

Điều chế tro trấu biến tính ứng dụng xử lý Cu^{2+} trong nước

Đặng Kim Tại^{1*}, Vũ Xuân Hồng²

¹Khoa Sư phạm Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp

²Trường THPT Nguyễn Minh Quang, Hậu Giang

Ngày nhận bài 13/6/2019; ngày chuyển phản biện 17/6/2019; ngày nhận phản biện 15/7/2019; ngày chấp nhận đăng 23/7/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tro trấu được biến tính bằng phương pháp oxy hóa kết tủa MnSO_4 để ứng dụng xử lý Cu^{2+} trong nước. Tính chất đặc trưng của vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, EDX, SEM, FT-IR. Qua phân tích cho thấy sự có mặt của MnO_2 trong vật liệu làm tăng khả năng xử lý Cu^{2+} ở pH trung tính. Trong quá trình phân tích, nhóm nghiên cứu đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý Cu^{2+} như thời gian đạt cân bằng hấp phụ Cu^{2+} , lượng chất hấp phụ, pH, nồng độ Cu^{2+} . Kết quả hấp phụ Cu^{2+} trên tro trấu biến tính nghiệm đúng theo mô hình Langmuir, Freundlich và quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc hai.

Từ khóa: Cu^{2+} , động học, đường đẳng nhiệt hấp phụ, tro trấu.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Cùng với sự gia tăng các hoạt động công nông nghiệp là việc sản sinh các chất thải nguy hại, tác động tiêu cực trực tiếp đến sức khỏe con người và hệ sinh thái. Các hoạt động khai thác mỏ, công nghiệp thuộc da, công nghiệp điện tử, mạ điện, lọc hóa dầu, công nghệ dệt nhuộm đã tạo ra các nguồn ô nhiễm chính chứa các kim loại nặng như Cu, Pb, Ni, Cd, As, Hg [1, 2]. Trong số các ion kim loại nặng thì Cu^{2+} là ion điển hình nhất và có mặt ở hầu hết các loại nước thải. Cu^{2+} có rất nhiều trong nước thải các nhà máy sản xuất đồ điện tử, luyện kim và xi mạ [1, 2]. Đồng là một nguyên tố vi lượng cần thiết cho cây trồng nhưng ở nồng độ cao nó trở nên độc hại đối với người, động vật và cây cối [3, 4]. Theo Quy chuẩn Việt Nam (QCVN 01:2009/BYT) thì giới hạn cho phép tổng hàm lượng Cu trong nước sinh hoạt là 1 mg/l. Do có độc tính cao, việc xử lý loại bỏ Cu ra khỏi nước và nước thải là một trong những vấn đề trọng yếu nhằm đảm bảo sức khỏe cộng đồng và bảo vệ môi trường.

Việt Nam là một nước có truyền thống sản xuất nông nghiệp lâu đời. Mỗi năm Việt Nam sản xuất hơn 40 triệu tấn lúa và thải ra hơn 8 triệu tấn vỏ trấu khi xay sát. Đây là nguồn năng lượng lớn và có xu hướng tăng đều mỗi năm [5]. Tro trấu được đánh giá là một vật liệu rất có triển vọng vì có khả năng hấp phụ nhiều thành phần ô nhiễm môi trường [6-8]. Vì vậy có thể sử dụng tro trấu như một loại vật liệu hấp phụ để xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả về điều chế vật liệu tro trấu biến tính bằng phương pháp oxy hóa kết tủa và đánh giá hoạt tính xúc tác của sản phẩm thông qua khả năng xử lý ion Cu^{2+} trong nước.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Nguồn tro trấu được lấy từ lò nấu muối tại thị xã Ngã Bảy, tỉnh Hậu Giang, được sàng qua rây với kích thước 0,5 mm để loại bỏ đá,

sỏi, sau đó được rửa sạch bùn, đất, cát bằng nước và phơi khô ngoài trời. Tro trấu khô được ngâm trong dung dịch HCl 1M qua đêm để loại bỏ các oxit có trong tro trấu. Tro trấu sau khi ngâm axit được rửa lại với nước cất đến pH trung tính. Sấy khô sản phẩm ở 110°C trong 6 giờ thu được nguồn nguyên liệu ban đầu RHA-0 sử dụng để điều chế vật liệu tro trấu biến tính.

Các hóa chất khác gồm dung dịch muối đồng (II) chuẩn với nồng độ 1000 mg/l, axit clohydric (HCl), natri hydroxyt (NaOH), mangan sunfat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hydro peoxit (H_2O_2)... đều ở dạng tinh khiết.

Phương pháp điều chế tro trấu biến tính

Cân chính xác 5,0 g tro trấu đã làm sạch (RHA-0) cho vào dung dịch muối MnSO_4 đã được hòa tan trong 50 ml nước cất, sao cho tỷ lệ % của Mn/tro trấu là 8%, khuấy trộn hỗn hợp bằng máy khuấy từ (500 vòng/phút) trong 30 phút. Sau đó hỗn hợp được đem oxy hóa kết tủa bằng dung dịch H_2O_2 15%, trong môi trường kiềm (pH=8), tiếp tục khuấy trộn hỗn hợp trong 2 giờ. Đem ủ hỗn hợp thêm 2 giờ, sau đó lọc, rửa bằng nước cất đến pH trung tính và đến khi hết SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch BaCl_2). Sấy khô sản phẩm ở 110°C trong 6 giờ thu được vật liệu tro trấu biến tính RHA-M.

Các phương pháp xác định đặc tính của vật liệu

Khảo sát đặc tính của vật liệu tro trấu chưa biến tính (RHA-0) và tro trấu sau khi biến tính (RHA-M): vật liệu được quan sát bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét SEM, xác định thành phần của các nguyên tố trong vật liệu hấp phụ bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX), xác định thành phần nhóm chức bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại FT-IR, khảo sát cấu trúc thông qua đo nhiễu xạ tia X (XRD). Tiến hành đo BET để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu điều chế

Hiệu quả xúc tác của tro trấu biến tính được đánh giá bởi quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trong nước bằng cách lấy một lượng nhất định vật liệu tro trấu biến tính cho vào 100 ml dung dịch Cu^{2+} có nồng độ thay

*Tác giả liên hệ: Email: kimtai81@gmail.com

Preparation of modified rice husk ash for removing Cu^{2+} in aqueous media

Kim Tai Dang^{1*}, Xuan Hong Vu²

¹Department of Physics-Chemistry-Biology, Dong Thap University

²Nguyen Minh Quang High School, Hau Giang Province

Received 13 June 2019; accepted 23 July 2019

Abstract:

In this study, rice husk ash was modified by MnSO_4 precipitation oxidation method and was applied to treat Cu^{2+} in water. The specific properties of the modified rice husk ash were determined by XRD, EDX, SEM, and FT-IR. The analytical results showed that the presence of MnO_2 in the material could increase the applicability in treating Cu^{2+} in neutral media. The factors during the treatment which were studied included the reaction time of Cu^{2+} adsorption, pH, adsorbent dosage, and Cu^{2+} concentration. The Cu^{2+} adsorption on the rice husk ash conformed to the Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equation. The rates of adsorption were found in accordance with the pseudo-second order kinetic equation.

Keywords: adsorption isotherms, Cu^{2+} , kinetics, rice husk ash.

Classification number: 2.7

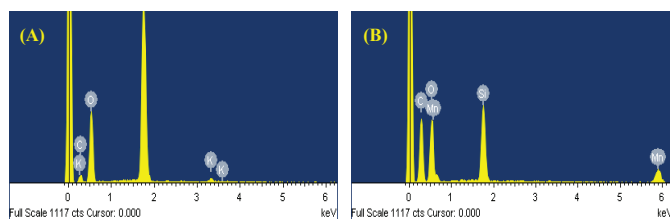
đôi. Khuấy trộn hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong các khoảng thời gian khác nhau. Sau quá trình hấp phụ, mẫu được lấy ra khoảng 5 ml, lọc lấy dung dịch và phân tích để xác định nồng độ dung dịch sau hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ $H(\%)$ và dung lượng hấp phụ q_e (mg/g) được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100; \quad q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Trong đó: C_o , C_e lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của chất tan (mg/l hoặc mmol/l); V là thể tích dung dịch (l); m là khối lượng chất hấp phụ (g).

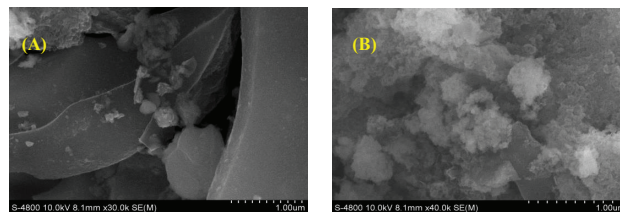
Kết quả và thảo luận

Đánh giá một số đặc tính của vật liệu



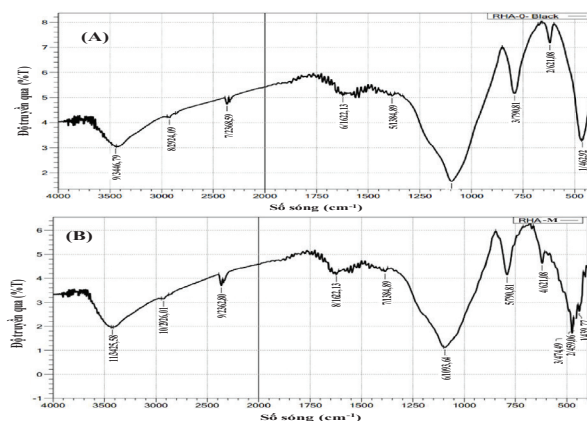
Hình 1. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của RHA-0 (A) và RHA-M (B).

Kết quả phân tích phổ EDX của mẫu RHA-0 (hình 1A) và mẫu RHA-M (hình 1B) cho thấy, phổ EDX của mẫu RHA-M xuất hiện thêm nguyên tố Mn so với mẫu RHA-0. Như vậy, quá trình biến tính tro trấu bằng phương pháp oxy hóa kết tủa đã tạo ra MnO_2 phủ lên bề mặt vật liệu. Đây là một trong những lý do chính làm cho vật liệu RHA-M có dung lượng hấp phụ cao hơn nhiều so với tro trấu ban đầu RHA-0.

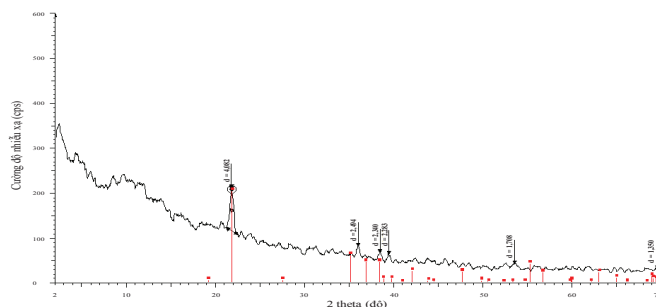


Hình 2. Ảnh SEM của mẫu RHA-0 (A) và mẫu RHA-M (B).

So sánh ảnh SEM giữa mẫu RHA-0 (hình 2A) và mẫu RHA-M (hình 2B) nhận thấy, mẫu tro trấu ban đầu có dạng tấm lớp xộp vô định hình với kích thước không đồng đều, bề mặt khá trơn nhẵn; trong khi đó, ở mẫu RHA-M các hạt tinh thể có dạng hình cầu, kích thước đồng đều kết tụ với nhau tạo màng mỏng phủ hệ thống mao quản của tro trấu, nên làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.



Hình 3. Giải đồ FT-IR của mẫu RHA-0 (A) và mẫu RHA-M (B).

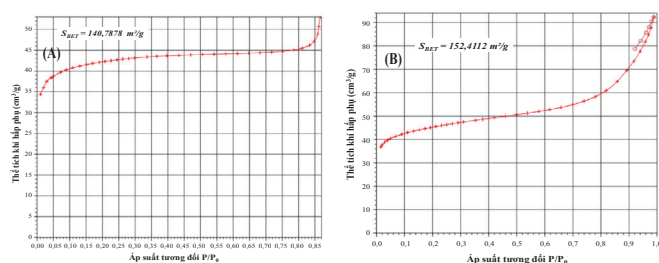


Hình 4. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro trấu RHA-M.

Giải đồ FT-IR của mẫu RHA-M tổng hợp trong điều kiện tối ưu được trình bày ở hình 3B. Từ kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy pic ở vùng $3425,58 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm -OH, số sóng $2926,01 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm -C-OH, số sóng $2362,80 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm C=O, số sóng $1622,13 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng của nhóm -OH trong phân tử H_2O hấp phụ, số sóng $1384,89 \text{ cm}^{-1}$ tương

ứng với dao động hóa trị của nhóm -CO, số sóng $1093,64\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của Si-O-Si có ở tro trấu, số sóng $790,81\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng của Si-O-Si, số sóng $621,08\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng của Si-H, số sóng $459,06\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng góc trong nhóm siloxan (Si-O-Si) [9]. Ngoài những pic đặc trưng của tro trấu, còn xuất hiện thêm số sóng tại $439,77\text{ cm}^{-1}$ và $474,49\text{ cm}^{-1}$ được cho là dao động hóa trị của liên kết Mn-O [10, 11]. Điều này cho thấy các hạt nano MnO_2 đã được gắn trên bề mặt của tro trấu tạo thành vật liệu RHA-M.

Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro trấu RHA-M được chỉ ra ở hình 4 cho thấy, cực đại nhiễu xạ ở góc 2θ khoảng 22° đặc trưng cho tinh thể $\gamma\text{-MnO}_2$ ($d=4,082\text{ \AA}$) [12]. Hình 4 cũng cho thấy trong vật liệu còn một vài dạng tinh thể khác nhưng hàm lượng và mức độ tinh thể không cao. Kết quả này phù hợp với số liệu thu được bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX).



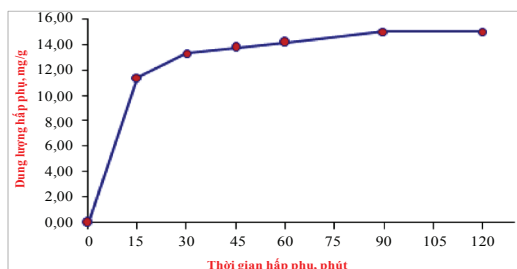
Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của vật liệu RHA-0 (A) và RHA-M (B).

Kết quả ở hình 5 cho thấy diện tích bề mặt riêng của mẫu RHA-0 và RHA-M lần lượt là $140,7878\text{ m}^2/\text{g}$ và $152,4112\text{ m}^2/\text{g}$. Chúng tôi nhận thấy rằng diện tích bề mặt riêng của tro trấu sau khi biến tính bằng phương pháp oxy hóa kết tủa có cao hơn so với tro trấu ban đầu nhưng không đáng kể. Điều này có thể được giải thích là do các hạt MnO_2 dạng hình cầu, kích thước đồng đều kết tụ với nhau tạo màng mỏng phủ lên hệ thống mao quản của tro trấu, tạo nên độ xốp của vật liệu, làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu RHA-M.

Đánh giá khả năng hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M

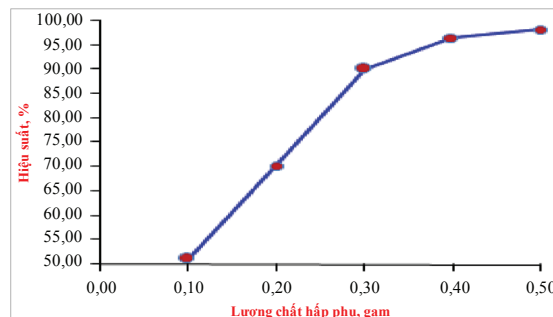
Thời gian đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp:

Kết quả thu được ở hình 6 cho thấy, khi tăng thời gian hấp phụ thì dung lượng hấp phụ tăng. Quá trình hấp phụ xảy ra nhanh chóng trong khoảng 15 phút đầu tiên, sau đó thì dung lượng hấp phụ tăng chậm lại. Đặc biệt, thời điểm từ 90 phút trở về sau, dung lượng hấp phụ tăng không đáng kể, đường hấp phụ gần như nằm ngang. Như vậy, quá trình hấp phụ đạt cân bằng hay phản ứng kết thúc được chọn ở thời điểm 90 phút là thích hợp nhất.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa dung lượng hấp phụ và thời gian hấp phụ.

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ:

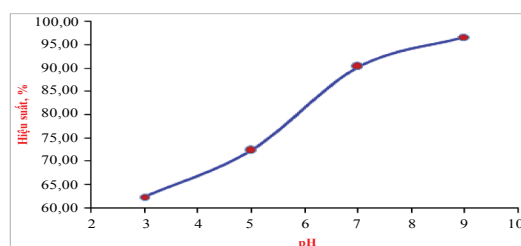


Hình 7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ ion Cu^{2+} và lượng chất hấp phụ.

Từ hình 7 cho thấy, khi tăng dần lượng RHA-M thì hiệu suất hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu này tăng (giá trị q_e giảm). Mặc dù mẫu RHA-M ở lượng 0,1 g có dung lượng hấp phụ q_e lớn nhất nhưng hiệu suất hấp phụ chỉ đạt khoảng 51,22%, hiệu quả loại bỏ ion Cu^{2+} ra khỏi môi trường nước chưa cao. Vì thế, chúng tôi chọn lượng RHA-M là 0,3 g với hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} khoảng 90,18% làm điều kiện thích hợp và giữ cố định cho các khảo sát tiếp theo.

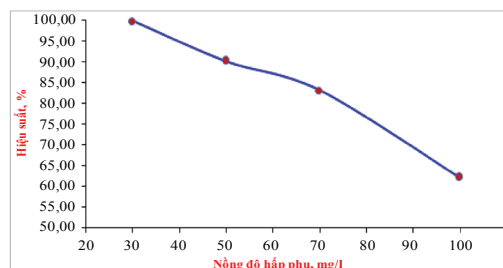
Ảnh hưởng của pH dung dịch:

Hình 8 cho thấy, khi tăng dần giá trị pH của dung dịch thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ cũng tăng theo. Điều này có thể được giải thích là do ở pH thấp thì nồng độ ion H^+ cao, xảy ra sự cạnh tranh hấp phụ ion H^+ với ion Cu^{2+} dẫn đến hiệu quả hấp phụ không cao. Nhưng nếu pH quá cao sẽ xảy ra phản ứng tạo kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$, không đánh giá đúng hiệu quả hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$. Như vậy, môi trường pH=7 là thích hợp cho quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M.



Hình 8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ và pH dung dịch Cu^{2+} .

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cu^{2+} :



Hình 9. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ và nồng độ dung dịch Cu^{2+} .

Hình 9 cho thấy, khi tăng dần nồng độ dung dịch Cu^{2+} thì dung lượng hấp phụ q_e tăng nhưng hiệu suất hấp phụ của RHA-M lại giảm. Điều này có thể giải thích khi tăng nồng độ dung dịch, hiệu ứng gradient nồng độ tăng và do đó làm tăng dung lượng hấp phụ q_e . Bên cạnh đó, tỷ lệ ion kim loại/chất hấp phụ thấp, quá trình hấp phụ ion chưa đạt đến trạng thái bão hòa và tiếp tục diễn ra. Tuy nhiên, nồng độ dung dịch tăng dần có thể tạo dạng “keo Cu^{2+} ”, ngăn cản quá trình tập hợp các ion đến bề mặt vật liệu RHA-M, nên làm giảm hiệu suất hấp phụ của nó. Từ các kết quả trên, chúng tôi nhận thấy nồng độ Cu^{2+} 50 mg/l là điều kiện thích hợp để khảo sát.

Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M

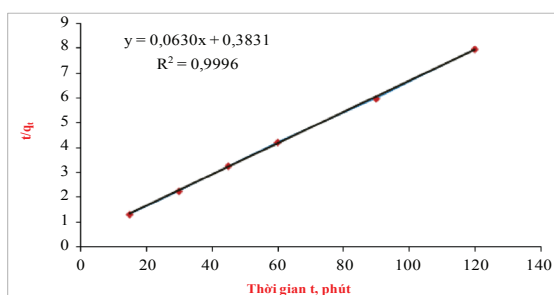
Bảng 1. Các thông số hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M theo mô hình Langmuir và Freundlich.

Mô hình Langmuir	Mô hình Freundlich
$y = 0,0472x + 0,0461$	$y = 0,1077x + 1,1432$
$R^2 = 0,9978$; $q_m = 21,19$ (mg/g)	$R^2 = 0,9598$; $n_F = 9,29$
$K_L = 1,02$	$K_F = 13,91$

Từ các kết quả ở bảng 1 cho thấy, mô hình Langmuir và mô hình Freundlich đều có hệ số tương quan R^2 khá cao, chứng tỏ quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M tuân theo cả hai mô hình này. Giá trị $q_{\max}$ Langmuir là 21,19 (mg/g) và hằng số K_L là 1,02 (l/mg). Giá trị R_L thể hiện sự ưa thích hấp phụ và qua tính toán thu được $R_L = 9,7 \cdot 10^{-3}$, chứng tỏ sự hấp phụ Cu^{2+} thuận lợi xảy ra do giá trị này nằm trong khoảng từ 0 và 1. Bên cạnh đó, giá trị n_F trong phương trình Freundlich được sử dụng để xác định sự hấp phụ. Do có giá trị $n_F = 9,29$ nên quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M trong nghiên cứu của chúng tôi thuộc dạng hấp phụ vật lý. Các kết quả cũng cho thấy, phương trình Langmuir có hệ số tương quan tốt hơn so với trong phương trình Freundlich. Chứng tỏ mô hình đẳng nhiệt Langmuir thích hợp với quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M hơn mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

Khảo sát động học hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M

Biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị t/q_t vào thời gian t , sẽ tính được các thông số động học của quá trình hấp phụ như trình bày ở hình 10.



Hình 10. Sự phụ thuộc của t/q_t vào thời gian t khi hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M theo phương trình biểu kiến bậc 2.

Từ hình 10 nhận thấy, quy luật động học hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ tro trấu

tuân theo phương trình biểu kiến bậc 2. Tức là, có thể cả lượng chất hấp phụ và nồng độ chất hấp phụ đều ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng q_e tính toán từ phương trình $q_e(t) = 15,87$ (mg/g), hằng số tốc độ hấp phụ bậc 2: $k_2 = 0,0104$ (g.mg⁻¹.phút⁻¹).

Kết luận

Vật liệu tro trấu biến tính (RHA-M) được điều chế bằng phương pháp oxy hóa kết tủa có khả năng xử lý Cu^{2+} trong nước. Vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng là 152,412 m²/g với các hạt tinh thể MnO_2 có dạng hình cầu, kích thước đồng đều kết tụ với nhau tạo màng mỏng phủ hệ thống mao quản của tro trấu. Ảnh hưởng của một số thông số đến khả năng xử lý Cu^{2+} của vật liệu như thời gian đạt cân bằng hấp phụ, lượng chất hấp phụ, pH, nồng độ dung dịch Cu^{2+} cho thấy hiệu suất loại bỏ Cu^{2+} khá cao (trên 90%) khi thời gian phản ứng hấp phụ Cu^{2+} đạt cân bằng là 90 phút, pH=7-8, lượng chất hấp phụ là 0,3 g, nồng độ Cu^{2+} là 50 mg/l. Kết quả hấp phụ Cu^{2+} trên tro trấu biến tính nghiệm đúng theo mô hình Langmuir. Quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc hai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Momodu and C. Anyakora (2010), “Heavy metal contamination of ground water: The Surulere case study”, *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, **2**(1), pp.39-43.
- [2] Ngô Lê Huy Bá (2008), *Độc học môi trường cơ bản*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.
- [3] G.J. Brewer (2009), “Risks of copper and iron toxicity during aging in humans”, *Chemical Research in Toxicology*, **23**(2), pp.319-326.
- [4] W. Maksymiec (1998), “Effect of copper on cellular processes in higher plants”, *Photosynthetica*, **34**(3), pp.321-342.
- [5] Vũ Năng Dũng (2001), *Nông nghiệp Việt Nam 61 tỉnh, thành phố*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [6] Alias MohdYusof, et al. (2010), “Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite”, *Journal of Hazardous Materials*, **174**(1-3), pp.380-385.
- [7] S. Pankaj, K. Ramnit, B. Chinnappan, C.J. Wook (2010), “Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash”, *Desalination*, **259**(1-3), pp.249-257.
- [8] Hồ Sỹ Thắng (2017), “Nghiên cứu xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải nông nghiệp của tro trấu biến tính bằng acid citric”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **22**(3), tr.34-39.
- [9] S.B. Daffalla, H. Mukhtar and M.S. Shaharun (2010), “Characterization of adsorbent developed from rice husk: effect of surface functional group on phenol adsorption”, *Journal of Applied Sciences*, **10**, pp.1060-1067.
- [10] Deograti Jaganyi, Mohammad Altaf & Isaac Wekesa (2013), “Synthesis and characterization of whisker-shaped MnO_2 nanostructure at room temperature”, *Journal of Applied Sciences*, **3**(4), pp.329-333.
- [11] Wei Xu, Huachum Lan (2014), “Comparing the adsorption behaviors of Cd, Cu and Pb from water onto Fe-Mn binary oxide, MnO_2 and FeOOH ”, *Research Article*, **2**, pp.1-9.
- [12] Van Man Tran, An The Ha and My Loan Phung Le (2014), “Behavior of nanostructured E-MnO_2 /Composite electrode using different carbons matrix”, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology Capacitance*, **5**, pp.025005.