

NGHIÊN CỨU VAI TRÒ CỦA ỚNG THAN NANO VÀ GRAPHENE ĐẾN TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE TiO_2 ỨNG DỤNG CHO SIÊU TỤ ĐIỆN HOÁ

Đến tòa soạn 14-12-2022

Huỳnh Lê Thanh Nguyên¹, Nguyễn Thị Như Quỳnh¹, Hoàng Minh Nhật¹, Nguyễn Hoàng Anh¹, Nguyễn Thái Hoàng^{1*}, Lê Viết Hải¹, Phạm Thị Năm², Nguyễn Thị Thơm², Nguyễn Thị Thu Trang², Trần Đại Lâm², Lê Trọng Lu^{2*}

1. Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

2. Viện kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

* Email: ltu@itt.vast.edu, nthoang@hcmus.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON THE ROLE OF CNTs AND GRAPHENE TO THE ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITE TiO_2 APPLICATIONS FOR SUPERCAPACITOR

In this study, the composite of TiO_2 with carbon nanotubes (CNTs) and graphene (Gr) including TiO_2/CNTs , TiO_2/Gr and $\text{TiO}_2/\text{CNTs-Gr}$ was prepared by hydrothermal method from precursor titanium alkoxide, with the goal of application as electrodes in electrochemical supercapacitors. The results of analysis of structural, morphological, specific surface area, and chemical composition of the materials were analyzed by methods of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), N_2 adsorption-desorption isotherm (BET) showed that the composite material of TiO_2 formed had anatase phase with polydisperse in particle size. The electrochemical properties were analyzed by electrochemical impedance (EIS), cyclic potential scanning (CV) method, showing that the $\text{TiO}_2/\text{CNTs-Gr}$ composite material with the combined effect of the two conductive carbons enhances the ability to electron conduction capacity in the material structure thereby improving the capacitance value to 350 F/g (1 mV/s scan rate). Besides, the asymmetric supercapacitor model of $\text{TiO}_2/\text{CNTs-Gr}$ material with AC activated carbon also achieves high capacitance ~366 F/g (current density 1 A/g) and maintains durability. in 1000 discharge cycles.

Keywords: Composite TiO_2 , CNTs, Graphene, electrochemical supercapacitors (SC), pseudocapacitive, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

1. MỞ ĐẦU

Siêu tụ điện hóa (Supercapacitor, SC) là một thiết bị lưu trữ năng lượng dựa trên cơ chế tích điện lớp kép (cơ chế non-Faraday) hay giả điện dung (cơ chế Faraday). Siêu tụ điện có thể được sử dụng riêng hoặc kết hợp với một hệ lưu trữ năng lượng khác (ắc-quy) để cải thiện hiệu suất năng lượng và nâng cao tuổi thọ, được ứng dụng trong các thiết bị: xe hybrid, tàu hỏa... siêu tụ điện hóa được chú ý nhiều hơn vì khả năng lưu trữ nhanh (thời gian

xả thấp: SC: 1–10 giây so với ắc-quy lithium ion: 10–60 phút) và độ ổn định cao. Đối với ắc-quy, tốc độ sạc bị giới hạn về mặt động học, nhưng đối với SC có tốc độ phóng điện cao. Chu kỳ sống của SC (từ 30.000 giờ đến 1 triệu giờ) cao hơn rất nhiều so với ắc-quy (~500 giờ) và SC cần thời gian sạc lại thấp hơn nhiều [1, 2]. SC có thể duy trì được hiệu suất sau nửa triệu chu kỳ vì cơ chế lưu trữ của chúng không liên quan đến các phản ứng hóa học thuận nghịch. Siêu tụ điện là loại tụ

điện trong đó việc lưu trữ năng lượng dựa trên các quá trình nạp và phóng điện tại bề mặt phân cách điện cực. Việc lưu trữ năng lượng trong siêu tụ điện hóa được điều chỉnh theo nguyên tắc giống như của tụ điện thông thường, tuy nhiên, nó có thể giải phóng nhanh và tích trữ năng lượng tốt hơn. Hai cơ chế lưu trữ năng lượng của siêu tụ điện bao gồm: (i) Điện dung lớp kép (EDLC) do sự hấp phụ của điện tích Coulomb gần ranh giới điện cực/chất điện phân. Lưu trữ năng lượng dựa trên nguyên lý hấp phụ - giải hấp phụ, không có phản ứng hóa học xảy ra, điện tích được tích tụ ở bề mặt điện cực/chất điện phân; (ii) hiện tượng giả tụ điện do các phản ứng oxy hóa khử tương quan với điện thế tương ứng của chúng, liên quan đến phản ứng Faraday, lưu trữ năng lượng dựa trên phản ứng oxy hóa trên bề mặt điện cực [3, 4].

Titanium dioxide TiO_2 , với tính bền điện hóa, ưa nước, giá thành rẻ, có nhiều trong tự nhiên và thân thiện với môi trường, đã được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng trong các thiết bị lưu trữ năng lượng. Tuy nhiên, vật liệu TiO_2 dẫn điện kém gây suy giảm hiệu quả lưu trữ năng lượng theo thời gian [5–7]. Composite của TiO_2 và các loại carbon có độ dẫn điện cao có thể được phối trộn để khắc phục độ dẫn điện kém của TiO_2 và hệ vật liệu composite này có thể được tổng hợp bằng các phương pháp như: sol-gel, thủy nhiệt hoặc điện hóa (anod hóa). Các loại carbon có độ dẫn điện cao được sử dụng trong hệ composite với TiO_2 bao gồm ống than nano carbon (carbon nanotube, CNTs), graphene (Gr), dạng khử của graphene oxide (reduced graphene oxide, rGO)...[8–11]. Vật liệu CNTs có diện tích bề mặt lớn ($1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), độ dẫn điện cao ($10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) và điện trở bên trong thấp với cấu trúc của CNTs mang lại nhiều ưu thế cho siêu tụ điện hóa vì: (i) bề mặt hạt hoạt động với ống nano có độ bền cao hơn bề mặt của vật liệu gốc carbon như than hoạt tính; (ii) cấu trúc mesoporous được tạo ra bởi ống nano làm tăng tốc độ khuếch tán của các ion đến các bề mặt hoạt động của vật liệu composite; (iii) hiệu suất quá trình phóng-nạp được cải thiện đáng kể. Bên cạnh đó, Gr là sự sắp xếp cấu trúc của các nguyên tử carbon liên kết sp^2 trong một lớp đơn dạng tổ ong. Mặc dù nó chỉ chứa carbon, việc sắp xếp các nguyên tử theo những cách khác nhau đã ảnh hưởng đến các đặc tính của Gr với các ưu điểm

như: diện tích bề mặt lớn, tính ổn định nhiệt hóa, độ dẫn điện cao... giúp Gr có thể ứng dụng cho các thiết bị năng như siêu tụ điện hóa và ắc-quy Li-ion [12–15].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo các loại vật liệu composite của TiO_2 với CNTs và Gr (hàm lượng 1% theo khối lượng) nhằm đánh giá vai trò của hai vật liệu carbon có độ dẫn điện cao này đến tính chất lưu trữ năng lượng của vật liệu TiO_2 . Cấu trúc và các tính chất hóa lý vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích diện tích bề mặt riêng theo B.E.T. Các tính chất điện hóa của các loại vật liệu composite được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV), tổng trở điện hóa (EIS) và phóng-nạp dòng cố định. Ngoài ra, mô hình tụ điện hoàn chỉnh của vật liệu composite TiO_2 với than carbon hoạt tính (AC) cũng được lắp ráp và đánh giá các tính chất của siêu tụ điện.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp các vật liệu composite của TiO_2

4,0 mL dung dịch titanium isopropoxide (Acros, Ấn Độ) được cho từ từ vào hỗn hợp chứa 20 mL dung dịch glucose 5% (Sigma, Đức) và 2 mL acid hydrochloric 35% (Xilong, Trung Quốc). Ống than nano (CNTs, Sigma, Đức) và graphene (Sigma, Đức) được sử dụng trong giai đoạn này với tỷ lệ 1% theo khối lượng TiO_2 tạo thành theo lý thuyết (mẫu sử dụng đồng thời CNTs và graphene có tỷ lệ khối lượng CNTs:graphene là 1:1). Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 30 phút, sau đó được cho vào ống teflon của bình thủy nhiệt. Phản ứng được thực hiện trong hệ thủy nhiệt ở nhiệt độ 200°C trong 24 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được ly tâm để thu chất rắn và lọc rửa nhiều lần với ethanol 95% (Chemsol, Việt Nam) và sấy qua đêm ở nhiệt độ 80°C .

2.2 Nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của vật liệu composite TiO_2/CNTs

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Unisantis XMD-300) sử dụng nguồn Cu, $\lambda_{\text{Cu}} = 0,154 \text{ nm}$ với góc quét từ 10° đến 70° . Các thông số mạng cơ bản được tính toán dựa trên giản đồ XRD. Phép đo đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ

N₂ thực hiện với thiết bị TriStar 3020 – Micromeritics với khí hấp phụ là N₂ tại 77K được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu (theo B.E.T). Hình thái bề mặt và phân bố hạt của vật liệu được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét sử dụng thiết bị JSM-7500F (Nhật) ở điện thế gia tốc 8 kV.

2.3 Quy trình tạo màng điện cực của vật liệu composite

Điện cực TiO₂/CNTs tạo màng trên đế graphite bằng phương pháp doctor-blade được sử dụng để đánh giá các tính chất điện hóa. Màng điện cực bao gồm vật liệu TiO₂, 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 khi được phủ trên đế graphite được sấy chân không ở 100 °C trong 12 giờ, mật độ khối lượng trên màng điện cực là 1,5 – 2 mg/cm².

2.4 Nghiên cứu tính chất của vật liệu composite TiO₂/CNTs

Các tính chất điện hóa của vật liệu được khảo sát trên hệ điện hóa ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực composite, điện cực so sánh (Ag/AgCl – KCl 3,5 M) và điện cực đối Pt trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M bằng thiết bị REF600 (Gamry, USA). Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn được khảo sát với vùng thế từ –0,8 đến 0,2 V (vs. Ag/AgCl), tốc độ quét từ 1 mV/s đến 100 mV/s. Phổ tổng trở điện hóa được đo trong vùng tần số 0,1 Hz đến 100 kHz. Phương pháp phóng/sạc dòng cố định được khảo sát sử dụng mô hình Swagelok với hệ điện cực bất đối xứng với điện cực dương là than hoạt tính gáo dừa được biến tính với KOH, sử dụng dung dịch điện ly Na₂SO₄ 1 M với màng ngăn là màng thủy tinh xốp Whatman GF-A với vùng thế từ 0 đến 1,5 V sử dụng hệ đo phóng nạp Landt CT3001A (China).

Đối với phương pháp CV, điện dung của vật liệu được tính dựa vào công thức (1):

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

Trong đó, $\int IdE$ được xác định từ đường cong CV; m là khối lượng vật liệu hoạt điện; v là vận tốc quét thế và ΔE khoảng thế đường cong CV.

Đối với phương pháp phóng/sạc, điện dung của vật liệu được xác định từ công thức (2):

$$C_{sp} = \frac{I_{discharge} \times t}{m \times \Delta E} \quad (2)$$

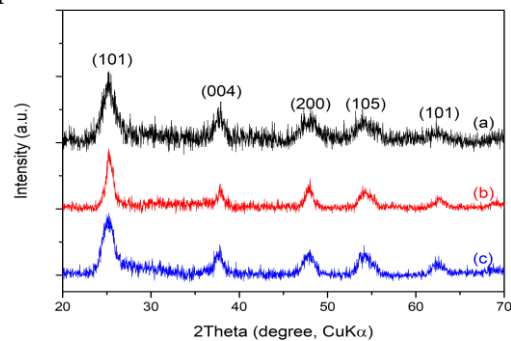
Trong đó, $I_{discharge} \times t$ điện lượng quá trình phóng điện; m là khối lượng vật liệu hoạt điện và ΔE khoảng thế phóng/nạp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Cấu trúc và hình thái của các vật liệu composite

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu TiO₂/CNTs, TiO₂/Gr và TiO₂/CNTs-Gr trình bày ở Hình 1 cho thấy các vật liệu composite tổng hợp được đều có cấu trúc pha anatase của TiO₂ (ICSD-01-07802486) với các mặt mạng đặt trưng gồm (101), (004), (200), (105) (211) và (204). Áp dụng công thức Scherrer cho mỗi nhiễu xạ có cường độ cao nhất (101), kích thước tinh thể trung bình của các vật liệu có giá trị trong khoảng 2,5 – 3,5 nm (Bảng 1), điều này cho thấy kích thước hạt của vật liệu có thể đạt mức dưới micromet. Kết quả XRD cho thấy việc phối trộn CNTs và Gr không làm thay đổi cấu trúc vật liệu TiO₂, các sợi CNTs và các tấm Gr đóng vai trò như mạng lưới giúp liên kết các hạt vật liệu TiO₂ [16].

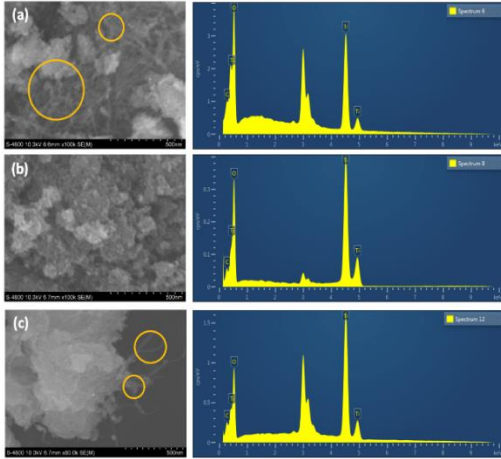
Diện tích bề mặt các vật liệu composite của TiO₂ được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ khí đẳng nhiệt ở 77 K. Kết quả diện tích bề mặt riêng theo B.E.T trong Bảng 1 cho thấy hàm lượng carbon dẫn thấp 1% không làm ảnh hưởng đến diện tích bề mặt của các mẫu composite so với vật liệu TiO₂ pha anatase.



Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu:
(a) TiO₂/CNTs; (b) TiO₂/Gr và (c) TiO₂/CNTs-Gr

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)
TiO ₂ /CNTs	3,7891	9,5437	2.5	135
TiO ₂ /Gr	3,7873	9,5319	3.5	153
TiO ₂ /CNTs-Gr	3,7950	9,5252	3.2	147
TiO ₂ [16]	3,7926	9,5198	--	150



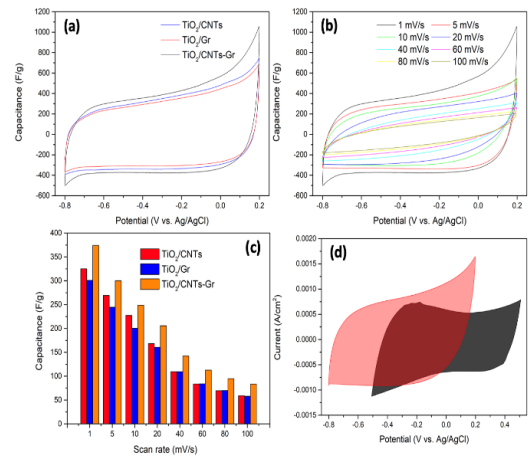
Hình 2. Ảnh kính hiển vi điện tử quét và phổ EDX của: (a) TiO₂/CNTs, (b) TiO₂/Gr và (c) TiO₂/CNTs-Gr (vòng tròn liền: CNTs)

Hình thái bề mặt và kích thước của nano composite TiO₂ được phân tích bằng phương pháp SEM và được trình bày trong Hình 2. Kết quả cho thấy các hạt TiO₂ trên nền carbon dẫn điện khác nhau đều có dạng hình đa diện, bề mặt gồ ghề và các hạt có kích thước nhỏ trong khoảng 200 - 300 nm. Ngoài ra, hình thái bề mặt mẫu composite TiO₂/CNTs có sự xuất hiện các đám CNTs cho thấy sự liên kết của CNTs với các hạt TiO₂ (Hình 2a). Trong khi đó, composite TiO₂/Gr cũng thấy xuất hiện các tấm Gr kết tụ với nhau và liên kết giữa các tấm Gr với các hạt TiO₂ (Hình 2b). Mẫu composite TiO₂/CNTs-Gr cho thấy có sự xuất hiện đồng thời các sợi CNTs và Gr liên kết với các hạt TiO₂ (Hình 2c). Bên cạnh đó, kết quả EDX thể hiện thành phần các nguyên tố trong các mẫu vật liệu chủ yếu là Ti, O, C và không có tạp chất khác (ngoại trừ tín hiệu của kim loại Ag quanh vị trí 3 keV được phủ lên bề mặt mẫu để tăng độ dẫn điện trong phân tích SEM/EDX). Kết quả này chứng

minh đã tổng hợp thành công vật liệu composite của TiO₂/CNTs, TiO₂/Gr và TiO₂/CNTs-Gr.

3.2 Tính chất điện hoá của vật liệu composite

Khả năng lưu trữ năng lượng của các vật liệu composite của TiO₂ được phân tích bằng phương pháp CV trong dung dịch điện ly Na₂SO₄ 1 M trong vùng thế từ -0,8 V đến 0,2 V (vs. Ag/AgCl).

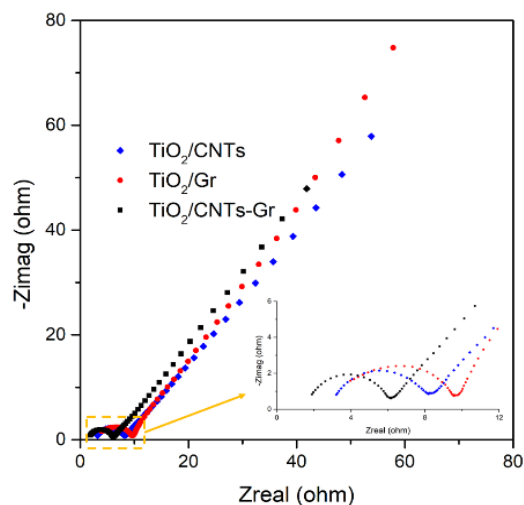


Hình 3. Đường cong CV của các vật liệu TiO₂/CNTs, TiO₂/Gr và TiO₂/CNTs-Gr tại tốc độ quét thế 1 mV/s; (b) Đường cong CV của vật liệu TiO₂/CNTs-Gr và (c) biểu đồ so sánh điện dung của các vật liệu tại vùng thế -0,8 – 0,2 V với các tốc độ quét từ 1-100 mV/s; (d) đường cong CV của vật liệu TiO₂/CNTs-Gr (màu đỏ) với vật liệu AC hoạt hóa KOH (màu đen) trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M với tốc độ quét thế 10 mV/s.

Hình 3a so sánh các đường cong CV với tốc độ quét 1 mV/s của ba vật liệu tổng hợp. Các đường cong CV có dạng đối xứng, điều này thể hiện tính thuận nghịch của quá trình lưu trữ năng lượng của vật liệu TiO₂. Đường CV không có sự xuất hiện rõ ràng của các mũi oxy hóa khử. Tuy nhiên các nghiên cứu về vật liệu TiO₂ chứng minh vật liệu

TiO₂ có tính chất lưu trữ năng lượng theo hiệu ứng giả điện dung (pseudo-capacitance) dựa trên quá trình thay đổi trạng thái oxy hóa khử của Ti³⁺ ↔ Ti⁴⁺ trên bề mặt vật liệu [10, 17–19].

Các đường cong CV của vật liệu composite TiO₂/CNTs-Gr được biểu diễn trong Hình 3b, khi tốc độ quét thế tăng cao thì giá trị điện dung của vật liệu giảm. Giá trị điện dung phản ánh khả năng tích trữ năng lượng của vật liệu, khi tốc độ quét thế tăng dần thì tốc độ ion và điện tử đến bề mặt vật liệu cũng tăng từ đó làm giảm khả năng tích trữ năng lượng. Hình 3c so sánh các giá trị điện dung của các vật liệu tổng hợp từ tốc độ 1 mV/s đến 100 mV/s. Điện dung đạt giá trị lớn nhất ở tốc độ quét thấp và giảm dần khi tăng tốc độ quét thế. Vật liệu TiO₂/CNTs-Gr cho giá trị điện dung cao hơn hai vật liệu TiO₂/CNTs và TiO₂/Gr tại tất cả các tốc độ quét thế. Tại tốc độ 1 mV/s, giá trị điện dung của các vật liệu TiO₂/CNTs, TiO₂/Gr và TiO₂/CNTs-Gr lần lượt là 325 F/g, 298 F/g và 374 F/g. Điều này cho thấy sự khác nhau rõ rệt về vai trò của CNTs và Gr trong cấu trúc vật liệu composite. Trong cấu trúc composite, các hạt vật liệu TiO₂ (dạng cầu) thường liên kết với nhau theo dạng tiếp xúc điểm, dẫn đến việc truyền dẫn electron chậm và có khả năng gây thất thoát điện tử, CNTs có cấu trúc dạng sợi có khả năng liên kết các hạt vật liệu tốt hơn so với cấu trúc dạng tấm của Gr. Kết hợp đồng thời CNTs và Gr tạo cấu trúc mạng lưới (CNTs dạng sợi đóng vai trò kết nối, Gr dạng tấm giúp tăng bề mặt tiếp xúc với TiO₂) giúp tăng cường khả năng dẫn điện của vật liệu [20]. Hình 3d biểu diễn đường cong CV của vật liệu TiO₂/CNTs-Gr trong vùng thế -0,8 – 0,2 V (đường màu đỏ) với vật liệu AC hoạt hóa KOH (đường màu đen) trong vùng thế -0,5 – 0,5 V trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M ở tốc độ quét thế 10 mV/s. Đồ thị cho thấy khả năng sử dụng vật liệu composite của TiO₂ có khả năng đóng vai trò là vật liệu điện cực âm và vật liệu AC xử lý KOH như vật liệu điện cực dương trong siêu tụ điện hóa bất đối xứng.

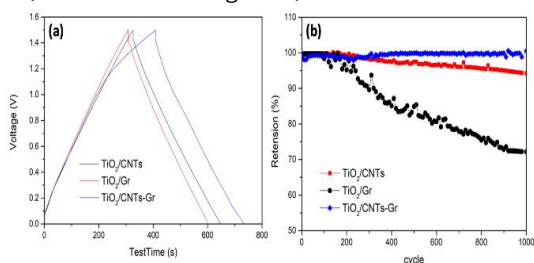


Hình 4. Phổ Nyquist của các vật liệu TiO₂/CNTs, TiO₂/Gr và TiO₂/CNTs-Gr

Hình 4 biểu diễn phổ EIS các vật liệu TiO₂/CNTs, TiO₂/Gr và TiO₂/CNTs-Gr. Đồ thị Nyquist xuất hiện ba vùng riêng biệt gồm bán cung đặc trưng cho quá trình chuyển điện tích ở vùng tần số cao (i); vùng khuếch tán Warburg ở vùng tần số trung bình (ii) và vùng khuếch tán không giới hạn đặc trưng cho tính chất tụ điện ở vùng tần số thấp (iii) [21, 22] và phù hợp với kết quả nhận được từ phương pháp CV; vật liệu TiO₂/CNTs-Gr có giá trị tổng trở $|Z|$ và điện trở nội thấp nhất, cung chuyển điện tích có bán kính nhỏ, điều này cho thấy các quá trình chuyển điện tích của phản ứng Ti³⁺ ↔ Ti⁴⁺ trên bề mặt vật liệu diễn ra nhanh nhất cũng như khả năng truyền dẫn electron của hỗn hợp Cr-CNTs tốt hơn so với hai mẫu composite còn lại và minh chứng cho điện dung cao nhất của vật liệu TiO₂/CNTs-Gr.

Đường cong phóng nạp của mô hình tụ điện bất đối xứng của vật liệu TiO₂/CNTs, TiO₂/Gr và TiO₂/CNTs-Gr với vật liệu AC xử lý KOH với mật độ dòng điện 1 A/g trong vùng thế từ 0 – 1,5 V được biểu diễn trong Hình 5a. Kết quả đo phóng/sạc dòng cố định cho thấy hình dạng đường cong phóng nạp đối xứng, không xuất hiện các điểm uốn. Các đường cong sạc của các mẫu đối xứng với đường phóng điện tương ứng. Vật liệu TiO₂/CNTs-Gr cho điện dung cao nhất (366 F/g) trong khi vật liệu TiO₂/CNTs (324 F/g) và vật liệu TiO₂/Gr (301 F/g), tương ứng với giá trị mật độ năng lượng 114 Wh/kg và mật độ công suất 1250

W/kg, kết quả này cho thấy mô hình siêu tụ điện hóa bất đối xứng có khả năng cung cấp công suất cao và lưu trữ năng lượng lâu hơn so với tụ điện vật lý thông thường. Hình 5b biểu diễn độ bền của mô hình siêu tụ điện bất đối xứng của các vật liệu trong 1000 chu kỳ. Vật liệu $\text{TiO}_2/\text{CNTs-Gr}$ duy trì điện dung gần như không đổi sau 1000 chu kỳ hoạt động so với hai vật liệu còn lại có sự giảm khả năng lưu trữ 5% cho vật liệu TiO_2/CNTs và 30% cho vật liệu TiO_2/Gr , điều này chứng minh hiệu ứng phối hợp giữa CNTs và Gr giúp siêu tụ điện hóa bất đối xứng có độ bền cao.



Hình 5. a) Đường phóng nạp của mô hình tụ điện bất đối xứng $\text{TiO}_2/\text{CNTs}||\text{AC}$, $\text{TiO}_2/\text{Gr}||\text{AC}$ và $\text{TiO}_2/\text{CNTs-Gr}||\text{AC}$ và b) Độ duy trì của mô hình tụ điện sau 1000 chu kỳ

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu TiO_2/CNTs , TiO_2/Gr và $\text{TiO}_2/\text{CNTs-Gr}$ được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các vật liệu thu được có cấu trúc anatase, kích thước tinh thể từ 2,5 – 3,5 nm. Vật liệu $\text{TiO}_2/\text{CNTs-Gr}$ cho giá trị điện dung riêng cao đạt 374 F/g ở tốc độ quét 1 mV/s. Sự có mặt đồng thời của CNTs và Gr trong cấu trúc composite cho thấy sự phối hợp dẫn điện của hai vật liệu tốt hơn này so với sử dụng một vật liệu riêng lẻ. Vật liệu $\text{TiO}_2/\text{CNTs-Gr}$ trong mô hình tụ điện bất đối xứng với AC xử lý KOH duy trì 100% điện dung ban đầu sau 1000 chu kỳ phóng sạc với mật độ năng lượng 114 Wh/kg và mật độ công suất 1250 W/kg, điều này hứa hẹn cho ứng dụng của vật liệu trong các hệ thống lưu trữ năng lượng công suất cao.

Lời cảm ơn

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Yu X, Yun S, Yeon JS, et al, (2018) Emergent Pseudocapacitance of 2D Nanomaterials. *Advanced Energy Materials*, **8(13)**, 1702930.
- [2] Eftekhari A, (2018). The mechanism of ultrafast supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 2866–2876.
- [3] Simon P, Gogotsi Y, (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, **7(11)**, 845–854.
- [4] Zhang Y, Feng H, Wu X, et al, (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34(11)**, 4889–4899.
- [5] Wang J, Polleux J, Lim J, Dunn B, (2007). Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO_2 (Anatase) Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111(40)**, 14925–14931.
- [6] Ahirrao DJ, Wilson HM, Jha N, (2019). TiO_2 -nanoflowers as flexible electrode for high performance supercapacitor. *Applied Surface Science*, **491**, 765–778.
- [7] Raj CC, Prasanth R, (2018). Review--Advent of TiO_2 Nanotubes as Supercapacitor Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, **165(9)**, E345–E358.
- [8] Toledo WD, Couto AB, Almeida DAL, Ferreira NG, (2019). Facile synthesis of TiO_2/rGO neatly electrodeposited on carbon fiber applied as ternary electrode for supercapacitor. *Mater Res Express*, **6(6)**, 065040.
- [9] Sundriyal S, Shrivastav V, Sharma M, et al, (2019). Significantly enhanced performance of rGO/TiO_2 nanosheet composite electrodes based 1.8 V symmetrical supercapacitor with use of redox additive electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, **790**, 377–387.
- [10] Nagaraju P, Alsalmeh A, Alswieleh A, Jayavel R, (2018). Facile in-situ microwave irradiation synthesis of $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ nanocomposite for high-performance

supercapacitor applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **808**, 90–100.

[11] Gao Z, Cui Z, Zhu S, et al, (2015). Design and synthesis of MWNTs-TiO₂ nanotube hybrid electrode and its supercapacitance performance. *Journal of Power Sources*, **283**, 397–407.

[12] Avasthi P, Balakrishnan V, (2019). Tuning the Wettability of Vertically Aligned CNT-TiO₂ Hybrid Electrodes for Enhanced Supercapacitor Performance. *Adv Mater Interfaces*, **6(6)**, 1801842.

[13] Li T, Wu Y, Wang Q, et al, (2017). TiO₂ crystalline structure and electrochemical performance in two-ply yarn CNT/TiO₂ asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Science*, **52(13)**, 7733–7743.

[14] Heng I, Low FW, Lai CW, et al, (2019). High performance supercapattery with rGO/TiO₂ nanocomposites anode and activated carbon cathode. *Journal of Alloys and Compounds*, **796(24)**, 13–24.

[15] Zhang S, Xu J, Hu J, et al, (2017). Interfacial Growth of TiO₂-rGO Composite by Pickering Emulsion for Photocatalytic Degradation. *Langmuir*, **33(20)**, 5015–5024.

[16] Huynh LTN, Le NTT, Nguyen TNQ, et al, (2021). 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. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **10**, 356–360.

[17] Pham VH, Nguyen-Phan T-D, Tong X, et al, (2018). Hydrogenated TiO₂@reduced graphene oxide sandwich-like nanosheets for high voltage supercapacitor applications. *Carbon*, **126**, 135–144.

[18] Abega AV, Ngomo HM, Nongwe I, et al, (2019). 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. *Synthetic Metals*, **251(5)**, 1–14.

[19] Tang K, Li Y, Cao H, et al, (2016). Amorphous-crystalline TiO₂/carbon nanofibers composite electrode by one-step electrospinning for symmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **190**, 678–688.

[20] Nguyen TT, Huynh LTN, Pham TN, et al, (2021). Enhanced capacitive deionization performance of activated carbon derived from coconut shell electrodes with low content carbon nanotubes–graphene synergistic hybrid additive. *Materials Letters*, **292**, 129652.

[21] Huynh LTN, Nguyen VH, Nguyen TND, et al, (2017). Hydrothermal synthesis of nano bilayered V₂O₅ and electrochemical behavior in non-aqueous electrolytes LiPF₆ and NaClO₄. *Journal of Science and Technology*, **55(1B)**, 24–29.

[22] Huynh LTN, Tran TTD, Nguyen HHA, et al, (2018). Carbon-coated LiFePO₄–carbon nanotube electrodes for high-rate Li-ion battery. *J Solid State Electrochem*, **22(4)**, 2247–2254.