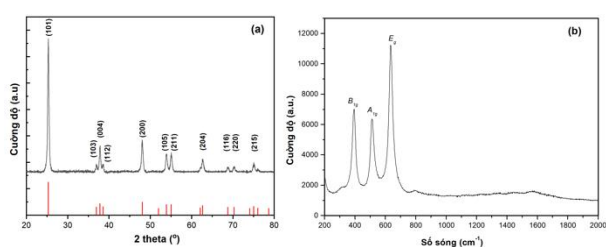
Phép đo dòng cố định được thực hiện trong cùng vùng thế với mật độ dòng 1 A/g trên thiết bị đo phóng-nạp LANHE CT2001A (Trung Quốc).

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc và hình thái vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO_2 được biểu diễn trên hình 2, các phổ nhiễu xạ cho thấy các đỉnh nhiễu

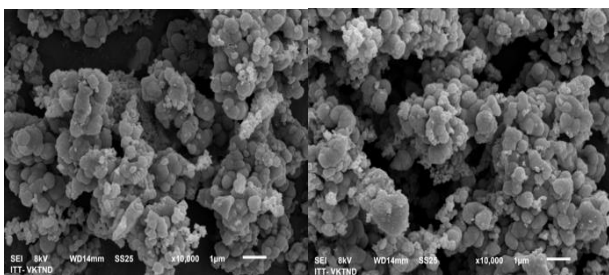
xạ xuất hiện ở các góc $2\theta = 25,31^\circ; 38,57^\circ; 53,89^\circ; 62,69^\circ$ thể hiện cho các mặt mạng (101); (004); (200); (105); (204) của TiO_2 pha anatase (ICSD-01-07802486). Ngoài ra, không nhận thấy sự xuất hiện của các pha khác. Vậy vật liệu TiO_2 tổng hợp được có độ tinh khiết cao. Phổ tán xạ Raman ở Hình 2b khẳng định sự có mặt của tinh thể anatase TiO_2 trong mẫu tổng hợp được thông qua sự có mặt của ba mũi dao động đặc trưng cho các mức dao động cơ bản của anatase TiO_2 (dao động B_{1g} ở khoảng $393 - 399\text{ cm}^{-1}$, dao động A_{1g} ở khoảng $510 - 516\text{ cm}^{-1}$ và dao động E_g ở khoảng $634 - 640\text{ cm}^{-1}$). Có thể thấy rõ các kết quả phân tích được từ phổ Raman rõ ràng cũng đồng nhất với kết quả XRD đã phân tích ở trên.



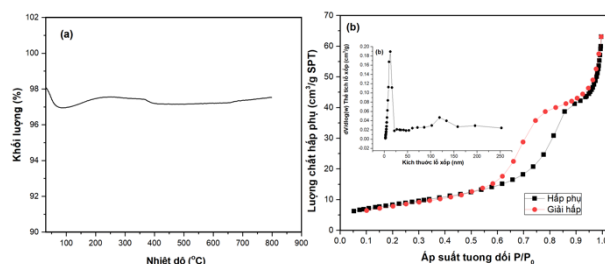
Hình 2: (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X và (b) phổ tán xạ Raman của mẫu TiO_2

Hình thái và kích thước hạt của vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) được trình bày ở Hình 3. Hình thái của TiO_2 có dạng hình cầu, kết tụ thành từng đám, kích thước hạt không đồng đều, dao động trong khoảng từ 300-700 nm.

Kết quả đặc trưng vật liệu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng ở Hình 4a cho thấy quá trình mất trọng lượng có thể chia làm ba giai đoạn: (i) từ nhiệt độ phòng đến $100\text{ }^\circ\text{C}$, (ii) từ $100-200\text{ }^\circ\text{C}$, và (iii) $200-800\text{ }^\circ\text{C}$. Giai đoạn thứ nhất, mất khoảng 2%, đây có thể quy kết do sự mất nước hấp phụ vật lý; Giai đoạn 2 có sự tăng nhẹ khối lượng khoảng 1%, có thể giải thích sự tăng khối lượng này là do oxi từ không khí. Giai đoạn thứ ba dường như không có sự thay đổi khối lượng đáng kể nào, chứng tỏ vật liệu TiO_2 đã tổng hợp có độ bền nhiệt tốt.



Hình 3: Ảnh SEM của mẫu TiO_2



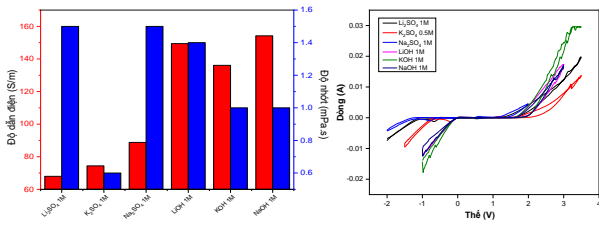
Hình 4: (a) Giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu; (b) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở $77\text{ }^\circ\text{K}$ (đường phân bố kích thước mao quản TiO_2) tổng hợp bằng phương pháp sol - gel

Kết quả ở hình 4b cho thấy hình dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở 77 K của mẫu TiO_2 thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC, ngưng tụ mao quản xảy ra rõ ràng ở áp suất tương đối 0,53 và đường đẳng nhiệt có một vòng trễ kiểu H3, chứng tỏ vật liệu TiO_2 có cấu trúc mao quản trung bình. Với vòng trễ trải dài từ áp suất tương đối 0,53 đến 0,96, vật liệu này có thể có mao quản hình khe hoặc dạng chai. Diện tích bề mặt riêng SBET cũng được tính từ phép đo là $50,0\text{ m}^2/\text{g}$. Đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu TiO_2 trải dài với nhiều pic trong khoảng 5 nm đến 250 nm, cho thấy vật liệu thu được có nhiều loại mao quản có kích thước khác nhau. Mũi cực đại ứng với đường kính mao quản khoảng 13 nm, do đó vật liệu TiO_2 chủ yếu gồm các mao quản trung bình, điều này phù hợp với nhận định thu được từ đường hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở Hình 4b.

Tính chất điện hóa

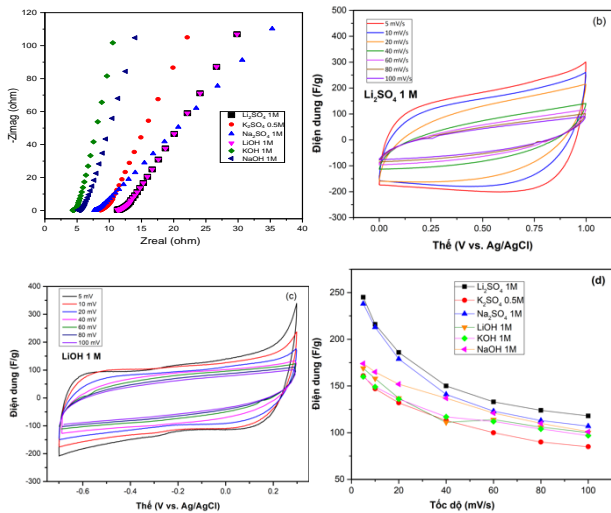
Để khảo sát ảnh hưởng của dung dịch điện li đến tính chất điện hoá của vật liệu. Phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện cho các hệ điện ly trên cơ sở các muối của liti, natri và kali. Nhìn chung, độ bền của các dung dịch điện ly trong khoảng 0,5-2 V (vs. Ag/AgCl).

Độ dẫn điện và độ nhớt của dung dịch $Li_2SO_4\text{ 1M}$, $K_2SO_4\text{ 0,5M}$, $Na_2SO_4\text{ 1M}$, $LiOH\text{ 1M}$, $KOH\text{ 1M}$, $NaOH\text{ 1M}$ của các dung dịch được khảo sát lần lượt thể hiện ở Hình 5 [11-14]. Biểu đồ cho thấy các dung dịch hidroxit có độ dẫn điện cao hơn các dung dịch sunfat, dung dịch hidroxit đều có độ dẫn điện trên 100 S/m , trong khi giá trị này của các dung dịch sunfat đều thấp hơn 100 S/m . Điều này có thể giải thích do KOH , $NaOH$, $LiOH$ là các dung dịch bazơ mạnh có khả năng điện ly mạnh.



Hình 5: Độ dẫn điện và độ nhớt của các dung dịch được khảo sát

Hình 6a mô tả đường cong Nyquist của điện cực TiO₂ trong tất cả các dung dịch được lựa chọn khảo sát trên. Đồ thị Nyquist của điện cực TiO₂ trong các dung dịch điện ly tương tự nhau, bao gồm một đường cong hình bán nguyệt ở tần số trung bình cao và một đường gần như thẳng đứng ở tần số thấp trung bình và tần số thấp.



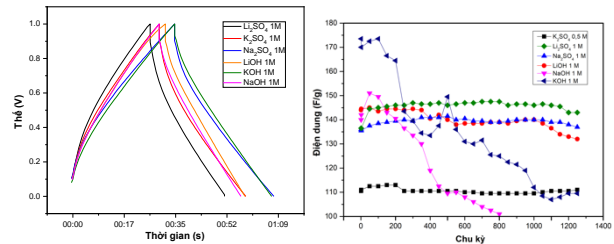
Hình 6: Đường cong Nyquist của điện cực TiO₂ trong các dung dịch Li₂SO₄ 1M, K₂SO₄ 0,5M, Na₂SO₄ 1M, LiOH 1M, KOH 1M, NaOH 1M tại nhiệt độ phòng

Trong hầu hết các trường hợp, các đường cong đi xuống cho thấy điện trở giữa điện cực và dung dịch điện ly nhỏ nhờ sự tồn tại của một số nhóm hoạt động trên bề mặt điện cực [15]. Trong hình đường kính của các hình bán nguyệt của Na₂SO₄ 1M, Li₂SO₄ 1M nhỏ nhất cho thấy sự phân tách hiệu quả của các cặp điện tử - lỗ trống cũng như sự dịch chuyển electron ra khỏi bề mặt điện cực TiO₂ diễn ra nhanh chóng và hiệu quả ở các dung dịch này.

Hình 6b-c là kết quả đo CV để khảo sát vùng thế hoạt động của điện cực TiO₂ trong các dung dịch Li₂SO₄ 1M và LiOH 1M. Từ biểu đồ có thể thấy rằng, vùng 0 – 1,0 V là vùng thế ổn định đối với các dung dịch trên, thuận lợi tiến hành các thử nghiệm điện hoá. Ở tốc độ quét chậm 5 mV/s, tất cả các đường CV đều có dạng chiếc lá đối xứng, không thấy xuất hiện các định oxi hoá khử cho thấy có sự xuất hiện của lớp điện dung kép

(double layer capacitance). CV dạng gần chiếc lá và đối xứng là những biểu hiện hoạt động tốt của vật liệu điện cực và nó có khả năng cho dòng điện lớn [16]. 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. Mặt khác, diện tích đường cong CV giảm dần khi tốc độ quét tăng dần.

Giá trị điện dung của TiO₂ thu được từ đồ thị CV trong các dung dịch ở tốc độ quét 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 mV/s được thể hiện ở Hình 6d. Điện dung của vật liệu TiO₂ trong các dung dịch điện ly khác nhau có sự chênh lệch lớn (Hình 6d). Điện dung của vật liệu trong các hệ điện ly các muối liti và natri cao hơn muối còn lại. Giá trị điện dung thu được lớn nhất tại tốc độ quét 5 mV/s là 245 F/g (Li₂SO₄ 1M), 238 F/g (Na₂SO₄ 1M), 161 F/g (K₂SO₄ 0,5M), 169 F/g (LiOH 1M), 174 F/g (NaOH 1M) và 160 F/g (KOH 1M). Ở tốc độ quét càng cao, điện dung của TiO₂ trong các dung dịch càng giảm và có xu hướng ổn định ở khoảng 100 F/g.



Hình 7: (a) Đường cong phóng nạp và (b) độ bền phóng nạp của điện cực TiO₂ với mật độ dòng điện 1 A/g trong các dung dịch điện ly Li₂SO₄ 1M, K₂SO₄ 0,5M, Na₂SO₄ 1M, LiOH 1M, NaOH 1M và KOH 1M

Hình 7a biểu diễn các đường cong phóng nạp của điện cực TiO₂ với mật độ dòng điện 1A/g khảo sát trong các dung dịch điện ly khác nhau. Nhìn vào biểu đồ nhận thấy, các đường cong phóng điện tích 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 Li₂SO₄ 1M cao, điện dung của điện cực trong Li₂SO₄ và Na₂SO₄ 1M cũng cao hơn hẳn các dung dịch còn lại với giá trị 143 F/g và 135 F/g, chứng tỏ điện cực hoạt động tốt hơn, có độ bền cao trong hệ điện ly Li₂SO₄ và Na₂SO₄ hơn so với các hệ điện ly còn lại.

Biến thiên điện dung sau 1250 chu kì phóng sạc của các mẫu ở các hệ điện ly Li₂SO₄ 1M, K₂SO₄ 0,5M, Na₂SO₄ 1M, LiOH 1M, NaOH 1M, KOH 1M được biểu diễn trong Hình 7b. Đối với các dung dịch NaOH 1M, KOH 1M khả năng phóng sạc của điện cực giảm dần theo sự tăng lên của chu kỳ, đặc biệt điện cực trong

dung dịch NaOH 1M không thể hoạt động khi quá 800 chu kì. Bên cạnh đó, điện cực hoạt động trong các dung dịch KOH 1M, Na₂SO₄ 1M, Li₂SO₄ 1M cho thấy độ ổn định chu kỳ tốt hơn so với điện cực trong các dung dịch còn lại với giá trị điện dung đạt 145 F/g (Li₂SO₄ 1M), 135 F/g (Na₂SO₄ 1M) và 110 F/g (K₂SO₄ 0,5M).

Kết luận

Vật liệu anatase TiO₂ đơn pha và cấu trúc ổn định, hoạt tính điện hóa tốt đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel có cấu trúc anatase. Kích thước hạt của vật liệu trong khoảng 450 - 900 nm và các hạt có hình dạng xác định. Vật liệu có khả năng lưu trữ năng lượng theo cơ chế giả tụ điện. Vật liệu điện cực TiO₂ có điện dung riêng cao nhất 145 F/g và 135 F/g để ổn định cao (1250 chu kì) khi hoạt động trong hệ điện ly Li₂SO₄ 1M và Na₂SO₄ 1M.

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.

Tài liệu tham khảo

- D. J. Ahirrao, H. M. Wilson, N. Jha, Appl. Surf. Sci. 491 (2019) 765-778. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.076>
- J. Sudarto, A. Subagio, P. Priyono, P. Pardoyo, R. Yudianti, S. Subhan, Makara J. Sci. 21(2) (2017) 53-58. <https://doi.org/10.7454/mss.v21i2.4230>
- F. Naeem, S. Naeem, Y. Zhao, Di. Wang, J. Zhang, Y. Mei, G. Huang, Nanoscale Res. Lett. 14 (2019) 92. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2912-3>
- P. Simon, Y. Gogotsi, Nat. Mater. 2008 7(11) 845-854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- B. E. Conway, Electrochem Supercapacitors (1999). https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6_2
- A. Burke, J. Power Sources 91(1) (2000) 37-50. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
- V. H. Pham, T. D. Nguyen-Phan, X. Tong, B. Rajagopalan, J. S. Chung, J. H. Dickerson, Carbon N. Y. 126 (2018) 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.026>
- S. Yang, Y. Li, J. Sun, B. Cao, J. Power Sources 431 (January) (2019) 220-225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.016>
- L. Xia, L. Yu, D. Hu, G. Z. Chen, Mater. Chem. Front. 1(4) (2017) 584-618. <https://doi.org/10.1039/C6QM00169F>
- G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 41(2) (2012) 797-828. <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>
- A. Cartón, F. Sobrón, S. Bolado, J. I. Gerbolés, J. Chem. Eng. Data 40(4) (1995) 987-991. <https://doi.org/10.1021/JE00020A057>
- I. M. Abdulagatov, N. D. Azizov, Int. J. Thermophys., 26(3) (2005) 593-635. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-5567-5>
- I. M. Abdulagatov, A. Zeinalova, N. D. Azizov, Fluid Phase Equilib. 227(1) (2005) 57-70. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.10.028>
- M. M. Vadiyar, S. C. Bhise, S. K. Patil, S. S. Kolekar, J. Y. Chang, A. V. Ghule, ChemistrySelect 1(5) (2016) 959-966. <https://doi.org/10.1002/slct.201600151>
- D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellisb, D. Kovacheva, J. Power Sources 165(2) (2007) 491-499. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.025>
- R. M. Silva, A. C. Bastos, F. J. Oliveira, D. E. Conte, Y. Fan, N. Pinna, R. F. Silva, J. Mater. Chem. A 3(34) (2015) 17804-17810. <https://doi.org/10.1039/C5TA03734D>