

## Ảnh hưởng của sự pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit đến tính chất siêu tụ điện hóa của màng mỏng mangan đioxit

Effect of Doping Nickel Oxide and Hybrid Graphene Oxide on Electrochemistry Supercapacitor Characteristics of Manganese Dioxide Thin Film

Lê Đại Dương, Bùi Thị Thanh Huyền\*, Hoàng Thị Bích Thủy

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 02-6-2017; chấp nhận đăng: 25-01-2018

### Tóm tắt

Màng mỏng mangan đioxit và mangan đioxit có pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit có cấu trúc nano đã được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa chronopotentiometry. Vật liệu mangan đioxit có điện dung riêng lớn nhất đạt 349,93 F/g, độ bền phóng nạp là 73,81% sau 500 chu kỳ quét thế. Khi được pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit, độ xốp của vật liệu tăng, làm tăng điện dung riêng của vật liệu. Vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit có điện dung riêng đạt lớn nhất là 384,56 F/g. Vật liệu composite mangan đioxit / graphene oxit có điện dung riêng lớn nhất đạt 412,55 F/g, có độ xốp lớn và độ bền phóng nạp cao, đạt 82,23% sau 500 chu kỳ quét thế.

Từ khóa: Mangan đioxit, pha tạp niken oxit, lai hóa graphene oxit, chronopotentiometry.

### Abstract

Nanostructured thin films of manganese dioxide and manganese dioxide doped with nickel oxide and hybridized graphene oxide are synthesized by electrochemical chronopotentiometry method. Manganese dioxide has the highest specific capacitance of 349.93 F/g; charge-discharge stability remains 73.81% after 500 CV cycles. When doped with nickel oxide and hybridized graphene oxide, porosity of the material increases, therefore, the specific capacitance of the material increases. Manganese dioxide doped with nickel oxide exhibits a specific capacitance of 384.56 F/g. The composite film manganese dioxide / graphene oxide offers the highest specific capacitance of 412.55 F/g, the large porosity and high charge-discharge stability; maintain 82.23% of its initial specific capacitance after 500 CV cycles of the charge-discharge operation.

Keywords: Manganese dioxide, doped nickel oxide, hybrid graphene oxide, chronopotentiometry.

### 1. Đặt vấn đề

Ngày nay, siêu tụ điện được ứng dụng rất rộng rãi bởi siêu tụ kết hợp được hai đặc tính ưu việt của ắc quy và tụ điện, đó là: (i) khả năng tích trữ năng lượng cao như ắc quy và (ii) khả năng phóng nạp cực nhanh giống như tụ điện. Các vật liệu có thể sử dụng làm siêu tụ gồm nhóm vật liệu cacbon [1,2]; nhóm vật liệu polymer [3]; nhóm vật liệu oxit kim loại và oxit rutini ( $\text{RuO}_2$ ) [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 và thân thiện với môi trường [3,8,9].

Trong số các vật liệu này, mangan oxit 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 [10,11]. Hơn nữa, vật liệu này có thể làm việc trong môi trường trung tính. Do đó, nó đang là vật liệu thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới. 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. Những nhược điểm này của vật liệu có thể được cải thiện bằng cách tổ hợp với vật liệu nano [1,2,12], thay đổi kỹ thuật chế tạo [10,11,13-16] hoặc pha tạp kim loại chuyển tiếp [4-6,17]. Phương pháp điện hóa là phương pháp hiệu quả để chế tạo điện cực mangan oxit bởi phương pháp này cho phép kết tủa trực tiếp màng oxit lên điện cực. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy, việc pha tạp (doping) các kim loại chuyển tiếp (Ni, Co, Mo, Fe...) và lai hóa graphene vào mangan đioxit có thể thực hiện bằng phương pháp điện hóa với các kỹ thuật khác nhau: phương pháp thế động (potentiodynamic) [8], phương pháp thế không đổi [3], phương pháp dòng không đổi [7,18], phương pháp thế tĩnh (potentiostatic) và phương pháp quét thế

\* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 989203629  
Email: huyen.buithithanh@hust.edu.vn

tuần hoàn [19]. Kết quả cho thấy dung lượng của oxit mangan sau pha tạp hoặc lai hóa tăng và chúng đều có tính chất điện hóa tốt hơn [3,7,8].

Nghiên cứu này trình bày ảnh hưởng của việc pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit đến hình thái cấu trúc và đặc tính siêu tụ của mangan đioxit được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa chronopotentiometry.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Tổng hợp vật liệu mangan đioxit bằng phương pháp điện hóa

- Chuẩn bị điện cực:

Điện cực làm việc là graphit khối, có diện tích bề mặt làm việc là 1cm<sup>2</sup>. Trước khi điện kết tủa, bề mặt điện cực được mài nhẵn bằng giấy nhám 800, 1000, 1500 và 2000. Mẫu được rửa sạch bằng xà phòng, tráng nước cất rồi được khắc mòn trong axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2M trong 15 phút. Sau đó, mẫu được lấy ra rửa sạch siêu âm trong nước cất 15 phút, làm khô và sấy 100°C trong 2 giờ. Mẫu được lưu trong bình hút ẩm 24 giờ sau đó được xác định khối lượng bằng cân phân tích Satorius TE-214S, độ chính xác 0,1 mg. Điện cực đối là lưới titan phủ hỗn hợp oxit. Điện cực so sánh là điện cực bạc clorua bão hòa (Ag/AgCl).

- Dung dịch điện phân được chuẩn bị từ Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O tinh khiết (Trung Quốc), graphene oxit (Sigma-Aldrich), phụ gia và nước cất có thành phần như trong bảng 1.

**Bảng 1.** Thành phần dung dịch điện phân

Thành phần \ Mẫu	Mangan đioxit	Lai hóa graphene oxit	Pha tạp niken oxit
	Mẫu M	Mẫu G	Mẫu N
[EDTA] (mol/L)	0,20	0,2	0,20
[Mn <sup>3+</sup> ] (mol/L)	0,30	0,3	0,25
[Ni <sup>2+</sup> ] (mol/L)	-	-	0,05
[Mn <sup>3+</sup> ]:[Ni <sup>2+</sup> ]	-	-	9:1
Graphene oxit (mg/L)	-	10	-
SDS (g/L)	-	0,2	-

\* SDS: Sodium dodecyl sulfate (chất hoạt động bề mặt)

- Chế độ điện kết tủa: Quá trình điện kết tủa được tiến hành trên máy AUTOLAB PGSTAT 302N (Hà Lan) với hệ 3 điện cực, mật độ dòng không đổi ở 7 A/dm<sup>2</sup> trong 6 phút. Dung dịch được khuấy từ với tốc độ 200 vòng/phút, nhiệt độ dung dịch được duy trì ở 80 ± 1 °C.

Sau khi điện phân, mẫu được rửa bằng nước cất nhiều lần, để khô ngoài không khí ở nhiệt độ phòng, sau đó sấy trong tủ sấy ở 100°C trong 2 giờ. Mẫu sấy

xong được làm nguội, để trong bình hút ẩm 24 giờ rồi đem cân xác định khối lượng sau điện kết tủa.

### 2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hình thái bề mặt và thành phần của màng vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét và phổ tán xạ năng lượng tia X trên thiết bị FESEM S4800-Hitachi (Nhật Bản), tích hợp bộ phận tán xạ năng lượng tia X (Emax-Horiba).

Đặc tính siêu tụ của vật liệu tổng hợp được nghiên cứu sử dụng hai kỹ thuật:

(i) Phương pháp quét thế tuần hoàn (CV) sử dụng khoảng quét từ -0,2V đến 0,8V vs. Ag/AgCl với các tốc độ quét thế khác nhau để xác định điện dung riêng và độ bền phóng nạp của vật liệu. Điện dung riêng được xác định theo công thức (1).

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta E} = \frac{Q}{m \cdot \Delta E} \quad (1)$$

Trong đó: C là điện dung riêng (F/g); 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 của vật liệu (g); Q là điện lượng phóng nạp (culong) và được tính bởi công thức:

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

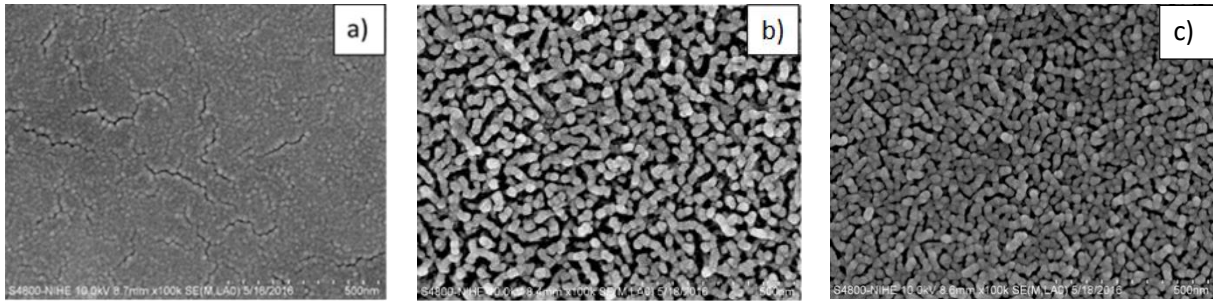
(ii) Phương pháp chronopotentiometry: Vật liệu được phóng và nạp trong khoảng điện thế từ 0 - 0,8 V bằng dòng một chiều không đổi với các mật độ dòng phóng nạp khác nhau: 0,5 mA/cm<sup>2</sup>, 1 mA/cm<sup>2</sup>, 1,5 mA/cm<sup>2</sup>, 2 mA/cm<sup>2</sup> và 5 mA/cm<sup>2</sup>.

## 3. Kết quả và thảo luận

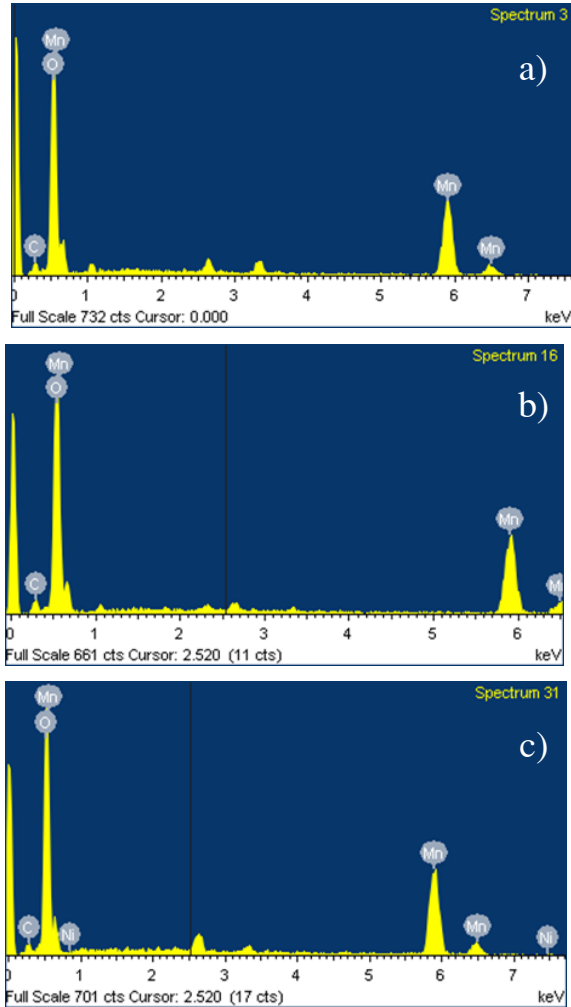
### 3.1. Hình thái cấu trúc và thành phần của vật liệu

#### 3.1.1. Hình thái bề mặt của vật liệu

Hình thái bề mặt của mangan đioxit trước và sau khi pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FESEM), kết quả được chỉ ra ở hình 1. Kết quả cho thấy, vật liệu M (hình 1a) có cấu trúc dạng hạt và có xu hướng co cụm lại gần nhau, bề mặt vật liệu kém xốp, xuất hiện rãnh nhỏ. Khi lai hóa graphene oxit (hình 1b), cấu trúc dạng hạt rõ rệt nhất. Khi pha tạp niken oxit (hình 1c), vật liệu có cấu trúc dạng hạt tách rời nhau hơn so với khi chưa pha tạp. Đường kính hạt khi pha tạp niken oxit và lai hóa graphen khoảng 30 ÷ 40 nm, chúng phân bố đều trên bề mặt và liên kết với nhau tạo nên cấu trúc xốp. Vì vậy, vật liệu tổng hợp được khi pha tạp niken oxit N và lai hóa graphene oxit có cấu trúc xốp hơn so với mẫu M. Vì vậy sẽ có nhiều lỗ, rãnh để các cation có kích thước nhỏ như H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, hay Li<sup>+</sup> dễ dàng khuếch tán vào sâu bên trong cấu trúc vật liệu [10]. Điều đó có thể dự đoán điện tích bề mặt vật liệu mẫu G có thể lớn hơn.



**Hình 1.** Ảnh FESEM của các vật liệu tổng hợp trong các dung dịch khác nhau: (a) Mẫu M, (b) Mẫu G và (c) Mẫu N



**Hình 2.** Phổ EDX của các vật liệu tổng hợp trong các dung dịch khác nhau: a) mẫu M, b) mẫu G và c) mẫu N

**3.1.2. Thành phần hóa học**

Phổ EDX của mẫu mangan đioxit và các mẫu mangan đioxit pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit được trình bày trên hình 2.

Kết quả phân tích phổ EDX được đưa ra trong bảng 2. Từ kết quả EDX cho thấy, vật liệu được tổng

hợp trên điện cực graphite được cấu thành bởi các nguyên tố O, Mn và C. Riêng mẫu N được pha tạp niken oxit cho thấy có thêm 0,19% Ni. Hàm lượng cacbon của mẫu M và mẫu N được xác định là 10,56% và 9,05%, biết đến là cacbon trong vật liệu nền graphite. Ở mẫu có lai hóa graphene oxit, lượng cacbon tăng lần lượt 2,78% và 4,29% so với mẫu M và N cho thấy graphene oxit đã tham gia vào cấu trúc vật liệu.

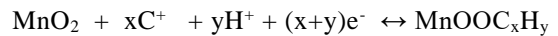
**Bảng 2.** Kết quả chụp EDX của các mẫu mangan đioxit và mangan đioxit pha tạp / lai hóa

Thành phần nguyên tố (%)	Mẫu M	Mẫu G	Mẫu N
Mn	24,24	22,00	25,98
O	65,20	64,66	64,78
C	10,56	13,34	9,05
Ni	-	-	0,19

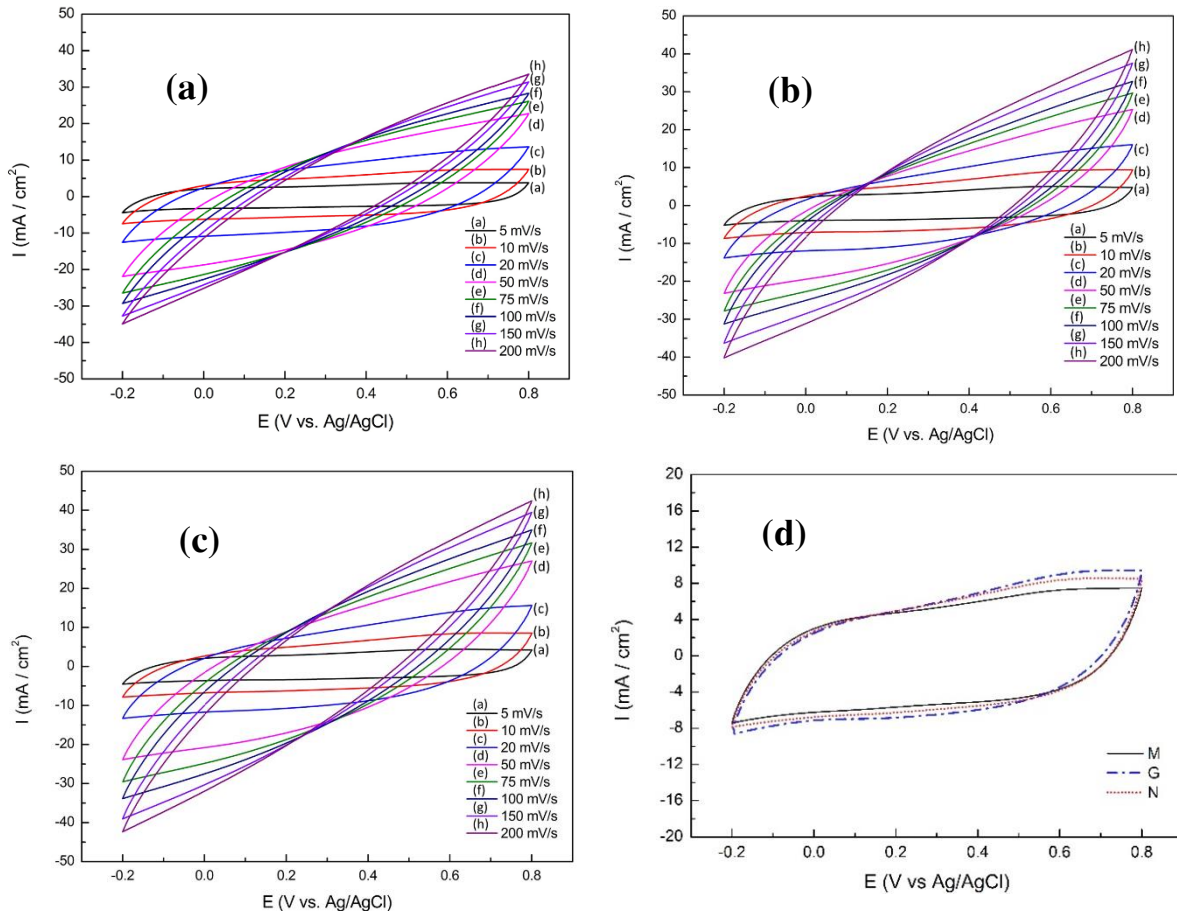
**3.2. Hoạt tính điện hóa của vật liệu tổng hợp**

**3.2.1. Đặc trưng CV và điện dung riêng của vật liệu**

Các mẫu mangan đioxit và mangan đioxit pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit được quét CV trong dung dịch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M lần lượt ở các tốc độ quét thế 5, 10, 20, 50, 75, 100, 150 và 200 mV/s. Kết quả quét CV của các mẫu M, G và N (hình 3) cho thấy khi tốc độ quét thế tăng thì dạng điện đường CV dần trở nên dốc hơn, điều này có thể do tại các tốc độ quét thế lớn, các ion cài và giải cài không kịp thoát ra khỏi cấu trúc vật liệu. Quá trình cài và giải cài các ion C<sup>+</sup> (ở đây là Na<sup>+</sup>) vào trong cấu trúc vật liệu theo phản ứng:



So sánh đặc tính CV của các vật liệu ở cùng vận tốc quét thế 10 mV/s (hình 3d) thấy rằng, các đường CV của vật liệu có hoặc không được pha tạp hay lai hóa đều có dạng hình chữ nhật, giống với đường phóng nạp đặc trưng của tụ điện lí tưởng. Như vậy, vật liệu tổng hợp dù được pha tạp hoặc lai hóa hay không đều có thể ứng dụng làm vật liệu cho siêu tụ.



**Hình 3.** Đường cong CV của vật liệu mangan đioxit mẫu M (a), lai hóa graphene oxit mẫu G (b), pha tạp niken oxit mẫu N (c) tại các tốc độ quét khác nhau ở chu kỳ thứ 10 và đường cong CV của cả 3 loại vật liệu tại tốc độ quét thế 10 mV/s ở chu kỳ 10 (d)

**Bảng 3.** Khối lượng và điện dung riêng của các vật liệu ( $v = 10 \text{ mV/s}$ )

Thông số	Mẫu	Mangan đioxit	Lai hóa graphene oxit	Pha tạp niken oxit
		Mẫu M	Mẫu G	Mẫu N
m (mg)		1,6	1,6	1,6
$Q_+$ (mC)		497,28	572,95	547,01
$Q_-$ (mC)		-510,64	-577,65	-552,21
$Q_{tb}$ (mC)		503,96	575,30	549,61
C (F/g)		314,98	359,56	343,51

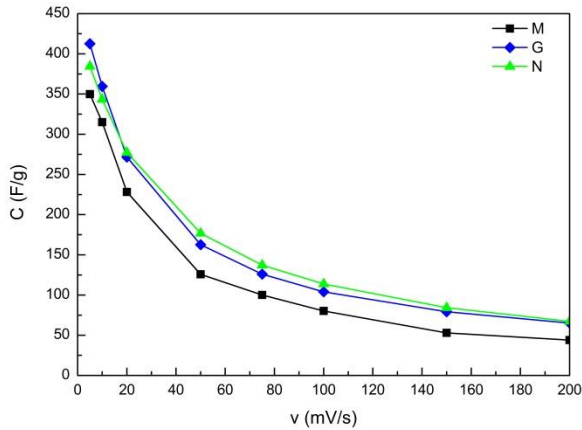
Đối với các vật liệu được pha tạp niken oxit hay lai hóa graphene oxit, đường CV đều có cường độ dòng lớn hơn so với vật liệu chưa pha tạp. Điều này chứng tỏ việc pha tạp hay lai hóa đã có tác dụng làm tăng điện dung riêng của vật liệu. Thật vậy, điện dung riêng của từng loại vật liệu được tính toán theo công thức (1). Kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Ở tốc độ quét 10 mV/s, điện dung riêng của vật liệu mangan đioxit (mẫu M) là 314,98 F/g. Khi pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit, điện dung

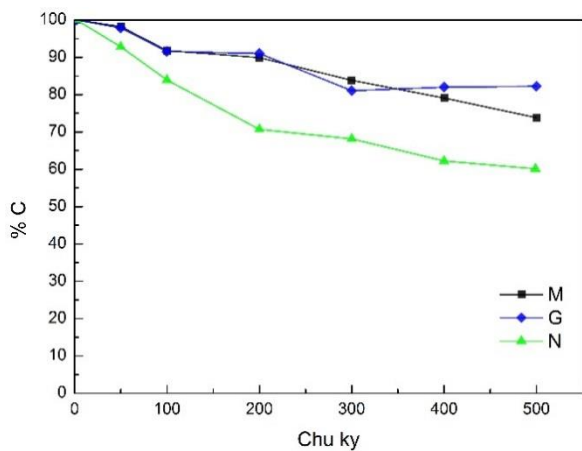
riêng của chúng lần lượt là 343,51 F/g (tăng 9,06%) và 359,56 F/g (tăng 14,15%) so với mẫu M. Kết quả này cho thấy, điện dung riêng của các vật liệu nghiên cứu M, G và N cũng tương đương với một số công bố trước đây [20,21]. Điều này có thể giải thích là do vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit có độ xốp lớn hơn nên làm tăng điện dung riêng và đặc tính siêu tụ cho vật liệu.

Các kết quả cho thấy khi tăng tốc độ quét thế thì điện dung riêng của vật liệu giảm đi. Ở tốc độ quét 5 mV/s, vật liệu mangan đioxit có điện dung riêng lớn nhất đạt 349,93 F/g. Khi được pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit, điện dung riêng đạt lớn nhất lần lượt là 384,56 F/g và 412,55 F/g. Tuy nhiên, trong khoảng tốc độ quét từ 5 ÷ 100 mV/s thì điện dung riêng của vật liệu vẫn lớn, lớn hơn 100 F/g và ở tốc độ phóng nạp cao (100 mV/s) thì vật liệu vẫn cho đáp ứng phóng nạp tốt.

Để khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ quét đến điện dung riêng của vật liệu ta tiến hành quét CV 3 mẫu vật liệu trên ở các tốc độ quét khác nhau từ 5 mV/s đến 200 mV/s. Kết quả đo được thể hiện ở hình 4.



**Hình 4.** Ảnh hưởng của tốc độ quét đến điện dung riêng của vật liệu



**Hình 5.** Sự sụt giảm điện dung riêng theo chu kỳ của vật liệu mangan đioxit và mangan đioxit có pha tạp / lai hóa ở tốc độ quét 20 mV/s

3.2.2. Độ bền phóng nạp

Tuổi thọ của siêu tụ có thể được xác định thông qua mức độ giảm điện dung của tụ sau một thời gian làm việc. Trong nghiên cứu này, sự giảm điện dung riêng của vật liệu M, G, N được đánh giá sau 500 chu kì quét thể vòng (CV) trong dung dịch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, với tốc độ quét 20mV/s. Kết quả thu được thể hiện trên bảng 4 và hình 5. Điện dung riêng của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit giảm dần theo số chu kỳ quét. Sự suy giảm điện dung của vật liệu khi tăng số chu kỳ quét CV có thể do hai nguyên nhân: (i) Do sự ăn mòn vật liệu trong quá trình hoạt động; (ii) Do sự suy giảm đặc tính cải và giải cải của vật liệu trong quá trình quét CV [22].

Nếu quá trình cải và giải cải diễn ra thuận lợi và sự thay đổi thể tích của oxit khi cải và giải cải là nhỏ, không đáng kể, không làm tăng điện trở kết nối giữa các hạt tinh thể thì điện dung riêng của vật liệu sau 500 chu kỳ quét CV sẽ giảm xuống ít hơn.

Từ các kết quả trên ta thấy, độ bền phóng nạp của vật liệu composite mangan đioxit/ graphene oxit là tốt nhất, hay nói cách khác việc lai hóa với graphene oxit đã nâng cao điện dung riêng và độ bền phóng nạp của mangan đioxit. Điều này có thể do graphene oxit thêm vào làm tăng độ xốp, độ dẫn và hiệu ứng tụ lớp kép cho vật liệu tổng hợp.

**Bảng 4.** Sự phụ thuộc của điện dung riêng vào số chu kỳ quét thể

Chu kỳ	Điện dung của vật liệu (F/g)		
	Mẫu M	Mẫu G	Mẫu N
10	231,05	278,53	250,42
100	213,85	256,60	212,52
200	209,40	255,07	178,98
300	195,19	227,09	172,53
400	184,16	229,78	157,59
500	171,92	230,49	152,23
Độ bền phóng nạp sau 500 CV	73,81%	82,23%	60,11%

3.2.3. Phóng nạp ở dòng không đổi

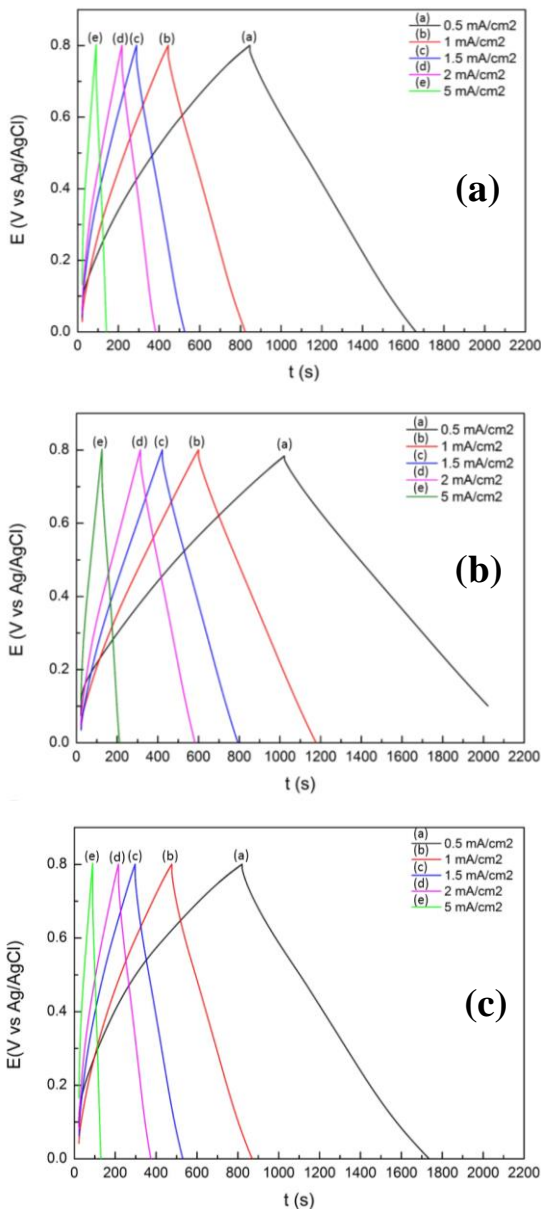
Kết quả đường biểu diễn mối quan hệ giữa điện thế và thời gian (hình 6) của cả ba mẫu đều có dạng tam giác cân - dạng đặc trưng cho đường phóng nạp của siêu tụ lí tưởng. Mẫu G là mẫu composite mangan đioxit / graphene oxit có dạng cân nhất cho thấy tính thuận nghịch tốt nhất. Nhìn chung, ở mật độ dòng thấp (0,5 mA/cm<sup>2</sup>), cả 3 mẫu đều cho đường biểu thị có dạng tam giác cân hơn so với phóng nạp ở mật độ dòng cao.

Từ các dữ liệu phóng nạp sau 500 chu kỳ của các đồ thị hình 6, đã tính được hiệu suất phóng nạp (hiệu suất culong) của các vật liệu, kết quả được thể hiện trong bảng 5. Hiệu suất culong của chế độ phóng nạp với mật độ dòng thấp cao hơn ở chế độ mật độ dòng cao. Điều này là do ở tốc độ phóng nạp cao, quá trình giải cải các ion không kịp thoát ra nên thời gian phóng thấp hơn, thời gian phóng thấp nên hiệu suất culong của mẫu cũng thấp. Khi mật độ dòng tăng từ 0,5 mA/cm<sup>2</sup> đến 5 mA/cm<sup>2</sup> thì mẫu N có hiệu suất culong giảm nhanh nhất, mẫu G giảm ít nhất.

Mẫu G có hiệu suất culong cao nhất ở mật độ dòng phóng nạp 5 mA/cm<sup>2</sup> vì độ xốp của vật liệu mangan đioxit được tăng nhiều khi lai hóa graphene oxit, giúp cho ion giải cải thoát ra dễ dàng hơn các mẫu còn lại. Riêng mẫu N, hiệu suất phóng nạp lớn hơn 100% có thể là do ở các chu kỳ nạp ban đầu, điện tích được nạp đầy, các ion khó giải cải hoàn toàn, vì vậy được tích lại. Đến các chu kỳ sau (sau 500 chu kỳ), quá trình cải và giải cải đều dễ dàng và các ion còn tích lại ở chu kỳ trước được giải cải ở chu kỳ sau, dẫn đến hiệu suất phóng nạp đạt >100%.

**Bảng 5.** Hiệu suất phóng nạp của các vật liệu ở chu kỳ 500

Hiệu suất (%)	Dòng điện				
	0,5 (mA/cm <sup>2</sup> )	1 (mA/cm <sup>2</sup> )	1,5 (mA/cm <sup>2</sup> )	2 (mA/cm <sup>2</sup> )	5 (mA/cm <sup>2</sup> )
Mẫu M	99,22	89,64	88,60	84,80	73,67
Mẫu G	99,92	99,86	92,33	91,06	82,40
Mẫu N	114,49	86,32	84,40	81,34	58,99



**Hình 6.** Đường phóng nạp của vật liệu mangan đioxit (a); mangan đioxit lai hóa graphene oxit (b) và mangan đioxit pha tạp niken oxit (c)

Như vậy, việc pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit đã làm tăng điện dung riêng của vật liệu

mangan đioxit. Điều này có thể do: (i) khi kim loại chuyển tiếp tham gia vào cấu trúc sẽ làm mở rộng phạm vi thay đổi số oxy hóa của vật liệu [3]; (ii) sự tham gia của graphene oxit vào màng MnO<sub>2</sub> đã làm tăng độ xốp (tăng điện dung lớp kép, nâng cao tính thuận nghịch của vật liệu), giảm điện trở (thúc đẩy quá trình Faraday) [1,12]. Vì vậy làm cho quá trình cài và giải cài được diễn ra thuận lợi hơn so với khi chưa pha tạp / lai hóa.

Độ tăng điện dung và hiệu suất phóng nạp của các vật liệu nghiên cứu được sắp xếp theo thứ tự: Mẫu composite MnO<sub>2</sub> / graphen oxit > Mẫu MnO<sub>2</sub>-NiO > MnO<sub>2</sub>. Điều này có thể do vật liệu composite MnO<sub>2</sub> / graphen oxit có độ xốp lớn nhất và độ dẫn cao hơn cả trong 3 mẫu M, G và N.

**4. Kết luận**

Đã tổng hợp thành công vật liệu mangan đioxit và mangan đioxit pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit cấu trúc nano (30 ÷ 40 nm) bằng phương pháp điện hóa.

Vật liệu mangan đioxit có điện dung riêng đạt C<sub>max</sub> = 349,93 F/g (v = 5 mV/s), độ bền phóng nạp là 73,81% sau 500 chu kỳ quét CV.

Khi vật liệu mangan đioxit được pha tạp niken oxit và lai hóa graphene oxit đã làm tăng độ xốp và độ dẫn của vật liệu, vì vậy làm tăng điện dung riêng của vật liệu. Độ tăng điện dung và hiệu suất phóng nạp của các vật liệu nghiên cứu được sắp xếp theo thứ tự: Vật liệu composite MnO<sub>2</sub> / graphen oxit (mẫu G) > MnO<sub>2</sub>-NiO (mẫu N) > MnO<sub>2</sub> (mẫu M).

Vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit có điện dung riêng đạt C<sub>max</sub> = 384,56 F/g (v = 5 mV/s); Vật liệu composite MnO<sub>2</sub> / graphen oxit có điện dung riêng lớn nhất đạt C<sub>max</sub> = 412,55 F/g (v = 5 mV/s), có độ xốp lớn nhất và độ bền phóng nạp cao nhất, đạt 82,23% sau 500 chu kỳ quét CV.

Lời cảm ơn. Công trình đã được hỗ trợ kinh phí từ Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (T2016-PC-161) và Quỹ nghiên cứu của Viện Hàn lâm Khoa học Thế giới (TWAS) (No: 14-107RG/CHE/AS\_G-Unesco FR: 324028603).

**Tài liệu tham khảo**

- [1]. Cheng, Q.; Tang, J.; Ma, J.; Zhang, H.; Shinya, N.; Qin, L. C., *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, (2011) 17615–17624.
- [2]. Inagaki, M.; Konno, H.; Tanaike, O., *Journal of Power Sources*, 195, (2010) 7880–7903.
- [3]. Hae-Min Lee, Kangtaek Lee, Chang-Koo Kim, *Materials*, 7, (2014) 265-274.
- [4]. Ming - Tsung Lee, Jeng - Kuei Chang, Wen - Ta Tsai, Chung - Kwei Lin, *Journal of Power Sources*, 178 (1), (2008) 478.
- [5]. Ming - Tsung Lee, Jeng - Kuei Chang, Yao-Tsung Hsieh, Wen - Ta Tsai, *Journal of Power Sources* 185 (2), (2008) 1555.
- [6]. Jeng Kuei Chang, Wen Chien Hsieh, Wen Ta Tsai, *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (1-2), (2008) 667-674.
- [7]. Mai Thanh Tung, Hoang Thi Bich Thuy, Le Thi Thu Hang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 15, (2015) 1-8.
- [8]. Kalakodimi Rajendra Prasad, Norio miura, *Electrochemistry Communications*, 6 (10), (2004) 1004-1008.
- [9]. Trung Dung Dang, Arghya Narayan Banerjee, Sang Woo Joo, and Bong-Ki Min, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2014) 9743-9753.
- [10]. Rongrong Jiang, Tao Huang, Jiali Liu, Jihua Zhuang, Aishui Yu, *Electrochimica Acta*, 54 (11), (2009) 3047–3052.
- [11]. Khaled Parvez, Rongjin Li, Sreenivasa Reddy Puniredd, Yenny Hernandez, Felix Hinkel, Suhao Wang, Xinliang Feng, and Klaus Mullen, *VOL. 7, NO. 4*, (2013) 3598–3606.
- [12]. Liu, C. G.; Yu, Z. N.; Neff, D.; Zhamu, A.; Jang, B. Z., *Nano Letter*, 10, (2010) 4863–4868.
- [13]. Chin-Yi Chen, Sheng-Chang Wang, Yue-Han Tien, Wen-Ta Tsai, Chung-Kwei Lin, *Thin Solid Films*, 518, (2009) 1557–1560.
- [14]. Chung-Kwei Lin, Kai-Han Chuang, Chia-Yen Lin, Chien-Yie Tsay, Chin-Yi Chen, *Surface & Coatings Technology*, 202, (2007) 1272–1276.
- [15]. Suh Cem Pang, Marc A. Anderson, Thomas W. Chapman, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2), (2000) 444-450.
- [16]. Dongfang Yang, *Journal of Power Sources*, Volume 228, (2012) 89-96.
- [17]. Jeng Kuei Chang, Ming Tsung Lee, Chiung Hui Huang, Wen Ta Tsai (2008), *Materials Chemistry and Physics*, 108 (1), 124-131.
- [18]. D.P. Dubal, W.B. Kim, C.D. Lokhande, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, (2012) 18.
- [19]. H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, P. La'le Badakhshan, *Current Applied Physics*, Volume 14, Issue 2, (2014) 187-191.
- [20]. Hao Chen et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (11) (2014) 8621–8630.
- [21]. Guihua Yu et al., *Nano Lett.*, 11 (10) (2011) 4438-4442.
- [22]. S.L.Kuo, J.F. Lee, N.L. Wu, *Journal of the Electrochemical Society*, 154, (2007) A34.