

Tổng hợp, đặc trưng của vật liệu cacbon xốp meso CMK-3 đi từ khuôn cứng SBA-15 và khả năng ứng dụng làm siêu tụ điện hóa

Synthesis, Characteristics of CMK-3 Carbon Materials Derived on Various SBA-15 Templates and
their Application in Electrochemical Supercapacitors

Bùi Thị Thanh Huyền¹, Lê Thị Thu Hằng^{2*}

¹ Trường Đại học Xây dựng - Số 55 Giải Phóng, Hai Bà Trưng, Hà Nội

² Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 09-9-2019; chấp nhận đăng: 20-3-2020

Tóm tắt

Vật liệu khuôn SBA-15 đã tổng hợp thành công từ nguồn hóa chất tinh khiết ở các chế độ khuấy trộn 2, 6, 10 phút và nhiệt độ thủy nhiệt 80, 100, 120°C. Bằng kỹ thuật thẩm ướt sucrose như là nguồn cacbon, vật liệu cacbon xốp meso CMK-3 đã được tổng hợp từ các vật liệu khuôn silica SBA-15 khác nhau. Kết quả nghiên cứu SEM, TEM, XRD và BET cho thấy, các mẫu CMK-3 chế tạo được là vật liệu cacbon xốp meso, có cấu trúc trật tự, tồn tại ở trạng thái vô định hình. CMK-3 có hình thái dạng que ngắn với kích thước khoảng 800 nm, tương tự như hình dáng của khuôn SBA-15. Đường cong quét thế vòng cho thấy CMK-3 sử dụng khuôn SBA-15 được thủy nhiệt ở 100 °C là mẫu cho đáp ứng siêu tụ tốt nhất.

Từ khóa: Cacbon xốp meso, CMK-3, SBA-15, siêu tụ, thẩm ướt sucrose

Abstract

In this work, mesoporous silica SBA-15 has been synthesized from pure chemicals at different stirring regimes (2, 6, 10 minutes) and hydrothermal temperatures (80, 100, 120°C). Then, ordered mesoporous carbon materials (CMK-3) with very high surface area and pore volume has been successfully prepared by incipient wetness impregnation technique using sucrose as carbon source and SBA-15 as hard templates. The obtained results of SEM, TEM, XRD and BET analyses showed that the synthesized CMK-3 samples possessed ordered mesoporous structure, and existed amorphous phase. The CMK-3 materials were composed of short nanorods with a size of 800 nm, which is analogous to the SBA-15 templates. The measured cyclic voltammetry results demonstrated that the CMK-3/100 electrode with the SBA-15 template synthesized at 100°C exhibited the excellent supercapacitive behavior in 6 M KOH electrolyte with a highest specific capacitance of 95.8 F/g.

Keywords: Mesoporous carbon, CMK-3, SBA-15, supercapacitor, sucrose impregnation

1. Mở đầu

Vật liệu cacbon mao quản trung bình (MQTB) là chất rắn cấu thành chủ yếu từ cacbon, có cấu trúc mao quản phát triển, kích thước mao quản từ 2-50nm, diện tích bề mặt riêng lớn khoảng 1000 m²/g, độ xốp lớn, hóa tính cao và ổn định nhiệt. Vật liệu cacbon MQTB được biết đến từ năm 1992 bởi Ryoo và cộng sự [1], đến nay nó được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như công nghiệp hóa chất, hấp phụ, tách chất, điện cực cho pin, ắc quy ion liti, pin nhiên liệu, chất hấp phụ, chất mang,... Trong những năm gần đây, cacbon MQTB được nghiên cứu làm điện cực mới cho siêu tụ do diện tích bề mặt cao, cung cấp không gian lớn bên trong lỗ xốp cho phép vận chuyển electron và các ion dễ dàng. Ưu điểm của nó bao gồm chi phí thấp, dễ sản xuất, ổn định và thân thiện với môi trường...

Trong các phương pháp điều chế vật liệu cacbon xốp MQTB (xốp meso), phương pháp khuôn mẫu mềm và phương pháp khuôn mẫu cứng được sử dụng hiệu quả [2]. Phương pháp khuôn mẫu mềm cho phép chế tạo cacbon xốp meso mà không cần sử dụng công đoạn khắc mòn bởi HF hoặc NaOH để loại bỏ khuôn. Việc loại bỏ khuôn mẫu mềm trong quá trình tổng hợp tiến hành dễ dàng và an toàn hơn. Tuy nhiên, khuôn mẫu mềm không có cấu trúc vững chắc xác định, dẫn đến khó khăn trong việc điều chỉnh kích thước và đồng nhất hình dạng của lỗ xốp. Nhìn chung, độ trật tự trong cấu trúc lỗ xốp của cacbon tổng hợp được thường không cao [2, 3]. Phương pháp khuôn mẫu cứng cho phép kiểm soát chính xác khối lượng và kích thước mao quản do cacbon tổng hợp được có cấu trúc như là bản sao của khuôn mẫu. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi có thêm bước loại bỏ khuôn mẫu để thu được cấu trúc xốp như mong muốn [2-4].

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 973 469 466
Email: hang.lethithu@hust.edu.vn

Hiện nay có nhiều loại vật liệu khuôn cứng khác nhau. Ví dụ, họ vật liệu silica (SBA-1, SBA-15, MCM-41, MCM-48, MCM-50, TDU-1, AMS và KIT) và vật liệu alumina AAO. Trong các loại vật liệu khuôn silica, vật liệu SBA-15 cho đường kính mao quản đồng đều, với kích thước lớn hơn 3 đến 4 lần kích thước mao quản Zeolit và diện tích bề mặt riêng lớn, có thể hơn 800 m²/g. Một ưu điểm nữa của vật liệu SBA-15 là có kích thước mao quản lớn, tường mao quản dày nên nó có tính bền nhiệt và thủy nhiệt cao [5]. Vì vậy, bài báo này trình bày nghiên cứu tổng hợp vật liệu khuôn silica SBA-15 ở các chế độ khác nhau (thời gian khuấy trộn và nhiệt độ thủy nhiệt) và từ đó tổng hợp lên vật liệu cacbon MQTB CMK-3. Ngoài ra, đặc trưng hình thái, cấu trúc và khả năng ứng dụng làm siêu tụ điện hóa của vật liệu CMK-3 cũng được nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

2.1 Tổng hợp vật liệu SBA-15 và CMK-3

SBA-15 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng tetraethyl orthosilicat (TEOS 98%, Sigma-Aldrich) làm nguồn silic. Trước tiên, hòa tan 12 g Pluronic P123 ([PEO]₂₀-[PPO]₇₀-[PEO]₂₀, M_n~5800, Sigma-Aldrich) vào 500 ml dung dịch HCl 2M ở nhiệt độ từ 38-40°C, và tốc độ khuấy 500 vòng/phút. Sau đó, hỗn hợp được đưa vào lõi Polytetrafluetylen (PTFE) của autoclave, ổn định nhiệt ở 38-40°C. Cho 27 ml TEOS vào hỗn hợp, khuấy ở tốc độ 650 vòng/phút trong 2-10 phút rồi để yên trong 24 giờ. Đưa lõi PTFE vào trong autoclave, thủy nhiệt ở nhiệt độ từ 80-120°C trong 24 giờ. Sản phẩm sau khi thủy nhiệt được lọc rửa, sấy khô, nghiền, và đem nung ở nhiệt độ 550°C trong 5 giờ.

SBA-15 được tổng hợp ở ba điều kiện khuấy trộn khác nhau (2 phút, 6 phút, 10 phút) và được thủy nhiệt ở 100°C (ký hiệu là SBA-15-2 min, SBA-15-6 min, và SBA-15-10 min) để đánh giá ảnh hưởng của thời gian kết tụ keo mixen của Pluronic P123. Ba mẫu SBA-15 được tổng hợp với thời gian khuấy 6 phút và được thủy nhiệt ở các nhiệt độ 80°C, 100°C và 120°C (ký hiệu lần lượt là SBA-15/80, SBA-15/100 và SBA-15/120) để đánh giá sự ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa đến đặc tính cấu trúc của vật liệu.

Vật liệu CMK-3 được chế tạo đi từ khuôn SBA-15 ở trên và nguồn cacbon là sucrose ((C₁₂H₂₂O₁₁)_n ≥99.5%, Sigma-Aldrich). Quy trình tổng hợp như sau: (i) Thấm cacbon lần 1: 5 g sucrose được hòa tan trong 20 ml dung dịch chứa 0,56 g H₂SO₄. Tiếp đó, 4g SBA-15 sẽ được phân tán vào hỗn hợp trong điều kiện siêu âm trong 1 giờ. Sau đó, hệ sẽ được sấy ở nhiệt độ 100°C trong 12 giờ, và 160°C trong 12 giờ thu được mẫu phẩm có màu nâu. (ii) Thấm cacbon lần 2: mẫu sau khi thấm cacbon lần

1 được nghiền mịn, rồi tiếp tục được phân tán vào trong 20 ml dung dịch chứa 0,36 g H₂SO₄ và 3,2 g sucrose. Tiếp đó, mẫu được đem đi sấy khô và thiêu kết ở 900°C trong 5 giờ ở điều kiện khí trơ để thu được compozit SBA-15/CMK-3 có màu đen. Mẫu compozit được phân tán trong dung dịch HF 5% để loại bỏ khuôn SBA-15. CMK-3 còn lại được đem lọc rửa ly tâm trong hỗn hợp nước và etanol, sấy chân không ở 100°C trong 12 giờ. Các mẫu CMK-3 được tổng hợp đi từ các khuôn SBA-15/80, SBA-15/100, SBA-15/120 được ký hiệu lần lượt là CMK-3/80, CMK-3 /100, CMK-3/120.

2.2 Chế tạo điện cực CMK-3

Để nghiên cứu đặc tính điện hóa, các vật liệu CMK-3 được chế tạo thành các điện cực nhờ sử dụng kỹ thuật quét phủ lên trên điện cực nền niken xốp đã được làm sạch trước đó. Ở đây hỗn hợp chất hoạt động điện cực bao gồm CMK-3 (80%), chất kết dính polyvinylidene fluoride (PVDF, 10%) và chất dẫn điện cacbon super-P (10%). Khối lượng điện cực được khống chế qua số lần quét. Mẫu Ni xốp sau khi quét vật liệu điện cực lên được sấy khô ở 80°C trong 12 giờ.

2.3 Các phương pháp nghiên cứu

Hình thái bề mặt của các mẫu được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) thực hiện trên máy đo SEM, S-4700 của hãng Hitachi. Cấu trúc của vật liệu được xác định bởi phương pháp chụp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) - thực hiện trên máy đo TEM, JEM1010-JEOL, và phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)- thực hiện trên máy D/MAX Ultima III (hãng Rigaku). Diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp của vật liệu được đo thông qua phép phân tích hấp phụ-nhả hấp phụ đẳng nhiệt khí nitơ (BET) ở nhiệt độ 77 K. Phép đo này được tiến hành trên hệ máy đo ASAP 2020, Micromeritics.

Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) được dùng để đánh giá đặc tính siêu tụ cho vật liệu CMK-3. Phép đo CV được thực hiện với hệ đo 3 điện cực trên máy đo Autolab 302N (Hà Lan) với phần mềm Nova 2.1. Trong đó điện cực làm việc là điện cực CMK-3, điện cực đối là điện cực Pt lưới và điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa (SCE).

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Đặc trưng hình thái, cấu trúc của SBA-15

3.1.1. Ảnh hưởng của thời gian khuấy trộn

Hình 1 biểu diễn ảnh SEM của các mẫu SBA-15 được tổng hợp trong các điều kiện khuấy trộn khác nhau từ 2-10 phút. Dựa vào ảnh SEM, thấy rằng SBA-15 có kích thước hạt nanomet, dạng que ngắn (nanorod) với đường kính khoảng 500 nm và chiều

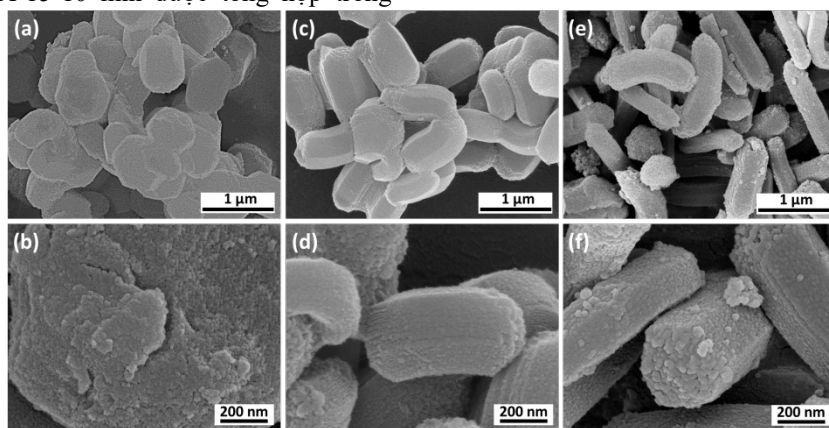
dài dao động từ 600 nm đến 2 μm . Từ ảnh SEM có độ phân giải thấp có thể thấy rằng khi tăng thời gian khuấy trộn thì chiều dài của que nano tăng lên. Cụ thể, với thời gian 2 phút thì hạt SBA-15 dài cỡ 600-700 nm. Trong khi với thời gian khuấy lâu hơn, cỡ 6 và 10 phút, thì kích thước hạt tăng lên $\sim 1\mu\text{m}$ và $2\mu\text{m}$. Điều này cho thấy thời gian khuấy trộn có ảnh hưởng lớn đến quá trình ngưng tụ keo mixen của Pluronic P123 để hình thành nên cấu trúc của SBA-15. Từ các ảnh SEM có độ phân giải cao, thì thấy các que nano (hạt thứ cấp) của SBA-15 lại được cấu thành bởi các hạt silica, có kích thước nhỏ hơn (hạt sơ cấp). Đáng chú ý, đối với mẫu SBA-15-2 min các hạt sơ cấp này không có sự sắp xếp theo một trật tự rõ ràng (hình 1b). Điều này cho thấy ở chế độ tổng hợp này vẫn chưa tổng hợp thành công vật liệu silica xốp mao quản trung bình có cấu trúc trật tự (ordered mesoporous silica). Tuy nhiên, đối với mẫu SBA-15-6 min (hình 1d), các hạt sơ cấp này đã được sắp xếp theo một trật tự (theo hàng) nhất định giống như cơ chế hình thành cấu trúc của SBA-15 [6]. Điều này chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu khuôn silica SBA-15 ở điều kiện khuấy trộn 6 phút. Trong khi đó, mẫu SBA-15-10 min được tổng hợp trong

điều kiện khuấy trộn 10 phút cho thấy kích thước các hạt sơ cấp silica rất lớn (hình 1f). Các hạt này mặc dù được sắp xếp theo hàng nhưng mức độ trật tự không cao so với mẫu SBA-15-6 min. Hơn nữa, tỷ lệ tương quan giữa kích thước chiều dài và đường kính của mẫu này lớn, dẫn đến việc giảm diện tích bề mặt hơn so với mẫu SBA-15-6 min và làm cho cacbon MQTB có diện tích bề mặt nhỏ. Đây là thông số không được mong muốn. Vì vậy, điều kiện khuấy trộn tối ưu là 6 phút.

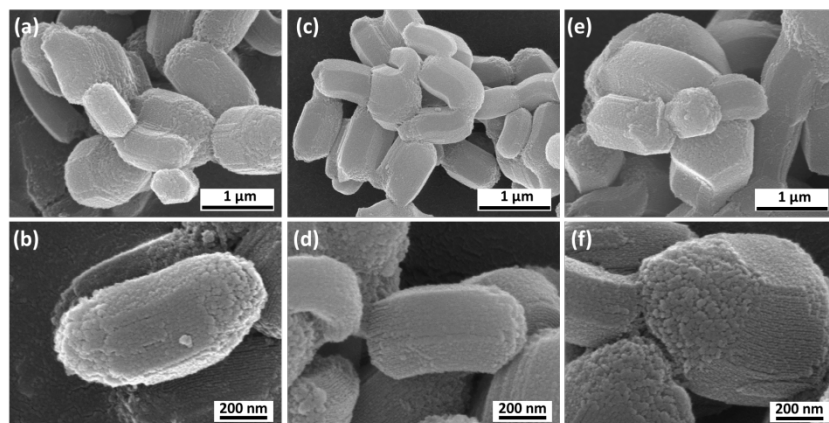
31.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Hình 2 cho thấy hình ảnh SEM của các mẫu SBA-15 được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau 80, 100, và 120°C . Nhìn chung sau khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt thì hình dáng bên ngoài của các que nano SBA-15 hầu như không thay đổi. Các que nano SBA-15 vẫn được cấu thành bởi các hạt silica sơ cấp sắp xếp theo trật tự nhất định.

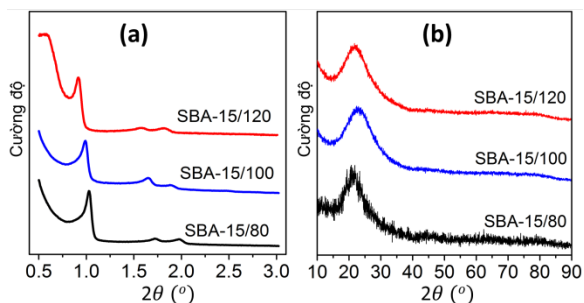
Để xác định mức độ trật tự và trạng thái cấu trúc của các khuôn SBA-15, các mẫu được đem đi phân tích XRD ở góc quét hẹp ($0.5^\circ\text{-}3^\circ$) và góc quét rộng ($10\text{-}90^\circ$). Kết quả được trình bày trên hình 3.



Hình 1. Ảnh SEM với độ phân giải thấp và cao của các mẫu SBA-15 được tổng hợp trong các thời gian khuấy trộn khác nhau: (a,b)- SBA-15-2 min; (c,d)- SBA-15-6 min; (e,f)- SBA-15-10 min.

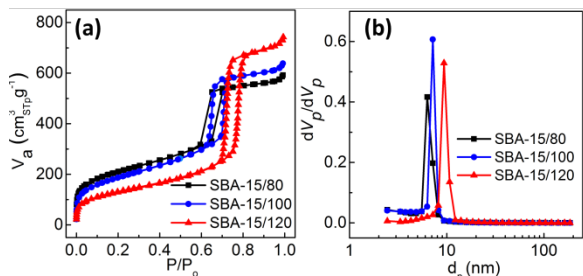


Hình 2. Ảnh SEM với độ phân giải thấp và cao của các mẫu SBA-15 được tổng hợp trong các điều kiện thủy nhiệt khác nhau: (a,b)- SBA-15/80; (c,d)- SBA-15/100; (e,f)- SBA-15/120.



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) góc quét hẹp và (b) góc quét rộng của các mẫu SBA-15.

Từ giản đồ XRD góc hẹp (hình 3a) có thể thấy các peak nhiễu xạ đều xuất hiện ở góc quét nhỏ, chứng tỏ rằng vật liệu có tính trật tự về mặt cấu trúc. Hơn nữa, mức độ trật tự của các mẫu SBA-15 đều rất cao (được chỉ ra bởi độ sắc nét của các peak quan sát được). Tuy nhiên, vị trí xuất hiện của các đỉnh peak có xu hướng dịch chuyển về góc nhiễu xạ thấp hơn khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt. Điều này cho thấy sự khác nhau về kích thước trong cấu trúc hexagonal của các mẫu SBA-15. Đáng chú ý, ngoài peak chính nằm ở vị trí $2\theta \approx 1^\circ$, ứng với mặt (100), thì trên giản đồ XRD của các mẫu SBA-15 còn có hai peak phụ ứng với mặt (110) và (200) có cường độ phản xạ yếu xuất hiện ở các vị trí $2\theta \approx 1,6^\circ$ và $2\theta \approx 1,8^\circ$. Trong khi đó, giản đồ XRD góc rộng (hình 3b) đều chỉ có một peak rất tù ở góc $2\theta \approx 22^\circ$, chứng tỏ vật liệu SBA-15 tổng hợp được tồn tại ở trạng thái vô định hình [7,8]. Như vậy, việc thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt trong phạm vi 80-120°C không làm thay đổi cấu trúc pha vô định hình của SBA-15.



Hình 4. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ và (b) đường phân bố kích thước lỗ của các mẫu SBA-15.

Để xác nhận đặc trưng cấu trúc mao quản của vật liệu SBA-15, mẫu tổng hợp được đem đi phân tích hấp phụ đẳng nhiệt nitơ (BET). Kết quả được trình bày trong hình 4. Như quan sát thấy, các đường đẳng nhiệt hấp phụ khí N₂ của các mẫu SBA-15 đều có hiện tượng trễ vòng (hình 4a), tức là đường hấp phụ và đường nhả hấp phụ không trùng khớp với nhau. Đây là điểm đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình. Như vậy, dựa vào dáng điệu của đường cong hấp phụ và nhả hấp phụ có thể kết luận rằng vật liệu SBA-15 tổng hợp được trong nghiên cứu này là vật

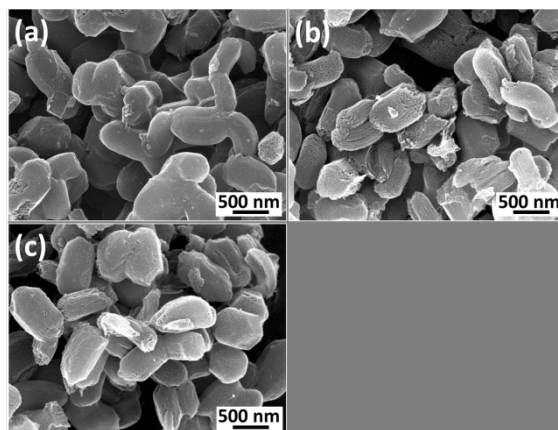
liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Hơn nữa khi quan sát trên hình 4b có thể thấy rằng kích thước lỗ mao quản phân bố rất hẹp, chủ yếu tập trung ở kích thước cỡ khoảng 5 nm đến 10 nm. Các thông số về diện tích bề mặt riêng, kích thước lỗ xốp trung bình và thể tích lỗ xốp được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thông số BET của SBA-15 và CMK-3

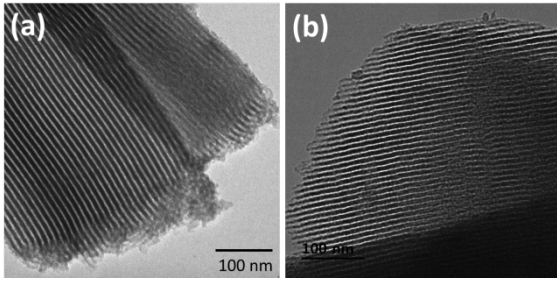
Mẫu	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Kích thước lỗ xốp (nm)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)
SBA-15/80	746,5	4,88	0,92
SBA-15/100	670,1	5,87	0,98
SBA-15/120	471,3	9,61	1,13
CMK-3/80	948,5	4,41	1,04
CMK-3/100	1059,6	5,22	1,68
CMK-3/120	1313,5	6,28	2,06

3.2 Đặc trưng hình thái, cấu trúc của CMK-3

Ảnh SEM của các mẫu cacbon CMK-3 được tổng hợp từ các khuôn SBA-15 khác nhau được thể hiện trên hình 5. Quan sát hình 5 cho thấy hình dạng của các mẫu CMK-3 không có sự khác biệt nhiều khi thay đổi khuôn SBA-15 được tổng hợp trong các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau. Khi so sánh với ảnh SEM của khuôn SBA-15 (hình 2), thấy rằng sau khi than hóa sucrose và loại bỏ khuôn SBA-15 đi thì hình dạng của CMK-3 không thay đổi nhiều. Vật liệu vẫn giữ được hình dáng que nano ban đầu của khuôn mẫu SBA-15 tổng hợp lên nó. Tuy nhiên, hình dạng của các que nano CMK-3 trông không được sắc nét như của SBA-15 do cấu trúc của CMK-3 là dạng lập thể ngược của SBA-15. Như vậy, các mẫu CMK-3 điều chế được đều có kích thước nanomet dạng que ngắn, với chiều dài cỡ 800 nm, tương tự như hình dáng của khuôn SBA-15 tạo nên chúng.



Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu (a) CMK3/80, (b) CMK3/100, (c) CMK3/120.

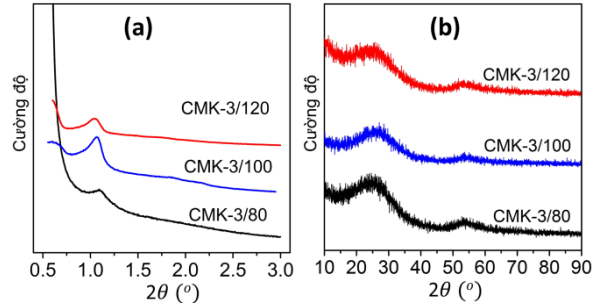


Hình 6. Ảnh TEM của mẫu (a) SBA-15/100 và mẫu (b) CMK-3/100

Để xác nhận hơn nữa việc duy trì cấu trúc xốp meso của cacbon CMK-3 sau khi loại bỏ khuôn SBA-15, mẫu đặc trưng CMK-3/100 và khuôn SBA-15/100 tương ứng được lựa chọn đem đi chụp TEM. So với ảnh TEM của khuôn SBA-15/100 (hình 6a), các que nano CMK-3/100 cũng có cấu trúc tế vi tương tự với độ trật tự cao (hình 6b), được cấu thành bởi các thanh cacbon (màu đen) và những kênh dẫn xốp (màu trắng) song song. Tuy nhiên, khoảng cách giữa các kênh này nhỏ hơn với khuôn mẫu SBA-15/100 tổng hợp nên nó. Vậy có thể kết luận rằng cấu trúc xốp có trật tự bên trong của CMK-3/100 vẫn được duy trì sau khi khắc mòn bằng axit HF để loại bỏ khuôn SBA-15.

Để xác định cấu trúc có trật tự và cấu trúc pha của vật liệu CMK-3 tổng hợp được, các mẫu được đem phân tích XRD. Kết quả được trình bày trên hình 7. Từ giản đồ XRD góc hẹp trên hình 7a có thể thấy các peak nhiễu xạ đều xuất hiện ở góc quét nhỏ chứng tỏ rằng vật liệu có tính trật tự về mặt cấu trúc. Tuy nhiên so với khuôn SBA-15 (hình 3), mức độ trật tự của lỗ xốp trong các mẫu CMK-3 không cao bằng. Điều này được chứng tỏ bởi độ sắc nét của các peak quan sát được. Hơn nữa, vị trí của các peak nhiễu xạ cũng có một chút khác biệt. Điều này cho thấy sự khác biệt nhỏ về kích thước trong cấu trúc của chúng. Định peak nhiễu xạ của các mẫu CMK-3 dường như dịch chuyển về phía góc phản xạ lớn hơn. Điều này ám chỉ kích thước lỗ xốp mao quản nhỏ hơn so với vật liệu khuôn SBA-15 tương ứng. Đáng chú ý, ngoài peak chính nằm ở vị trí $2\theta \approx 1^\circ$, ứng với mặt (100), thì hai peak phụ ứng với mặt (110) và (200) có cường độ phản xạ yếu cũng có thể quan sát thấy trên các mẫu CMK-3 ở các góc lần lượt $2\theta \approx 1,6^\circ$ và $2\theta \approx 1,8^\circ$. Tuy nhiên, cường độ tín hiệu của hai peak này yếu hơn nhiều so với mẫu SBA-15. Tương tự như giản đồ XRD góc quét rộng của các mẫu SBA-15, các mẫu CMK-3 (hình 7b) cho thấy chỉ có một peak rất tù ở góc $\sim 25^\circ$, chứng tỏ các vật liệu CMK-3 tổng hợp được đều ở trạng thái vô định hình, có cùng bản chất cấu trúc với các khuôn SBA-15 tổng hợp nên chúng. Kết quả thu được trong nghiên cứu này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây [9,10].

Bên cạnh đó, các vật liệu CMK-3 cũng được đem đi phân tích BET. Kết quả thu được trình bày trên bảng 1. Từ kết quả BET có thể thấy rằng, các vật liệu CMK-3 tổng hợp được đều có dạng cấu trúc mao quản trung bình với đường kính lỗ xốp tăng dần từ 4,41 đến 6,28 nm. Diện tích bề mặt lớn, dao động từ 948,5 đến 1313,5 m^2/g và thể tích lỗ xốp lớn cũng tăng dần từ 1,04 đến 2,06 cm^3/g .



Hình 7. Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) góc quét hẹp và (b) góc quét rộng của các mẫu CMK-3.

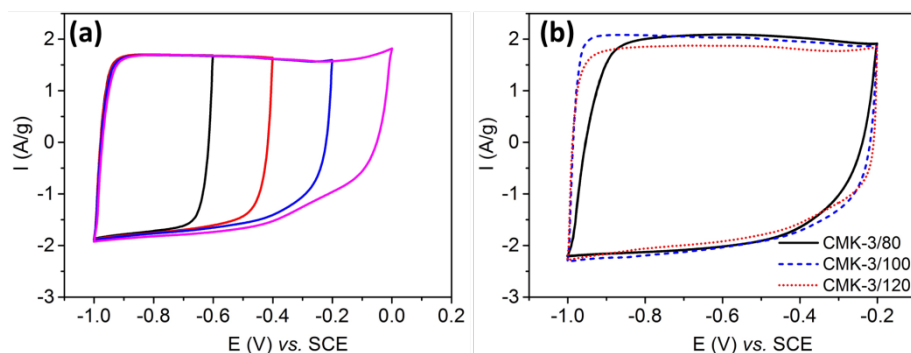
3.3 Đặc trưng siêu tụ của CMK-3

Phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) cho phép khảo sát đặc tính phóng nạp cũng như tuổi thọ của vật liệu CMK-3. Thông qua các số liệu thu được, có thể tính toán điện dung riêng, tuổi thọ và mật độ năng lượng của vật liệu, cũng như sự ảnh hưởng của điều kiện làm việc đến điện dung riêng của vật liệu.

Hình 8a biểu diễn đường cong CV của điện cực CMK-3/100 trong dung dịch KOH 6M ở tốc độ quét thế 20 mV/s ở các cửa sổ điện thế làm việc khác nhau: $[-1 \div -0,6]$ V, $[-1 \div -0,4]$ V, $[-1 \div -0,2]$ V, $[-1 \div 0]$ V. Nhận thấy tại cả 4 khoảng quét thế, đường cong CV đều có dạng hình chữ nhật đặc trưng cho tụ điện lớp kép. Tuy nhiên, khi mở rộng khoảng quét về phía dương, tính đối xứng của đường cong CV càng giảm, hình chữ nhật dường như bị méo đi. Ở cửa sổ điện thế $[-1 \div 0]$ V, ở cuối đường CV trong khoảng điện thế $[-0,2 \div 0]$ V có một đoạn dốc lên. Đây là khoảng thế mà nền niken xốp bắt đầu phản ứng điện hóa. Do đó để tránh hiện tượng này, khoảng thế $[-1 \div -0,2]$ V được coi là phù hợp nhất, vì ở khoảng thế này dáng điệu của đường CV vẫn có dạng hình chữ nhật đặc trưng và khoảng quét thế khá rộng, với $\Delta E = 0,8V$.

Hình 8b biểu diễn đường cong CV của các mẫu CMK-3/80, CMK-3/100 và CMK-3/120. Qua hình 8b có thể thấy các mẫu CMK-3 đều cho đáp ứng siêu tụ tốt với dáng điệu đặc trưng của hình chữ nhật. Trong 3 đường CV, đường CV của mẫu CMK-3/100 và mẫu CMK-3/120 có dạng gần giống với hình chữ nhật nhất. Từ đường CV trên hình 8b, điện dung riêng của các mẫu có thể tính được dựa vào công thức sau:

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2mv (E_2 - E_1)} \quad (1)$$



Hình 8. Đường cong CV của (a) CMK-3/100 tại các khoảng thế khác nhau và (b) các vật liệu CMK-3 khác nhau ở tốc độ quét thế 20 mV/s trong dung dịch KOH 6M.

trong đó: $\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE$ điện lượng thu được khi tính tích phân theo chiều quét thế dương và âm trong đường CV; v là tốc độ quét thế; E_1 và E_2 là ngưỡng cửa sổ điện thế quét; m là khối lượng điện cực. Kết quả tính toán thu được cho thấy CMK-3/80, CMK-3/100, và CMK-3/120 cho điện dung riêng lần lượt là 92,2 F/g, 95,8 F/g, và 88,6 F/g. Do bản chất tích điện tĩnh điện (tích điện lớp kép), nên vật liệu cacbon thường có điện dung bị giới hạn so với vật liệu siêu tụ giả điện dung hoạt động dựa trên cơ chế tích điện điện hóa. Kết quả đặc tính điện hóa thu được trong nghiên cứu này hoàn toàn tương tự như các tài liệu đã báo cáo trước đây về vật liệu siêu tụ CMK-3 [11,12]. Như vậy, sự thay đổi hình thái cấu trúc của vật liệu khuôn SBA-15 do thay đổi điều kiện tổng hợp đã dẫn đến sự thay đổi hình thái cấu trúc vật liệu CMK-3. Kết quả là đặc tính siêu tụ của vật liệu CMK-3 (gồm dáng điệu phóng-nạp điện và điện dung riêng) cũng bị ảnh hưởng. Đây mới chỉ là kết quả đánh giá hoạt tính điện hóa sơ bộ ban đầu. Những nghiên cứu sâu hơn nhằm nâng cao đặc tính siêu tụ cho vật liệu CMK-3 sẽ được tiến hành và báo cáo trong những công bố về sau.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu SBA-15 có kích thước mao quản trung bình đi từ nguồn hóa chất tinh khiết. SBA-15 tổng hợp được có diện tích bề mặt lớn dao động từ 471 m²/g đến 746 m²/g và đường kính lỗ xốp dao động từ 4,88 nm đến 9,61 nm. Từ đó làm khuôn cứng để tổng hợp nên vật liệu cacbon xốp mao quản trung bình có cấu trúc trật tự CMK-3 thông qua việc sử dụng kỹ thuật thấm ướt sucrose trên khuôn SBA-15. Các mẫu CMK-3 chế tạo được cũng có dạng cấu trúc mao quản trung bình độ xốp cao (1,04 ÷ 2,06 cm³/g) và diện tích bề mặt lớn (948,5 ÷ 1313,5 m²/g). CMK-3 tồn tại ở trạng thái vô định hình, có dạng que nano ngắn, dài khoảng 800 nm. Các nghiên cứu đặc tính điện hóa sơ bộ ban đầu cho thấy các vật liệu CMK-3 tổng hợp được đều có dạng đường CV hình chữ nhật, đặc trưng

cho siêu tụ lớp kép. Vì vậy, rất phù hợp để làm vật liệu điện cực cho siêu tụ.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.99-2017.305.

Tài liệu tham khảo

- [1]. R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Advanced Materials*, 13 (2001) 677-681.
- [2]. C. Liang, Z. Li, and S. Dai, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 3696-3717.
- [3]. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [4]. R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 7743-7746.
- [5]. Do. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [6]. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society* 114(27) (1992) 10834-10843.
- [7]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [8]. L.Y. Shi, Y.M. Wang, A. Ji, L. Gao, Y. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 1392-1396.
- [9]. F. Su, J. Zeng, X. Bao, Y. Yu, J. Y. Lee, X. S. Zhao, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 3960-3967.
- [10]. K. T. Lee, X. Ji, M. Rault, L. F. Nazar, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 5661-5665.
- [11]. Z. Li, K. Guo, X. Chen, *RSC Advances*, 7 (2017)30521-30532.
- [12]. V.C. Almeida, R. Silva, M. Acerce, O. P. Junior, A. L. Cazetta, A. C. Martins, X. Huang, M. Chhowalla, T. Asefa, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 15181-15190.