

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA XỬ LÝ AXIT ĐẾN ĐẶC TÍNH VÀ KHẢ NĂNG TÍCH TRỮ HYDRO ĐIỆN HÓA CỦA ỚNG NANO CACBON

Uông Văn Vỹ*, Lê Xuân Quế

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 20-11-2013

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) was treated in HNO_3 3 M or in HCl 3 M + H_2O_2 30 %, in 8 hours, temperature 80 °C, and stirring speed 500 r/min. Then the CNTs powder was washed with distilled water to $\text{pH} = 7$, dried at temperature 120 °C within 24 hours. The characteristics of CNTs powders were analyzed by SEM, TGA and BET methods, electrochemical hydrogen storage capacity of the material was studied by galvanostatic technique. The characteristics and electrochemical hydrogen absorption capabilities of material has been improved by acid treatments. Purity of the material increased from 92.34 % to 99.9 % for the samples treated with HCl 3 M + H_2O_2 30 %. Specific surface area increase about 10 m^2/g , the pore volume increase and the average size of pores decrease. The discharge capacity of untreated samples is 143.8 mAh/g, the treated samples with HCl + H_2O_2 solution has the highest discharge capacity, 258 mAh/g. These materials are able to apply in negative electrode additive in NiMH battery.

Keywords: Carbon nanotubes, acid treatment, characteristics, electrochemical hydrogen storage, electrode additive.

1. GIỚI THIỆU

Hiện nay, trên thế giới đang đặc biệt quan tâm đến năng lượng hydro, một loại nhiên liệu sạch và có khả năng tái tạo. Tuy nhiên vấn đề tích trữ, vận chuyển và sử dụng hydro hiện nay đang gặp phải những khó khăn lớn. Có vài công nghệ cơ bản để lưu trữ hydro như: nén, hóa lỏng, tích trữ trong các hợp kim, trong các vi cầu thủy tinh, tích trữ dưới lòng đất, hấp phụ trên vật liệu có diện tích bề mặt cao, ví dụ như vật liệu khung cơ kim, lưu trữ hydro hóa học và điện hoá [1, 2]. Hai cách đầu tiên hoặc giá thành đắt hoặc không an toàn và khó thực hiện trong thực tế vì yêu cầu bình chứa thể tích lớn, thiết bị nén, hiệu suất tích trữ thấp. Hấp phụ khí hydro trên bề mặt của vật liệu xốp có diện tích bề mặt riêng cao như ống nano cacbon đã thu hút rất nhiều quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới [3-6].

Nutzenadel [7] đã đánh giá khả năng tích trữ hydro của ống nano cacbon (CNTs) chế tạo bằng phương pháp phóng điện hồ quang. Bột CNTs sau khi chế tạo được trộn với bột vàng với tỷ 1:4 để tạo thành cực âm. Dung lượng tích trữ hydro của CNTs đã đạt được 110 mAh/g, với mật độ dòng phóng nạp là 200 mA/g. Các tác giả đã đưa ra kết luận CNTs có độ sạch càng cao thì khả năng tích trữ hydro càng

lớn. Sự thay đổi hình dạng và cấu trúc của ống nano cacbon đa vách (MWNTs) tạo ra bởi nghiền cơ đã ảnh hưởng đến khả năng tích trữ hydro qua nghiên cứu của Wang [4]. Các quan sát cho thấy MWNTs đã ngắn hơn và đã thông đáy sau khi nghiền. Dung lượng phóng điện tăng khi tăng thể tích vi xốp và tăng diện tích bề mặt riêng. Trong tất cả các thí nghiệm đã thực hiện, mẫu MWNTs ngắn, đường kính 5 nm, nghiền sau 12 giờ có dung lượng phóng điện cao nhất (741,1 mAh/g). Thể tích vi xốp, diện tích bề mặt riêng và độ sai hỏng thích hợp đã được xác định là nhân tố quyết định đến khả năng tích trữ hydro của vật liệu.

Hiệu suất tích trữ hydro của điện cực CNTs-Ni đã được nghiên cứu bởi Zhang et al. [8]. Hiệu suất phóng nạp tốt và ổn định của CNTs và tăng khả năng phóng điện khi tăng số chu kỳ. Thêm nữa, điện cực CNTs – Ni có hoạt tính điện hoá cao hơn nhiều so với điện cực Ni, cho thấy CNTs là vật liệu tích trữ hydro tốt. Sự phóng điện còn bị ảnh hưởng bởi tỷ lệ CNTs/Ni trong điện cực, với tỷ lệ bằng 1:9 cho khả năng tích trữ hydro tốt nhất.

Rajalakshmi và cộng sự [9] đã chế tạo các điện cực từ CNTs đơn tường, qua tinh chế và mở vòng, đánh giá các tính chất tích thoát hydro của chúng, cho thấy dung lượng phóng điện đạt tới 800 mAh/g, tương ứng với 2,9 % khối lượng.

Bài báo này chúng tôi sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của xử lý tinh chế bằng axit đến các đặc tính và khả năng tích trữ hydro điện hóa của vật liệu CNTs chế tạo trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu CNTs sử dụng trong nghiên cứu được chế tạo tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, theo phương pháp lắng đọng hóa học C_2H_2 [10, 11]. Các loại hóa chất sử dụng trong nghiên cứu như hydro peoxit, axit nitric, axit clohydric với độ sạch tinh khiết phân tích có xuất xứ từ Trung Quốc.

Quá trình xử lý CNTs được thực hiện trong 2 loại dung dịch: 1- dung dịch axit HNO_3 3 M, 2- hỗn hợp dung dịch HCl 3 M và H_2O_2 30 % theo tỷ lệ 1:1. Tỷ lệ khối lượng bột CNTs/dung dịch xử lý là 5 g/200 ml. Quá trình xử lý được thực hiện trong cốc thủy tinh 250 ml. Sử dụng khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút, gia nhiệt và ổn nhiệt cách thủy tại $80^\circ C$, thời gian phản ứng 8 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, bột CNTs được lọc và rửa nhiều lần trên phễu lọc bằng nước cất đến khi nước rửa có pH = 7, bột sau đó được sấy khô ở nhiệt độ $120^\circ C$ trong 24 giờ.

Bột CNTs trước và sau khi xử lý bằng 2 dung dịch axit được quan sát hình thái trên hệ hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) S4800. Xác định lượng tạp chất vô cơ (kim loại, oxit xúc tác) bằng phương pháp phân tích nhiệt, đo trên máy DTG-60-Shimadzu với tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$ trong không khí. Diện tích bề mặt riêng, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp được phân tích trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 V6.07 A, sử dụng tác nhân hấp phụ là khí N_2 , trước khi đo mẫu được đuổi khí ở $200^\circ C$ bằng N_2 trong 5 giờ.

Để nghiên cứu khả năng tích trữ hydro của vật liệu, CNTs được trộn với bột Ni theo tỷ lệ khối lượng 1:9, hỗn hợp được nghiền trộn ướt với axeton trong cối mã nã trong 15 phút. Sau đó hỗn hợp được sấy ở $80^\circ C$ trong 1 giờ. Hỗn hợp sau khi sấy loại bỏ dung môi được định lượng bằng cân phân tích, mỗi mẫu có khối lượng 0,2 g, thêm một lượng nhỏ polyvinyl ancol làm chất kết dính. Hỗn hợp sau đó được ép lên tấm Ni xốp với khuôn tiết diện tròn có diện tích 1 cm^2 , lực ép 5000 kg/cm^2 thành viên. Sau đó viên ép được hàn tiếp xúc điện bằng keo bạc, cố định bằng epoxy để tạo thành điện cực làm việc.

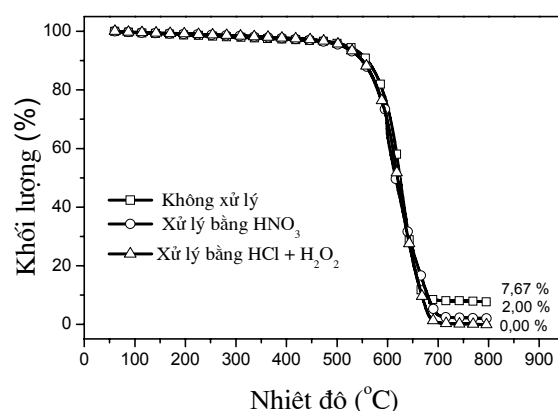
Sử dụng hệ đo điện hóa 3 điện cực, điện cực làm việc chế tạo như trên, điện cực đối lưới Pt, điện cực so sánh calomen bão hòa, được nối qua cầu muối KCl, bình trung gian và cầu KOH. Dung dịch điện ly là KOH 6M + LiOH 1 M, điện cực làm việc được ngâm 1 giờ trong dung dịch làm việc trước khi tiến

hành phóng nạp. Phép đo được thực hiện trên thiết bị Autolab PG.STAT 30. Phép đo phóng nạp điện hóa được thực hiện với mật độ dòng 200 mA/g.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Độ sạch của CNTs trước và sau xử lý

Vật liệu ống nano carbon được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học, sử dụng xúc tác là $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ hoặc $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ pha trộn với bột $CaCO_3$ [10], do vậy khó tránh khỏi còn lẫn tạp chất trong sản phẩm. Bằng phương pháp xử lý trong dung dịch axit có tính oxi hóa có thể loại bỏ được các tạp chất dạng này.

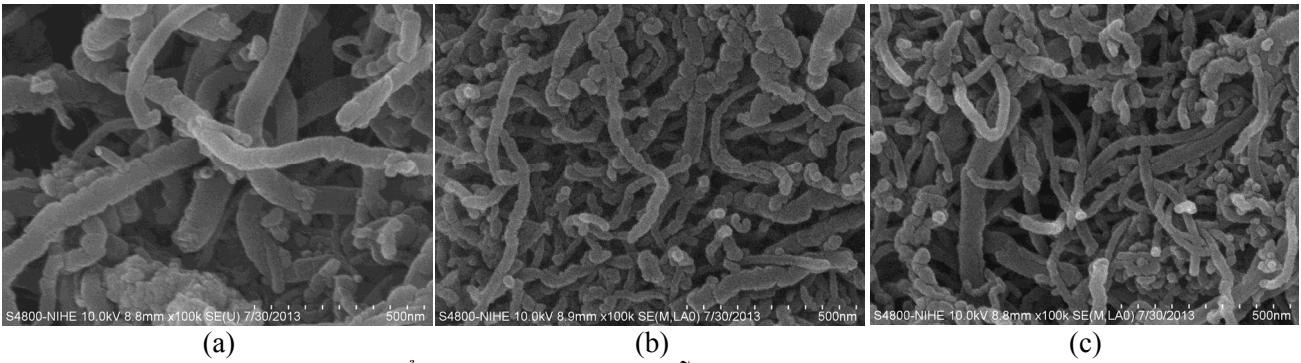


Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu CNTs không qua xử lý, xử lý trong HNO_3 3 M, xử lý trong dung dịch (1:1) HCl 3 M + H_2O_2 30 %

Giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu CNTs không qua xử lý, xử lý trong HNO_3 , xử lý trong dung dịch HCl 3 M + H_2O_2 30 % trong thời gian 8 giờ được thể hiện trên hình 1. Kết quả cho thấy mẫu CNTs không qua xử lý chứa tới 7,67 % khối lượng tạp chất không cháy. Mẫu sau khi xử lý bằng HNO_3 lượng tạp chất đã giảm đáng kể, còn lại khoảng 2 % khối lượng. Mẫu xử lý bằng dung dịch HCl 3 M + H_2O_2 30 % cho độ sạch gần như tuyệt đối, lượng chất rắn không cháy giảm xuống đến 0 % khối lượng.

Quan sát hình dạng giản đồ phân tích nhiệt của tất cả các mẫu cho thấy không có sự khác nhau rõ rệt trong khoảng nhiệt độ phòng đến nhiệt độ phân hủy hoàn toàn của CNTs, đường cong trơn tru, không có phản ứng phân hủy nào khác ngoài sự phân hủy CNTs. Điều này cho thấy vật liệu CNTs đã được loại bỏ carbon vô định hình, tạp chất trong quá trình tổng hợp [10].

Hình thái của các mẫu bột CNTs được thể hiện qua ảnh FESEM hình 2. Có thể quan sát thấy hạt rắn

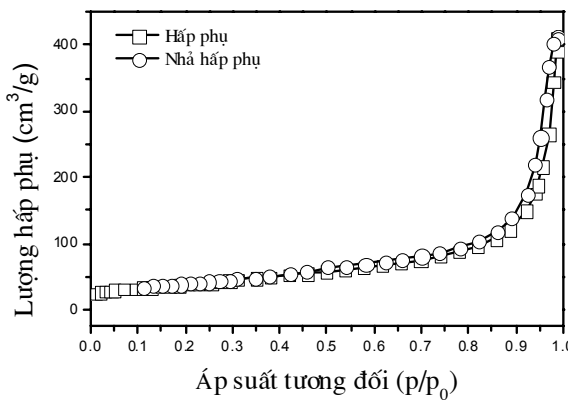


Hình 2: Ảnh FESEM của các mẫu CNT chưa qua xử lý (a), xử lý bằng HNO₃ 3 M (b), xử lý bằng dung dịch HCl 3 M + H₂O₂ 30 % (c)

kích thước khá lớn, khoảng 200 nm, trong mẫu chưa qua xử lý, hình 2a. Trong khi đối với 2 mẫu CNTs đã xử lý bằng các dung dịch HNO₃ 3 M và HCl 3 M + H₂O₂ không thấy xuất hiện các hạt như vậy. Chứng tỏ vật liệu qua xử lý đã loại bỏ được các tạp chất dạng muối, oxit... là xúc tác trong quá trình tổng hợp CNTs. Ảnh FESEM cũng thể hiện các sợi CNTs không bị cắt ngắn trong quá trình xử lý.

3.2. Các đặc tính bề mặt

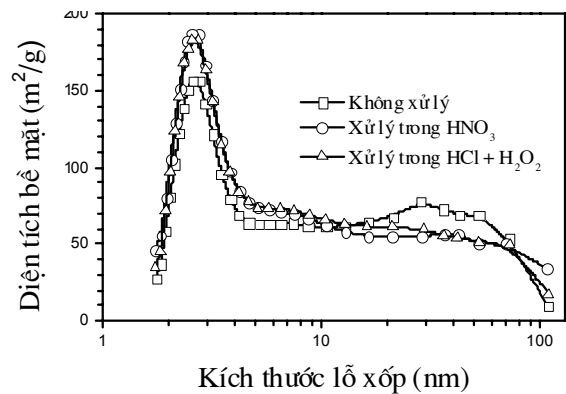
Sự hấp phụ hydro của vật liệu CNTs có liên quan mật thiết đến các đặc tính bề mặt như diện tích bề mặt riêng, kích thước lỗ và thể tích lỗ xốp [12]. Để xác định các thông số này chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích diện tích bề mặt BET, phân tích kích thước và thể tích lỗ theo phương pháp của Barrett, Joyner và Halenda (BJH).



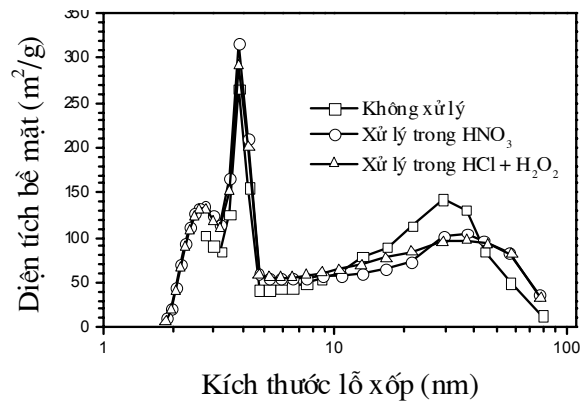
Hình 3: Đường hấp phụ - nhả hấp phụ tuyến tính đẳng nhiệt của mẫu CNTs xử lý trong dung dịch HCl 3M + H₂O₂ 30 %, nhiệt độ 80 °C trong 8 giờ

Đường cong hấp phụ - nhả hấp phụ đẳng nhiệt tuyến tính của vật liệu xử lý trong dung dịch (1:1) HCl 3M + H₂O₂ 30 %, nhiệt độ 80 °C, 8 giờ được thể hiện trên hình 3. Trong vùng áp suất tương đối p/p₀ nhỏ hơn 0,5 quá trình hấp thụ - nhả hấp thụ hầu như thuận nghịch, không có sự trễ, vùng này đặc

trung cho sự hấp phụ đơn lớp và đa lớp được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET. Vùng áp suất tương đối với p/p₀ lớn hơn 0,5 xuất hiện sự trễ, liên quan đến độ xốp, kích thước và chiều dài lỗ xốp của vật liệu. Vùng trễ này được sử dụng để tính toán xác định kích thước lỗ, thể tích xốp theo phương pháp BJH.



Hình 4: Phân bố diện tích bề mặt riêng theo kích thước lỗ xốp của các mẫu CNTs không xử lý, xử lý bằng HNO₃ 3 M, xử lý bằng dung dịch HCl 3 M + H₂O₂ 30 %, quá trình hấp phụ



Hình 5: Phân bố diện tích bề mặt riêng theo kích thước lỗ xốp của các mẫu CNTs không xử lý, xử lý bằng HNO₃ 3 M, xử lý bằng dung dịch HCl 3 M + H₂O₂ 30 %, quá trình nhả hấp phụ

Hình 4 và 5 thể hiện ảnh hưởng của xử lý đến phân bố diện tích lỗ xốp theo kích thước của các mẫu không và có qua xử lý tinh chế, số liệu được phân tích theo phương pháp BJH. Có thể nhận thấy quá trình xử lý trong cả hai dung dịch đều làm tăng diện tích riêng của lỗ trong khoảng kích thước nhỏ hơn 10 nm. Đây có thể là kết quả của sự hòa tan các hạt xúc tác bị kẹt ở đầu ống làm thông ống nano cacbon. Ngược lại, quá trình xử lý làm giảm diện tích riêng của lỗ trong khoảng kích thước lớn hơn 10 nm, điều này có lẽ do ảnh hưởng của tạp chất xúc tác đã bị loại bỏ nên diện tích riêng lỗ giảm xuống.

Bảng 1: Tổng hợp kết quả phân tích đặc tính bề mặt của các mẫu CNTs chưa qua xử lý, xử lý bằng HNO₃ 3 M và xử lý bằng dung dịch HCl 3 M + H₂O₂ 30 %, nhiệt độ 80 °C, thời gian 8 giờ

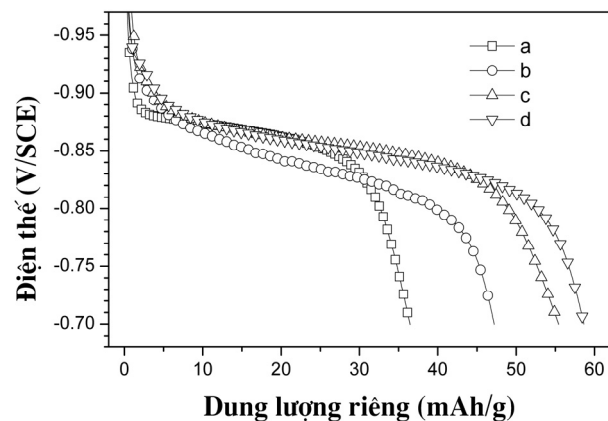
| Thông số | Đơn vị | Kết quả | | |
|---------------------------------|--------------------|-------------|------------------|-------------------------------------|
| | | Không xử lý | HNO ₃ | HCl + H ₂ O ₂ |
| Diện tích bề mặt riêng | | | | |
| Tại $p/p_0 = 0,2478$ | m ² /g | 125,27 | 136,38 | 134,43 |
| BET | m ² /g | 127,89 | 138,85 | 136,74 |
| BJH hấp phụ | m ² /g | 126,09 | 132,18 | 131,49 |
| BJH nhả hấp phụ | m ² /g | 127,24 | 142,50 | 141,98 |
| Thể tích lỗ xốp | | | | |
| Tại $p/p_0 = 0,9896$ | cm ³ /g | 0,6197 | 0,6519 | 0,6373 |
| BJH hấp phụ | cm ³ /g | 0,5930 | 0,6454 | 0,5975 |
| BJH nhả hấp phụ | cm ³ /g | 0,6032 | 0,6455 | 0,6341 |
| Kích thước lỗ trung bình | | | | |
| BET | nm | 19,38 | 18,78 | 18,64 |
| BJH hấp phụ | nm | 18,81 | 18,53 | 18,18 |
| BJH nhả hấp phụ | nm | 18,96 | 18,12 | 17,87 |

Tổng hợp kết quả phân tích, xác định diện tích riêng, thể tích và kích thước lỗ của các mẫu không và có xử lý được thể hiện trong bảng 1. Kết quả cho thấy quá trình xử lý trong cả hai dung dịch đã làm tăng thêm diện tích bề mặt riêng của mẫu khoảng 10 m²/g, theo phương pháp BET. Đây là hệ quả tác động đồng thời của sự tăng diện tích bề mặt riêng của lỗ có kích thước nhỏ hơn 10 nm và sự giảm diện tích bề mặt riêng của lỗ có kích thước trên 10 nm như đã thảo luận ở trên. Thể tích lỗ xốp tăng lên trong khi kích thước lỗ trung bình lại giảm điều này cho thấy có rất nhiều lỗ có kích thước nhỏ đã được tạo ra trong quá trình xử lý.

3.3. Khả năng tích trữ hydro điện hóa

Khả năng tích trữ hydro điện hóa của vật liệu được xác định bằng phương pháp phóng điện dòng

tĩnh, đường cong phóng điện được thể hiện trên hình 6. Điện cực không có CNTs cho dung lượng phóng đạt khoảng 36,5 mAh/g, điện cực chế tạo từ vật liệu hỗn hợp Ni+CNTs chưa qua xử lý, xử lý trong HNO₃, xử lý trong HCl+H₂O₂ đạt dung lượng tương ứng là 47,2; 55,4 và 58,6 mAh/g. Như vậy, sau khi trừ phần đóng góp của Ni, khả năng phóng điện của riêng CNTs là 143,8 mAh/g đối với mẫu chưa qua xử lý, các mẫu đã xử lý trong HNO₃ và HCl+H₂O₂ có dung lượng phóng điện tương ứng là 226 và 258 mAh/g. Kết quả cho thấy quá trình xử lý, làm sạch đã tăng đáng kể khả năng phóng điện của CNTs, vật liệu càng sạch, bề mặt riêng càng lớn thì dung lượng phóng điện càng cao. Tuy nhiên, giá trị này vẫn thấp hơn nhiều so với CNTs xử lý bằng phương pháp nghiền cơ [4]. Để tăng hiệu quả tích trữ hydro điện hóa của vật liệu cần xử lý trong những điều kiện oxy hóa khắc nghiệt hơn nữa làm biến đổi bề mặt và bề gãy ống CNTs.



Hình 6: Dung lượng phóng điện chu kỳ thứ 3 của các mẫu vật liệu: (a) bột Ni, (b) bột Ni + CNTs (9/1) chưa qua xử lý, (c) bột Ni + CNTs (9/1) xử lý trong HNO₃ 3 M, (d) bột Ni + CNTs (9/1) xử lý trong HCl 3 M + H₂O₂ 30 %

4. KẾT LUẬN

Quá trình xử lý trong axit kết hợp gia nhiệt và khuấy từ đã cải thiện đặc tính và khả năng hấp thụ hydro điện hóa của vật liệu CNTs. Độ sạch của vật liệu tăng từ 92,34 % lên tới 99,9 % khi xử lý mẫu trong dung dịch HCl 3M + H₂O₂ 30 %. Diện tích bề mặt riêng tăng thêm khoảng 10 m²/g, thể tích lỗ xốp tăng trong khi kích thước trung bình của lỗ xốp giảm.

Vật liệu CNTs chế tạo tại Viện Khoa học Vật liệu có khả năng tích trữ hydro điện hóa, dung lượng phóng điện của mẫu chưa xử lý đạt 143,8 mAh/g, mẫu xử lý bằng dung dịch HCl+H₂O₂ có dung lượng phóng điện cao nhất, 258 mAh/g. Vật liệu này có khả năng làm phụ gia cực âm trong ắc quy NiMH.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Elena David. *An overview of advanced materials for hydrogen storage*, Journal of Materials Processing Technology, 162-163, 169-177 (2005).
2. O. Renáta, O. Andrej. *Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage*, Fuel, **90**, 3123-3140 (2011).
3. Ioannatos GE, Verykios XE. *H₂ storage on single- and multi-walled carbon nanotubes*, International journal of hydrogen energy, **35**, 622-628 (2010).
4. Wang Y, Deng W, Liu X, Wang X. *Electrochemical hydrogen storage properties of ball-milled multi-wall carbon nanotubes*, International Journal of Hydrogen energy, **34**, 1437-1443 (2009).
5. Rather SU, Naik MUD, Hwang SW, Kim AR, Nahm KS. *Room temperature hydrogen uptake of carbon nanotubes promoted by silver metal catalyst*, Journal of Alloys and Compounds, **475**, L17-L21 (2009).
6. Panella B, Hirscher M, Roth S. *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*, Carbon, **43**, 2209-2214 (2005).
7. Nutzenadel C, Zuttel A, Chartouni D, Schlapbach L. *Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials*. Electrochem Solid State Letter, **2**, 30-32 (1999).
8. Zhang H, Fu X, Chen Y, Yi S, Li S, Zhu Y, et al. *The electrochemical hydrogen storage of multi-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition using a lanthanum nickel hydrogen storage alloy as catalyst*, Physica B, **352**, 66-72 (2004).
9. Rajalakshmi N, Dhathathreyan KS, Govindaraj A, Satishkumar BC. *Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage*, Electrochimica Acta, **45**, 4511-4515 (2000).
10. Nguyễn Văn Chúc. *Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu ống nano cacbon đa tường, đặc trưng tính chất và ứng dụng*, Luận án tiến sĩ Khoa học vật liệu, Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2011).
11. Phan Ngọc Minh, Nguyễn Văn Chúc và cộng sự. *Nghiên cứu công nghệ chế tạo và ứng dụng vật liệu ống nano cacbon*, Hội nghị Khoa học kỷ niệm 35 năm Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, ISBN: 978-604-913-011-3, tr. 126-137 (2010).
12. Manuela Volpe, Fabrizio Cleri. *Role of surface chemistry in hydrogen adsorption in single wall carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters, **371**, 476-482 (2003).
13. Uông Văn Vỹ. *Chế tạo hợp kim gốc LaNi₅ làm vật liệu điện cực âm độ bền cao để sử dụng trong ắc quy Ni-MH*, Luận án tiến sĩ Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2012).

Liên hệ: **Uông Văn Vỹ**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: uongvanvy@gmail.com.