

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ THU THẢO

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP  
 $\text{MnO}_2$ /GRAPHENE BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA SIÊU ÂM KẾT HỢP  
PLASMA ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC CHO SIÊU TỤ ĐIỆN

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN – 2020

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

**NGUYỄN THỊ THU THẢO**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP  
MnO<sub>2</sub>/GRAPHENE BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA SIÊU ÂM KẾT HỢP  
PLASMA ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC CHO SIÊU TỤ ĐIỆN**

**Hóa Vô Cơ**

**Mã ngành: 8.44.01.13**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC**

**Người hướng dẫn khoa học: TS. Nguyễn Quốc Dũng**

**THÁI NGUYÊN – 2020**

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Đề tài: “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp MnO<sub>2</sub>/graphene bằng phương pháp hóa siêu âm kết hợp plasma ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện**” là do bản thân tôi thực hiện. Các số liệu, kết quả trong đề tài là trung thực. Nếu sai sự thật tôi xin chịu trách nhiệm.

*Thái Nguyên, tháng 09 năm 2020*

**Tác giả luận văn**

**Nguyễn Thị Thu Thảo**

**Xác nhận**

**của Trưởng khoa chuyên môn**

**PGS.TS. Nguyễn Thị Hiền Lan**

**Xác nhận**

**của Người hướng dẫn khoa học**

**TS. Nguyễn Quốc Dũng**

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới thầy giáo **TS. Nguyễn Quốc Dũng** đã tận tình hướng dẫn trong quá trình học tập cũng như thực hiện luận văn này. Em xin gửi lời cảm ơn các thầy, cô giáo trong Khoa Hóa học, các thầy cô Phòng Đào tạo, các thầy cô trong Ban Giám hiệu trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, tạo điều kiện và giúp đỡ em trong quá trình học tập thời gian qua.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới PGS.TS. Đặng Văn Thành, Bộ môn Vật lý - Lý sinh, Trường Đại học Y - Dược đã cho phép em sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị trong quá trình thực hiện thực nghiệm.

Luận văn rất khó có thể hoàn thành nếu thiếu các phép đo Raman, SEM và TEM và vật liệu đế Carbon. Qua đây, cho e gửi lời cảm ơn tới tiến sỹ Nguyễn Văn Trường, thạc sỹ Phùng Thị Oanh tại Đại học Giao thông Quốc lập Đài Loan cho sự hỗ trợ nhiệt tình và kịp thời vô cùng quý giá trên.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng, song do thời gian có hạn, năng lực và kiến thức còn hạn chế nên luận văn sẽ không tránh khỏi những sai sót. Vì vậy, em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy cô và các bạn để luận văn được hoàn thiện hơn.

*Em xin trân trọng cảm ơn!*

*Thái Nguyên, tháng 09 năm 2020*

**Tác giả**

**Nguyễn Thị Thu Thảo**

## MỤC LỤC

Trang phụ bìa.....	i
Lời cam đoan .....	i
Lời cảm ơn.....	ii
Mục lục .....	iii
Danh mục các kí hiệu và chữ viết tắt.....	iv
Danh mục bảng .....	v
Danh mục hình.....	vi
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
<b>Chương 1. TỔNG QUAN</b> .....	<b>3</b>
1.1. Tổng quan về siêu tụ điện.....	3
1.1.1. Cấu tạo, nguyên lí làm việc của siêu tụ điện .....	4
1.1.2. Phân loại .....	6
1.2. Tổng quan về vật liệu làm điện cực.....	8
1.2.1. Graphene.....	8
1.2.2. Manganese dioxide MnO <sub>2</sub> .....	12
1.2.3. Vật liệu tổ hợp MnO <sub>2</sub> /graphene.....	16
1.2.4. Điện ly plasma .....	23
1.3. Nghiên cứu tại Việt Nam.....	25
<b>Chương 2. THỰC NGHIỆM</b> .....	<b>27</b>
2.1. Dụng cụ, hóa chất .....	27
2.1.1. Thiết bị.....	27
2.1.2. Hóa chất .....	27
2.2. Tổng hợp vật liệu.....	28
2.3. Chế tạo điện cực .....	29
2.4. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu .....	30
2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia XRD.....	30
2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT- IR) .....	31

2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) .....	32
2.4.4. Phương pháp phổ Raman.....	32
2.4.5. Phương pháp hóa siêu âm.....	33
2.4.6. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N <sub>2</sub> (BET) .....	33
2.4.7. Phép đo điện hóa.....	33
<b>Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b> .....	<b>36</b>
3.1. Các đặc trưng của MnO <sub>2</sub> /graphene.....	36
3.2. Cơ chế đề xuất tạo ra vật liệu MnO <sub>2</sub> /graphene.....	43
3.3. Tính chất điện hóa của vật liệu điện cực .....	44
<b>KẾT LUẬN</b> .....	<b>54</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	<b>55</b>
<b>PHỤ LỤC</b>	

## DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Tên tiếng việt	Tên tiếng Anh	Viết tắt
Graphen oxit	Graphene oxide	GO
Graphen oxit khử	Reduced graphene oxide	rGO
Kính hiển vi điện tử quét	Scanning electron microscopy	SEM
Lắng đọng pha hơi hóa học	Chemical vapor deposition	CVD
Nhiều xạ tia X	X-ray diffraction	XRD
Ống nano carbon	Carbon nanotubes	CNTs
Phóng nạp	Galvanostatic charge/discharge	GCD
Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	Fourier transform infrared spectroscopy	FT-IR
Quét thế vòng tuần hoàn	Cyclic voltammetry	CV
Tụ điện tĩnh lớp kép	Electrochemical double layer capacitor	EDLC

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Cấu trúc tinh thể của $\text{MnO}_2$ .....	14
Bảng 3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến việc hình thành các hạt $\text{MnO}_2$	37
Bảng 3.2. Diện tích bề mặt riêng BET của graphene và MG2.....	39
Bảng 3.3. Dung lượng của Graphene, $\text{MnO}_2$ , MG2 ở các tốc độ quét khác nhau ..	47
Bảng 3.4. Điện dung riêng của Graphene, $\text{MnO}_2$ , MG2 ở các mật độ dòng khác nhau.....	49
Bảng 3.5. So sánh với các kết quả khác .....	52



## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Mối liên hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất của các thiết bị lưu trữ năng lượng .....	3
Hình 1.2. Cấu tạo của siêu tụ điện.....	4
Hình 1.3. Sơ đồ mô tả hoạt động của siêu tụ điện .....	5
Hình 1.4. Các siêu tụ điện .....	6
Hình 1.5. Cấu trúc mạng tinh thể graphene.....	9
Hình 1.6. Cấu trúc tinh thể MnO <sub>2</sub> .....	13
Hình 1.7. Sơ đồ minh họa chế tạo vật liệu MnO <sub>2</sub> /graphene b) Điện dung riêng của các vật liệu .....	17
Hình 1.8. Sơ đồ minh họa chế tạo vật liệu MnO <sub>2</sub> /GO .....	18
Hình 1.9. Sơ đồ quá trình tổng hợp rGO/MnO <sub>x</sub> .....	19
Hình 1.10. Cơ chế hình thành GO/MnO <sub>2</sub> .....	20
Hình 1.11. Sơ đồ biểu diễn MnO <sub>2</sub> neo trên graphene nhờ lực hút tĩnh điện (a) và ảnh TEM (b) .....	21
Hình 2.1. Sơ đồ biểu diễn quy trình thí nghiệm chế tạo vật liệu.....	28
Hình 2.2. Ảnh chụp điện cực (a) graphene, (b) MnO <sub>2</sub> , (c) MG2.....	30
Hình 3.1. Ảnh SEM của (a) Graphene, (b) MnO <sub>2</sub> , (c) MG1, (d) MG2 và (e) MG3 .....	36
Hình 3.2. Ảnh TEM của MG2.....	38
Hình 3.3. Phổ raman của MnO <sub>2</sub> , graphene, MG2 .....	39
Hình 3.4. Giảm đồ XRD của MnO <sub>2</sub> , graphene và MG2.....	41
Hình 3.5. Giảm đồ FT-IR của graphene, MnO <sub>2</sub> , MG2.....	42
Hình 3.6. Cơ chế mô tả quá trình tạo ra vật liệu MnO <sub>2</sub> /graphene.....	44
Hình 3.7. Đường CV của Graphene (a), MnO <sub>2</sub> (b) và MG2 (c) ở các tốc độ khác nhau 10, 20, 40, 60, 80, 100mV/s .....	45
Hình 3.8. So sánh CV của 3 mẫu tại tốc độ quét 10mV/s.....	46

Hình 3.9. Điện dung riêng tương ứng với các tốc độ quét khác nhau trong dung dịch chất điện li KOH 6M.....	47
Hình 3. 10. Đường cong (phóng điện/ nạp điện) nạp/xả của (a) graphene, (b) MnO <sub>2</sub> và (c) MG2 trong dung dịch điện li KOH 6M tại các mật độ dòng khác nhau 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 A g <sup>-1</sup> .....	48
Hình 3.11. So sánh dung lượng riêng.....	50
Hình 3.12. Đường cong nạp/xả của 3 vật liệu tại mật độ dòng 0,2 A/g.....	50