

HỘI NGHỊ KHOA HỌC TOÀN QUỐC LẦN THỨ 6  
HỘI KHOA HỌC KỸ THUẬT ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI VIỆT NAM

# ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI VÌ SỰ PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG

ISBN: 978-604-9985-56-0

SÁCH KHÔNG BÁN

HỘI NGHỊ KHOA HỌC TOÀN QUỐC LẦN THỨ 6  
HỘI KHOA HỌC KỸ THUẬT ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI VIỆT NAM

ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI  
VÌ SỰ PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG

NHÀ XUẤT BẢN  
KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ



HỘI NGHỊ KHOA HỌC TOÀN QUỐC LẦN THỨ 6  
HỘI KHOA HỌC KỸ THUẬT ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI VIỆT NAM

# ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI VÌ SỰ PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG

27,28/11/2020

TRUNG TÂM VIỆT ĐỨC (VDZ)  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ

# MỤC LỤC

1. ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ THÔNG SỐ XUNG TỐI THÀNH PHẦN LỚP MẠ TỖ HỢP ĐIỆN HÓA Ni - TiO<sub>2</sub> 1  
*Nguyễn Việt Hùng, Lê Thị Phương Thảo*
2. NGHIÊN CỨU CHIẾT TÁCH PECTIN TỪ VỎ BƯỞI VÀ ỨNG DỤNG LÀM CHẤT ỨC CHẾ XANH CHỐNG ẪN MÒN THÉP CT3 TRONG DUNG DỊCH NaCl 3,5 %  
*Lê Tự Hải, Nguyễn Thị Lan Anh, Phạm Ngọc Duy*
3. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA TRONG HỆ DUNG DỊCH ĐIỆN LY CARBONATE ĐẾN TÍNH NĂNG ĐIỆN HÓA CỦA ĐIỆN CỰC ẨM GRAPHITE TRONG ẮC QUY LI-ION 17  
*Dương Văn Minh, Trần Thanh Nhân, Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phụng*
4. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA KOH VÀ NaOH ĐẾN HÌNH THÁI VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE SiO<sub>2</sub>/C LÀM ĐIỆN CỰC ẨM TRONG ẮC QUY LI-ION 25  
*Phạm Thanh Liêm, Phùng Gia Thịnh, Trần Thanh Lâm, Vũ Tấn Phát, Huỳnh Thị Kim Tuyên, Lê Mỹ Loan Phụng, Trần Văn Mẫn*
5. SỬ DỤNG THIẾT BỊ VI LƯU TRONG TỔNG HỢP VẬT LIỆU SẮT NANO HÓA TRỊ 0 VÀ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ CHẤT MÀU HỮU CƠ 33  
*Đặng Trung Dũng, Bùi Thị Huệ, Võ Hoàng Tùng, Đặng Cư Trung, Nguyễn Thị Lệ, Lưu Thị Hoàn, Nguyễn Xuân Trường, Nguyễn Kiều Anh, Lê Đức Dương*
6. NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC RỈ RÁC NAM SƠN, THÀNH PHỐ HÀ NỘI BẰNG CÔNG NGHỆ NỘI ĐIỆN PHÂN 43  
*Vũ Duy Nhân, Lê Trung Hiếu, Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Văn Tú, Phạm Thị Thu Hạnh*
7. ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CẢI THIỆN ĐỘ BỀN ẪN MÒN CỦA HỢP KIM NHÔM HỆ Al-Zn-Mg-Cu BẰNG CÔNG NGHỆ NHIỆT LUYỆN ĐA CHẾ ĐỘ 55  
*Ngô Minh Tiến, Nguyễn Thị Hoài Phương, Phùng Xuân Thịnh, Nguyễn Thị Vân Thanh, Phùng Thị Tố Hằng*
8. NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU ANÔT TRÊN CƠ SỞ NHÔM CHO ẮC QUY LITHIUM-ION 65  
*Nguyễn Trần Hùng*
9. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> VÀ ỚNG NANO CÁC BON ĐA LỚP ĐẾN HÌNH THÁI HỌC VÀ HIỆU QUẢ CẢM BIẾN H<sub>2</sub> CỦA ĐIỆN CỰC Pt/ỚNG NANO CÁC BON ĐA LỚP 73  
*Võ Thị Kiều Anh, Lê Hải Khoa, Trần Đại Lâm, Đặng Trung Dũng, Lê Đức Dương*
10. TỔNG HỢP NANO KẼM OXIT KHÁNG KHUẨN ỨNG DỤNG TRONG LỚP PHỦ AN TOÀN BẢO QUẢN CHUỐI SAU THU HOẠCH 82  
*Lê Hải Khoa, Trần Khánh Huyền, Đặng Trung Dũng, Nguyễn Thị Hồng Phương, Trần Đại Lâm, Lê Đức Dương*

11. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CANXI FORMATE ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA XI MĂNG POOCLĂNG HỖN HỢP 90  
*Nguyễn Dương Định, Trương Trường Giang, Tạ Ngọc Dũng*
12. FEASIBILITY OF USING RICE HUSK ASH-DERIVED MICROSILICA AS QUARTZ SUBSTITUTE IN CERAMIC WHITEWARE 97  
*Vu Thi Ngoc Minh, Nguyen Van Thi, Cao Tho Tung*
13. NGHIÊN CỨU NANO HÓA CHLOROQUINE ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG ĐIỀU TRỊ SỐT RÉT VÀ COVID-19 105  
*Nguyễn Thị Hoài Phương, Nguyễn Quế Châu, Lê Đức Anh, Vũ Văn Dũng, Lê Đức Dương*
14. EFFECT OF GLYCERIN ADDITIVE ON COPPER POWDER ELECTRODEPOSITION 112  
*Chu Thị Hai Nam, Hoang Thi Bich Thuy, Dang Trung Dung, Le Thi Thu Hang*
15. CFD SIMULATION OF HYDRODYNAMICS IN A DUAL FLUIDIZED BED GASIFIER 121  
*Nguyen Dang Binh Thanh, Tong Thi Hoang Duong*
16. NÂNG CAO KHẢ NĂNG CHỐNG ẼN MÒN CHO MÀNG PHỦ NHỰA EPOXY BẰNG HỆ KẾT HỢP CẤU TRÚC NANOCACBON 132  
*Phan Thị Thúy Hằng, Nguyễn Đình Lâm*
17. ỨNG DỤNG CHẤT ỨC CHẾ THÂM THẤU CHỐNG ẼN MÒN CHO CỐT THÉP BÊ TÔNG 140  
*Trần Bình Ân*
18. TÍNH CHẤT ĐIỆN THỂ BỀ MẶT VÀ HẰNG SỐ ĐIỆN MÔI CỦA VẬT LIỆU GRAPHEN OXIT CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HUMMERS CẢI TIẾN 147  
*Vương Thị Vy Anh, Lê Chí Tâm, Chu Ngọc Châu, Nguyễn Thị Dung, Nguyễn Xuân Hoàn*
19. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF YELLOW PIGMENT FOR CERAMICS AND HEAT RESISTANT PAINT 154  
*La The Vinh, Nguyen Quang Bac, Nguyen Viet Duc*
20. ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ HÀM LƯỢNG HẠT CeO<sub>2</sub> và CuO TRONG DUNG DỊCH TẠO LỚP MẠ TỔ HỢP Ni-CeO<sub>2</sub>-CuO 162  
*Mai Văn Phước, Nguyễn Đức Hùng*
21. KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU Ni@ZIF-8 ĐỐI VỚI QUÁ TRÌNH KHỬ CO<sub>2</sub> 170  
*Phạm Minh Trang, Annette-E. Surkus, Lê Thị Thu Hằng, Hoàng Thị Bích Thủy*
22. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU CACBON XỐP TỪ VỎ TRÁU BỞI CÁC TÁC NHÂN HOẠT HOÁ KHÁC NHAU 178  
*Phạm Khánh Huy, Mai Thanh Tùng, Nguyễn Thị Thu Huyền*

23. HỆ THỐNG QUẢN LÝ ĂN MÒN TẠI NHÀ MÁY LỌC DẦU DUNG QUÁT 187  
*Mai Tuấn Đạt, Nguyễn Thành Tâm, Tạ Khánh Duy, Đỗ Đình Tuệ,  
 Huỳnh Văn Trung, Lê Đức Hưng, Phạm Nguyễn Viễn Đông*
24. NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN CÁC LỚP PHỦ ĐA CHỨC NĂNG TIÊN TIẾN TẠI 196  
 VIỆN KỸ THUẬT NHIỆT ĐỐI: ỨNG DỤNG CHO CÁC CÔNG TRÌNH DÂN SỰ  
 VÀ QUỐC PHÒNG  
*Lê Bá Thắng, Nguyễn Thị Thanh Hương, Đinh Thị Mai Thanh, Thái Hoàng,  
 Nguyễn Vũ Giang, Nguyễn Thị Thu Trang, Trịnh Văn Thành, Nguyễn Thiên Vương,  
 Nguyễn Anh Hiệp, Lê Trọng Lưu, Ngô Thanh Dung, Nguyễn Tuấn Dung, Phạm Thị Lan,  
 Tô Thị Xuân Hằng, Phạm Gia Vũ, Nguyễn Anh Sơn, Nguyễn Văn Tuấn,  
 Nguyễn Tuấn Anh, Đỗ Văn Công, Nguyễn Trung Huy, Trần Đại Lâm*
25. NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN LỚP PHỦ VÂY KÈM VÀ ỨNG DỤNG TRONG CÁC 228  
 NGÀNH CÔNG NGHIỆP TẠI VIỆT NAM  
*Mai Thanh Tùng*
26. PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTY OF  $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$  COMPOSITE 234  
 SYNTHESIZED BY COMBINING ANODIZATION AND CHEMICAL METHODS  
*Mai Thi Thanh Thuy\*, Mai Thi Xuan, Nguyen Thi Van Anh, Phan Thi Binh*

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU CACBON XÓP TỪ VỎ TRÁU BỞI CÁC TÁC NHÂN HOẠT HOÁ KHÁC NHAU

Phạm Khánh Huy<sup>1,2</sup>, Mai Thanh Tùng<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thu Huyền<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Viện Kỹ thuật Hoá học, Đại học Bách Khoa Hà Nội,  
số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

<sup>2</sup> Khoa Môi trường, Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Hà Nội

\*Email: [huyen.nguyenthithu@hust.edu.vn](mailto:huyen.nguyenthithu@hust.edu.vn)

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu cacbon xốp có độ tinh khiết cao đã được tổng hợp từ vỏ trấu theo hai qui trình khác nhau - qui trình hoạt hoá 2 giai đoạn với các bước than hoá - rửa axit - thủy nhiệt - hoạt hoá và quá trình hoạt hoá 1 giai đoạn: hoạt hoá - rửa axit - than hoá. Ảnh hưởng của các tác nhân hoạt hoá đến đặc trưng cấu trúc và đặc tính điện hoá của cacbon xốp được đánh giá bởi các phương pháp phân tích hiện đại như hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), đường hấp phụ Brunauer - Emmett - Teller (BET), phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và tổng trở điện hoá (EIS). Kết quả nghiên cứu cho thấy các tác nhân hoạt hoá có tác dụng làm tăng diện tích riêng bề mặt của vật liệu lên từ 3 đến 7 lần, giá trị điện dung tăng lên cao nhất 56 lần. Vật liệu cacbon xốp chế tạo được có độ tinh khiết cao, độ xốp lớn, điện dung lớn có khả năng ứng dụng làm vật liệu điện cực.

*Từ khoá:* Cacbon xốp, vật liệu điện cực, điện hoá, vỏ trấu.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Lĩnh vực nghiên cứu chế tạo thiết bị sensor, nguồn, siêu tụ và vật liệu điện cực là một trong những đề tài nghiên cứu đang thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu để tìm ra những giải pháp vật liệu mới, tiềm năng thay thế các vật phổ thông đang dần cạn kiệt và thân thiện với môi trường [1-3]. Trong số đó, vật liệu cacbon xốp đã và đang được sử dụng để ứng dụng chế tạo trong các thiết bị này dựa trên những đặc tính ưu thế nổi trội như có thù hình đa dạng, diện tích bề mặt lớn, thể tích lỗ xốp lớn, độ ổn định cao [4-6]. Tuy nhiên hiện nay vật liệu cacbon dùng chế tạo hiện tại vẫn được khai thác chủ yếu từ các mỏ khoáng sản, điểm hạn chế từ nguồn cung cấp này là than có độ sạch, độ tinh khiết thường không cao và có lẫn nhiều tạp kim loại nặng. Muốn sử dụng, vẫn phải qua các khâu xử lý để loại bỏ các kim loại không mong muốn.

Việc tìm kiếm các nguồn vật liệu thay thế, thân thiện với môi trường để giảm ảnh hưởng từ việc khai thác than là một mục tiêu được hướng đến. Trong những năm gần đây các vật liệu từ thiên nhiên liên quan tới lĩnh vực nông nghiệp đã và đang được biết đến như gỗ dứa, mùn cưa, vỏ trấu [7-10] và Việt Nam là một những nước nông nghiệp có sản lượng lúa gạo nhất nhì thế giới, lượng vỏ

trấu của quá trình này là vô cùng lớn đây sẽ là một trong những tiềm năng để tạo ra các sản phẩm cacbon, cacbon xốp thân thiện với môi trường và có khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực công nghệ cao nói trên.

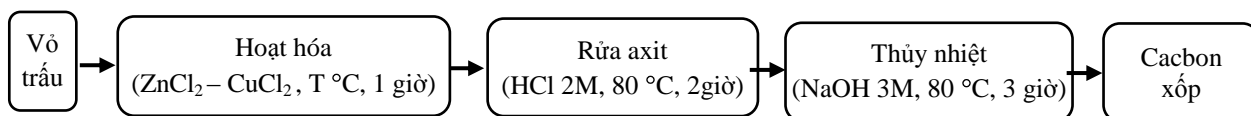
Phương pháp tổng hợp mà đặc biệt là quá trình hoạt hoá và nguồn cacbon là hai yếu tố then chốt ảnh hưởng đến độ xốp và kích thước lỗ mao quản của vật liệu cacbon. Với nguồn cacbon từ vỏ trấu, cacbon có thể được hoạt hoá hai giai đoạn với các tác nhân như KOH,  $K_2CO_3$ ,  $H_3PO_4$  ở nhiệt độ cao [6-9] hoặc một giai đoạn với  $ZnCl_2$ ;  $CuCl_2$  [10,11]. Quá trình này giúp tăng diện tích bề mặt riêng của cacbon tổng hợp được lên rất nhiều lần để vật liệu phù hợp với các ứng dụng trong các sensor điện hoá và nguồn tích trữ năng lượng.

Kết quả nghiên cứu của bài báo sẽ đưa ra một số đánh giá ban đầu về đặc trưng cấu trúc và đặc tính điện hóa của vật liệu cacbon hoạt hóa từ vỏ trấu với các phương pháp hoạt hoá khác nhau có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu điện cực.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

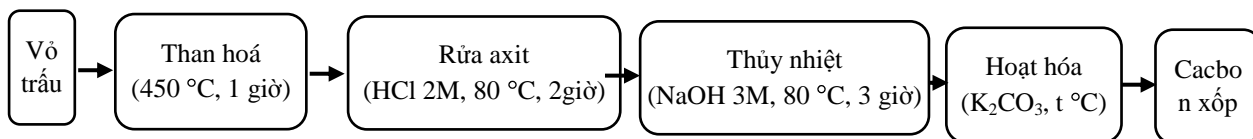
Vật liệu sử dụng trong nghiên cứu được lấy từ nguồn vỏ trấu tại khu vực Nam Định một trong những tỉnh thuộc đồng bằng sông Hồng. Trước khi sử dụng cho quá trình chế tạo, vỏ trấu được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô ở 80 °C tới trọng lượng không đổi. Trong nghiên cứu này vật liệu cacbon xốp sẽ được tổng hợp và hoạt hoá theo hai qui trình được trình bày trên hình 1. Các mẫu được tổng hợp và đánh tên mẫu như bảng 1.

Hóa chất được sử dụng trong thực nghiệm gồm có  $K_2CO_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CuCl_2$ , HCl, NaOH,  $Na_2CO_3$  là hoá chất tinh khiết Trung Quốc.



Hình 1 (a). Qui trình hoạt hoá một giai đoạn

(sử dụng  $ZnCl_2$  hoặc hỗn hợp  $ZnCl_2 + CuCl_2$  là tác nhân hoạt hóa).



Hình 1 (b). Qui trình hoạt hoá hai giai đoạn (sử dụng  $K_2CO_3$  làm tác nhân hoạt hoá).

Hình thái bề mặt và thành phần của cacbon xốp được xác định bởi thiết bị kính hiển vi điện tử quét S4800-Hitachi. Diện tích bề mặt được xác định bằng phương pháp Brunauer - Emmett - Teller (BET) bởi thiết bị Micromeritics TriStar II 3020. Sự biến đổi hình thành pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng được thực hiện trong thiết bị NETZSCH STA 409 PC / PG.

Điện cực cacbon xốp được chế tạo với tỉ lệ khối lượng C:PVDF (Poly-1,1-difluoroethene):super B = 82:10:8, dung môi hoà tan được sử dụng là NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) phủ lên điện cực nền graphite có diện tích 1 cm × 1 cm.

Đặc tính điện hóa của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn và phương pháp phổ tổng trở điện hoá trong 3 điện cực: Điện cực làm việc là điện cực cacbon xốp; Điện cực đối là lưới platinum và điện cực so sánh là điện cực Ag / AgCl / KCl bão hòa. Dung dịch điện ly sử dụng là Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

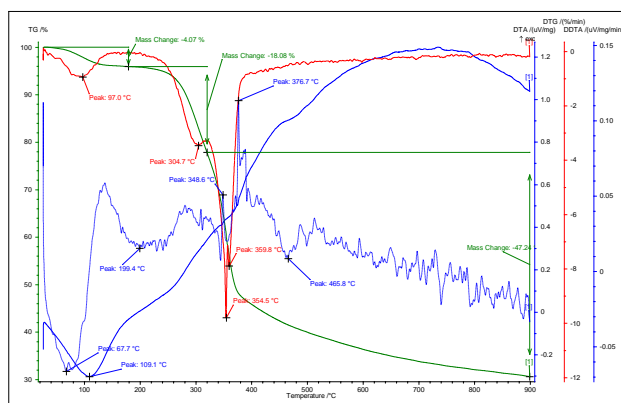
Bảng 1. Bảng tổng hợp các mẫu được hoạt hoá ở các điều kiện khác nhau.

| STT | Kí hiệu mẫu | Yếu tố khảo sát                       |   |               |                 |
|-----|-------------|---------------------------------------|---|---------------|-----------------|
|     |             | Tác nhân                              | Hoạt hoá  |               |                 |
|     |             |                                       | Tỉ lệ khối lượng muối/C (%)                       | Nhiệt độ (°C) | Thời gian (giờ) |
| 1   | K0          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>        | 0   | -             | -               |
| 2   | K1          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>        | 10  | 850           | 2               |
| 3   | K2          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>        | 20  | 850           | 2               |
| 4   | K3          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>        | 30  | 850           | 2               |
| 5   | K4          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>        | 20  | 850           | 1               |
| 6   | K5          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>        | 20  | 850           | ½               |
| 7   | Z1          | ZnCl <sub>2</sub>                     | 200   | 850           | 1               |
| 8   | Z2          | ZnCl <sub>2</sub> + CuCl <sub>2</sub> | ZnCl <sub>2</sub> : 200<br>CuCl <sub>2</sub> : 27 | 500           | 1               |

### 3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

#### 3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu cacbon xốp

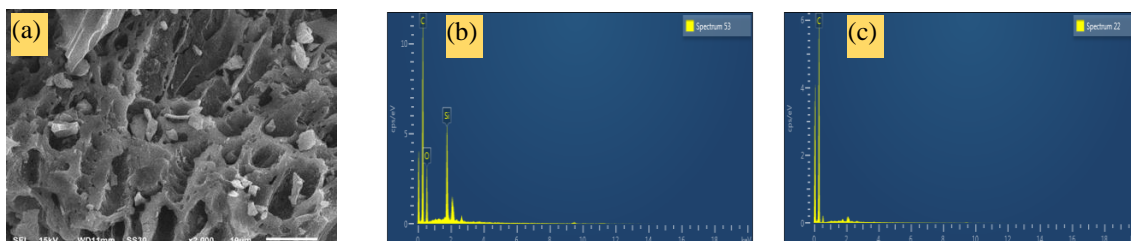
Kết quả giản đồ phân tích nhiệt vi sai của vỏ trấu sau khi đã rửa sạch, sấy tới khối lượng không đổi ở 80 °C. Từ kết quả phân tích ta có thể thấy rằng quá trình phân huỷ hoàn toàn các mạch hydro cacbon diễn ra ở khoảng nhiệt độ 450 °C do đó lựa chọn chế độ nung trong 3 giờ ở 450 °C [9]. Hiệu suất quá trình nung để than hoá vỏ trấu đạt được hiệu suất khá cao lên tới 96,83 %.



Hình 2. Giản đồ TGA/dTG của vỏ trấu trong môi trường N<sub>2</sub> với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút.

Sản phẩm than thu được sau qua trình nung này sẽ được đem ngâm rửa trong axit HCl 2M ở 80 °C để loại bỏ oxit kim loại có trong thành phần. Sau đó tiếp tục được đem đi thủy nhiệt trong

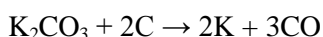
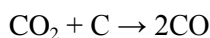
NaOH để loại bỏ Si để thu được cacbon sạch. Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được trình bày trong Hình 3c cho thấy sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao, không còn lẫn tạp kim loại và silic. Tuy nhiên, mẫu cacbon thu được sau giai đoạn này mới chỉ có cấu trúc dạng mạng, đã có xuất hiện những lỗ xốp hình thành do quá trình nung và thủy nhiệt bề gãy mạch cacbon, tuy nhiên diện tích bề mặt riêng của than thu được khá thấp chỉ đạt  $156 \text{ m}^2/\text{g}$  và kích thước lỗ xốp còn lớn được thể hiện trong Hình 3a.



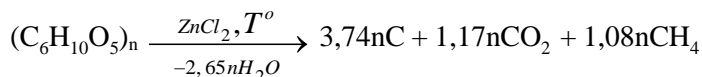
Hình 3. Đặc trưng cấu trúc vật liệu cacbon sạch

- (a) Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM); (b) Phổ tán xạ năng lượng tia X trước khi thủy nhiệt; (c) Phổ tán xạ năng lượng tia X mẫu cacbon sạch.

Với mục tiêu nâng cao đặc tính của cacbon để có thể ứng dụng trong lĩnh vực điện hóa, trong nghiên cứu đã tiến hành hoạt hoá với hai qui trình được trình bày ở phần thực nghiệm. Kết quả đo diện tích bề mặt theo phương pháp BET được thể hiện trên Hình 4 và Bảng 2 đã chỉ ra rằng, với các tác nhân sử dụng có tính năng hoạt hoá tốt làm gia tăng diện tích riêng bề mặt của vật liệu lên đáng kể. Trong đó, với chất hoạt hoá  $\text{ZnCl}_2$  cho sản phẩm có diện tích riêng bề mặt lớn nhất là  $1027,92 \text{ m}^2/\text{g}$ , với mẫu K4 hoạt hoá bằng  $\text{K}_2\text{CO}_3$  trong 1 giờ với tỷ lệ  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{C} = 20\%$  cho diện tích riêng bề mặt là  $766,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Tuy nhiên, vẫn cùng với tác nhân hoạt hóa  $\text{K}_2\text{CO}_3$  khi tiếp tục tăng thời gian hoạt hoá lên 2 giờ thì diện tích riêng bề mặt lại giảm xuống chỉ còn  $614,26 \text{ m}^2/\text{g}$ . Điều này được lý giải dựa trên cơ chế hoạt hoá của muối  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [6] được thể hiện qua các phản ứng sau ở  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ :

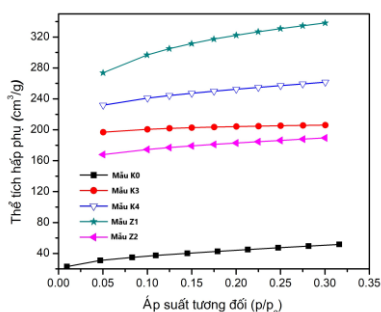


Trong phản ứng, một phần cacbon bị oxy hóa tạo thành CO và  $\text{CO}_2$  dạng khí. Khí được tạo ra ăn mòn bề mặt cacbon, tạo cho bề mặt của vật liệu có những vết lõm tròn, qua đó có ảnh hưởng nâng cao diện tích bề mặt của cacbon. Tuy nhiên, khi quá trình hoạt hoá trong thời gian quá lâu việc này có thể dẫn đến việc làm sập cấu trúc và mở rộng các lỗ xốp điều này đã làm giảm diện tích riêng bề mặt của mẫu. Còn với tác nhân hoạt hoá  $\text{ZnCl}_2$ , cơ chế được dựa trên phản ứng thể hiện qua các phản ứng sau:



Do  $\text{ZnCl}_2$  có kích thước phân tử nhỏ, có khả năng ngấm sâu vào bên trong các mạch hữu cơ trong giai đoạn ngâm ủ đầu tiên với vỏ trấu, quá trình này đã hình thành lỗ có cấu trúc micro đồng đều sau quá trình hoạt hoá. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu trong Hình 5 cho thấy, mẫu Z1 xuất hiện nhiều lỗ xốp với kích thước khoảng  $40 \text{ nm}$  nhỏ hơn, phân bố đồng đều hơn so với các mẫu khác. Với kết quả này, vật liệu cacbon hoạt hóa thu được hứa hẹn có tính năng tốt trong ứng dụng làm vật liệu hấp phụ, vật liệu điện cực trong các sensor điện hoá cũng như trong các thiết bị tích trữ năng lượng như ắc quy, siêu tụ.

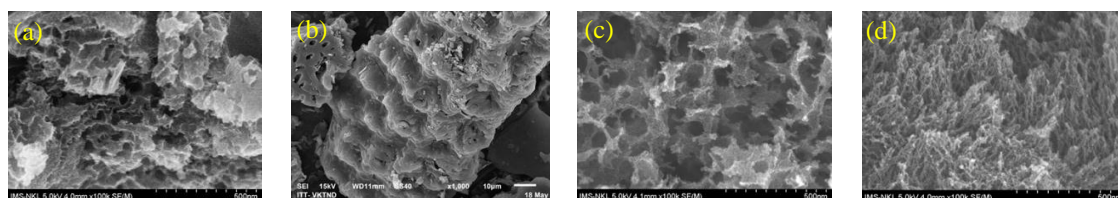




Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của các mẫu.

Bảng 2. Diện tích riêng bề mặt của các mẫu.

| Mẫu | Diện tích riêng bề mặt (m <sup>2</sup> /g) |
|-----|--|
| K0  | 156,00                                     |
| K3  | 614,26                                     |
| K4  | 766,50                                     |
| Z1  | 1027,92                                    |
| Z2  | 569,15                                     |



Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu khác nhau: (a): Mẫu K3(b): Mẫu K4(c): Mẫu Z1(d): Mẫu Z2.

Bảng 3. Hiệu suất tổng hợp carbon xốp ở các chế độ hoạt hoá khác nhau.

| Mẫu           | K1   | K2   | K3  | K4   | K5   | Z1   | Z2   |
|---------------|------|------|-----|------|------|------|------|
| Hiệu suất (%) | 10,3 | 10,1 | 9,6 | 11,8 | 10,0 | 30,0 | 35,6 |

Bảng 3 thể hiện hiệu suất thu hồi carbon xốp so với lượng than ban đầu dùng để chế tạo vật liệu. Kết quả thu được chỉ ra rằng hiệu suất thu carbon xốp theo qui trình hoạt hoá 2 giai đoạn nhỏ hơn 12 %, thấp hơn nhiều so với qui trình hoạt hoá 1 giai đoạn đạt được trên 30 %. Điều này có thể giải thích ở qui trình hoạt hoá 2 giai đoạn, carbon bị thất thoát nhiều trong giai đoạn than hoá và do K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> là tác nhân hoạt hoá có tính oxi hoá, đã phản ứng với carbon để tạo thành lỗ xốp đã làm tiêu hao một lượng carbon được tạo ra sau quá trình than hóa đầu tiên. Còn ZnCl<sub>2</sub> là tác nhân hoạt hoá dehydrate hoá không tạo ra phản ứng với carbon, không làm tiêu hao carbon.

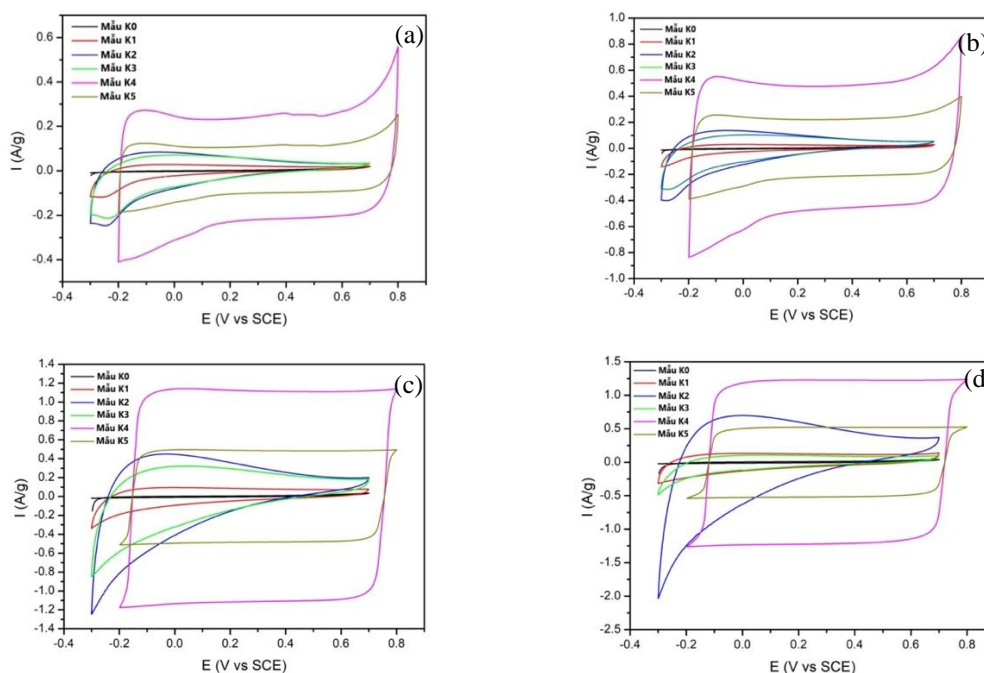
### 3.2. Đặc tính điện hoá của vật liệu carbon xốp

Kết quả quét thế vòng tuần hoàn trên Hình 6 và Hình 7 biểu diễn đường cong CV của các mẫu carbon được hoạt hoá bởi K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> và CuCl<sub>2</sub> với các chế độ hoạt hoá khác nhau cho thấy, hình dáng đường cong CV của các mẫu K0, K1, K2 và K3 chưa có hình dạng chữ nhật rõ ràng. Trong khi đó mẫu K4, K5 và Z1, Z2 có đường cong CV dạng hình chữ nhật ở tất cả các tốc độ quét từ 5 mV/s đến 100 mV/s. Kết quả này chứng tỏ vật liệu có tính năng và có khả năng ứng dụng tốt làm vật liệu điện cực trong các thiết bị tích trữ năng lượng. Từ kết quả đường cong CV thu được của các mẫu vật liệu, giá trị điện dung tương ứng của từng mẫu đã được tính toán và tổng hợp trong Bảng 4

Bảng 4. Giá trị điện dung riêng của các mẫu carbon xốp ở các chế độ hoạt hoá khác nhau.

| Mẫu                   | K0  | K1  | K2   | K3   | K4    | K5   | Z1   | Z2   |
|-----------------------|-----|-----|------|------|-------|------|------|------|
| Điện dung riêng (F/g) | 1,2 | 4,8 | 11,0 | 11,7 | 68,03 | 20,5 | 44,1 | 32,1 |

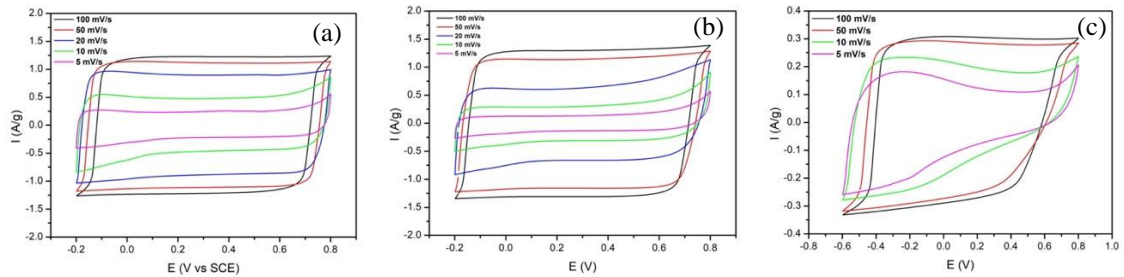
Kết quả cho thấy, giá trị điện dung riêng của vật liệu tăng khi tăng tỷ lệ khối lượng giữa muối hoạt hóa/than từ 10 lên 30 %, tuy nhiên khi tỷ lệ này từ 20 đến 30 % thì giá trị điện dung riêng tăng không đáng kể. Nguyên nhân được lý giải theo cơ chế của quá trình hoạt hóa được trình bày ở trên, là khi lượng muối  $K_2CO_3$  tăng đã làm cho lượng cacbon bị oxi hoá cũng tăng lên, dẫn đến hình thành nhiều lỗ xốp hơn và mở rộng kích thước lỗ xốp. Do vậy, ban đầu khi tăng hàm lượng  $K_2CO_3$  sẽ hình thành nhiều lỗ xốp làm tăng diện tích bề mặt cũng như điện dung riêng của mẫu lên 230 %, tuy nhiên sau đó sẽ ưu tiên mở rộng kích thước lỗ xốp nên điện dung của vật liệu tăng không đáng kể chỉ thêm 6,4 %. Điều này cũng được minh chứng bởi kết quả đo ảnh hiển vi điện tử quét khi kích thước các lỗ xốp còn khá lớn trong khoảng từ 200 nm đến 30  $\mu m$ . Mặt khác, khi thay đổi thời gian hoạt hóa từ 30 phút lên 2 giờ, thì giá trị điện dung cao nhất thu được đối với mẫu hoạt hóa trong 1 giờ với giá trị là 68,0 F/g. Hình dáng đường cong CV của mẫu này cũng là tốt nhất.



Hình 6. Đường cong quét thế vòng tuần hoàn (CV) của các điện cực cacbon xốp ở tốc độ quét khác nhau: (a) 5mV; (b) 10mV; (c) 50mV và (d) 100mV.

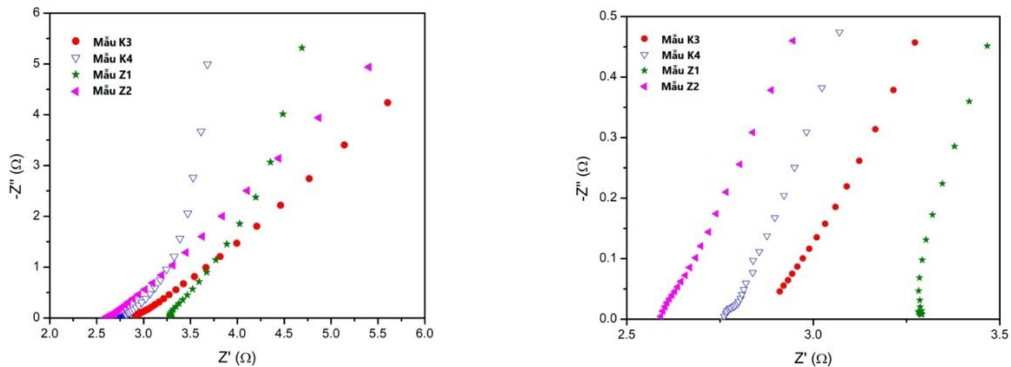
Tương tự với đường cong CV của các mẫu cacbon xốp tổng hợp bởi tác nhân hoạt hóa  $ZnCl_2$  và hỗn hợp  $ZnCl_2 - CuCl_2$  cũng có hình dạng gần với hình chữ nhật và đối xứng ở tất cả các tốc độ quét. Điều này cho thấy các mẫu vật liệu có tốc độ khuếch tán ion và lan truyền điện tích tốt. Điện dung của các mẫu này đạt giá trị tương đối cao chứng tỏ các tác nhân hoạt hóa đã có khả năng cải thiện đáng kể điện dung của vật liệu cacbon. Hơn nữa, như đã phân tích ở trên, hiệu suất tổng hợp cacbon xốp với các tác nhân hoạt hóa này lớn hơn rất nhiều so với  $K_2CO_3$ . Ngoài ra, với tác nhân  $ZnCl_2 - CuCl_2$  thì  $CuCl_2$  đóng vai trò hỗ trợ hoạt hóa [11], các ion đồng có khả năng oxi hoá mạnh tại nhiệt độ nóng chảy của nó (ở 498  $^{\circ}C$ ), sẽ phản ứng các nguyên tử cacbon ở trong các lỗ meso và macro để tạo ra các lỗ kích thước micro, do đó sẽ giảm được nhiệt độ hoạt hóa từ 850  $^{\circ}C$  xuống còn 500  $^{\circ}C$ . Tuy nhiên, giá trị điện dung của vật liệu không tăng tương ứng với diện tích riêng bề mặt. Điều này có thể giải thích là do điện dung riêng và diện tích bề mặt riêng của vật liệu có mối quan hệ không tuyến tính, mà điện dung riêng phụ thuộc nhiều hơn vào kích thước lỗ xốp của vật liệu

[12], để nạp tối đa điện tích cho lớp kép thì kích thước lỗ xốp phải rất gần với kích cỡ của các ion trong dung dịch điện ly.



Hình 7. Đường cong quét thế vòng tuần hoàn của các điện cực cacbon xốp được hoạt hoá bởi các tác nhân khác nhau: (a)  $K_2CO_3$ ; (b)  $ZnCl_2$ ; (c)  $ZnCl_2 + CuCl_2$ .

Kết quả phổ Nyquist trên Hình 8 cho thấy ở khoảng tần số cao, cả 4 mẫu vật liệu đều có các cung bán nguyệt rất nhỏ và không rõ ràng; ở khoảng tần số thấp đều xuất hiện đường không chế khuếch tán. Chứng tỏ, quá trình diễn ra chủ yếu ở cả 4 mẫu vật liệu là quá trình không chế khuếch tán. Độ dốc của đường không chế khuếch tán ở khoảng tần số thấp phản ánh khả năng khuếch tán ion của chất điện ly. Độ dốc càng cao thì vật liệu càng có tính chất tốt phù hợp cho siêu tụ [10]. Trên Hình 8a, độ dốc của đường không chế khuếch tán của các mẫu được sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau K4, Z1, Z2, K3 và điều này là phù hợp với kết quả quét thế vòng tuần hoàn và điện dung riêng thu được.



Hình 8. Phổ Nyquist của các mẫu cacbon xốp được hoạt hoá khác nhau.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu, vật liệu cacbon xốp có độ tinh khiết cao đã được tổng hợp từ vỏ trấu với các tác nhân hoạt hoá khác nhau. Kết quả cho thấy sự tham gia của tác nhân hoạt hoá có tác dụng làm tăng diện tích riêng bề mặt của vật liệu lên từ 3 đến 7 lần, giá trị điện dung tăng lên 56 lần với chất hoạt hoá  $K_2CO_3$ ; 37 lần với  $ZnCl_2$  và 27 lần đối với hỗn hợp  $ZnCl_2 - CuCl_2$ . Hình dáng đường cong quét thế vòng tuần hoàn CV của các mẫu cacbon tổng hợp được thu được là hình chữ nhật đối xứng kể cả khi tốc độ quét tăng rất cao ở 100 mV/s. Kết quả đánh giá ban đầu đặc tính của vật liệu hứa hẹn sẽ ứng dụng tốt làm vật liệu điện cực cho siêu tụ, các loại nguồn tích trữ năng lượng và cho chế tạo sensor điện hoá khác.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-SAHEP-028.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Xing Luo, Jihong Wang, Mark Dooner, Jonathan Clarke - Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation, *Applied Energy*, **137** (2015), pp. 511 -536
2. Manju Bhargavi Gumpu, Swaminathan Sethuraman, Uma Maheswari Krishnan, John Bosco Balaguru Rayappan - A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach, *Sensors and Actuators B*, **213**, (2015), pp. 515 - 533.
3. Ander González, Eider Goikolea, Jon Andoni Barrena, Roman Mysyk - Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **58**, (2026), pp. 1189 -1206.
4. Lin Cui, Jie Wu, and Huangxian Ju - Synthesis of bismuth - nanoparticle-enriched nanoporous carbon on Graphene for efficient electrochemical analysis of heavy - metal ions, *Chemistry - A European Journal*, **21 (32)**, (2015), pp. 11525 - 11530.
5. Marta Sevilla and Robert Mokaya - Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, *Energy and Environmental Science*, **7 (4)**, (2014), pp. 1250 - 1280.
6. Yue Chen, Yanchao Zhu, Zichen Wang, Ying Li, Lili Wang, Lili Ding, Xiaoyan Gao, Yuejia Ma, Yupeng Guo - Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical - thermal process - A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **163 (1)**, (2011), pp. 39-52.
7. Huaxing Xu, Biao Gao, Hao Cao, Xueyang Chen, Ling Yu, Kai Wu, Lan Sun, Xiang Peng, and Jijiang Fu - Nanoporous activated carbon derived from rice husk for high performance supercapacitor, *Journal of Nanomaterials*, **2014**, (2014), pp. 1-8.
8. Marina V. Lebedeva, Petr M. Yeletsky, Artem B. Ayupov, Aleksey N. Kuznetsov - Micro-mesoporous carbons from rice husk as active materials for supercapacitors, *Mater Renew Sustain Energy*, **4 (4)**, (2015), pp. 1-9
9. Liping Wang, Zoe Schnepf and Maria Magdalena Titirici - Rice husk-derived carbon anodes for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **1 (17)**, (2013), pp. 5269 - 5273.
10. Xiaojun He, Pinghua Ling, Moxin Yu, Xiaoting Wang, Xiaoyong Zhang, Mingdong Zheng - Rice husk-derived porous carbons with high capacitance by ZnCl<sub>2</sub> activation for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **105**, (2013), pp. 635-641.
11. Bin Liu, Jie Gu and Jianbin Zhou - High surface area rice husk-based activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> composite activator, *2016 Environmental Progress & Sustainable Energy*, **35 (1)**, (2016), pp. 133 - 140.
12. Celine Largeot, Cristelle Portet, John Chmiola, Pierre-Louis Taberna, Yury Gogotsi and Patrice Simon - Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor, *Journal of the American Chemical Society*, **130 (9)**, (2008), pp. 2730 - 2731.

## ABSTRACT

### POROUS CARBON PREPARED BY ACTIVATION WITH VARIOUS ACTIVATOR FROM RICE HUSK

Pham Khanh Huy<sup>1,2</sup>, Mai Thanh Tung<sup>1</sup>, Nguyen Thi Thu Huyen<sup>1\*</sup>

In this study, high purity porous carbon was synthesized from rice husk by two different processes, 2-stages activation: carbonization - acid treatment - hydrothermal - activation and 1-stage activation: activation - acid treatment - carbonization. The influences of activating factors on the structural and electrochemical properties of porous carbon are determined by modern analytical methods such as: Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller nitrogen adsorption and desorption (BET), Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Result shows that after activating, the specific surface area of the materials increased up to 7 times and specific capacity risen 56 times. The porous carbon, has high purity, porosity and capacity, is used as electrode materials.

*Keywords:* Porous carbon, electrode material, electrochemical, rice husk.