

THÔNG BÁO KHOA HỌC

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CHITOSAN TỪ VỎ TÔM LÀM CHẤT ĐIỆN LY CHO SIÊU TỤ ĐIỆN

CHITOSAN FROM SHRIMP SHELLS AS AN ELECTROLYTE FOR SUPERCAPACITORS

Võ Xuân Đạt<sup>1</sup>, Phạm Anh Đạt<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Hòa<sup>1</sup>

Ngày nhận bài: 5/2/2018; Ngày phản biện thông qua: 18/4/2018; Ngày duyệt đăng: 27/4/2018

TÓM TẮT

Siêu tụ điện là thiết bị trữ năng lượng rất hiệu quả do khả năng nạp nhanh, dòng phóng lớn, an toàn và thân thiện với môi trường. Trong nghiên cứu này, một loại vật liệu tổ hợp kích thước nano của graphene và  $NiCo_2O_4$  có độ xốp cao được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng và sản phẩm sử dụng làm vật liệu cho điện cực của siêu tụ điện. Hình dạng, kích thước, tính chất hóa lý của vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi quét điện tử (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ photon tia X (XPS). Đặc biệt, chitosan chiết tách từ vỏ tôm được sử dụng làm chất điện ly rắn cho siêu tụ điện. Kết quả cho thấy vật liệu thu được có độ xốp cao, các hạt  $NiCo_2O_4$  có kích thước khoảng 30-50 nm được phân bố đều trên bề mặt của tấm graphene. Khi sử dụng vật liệu này làm điện cực cho siêu tụ điện thì hiệu quả lưu trữ năng lượng cao hơn đáng kể so với tổ hợp graphene/NiO và graphene/ $Co_3O_4$ . Hơn nữa, chất điện ly chitosan cũng cho thấy khả năng lưu trữ cao hơn nhiều so với sử dụng Nafion. Ngoài ra, siêu tụ sử dụng chitosan làm chất điện ly có độ bền điện dung đạt trên 96% sau 2000 vòng lặp.

Từ khóa: Chitosan, vỏ tôm, siêu tụ điện, vật liệu nano, lưu trữ năng lượng

ABSTRACT

Supercapacitors are potential energy storage devices due to their fast charging, large discharging time, safety and environmental friendly. In this study, a nanocomposite of graphene and  $NiCo_2O_4$  with a high porosity was synthesized by a microwave-assisted method and used for supercapacitor electrodes. The morphology, size, physico-chemical properties of prepared samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-rays diffractions (XRD), X-rays photoelectron spectroscopy (XPS). Interestingly, chitosan from shrimp shells was used as a solid electrolyte for supercapacitor. Results show that the nanocomposite has a high porosity and  $NiCo_2O_4$  nanoparticles have a size of 30-50 nm and distributed evenly on the graphene sheets. The supercapacitors that were prepared by using graphene/ $NiCo_2O_4$  nanocomposites showed a significant improvement of energy capacity in compared to pure graphene or bare  $NiCo_2O_4$ . In addition, chitosan electrolyte also shows much higher energy capacity than that of Nafion electrolyte. Moreover, the prepared supercapacitor with chitosan electrolyte showed excellent stability with over 96% after 2000 cycles.

Keywords: Chitosan, shrimp shells, supercapacitors, nanomaterials, energy storage

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Gần đây, siêu tụ được xem là thiết bị trữ năng lượng hứa hẹn rất hiệu quả do khả năng nạp nhanh và dòng phóng lớn, rất an toàn khi sử dụng và thân thiện với môi trường [7]. Chúng có thể được sử dụng trong lưu trữ năng lượng tái tạo, thiết bị điện tử bỏ túi và các phương tiện di động sử dụng điện như xe đạp,

xe hơi, xe bus, cần cẩu, v.v. [1]. Tuy nhiên, điểm yếu của siêu tụ hiện tại là điện thế hoạt động thấp (2,7 đến 75V). Do đó, các siêu tụ đòi hỏi cần phải có thể tích lớn hoặc phải được sạc năng lượng thường xuyên thì mới có thể sử dụng hữu hiệu [5]. Đây là lý do chính khiến việc áp dụng siêu tụ điện vào đời sống còn gặp nhiều khó khăn.

<sup>1</sup> Trung tâm Thí nghiệm Thực hành, Trường Đại học Nha Trang

Theo công thức tính năng lượng lưu trữ:  $E = \frac{1}{2} C.U^2$  [12], để tăng năng lượng E có hai cách: (i) tăng thế hoạt động (U) thông qua thay đổi chất điện ly; (ii) tăng điện dung (C) của siêu tụ thông qua việc lựa chọn vật liệu làm điện cực phù hợp. Các chất điện ly thông thường đã và đang được nghiên cứu nhiều đó là dung dịch axit ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), dung dịch kiềm (NaOH, KOH), dung dịch trung tính ( $Na_2SO_4$ , KCl) [12]. Gần đây, chitosan được biết đến là một chất điện ly rắn hứa hẹn của các pin điện [11]. Hơn nữa, chitosan là một polyme có khả năng phân hủy sinh học, nên an toàn và thân thiện với môi trường so với các vật liệu vô cơ đang dùng trong các siêu tụ khác. Mặt khác, theo các nghiên cứu đã công bố, một vật liệu lý tưởng làm điện cực cho siêu tụ cần có các tính chất như diện tích bề mặt lớn, độ xốp phù hợp, độ dẫn điện cao và điện dung lớn [4,9].

Từ các lý do trên, chúng tôi chọn chitosan làm chất điện ly và chế tạo một vật liệu nano dựa trên các tấm graphene và hạt nano  $NiCo_2O_4$  ứng dụng cho siêu tụ điện. Các tấm graphene có diện tích bề mặt rất lớn (theo lý thuyết là 2629 m<sup>2</sup>/g) và độ dẫn điện cao (độ linh động của electron ở nhiệt độ phòng là 15000 cm<sup>2</sup>/V.s) [2]. Trong khi đó các hạt nano  $NiCo_2O_4$  có tổng diện tích bề mặt các hạt lớn và là vật liệu làm điện cực cho siêu tụ có điện dung cao. Vì vậy, tổ hợp graphene/ $NiCo_2O_4$  rất thích hợp để làm vật liệu điện cực cho siêu tụ có hiệu năng cao.

## II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 1. Nguyên vật liệu

Chitosan (Mw 700 kDa, DD 90%) được thu nhận từ phòng thí nghiệm, Trường Đại học Nha Trang. Than chì (graphite, 99,99%, Sigma),  $CoCl_2.6H_2O$  (99%, Sigma),  $NiCl_2.6H_2O$  (99%, Sigma),  $KMnO_4$  (98%, TCI) được sử dụng ngay khi mua về mà không cần tinh chế. Tấm Nikel foam mua từ MTIKorea (Hàn Quốc). Các hóa chất khác có độ tinh khiết phân tích.

### 2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Tổng hợp graphene oxit (GO)

GO được tổng hợp theo phương pháp cải tiến của Tour và công sự [6]. Cụ thể, cho 1,5g graphite vào 200ml hỗn hợp axit đặc  $H_2SO_4$  và  $H_3PO_4$  với tỷ lệ 9:1 (v/v) trong một bình cầu đáy tròn. Sau đó, cho từ từ 9,0g  $KMnO_4$  vào trong lúc khuấy hỗn hợp trên. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 55°C trong 20 giờ. Khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp dung dịch được cho từ từ vào 200 ml dung dịch có chứa 0,1%  $H_2O_2$  và khuấy trong 4 giờ. Hỗn hợp sau đó được ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH 7. Phần rắn được sấy khô để thu nhận GO.

#### 2.2. Tổng hợp graphene/ $NiCo_2O_4$

Hòa tan 30 mg GO, (0,1 mmol)  $NiCl_2.6H_2O$ , (0,1 mmol)  $NiCl_2.6H_2O$  được hòa tan trong 30 ml nước cất và khuấy trong 30 phút. Sau đó, cho 10 ml dung dịch chứa 0,3 mmol  $H_2C_2O_4$  và 0,1 ml NaOH 0,5 M. Hỗn hợp dung dịch được cho vào ống phản ứng Teflon và chạy vi sóng ở 700 watt trong 2 phút. Sau phản ứng, phần rắn được tách và rửa nhiều lần bằng ly tâm và nước cất. Sản phẩm thu được sau khi sấy ở 60°C trong 6 giờ, sau đó, nung ở 300°C trong 3 giờ.

#### 2.3. Thiết bị đo tính chất vật liệu

Hình dạng, kích thước, tính chất hóa lý của các mẫu được đo trên các thiết bị SEM (Hitachi, S-4200), TEM (Philips, CM-200) thế gia tốc 200 kV, XRD (PANalytical, X'Pert-PROMPD) tia phóng xạ Cu K $\alpha$ , XPS (Thermo Scientific, K-Alpha) tia phóng xạ đơn Al K $\alpha$ .

#### 2.4. Chế tạo điện cực và đánh giá tính chất siêu tụ điện

Điện cực làm việc của siêu tụ được chuẩn bị như sau: trộn vật liệu graphene/ $NiCo_2O_4$  (3 mg, 80wt.%) với 15wt.% acetylene và 5wt.% dung dịch chitosan (1% trong axit axetic). Chitosan được sử dụng làm chất điện ly và có tính chất kết dính. Hỗn hợp bột nhão này được phủ lên bề mặt của tấm Ni foam (Hình 1) và được sấy khô ở 60°C trong 2 giờ. Các tính chất điện hóa được đo trên máy VersaSTAT 3 (AMETEK Model).



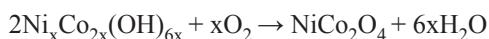
Hình 1. Tấm Ni foam (a) trước, (b) trong, (c) sau khi phủ lớp vật liệu graphene/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

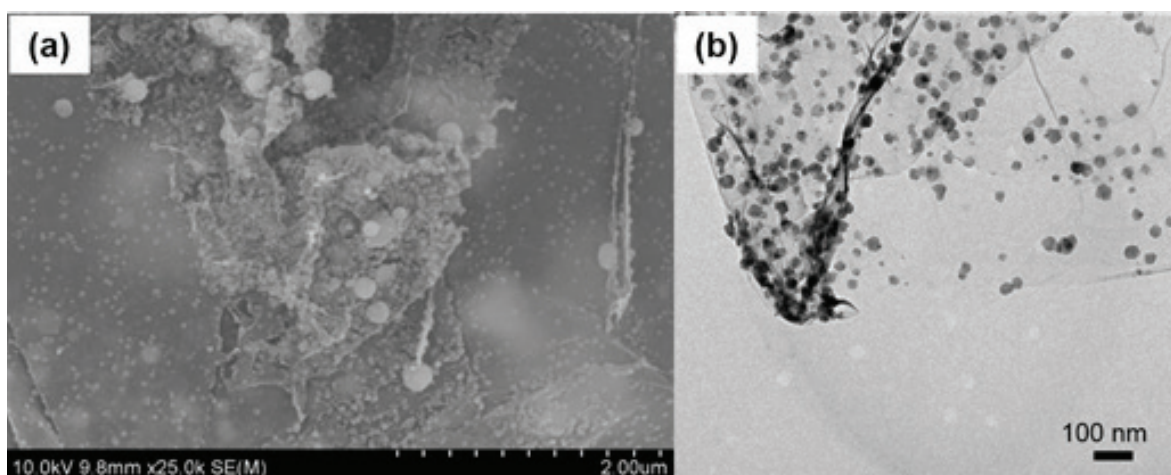
Quá trình gắn tổ hợp oxit kích thước nano NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lên tấm graphene có thể mô tả theo các giai đoạn sau. Đầu tiên, khi tiến hành phản ứng trong vi sóng các caion Ni<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup> sẽ phản ứng với các anion OH<sup>-</sup> tạo thành hỗn hợp kết tủa (Ni, Co) hydroxit bám trên bề mặt tấm graphene oxit (GO). Sự tạo thành hỗn hợp hydroxit là do hằng số tích số tan của Ni(OH)<sub>2</sub> (2,8 × 10<sup>-16</sup>) gần bằng với của Co(OH)<sub>2</sub> (2,8 × 10<sup>-16</sup>). Phương trình phản ứng xảy ra như sau:



Cuối cùng, trong quá trình nung sản phẩm ở 300°C, graphene oxit sẽ chuyển thành graphene và xảy ra sự chuyển hóa hydroxit thành oxit NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> theo phương trình phản ứng sau:



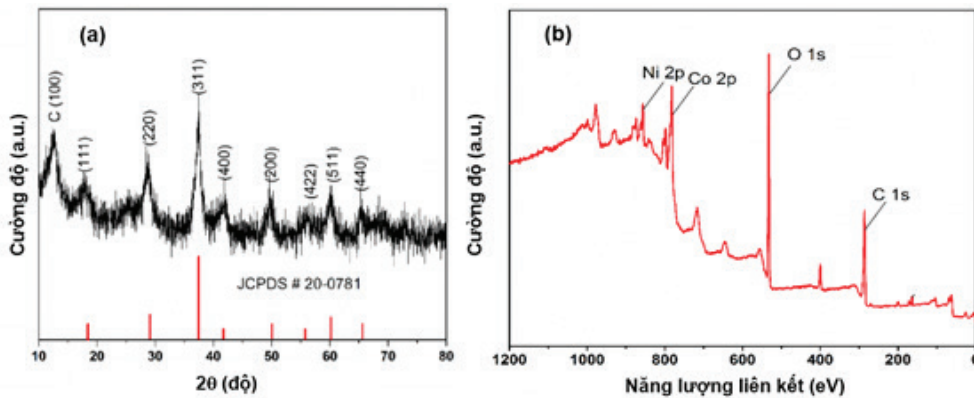
Hình dạng và kích thước của vật liệu tổ hợp graphene/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được đánh giá dựa trên hình ảnh SEM và TEM (Hình 2). Kết quả cho thấy các hạt NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có hình dạng tương đối tròn, kích thước khoảng 30-50 nm và phân bố khá đều đặn trên bề mặt của các tấm graphene. Sự phân bố này làm tăng độ dẫn điện, tăng diện tích bề mặt của vật liệu do đó làm tăng điện dung và khả năng lưu trữ điện tích của siêu tụ điện [5,7,8].



Hình 2. Hình ảnh (a) SEM và (b) TEM của vật liệu graphene/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Để khẳng định các hạt được tạo thành là các hạt  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  và có độ kết tinh cao, vật liệu được đo trên máy phổ nhiễu xạ tia X và phổ photon tia X (Hình 3). Kết quả cho thấy, các đỉnh đặc trưng trên phổ XRD (Hình 3a) của vật liệu thu được hoàn toàn trùng hợp với phổ chuẩn của  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  có mã số JCPDS#20-0781. Peak C (100) của graphene tại vị trí khoảng  $12^\circ$ .

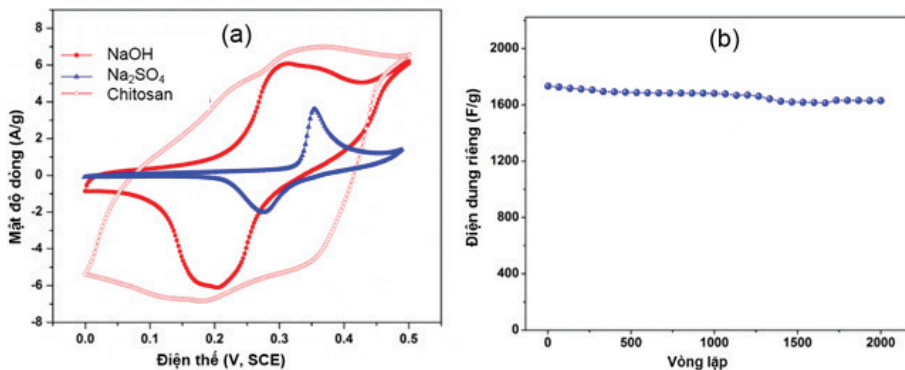
Như vậy, các hạt kích thước nano tạo thành theo quan sát ở Hình 2 chính là  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  gắn trên các tấm graphene. Ngoài ra, phổ XPS cũng cho thấy sự xuất hiện của các peak Ni 2p, Co 2p, C 1s, O 1s khẳng định sự tạo thành tổ hợp graphene/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  của vật liệu thu được



Hình 3. (a) Phổ nhiễu xạ tia X, (b) phổ photon tia X của vật liệu graphene/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

Sau đó, vật liệu graphene/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  được sử dụng để làm điện cực cho siêu tụ điện theo các bước chuẩn bị như mô tả trong Hình 1. Khi đánh giá tính chất điện hóa cho thấy, tại một tốc độ quét như nhau (5 mV/s) (Hình 4a) tổ hợp graphene/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  dùng chất điện ly là chitosan có mật độ dòng cao hơn đáng kể so với các dung dịch điện ly truyền thống NaOH và  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Điều này có thể giải thích do chitosan có độ dẫn điện cao hơn, dẫn đến

sự di chuyển dễ dàng của các electron [11]. Hình 4b cho thấy độ bền điện dung riêng rất cao của siêu tụ điện. Sau 2000 vòng nạp và xả, điện dung riêng của siêu tụ điện vẫn đạt trên 96%. Sự giảm sút một chút về điện dung riêng có thể giải thích do sự thay đổi cấu trúc xốp trên bề mặt của điện cực do quá trình nạp và xả điện nhiều lần trong một thời gian thời gian ngắn [3,12].



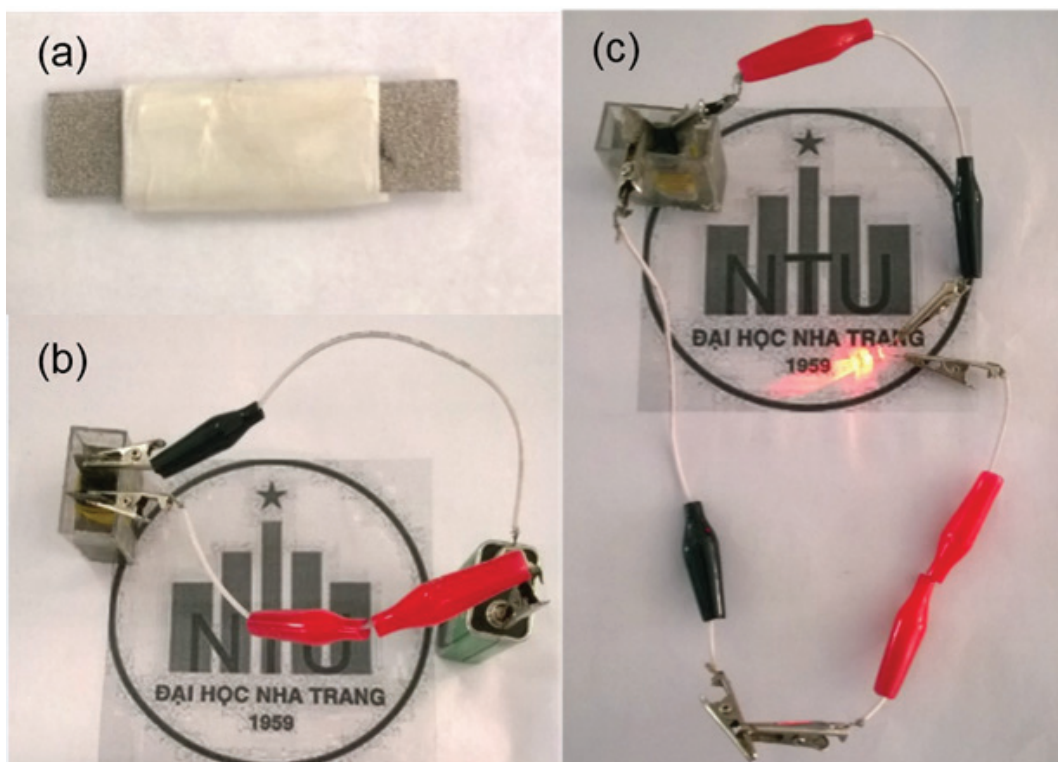
Hình 4. (a) Thế điện hóa của điện cực sử dụng chất điện ly khác nhau với cùng tốc độ quét 5 mV/s, (b) độ bền của điện dung riêng của điện cực làm từ vật liệu graphene/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sau 2000 vòng lặp với mật độ dòng 5 A/g

Để đánh giá khả năng lưu trữ của siêu tụ điện khi đưa vào ứng dụng trong thực tế. Một hệ gồm 2 điện cực được mô tả và bố trí như trong Hình 5. Quá trình nạp/xả điện được thực hiện nhiều lần. Trong đó, cố định thời gian nạp điện là 1 phút. Ngoài ra, các siêu tụ điện của các chất điện ly khác nhau cũng được so sánh.

Kết quả được trình bày trong Bảng 1. Theo đó, tổ hợp graphene/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sử dụng chất điện ly là chitosan có khả năng lưu trữ gấp khoảng 1,5 và 2,5 lần so với các dung dịch điện ly là NaOH 0,3 M và NaSO<sub>4</sub> 1M. Kết quả này cũng đã được quan sát khi đo mật độ dòng điện ở Hình 4a.

**Bảng 1.** So sánh hiệu quả lưu trữ năng lượng của siêu tụ điện với các chất điện ly khác nhau thông qua thời gian nạp và xả điện

Thí nghiệm	Thời gian nạp (giây)	Thời gian xả (giây)		
		Chitosan	Dung dịch NaOH	Dung dịch Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	60	150	100	60
2		150	98	59
3		152	98	59
4		151	97	58
5		151	96	58



**Hình 5.** (a) Điện cực của siêu tụ điện, (b) nạp điện cho siêu tụ điện, (c) xả điện qua đèn led công suất 1 watt

#### IV. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Một tổ hợp vật liệu kích thước nano đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp vi sóng sử dụng dung môi là nước. Các chất điện ly cho siêu tụ điện khác nhau đã được so sánh. Trong đó, tụ điện sử dụng chitosan làm chất điện ly thể hiện khả năng lưu trữ năng lượng cao, độ bền điện dung đạt trên 96% sau 2000 vòng lặp. Đây là nghiên cứu bước đầu cho việc ứng dụng vật liệu tổ hợp kích thước nano graphene/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và chất điện ly chitosan ở dạng rắn làm siêu tụ điện hiệu

năng cao. Để có thể tiến gần đến ứng dụng trong thực tế thì cần tiến hành các nghiên cứu tiếp theo bao gồm ảnh hưởng của loại chitosan khác nhau (khối lượng phân tử, độ deacetyl), hàm lượng chitosan sử dụng và tăng số vòng lặp nạp/xả điện.

#### 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 103.99-2015.01

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. El-Kady, M.F., Strong, V., Dubin, S., Kaner, R.B., 2012. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, 335, 1326-1330.
2. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191.
3. Lamiel, C., Nguyen, V.H., Tuma, D., Shim, J.J., 2016. Non-aqueous synthesis of ultrasmall NiO nanoparticle-intercalated graphene composite as active electrode material for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 83, 275-283.
4. Liu, R., Pan, L., Liu, X., Wu, D., 2015. An evaporation-induced tri-constituent assembly approach to fabricate an ordered mesoporous carbon/graphene aerogel for high-performance supercapacitors. *RSC Advances*, 5, 16765-16768.
5. Lu, X., Yu, M., Wang, G., Zhai T., Xie, S., Ling, Y., Tong, Y., 2014. H-TiO<sub>2</sub>@MnO<sub>2</sub>//H-TiO<sub>2</sub>@C Core-shell nanowires for high performance and flexible asymmetric supercapacitors. *Advanced Materials*, 25, 267-272.
6. Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, J.M., Lu, W., Tour, J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4, 4806-4814.
7. Miller, J. R., Simon, P., 2008. Materials science. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 321, 651-652.
8. Nguyen, V.H., Kang, C., Roh, C., Shim J.J., 2016. Supercritical CO<sub>2</sub>-mediated synthesis of CNT@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its application for energy storage. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 7338-7343.
9. Nguyen, V.H., Lamiel, C., Shim, J.J., 2016. 3D hierarchical mesoporous NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanosheet arrays for high performance supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 40, 4810-4817.
10. Nguyen, V.H., Shim, J.J., 2015. Three-dimensional nickel foam/graphene/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as high performance electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 273, 110-117.
11. Singh, R., Polu, A.R., Bhattacharya, B., Rhee, H.W., Varlikli, C., Singh, P.K., Perspectives for solid bio-polymer electrolytes in dye sensitized solar cell and battery application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 1098-1117.
12. Yan, J., Wang, Q., Wei, T., Fan, Z., 2014. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. *Advanced Energy Materials*, 4, 1300816-1300859.
13. Yu, Z., Duong B., Abbitt, D., Thomas, J., 2013. Highly ordered MnO<sub>2</sub> nanopillars for enhanced supercapacitor performance. *Advanced Materials*, 25, 3302-3306.