

ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT LIÊN KẾT MẠCH GLUTARALDEHYDE ĐẾN TÍNH CHẤT VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC CHO SIÊU TỤ ĐIỆN CÓ NGUỒN GỐC TỪ CHITOSAN

LÊ HỒNG QUÂN ^(1,2), NGUYỄN VĂN TRIỀU ⁽¹⁾,
ĐỒNG VĂN KIÊN ⁽¹⁾, NGUYỄN XUÂN THÀNH ⁽³⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Với sự phát triển nhanh chóng của các loại xe điện, thiết bị điện tử di động và sự biến đổi khí hậu ngày càng nghiêm trọng, đòi hỏi phát triển các hệ thống có khả năng chuyển hóa và lưu trữ năng lượng nhanh chóng, hiệu quả, giá thành hợp lý và thân thiện với môi trường. Trong đó, siêu tụ điện được xem là thiết bị trữ năng lượng có tiềm năng rất lớn hiện nay. So với pin thì siêu tụ điện có mật độ công suất cao hơn, tuy nhiên mật độ năng lượng lại thấp so với pin. Ngoài ra, siêu tụ điện có khả năng sạc nhanh hơn rất nhiều so với pin, thời gian sử dụng hàng chục năm, nạp đi nạp lại được hơn 500 000 lần (ắc quy, pin nạp loại tốt nạp/xả được vài nghìn lần, thời gian sử dụng cỡ một vài năm).

Cacbon hoạt tính là vật liệu điện cực được sử dụng phổ biến nhất trong các siêu tụ điện vì nó có độ dẫn điện tốt, diện tích bề mặt riêng cao, kích thước lỗ xốp có thể điều chỉnh được và có thể được sản xuất với số lượng lớn với chi phí thấp. Cacbon hoạt tính được tạo ra thông qua xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao các vật liệu tổng hợp như polyme, vật liệu tự nhiên hoặc các sinh khối trong môi trường khí trơ. Tuy nhiên, điện cực sử dụng vật liệu cacbon hoạt tính thường có điện dung thấp, dẫn đến siêu tụ có hiệu năng không cao [1, 2]. Để khắc phục nhược điểm này, người ta thường pha tạp cacbon hoạt tính với nitơ (N), lưu huỳnh (S) hoặc phospho (P) để tăng độ dẫn điện hoặc/và tổ hợp với các oxit/hydroxit/sulfua kim loại chuyển tiếp để tăng điện dung [3, 4].

Một phương pháp hữu ích và hiệu quả được quan tâm nhiều gần đây để sản xuất vật liệu cacbon hoạt tính là sử dụng các tiền chất cacbon từ các phế thải công nghiệp, phế thải thủy sản [5-8]. Những vật liệu này không chỉ đa dạng về nguồn gốc mà còn giúp giảm chất thải và giúp cải thiện môi trường. Cacbon hoạt tính được sản xuất từ các nguồn này có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng, bao gồm lưu trữ năng lượng, đặc biệt là trong các siêu tụ điện.

Gần đây, vật liệu cacbon hoạt tính có nguồn gốc chitosan đang được nghiên cứu và ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện [5]. Chitosan là một polyme sinh học, được sản xuất thương mại chủ yếu từ vỏ tôm. Trong quá trình cacbon hóa, các phân tử chitosan liên kết với nhau tạo thành polyme có diện tích lớn và cấu trúc gần tương tự graphene [9]. Ngoài ra, trong cấu trúc phân tử của chitosan có chứa một số lượng lớn các nhóm amino ($-NH_2$), sau khi tạo thành aerogel và được cacbon hóa, sản phẩm thu được là aerogel cacbon tự pha tạp N có độ dẫn điện cao và các tính chất điện hóa tốt [10]. Các nghiên cứu trước đây thường tập trung khảo sát nhiệt độ

cacbon hóa và hoạt hóa. Nhiệt độ được thống nhất đưa ra là ở 800°C cho sản phẩm cacbon có độ xốp và tính chất điện hóa tốt hơn cả [7, 11, 12]. Chitosan kết hợp với chất liên kết mạch aldehyde trong điều kiện thích hợp để hình thành gel, đây là bước trung gian trong quá trình chế tạo cacbon từ chitosan. Tuy nhiên, việc khảo sát ảnh hưởng của chất liên kết mạch đến quá trình tạo gel chitosan và tính chất của vật liệu cacbon có nguồn gốc từ chitosan chưa được nghiên cứu nhiều.

Trên cơ sở tổng quan như vậy, trong bài nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của chất liên kết mạch glutaraldehyde đến tính chất vật liệu điện cực cho siêu tụ điện có nguồn gốc từ chitosan.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

- Chitosan (CS, độ deacetyl $\geq 95\%$, độ nhớt trong khoảng $100 \div 200$ mPa.s, Việt Nam);
- Axit acetic (CH_3COOH , 99%, Trung Quốc);
- Natri hydroxit (NaOH , 99%, Trung Quốc);
- Kali hydroxit (KOH , 99%, Trung Quốc);
- Glutaraldehyde (GA, 50%, Sigma-Aldrich);
- Tấm niken bọt (99%, Sigma-Aldrich);
- Bột cacbon đen (70%, Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu aerogel cacbon chitosan (ACCS)

Bổ sung chất liên kết mạch GA (1% KL) vào 100 ml dung dịch chitosan (2,5% KL) và khuấy đến khi tạo thành hydrogel. Lượng GA bổ sung lần lượt là 2,0; 2,5; 3,0 ml. Hydrogel được rửa nhiều lần bằng nước khử ion, sau đó đông lạnh mẫu ở nhiệt độ - 40°C trong 24 giờ và sấy đông khô bằng thiết bị FDU-1200 (Nhật Bản).

Thực hiện quá trình cacbon hóa sản phẩm thu được ở bước trên (ACS) trong môi trường khí N_2 ở 800°C trong 3 giờ, tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút, kết thúc quá trình này thu được cacbon chitosan (CCS).

Tiếp theo là quá trình hoạt hóa CCS. Trộn CCS thu được với KOH theo tỷ lệ khối lượng là 1:3, sau đó sấy khô ở 110°C để loại bỏ nước. Hỗn hợp trên được nung trong môi trường khí N_2 ở nhiệt độ 800°C trong 2 giờ, tốc độ 5 °C/phút. Các mẫu sau khi được hoạt hóa bởi KOH được rửa kỹ bằng dung dịch HCl 1M và nước khử ion. Cuối cùng, aerogel cacbon hoạt hóa (ACCS) thu được bằng cách làm khô mẫu ở 60°C trong 24 giờ. Aerogel cacbon hoạt hóa có nguồn gốc từ chitosan được đặt tên lần lượt là ACCS-1, ACCS-2 và ACCS-3 theo hàm lượng chất liên kết mạch lần lượt là 2,0 ml; 2,5 ml; 3,0 ml.

Phân tích tính chất vật liệu

Đặc trưng hình thái của vật liệu được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi, S-4800), xác định hàm lượng N bằng phương pháp phân tích SEM-EDX. Thành phần pha được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD, PANalytical, X'Pert-PRO MPD) dưới bức xạ Cu K α . Cấu trúc hóa học được xác định bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR, Nicolet iS10, Thermo Scientific) từ 500 đến 4000 cm⁻¹ ở độ phân giải 16 cm⁻¹ trong 32 lần quét. Phương pháp Brunauere Emmette Teller (BET) và Barrette Joynere Halenda (BJH) (TriStar II Plus 3030) sử dụng dòng khí nitơ ở nhiệt độ 77 °K để xác định diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng tương ứng.

Chế tạo điện cực

Trộn hỗn hợp gồm bột ACCS, cacbon đen và chất kết dính từ chitosan theo tỷ lệ khối lượng là 8 : 1 : 1. Chất kết dính từ chitosan được chuẩn bị từ dung dịch chitosan (2% KL) và GA (1% KL). Quét hỗn hợp trên lên tấm xốp niken (1 cm x 1,5 cm) và sấy khô ở 65°C trong 24 giờ thu được điện cực ACCS. Mật độ khối lượng vật liệu ACCS khoảng 2 mg/cm².

Xác định tính chất điện hóa của điện cực

Các đặc tính điện hóa của điện cực ACCS được thực hiện trên thiết bị Autolab PGSTAT302N tại PTN Chi nhánh Ven biển sử dụng cấu hình đo ba điện cực với điện cực đối Pt, điện cực so sánh Ag/AgCl và điện cực làm việc ACCS. Các phép đo vòng kế tuần hoàn (CV), sạc/xả dòng không đổi (GCD) và tổng trở điện hóa (EIS) đã được thực hiện trong dung dịch điện phân KOH 6M.

Điện dung riêng (Cs, F.g⁻¹) được tính từ phép đo GCD sử dụng phương trình sau (1) [8]:

$$C_s = \frac{It}{m\Delta V} \quad (1)$$

Trong đó I là dòng điện xả (A), t là thời gian xả (s), m là khối lượng của vật liệu hoạt động (g) và ΔV là điện áp làm việc (V).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

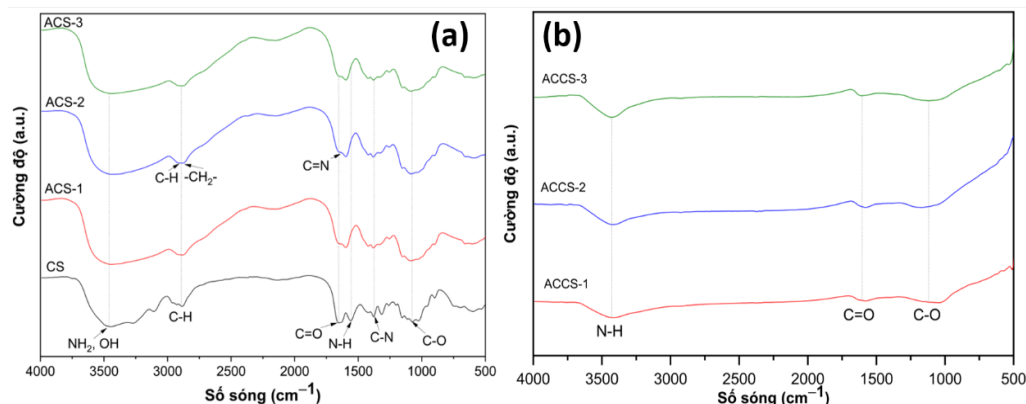
3.1. Ảnh hưởng của chất liên kết mạch GA đến vật liệu aerogel chitosan

Bảng 1 trình bày thời gian tạo gel và hình ảnh các mẫu gel chitosan sau khi bổ sung chất liên kết mạch. Hàm lượng chất liên kết mạch bổ sung vào trong dung dịch chitosan có ảnh hưởng đến quá trình tạo gel. Quan sát thấy, với 100 ml dung dịch chitosan (2,5%) thời gian tạo gel là 13 phút, 10 phút và 7 phút tương ứng với các hàm lượng chất liên kết mạch lần lượt 2,0 ml; 2,5 ml và 3,0 ml. Còn đối với hàm lượng 1,5 ml thì sau hơn 30 phút vẫn chưa thấy gel được hình thành.

Bảng 1. Thời gian tạo gel và ảnh chụp các mẫu tạo thành

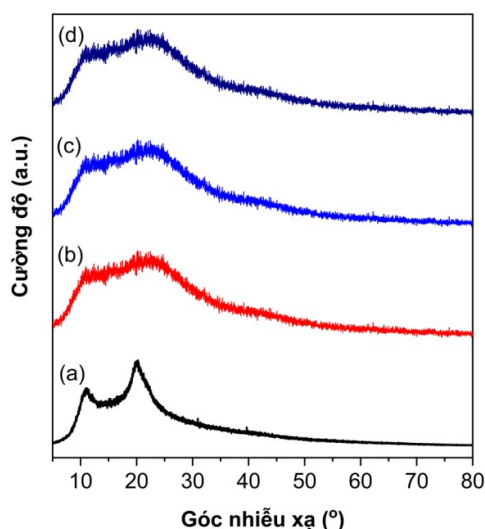
Tên mẫu	Dung dịch chitosan (2,5% KL) ml	Glutaraldehyde (1,0% KL) ml	Thời gian tạo gel (phút)	Hình ảnh
ACS-0	100	1,5	Không tạo gel	
ACS-1	100	2,0	13	
ACS-2	100	2,5	10	
ACS-3	100	3,0	7	

Phổ FT-IR của bột CS tại Hình 1a cho thấy các đỉnh đặc trưng ở 3324 cm^{-1} do các dao động hóa trị của O-H và các nhóm chức N-H bậc 1. Các dải ở 2883 , 1067 và 1380 cm^{-1} được cho là các dao động hóa trị C-H, C-O, C-N, đại diện cho cấu trúc polysaccarit của chitosan [13,14]. Các liên kết N-H bậc 2 tại đỉnh ở 1559 cm^{-1} . Một đỉnh ở 1642 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị C=O của nhóm amide do quá trình deacetyl hóa một phần chitin để tạo ra chitosan [13]. Đối với các mẫu ACS, phản ứng tạo liên kết ngang giữa các nhóm amino và GA tạo ra một đỉnh rộng ở khoảng 1643 cm^{-1} thuộc về liên kết imine (C=N) điển hình của liên kết ngang [14,15]. Một sự gia tăng nhỏ trong dải 2883 cm^{-1} tương ứng với liên kết chéo C-H được xen phủ với các nhóm $-\text{CH}_2-$ trong GA. Nhìn chung, phổ FTIR này cho thấy sự gia tăng cường độ trong các dải được tạo ra bởi các liên kết (NH; OH; CO) trong chitosan cùng với các nhóm liên kết của GA. Phổ FTIR của các mẫu ACCS được trình bày tại Hình 1b. Các mẫu ACCS-1, ACCS-2 và ACCS-3 đều thể hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 3442 cm^{-1} (N-H) và các đỉnh hấp thụ ở 1642 cm^{-1} và 1124 cm^{-1} được gán cho các nhóm C=O và C-O tương ứng [16].

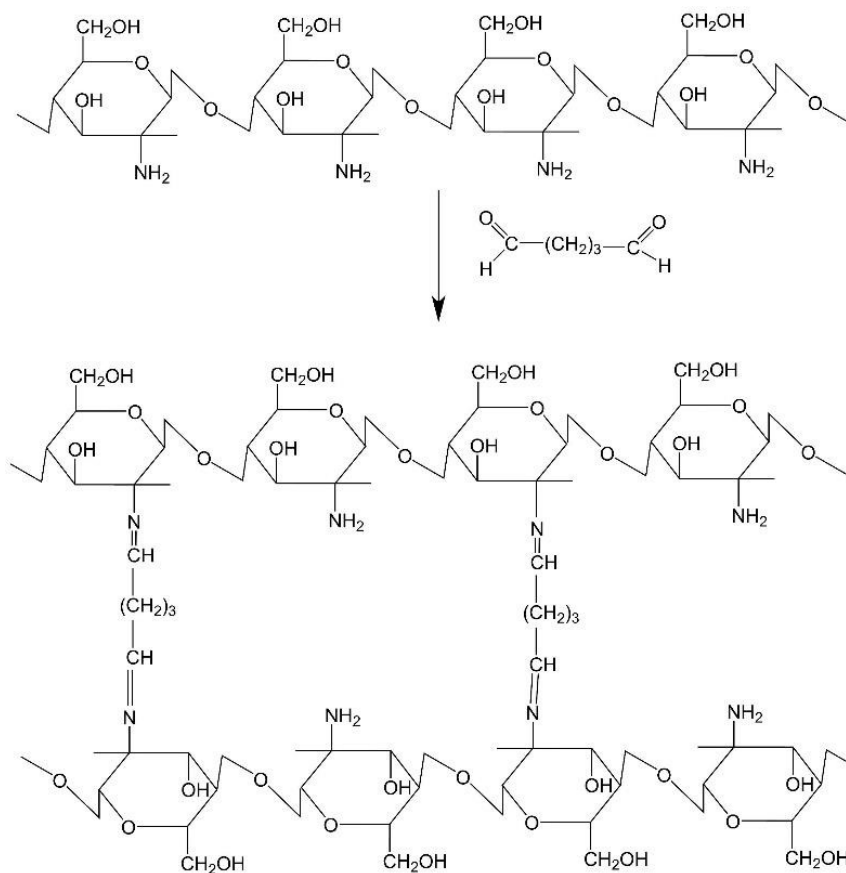


Hình 1. Phổ FTIR: a - Mẫu CS, ACS-1, ACS-2, ACS-3
b - Mẫu ACCS-1, ACCS-2, ACCS-3

Nhiễu xạ tia X (XRD) của bột CS và các mẫu ACCS trình bày tại Hình 2. Mẫu bột CS thể hiện hai đỉnh ở các giá trị 2θ là 10° , 20° cho thấy sự tồn tại của các vùng vô định hình và vùng kết tinh cao. Độ kết tinh cao là do cấu trúc saccharit được sắp xếp bởi các nhóm hydroxyl và amino hình thành liên kết hydro nội phân tử và liên phân tử mạnh [17, 18]. Đối với các mẫu ACCS không quan sát thấy đỉnh ở $2\theta = 10^\circ$ và cường độ giảm đáng kể tại đỉnh ở $2\theta = 20^\circ$, điều này có thể là do phản ứng tạo liên kết ngang giữa chitosan và glutaraldehyde gây ra (Hình 3). Sự giảm độ kết tinh là do sự biến dạng của liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl và amino làm phá hủy tính đều đặn của các chuỗi chitosan ban đầu, dẫn đến sự hình thành ACCS vô định hình [17, 18]. Tuy nhiên, từ phổ XRD cho thấy lượng chất liên kết mạch GA không ảnh hưởng đến các đặc điểm cấu trúc của ACCS.

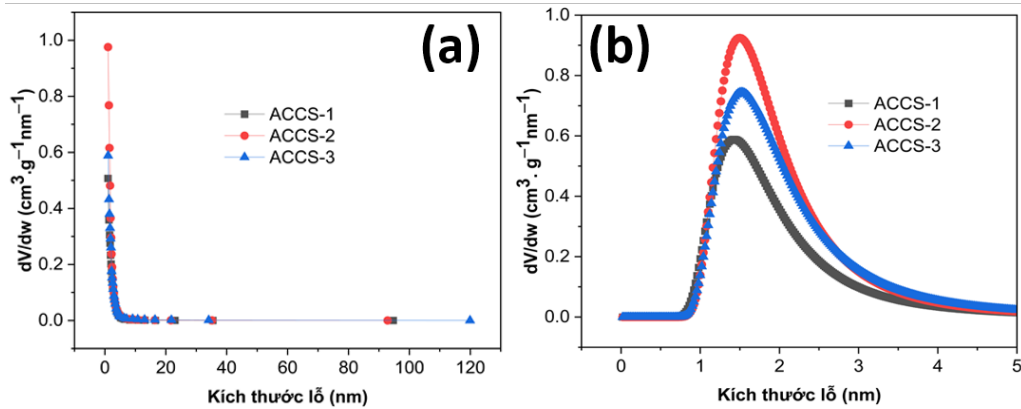


Hình 2. Phổ XRD của các mẫu (a) bột chitosan (CS), (b) ACCS-1, (c) ACCS-2, (d) ACCS-3



Hình 3. Phản ứng tạo liên kết ngang giữa chitosan và GA

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N_2 được sử dụng để kiểm tra diện tích bề mặt riêng và sự thay đổi kích thước lỗ rỗng cũng như sự phân bố lỗ rỗng của các mẫu. Sự phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu được trình bày tại Hình 4, kết quả cho thấy sự phù hợp của ACCS để làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện với các lỗ xốp lớn (> 20 nm, macropores) có nhiệm vụ chủ yếu làm bể chứa ion chất điện phân, các lỗ trung bình ($2 \div 20$ nm, mesopores) làm nhiệm vụ vận chuyển các chất điện phân và lỗ xốp vi mô (< 2 nm, micropores) để tăng cường khả năng lưu trữ điện tích [19]. Các thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ được trình bày trong Bảng 2. Mẫu ACCS-2 có diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp riêng cao hơn cả. Từ các kết quả này, có thể thấy rằng hàm lượng chất liên kết mạch có thể ảnh hưởng đến diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng. Khi hàm lượng chất liên kết ngang không đủ dẫn đến các mạch liên kết hydro không liên mạch, ngược lại khi hàm lượng chất liên kết ngang quá nhiều thì sự hình thành các liên kết hydro giữa các chuỗi liên kế quá mạnh dẫn đến co rút. Ngoài ra, quá trình hoạt hóa mẫu bằng KOH làm tăng mạnh diện tích bề mặt riêng của vật liệu khi so sánh với mẫu CCS-2 chưa được hoạt hóa.



Hình 4. a - Sự phân bố kích thước lỗ rỗng tổng thể;
b - Sự phân bố kích thước lỗ rỗng nhỏ

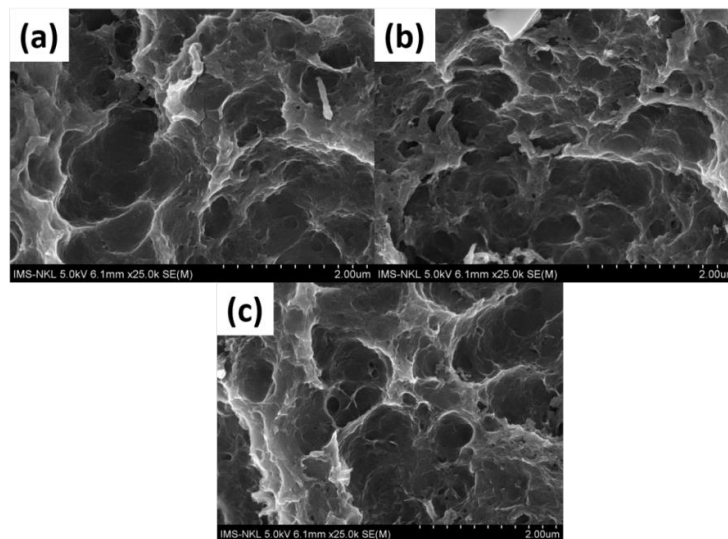
Bảng 2. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ của mẫu ACCS và mẫu CCS-2

Mẫu	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{BJH} (nm)
CCS-2	9,2	0,032	1,06
ACCS-1	1533	0,706	0,97
ACCS-2	2341	1,22	0,99
ACCS-3	1714	0,98	1,04

Các hình ảnh SEM trong Hình 5 thể hiện cấu trúc rỗng xốp và phân bố lỗ rỗng đồng đều của vật liệu ACCS. Quan sát từ ảnh SEM có thể thấy mẫu ACCS-2 xuất hiện nhiều các lỗ xốp nhỏ nằm trong các lỗ xốp lớn, điều này cho thấy diện tích bề mặt của mẫu ACCS-2 cao hơn so với hai mẫu còn lại. Hàm lượng dị nguyên tử N của các mẫu ACCS được trình bày tại Bảng 3. Vật liệu ACCS mà chúng tôi chế tạo được có cấu trúc xốp và được pha tạp dị nguyên tử (N) có sẵn trong cấu trúc chitosan. Việc sử dụng glutaraldehyde đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành khung cacbon liên kết với nhau và hình thành cấu trúc lỗ xốp phù hợp với vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.

Bảng 3. Hàm lượng dị nguyên tử N của các mẫu ACCS

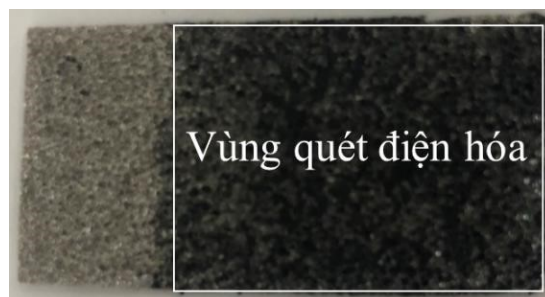
Tên mẫu	ACCS-1	ACCS-2	ACCS-3
Hàm lượng N (% KL)	$5,42 \pm 0,10$	$6,60 \pm 0,11$	$4,38 \pm 0,11$



Hình 5. Ảnh SEM mẫu a - ACCS-1, b - ACCS-2, c - ACCS-3

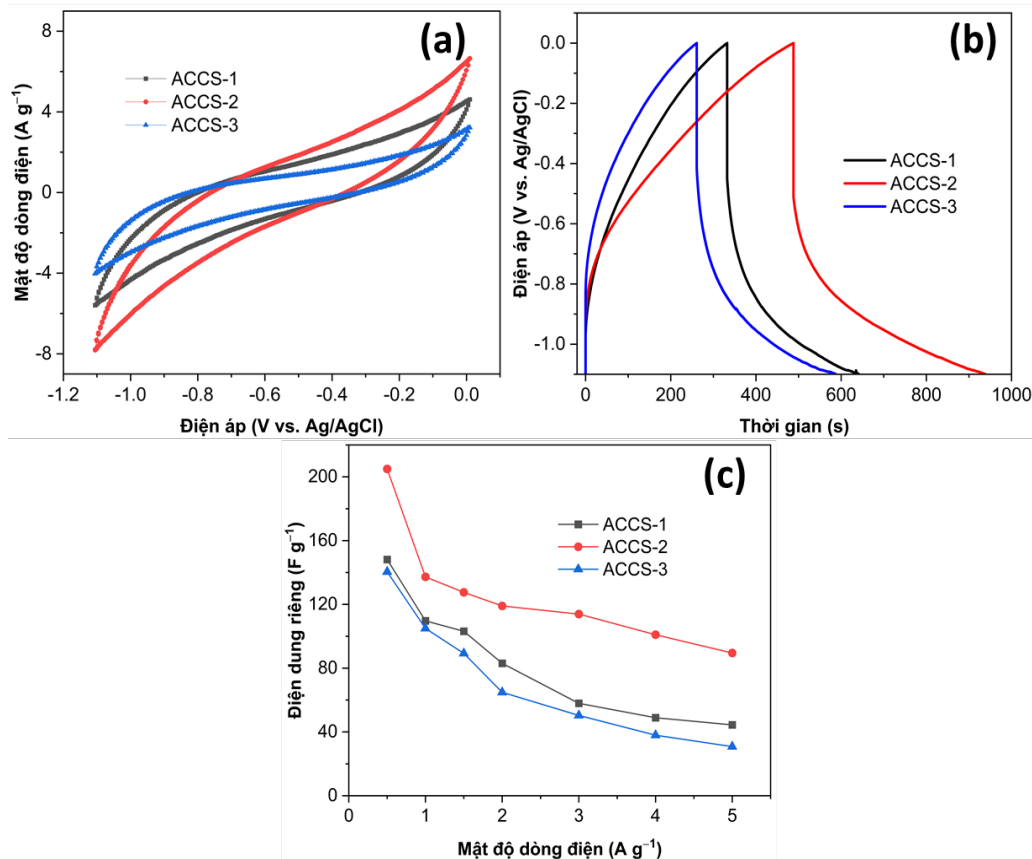
3.2. Đặc tính điện hóa của vật liệu ACCS

Hình 6 trình bày ảnh điện cực khi được phủ vật liệu ACCS trên tấm xốp niken.



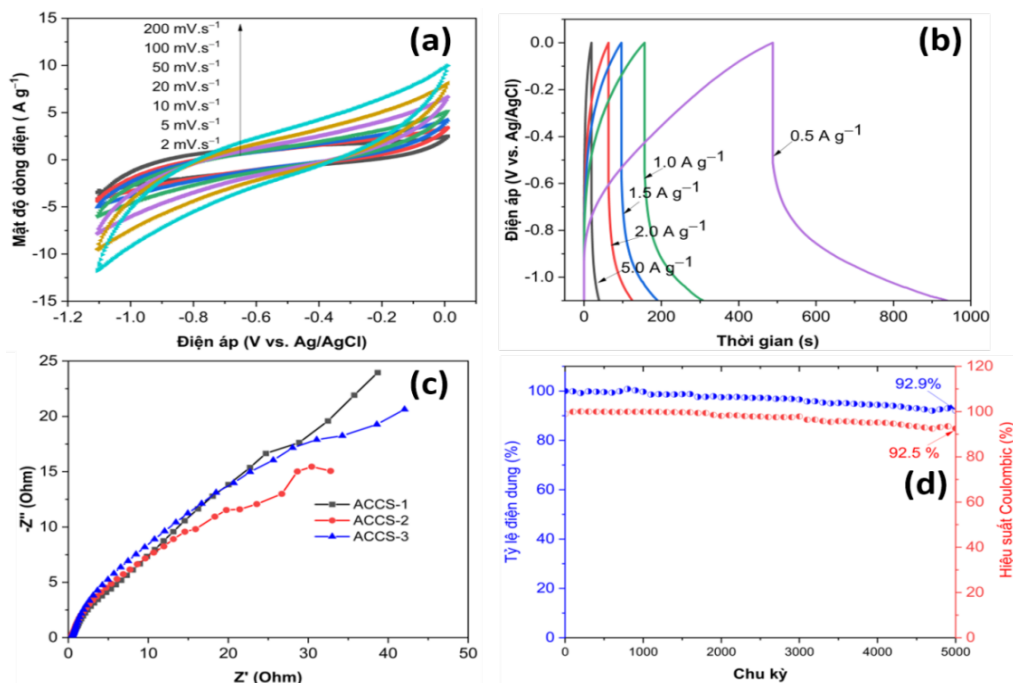
Hình 6. Mẫu điện cực ACCS

Đường cong CV của các mẫu ACCS ở tốc độ quét thế 50 mV.s^{-1} với điện áp từ $-1,1 \text{ V}$ đến $0,0 \text{ V}$ được trình bày tại Hình 7a. Các đường cong CV của ba mẫu thể hiện hình dạng gần giống nhau biểu thị hành vi điện dung tốt và quan sát thấy diện tích đường cong của mẫu ACCS-2 lớn hơn so với mẫu ACCS-1 và ACCS-3. Hình 7b trình bày đường cong sạc/xả GCD của các mẫu tại mật độ dòng điện 1 A.g^{-1} với cửa sổ điện áp từ $-1,1 \text{ V}$ đến $0,0 \text{ V}$, cả ba đường cong GCD này có hình dạng tương đối giống nhau và mẫu ACCS-2 có thời gian xả lâu hơn cả. Điện dung riêng của các mẫu ACCS tính theo phép đo GCD được trình bày tại Hình 7c. Mẫu ACCS-2 có điện dung riêng cao hơn so với hai mẫu còn lại, điều này phù hợp với phép đo CV. Các giá trị điện dung riêng của ACCS-1, ACCS-2, và ACCS-3 lần lượt là 135 F.g^{-1} , 209 F.g^{-1} và 105 F.g^{-1} tại mật độ dòng $0,5 \text{ A.g}^{-1}$. Hiệu suất điện hóa tốt hơn của ACCS-2 so với ACCS-1 và ACCS-2 là do hàm lượng pha tạp N cao và cấu trúc xốp tốt hơn như trình bày ở trên. Sự pha tạp N làm tăng khả năng thấm ướt của vật liệu bằng cách thúc đẩy sự tiếp xúc của cacbon và chất điện phân, sau đó cải thiện hiệu suất điện hóa.



Hình 7. (a) Đường cong CV của các mẫu ACCS tại tốc độ quét 50 mV.s^{-1} ,
 (b) Đường cong GCD của các mẫu ACCS tại mật độ dòng điện 1 A.g^{-1} ,
 (c) Điện dung riêng của các mẫu ACCS tại các mật độ dòng điện

Các đường cong CV của ACCS-2 ở các tốc độ quét khác nhau được trình bày trong Hình 8a. Hình dạng đường cong cho thấy sự ổn định ở các tốc độ quét thế, kể cả khi tốc độ quét thế tăng cao, cho thấy độ dẫn điện tốt và tốc độ khuếch tán cao của các ion chất điện phân trong các lỗ rỗng. Tương tự như vậy, các đường cong GCD của ACCS-2 cho thấy sự ổn định hình dạng ở các mật độ dòng điện khác nhau và thời gian xả gần bằng so với thời gian sạc (Hình 8b) cho thấy ACCS-2 có phản ứng thuận nghịch điện hóa tốt và điện trở nối tiếp tương đương thấp. Phép đo quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) được thực hiện để mô tả thêm đặc tính hoạt động điện hóa của điện cực. Biểu đồ Nyquist trong Hình 8c thể hiện các đường thẳng đứng ở tần số thấp (tương tự như trở kháng Warburg), cho thấy sự khuếch tán tốt của các ion đến điện cực và điện dung ổn định. Hình 8d trình bày độ bền chu kỳ của vật liệu điện cực ACCS-2, cụ thể, sau 5000 chu kỳ, điện cực ACCS-2 có khả năng lưu giữ gần 93% điện dung ban đầu và hiệu suất Coulumbic vẫn còn trên 92%.



Hình 8. (a) Đường cong CV của mẫu ACCS-2 tại các tốc độ quét thế, (b) Đường cong GCD của mẫu ACCS-2 tại các mật độ dòng điện, (c) Phổ tổng trở điện hóa các mẫu, (d) Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất Coulombic của mẫu ACCS-2

4. KẾT LUẬN

Việc sử dụng glutaraldehyde đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành khung carbon liên kết với nhau và hình thành cấu trúc lỗ xốp phù hợp với vật liệu điện cực cho siêu tụ điện. Sự pha tạp N làm tăng khả năng thấm ướt của vật liệu bằng cách thúc đẩy sự tiếp xúc của carbon hoạt tính với chất điện phân, giúp cải thiện hiệu suất điện hóa. Vật liệu ACCS-2 mà chúng tôi chế tạo được có cấu trúc xốp và được pha tạp dị nguyên tử (N) có sẵn trong cấu trúc của chitosan. Vật liệu ACCS-2 có diện tích bề mặt riêng cao đạt 2341 m².g⁻¹ và thể tích lỗ rỗng đạt 1,22 cm³.g⁻¹. Vật liệu điện cực có nguồn gốc từ chitosan thể hiện điện dung riêng đạt 209 F.g⁻¹ tại mật độ dòng điện 0,5 A.g⁻¹. Ngoài ra, nó có khả năng lưu giữ gần 93% điện dung ban đầu và hiệu suất Coulombic vẫn còn trên 92% sau 5000 chu kỳ sạc/xả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. H. Lee, S. Y. Lee, S. J. Park, *Highly porous carbon aerogels for high-performance supercapacitor electrodes*, *Nanomaterials*, 2023, **13**(5):817. DOI: 10.3390/nano13050817
2. Zuozhao Zhai, Lihui Zhang, Tianmin Du, Bin Ren, Yuelong Xu, Shasha Wang, Junfeng Miao, Zhenfa Liu, *A review of carbon materials for supercapacitors*, *Mater. Des.*, 2022, **221**:111017. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111017

3. Hyung Mo Jeong, Jung Woo Lee, Weon Ho Shin, Yoon Jeong Choi, Hyun Joon Shin, Jeung Ku Kang, Jang Wook Choi, *Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes*, Nano Lett., 2011, **11**(6):2472-2477. DOI: 10.1021/nl2009058
4. Kangyao Wang, Yao Chen, Yuebin Liu, Heng Zhang, Yuxi Shen, Ziyang Pu, Hailong Qiu, Yueming Li, *Plasma boosted N, P, O co-doped carbon microspheres for high performance Zn ion hybrid supercapacitors*, J. Alloys Compd., 2022, **901**:163588. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163588
5. Bijoy Krishna Roy, Ishmam Tahmid, Taslim Ur Rashid, *Chitosan-based materials for supercapacitor applications: a review*, Journal of Materials Chemistry A, 2021, **9**:17592. DOI:10.1039/D1TA02997E
6. R. Farma, A. Putri, E. Taer, A. Awitdrus, A. Apriwandi, *Synthesis of highly porous activated carbon nanofibers derived from bamboo waste materials for application in supercapacitor*, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2021, **32**(6):7681-7691. DOI: 10.1007/s10854-021-05486-5
7. Pin Hao, Zhenhuan Zhao, Yanhua Leng, Jian Tian, Yuanhua Sang, Robert I. Boughton, C. P. Wong, Hong Liu, Bin Yang, *Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors*, Nano Energy, 2015, **15**:9-23. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.02.035
8. Min Luo, Xin Wang, Taotao Meng, Pei Yang, Ziqi Zhu, Huihua Min, Minzhi Chen, Weimin Chen, Xiaoyan Zhou, *Rapid one-step preparation of hierarchical porous carbon from chitosan-based hydrogel for high-rate supercapacitors: The effect of gelling agent concentration*, Int. J. Biol. Macromol., 2020, **146**:453-461. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.187
9. Ana Primo, Pedro Atienzar, Emilio Sanchez, José María Delgado, Hermenegildo García, *From biomass wastes to large-area, high-quality, N doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates*, Chem. Commun., 2012, **48**:9254-9256. DOI: 10.1039/c2cc34978g
10. Trang Si Trung, Nguyen Cong Minh, Hoang Ngoc Cuong, Pham Thi Dan Phuong, Pham Anh Dat, Pham Viet Nam, Nguyen Van Hoa, *Valorization of fish and shrimp wastes to nano-hydroxyapatite/chitosan biocomposite for wastewater treatment*, J. Sci. Adv. Mater. Devices, 2022, **7**(4):100485. DOI: 10.1016/j.jsamd.2022.100485
11. Chao Wang, Guobin Zhong, Wei Zhao, Shijia Wu, Wei Su, Zengfu Wei, Kaiqi Xu, *Chitosan-derived three-dimensional porous graphene for advanced supercapacitors*, Front. Energy Res., 2020, **8**:1-6. DOI: 10.3389/fenrg.2020.00061
12. Q. Wu, J. Hu, S. Cao, S. Yu, L. Huang, *Heteroatom-doped hierarchical porous carbon aerogels from chitosan for high performance supercapacitors*, Int. J. Biol. Macromol., 2020, **155**:131-141. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.202

13. Anna Drabczyk, Sonia Kudłacik-Kramarczyk, Magdalena Głąb, Magdalena Kędzierska, Anna Jaromin, Dariusz Mierzwiński, Bożena Tylińczak, *Physicochemical investigations of chitosan-based hydrogels containing aloe vera designed for biomedical use*, Materials (Basel), 2020, **13**(14):3073. DOI: 10.3390/ma13143073
14. L. M. Rivera, A. F. Betancur, D. G. Zarate, D. Torres, L. Hoyos, A. García, *Simultaneous N doping and reduction of GO: Compositional, structural characterization and its effects in negative electrostatic charges repulsion*, Diam. Relat. Mater., 2019, **97**:107447. DOI:10.1016/j.diamond.2019.107447
15. Guangguang Dai, Lei Zhang, Yiliang Liao, Ying Shi, Jianjun Xie, Fang Lei, Lingcong Fan, *Multi-scale model for describing the effect of pore structure on carbon-based electric double layer*, J. Phys. Chem. C., 2020, **124**(7):3952-3961. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10587
16. Tongxin Shang, Yue Xu, Pei Li, Junwei Han, Zhitan Wu, Ying Tao, Quan-Hong Yang, *A bio-derived sheet-like porous carbon with thin-layer pore walls for ultrahigh-power supercapacitors*, Nano Energy, 2020, **70**:104531. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104531
17. A. R. Raut, S. R. Khairkar, *Study of chitosan crosslinked with glutaraldehyde as biocomposite material*, WJPS, 2020, **9**(9):252-282.
18. S. Tripathi, G. K. Mehrotra, P.K. Dutta, *Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications*, Int. J. Biol. Macromol., 2009, **45**(4):372-376. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006
19. W. Xiaoxiang, C. Li, L. Rosmala, H. Tubuxin, Z. Zhanying, W. Hongxia, *Biorefining of sugarcane bagasse to fermentable sugars and surface oxygen group-rich hierarchical porous carbon for supercapacitors*, Renewable Energy., 2020, **162**(6):2306-2317. DOI: 10.1016/j.renene.2020.09.118

SUMMARY

EFFECT OF CROSS-LINKING AGENTS ON THE PROPERTIES OF CARBON-BASED ELECTRODE MATERIAL DERIVED FROM CHITOSAN FOR SUPERCAPACITOR

The fabricated ACCS material has a porous structure and is doped with heteroatoms (Nitrogen) inherent in the structure of chitosan. Glutaraldehyde support forming interconnected carbon skeletons, as well as creating a pore structure suitable for electrode materials for supercapacitors. ACCS-2 material has a specific surface area of $2341 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and a pore volume of $1.22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. ACCS-2 electrode material has a capacitance of 209 F g^{-1} at a current density of 0.5 A.g^{-1} . Furthermore, it is capable of retaining nearly 93% of the original capacitance and the coulombic efficiency remains above 92% after 5000 cycles. From the above research results, carbon materials derived from chitosan is expect to have potential for application as electrode materials for supercapacitors and energy storage systems.

Keywords: Chitosan, aerogel chitosan, siêu tụ điện.

Nhận bài ngày 22 tháng 10 năm 2023

Phản biện xong ngày 17 tháng 11 năm 2023

Hoàn thiện ngày 22 tháng 11 năm 2023

⁽¹⁾ *Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

⁽²⁾ *Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

⁽³⁾ *Khoa Cơ điện, Học viện Hải Quân*

Liên hệ: Lê Hồng Quân

Phòng Độ bền Nhiệt đới, Chi nhánh Ven Biển

30 Nguyễn Thiện Thuật, Nha Trang, Khánh Hòa

Điện thoại: 0984.400.436; Email: quantndvn@gmail.com