

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



**NGUYỄN THỊ DIỆU LINH**

**CHẾ TẠO VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOF)  
ỨNG DỤNG CHO SIÊU TỤ ĐIỆN**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

*Hà Nội - 2024*

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Nguyễn Thị Diệu Linh**

**CHẾ TẠO VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOF)  
ỨNG DỤNG CHO SIÊU TỤ ĐIỆN**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Ngành: Hóa hữu cơ**

**Mã số: 8440114**

**CÁN BỘ HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :**

Cán bộ hướng dẫn 1

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Ngô Trịnh Tùng".

**PGS.TS Ngô Trịnh Tùng**

Cán bộ hướng dẫn 2

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Lê Phước Anh".

**TS. Lê Phước Anh**

*Hà Nội - 2024*

**LỜI CAM ĐOAN**

*Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.*

**Tác giả luận văn****Nguyễn Thị Diệu Linh**

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn đến Ban Lãnh đạo, Quý Thầy Cô của Học Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tận tình giảng dạy, truyền đạt kiến thức quý báu trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến các anh/chị phòng Polyme chức năng, Viện Hóa học đã hỗ trợ phòng thí nghiệm, máy móc, dụng cụ thí nghiệm và hóa chất cần thiết.

Tôi cũng chân thành gửi lời cảm ơn đến Thầy PGS.TS Ngô Trịnh Tùng và Thầy TS. Lê Phước Anh đã tận tình hướng dẫn, góp ý sửa chữa, bổ sung nhiều kiến thức quý giá để tôi hoàn thành luận văn thạc sỹ.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc đến cha, mẹ, những người thân luôn bên cạnh động viên, thúc đẩy và hỗ trợ tôi về mặt tinh thần, để tôi có thể hoàn thành nghiên cứu này.

Do sự hạn chế về thời gian, kiến thức chuyên môn cũng như kinh nghiệm thực tế, luận văn này không thể nào tránh khỏi những thiếu sót. Rất mong sự đóng góp ý kiến từ quý Thầy/Cô, anh chị và bạn bè để báo cáo được hoàn thiện hơn.

Trân trọng



Nguyễn Thị Diệu Linh

**MỤC LỤC**

LỜI CAM ĐOAN .....	I
LỜI CẢM ƠN .....	II
DANH MỤC KÝ HIỆU, CHỮ CÁI VIẾT TẮT .....	IV
DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ .....	V
MỞ ĐẦU .....	1
NỘI DUNG .....	3
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU .....	3
1.1 SIÊU TỤ ĐIỆN .....	3
1.2 VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFs) .....	15
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	23
2.1 ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU .....	23
2.2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	23
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	31
3.1 NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFS) ....	31
3.2 NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG ĐIỆN HÓA CỦA ĐIỆN CỰC TỪ VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFS) .....	38
3.3 NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG ĐIỆN HÓA CỦA LINH KIỆN SIÊU TỤ ĐIỆN .....	53
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....	60
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	61

**DANH MỤC KÝ HIỆU, CHỮ CÁI VIẾT TẮT**

<b>Viết tắt</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
DMF	Dimethylfomamide	
PVDF	Polyvinylidene fluoride	
WE	Working electrode	Điện cực làm việc
CE	Counter electrode	Điện cực đối
CV	Cyclic voltametry	Vôn-ampe vòng
RE	Reference electrode	Điện cực đối chứng
SCs	Supercapacitors	Siêu tụ điện
PVA	Polyvinyl ancohol	
CPs	Conductive Polymer	Polymer dẫn điện
EDLC	Electric Double Layer Capacitors	Tụ điện lớp kép
CNT	Carbon nanotube	
MOFs	Metal organic framework	Khung cơ kim
PANi	Polyaniline	
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	

## DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

- Hình 1: So sánh mật độ năng lượng và công suất của các thiết bị lưu trữ
- Hình 1.1: Phân loại siêu tụ điện
- Hình 1.2: Sơ đồ minh họa nguyên lý lưu trữ năng lượng của các loại siêu tụ điện
- Hình 1.3: Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của tụ điện
- Hình 1.4: Nguyên lý hoạt động của siêu tụ điện
- Hình 1.5: Vật liệu điện cực ứng dụng cho siêu tụ điện
- Hình 1.6: Phân loại các loại chất điện ly ở siêu tụ điện
- Hình 1.7: Các loại vật liệu MOF ứng với từng loại kim loại
- Hình 1.8 : Số lượng công bố từ 2000 – 2015 vật liệu MOF (a) MOF (b)MOF cho phát quang (c) MOF cho hấp phụ khí (d) MOF cho điện tử (e) MOF cho mang thuốc (f) MOF cho xúc tác
- Hình 2.1: Phương pháp chế tạo vật liệu NiMn-BTC
- Hình 2.2: Phương pháp chế tạo vật liệu Ni-BTC@G
- Hình 2.3: Chu kỳ volt ampe điển hình
- Hình 2.4: Các cấu hình kết nối khác nhau trong phương pháp volt ampe tuần hoàn bao gồm: (a) kết nối hai điện cực và (b) kết nối ba điện cực.
- Hình 2.5: Biểu đồ Nyquist cho một hệ thống điện hóa học đơn giản
- Hình 2.6: Biểu đồ điện thế theo thời gian của hệ thống điện hóa lớp đôi với ống nano carbon hai lớp và ion lithium được pha trộn trong điện phân PEO dưới phương pháp đo lường sạc-xả theo chu kỳ
- Hình 3.1: Phổ hồng ngoại FT-IR của NiBTC
- Hình 3.2:Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của NiBTC
- Hình 3.3: Ảnh SEM vật liệu NiBTC
- Hình 3.4: Phổ hồng ngoại FT-IR của các vật liệu NiMn - BTC
- Hình 3.5: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các vật liệu NiMn – BTC
- Hình 3.6: Ảnh SEM vật liệu NiMn-BTC 10%
- Hình 3.7: Ảnh SEM vật liệu NiMn-BTC 20%
- Hình 3.8: Ảnh SEM vật liệu NiMn-BTC 30%
- Hình 3.9: Phổ hồng ngoại FT-IR của các vật liệu Ni – BTC@G
- Hình 3.10: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các vật liệu Ni – BTC@G
- Hình 3.11: Ảnh SEM của các vật liệu Ni – BTC@G 1%
- Hình 3.12: Ảnh SEM của các vật liệu Ni – BTC@G 2%
- Hình 3.13: Ảnh SEM của các vật liệu Ni – BTC@G 10%
- Hình 3.14: Đường cong CV và EIS của điện cực NiBTC
- Hình 3.15: Đường cong GCD của điện cực NiBTC

## VI

- Hình 3.16: Đường cong CV của điện cực NiMn-BTC 10%
- Hình 3.17: Đường cong GCD của điện cực NiMn-BTC 10%
- Hình 3.18: Đường cong CV của điện cực NiMn-BTC 20%
- Hình 3.19: Đường cong GCD của điện cực NiMn-BTC 20%
- Hình 3.20: Đường cong CV của điện cực NiMn-BTC 30%
- Hình 3.21: Đường cong GCD của điện cực NiMn-BTC 30%
- Hình 3.22: Đường cong EIS của điện cực NiMn-BTC
- Hình 3.23: Đường cong CV của điện cực NiMn-BTC tại tốc độ quét 0.5mV/s
- Hình 3.24: Đường cong GCD của điện cực NiMn-BTC tại mật độ dòng điện 0.5A/g
- Hình 3.25: Điện dung riêng phụ thuộc vào mật độ dòng điện của điện cực NiMn - BTC
- Hình 3.26: Mật độ năng lượng và mật độ công suất của điện cực NiMn - BTC
- Hình 3.27: Đường cong CV của điện cực Ni-BTC@G 1%
- Hình 3.28: Đường cong GCD của điện cực Ni-BTC@G 1%
- Hình 3.29: Đường cong CV của điện cực Ni-BTC@G 2%
- Hình 3.30: Đường cong GCD của điện cực Ni-BTC@G 2%
- Hình 3.31: Đường cong CV của điện cực Ni-BTC@G 10%
- Hình 3.32: Đường cong GCD của điện cực Ni-BTC@G 10%
- Hình 3.33: Đường cong EIS của điện cực Ni-BTC@G
- Hình 3.35: Đường cong CV của điện cực Ni-BTC@G tại tốc độ quét 0.5mV/s
- Hình 3.35: Đường cong GCD của điện cực Ni-BTC@G tại mật độ dòng 0.5A/g
- Hình 3.36: Điện dung riêng phụ thuộc vào mật độ dòng điện của điện cực NiBTC@G
- Hình 3.37: Mật độ năng lượng và mật độ công suất của điện cực NiBTC@G
- Hình 3.38: Đường cong CV của thiết bị siêu tụ G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC
- Hình 3.39: Đường cong GCD của thiết bị siêu tụ G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC
- Hình 3.40: Đường cong CV của thiết bị siêu tụ MnNiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC
- Hình 3.41: Đường cong GCD của thiết bị siêu tụ MnNiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC
- Hình 3.42: Đường cong CV của thiết bị siêu tụ G@NiBTC/PVA-KOH/NiBTC@G
- Hình 3.43: Đường cong GCD của thiết bị siêu tụ G@NiBTC/PVA-KOH/NiBTC@G
- Hình 3.44: Đường cong CV của thiết bị siêu tụ tại tốc độ quét 0.5mV/s
- Hình 3.45: Đường cong EIS của thiết bị siêu tụ
- Hình 3.46: Đường cong GCD của thiết bị siêu tụ tại mật độ dòng điện 0.125A/g
- Hình 3.47: So sánh điện dung riêng và độ bền qua nhiều chu kỳ của 3 thiết bị siêu tụ

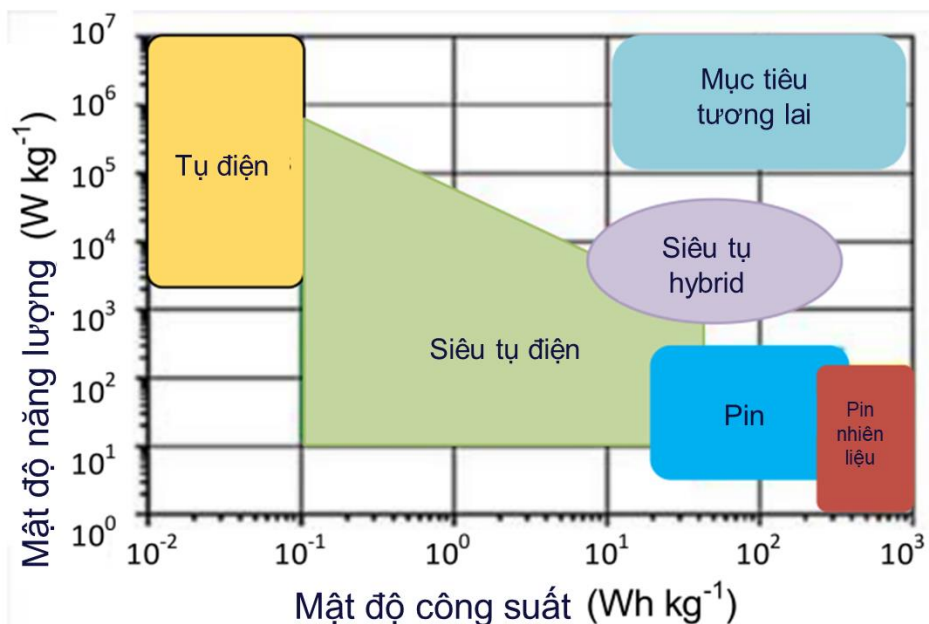


## MỞ ĐẦU

Năng lượng đóng vai trò thiết yếu trong sinh hoạt và sản xuất, tuy nhiên, sự phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch gây ra các vấn đề nghiêm trọng như phát thải CO<sub>2</sub> và ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường. Để đối phó với các thách thức này, việc chuyển từ năng lượng hóa thạch sang nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng mặt trời, gió, thủy triều và địa nhiệt là rất cần thiết [1]. Phát triển và áp dụng công nghệ lưu trữ năng lượng tái tạo hiệu quả và thân thiện với môi trường trở nên cấp thiết để đảm bảo sự bền vững và giảm thiểu tác động môi trường [2, 3].

Trong bối cảnh này, siêu tụ điện (supercapacitors) trở thành giải pháp tiềm năng trong lĩnh vực lưu trữ năng lượng nhờ vào khả năng lưu trữ vượt trội so với tụ điện điện môi truyền thống. Siêu tụ điện nổi bật với điện dung riêng (Cs) cao, vòng đời dài, và mật độ công suất (Pd) lớn, mang lại hiệu suất tốt hơn và độ an toàn cao hơn [4, 5]. Những đặc điểm này làm cho siêu tụ điện là cầu nối hiệu quả giữa tụ điện truyền thống và pin [6, 7].

Mặc dù siêu tụ điện đã được sử dụng rộng rãi, việc nâng cao mật độ năng lượng và cải thiện vật liệu điện cực vẫn là mục tiêu quan trọng. Hiệu suất của siêu tụ điện phụ thuộc vào các yếu tố như độ dẫn điện, ổn định nhiệt và hóa học, diện tích bề mặt riêng (SSA), khả năng chống ăn mòn, cũng như tính thân thiện với môi trường và chi phí hợp lý của vật liệu điện cực [8, 9]. Những yếu tố này đã thúc đẩy nghiên cứu và phát triển trong việc cải thiện vật liệu điện cực, nhằm nâng cao hiệu suất và kéo dài tuổi thọ của siêu tụ điện.



Hình 1: So sánh mật độ năng lượng và công suất của các thiết bị lưu trữ [8]  
Vật liệu khung kim loại – hữu cơ (MOF) đã nổi lên như một ứng viên tiềm năng

trong phát triển siêu tụ điện nhờ vào các đặc tính vượt trội của chúng. MOF là vật liệu xốp với diện tích bề mặt rất lớn, thường dao động từ 1000 đến 10.000 m<sup>2</sup>/g, cùng với khả năng điều chỉnh kích thước lỗ và các trung tâm kim loại oxy hóa khử tích hợp [10, 11], với độ xốp cao hơn 50% khối lượng tinh thể, mang lại sự ổn định nhiệt tốt và mật độ cực thấp [12, 13].

Sự đa dạng của ion kim loại và liên kết hữu cơ đã dẫn đến sự phát triển hàng nghìn vật liệu khung kim loại-hữu cơ (MOF) với nhiều chức năng khác nhau. Nhờ ưu điểm này, MOF được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như phân phối thuốc, cảm biến, xúc tác và lưu trữ năng lượng. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng MOF và các cấu trúc nano lai của chúng, như oxit kim loại và carbon xốp, đang thu hút sự quan tâm trong phát triển siêu tụ điện, pin mặt trời, pin nhiên liệu và pin Li-ion, đặc biệt là siêu tụ điện, nhờ khả năng sạc/xả nhanh và lưu trữ năng lượng cao [13, 14]. Tuy nhiên, mặc dù MOF có tiềm năng lớn, vẫn cần giải quyết một số thách thức như độ ổn định trong điều kiện hoạt động khác nhau, chi phí sản xuất, và khả năng tái chế [15][16].

Các vật liệu MOF nổi bật có thể kể đến vật liệu MOF trên nền kim loại nikel (Ni). Ni-MOFs (metal-organic frameworks chứa nickel) có tiềm năng lớn trong các ứng dụng năng lượng nhờ khả năng tạo ra các composite kim loại và oxit/sulfide kim loại kết hợp với carbon. Việc xử lý Ni-MOFs dưới các điều kiện như nung, carbon hóa hay sulfid hóa giúp tạo ra các vật liệu với cấu trúc phân bố kim loại đồng đều, tối ưu hóa hiệu suất điện hóa. Các composite từ Ni-MOFs, như NiO/C, NiS<sub>2</sub>/C, Ni<sub>2</sub>P@C, có khả năng cải thiện điện dung và độ dẫn điện nhờ cấu trúc carbon xốp với diện tích bề mặt cao. Điều này làm cho Ni-MOFs trở thành vật liệu tiềm năng cho siêu tụ điện và các thiết bị lưu trữ năng lượng, vượt trội so với các vật liệu truyền thống nhờ tính ổn định và hiệu suất vượt trội. Tuy nhiên, do độ dẫn nội tại thấp của Ni-MOF, việc sử dụng chúng đơn lẻ trong các ứng dụng này thường không đạt hiệu quả mong muốn.

Do đó, nghiên cứu hiện đang tập trung vào việc phát triển các vật liệu tổng hợp trên nền tảng Ni-MOF kết hợp cùng các loại vật liệu khác. Mặc dù tiềm năng của MOF trong ứng dụng siêu tụ điện là rõ ràng, nghiên cứu trong nước về việc chế tạo vật liệu MOF cho siêu tụ điện còn hạn chế. Đề tài này tập trung vào tổng hợp vật liệu khung kim loại MOF trên nền kim loại nikel (Ni) và đánh giá tính chất, ứng dụng của chúng trong chế tạo siêu tụ điện. Mục tiêu là phát triển vật liệu điện cực MOFs để cải thiện hiệu suất siêu tụ điện, thông qua tối ưu hóa tính chất điện hóa, tăng diện tích bề mặt và cải thiện độ dẫn điện bằng cách tạo các composite kim loại hoặc kết hợp với carbon xốp. Nghiên cứu cũng sẽ làm phong phú cơ sở dữ liệu về vật liệu MOF trong nước và mở ra hướng nghiên cứu mới để nâng cao hiệu suất và ổn định của siêu tụ điện.

## NỘI DUNG

### Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

#### 1.1 SIÊU TỤ ĐIỆN

##### 1.1.1 Lịch sử phát triển

Trong lĩnh vực lưu trữ năng lượng, tụ điện đã tiến hóa từ các loại tụ điện điện tĩnh đơn giản đến tụ điện siêu cao với điện dung từ milli-Farad (mF) đến hàng nghìn Farads (F) [17]. Tụ điện siêu cao, được phát triển lần đầu vào năm 1982 bởi Pinnacle Research Institute, cung cấp khả năng lưu trữ năng lượng cao và phóng điện nhanh chóng, làm cho chúng trở thành lựa chọn lý tưởng cho các ứng dụng yêu cầu công suất lớn và sạc nhanh [18, 19].

##### 1.1.2 Phân loại

###### 1.1.2.1 Các Loại Tụ Điện

**Tụ điện thông thường:** Tụ điện này bao gồm hai điện cực dẫn điện được tách biệt bởi một vật liệu cách điện, giúp tạo ra một trường điện tĩnh và lưu trữ năng lượng. Mặc dù tụ điện có mật độ công suất cao, cho phép xả năng lượng nhanh chóng, chúng có mật độ năng lượng thấp hơn so với pin hóa học và pin nhiên liệu. Điều này có nghĩa là tụ điện lưu trữ ít năng lượng hơn nhưng cung cấp công suất lớn ngay lập tức, trong khi pin lưu trữ nhiều năng lượng hơn nhưng không cung cấp công suất nhanh chóng [6, 20].

Có nhiều loại tụ điện khác nhau tùy thuộc vào ứng dụng thực tế. Các loại chính bao gồm tụ điện thay đổi và tụ điện không thay đổi. Giá trị điện dung của tụ điện thay đổi có thể được điều chỉnh cơ học hoặc điện tử, trong khi tụ điện không thay đổi có điện dung cố định. Các tụ điện chủ yếu được phân loại thành ba loại: tụ điện tĩnh điện, tụ điện điện phân và tụ điện điện hóa [3].

###### Tụ Điện Tĩnh Điện

Tụ điện tĩnh điện, một thành phần cơ bản trong điện tử, bao gồm hai dải mỏng kim loại làm điện cực, cách biệt bởi một lớp vật liệu cách điện gọi là dielectrics. Các loại tụ điện tĩnh điện phổ biến bao gồm tụ điện không khí, gốm sứ, mica, và màng nhựa/giấy, mỗi loại đều có đặc điểm và ứng dụng riêng.

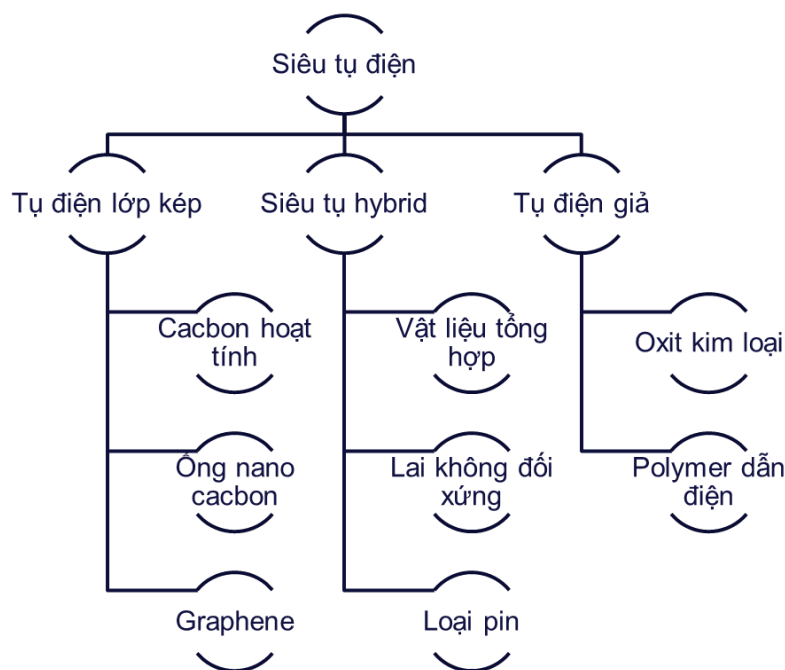
###### Tụ Điện Điện Giải

Lịch sử tụ điện điện giải bắt đầu vào năm 1886 khi Charles Pollak phát hiện rằng anod hóa nhôm tạo ra lớp oxit mỏng với điện dung cao. Tụ điện điện giải, sử dụng lớp oxit trên điện cực dương và dung dịch điện giải làm điện cực âm, đạt điện dung cao hơn so với tụ điện khác. Lớp oxit hoạt động như điện môi, và dung dịch điện giải (lỏng, bán rắn, hoặc rắn) cần duy trì phân cực đúng để tránh phá vỡ lớp oxit và nguy cơ quá nhiệt hoặc nổ.

### 1.1.2.2 Siêu tụ điện

Lịch sử của siêu tụ điện bắt đầu vào năm 1957 với việc cấp bằng sáng chế cho điện dung lớp kép. Siêu tụ điện, hay tụ điện điện hóa, bao gồm hai điện cực, một lớp cách điện, và dung dịch điện giải, tương tự như các tụ điện thông thường nhưng với điện cực có diện tích bề mặt lớn hơn. Điều này cho phép siêu tụ đạt được điện dung cao hơn so với tụ điện điện môi truyền thống [6, 21]. Đặc điểm nổi bật của siêu tụ là điện tích bề mặt điện cực rất cao và khoảng cách nhỏ giữa điện tích và ion, góp phần nâng cao mật độ năng lượng [22, 23].

Siêu tụ điện có lợi thế vượt trội so với pin, như thời gian sạc ngắn, tuổi thọ chu kỳ dài và tuổi thọ trên kệ lâu hơn. Tuy nhiên, chúng vẫn gặp hạn chế như mật độ năng lượng thấp, lượng năng lượng lưu trữ thấp trên mỗi đơn vị trọng lượng, khả năng hấp thụ điện môi cao hơn, và tỷ lệ tự xả cao. Ngoài ra, điện trở nội bộ thấp của siêu tụ có thể gây nguy cơ tia lửa khi đoản mạch, và dễ bị suy thoái, đặc biệt ở điện áp cao. Siêu tụ được phân loại thành ba nhóm chính: tụ điện lớp kép (EDLCs), tụ điện giả (pseudocapacitors), và tụ điện hybrid [24, 25].



Hình 1.1: Phân loại siêu tụ điện[20]

#### Tụ Điện Lớp Kép (EDLC)

Tụ điện lớp kép (EDLCs) là công nghệ lưu trữ năng lượng hiệu quả nhờ vào hiệu suất cao và tuổi thọ dài, với cấu trúc bao gồm hai điện cực xốp, dung dịch điện giải, và lớp phân cách cách điện giữa các điện cực. Nguyên lý hoạt động của EDLCs dựa trên sự phân tách điện tích tại giao diện giữa vật liệu điện cực và dung dịch điện giải, tạo ra một lớp điện hóa kép. Khi áp dụng điện áp, các ion trong dung dịch di chuyển

về các điện cực tương ứng, hình thành lớp điện tích kép với lớp Stern compact và lớp phân tán [26, 27].

EDLCs lưu trữ năng lượng qua cơ chế tĩnh điện không Faradic, loại bỏ phản ứng hóa học và hiện tượng sung phồng, cho phép chúng hoạt động hiệu quả trong hàng triệu chu kỳ [28, 29]. Tuy nhiên, mặc dù EDLCs có công suất cao, khoảng cách phân tách nhỏ trong lớp điện hóa kép dẫn đến mật độ năng lượng thấp hơn so với pin truyền thống. Diện tích bề mặt của điện cực, thường được làm từ vật liệu carbon như graphene, CNTs, và carbon xốp, là yếu tố quyết định mật độ năng lượng và hiệu suất của EDLCs [30, 31].

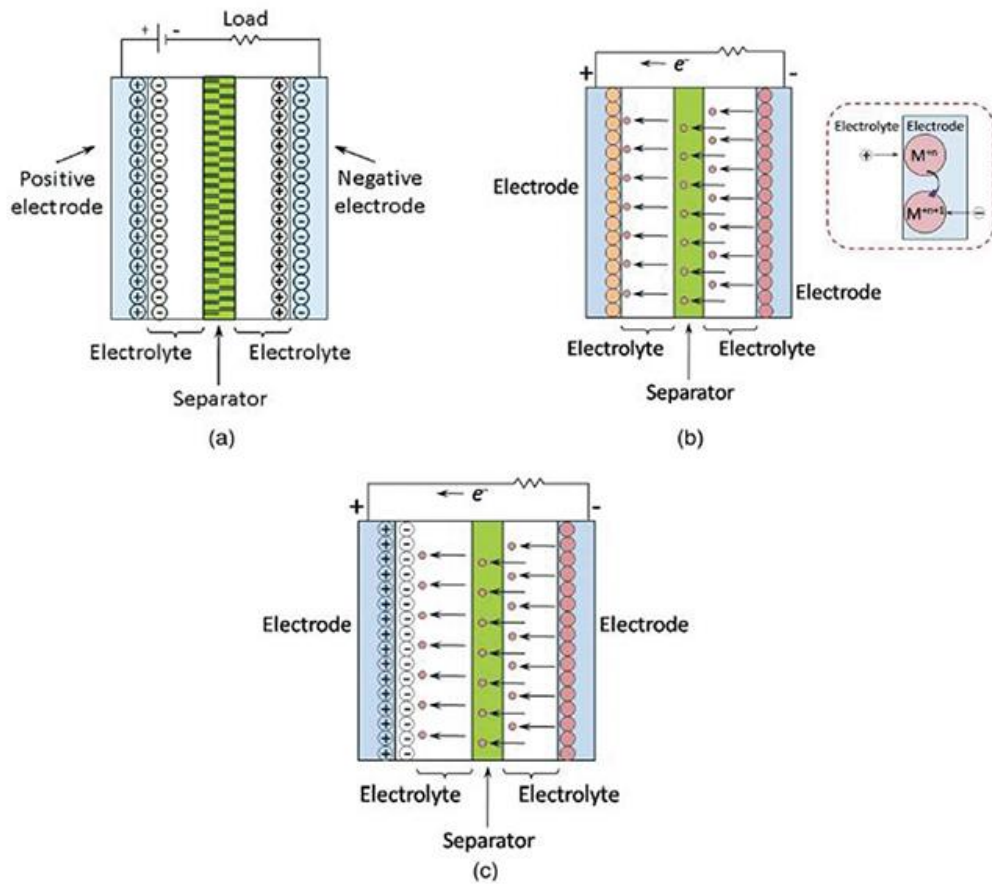
Hiện tại, nghiên cứu tập trung vào cải thiện mật độ năng lượng và mở rộng phạm vi nhiệt độ hoạt động của EDLCs thông qua tối ưu hóa vật liệu điện cực và cấu trúc thiết bị. Những cải tiến này không chỉ đáp ứng nhu cầu ngày càng cao về giải pháp lưu trữ năng lượng hiệu quả mà còn mở ra cơ hội mới trong các lĩnh vực như hệ thống điện lực, thiết bị điện tử di động và lưu trữ năng lượng tái tạo. Việc tiếp tục nghiên cứu và phát triển là cần thiết để khai thác tối đa tiềm năng của EDLCs và giải quyết các thách thức hiện tại.

### **Tụ Điện Giả (Pseudocapacitor)**

Siêu tụ điện giả (pseudocapacitors) lưu trữ năng lượng thông qua cơ chế Faradaic, khác biệt với tụ điện lớp điện hóa kép (EDLCs) ở chỗ chúng dựa vào phản ứng oxy hóa-khử (redox) giữa điện cực và dung dịch điện giải [25, 32]. Khi áp dụng điện thế, các phản ứng khử và oxy hóa xảy ra trên bề mặt điện cực, tạo ra dòng điện Faradaic qua tế bào siêu tụ điện, dẫn đến mật độ điện dung và năng lượng cao hơn so với EDLCs [33].

Siêu tụ điện giả thường sử dụng các điện cực từ oxit kim loại hoặc polymer dẫn điện, cho phép đạt được điện dung cao nhờ vào cơ chế Faradaic. Các phản ứng chính trong siêu tụ điện giả bao gồm: (1) Adsorption/Desorption của proton hoặc ion kim loại trên bề mặt; (2) Phản ứng redox giữa dung dịch điện giải và bề mặt điện cực; và (3) Doping/Undoping của vật liệu polymer dẫn điện [3]. Trong khi diện tích bề mặt điện cực quan trọng cho các phản ứng bề mặt, quá trình doping/undoping phụ thuộc vào cấu trúc của polymer, không phải diện tích bề mặt [21, 34].

Nghiên cứu hiện tại đã mở rộng sang các vật liệu như oxit kim loại chuyển tiếp ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) và polymer dẫn điện (polyaniline, polypyrrole, PEDOT) để cải thiện hiệu suất và mật độ năng lượng. Dù siêu tụ điện giả có khả năng cung cấp mật độ năng lượng cao hơn so với EDLCs, vấn đề về độ bền và ổn định trong chu kỳ sạc-xả vẫn là thách thức cần giải quyết [18, 19].



Hình 1.2: Sơ đồ minh họa nguyên lý lưu trữ năng lượng của các loại siêu tụ điện [35]

### Siêu Tụ Hybrid

Siêu tụ điện hybrid đã nổi lên như một giải pháp tiên tiến kết hợp ưu điểm của tụ điện lớp điện hóa kép (EDLCs) và tụ điện giả (pseudocapacitors). Loại siêu tụ điện này sử dụng hai loại điện cực khác nhau trong cùng một thiết bị: một điện cực kiểu pin và một điện cực kiểu tụ điện. Cấu hình này cho phép kết hợp năng lượng từ điện cực kiểu pin với khả năng cung cấp công suất từ điện cực kiểu tụ điện, tạo ra một thiết bị có mật độ năng lượng cao và hiệu suất công suất tốt [36, 37]. Cấu trúc điển hình bao gồm một điện cực Faradaic (hoặc kiểu pin), một điện cực lớp điện dung kép (thường là vật liệu carbon), một bộ phân cách cách điện, và một dung dịch điện giải phù hợp [38, 39].

Cơ chế lưu trữ trong siêu tụ hybrid kết hợp cả cơ chế hấp thụ/desorption ion lớp kép và phản ứng Faradaic có thể đảo ngược. Các cấu hình bất đối xứng với điện cực kiểu redox đạt mật độ năng lượng cao, trong khi các điện cực kiểu lớp điện dung kép cung cấp mật độ công suất cao và độ bền chu kỳ xuất sắc [40]. Siêu tụ hybrid có thể phân thành ba loại chính: composite, bất đối xứng, và kiểu pin.

*Vật liệu tổng hợp* kết hợp vật liệu carbon với oxit kim loại hoặc polymer dẫn điện trong một cấu trúc đơn, kết hợp cơ chế lưu trữ hóa học và vật lý. Điều này tạo ra một điện cực với lớp điện dung kép từ vật liệu carbon và phản ứng Faradaic từ vật liệu pseudocapacitive, nâng cao điện dung tổng thể [21]. Composite nhị phân và composite ba thành phần là hai dạng chính của loại này.

*Bất đối xứng* kết hợp điện cực pseudocapacitor với EDLC, trong đó vật liệu carbon thường được sử dụng làm điện cực âm và oxit kim loại hoặc polymer dẫn điện làm điện cực dương. Sự kết hợp này cải thiện cả mật độ năng lượng và công suất [21].

*Kiểu pin* kết hợp điện cực siêu tụ điện với điện cực pin trong cùng một thiết bị, nhằm kết hợp lợi ích của cả hai loại, như thời gian sạc nhanh của siêu tụ điện và khả năng lưu trữ lâu dài của pin [21].

Dù siêu tụ hybrid có tiềm năng vượt trội so với EDLCs trong một số ứng dụng, nghiên cứu về chúng vẫn chưa phổ biến bằng các loại tụ điện khác. Tuy nhiên, nghiên cứu đang gia tăng để phát triển các loại siêu tụ hybrid mới và cải thiện các mô hình định lượng liên quan. Việc cải tiến thiết kế và hiệu suất của siêu tụ hybrid cho thấy tiềm năng của chúng trong việc kết hợp các đặc tính tốt nhất từ cả hai loại tụ điện, làm cho chúng trở thành giải pháp hiệu quả trong lưu trữ năng lượng.

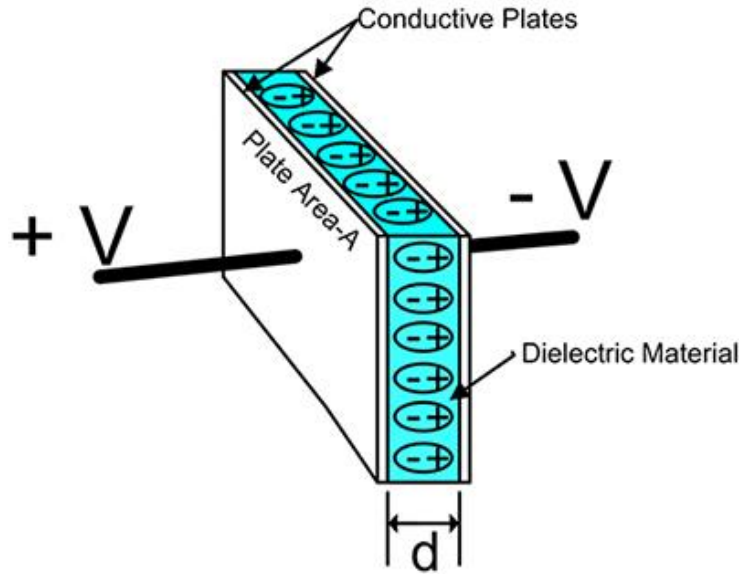
### **1.1.3 Nguyên lý hoạt động**

#### ***1.1.3.1 Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của tụ điện***

Tụ điện là một linh kiện thụ động trong mạch điện, có chức năng lưu trữ năng lượng dưới dạng trường điện tĩnh. Khác với pin, tụ điện không lưu trữ năng lượng dưới dạng hóa học mà dưới dạng điện trường. Tụ điện cơ bản bao gồm hai điện cực song song, được tách biệt bởi một lớp vật liệu cách điện gọi là điện môi.

Khi một hiệu điện thế  $V$  được áp dụng giữa hai điện cực của tụ điện, các điện tích dương và âm sẽ di chuyển và phân bố trên các bề mặt của các điện cực. Điều này tạo ra một trường điện tĩnh trong lớp điện môi, nơi năng lượng được lưu trữ. Điện dung  $C$  của tụ điện, đơn vị đo là farad (F), là đại lượng đo lường khả năng của tụ điện trong việc lưu trữ điện tích. Điện dung được tính theo tỷ lệ giữa lượng điện tích  $Q$  lưu trữ trên mỗi điện cực và hiệu điện thế  $V$  giữa chúng. Công thức tính điện dung được biểu diễn như sau:

$$C = \frac{Q}{V} \quad [2, 41]$$



Hình 1.3: Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của tụ điện

Đối với tụ điện dạng bản song song, điện dung  $C$  không chỉ phụ thuộc vào diện tích và hiệu điện thế, mà còn chịu ảnh hưởng lớn từ cấu trúc vật lý của tụ điện. Cụ thể, điện dung tăng theo diện tích  $A$  của các điện cực và hằng số điện môi  $\epsilon$  của lớp cách điện. Do đó, khi diện tích của các điện cực lớn hơn hoặc lớp cách điện có hằng số điện môi cao hơn, điện dung của tụ điện sẽ được cải thiện. Ngược lại, điện dung tỷ lệ nghịch với khoảng cách  $D$  giữa các điện cực. Khi khoảng cách này tăng, điện dung sẽ giảm.

Công thức tổng quát để tính điện dung của tụ điện dạng bản song song là:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad [2, 42]$$

Trong đó:

$\epsilon_0$  là hằng số điện môi của chân không, có giá trị khoảng  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m

$\epsilon_r$  là hằng số điện môi của vật liệu cách điện, có giá trị khác nhau tùy thuộc vào loại vật liệu được sử dụng.

$A$  là diện tích của các điện cực, thường được đo bằng mét vuông ( $m^2$ ).

$D$  là khoảng cách giữa hai điện cực, thường được đo bằng mét (m).

Từ công thức trên, có thể thấy các yếu tố ảnh hưởng chủ yếu đến điện dung của tụ điện có thể kể đến diện tích điện cực, khoảng cách giữa 2 điện cực và đặc biệt là vật liệu điện cực, yếu tố quyết định hằng số điện môi.

### Năng Lượng Lưu Trữ

Năng lượng  $E$  lưu trữ trong tụ điện tỷ lệ thuận với bình phương hiệu điện thế  $V$  và điện dung  $C$ , được tính theo công thức:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad [22]$$



Công việc cần thực hiện để đạt được một điện tích tổng cộng  $q$  trên tụ điện từ trạng thái chưa nạp tới trạng thái đầy đủ có thể được tính toán bằng cách tích phân công cần thiết. Công này là tổng của các công thực hiện khi mỗi lượng điện tích  $dq$  được thêm vào:

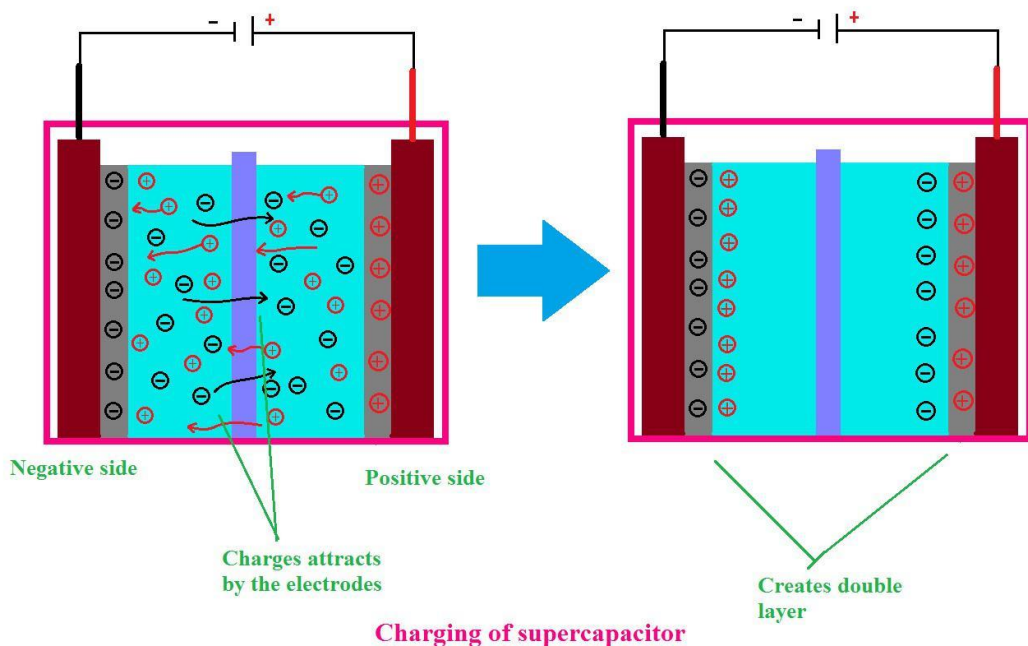
$$W = \int dw = \frac{1}{C} \int_0^q q dq = \frac{q^2}{2C}$$

### 1.1.3.2 Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của siêu tụ điện

Siêu tụ điện, còn được gọi là tụ điện lớp kép hoặc siêu tụ, là các thiết bị điện tử được thiết kế để lưu trữ một lượng điện tích cực lớn. Khác với các tụ điện thông thường sử dụng chất cách điện, siêu tụ điện kết hợp hai cơ chế lưu trữ năng lượng điện: điện dung lớp kép và điện dung giả. Trong khi điện dung lớp kép mang bản chất tĩnh điện, thì điện dung giả lại mang tính chất hóa học, điều này cho phép siêu tụ điện kết hợp tính năng của tụ điện thông thường và pin.

#### Hoạt động của Siêu tụ điện

Khi một hiệu điện thế được áp dụng qua các cực của siêu tụ điện, các điện cực bắt đầu thu hút các hạt mang điện trái dấu từ dung dịch điện phân. Các ion dương tích tụ ở cực âm, trong khi các ion âm tích tụ ở cực dương. Các hạt mang điện được lưu trữ trên các tấm bộ thu dòng điện. Do sự tích tụ của các điện tích trái dấu trên các bộ thu dòng điện, một trường điện tĩnh được thiết lập giữa chúng. Dòng điện sặc chảy qua tụ điện cho đến khi trường điện tĩnh giữa các bộ thu dòng điện cân bằng và đối kháng với điện áp áp dụng. Các hạt mang điện được giữ lại bởi các bộ thu dòng điện cho đến khi điện áp áp dụng giảm hoặc thay đổi cực tính.



Hình 1.4: Nguyên lý hoạt động của siêu tụ điện

Khi điện áp áp dụng giảm, một số lượng tương ứng các hạt mang điện được trả lại cho dung dịch điện phân từ các bộ thu dòng điện. Trong quá trình này, một dòng điện tương ứng chảy qua tụ điện theo chiều ngược lại. Khi cực tính thay đổi, siêu tụ điện trải qua chu trình sạc và xả tương tự. Mặc dù siêu tụ điện có cấu trúc hóa học, nó vẫn lưu trữ điện tích dưới dạng trường điện tĩnh, hoạt động tương tự như bất kỳ tụ điện nào khác. Do đó, mặc dù có cấu trúc giống pin, siêu tụ điện vẫn được phân loại là tụ điện và không phải pin. So với pin, siêu tụ điện có thể trải qua hàng ngàn chu trình sạc-xả, vì vậy chúng có thể là nguồn cung cấp hoặc dự trữ năng lượng tuyệt vời trong các mạch hoạt động bằng pin.

#### **1.1.4 Vật liệu được sử dụng làm điện cực**

##### **1.1.4.1 Vật liệu cacbon**

Vật liệu carbon, đặc biệt là carbon nano với diện tích bề mặt riêng (SSA) lớn, là lựa chọn lý tưởng cho điện cực siêu tụ điện nhờ vào độ dẫn điện cao và độ ổn định hóa học tốt, cùng chi phí sản xuất hợp lý. Các vật liệu carbon thường có cấu trúc lỗ rỗng với SSA từ 1 đến hơn 2000 m<sup>2</sup>/g, tạo điều kiện thuận lợi cho việc lưu trữ năng lượng. Carbon tồn tại dưới bốn dạng thù hình chính: kim cương, graphite, carbyne, và fullerene. Trong đó, graphite có thể được tách thành graphene, với cấu trúc phẳng và độ di động điện tử cao, giúp nâng cao hiệu suất điện của siêu tụ điện. Fullerene và carbon nanotube với cấu trúc hình cầu, hình elip, hoặc dạng ống cũng là các ứng viên tiềm năng cho ứng dụng điện cực [26, 43].

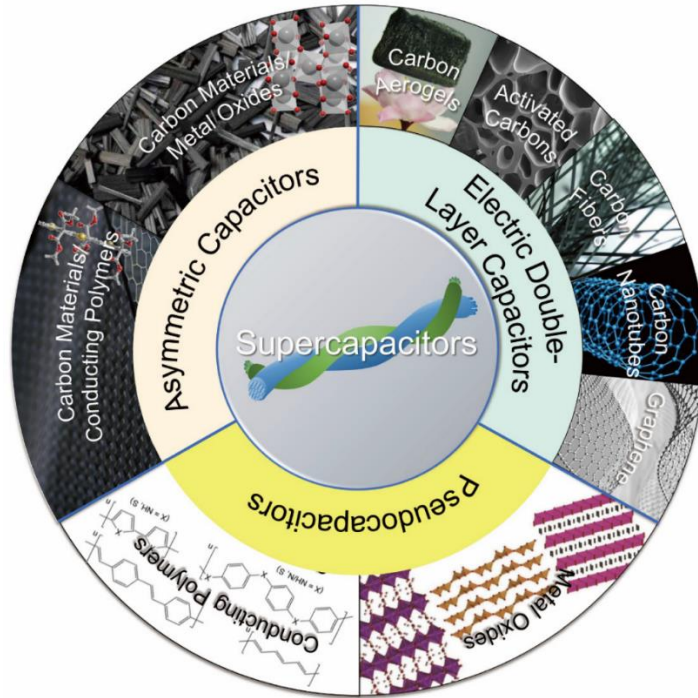
##### **Than hoạt tính**

Than hoạt tính, một loại carbon được kích hoạt để tăng diện tích bề mặt và khả năng hấp thụ, đóng vai trò quan trọng trong chế tạo điện cực siêu tụ điện nhờ vào chi phí thấp và hiệu suất cao. Than hoạt tính có thể đạt diện tích bề mặt lên tới 3000 m<sup>2</sup>/g và có cấu trúc lỗ phân bố đa dạng, bao gồm micropore (<2 nm), mesopore (2-50 nm), và macropore (>50 nm). Mặc dù diện tích bề mặt lớn, không phải tất cả các lỗ đều hiệu quả trong việc lưu trữ điện tích, điều này dẫn đến sự không hoàn toàn tương quan giữa diện tích bề mặt và điện dung. Hiệu suất điện dung của than hoạt tính phụ thuộc vào loại điện phân sử dụng, với điện dung thường cao hơn khi sử dụng điện phân dạng nước (100-300 F/g) so với điện phân hữu cơ (dưới 150 F/g). Kích hoạt quá mức có thể dẫn đến vấn đề như độ dẫn điện thấp và mật độ vật liệu giảm, ảnh hưởng tiêu cực đến mật độ năng lượng và khả năng cung cấp điện của siêu tụ điện [18, 20].

##### **Graphene**

Gần đây, graphene đã thu hút sự chú ý đáng kể trong lĩnh vực vật liệu carbon nhờ vào các đặc tính vượt trội của nó. Với cấu trúc hai chiều dày chỉ một nguyên tử, graphene nổi bật với diện tích bề mặt lên đến khoảng 2630 m<sup>2</sup>/g, khả năng dẫn điện

vượt trội và độ ổn định hóa học cao [25]. Khác với các vật liệu carbon truyền thống như than hoạt tính và ống nanotube carbon, hiệu suất của graphene trong ứng dụng siêu tụ điện không bị phụ thuộc vào phân bố lỗ, do đó tận dụng được toàn bộ diện tích bề mặt [26]. Khi khai thác hiệu quả, graphene có thể đạt điện dung lên đến 550 F/g và mật độ năng lượng lên tới 136 Wh/kg ở 80°C, so sánh được với pin nickel metal hydride [48]. Những đặc điểm này mở ra khả năng ứng dụng tiềm năng cho graphene trong các thiết bị siêu tụ điện yêu cầu hiệu suất cao và thời gian sạc nhanh.



Hình 1.5: Vật liệu điện cực ứng dụng cho siêu tụ điện[44]

### Các ống nano carbon (CNT)

Việc phát hiện và ứng dụng ống nano carbon (CNT) đã mở ra những cải tiến đáng kể trong công nghệ vật liệu carbon, đặc biệt trong lĩnh vực siêu tụ điện. CNT, với cấu trúc lỗ xóp đặc biệt, độ ổn định cơ học và nhiệt cao, cùng với đặc tính điện ưu việt, đã trở thành ứng cử viên nổi bật cho vật liệu điện cực trong siêu tụ điện. Chúng được chế tạo thông qua phân hủy xúc tác các hợp chất hydrocarbon, cho phép điều chỉnh chính xác cấu trúc nano và tinh thể. CNT, với các lỗ xóp meso liên kết chặt chẽ, tối ưu hóa việc phân phối điện tích và diện tích bề mặt sử dụng.

#### 1.1.4.2 Oxit kim loại

Các oxit và hydroxit của kim loại chuyển tiếp, như  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$  và  $\text{V}_2\text{O}_5$ , đã được ứng dụng rộng rãi trong siêu tụ điện nhờ vào đặc tính điện hóa học vượt trội của chúng. Những vật liệu này, với khả năng dẫn điện hoặc bán dẫn, có khả năng phản ứng oxy hóa-khử (redox), tạo ra điện dung giả (pseudocapacitance). Các oxit kim loại chuyển tiếp này nổi bật nhờ khả năng trải qua nhiều trạng thái oxy hóa

tại các điện thế khác nhau, cho phép thực hiện các phản ứng redox hiệu quả và làm tăng đáng kể điện dung giả.

### **Ruthenium dioxide (RuO<sub>2</sub>)**

Ruthenium dioxide (RuO<sub>2</sub>) lần đầu tiên được công nhận như một vật liệu điện cực vào năm 1971, nhờ vào khả năng lưu trữ năng lượng vượt trội của nó [45] với khả năng thực hiện các phản ứng oxy hóa-khử (redox) đảo ngược trong nhiều môi trường nước, làm cho nó trở thành một lựa chọn phổ biến trong các thiết bị siêu tụ điện [46]. RuO<sub>2</sub> cung cấp điện dung cụ thể từ 600 đến 1000 Fg<sup>-1</sup> ở điện thế lên đến 1.2 V, cho thấy khả năng lưu trữ năng lượng hiệu quả và ổn định. Tuy nhiên, hiệu suất của RuO<sub>2</sub> có thể bị ảnh hưởng bởi quy trình chế tạo, điều kiện đo lường và sự sử dụng các vật liệu hỗ trợ [47][71]. Dù vậy, chi phí cao của RuO<sub>2</sub> hạn chế ứng dụng chủ yếu trong các lĩnh vực đặc thù như hàng không vũ trụ và quân sự [72]. Dưới cả dạng tinh thể và vô định hình, RuO<sub>2</sub> được đánh giá cao nhờ vào độ dẫn điện kiểu kim loại, hoạt tính xúc tác cao, sự ổn định hóa học và nhiệt, cũng như khả năng phản ứng oxy hóa-khử. Các điện cực RuO<sub>2</sub>, được chế tạo bằng phương pháp điện phân, cho thấy độ ổn định cao và đạt điện dung riêng 498 Fg<sup>-1</sup> ở tốc độ quét 5 mV/s [48, 49].

### **Oxit mangan (MnO<sub>2</sub>)**

Oxit mangan (MnO<sub>2</sub>) ngày càng được quan tâm trong nghiên cứu nhờ vào các đặc tính hóa học và vật lý độc đáo của nó, cũng như vì nó có chi phí thấp và thân thiện với môi trường. MnO<sub>2</sub> đã chứng minh hiệu quả trong ứng dụng siêu tụ điện, đặc biệt là do hiệu suất điện dung vượt trội trong các dung dịch điện phân nước. Sự quan tâm này mở rộng ra các lĩnh vực như trao đổi ion, xúc tác, cảm biến sinh học, lưu trữ năng lượng và hấp phụ phân tử, nhấn mạnh vai trò quan trọng của MnO<sub>2</sub> trong các ứng dụng công nghệ hiện đại [20, 21].

### **Oxit nickel (NiO)**

Oxit nickel (NiO) đang trở thành một vật liệu điện cực đầy hứa hẹn cho siêu tụ điện nhờ vào đặc tính thân thiện với môi trường, quy trình tổng hợp đơn giản và chi phí thấp. Phương pháp điện hóa học cho phép chuyển đổi hiệu quả hydroxit nickel (Ni(OH)<sub>2</sub>) thành oxit nickel (NiO), với kết quả là các điện cực có điện dung riêng rất cao, đạt 1478 Fg<sup>-1</sup> khi sử dụng dung dịch điện phân nước KOH 1M. Những nghiên cứu hiện tại tập trung vào việc tối ưu hóa oxit nickel nhằm cải thiện hiệu suất và giảm chi phí, đồng thời mở rộng khả năng ứng dụng trong các hệ thống lưu trữ năng lượng tiên tiến. [20, 21]

#### **1.1.4.3 Polymer Dẫn Điện (CPs)**

Polymer dẫn điện (CPs) như Polypyrrole (PPy), Polyaniline (PANi), và Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) nổi bật trong nghiên cứu vật liệu điện cực cho

siêu tụ điện nhờ vào khả năng sản xuất dễ dàng và chi phí thấp. Các CPs có thể đạt điện dung giả tối đa đến 1000 F/g ( $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  -  $400 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), gấp hai lần so với các siêu tụ điện dựa trên carbon (EDLCs), nhờ vào khả năng dẫn điện tốt của chúng [50]. Mặc dù có ưu điểm về độ dẫn điện và chi phí, CPs gặp vấn đề về ổn định cơ học do hiện tượng co rút và phình ra trong quá trình sạc-xả [51, 52]. Siêu tụ điện sử dụng CPs có thể được phân loại thành ba loại chính: đối xứng với cùng loại polymer p-doped (Loại I), không đối xứng với hai loại polymer khác nhau (Loại II), và đối xứng với polymer p-doped và n-doped (Loại III) [53, 54]. Vấn đề ổn định được cải thiện khi kết hợp CPs với vật liệu carbon như graphene, CNTs, hoặc graphene oxide, giúp duy trì ổn định điện hóa và tối ưu hóa hiệu suất [55].

### 1.1.5 Chất điện ly

Tụ điện siêu phân cực (SCs) là một loại linh kiện điện tử quan trọng trong hệ thống lưu trữ năng lượng, và hiệu suất của chúng phụ thuộc rất nhiều vào các điện giải được sử dụng. Điện giải trong các tụ điện này có vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh điện dung, mật độ công suất, và tuổi thọ chu kỳ của thiết bị. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất của SCs bao gồm loại và kích thước của các ion, nồng độ của chúng, vật liệu điện cực, và sự tương tác giữa dung môi và ion [9, 56].

#### *Chất điện ly hữu cơ*

Điện giải nước có độ dẫn điện cao hơn so với điện giải hữu cơ nhờ vào bán kính ion nhỏ và khả năng dẫn điện tốt. Do đó, điện dung của các tụ điện sử dụng điện giải nước thường lớn hơn so với các tụ điện sử dụng điện giải hữu cơ. Điện giải nước, chẳng hạn như axit phosphoric, axit sulfuric, và KOH, thường được ưa chuộng do độ dẫn điện cao, giúp giảm điện trở tương đương (ESR) và cung cấp mật độ công suất cao hơn cho tụ điện siêu phân cực.[6]

Ngược lại, các điện giải hữu cơ như propylene carbonate và acetonitrile (ACN) cũng được sử dụng, đặc biệt trong các ứng dụng yêu cầu cửa sổ điện hóa rộng. ACN có khả năng hòa tan lượng muối lớn nhưng có vấn đề về độc tính và ảnh hưởng môi trường. Propylene carbonate, dù thân thiện với môi trường hơn, cần phải được kiểm soát nghiêm ngặt về hàm lượng nước, không vượt quá 3-5 ppm, để tránh làm giảm điện áp của SC. Điện giải hữu cơ thường có cửa sổ điện áp rộng hơn so với điện giải nước, nhưng mật độ công suất của chúng thấp hơn.[56]

#### *Chất điện ly Axit*

Điện giải axit, trong đó axit sulfuric là loại phổ biến nhất, được biết đến với độ dẫn điện tốt. Tuy nhiên, nồng độ axit cần phải được kiểm soát chặt chẽ vì độ dẫn điện của điện giải sẽ giảm nhanh chóng nếu nồng độ thay đổi mạnh mẽ. Việc kết hợp các điện

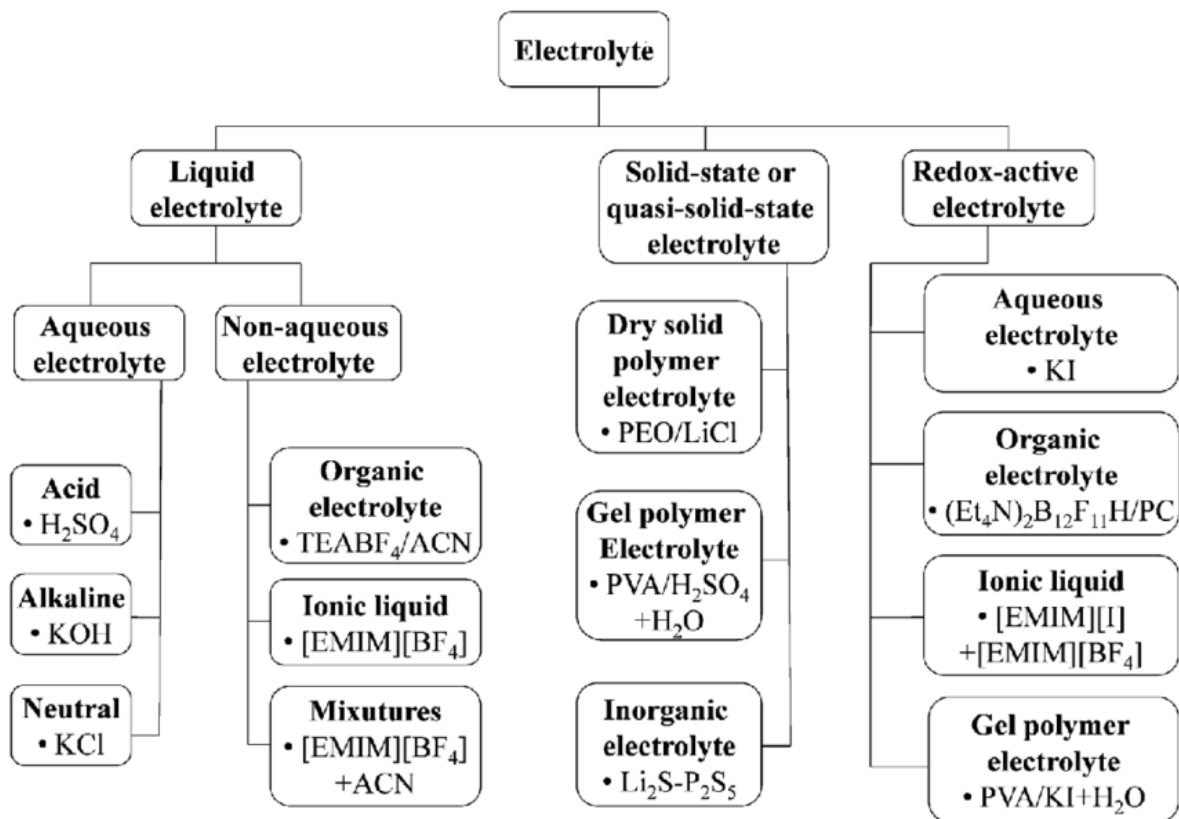
cực khác nhau với các điện thế hoạt động khác nhau có thể làm tăng cửa sổ hoạt động của hệ thống trong môi trường điện giải nước.[6]

### **Chất điện ly Kiềm**

Điện giải kiềm như KOH cung cấp độ dẫn điện ion rất tốt, và thường được chọn vì các điện giải axit không phù hợp với tất cả các vật liệu kim loại. KOH là một lựa chọn quan trọng trong các ứng dụng SCs vì khả năng dẫn điện ion của nó.[57]

### **Chất điện ly trung tính**

Điện giải trung tính như  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , LiCl, KCl, NaCl, và  $\text{K}_2\text{SO}_4$  cung cấp cửa sổ điện áp rộng và ít ăn mòn.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  là điện giải trung tính chính thường được sử dụng trong các phản ứng điện hóa, đặc biệt trong các hệ thống SC không đối xứng, nhờ vào khả năng cung cấp mật độ năng lượng cao hơn và giải quyết các vấn đề ăn mòn điện hóa. Các điện giải trung tính này là lựa chọn phổ biến vì chúng rẻ tiền và thân thiện với môi trường, mặc dù đạt được độ ổn định chu kỳ tốt hơn vẫn là một thách thức [6].



Hình 1.6: Phân loại các loại chất điện ly ở siêu tụ điện

### **Chất Lỏng Ion**

Chất lỏng ion, đặc biệt là các chất lỏng ion nhiệt độ phòng (RTILs), là một lĩnh vực nghiên cứu quan trọng trong phát triển SCs. RTILs không dễ cháy, chịu nhiệt và không bay hơi, những đặc điểm rất cần thiết trong các dung môi truyền thống. Các chất lỏng ion này có ít nhất một ion đơn với điện tích phân tán và một thành phần hữu

cơ, ngăn chặn sự hình thành mạng tinh thể ổn định. Các thuộc tính như độ dẫn điện, độ nhớt, và điểm nóng chảy có thể được điều chỉnh thông qua hai nhóm thay thế trên ion hữu cơ, làm cho chất lỏng ion trở thành các dung môi thiết kế với các đặc tính lý hóa khác nhau [58].

### ***Chất điện ly Polymer***

Điện giải polymer là một loại vật liệu tiềm năng trong phát triển các hệ thống điện hóa hiện đại. Trong hai thập kỷ qua, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc cải thiện độ ổn định và độ dẫn điện của các hệ thống này.

## **1.2 VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFs)**

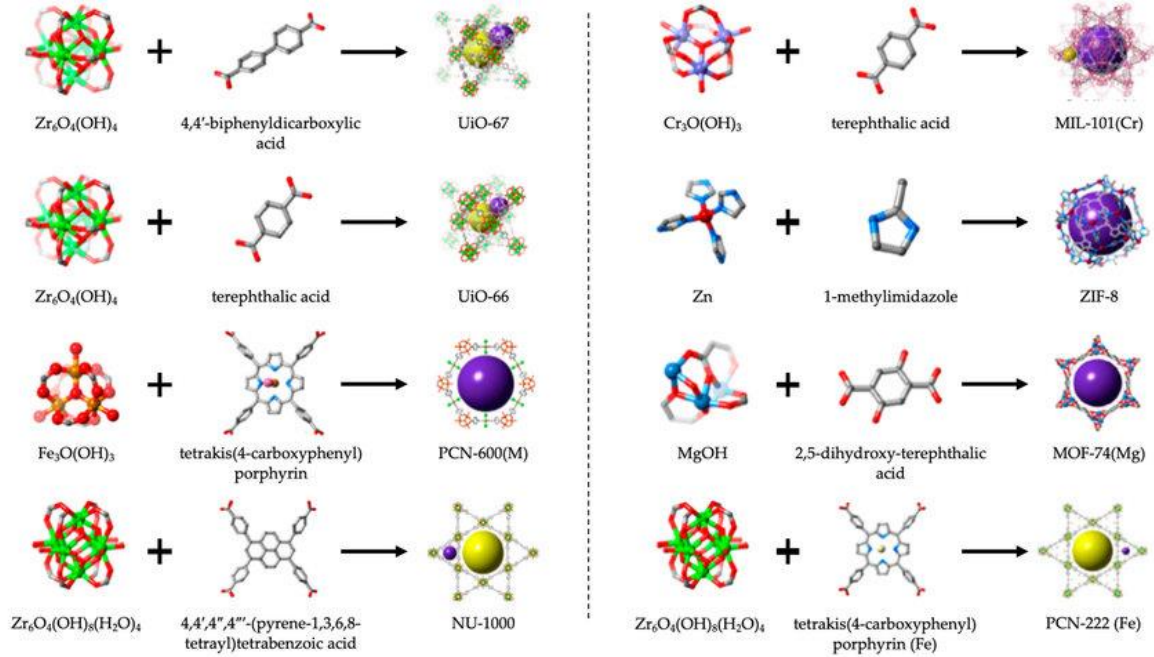
### **1.2.1 Giới thiệu chung về vật liệu khung kim loại – hữu cơ (MOFs)**

Vật liệu nano, với kích thước nằm trong khoảng 1–100 nm, đã thu hút sự chú ý nhờ vào các tính chất đặc biệt của chúng trong quang học, điện tử, từ tính và xúc tác [59]. Thiết kế và chế tạo vật liệu nano chức năng ở mức độ phân tử là một thách thức lớn trong khoa học vật liệu [60]. Những tiến bộ trong kỹ thuật và hiểu biết về thế giới vi mô và nano, cùng với các kỹ thuật mới, đã làm cho việc chế tạo vật liệu nano dựa trên thiết kế phân tử trở thành khả thi. Trong số đó, khung kim loại-hữu cơ (MOFs) nổi bật như một loại vật liệu xốp với tính chất đặc biệt. MOFs, hay còn gọi là polyme phối trí xốp (PCPs), polyme phối trí vi xốp (MCPS), hoặc mạng lưới phối trí xốp (PCNs) [61], được cấu tạo từ các nút kim loại và liên kết hữu cơ thông qua phối trí cộng hóa trị. Sự đa dạng trong lựa chọn kim loại và chất liên kết cho phép tạo ra nhiều loại MOF với tính chất tùy biến cao.

MOF là vật liệu lai vô cơ - hữu cơ, được lắp ráp từ các nút vô cơ (như  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) và các liên kết hữu cơ chứa oxy hoặc nitơ. Sự phát triển của MOF bắt đầu từ những năm 1990, với bước đột phá quan trọng vào năm 1999 khi MOF-5 [ $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ ] được phát hiện, có cấu trúc ba chiều ổn định và diện tích bề mặt riêng biệt đạt  $2900 \text{ m}^2/\text{g}$  [62]. MOF-5 chứng minh khả năng lưu trữ  $\text{H}_2$  và  $\text{CO}_2$  xuất sắc. Tiếp theo là HKUST-1 [ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ] vào năm 2005, với cấu trúc kênh ba chiều và khả năng hấp phụ khí tốt [63]. MIL-101 [ $\text{Cr}_3\text{OF}(\text{BDC})_3$ ], được báo cáo cùng năm, có diện tích bề mặt BET đạt  $4100 \text{ m}^2/\text{g}$  và Langmuir  $5900 \text{ m}^2/\text{g}$  [64]. ZIF-74 [ $\text{Zn}_2(\text{dmbdc})$ ], phát triển cùng năm, thể hiện khả năng hấp phụ  $\text{H}_2$  và  $\text{CO}_2$  tuyệt vời [65], và ZIF-8 [ $\text{Zn}(\text{mIM})_2$ ], phát triển vào năm 2006, nổi bật với độ ổn định nhiệt cao và khả năng phân tách khí xuất sắc [66].

MOFs có đặc tính vượt trội như ổn định nhiệt, cấu trúc xốp, mật độ thấp và diện tích bề mặt lớn, làm cho chúng trở thành ứng cử viên tiềm năng trong các ứng dụng như lưu trữ và tách khí, thu giữ  $\text{CO}_2$ , và các lĩnh vực từ tính, huỳnh quang, cảm biến và xúc tác. Dù có nhiều ưu điểm, ứng dụng thực tế của MOF vẫn đối mặt với thách

thức như suy giảm phản ứng điện dung theo thời gian, ảnh hưởng đến hiệu suất lâu dài của các ứng dụng điện tử và điện hóa. Do đó, cần phát triển các kỹ thuật tổng hợp mới và mô phỏng máy tính để cải thiện độ ổn định và hiệu suất của MOFs. Nghiên cứu tiếp tục mở rộng khả năng ứng dụng và nâng cao hiệu suất của MOFs trong các lĩnh vực khác nhau, hứa hẹn đóng góp quan trọng cho các giải pháp bền vững và đổi mới trong công nghệ vật liệu.



Hình 1.7: Các loại vật liệu MOF ứng với từng loại kim loại[59]

### 1.2.2 Tính chất vật liệu

Khung kim loại-hữu cơ (MOFs) là vật liệu lai giữa thành phần vô cơ và hữu cơ, kết hợp tính ổn định và cấu trúc xác định của vật liệu vô cơ với khối lượng nhẹ và tính linh hoạt của vật liệu hữu cơ. Điểm mạnh chính của MOFs là khả năng tùy chỉnh tính chất thông qua việc lựa chọn các liên kết hữu cơ và nút kim loại phù hợp. Các chiến lược tổng hợp tiên tiến đã cho phép điều chỉnh hóa học, độ bền, kích thước hạt, và tính linh hoạt của cấu trúc [60, 67]. Ngoài ra, MOFs còn có thể trải qua quá trình biến đổi sau tổng hợp, cho phép hoán đổi hoặc thay đổi các thành phần liên kết hoặc nút kim loại, mở rộng khả năng điều chỉnh tính chất vật liệu theo yêu cầu [68].

Các MOFs không chỉ có độ bền nhiệt và hóa học cao khi sử dụng các nút kim loại không hoạt động oxy hóa-khử và các liên kết ngắn, cứng, mà còn có khả năng lưu trữ và vận chuyển ion tốt nhờ độ xốp cao và cấu trúc linh hoạt. Tính chất cơ học của MOFs có thể được tùy chỉnh bằng cách đưa vào các liên kết linh hoạt, điều chỉnh tương tác giữa khung và phân tử khách, hoặc phát triển các khung kim loại đa nhân, giúp cải thiện khả năng chịu đựng sự giãn nở và co rút thể tích trong quá trình hoạt động [69, 70].



MOFs còn nổi bật với khả năng phản ứng với các kích thích bên ngoài như nhiệt độ, điện áp hay tín hiệu cơ học, tạo ra tiềm năng phát triển các cơ chế an toàn tự động cho thiết bị, bảo vệ cả hệ thống và người dùng. Nhờ diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao, cấu trúc lỗ rỗng có thể điều chỉnh và sự linh hoạt trong hóa học bề mặt, MOFs đã trở thành một loại vật liệu tiềm năng trong các lĩnh vực lưu trữ năng lượng, xúc tác và công nghệ điện hóa. Những đặc tính này mở ra nhiều triển vọng ứng dụng cho MOFs trong tương lai [61].

### ***Độ xốp và diện tích bề mặt lớn***

Khung cấu trúc hữu cơ - kim loại (MOFs) nổi bật với tính chất xốp và diện tích bề mặt cực kỳ cao, làm cho chúng trở thành vật liệu lý tưởng cho các ứng dụng như lưu trữ năng lượng, xúc tác, và tách khí [71, 72]. Khả năng điều chỉnh linh hoạt kích thước lỗ và môi trường hóa học trong cấu trúc MOFs cho phép kiểm soát chính xác các tính chất vật liệu ở mức độ phân tử, vượt trội so với các vật liệu xốp truyền thống như carbon hoạt tính và zeolit. MOFs được cấu thành từ các nút kim loại và liên kết hữu cơ, và bằng cách thay đổi chiều dài và tính chất của liên kết hữu cơ, kích thước và hình dạng lỗ có thể được điều chỉnh để phù hợp với các yêu cầu ứng dụng [73]. Ví dụ, IRMOF-1 (MOF-5) với diện tích bề mặt BET lên đến 2320 m<sup>2</sup>/g và các MOFs khác như IRMOF-74 cho thấy sự linh hoạt trong việc điều chỉnh kích thước lỗ từ 14 Å đến 98 Å [71, 74].

Khả năng điều chỉnh cấu trúc này không chỉ cải thiện khả năng lưu trữ và vận chuyển phân tử khí mà còn tối ưu hóa hiệu suất xúc tác. MOFs với cấu trúc xốp phân cấp, kết hợp giữa lỗ vi mô và trung mô, tạo ra các kênh khuếch tán hiệu quả, đặc biệt hữu ích trong các ứng dụng như khử oxy trong pin lithium-oxy [75]. Khả năng này còn hỗ trợ tối ưu hóa các tính chất điện hóa, cải thiện hiệu suất của các phản ứng trong pin năng lượng và các quá trình điện hóa khác [75]. Tính linh hoạt trong việc điều chỉnh cấu trúc lỗ và diện tích bề mặt của MOFs mở ra cơ hội mới trong nghiên cứu và phát triển vật liệu tiên tiến, vượt qua các hạn chế của các vật liệu xốp truyền thống [61].

### ***Bề mặt chức năng hóa***

Bề mặt chức năng hóa là điểm nổi bật của vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOFs) so với các vật liệu xốp truyền thống như carbon hoạt tính và zeolit, nhờ vào cấu trúc phức tạp và khả năng điều chỉnh môi trường hóa học của bề mặt lỗ xốp. Các vật liệu truyền thống thường có môi trường hóa học đồng nhất và cấu trúc đơn giản, hạn chế khả năng ứng dụng. Trong khi đó, MOFs cho phép điều chỉnh chính xác môi trường hóa học nhờ vào việc lựa chọn các nút kim loại và liên kết hữu cơ phù hợp [76].

Các nút kim loại như Al, Fe, Cu, và Ni trong MOFs có thể đóng vai trò chất xúc tác axit Lewis, và việc loại bỏ phân tử dung môi liên kết yếu bằng phương pháp xử lý thích hợp có thể lộ ra các vị trí kim loại không bão hòa, làm tăng hiệu suất xúc tác và hấp phụ khí [76]. Đồng thời, các liên kết hữu cơ có nhóm chức đặc biệt có thể được sử dụng để tạo ra bề mặt có tính axit, bazơ, hoặc điện tích, hỗ trợ các phản ứng hóa học hoặc hấp phụ phân tử nhỏ.

Chiến lược chỉnh sửa sau tổng hợp (PSM) cũng cho phép điều chỉnh hóa học của khung MOF, tạo ra các dẫn xuất với tính năng mới mà không làm thay đổi cấu trúc xấp xỉ cơ bản [77, 78]. PSM có bốn đặc điểm chính: (i) Thay thế kim loại hoặc liên kết hữu cơ để tạo ra các dẫn xuất với cấu trúc tương tự nhưng tính năng khác biệt; (ii) Thêm vị trí chức năng mới vào khung MOF; (iii) Thực hiện trong điều kiện nhẹ nhàng, cho phép tạo ra cấu trúc mà phương pháp tổng hợp truyền thống khó đạt được; và (iv) Điều chỉnh mức độ chỉnh sửa để đáp ứng các yêu cầu ứng dụng cụ thể.

### **Dẫn điện trong các vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs)**

Trong các thiết bị điện hóa như pin và siêu tụ điện, khả năng dẫn điện tử và ion là yếu tố chính quyết định hiệu suất. MOFs, mặc dù được nghiên cứu nhiều, thường vẫn là chất cách điện do liên kết kim loại-oxy kém dẫn điện. Để cải thiện, các phương pháp như tối ưu hóa tương tác giữa kim loại và liên kết hữu cơ đã được áp dụng. Ví dụ, việc sử dụng electron d trong  $Fe^{2+}$  và liên kết lưu huỳnh mềm có thể nâng cao tính dẫn điện tử của MOFs đáng kể [79].

Ngoài ra, dẫn điện "qua không gian", dựa trên tương tác  $\pi$ - $\pi$  và nhảy electron, cũng được nghiên cứu để cải thiện tính dẫn điện [80, 81]. Đối với khả năng dẫn ion và proton, việc đưa ion khách dễ di chuyển vào MOFs hoặc tích hợp chức năng phân cực sau tổng hợp có thể nâng cao khả năng dẫn ion [82, 83]. Các MOFs chứa ion đối lưu linh hoạt cũng cải thiện đáng kể khả năng dẫn ion [84, 85].

MOFs có khả năng linh hoạt trong việc điều chỉnh các tính chất hóa học và cấu trúc, giúp cải thiện hiệu suất của các thiết bị lưu trữ năng lượng như pin lithium-sulfur và lithium-oxy. Trong các ứng dụng này, chiến lược dẫn điện "qua liên kết" thường được ưu tiên để tối ưu hóa dẫn điện tử.

### **Khả năng mở rộng và khả năng xử lý**

Mặc dù nghiên cứu về MOFs đã tiến xa trong hai thập kỷ qua, việc chuyển giao từ phòng thí nghiệm sang ứng dụng thương mại vẫn đang gặp thách thức. Việc mở rộng quy mô và xử lý MOFs cần được cải thiện. Các công ty như BASF, MOFWORX, MOF Technologies, và NuMat đã chứng minh khả năng sản xuất MOFs quy mô lớn thông qua các phương pháp như hóa học dòng chảy, điện hóa, và cơ học [86-88]. Trong đó, phương pháp cơ học, với đặc điểm không sử dụng dung môi và nhiệt độ

cao, giảm chi phí và chất thải hóa học [89]. Một phương pháp đáng chú ý khác là tổng hợp MOFs bằng vi sóng, cho phép gia nhiệt cục bộ nhanh chóng và tiết kiệm năng lượng, tập trung năng lượng vào vùng phản ứng thay vì toàn bộ dung dịch [89, 90]. Trong ứng dụng điện hóa, MOFs với cấu trúc linh hoạt hấp dẫn cho việc phát triển các thiết bị điện hóa. Phương pháp lắng đọng từng lớp (LBL) trong pha dung dịch đã tạo ra lớp vật liệu SURMOFs, cho phép kiểm soát chính xác cấu trúc và độ dày lớp màng [16, 91]. Các phương pháp lắng đọng hơi như lắng đọng lớp nguyên tử (ALD) và lắng đọng hóa học hơi (CVD) cũng cho phép tạo màng MOF trên bề mặt phẳng hoặc dạng sợi, mở rộng khả năng ứng dụng trong các thiết bị điện hóa phức tạp hơn [92, 93].

### 1.2.3 Các phương pháp tổng hợp vật liệu khung kim loại – hữu cơ (MOFs)

#### Phương pháp nhiệt dung môi

Phương pháp tổng hợp nhiệt dung môi là kỹ thuật phổ biến trong tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF), nhờ khả năng tạo ra các sản phẩm tinh thể có chất lượng cao dưới điều kiện nhiệt độ và áp suất cao bao gồm: solvothermal và hydrothermal. Cả hai phương pháp đều dựa trên việc hòa tan các phối tử hữu cơ và tiền chất kim loại trong dung môi, sau đó thực hiện phản ứng trong các bình phản ứng kín như nồi hấp hoặc ống thủy tinh chịu nhiệt [94].

Phương pháp solvothermal là một trong những phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong tổng hợp MOF. Trong quy trình này, các phối tử hữu cơ và tiền chất muối kim loại được hòa tan hoặc phân tán trong dung môi hữu cơ như dimethylformamide (DMF), diethylformamide, glycol, acetonitrile, hoặc các dung môi thông dụng khác như methanol, ethanol. Sau đó, hỗn hợp này được nạp vào các nồi hấp hoặc ống thủy tinh chịu nhiệt, được niêm phong và đưa vào lò nung với chương trình nhiệt độ từ 100°C đến 200°C, cao hơn điểm sôi của dung môi. Ở điều kiện nhiệt độ cao này, áp suất tự sinh được tạo ra bên trong bình phản ứng giúp tăng cường độ hòa tan của các chất phản ứng và đẩy nhanh quá trình kết tinh của MOF. Phương pháp này có ưu điểm là quy trình vận hành đơn giản, sản phẩm tinh thể chất lượng cao được thu hồi trong thời gian ngắn từ 2 đến 4 ngày, phù hợp cho nghiên cứu cấu trúc và tính chất của các MOF.

Tuy nhiên, phương pháp solvothermal cũng gặp một số hạn chế. Các phản ứng được thực hiện trong các bình kín với nhiệt độ và áp suất cao, làm cho môi trường phản ứng trở nên phức tạp và khó khăn trong việc theo dõi quá trình phản ứng một cách trực tiếp. Điều này gây khó khăn trong việc điều chỉnh các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tinh và kiểm soát kích thước cũng như hình thái của tinh thể MOF.

Nhìn chung, phương pháp solvothermal là kỹ thuật quan trọng trong tổng hợp MOF, đặc biệt trong việc tạo ra các vật liệu tinh thể có độ tinh khiết cao và cấu trúc ổn định, đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu và ứng dụng của vật liệu này trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

### **Phương pháp sử dụng hỗ trợ vi sóng/ siêu âm**

Các phương pháp tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF) bằng vi sóng và siêu âm đã cải thiện hiệu quả và tính đồng đều của quy trình chế tạo. Phương pháp vi sóng sử dụng bức xạ vi sóng để gia nhiệt nhanh chóng và đồng đều dung dịch, tạo ra tinh thể vi hoặc nano đồng nhất trong thời gian ngắn [97, 98]. Mặc dù hiệu quả, phương pháp này có thể gặp rủi ro như rò rỉ vi sóng.

Phương pháp siêu âm tạo ra bọt khí trong dung dịch, dẫn đến các điểm nóng với nhiệt độ lên tới ~5000 K và áp suất ~1000 bar, thúc đẩy nhanh quá trình hình thành MOF [99, 100]. Ví dụ, MOF-74 (Mg) tổng hợp bằng siêu âm đạt diện tích bề mặt BET 1640 m<sup>2</sup>/g chỉ trong 1 giờ, cao hơn so với phương pháp truyền thống [99, 100]. Cả hai phương pháp này đều cho phép tổng hợp MOF hiệu quả, chi phí thấp, và thân thiện với môi trường, với khả năng tạo ra vật liệu có kích thước nano đồng nhất nhờ điều kiện gia nhiệt và áp suất cực đoan.

### **Phương Pháp Điện Hóa**

Phương pháp tổng hợp điện hóa (EC) cho khung cấu trúc hữu cơ - kim loại (MOF) nổi bật nhờ tính chính xác, đơn giản và hiệu quả. Thay vì sử dụng muối kim loại, phương pháp này trực tiếp sử dụng các ion kim loại từ anode và phối tử hữu cơ ở cathode trong dung dịch điện phân. BASF đã áp dụng thành công phương pháp này để tổng hợp MOF như Cu-MOF, HKUST-1 và Zn-imidazolate, cho phép tổng hợp nhanh chóng với độ tinh khiết cao. EC tiết kiệm năng lượng, kiểm soát tốt quá trình kết tinh và giảm sự tích tụ tinh thể không mong muốn, nhờ vào việc duy trì phản ứng liên tục dưới điều kiện nhẹ nhàng [13, 16, 61].

#### **1.2.4 Một số loại vật liệu tổng hợp khung kim loại – hữu cơ (MOFs) ứng dụng cho siêu tụ điện**

##### **Ni-MOF: Ni-MOFs và ứng dụng của chúng trong siêu tụ điện**

MOFs chứa nickel (Ni-MOFs) đóng vai trò quan trọng như nguyên liệu chính hoặc khuôn mẫu trong việc chế tạo các composite kim loại đơn, oxit/sulfide kim loại, cũng như các composite kết hợp giữa kim loại oxit/sulfide và carbon. Qua việc xử lý Ni-MOFs dưới các điều kiện khác nhau như nung, carbon hóa, sulfid hóa và amoni hóa, có thể tạo ra nhiều dạng hình thái và kích thước của các composite, bao gồm composite kim loại oxit/sulfide@carbon, kim loại phosphide/carbon, và kim loại/kim loại oxit. Các dẫn xuất từ Ni-MOFs đã chứng minh hiệu suất điện hóa xuất sắc, ví dụ

như NiO/C, NiS<sub>2</sub>/C, Ni<sub>2</sub>P@C, Ni<sub>2</sub>P/rGO, Ni<sub>2</sub>P/Ni/C, NiO/Ni@C, và Ni@NC. Đặc điểm nổi bật của các vật liệu này là khả năng phân bố đồng nhất của các vị trí kim loại trong khung cấu trúc MOFs, điều này giúp đạt được sự phân bố đồng đều và có trật tự hơn so với các vật liệu điện cực truyền thống. Các composite từ Ni-MOFs thay thế cho các vật liệu truyền thống không chỉ khắc phục những nhược điểm về sự phân bố không đồng đều và sự kết tụ dễ dàng của các vật liệu điện cực, mà còn cải thiện đáng kể các thuộc tính điện dung nhờ vào cấu trúc carbon xốp. Cụ thể, carbon xốp có khả năng cải thiện đáng kể hiệu suất điện dung của các composite do diện tích bề mặt cao và khả năng dẫn điện tốt. Điều này góp phần vào sự tăng cường tính chất điện hóa tổng thể của các vật liệu điện cực, làm cho chúng trở thành những ứng viên tiềm năng cho các ứng dụng trong siêu tụ điện và các thiết bị lưu trữ năng lượng khác.[101]

**MOF – Graphene:** Trong các ứng dụng siêu tụ điện, ion kim loại trong cấu trúc MOF đóng vai trò thiết yếu trong việc hình thành khung cấu trúc của vật liệu. Việc kết hợp MOF với graphene đã được chứng minh là vượt trội hơn so với việc sử dụng riêng lẻ MOF hoặc graphene. Sự kết hợp này mang lại nhiều lợi ích đáng kể: đầu tiên, graphene giúp ngăn ngừa sự kết tụ của các thành phần, nhờ vào khả năng phân tán tốt của nó, từ đó giảm thiểu tình trạng tập trung không mong muốn. Thứ hai, graphene giữ được tính dẫn điện cao, nâng cao hiệu suất của điện cực. Thứ ba, việc kết hợp với graphene cải thiện đáng kể tính ổn định chu kỳ của điện cực, kéo dài tuổi thọ và hiệu suất của siêu tụ điện. Cuối cùng, hợp chất MOF-graphene duy trì cấu trúc của vật liệu và ngăn ngừa sự tách rời khỏi bề mặt graphene trong quá trình hoạt động. Graphene và các dẫn xuất của nó, như graphene oxide (GO) và reduced GO (rGO), đã nổi bật trong các nghiên cứu về siêu tụ điện EDLC nhờ vào độ dẫn điện cao, độ bền hóa học và nhiệt tốt, cũng như diện tích bề mặt lớn. Tuy nhiên, mặc dù graphene mang lại mật độ công suất cao, độ điện dung riêng của nó thường chỉ đạt khoảng 200 F/g hoặc thấp hơn, điều này có thể không đáp ứng được yêu cầu về mật độ năng lượng và tuổi thọ chu kỳ. Do đó, việc kết hợp MOFs với graphene đã được đề xuất như một giải pháp hiệu quả để cải thiện các đặc tính này [101, 102].

Thập kỷ qua đã có sự tăng trưởng bùng nổ các công bố mô tả đặc tính và nghiên cứu các vật liệu MOF [22-25]. Bởi tính linh hoạt của cấu trúc, kích thước và chức năng đa dạng, 20.000 MOF khác nhau đã được báo cáo và nghiên cứu trong hơn một thập kỷ qua với các tiềm năng đang ngày càng được mở rộng [10, 15].

Trong nước, vật liệu này cũng được quan tâm nghiên cứu với các ứng dụng khác nhau, đa phần là các ứng dụng hấp thu khí, xúc tác hay mang thuốc. Nguyen Thi Xuan Huynh và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo Ni(BDC)(TED)<sub>0.5</sub> với ứng dụng bắt giữ khí thải [49]. Năm 2018, nhóm của Lê Viết Hải và cộng sự đã tiến hành tổng hợp

vật liệu Zr-AzBDC và khảo sát hoạt tính xúc tác điện hóa cho phản ứng CO<sub>2</sub> trong nước [50]. Trong một nghiên cứu, nhóm của Do Thi Long và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu GO@MOF-5@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trên nền GO và axit terephthalic tái sinh từ chai nhựa thải PET kết hợp với oxit sắt từ. Vật liệu composite có đầy đủ các đặc trưng của các hợp phần và có độ bền nhiệt thỏa mãn yêu cầu điều kiện sử dụng thực tế. Với cấu trúc lớp của GO kết hợp các tinh thể MOF-5 phân bố giữa các lớp và trên bề mặt vật liệu làm tăng khả năng tiếp cận của các phân tử chất màu, giúp rút ngắn thời gian hấp phụ. Với tương tác xếp chồng  $\pi - \pi$  và liên kết hydro là chủ đạo, pH gần như không ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ, đồng thời vật liệu có từ tính dễ dàng thu hồi sau mỗi lần sử dụng nên rất thuận lợi cho quá trình ứng dụng thực tiễn [51].

Tuy nhiên hiện nay, trong nước, các công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu MOF ứng dụng cho siêu tụ điện còn chưa được quan tâm. Vì vậy, trong đề tài này, các vật liệu với khung hữu cơ – kim loại sẽ được tổng hợp, khảo sát tính chất và ứng dụng trong chế tạo siêu tụ điện.

## Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

Vật liệu khung hữu cơ – kim loại linh cơ kim loại Nikel pha tạp kim loại mangan và graphene ứng dụng chế tạo điện cực cho siêu tụ điện

#### Nội dung nghiên cứu

#### Nội dung 1: Chế tạo vật liệu khung kim loại – hữu cơ (MOF):

- + Công việc 1.1: Chế tạo vật liệu khung kim loại – hữu cơ (MOF)
- + Công việc 1.2: Xác định cấu trúc, khảo sát các tính chất đặc trưng của vật liệu

#### Nội dung 2: Chế tạo điện cực siêu tụ điện từ vật liệu MOF

- + Công việc 2.1: Chế tạo điện cực siêu tụ điện và lắp ráp linh kiện mẫu
- + Công việc 2.2: Khảo sát các tính chất điện hóa, đặc trưng của siêu tụ điện

### 2.2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### Hóa chất, dụng cụ

- Hóa chất: Nikel clorua ( $\text{NiCl}_2$ ), Mangan clorua ( $\text{MnCl}_2$ ), axit trimesic ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), dimetyl fomamide (DMF), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$ , graphene, Polyvinylidene Fluoride (PVDF), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), Polyvinyl alcohol (PVA), Kali hydroxide (KOH)
- Dụng cụ, thiết bị: ống đong, cốc, bình tam giác, khuấy từ, máy khuấy từ, bể rung siêu âm, bình teflon, tủ nhiệt dung môi, tủ sấy, máy đo điện hóa,..

#### Phương pháp nghiên cứu

##### 2.2.1 Phương pháp chế tạo vật liệu

##### Phương pháp chế tạo vật liệu Ni-BTC

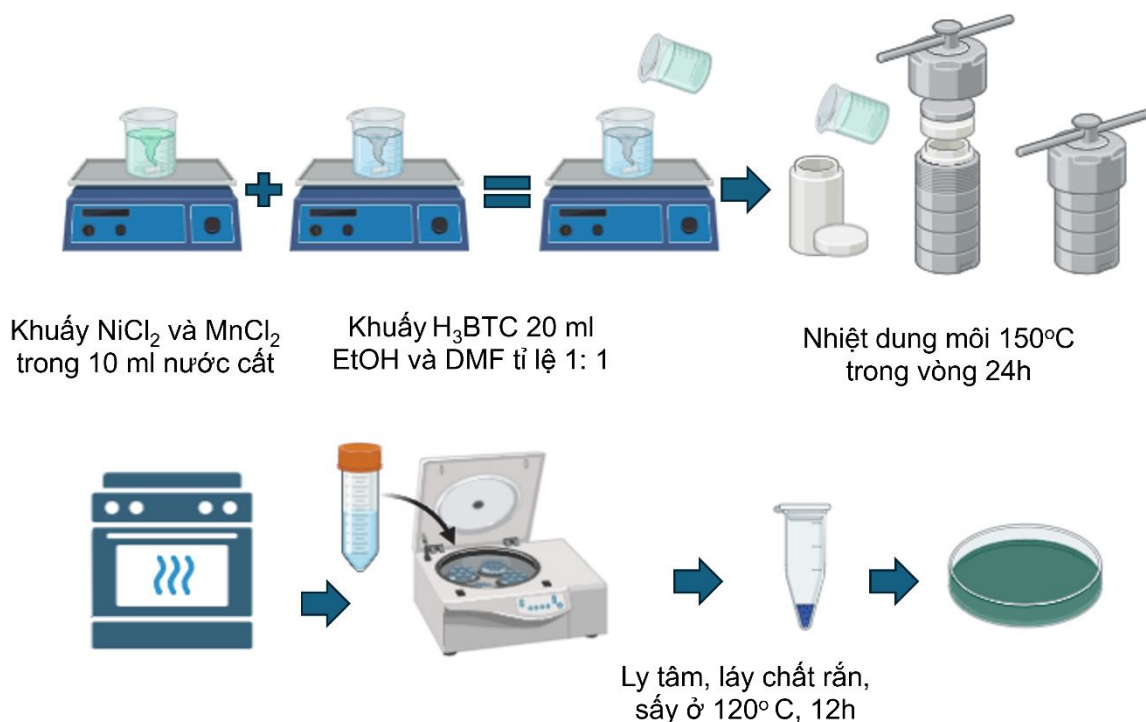
Quá trình này được thực hiện qua các bước cụ thể như sau: Hòa tan hoàn toàn 0,324 g  $\text{NiCl}_2$  (2,5mmol) vào 10ml nước cất tạo thành các dung dịch có nồng độ khác nhau. Đồng thời hòa tan hoàn toàn 0,525 g  $\text{H}_3\text{BTC}$  (2,5 mmol) vào 20ml dung dịch EtOH và DMF tỉ lệ 1:1. Dung dịch  $\text{NiCl}_2$  được thêm vào dung dịch  $\text{H}_3\text{BTC}$ , sau đó hỗn hợp được khuấy trong 5 phút để đạt được sự đồng nhất. Sau khi khuấy xong, hỗn hợp được chuyển vào các bình Teflon và tiến hành phản ứng ở nhiệt độ  $150^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ bằng phương pháp nhiệt dung môi. Sau khi hoàn tất phản ứng, dung dịch được lọc để tách chất rắn. Chất lỏng thu được được ly tâm ở tốc độ 6000 rpm trong 10 phút bằng dung dịch ethanol và nước với tỷ lệ 1:1 nhằm thu được chất rắn. Chất rắn này được rửa bằng dung dịch ethanol và nước với tỷ lệ 1:1, sau đó sấy khô ở  $120^\circ\text{C}$  trong 12 giờ để loại bỏ toàn bộ dung môi và nước còn lại, thu được chất rắn khan.

Cuối cùng, chất rắn khan được bảo quản trong lọ kín để phục vụ cho các thí nghiệm và phân tích tiếp theo.

### Phương pháp chế tạo vật liệu NiMn-BTC

Quá trình này được thực hiện qua các bước cụ thể như sau: Hòa tan hoàn toàn 0,324 g  $\text{NiCl}_2$  (2,5mmol) và  $\text{MnCl}_2$  lần lượt tại các số mol 0,25; 0,50; 0,75 mmol vào 10ml nước cất tạo thành các dung dịch có nồng độ khác nhau. Đồng thời hòa tan hoàn toàn 0,525 g  $\text{H}_3\text{BTC}$  (2,5 mmol) vào 20ml dung dịch EtOH và DMF tỉ lệ 1:1. Các dung dịch  $\text{NiCl}_2$  và  $\text{MnCl}_2$  được thêm vào dung dịch  $\text{H}_3\text{BTC}$ , sau đó hỗn hợp được khuấy trong 5 phút để đạt được sự đồng nhất. Sau khi khuấy xong, hỗn hợp được chuyển vào các bình Teflon và tiến hành phản ứng ở nhiệt độ  $150^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ bằng phương pháp nhiệt dung mô. Quá trình thực hiện đã được mô tả như dưới hình 2.1. Sau khi hoàn tất phản ứng, dung dịch được lọc để tách chất rắn. Chất lỏng thu được được ly tâm ở tốc độ 6000 rpm trong 10 phút bằng dung dịch ethanol và nước với tỷ lệ 1:1 nhằm thu được chất rắn. Chất rắn này được rửa bằng dung dịch ethanol và nước với tỷ lệ 1:1, sau đó sấy khô ở  $120^\circ\text{C}$  trong 12 giờ để loại bỏ toàn bộ dung môi và nước còn lại, thu được chất rắn khan.

Cuối cùng, chất rắn khan được bảo quản trong lọ kín để phục vụ cho các thí nghiệm và phân tích tiếp theo.



Hình 2.1: Phương pháp chế tạo vật liệu NiMn-BTC

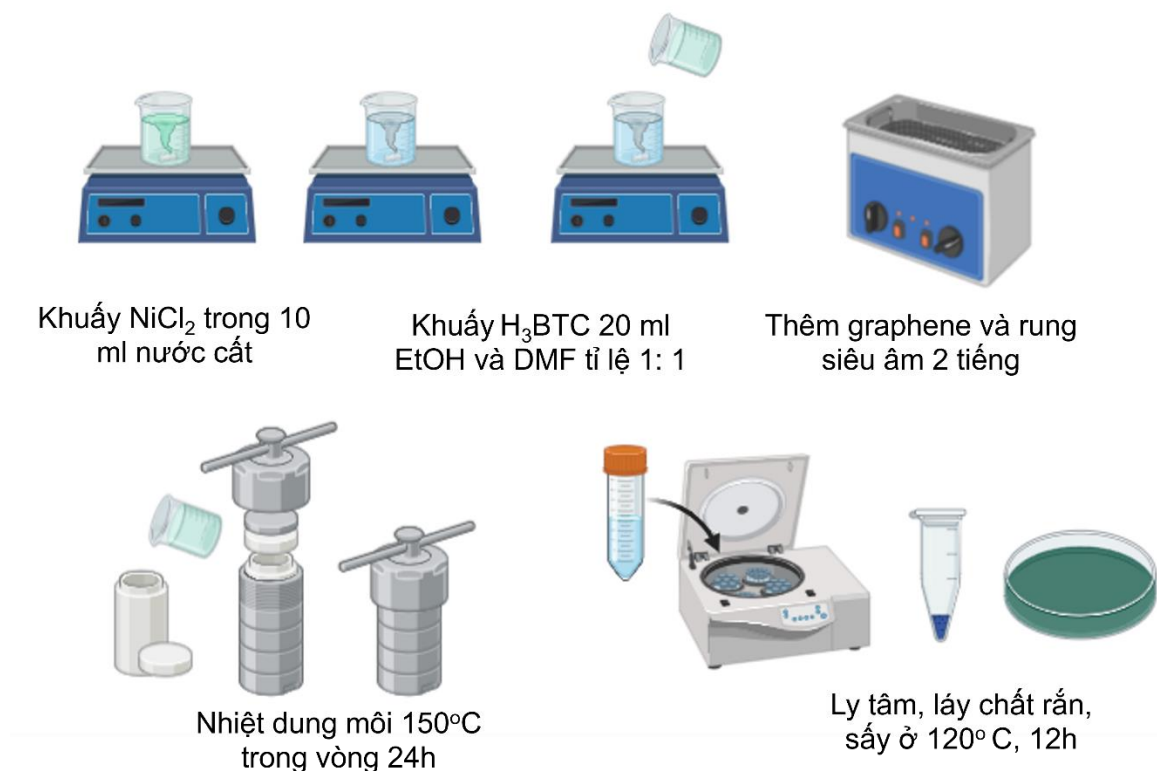
### Phương pháp chế tạo vật liệu Ni-BTC@G

Quá trình tổng hợp được thực hiện theo các bước chi tiết như sau: Đầu tiên, 0,324 g  $\text{NiCl}_2$  (tương ứng với 2,5 mmol) được hòa tan hoàn toàn trong 10 ml nước cất, tạo



thành dung dịch  $\text{NiCl}_2$  (dung dịch (1)). Đồng thời, 0,525 g  $\text{H}_3\text{BTC}$  (2,5 mmol) được hòa tan hoàn toàn trong 20 ml dung dịch ethanol và DMF với tỷ lệ 1:1, tạo thành dung dịch  $\text{H}_3\text{BTC}$  (dung dịch (2)). Sau đó, dung dịch (1) được thêm vào dung dịch (2), và hỗn hợp này được khuấy đều trong 5 phút để đảm bảo sự hòa tan đồng nhất. Tiếp theo, các tỷ lệ khối lượng graphene so với  $\text{NiCl}_2$  là 1%, 2%, và 10% lần lượt được bổ sung vào hỗn hợp và rung siêu âm trong 2 giờ để đảm bảo phân tán đều. Hỗn hợp cuối cùng được chuyển vào các bình Teflon và thực hiện quá trình phản ứng nhiệt dung môi ở  $150^\circ\text{C}$  trong 24 giờ để thúc đẩy sự hình thành cấu trúc mong muốn, như được mô tả trong hình 2.2.

Sau khi kết thúc phản ứng, dung dịch được lọc để tách chất rắn. Chất lỏng thu được được ly tâm ở tốc độ 6000 rpm trong 10 phút bằng dung dịch ethanol và nước với tỷ lệ 1:1 nhằm thu được chất rắn. Chất rắn này sau đó được rửa sạch và sấy khô ở nhiệt độ  $120^\circ\text{C}$  trong 12 giờ để loại bỏ hoàn toàn dung môi và nước còn lại, thu được chất rắn khan. Cuối cùng, chất rắn khan được lưu trữ trong lọ kín để thực hiện các thí nghiệm và phân tích tiếp theo.



Hình 2.2: Phương pháp chế tạo vật liệu Ni-BTC@G

### Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là công cụ quan trọng trong việc xác định hình dạng và cấu trúc bề mặt của vật liệu. Nguyên lý hoạt động của SEM dựa trên việc sử dụng chùm điện tử để quét mẫu và tạo ra ảnh có độ phóng đại cao, từ vài nghìn đến hàng chục nghìn lần. Chùm điện tử được phát sinh từ catot và hội tụ qua hai tụ quang,

sau đó chiếu lên mẫu nghiên cứu. Khi điện tử tương tác với mẫu, chúng phát ra tín hiệu ánh sáng, được thu thập, khuếch đại và chuyển thành hình ảnh trên màn hình. Phương pháp SEM nổi bật với khả năng cung cấp thông tin chi tiết về hình thái và cấu trúc vật liệu mà không yêu cầu chuẩn bị mẫu phức tạp hay gây hại cho mẫu, đồng thời thao tác đơn giản và hiệu quả.

### **Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction - XRD):**

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction - XRD) là một kỹ thuật quan trọng trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của chất rắn. Phương pháp này hoạt động bằng cách chiếu một chùm tia X vào mẫu vật và phân tích các tia X bị tán xạ từ mẫu. Khi tia X tương tác với lớp vỏ điện tử của các nguyên tử trong mẫu, hiện tượng nhiễu xạ xảy ra. Các nguyên tử đóng vai trò như các nguồn sóng cầu, và các sóng này giao thoa với nhau để tạo ra các cực đại giao thoa đặc trưng. Cấu trúc tinh thể của vật liệu sẽ quyết định vị trí và cường độ của các cực đại giao thoa này.

Góc tán xạ phụ thuộc vào bước sóng của tia X, hướng của các mặt phẳng tinh thể và khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử, do đó, có thể được dùng để xác định cấu trúc của vật liệu.

Trong luận án này, cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X tại Viện Hóa học Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### **Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)**

Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) là kỹ thuật quan trọng để phân tích cấu trúc phân tử của hợp chất hóa học. Kỹ thuật này dựa trên việc các phân tử hấp thụ bức xạ hồng ngoại trong khoảng từ 2.500 đến 16.000 nm, dẫn đến sự dao động với các tần số đặc trưng, gây ra thay đổi momen lưỡng cực và tạo ra dải phổ hấp thụ. Phổ hồng ngoại phản ánh sự hiện diện của các nhóm chức và liên kết hóa học đặc trưng trong mẫu. FT-IR nổi bật với độ nhạy và độ chính xác cao, cùng khả năng đo đạc và xử lý dữ liệu nhanh chóng. Phương pháp này cho phép xác định các thành phần hóa học và cấu trúc phân tử mà không yêu cầu các tính toán phức tạp, làm cho nó trở thành công cụ hữu ích trong nghiên cứu và phân tích chất liệu.

### **2.2.2 Phương pháp đo các tính chất điện hóa của điện cực và linh kiện siêu tụ điện**

Các vật liệu sau khi được chế tạo và nghiên cứu sẽ được tiến hành đưa vào chế tạo điện cực và linh kiện siêu tụ điện

#### **Phương pháp đo tính chất điện hóa của điện cực**

##### ***Phép đo voltampe tuần hoàn ( CV )***

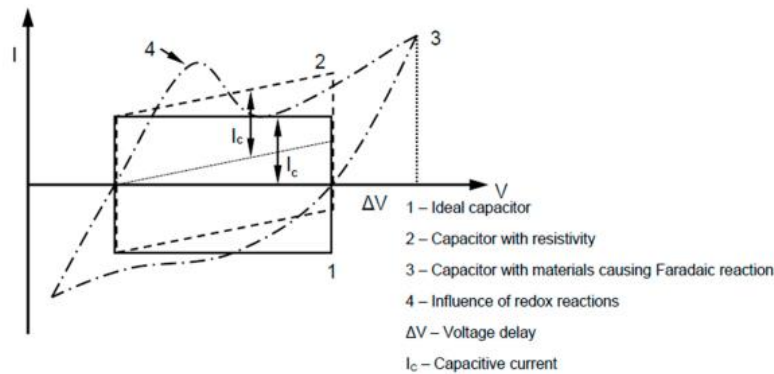
Voltampe tuần hoàn (cyclic voltammetry - CV) là một kỹ thuật quan trọng trong nghiên cứu điện hóa học, dùng để phân tích các đặc tính điện và phản ứng oxi hóa-khử của vật liệu. Kỹ thuật này thực hiện quét điện áp hình tam giác qua một dải điện áp rộng giữa hai điện cực: Điện cực làm việc (Working electrode): Nơi xảy ra các phản ứng điện hóa và đo dòng điện. Điện cực tham chiếu (Reference electrode): Duy trì và kiểm soát điện thế chính xác.

Sự thay đổi dòng điện tại điện cực làm việc khi quét điện thế được ghi nhận và biểu diễn dưới dạng đồ thị, với một chu kỳ điển hình phản ánh trong biểu đồ CV.

Để nâng cao độ chính xác, thường sử dụng thêm hai điện cực:

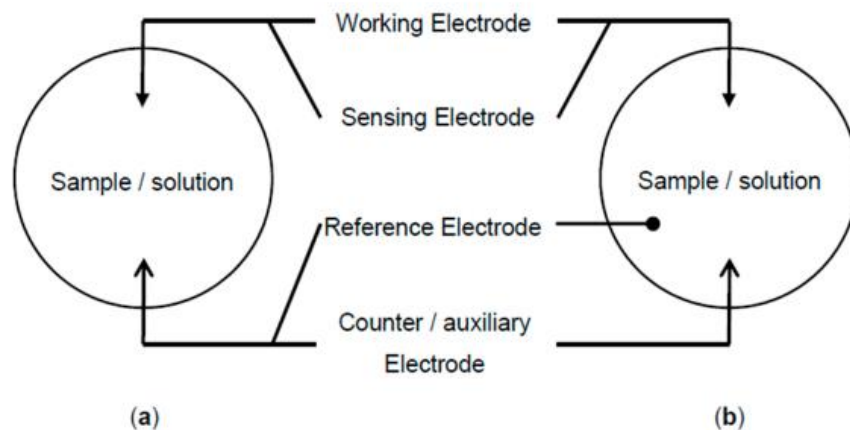
Điện cực cảm biến (Sensing electrode): Kết hợp với điện cực làm việc để đo điện thế.

Điện cực đối kháng/phụ (Counter/auxiliary electrode): Đặt ở vị trí khác để cung cấp dòng điện cần thiết cho phản ứng.



Hình 2.3: Chu kỳ volt ampe điển hình

Kết quả của CV là đồ thị voltammogram, cho phép phân tích các đặc điểm điện hóa của mẫu. Trong thực tế, cấu hình ba điện cực (bao gồm điện cực làm việc, điện cực cảm biến, và điện cực đối kháng/phụ) được sử dụng để đảm bảo đo lường chính xác mà không làm thay đổi điện thế của hệ thống như miêu tả trong hình 2.4.



Hình 2.4: Các cấu hình kết nối khác nhau trong phương pháp volt ampe tuần hoàn bao gồm: (a) kết nối hai điện cực và (b) kết nối ba điện cực.

### Phương pháp đo tổng trở điện hóa (EIS)

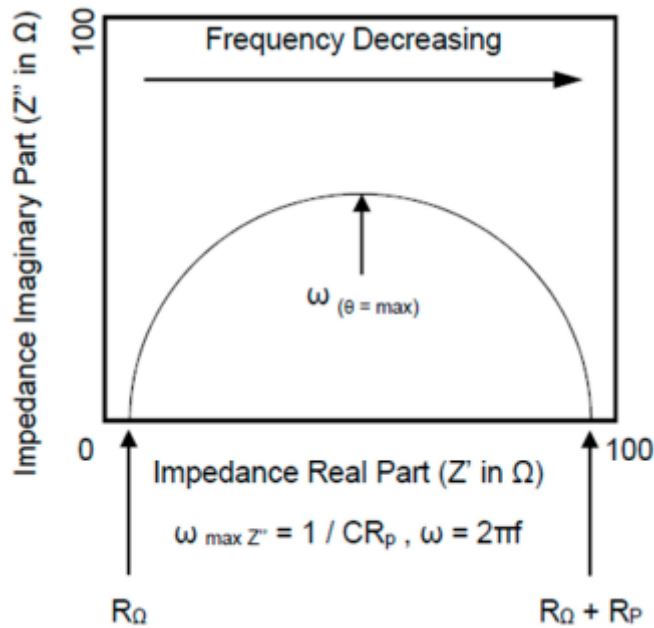
Quang phổ trở kháng điện hóa học (EIS) là một kỹ thuật phân tích thường được sử dụng để nghiên cứu các đặc tính của hệ thống điện hóa lớp kép. Phương pháp này cung cấp thông tin chi tiết về các quá trình xảy ra trong lớp hoạt động hoặc ma trận polymer khi có các chất phụ gia. EIS cũng giúp điều tra động học của quá trình pha trộn và khuếch tán ion trong polymer [96–98].

Trong EIS, một điện áp hình sin nhỏ  $V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t)$  với biên độ  $V_0$  và tần số biến thiên  $f = \frac{\omega}{2\pi}$  được áp dụng lên mẫu. Dòng điện tương ứng  $I(\omega, t)$  được đo ở cùng tần số. Từ đó, trở kháng  $Z(\omega, t)$  có thể được tính bằng định luật Ohm:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)}$$

Dòng điện có thể đồng pha hoặc lệch pha với điện áp, và có thể được biểu diễn bằng  $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta)$ . Sử dụng ký hiệu số phức, tín hiệu điện áp và dòng điện được viết lại là  $V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t}$  và  $I(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t - \theta)}$ . Từ đó, trở kháng được tính như sau:

$$Z(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = |Z(\omega)| e^{j\theta}$$



Hình 2.5: Biểu đồ Nyquist cho một hệ thống điện hóa học đơn giản

Trong đó,  $|Z(\omega)|$  là độ lớn của trở kháng và  $\theta$  là góc pha. Thay đổi biểu thức này cho phần thực và phần ảo, ta có:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|(\cos\theta + j\sin\theta) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Trong đó,  $Z'$  là phần thực và  $Z''$  là phần ảo của trở kháng. Độ lớn và góc pha của trở kháng được tính bằng:

$$|Z(w)| = \sqrt{Z'^2(w) + Z''^2(w)}$$

$$\theta(w) = \tan^{-1} \left( \frac{Z''(w)}{Z'(w)} \right)$$

Các giá trị trở kháng ở các tần số khác nhau được biểu diễn trong các biểu đồ Nyquist và Bode để phân tích.

Trong đề tài này dữ liệu sẽ được phân tích theo biểu đồ Nyquist

### ***Phương pháp thử nghiệm nạp – xả dòng điện không đổi (GCD)***

Trong phân tích điện hóa học, để đánh giá hiệu suất và tuổi thọ của hệ thống điện hóa lớp đôi, thường tiến hành đo lường sạc và xả nhiều lần. Phương pháp này bao gồm việc áp dụng một dòng điện không đổi và ghi nhận thời gian cần thiết để đạt được một mức điện áp nhất định. Một phương pháp thay thế là sử dụng thời gian cố định cho mỗi chu kỳ sạc-xả, từ đó xác định sự thay đổi điện áp. Phương pháp này, được gọi là đo lường sạc-xả theo chu kỳ với dòng điện không đổi, rất hữu ích trong việc nghiên cứu hiệu suất của hệ thống qua nhiều chu kỳ.

Trong kỹ thuật này, dòng điện không đổi kích hoạt sự di chuyển của ion trong điện phân của hệ thống tụ điện lớp đôi, hoặc điều chỉnh tốc độ oxy hóa-khử của các loài điện hoạt trong hệ thống siêu tụ điện. Khi nồng độ chất phản ứng tại bề mặt điện cực giảm, điện thế tại điện cực tăng nhanh chóng nếu chất phản ứng không đủ cung cấp electron theo yêu cầu của dòng điện không đổi. Đường cong điện thế thu được phản ánh tính đảo ngược của phản ứng tại điện cực, như minh họa trong hình 2.6.

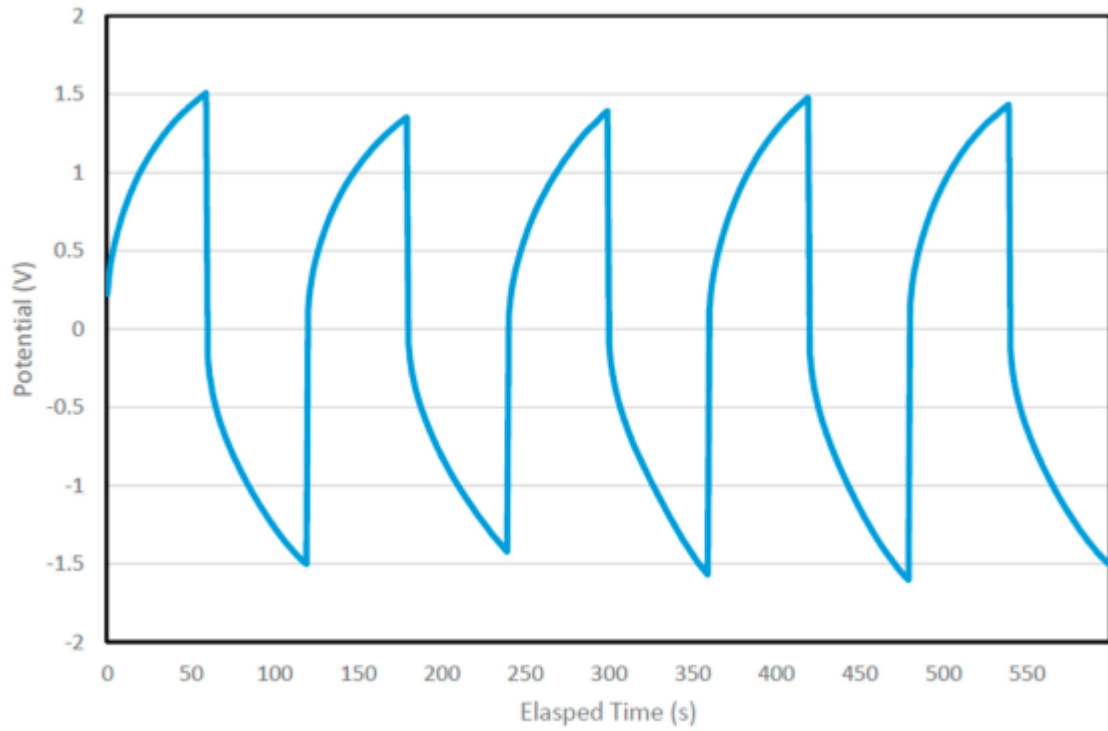
Trong nghiên cứu này, hiệu suất điện hóa sẽ được tiến hành đánh giá bằng phương pháp sử dụng hệ ba điện cực với dung dịch điện phân KOH 1M trong đó dải điện thế cho các thử nghiệm volt ampe tuần hoàn (CV) là từ 0 đến 0,5 V, và các tốc độ quét là 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 và 250 mV/s.

Các phép đo nạp-xả dòng điện (GCD) được thực hiện trong khoảng từ 0 đến 0,5 V với các mật độ dòng điện khác nhau là 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 và 10 A g<sup>-1</sup>. Điện dung riêng theo trọng lượng C (F g<sup>-1</sup>) được tính toán từ các đường cong xả theo công thức:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$$

Trong đó:

I là dòng xả (A),  $\Delta t$  là thời gian xả (s),  $\Delta V$  là khoảng điện thế (V), m là khối lượng của vật liệu hoạt động trên điện cực thử nghiệm (g).

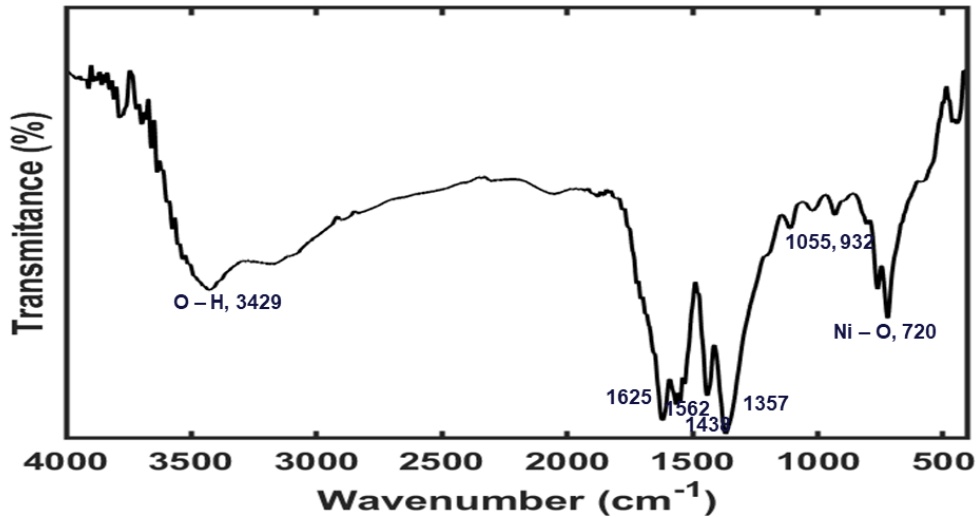


*Hình 2.6: Biểu đồ điện thế theo thời gian của hệ thống điện hóa lớp đôi với ống nano carbon hai lớp và ion lithium được pha trộn trong điện phân PEO dưới phương pháp đo lường sạc-xả theo chu kỳ*

### Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

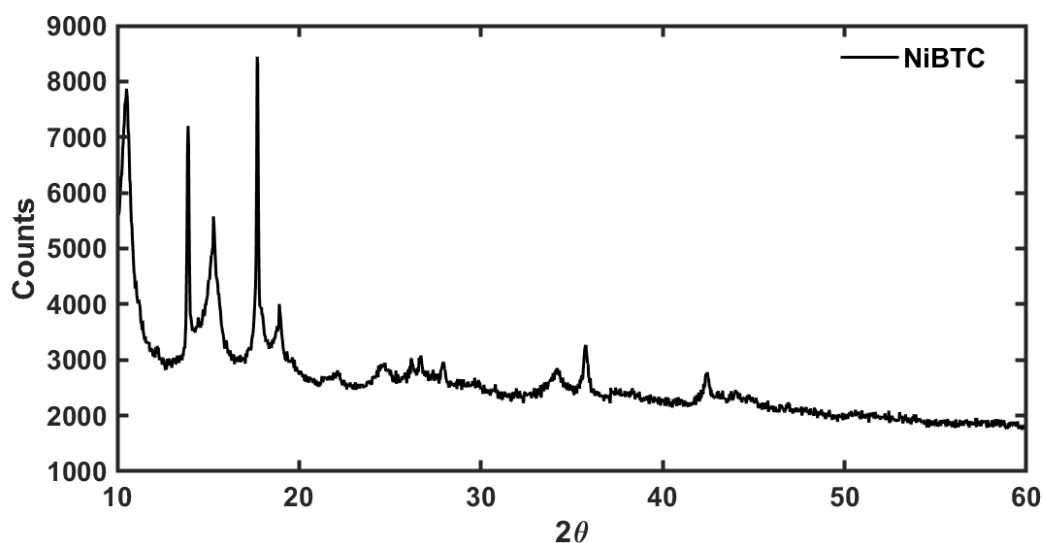
#### 3.1 NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFS) VÀ ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU

##### 3.1.2 Vật liệu Ni-BTC



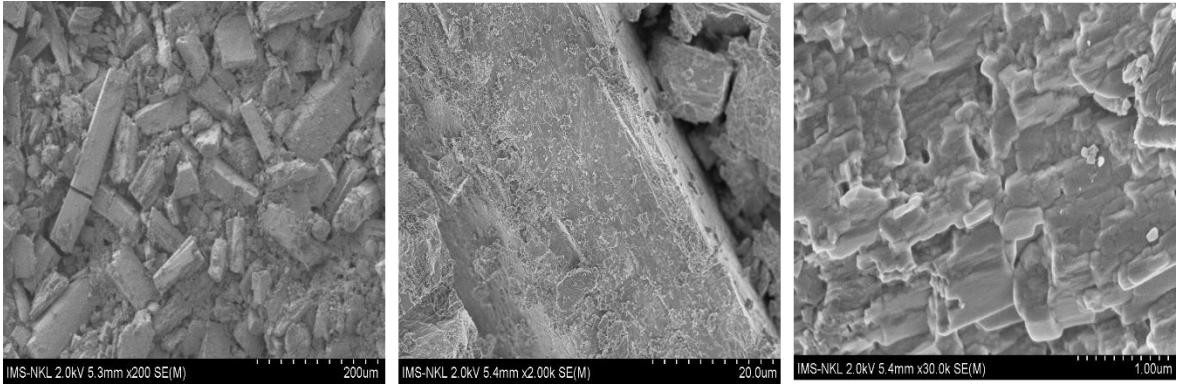
Hình 3.1: Phổ hồng ngoại FT-IR của NiBTC

Các phổ hồng ngoại của vật liệu NiBTC được trình bày trong Hình 3.1 cho thấy Ni-BTC có phổ hấp thụ tương đồng với phổ IR chuẩn ở các đỉnh tại  $1438\text{ cm}^{-1}$ ,  $1562\text{ cm}^{-1}$  và  $1625\text{ cm}^{-1}$ . Các phổ này phản ánh sự tương đồng với các mẫu IR của ion Ni phối hợp với nhóm COO trong khoảng  $1350 - 1650\text{ cm}^{-1}$ . Ngoài ra, các tần số dao động  $\nu_{\text{C-N}}$  và  $\nu_{\text{C-N-CHO}}$  được quan sát tại  $1055\text{ cm}^{-1}$  và  $932\text{ cm}^{-1}$  cho thấy sự phối hợp của Ni với các phân tử DMF.



Hình 3.2: Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của NiBTC

Các đỉnh ở giá trị  $2\theta$  là  $35^\circ$ ,  $42^\circ$  cho thấy sự hiện diện của nickel. Mẫu XRD của mẫu tổng hợp phù hợp với mẫu đã được báo cáo và mô phỏng.

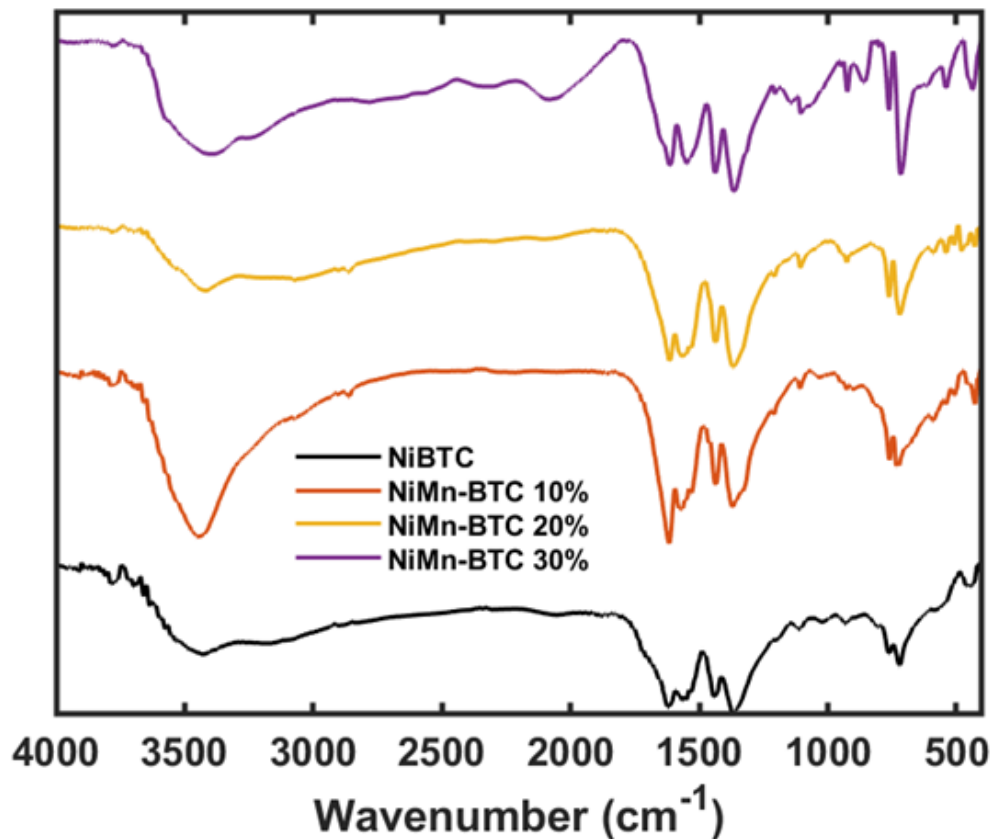


Hình 3.3: Ảnh SEM vật liệu NiBTC

Từ ảnh chụp SEM, có thể quan sát được cấu trúc vật liệu NiBTC dạng thanh, phân bố không đồng đều, là các khối hình trụ điển hình, có kích thước từ 400 - 800  $\mu\text{m}$ , bề mặt, cạnh và góc khá rõ ràng, ít tạp chất.

### 3.1.1 Vật liệu NiMn-BTC

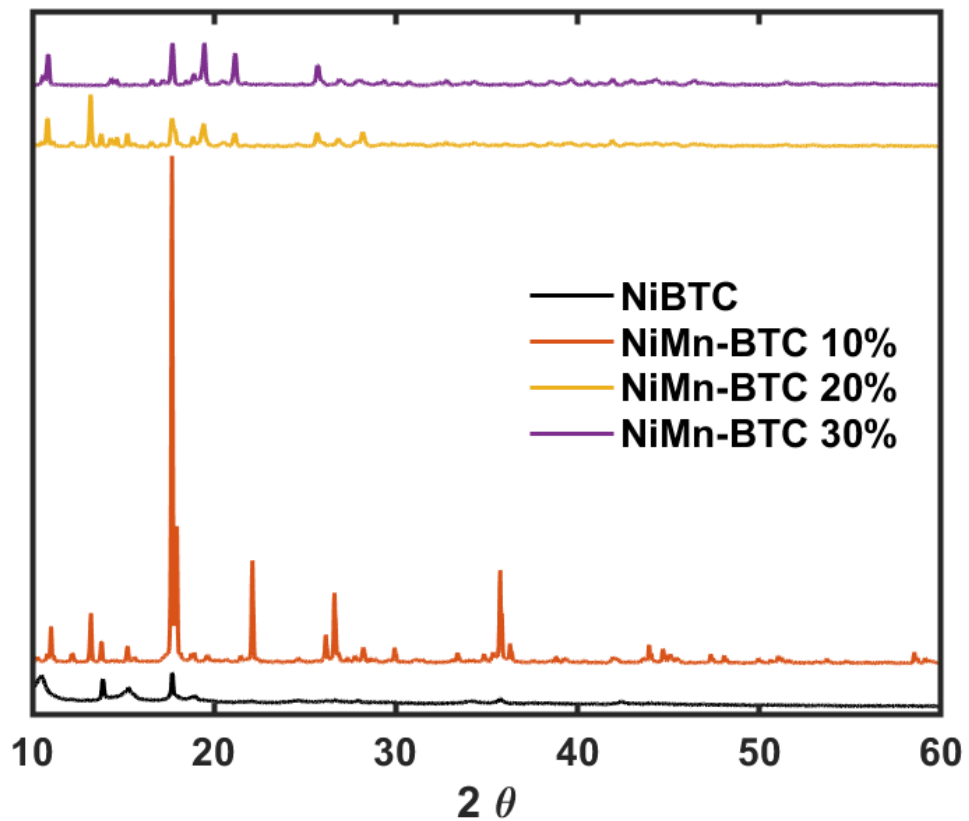
Vật liệu NiMn-BTC được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong mục 2.2.1, thu được các mẫu với các tỉ lệ khác nhau của  $\text{MnCl}_2$ , được ký hiệu tương ứng là NiMn - BTC 10%, NiMn-BTC 20%, và NiMn-BTC 30%. Các đặc tính riêng biệt của từng mẫu với các tỷ lệ khác nhau này sẽ được phân tích và trình bày trong phần sau.



Hình 3.4: Phổ hồng ngoại FT-IR của các vật liệu NiMn - BTC

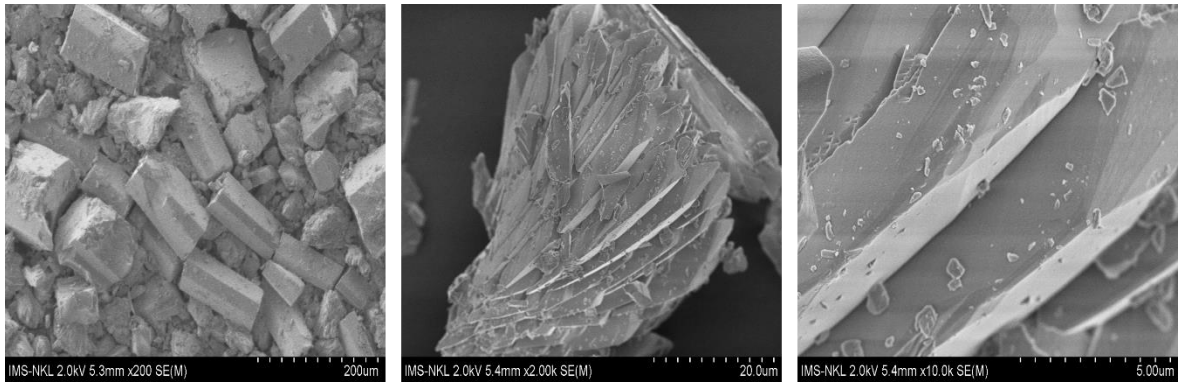


Các dải hấp thụ rõ nét xuất hiện tại  $3596$  và  $3523\text{ cm}^{-1}$  trong phổ FTIR của NiMn – BTC, các dải giống như NiBTC (Hình 3.4) tương ứng với các dao động kéo dài của nhóm  $\text{OH}^-$  trong NiMn-MOF. Mô hình dao động kéo dài của  $\text{H}_2\text{O}$  xuất hiện ở  $3404\text{ cm}^{-1}$  chỉ ra sự hiện diện của các phân tử nước phối trí. Hai dải hấp thụ tại  $1586$  và  $1374\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến các dao động kéo dài bất đối xứng và đối xứng của nhóm  $-\text{COO}^-$  phối trí. Các dải dao động kéo dài của nhóm C-H para-aromatic được quan sát tại  $1505$ ,  $1147$ ,  $1090$ ,  $1017$ ,  $824$  và  $739\text{ cm}^{-1}$ . Hơn nữa, dải hấp thụ ở  $547\text{ cm}^{-1}$  có thể liên quan đến dao động kéo dài của liên kết Mn-O và Ni-O trong NiMn-MOF, cho thấy sự hình thành thành công liên kết metal-oxo giữa các nguyên tử kim loại và các nhóm  $-\text{COO}^-$  của các liên kết axit terephthalic, đồng thời cải thiện khả năng giữ nước nhờ tính chất ưa nước của hệ thống.



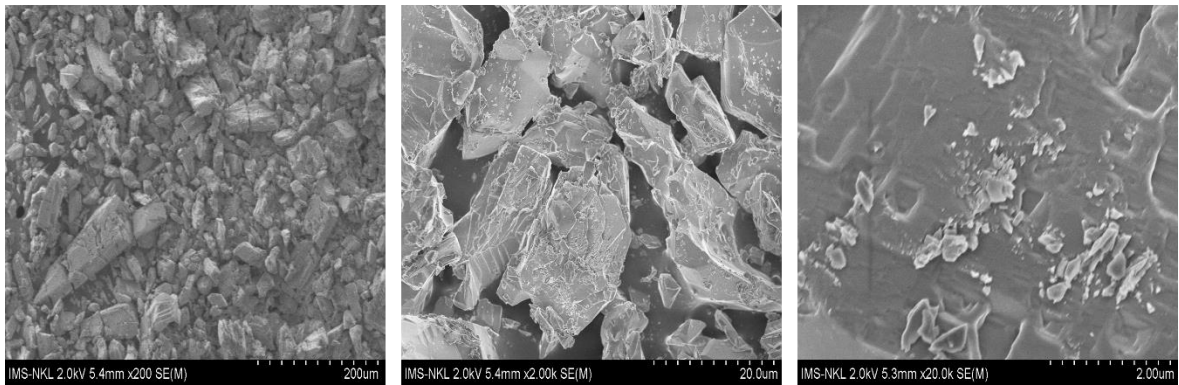
Hình 3.5: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các vật liệu NiMn – BTC

Hình 3.5 trình bày các phổ XRD của NiMn-BTC, cho thấy các đỉnh tán xạ đặc trưng khớp với các kết quả báo cáo trước đây, chủ yếu chứa Ni. Sau quá trình tổng hợp nhiệt dung môi, các đỉnh tán xạ của NiBTC gần như không còn thấy, và mẫu NiMn- BTC cho thấy các đỉnh tán xạ rõ nét, đặc biệt là mẫu NiMn – BTC 10% tại  $15^\circ$ ,  $17,68^\circ$ ,  $22,77^\circ$  và  $35^\circ$ . Tương tự, phổ tán xạ của NiMn – BTC 20%, NiMn – BTC 30% cũng cho thấy các đặc điểm tương tự, với ba đỉnh mạnh ở khoảng  $15^\circ$ ,  $17,68^\circ$ ,  $22,77^\circ$  phát sinh từ nền BTC.



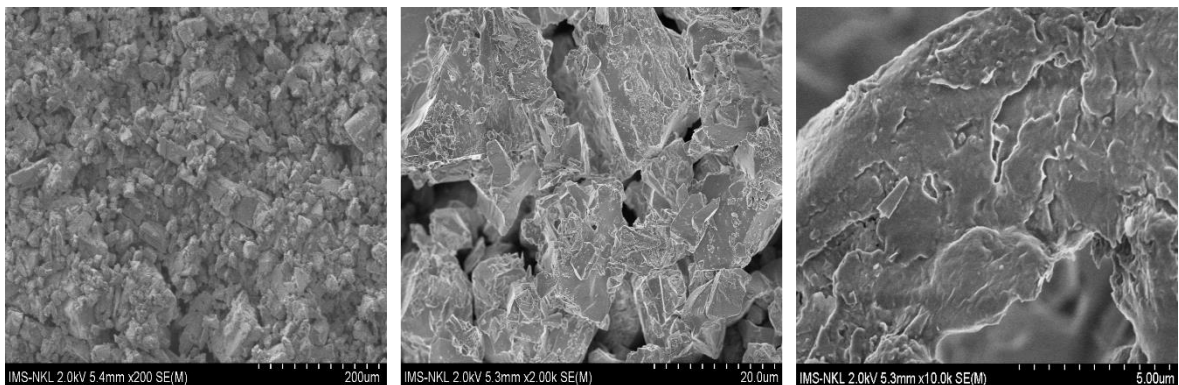
Hình 3.6: Ảnh SEM vật liệu NiMn-BTC 10%

Từ ảnh chụp SEM, có thể quan sát được cấu trúc vật liệu NiMnBTC dạng thanh không đồng đều, có dạng hình trụ điển hình, kích thước từ 1 – 2 mm, một số tinh thể vật liệu có dạng các lớp hình trụ xếp chồng lên nhau, bề mặt, cạnh và các góc khá gồ gề, bề mặt có dính nhiều tạp chất. Có thể thấy, sau khi có thêm sự tham gia của lượng nhỏ  $Mn^{2+}$ , hình dạng của vật liệu không thay đổi nhiều.



Hình 3.7: Ảnh SEM vật liệu NiMn-BTC 20%

Đối với NiMn – BTC 20%, khi nồng độ Mn tăng lên, hình dạng của MOF đã dần có sự thay đổi rõ rệt. Hình dạng của tinh thể không rõ ràng, bề mặt dính nhiều tạp chất, kích thước mỗi hạt chỉ từ 200 – 400  $\mu m$



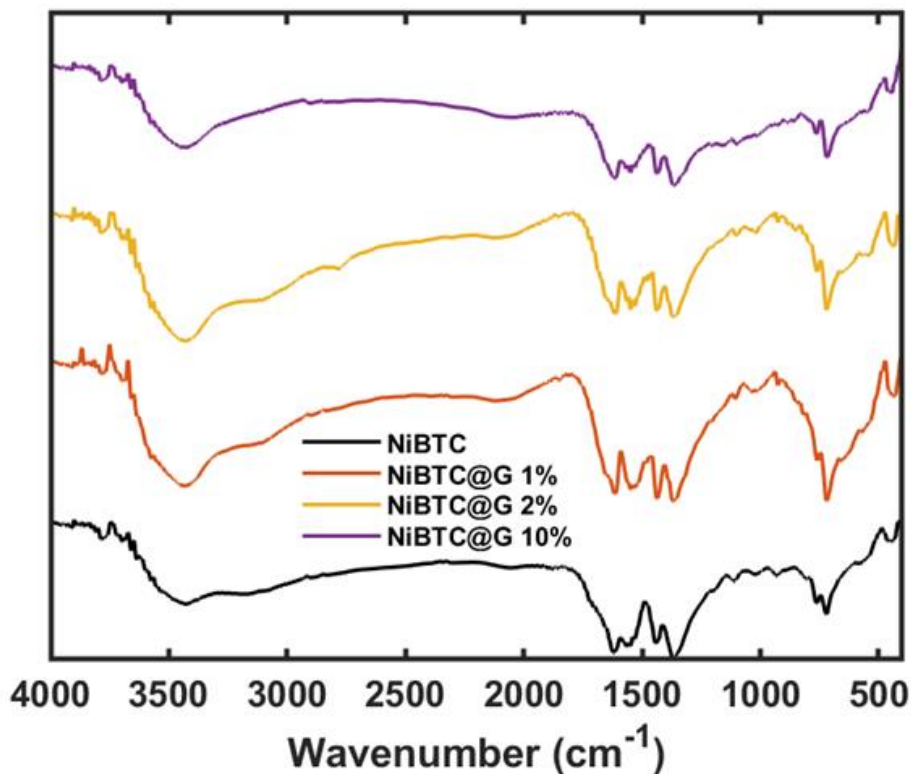
Hình 3.8: Ảnh SEM vật liệu NiMn-BTC 30%

Khi tăng nồng độ Mn lên trong quá trình tổng hợp, kích thước các hạt đã thay đổi rõ rệt, chỉ còn từ 100 – 200  $\mu\text{m}$ , đồng đều hơn, các cạnh, bề mặt, góc không còn rõ ràng, Bề mặt vật liệu không đồng đều, sắc nét, tuy nhiên không có tạp chất.

### 3.1.2 Vật liệu Ni-BTC@G

Vật liệu Ni-BTC@G được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong mục 2.2.1, thu được các mẫu với các tỉ lệ khác nhau của  $\text{MnCl}_2$ , được ký hiệu tương ứng là Ni-BTC@G 1%, Ni-BTC@G 2%, và Ni-BTC@G 10%. Các đặc tính riêng biệt của từng mẫu với các tỷ lệ khác nhau này sẽ được phân tích và trình bày trong phần sau.

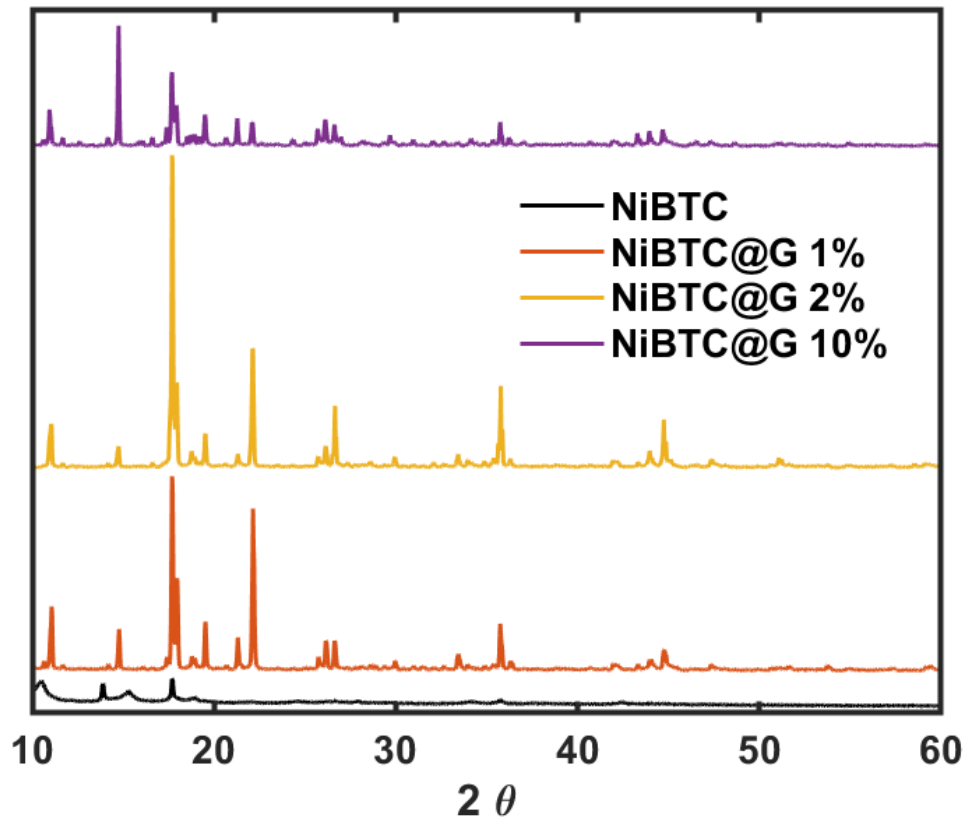
Sự hiện diện của các nhóm chức trong Ni-BTC@G được xác định bằng FTIR, như thể hiện trong Hình 3.9. Dải hấp thụ rộng trong khoảng  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  phản ánh dao động của nhóm OH từ nước hấp phụ. Sự vắng mặt của các đỉnh trong khoảng  $1800\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$  và sự dịch chuyển của các đỉnh từ  $1715$  đến  $1608\text{ cm}^{-1}$  cho thấy nhóm COOH trong các phối tử BTC đã bị khử proton hoàn toàn và liên kết với kim loại, được xác nhận bằng đỉnh phối tử kim loại tại  $720\text{ cm}^{-1}$ . Các dải hấp thụ đặc trưng của nhóm COOH xuất hiện trong khoảng  $1645\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  và  $1470\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ .



Hình 3.9: Phổ hồng ngoại FT-IR của các vật liệu Ni – BTC@G

Dải hấp thụ mạnh tại  $1628\text{ cm}^{-1}$  trong Ni-BTC@G 10 % cho thấy dao động của C=C, trong khi các mẫu khác có đỉnh yếu hơn. Sự tương tác cộng hóa trị làm giảm tần số dao động của liên kết  $\text{sp}^2\text{-C=C}$  trong graphene, mặc dù cường độ đỉnh của carbon  $\text{sp}^2$  tăng lên, cho thấy ít tương tác cộng hóa trị với Ni-BTC-MOF. Đỉnh tại

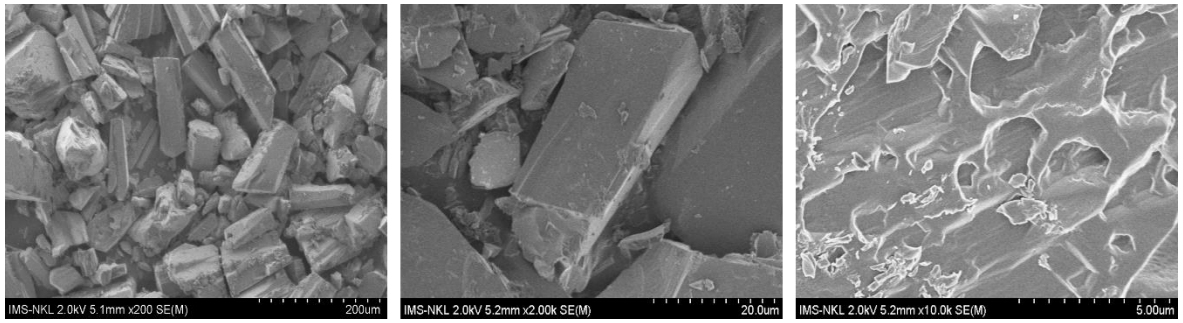
1392–1380  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với C=O, cho thấy dao động đối xứng. Các đỉnh tại 800  $\text{cm}^{-1}$  liên quan đến dao động kéo dài của C–C và biến dạng ngoài mặt phẳng của nhóm C–H trong vòng benzene xuất hiện ở tất cả các mẫu, nhưng cường độ cao hơn trong mẫu 10% do hàm lượng graphene cao.



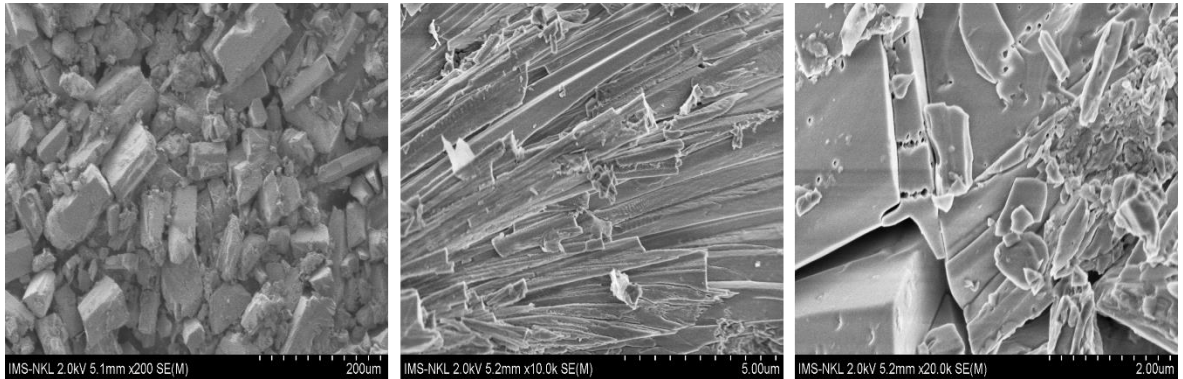
Hình 3.10: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các vật liệu Ni – BTC@G

Hình 3.10 cho thấy tính chất tinh thể của các vật liệu tổng hợp qua phân tích XRD bột, với các đỉnh sắc nét cho thấy độ tinh thể cao. Đỉnh tại 23° (004) và 17° (002) gán cho mặt tinh thể của graphene, rõ ràng hơn ở tất cả các phổ vật liệu có thêm sự có mặt của graphene. Điều này có thể do sự chồng lấn của các đỉnh kim loại do tính chất tinh thể của chúng, cho thấy graphene không can thiệp vào tương tác kim loại-phối tử. Các đỉnh tại 10° (211), 15° (321), và 24.5° (600) có thể liên quan đến sự hình thành oxit và hydroxide kim loại. Các đỉnh tại 35° (022), 44° (512), và 51° chỉ ra sự hiện diện của nickel. Mẫu XRD của các vật liệu tổng hợp phù hợp với mẫu đã báo cáo và mô phỏng.

Khi graphene được thêm vào trong quá trình tổng hợp, với lượng nhỏ, hình dạng vật liệu không thay đổi nhiều, mang hình trụ điển hình, kích thước từ 2 – 4 mm, phân bố không đồng đều, trong đó cạnh bề mặt khá rõ ràng



Hình 3.11: Ảnh SEM của các vật liệu Ni – BTC@G 1%



Hình 3.12: Ảnh SEM của các vật liệu Ni – BTC@G 2%

Từ ảnh chụp SEM, có thể quan sát được cấu trúc vật liệu NiBTC@G 2% dạng thanh không đồng đều, có dạng hình trụ điển hình, kích thước từ 1 – 2 mm, một số tinh thể vật liệu có dạng các lớp hình trụ mỏng xếp chồng lên nhau, bề mặt, cạnh và các góc khá gồ gề, bề mặt có dính tạp chất. Có thể thấy, sau khi có thêm sự tham gia của lượng nhỏ graphene, hình dạng của vật liệu không thay đổi nhiều.

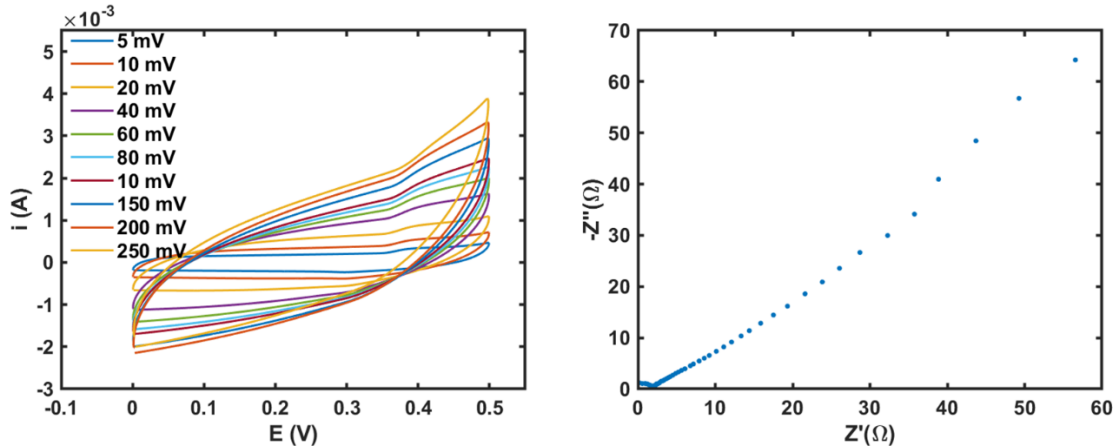


Hình 3.13: Ảnh SEM của các vật liệu Ni – BTC@G 10%

Khi tăng nồng độ phần trăm của graphene lớn hơn, 10%, hình dạng của vật liệu không thay đổi quá lớn, tuy nhiên trên bề mặt vật liệu bám dính nhiều tạp chất hơn, với nhiều lớp màng mỏng xếp chồng lên nhau, tạo thành nhiều lỗ xốp.

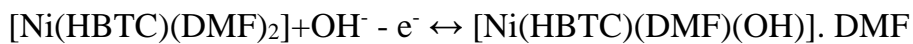
### 3.2 ĐẶC TRƯNG ĐIỆN HÓA CỦA ĐIỆN CỰC TỪ VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFS)

#### 3.2.1 Đặc trưng tính chất điện hóa điện cực được chế tạo từ vật liệu MOF Ni-BTC



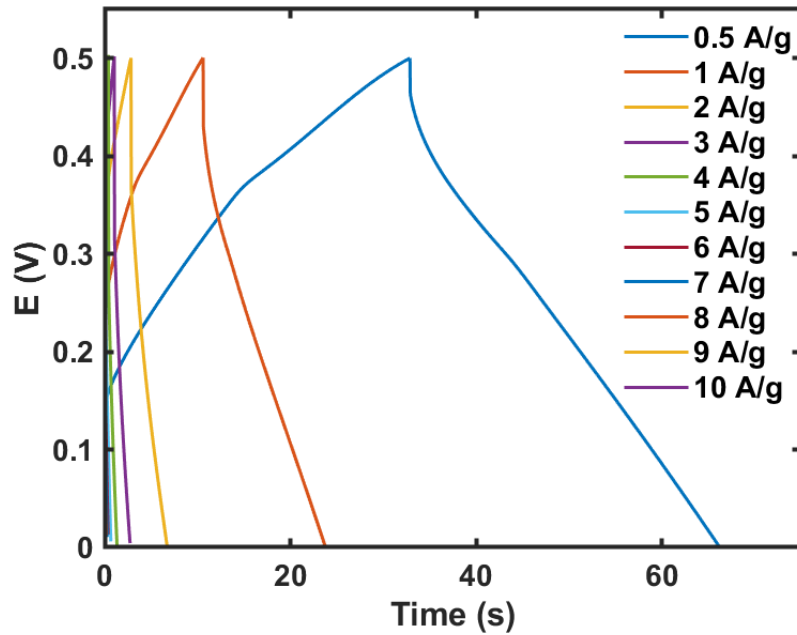
Hình 3.14: Đường cong CV và EIS của điện cực NiBTC

Các đường cong CV của lớp Ni-BTC thể hiện hình dạng gần như chữ nhật cùng với các đỉnh đảo ngược, cho thấy sự kết hợp của dung lượng lớp điện đôi (EDLC) và phản ứng pseudocapacitive. Hình dạng gần như chữ nhật vẫn được duy trì ngay cả ở tốc độ quét điện thế cao 250 mV/s, chứng minh khả năng hình thành lớp đôi nhanh chóng ngay cả khi quét nhanh. Đồng thời, Ni-BTC cũng cho thấy hiệu suất pseudocapacitive đặc trưng với các đỉnh redox nhẹ. Quá trình điện hóa học của Ni-MOF có thể được mô tả qua phản ứng sau:



Trong quá trình này, các đỉnh redox phản ánh sự chèn và tách  $\text{OH}^-$  trong Ni-MOF. Trong quá trình sạc, một phân tử DMF trong Ni-MOF bị thay thế bởi  $\text{OH}^-$ , và  $\text{Ni}^{2+}$  chuyển thành  $\text{Ni}^{3+}$ , điều này tương ứng với đỉnh oxi hóa trong đường cong CV; ngược lại, trong quá trình xả,  $\text{OH}^-$  được giải phóng khỏi MOF và  $\text{Ni}^{3+}$  giảm về  $\text{Ni}^{2+}$ . Các đường cong CV duy trì hình dạng ổn định và cường độ đỉnh tăng khi tốc độ quét tăng, cho thấy hiệu suất cao và khả năng đảo ngược của quá trình sạc-xả.

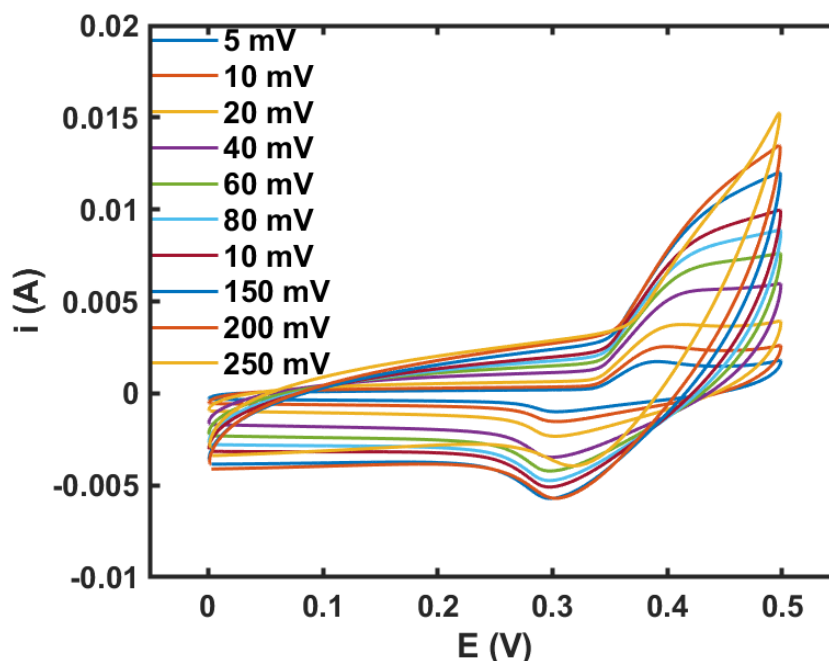
Đồ thị Nyquist đặc trưng cho thấy hai thành phần chính: nửa vòng tròn ở vùng tần số cao đại diện cho điện trở chuyển giao điện (Rct) và đường thẳng ở vùng tần số thấp biểu thị điện trở khuếch tán ion. Kết quả cho thấy không có vòng khép kín rõ ràng ở tần số cao, chỉ ra tỷ lệ chuyển giao electron cao. Hình 3.14b minh họa một nửa vòng tròn rõ ràng ở tần số cao và một đường thẳng với độ dốc  $45^\circ$  ở tần số thấp, cho thấy trở kháng khuếch tán Warburg.



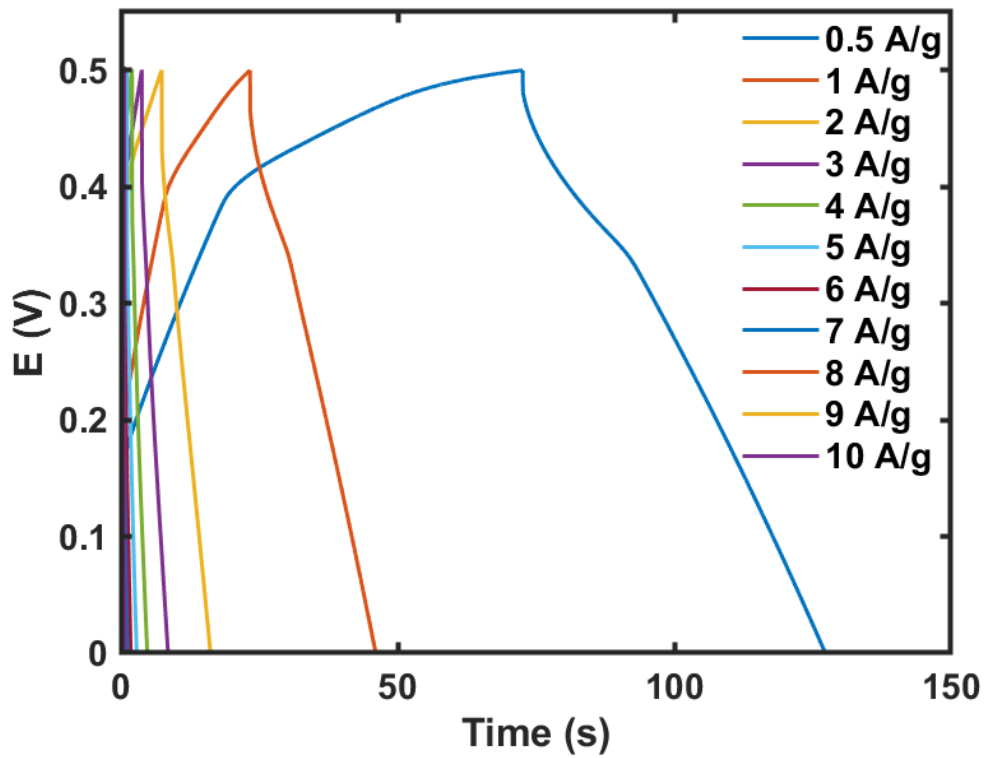
Hình 3.15: Đường cong GCD của điện cực NiBTC

Các phép đo sạc-xả galvanostatic được thực hiện trong dung dịch điện giải KOH 1M với phạm vi điện thế từ 0 đến 0.5 V và các mật độ dòng điện từ 0.5 đến 10 A g<sup>-1</sup>. Sự xuất hiện của các đường cong sạc-xả gần như đối xứng trong Hình 3.15 chỉ ra rằng điện cực này có phân cực thấp và hiệu suất Coulombic cao trong quá trình sạc-xả. Hình 3.15 cho thấy các đường cong xả biểu hiện đặc điểm của tụ điện pseudocapacitor, mặc dù đặc điểm này chưa rõ rệt.

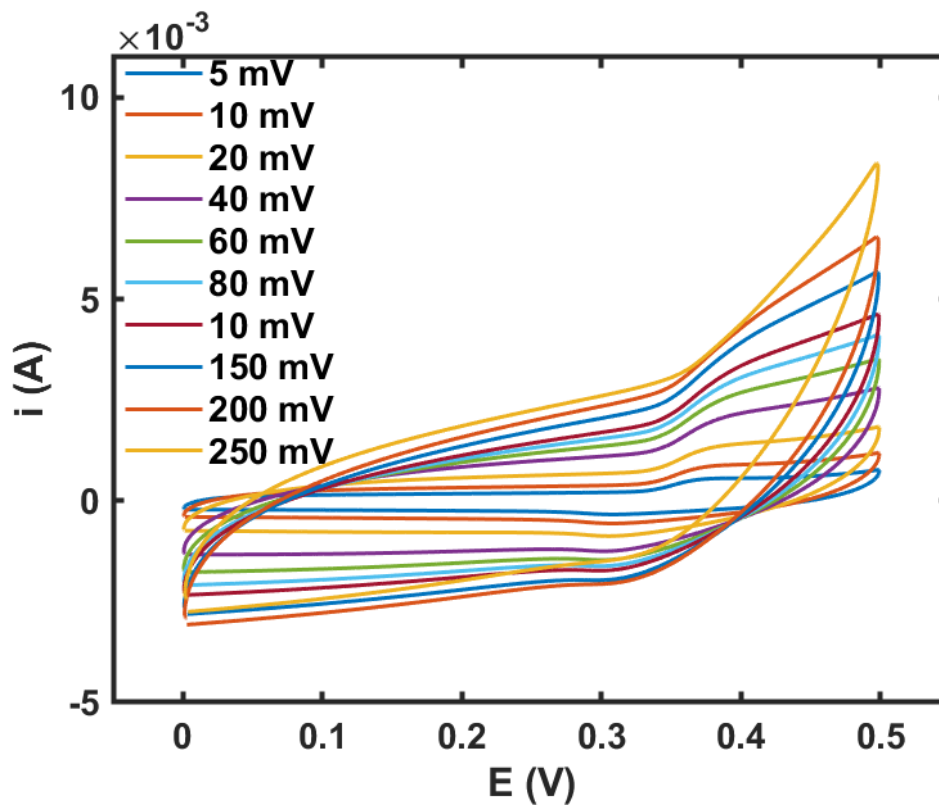
### 3.2.2 Đặc trưng tính chất điện hóa điện cực được chế tạo từ vật liệu MOF NiMn – BTC



Hình 3.16: Đường cong CV của điện cực NiMn-BTC 10%

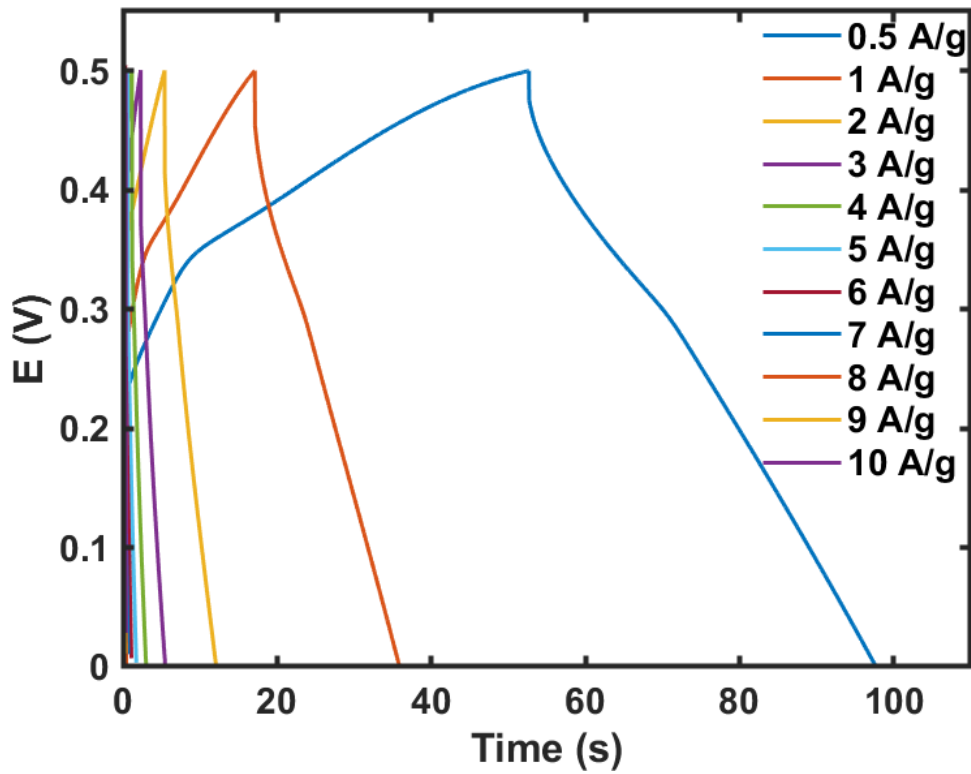


Hình 3.17: Đường cong GCD của điện cực NiMn-BTC 10%

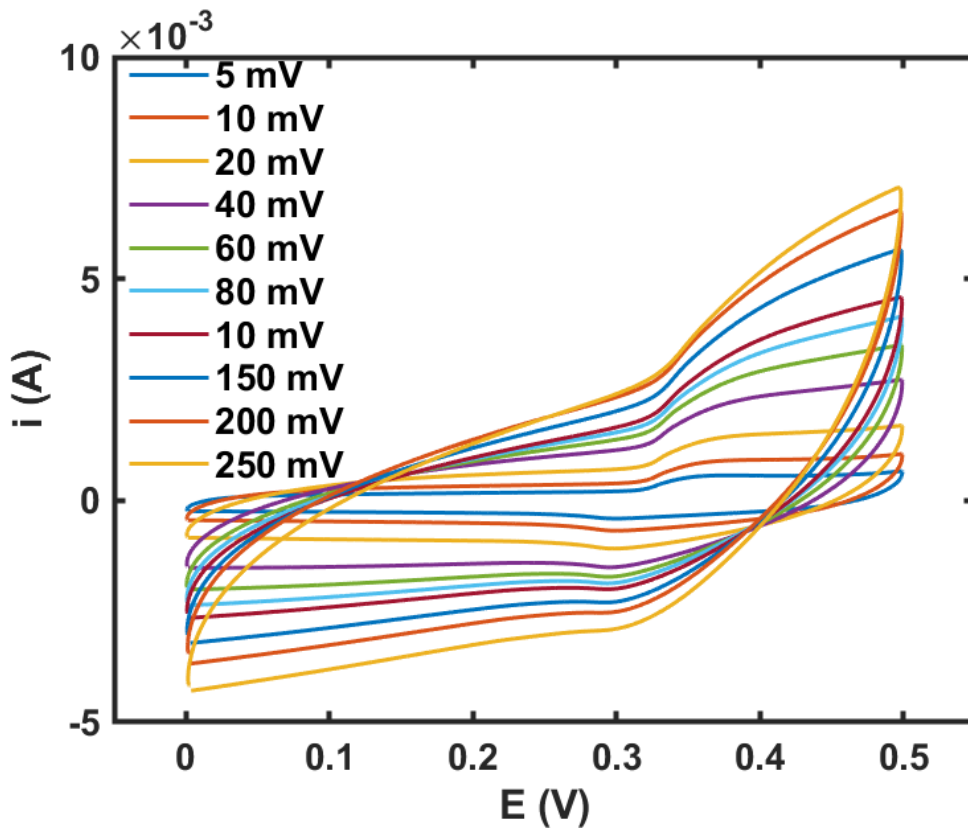


Hình 3.18: Đường cong CV của điện cực NiMn-BTC 20%

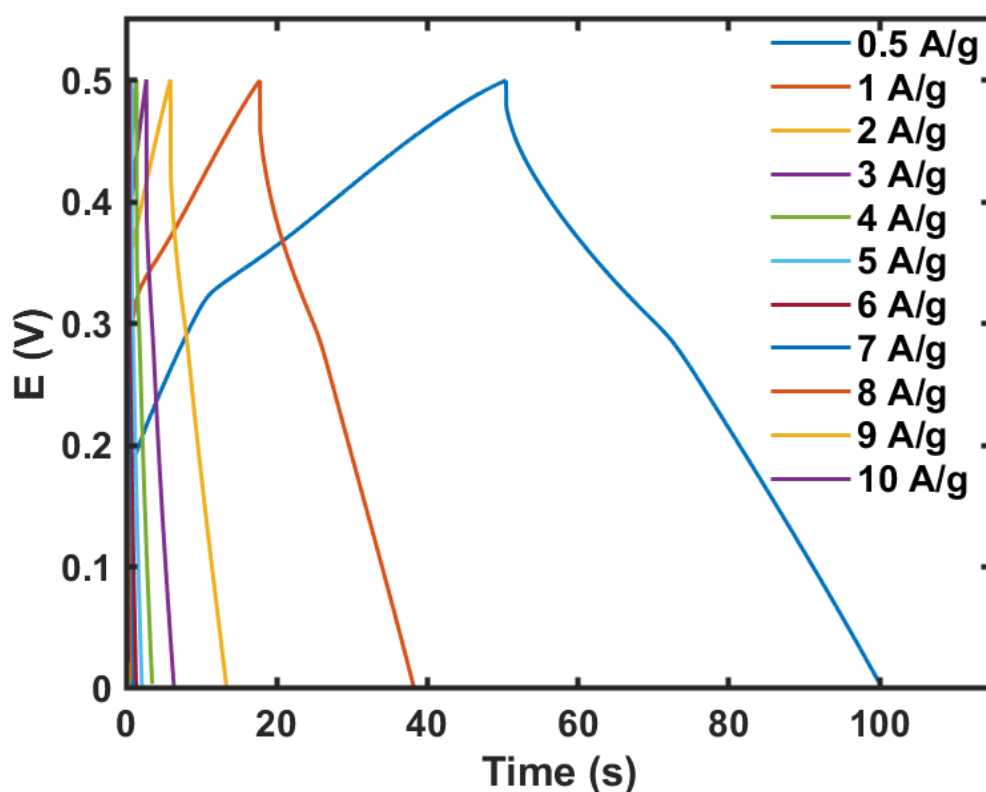




Hình 3.19: Đường cong GCD của điện cực NiMn-BTC 20%



Hình 3.20: Đường cong CV của điện cực NiMn-BTC 30%

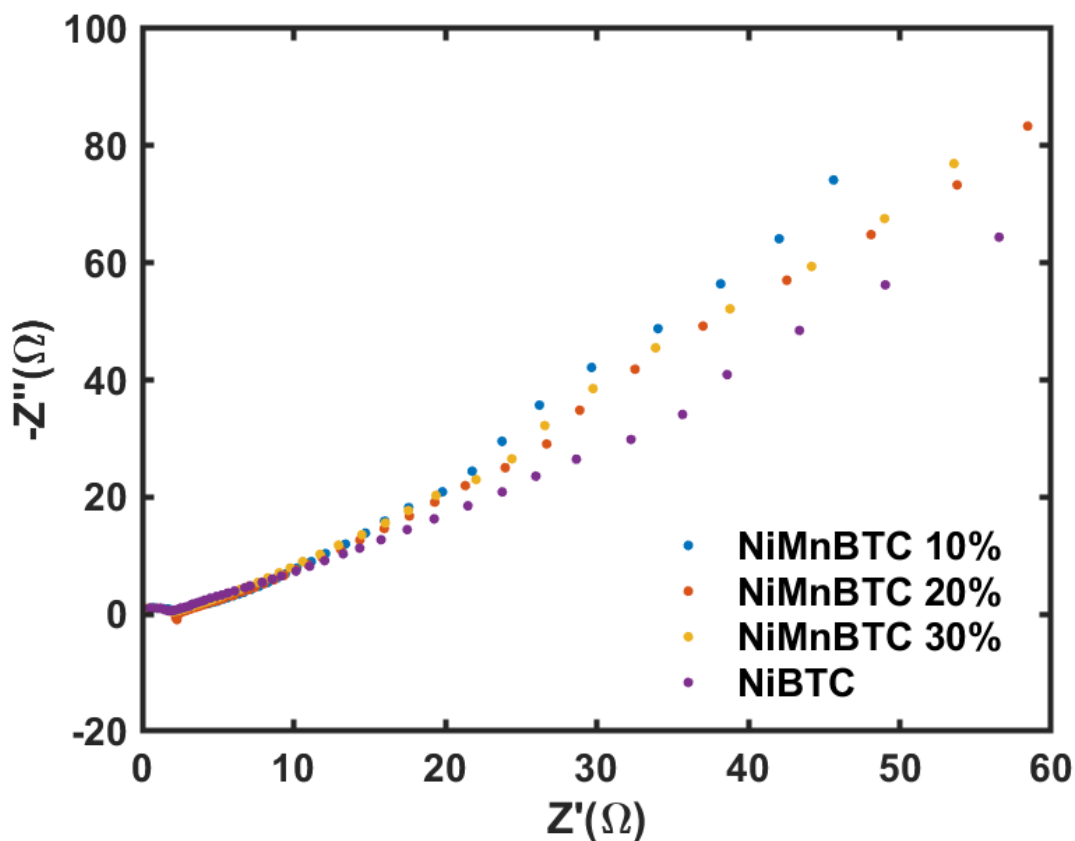


Hình 3.21: Đường cong GCD của điện cực NiMn-BTC 30%

Các vật liệu NiMn – BTC ở các nồng độ khác nhau được khảo sát tính chất điện hóa ở hệ ba điện cực với điều kiện giống với vật liệu NiBTC.

Đường cong CV của vật liệu khi có thêm sự góp mặt của Mn đã có sự thay đổi rõ ràng. Các đường cong CV của lớp NiMn – BTC thể hiện hình dạng gần như chữ nhật cùng với các đỉnh đảo ngược rõ ràng hơn, đặc biệt với NiMn – BTC 10%, cho thấy sự kết hợp của dung lượng lớp điện đôi (EDLC) và phản ứng pseudocapacitive, các đỉnh này liên quan đến sự chuyển đổi giữa các trạng thái  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{3+}$ , các đỉnh redox rõ ràng ngay cả ở tốc độ quét cao, chứng tỏ tính đảo ngược điện hóa tốt. Các đỉnh anodic và cathodic có xu hướng dịch chuyển về phía điện thế dương và âm tương ứng khi tốc độ quét tăng, điều này được giải thích là do hiệu ứng phân cực của điện cực.

Các phép đo sạc-xả galvanostatic được thực hiện trong dung dịch điện giải KOH 1M với phạm vi điện thế từ 0 đến 0.5 V và các mật độ dòng điện từ 0.5 đến 10  $\text{A g}^{-1}$  tương tự như với điện cực của vật liệu NiBTC. Trong quá trình sạc-xả. Hình 3.17, 3.19 và 3.21 cho thấy các đường cong xả biểu hiện đặc điểm của tụ điện pseudocapacitor rất rõ ràng

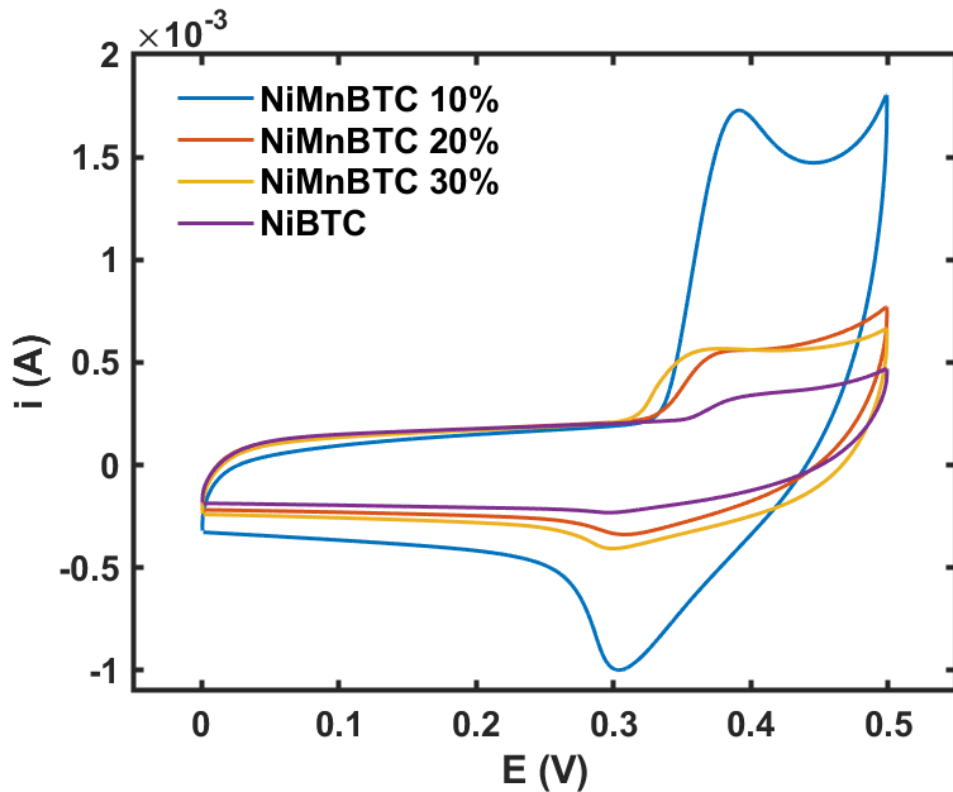


Hình 3.22: Đường cong EIS của điện cực NiMn-BTC

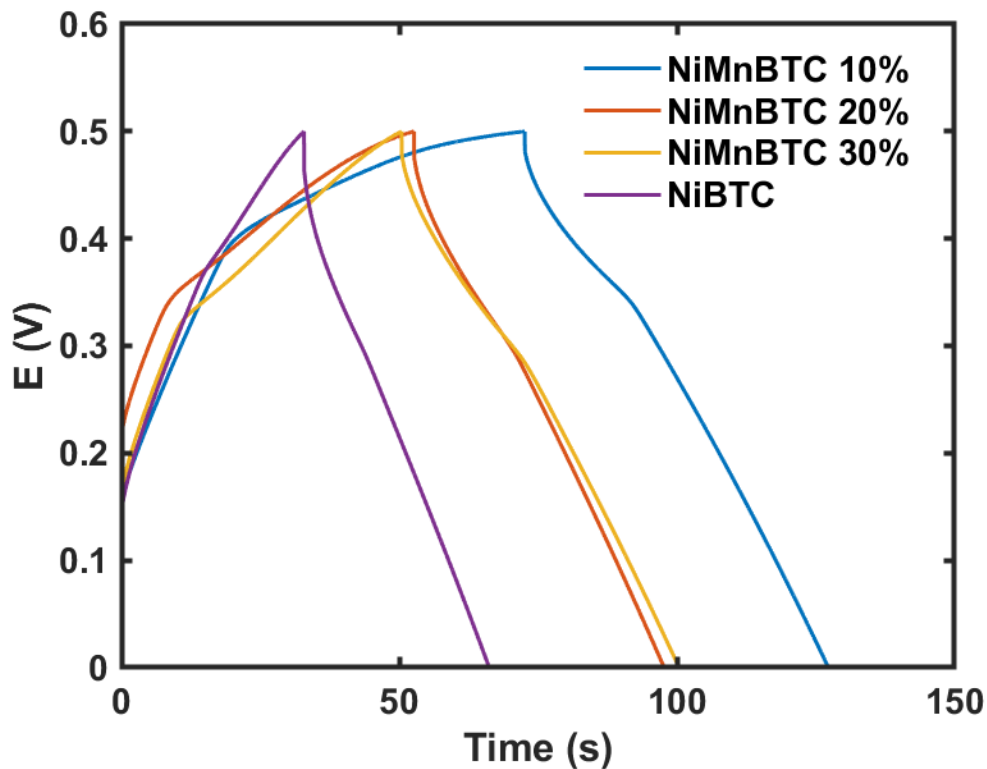
Đồ thị Nyquist so sánh giữa 3 vật liệu và vật liệu NiBTC cho thấy điện trở chuyển giao cũng như điện trở chuyển hóa ion của điện cực từ 3 vật liệu NiMn – BTC so với vật liệu NiBTC gần như tương đương. Kết quả cho thấy không có vòng khép kín rõ ràng ở tần số cao, chỉ ra tỷ lệ chuyển giao electron cao ở cả 3 loại điện cực, trong đó các đường cong Nyquist thể hiện hình dạng tương tự với nửa vòng tròn không rõ rệt ở vùng tần số cao và ba đường thẳng nghiêng gần như trong vùng tần số thấp.

Các đường cong voltammetry tuần hoàn (CV) được trình bày trong Hình 3.23 cho thấy sự xuất hiện rõ ràng của các đỉnh redox, điều này cho thấy đặc điểm pseudocapacitive điển hình của các điện cực. Các đỉnh redox trong đường cong CV cung cấp bằng chứng về quá trình oxi hóa-khử đặc trưng của các ion kim loại trong điện cực, phù hợp với cơ chế lưu trữ năng lượng pseudocapacitive.

Hình 3.24 trình bày các đường cong sạc-xả galvanostatic (GCD) ở mật độ dòng điện  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ , với sự xuất hiện của các “vùng phẳng” rõ rệt trên các đường cong này, điều này thêm một lần nữa xác nhận tính chất pseudocapacitive của điện cực. Các “vùng phẳng” (plateaus) trong các đường cong GCD phản ánh quá trình sạc-xả ổn định và hiệu quả, đặc trưng của các điện cực pseudocapacitive.



Hình 3.23: Đường cong CV của điện cực NiMn-BTC tại tốc độ quét  $0.5\text{mV/s}$



Hình 3.24: Đường cong GCD của điện cực NiMn-BTC tại mật độ dòng điện  $0.5\text{A/g}$

Đặc biệt, điện cực NiMn – BTC 10% cho thấy cường độ đỉnh cao nhất, diện tích tích phân lớn nhất và thời gian xả lâu dài nhất so với các mẫu NiMn – BTC 20%, NiMn – BTC 30% và Ni-BTC. Sự khác biệt này chỉ ra rằng tỷ lệ khối lượng của Ni

trong cấu trúc Mn/Ni-MOF ảnh hưởng đáng kể đến hoạt động phản ứng và điện dung riêng của điện cực. Cụ thể, tỷ lệ Ni cao hơn trong Mn/Ni-MOF dẫn đến hoạt động phản ứng hiệu quả hơn và dung lượng lưu trữ năng lượng lớn hơn.

Hơn nữa, các khung kim loại – hữu cơ bimetallic (Mn/Ni-MOF) thể hiện hiệu suất vượt trội hơn so với các khung kim loại – hữu cơ đơn kim loại (Ni-MOF), cho thấy sự cộng hưởng giữa các thành phần kim loại khác nhau trong bimetallic khung giúp cải thiện đáng kể hiệu suất điện hóa. Điều này cho thấy rằng việc kết hợp các kim loại khác nhau trong cấu trúc khung có thể dẫn đến sự cải thiện vượt bậc trong các thuộc tính điện hóa của điện cực.

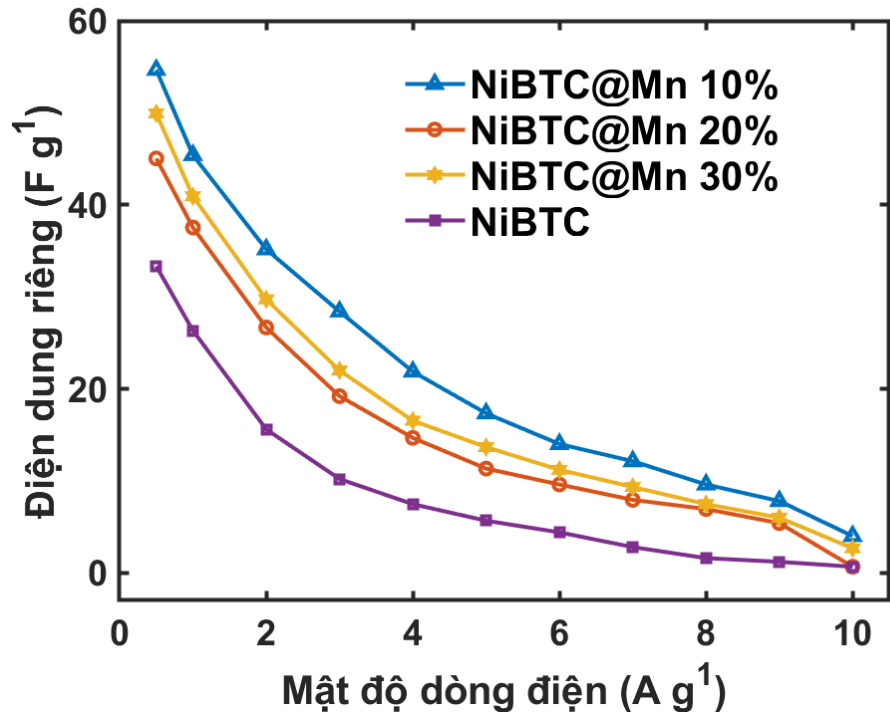
Để so sánh rõ ràng hơn về các đặc tính điện hóa của các điện cực, các chỉ số dung lượng riêng và mật độ năng lượng của các mẫu đã được tính toán và đưa ra so sánh. Cụ thể, dung lượng riêng (specific capacitance) và mật độ năng lượng (energy density) của từng mẫu được xác định dựa trên các đường cong sạc-xả galvanostatic (GCD) và cyclic voltammetry (CV). Những chỉ số này cung cấp cái nhìn toàn diện về hiệu suất điện hóa của từng điện cực.

Dung lượng riêng được tính toán dựa trên diện tích dưới các đường cong GCD và được biểu thị bằng đơn vị Farad trên gram ( $F g^{-1}$ ). Mật độ năng lượng, thường tính bằng  $Wh kg^{-1}$ , được xác định từ dung lượng riêng và điện thế làm việc của điện cực. Các số liệu này cho phép so sánh hiệu suất của từng loại điện cực trong các điều kiện thử nghiệm khác nhau, từ đó đánh giá khả năng lưu trữ năng lượng và tốc độ phản ứng của chúng.

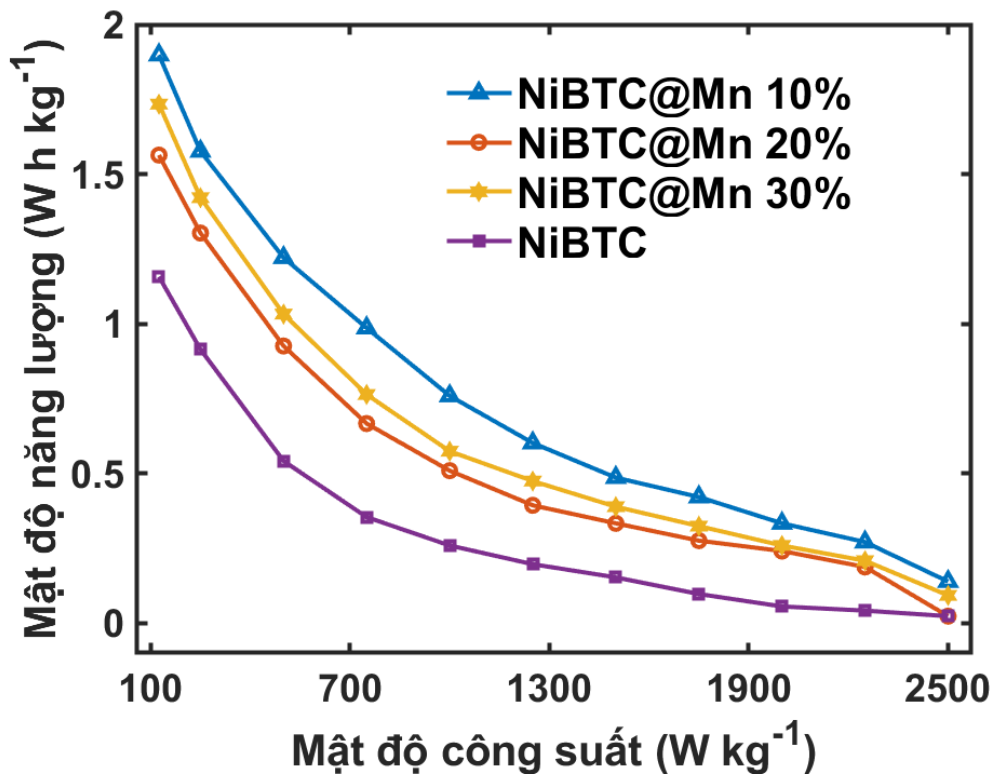
Hình 3.25 cho thấy giá trị điện dung riêng của các mẫu NiMnBTC so với mẫu NiBTC. Kết quả cho thấy dung lượng riêng tối đa đạt được lần lượt là 54,67; 45; 50 và  $33.34 F g^{-1}$  tại mật độ dòng điện  $0.5 A g^{-1}$  cho các mẫu NiMn – BTC 10%, NiMn – BTC 20%, NiMn – BTC 30% và NiBTC .

Biểu đồ dung lượng riêng của từng mẫu theo chức năng của mật độ dòng điện được trình bày trong Hình 3.25. Rõ ràng, mẫu NiMn – BTC 10% đạt được dung lượng riêng vượt trội so với tất cả các mẫu khác ở mọi mật độ dòng điện, khi mật độ dòng điện tăng từ 0,5 đến  $10 A g^{-1}$ .

Kết quả cho thấy, khi tăng nồng độ Mn lên trong quá trình phản ứng, điện dung riêng của mẫu giảm, điều này hợp lý với kết quả đường cong CV ở trên rằng tỷ lệ Ni cao hơn trong hợp chất dẫn đến hoạt động phản ứng hiệu quả hơn và dung lượng lưu trữ năng lượng lớn hơn



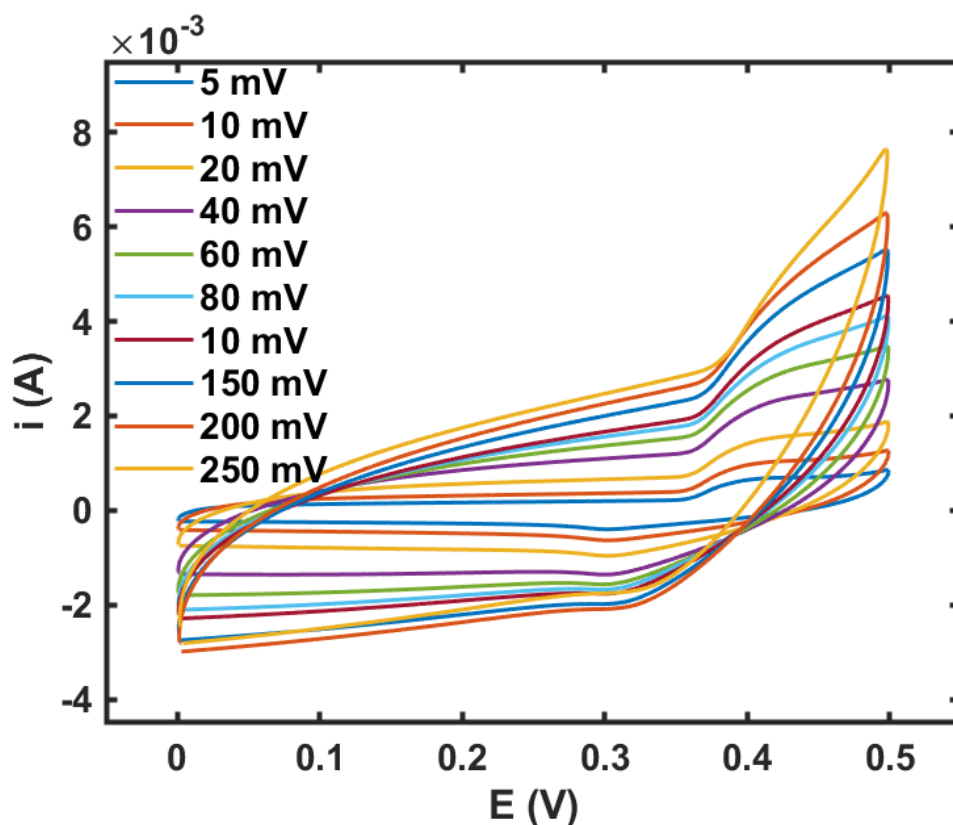
Hình 3.25: Điện dung riêng phụ thuộc vào mật độ dòng điện của điện cực NiMn – BTC



Hình 3.26: Mật độ năng lượng và mật độ công suất của điện cực NiMn – BTC

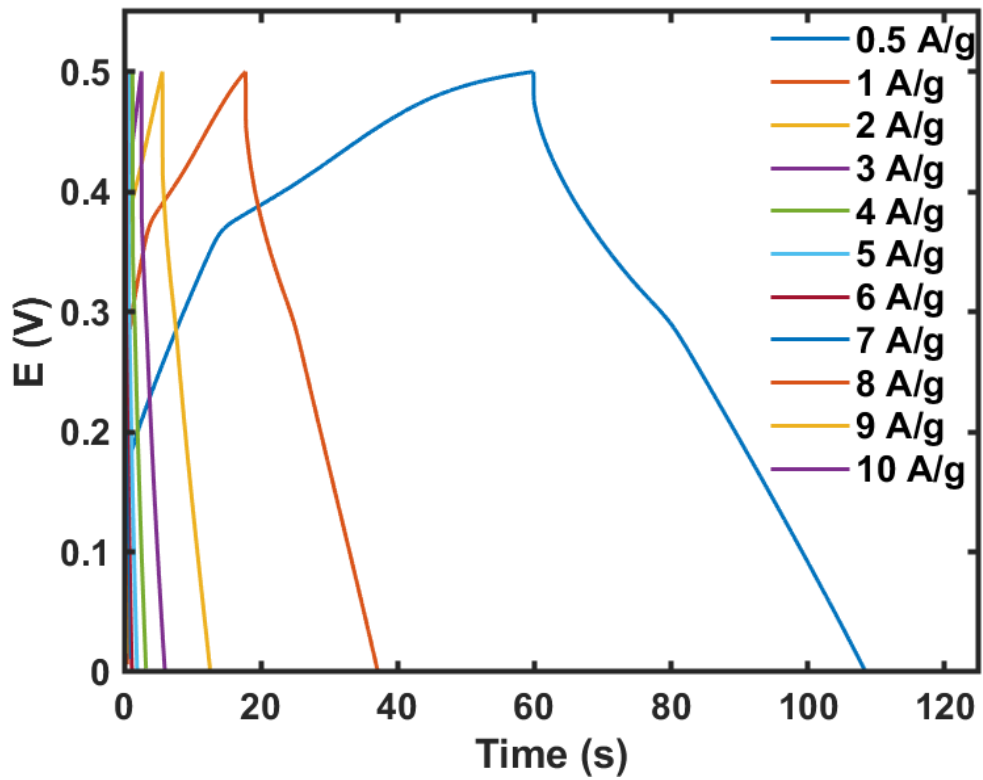
### 3.2.3 Đặc trưng tính chất chất điện hóa điện cực được chế tạo từ vật liệu MOF NiBTC@G

Trong các hình 3.27, 3.29, 3.31, các kết quả thử nghiệm voltammetry tuần hoàn (CV) của các mẫu khác nhau (NiBTC@G 1%, NiBTC@G 2%, NiBTC@G 10%) cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh redox, chỉ ra tính chất pseudocapacitive điển hình của các vật liệu được tổng hợp, nguồn gốc từ các trung tâm redox kim loại. Các đỉnh redox xuất hiện do sự chuyển đổi trạng thái của  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , trong khi các đỉnh giảm tương ứng với sự khôi phục  $\text{Ni}^{3+}$  thành  $\text{Ni}^{2+}$ . Sự hiện diện của nhiều trạng thái oxy hóa của các vật liệu này làm tăng cường độ dòng điện tại các đỉnh oxy hóa và khử, làm gia tăng diện tích của vòng CV và nâng cao tính chất pseudocapacitive của vật liệu.

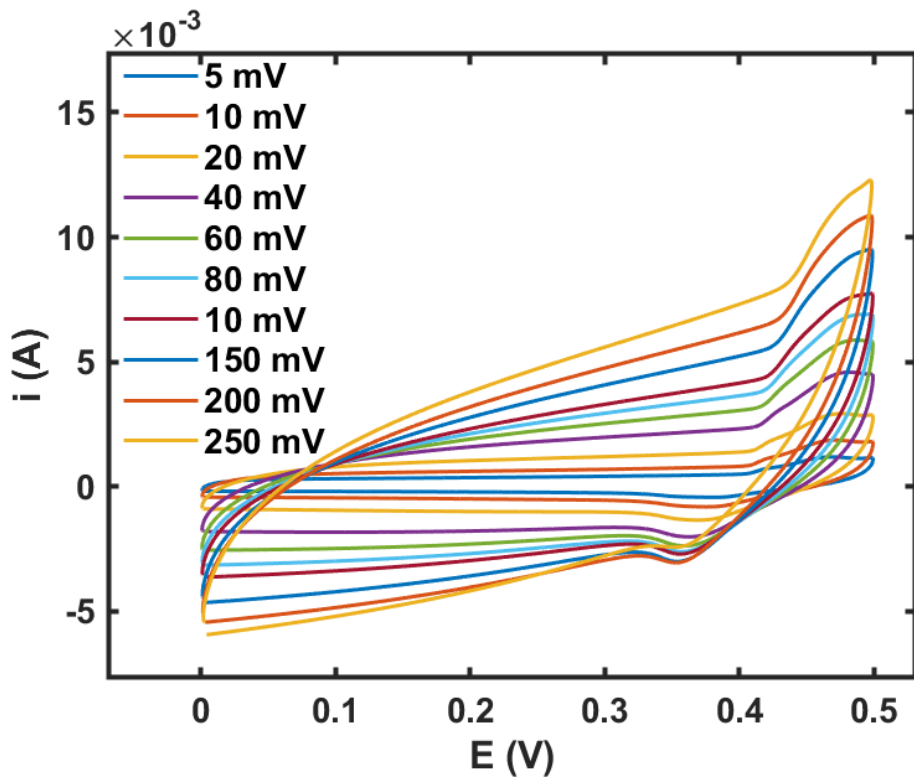


Hình 3.27: Đường cong CV của điện cực Ni-BTC@G 1%

Kết quả so sánh CV cho thấy diện tích của các vòng CV tăng khi tỷ lệ graphene trong mẫu tăng lên ban đầu ( $\text{NiBTC@G 1\%} < \text{NiBTC@G 2\%} < \text{NiBTC@G 10\%}$ ). Bên cạnh đó, Đồ thị Nyquist so sánh giữa 3 vật liệu và vật liệu NiBTC cho thấy điện trở chuyển giao cũng như điện trở chuyển hóa ion của điện cực từ 3 vật liệu so với vật liệu NiBTC gần như tương đương.

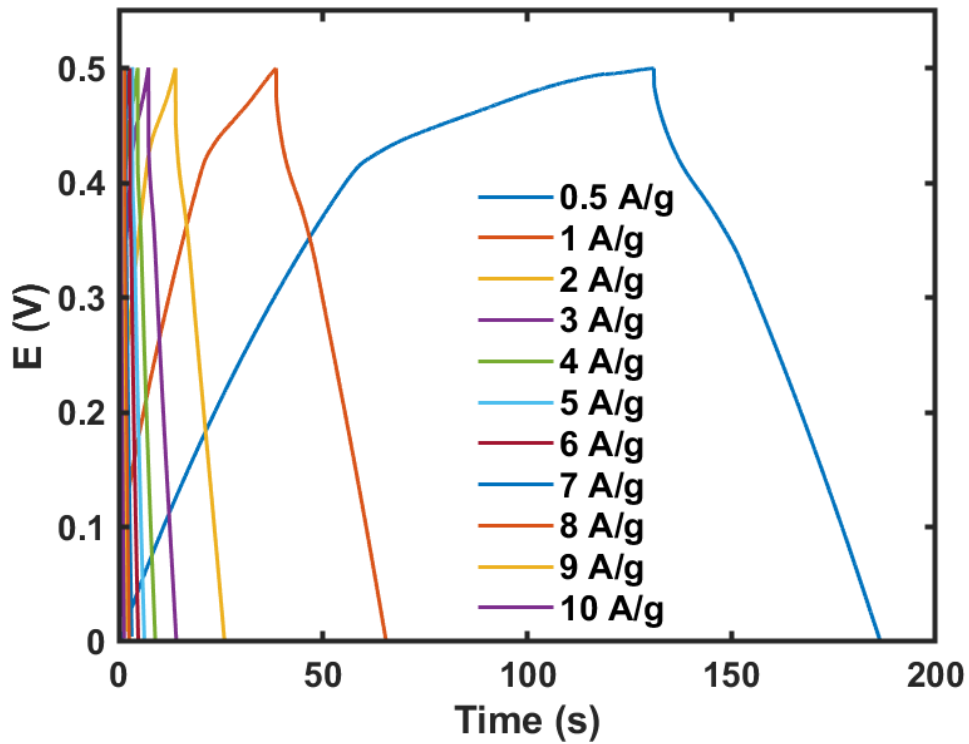


Hình 3.28: Đường cong GCD của điện cực Ni-BTC@G 1%

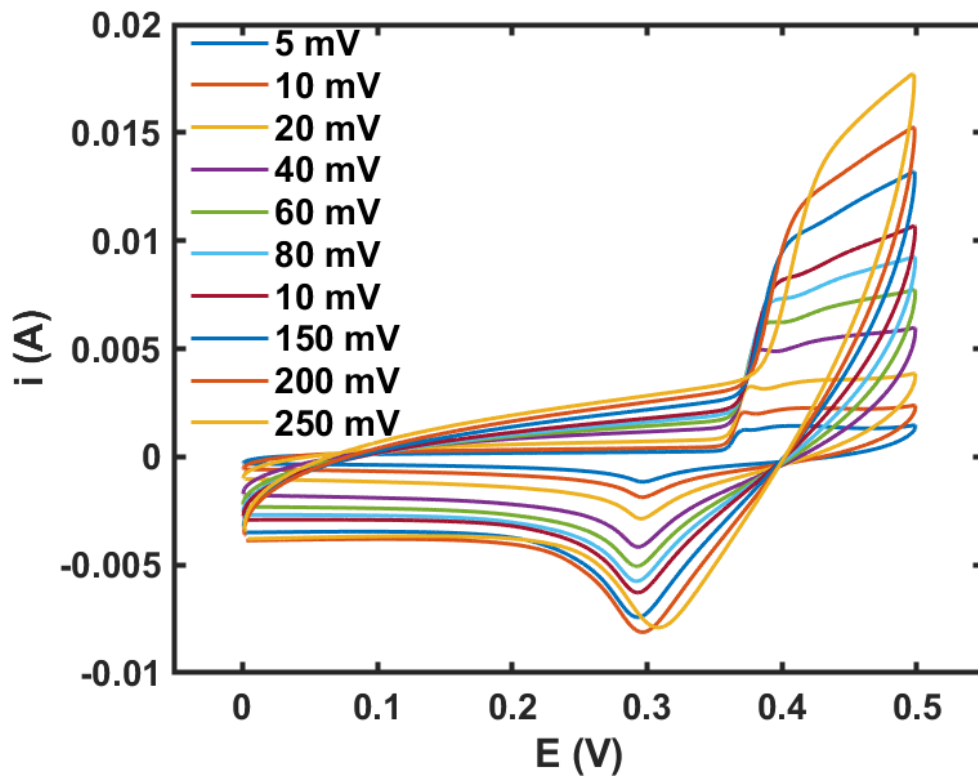


Hình 3.29: Đường cong CV của điện cực Ni-BTC@G 2%

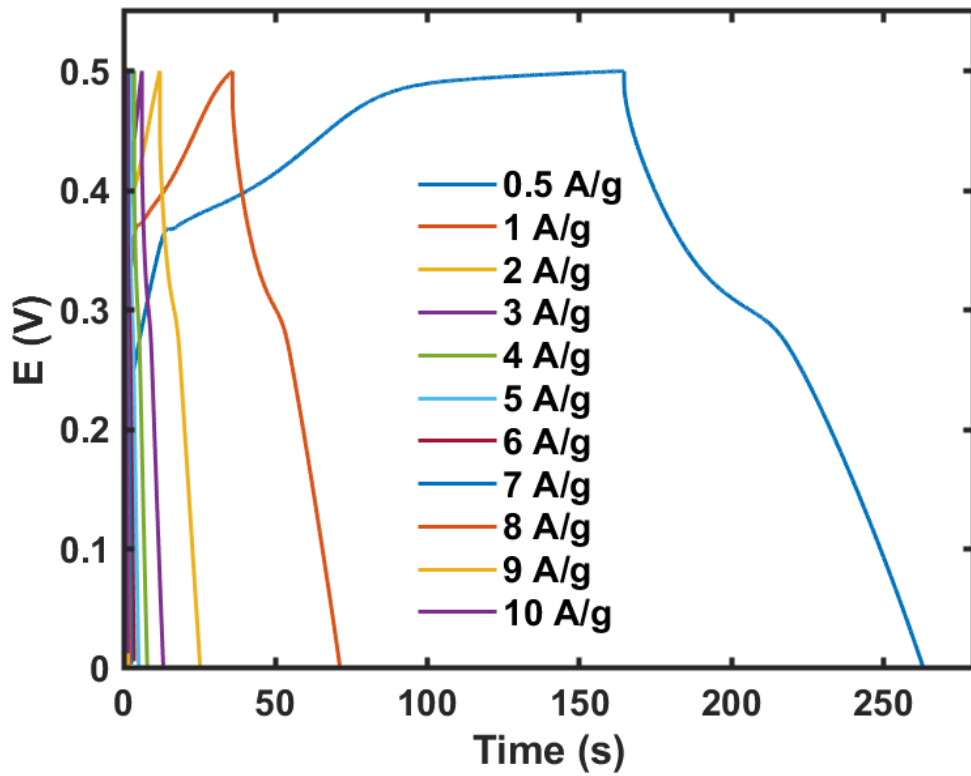




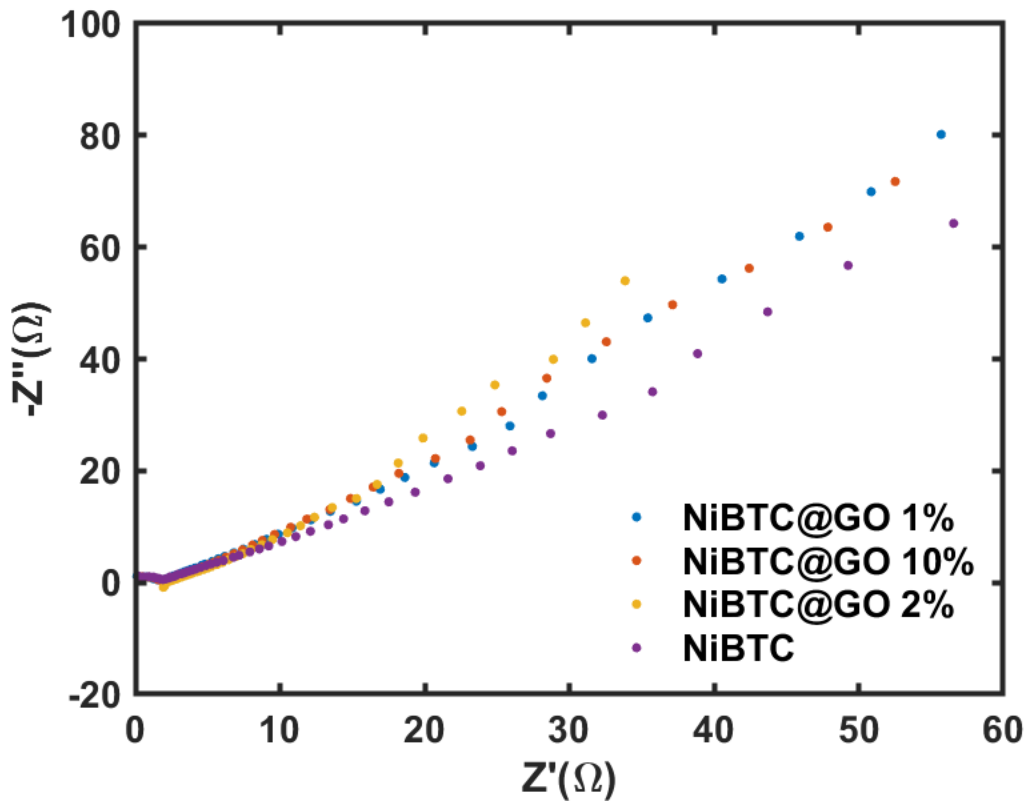
Hình 3.30: Đường cong GCD của điện cực Ni-BTC@G 2%



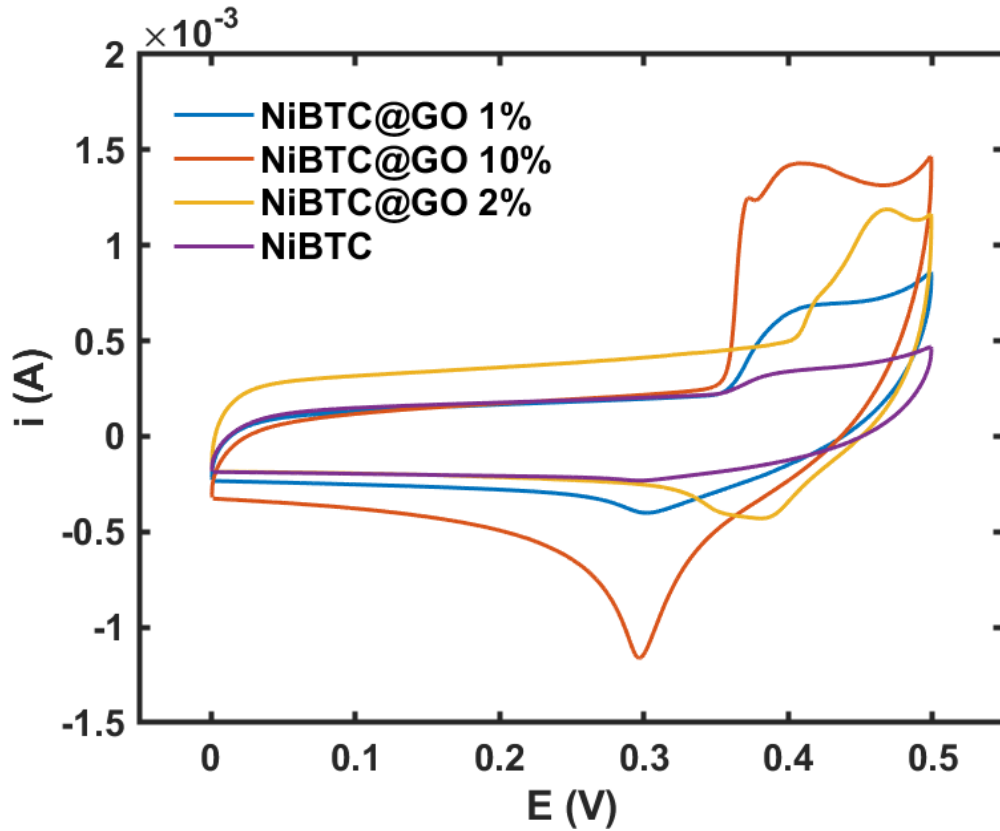
Hình 3.31: Đường cong CV của điện cực Ni-BTC@G 10%



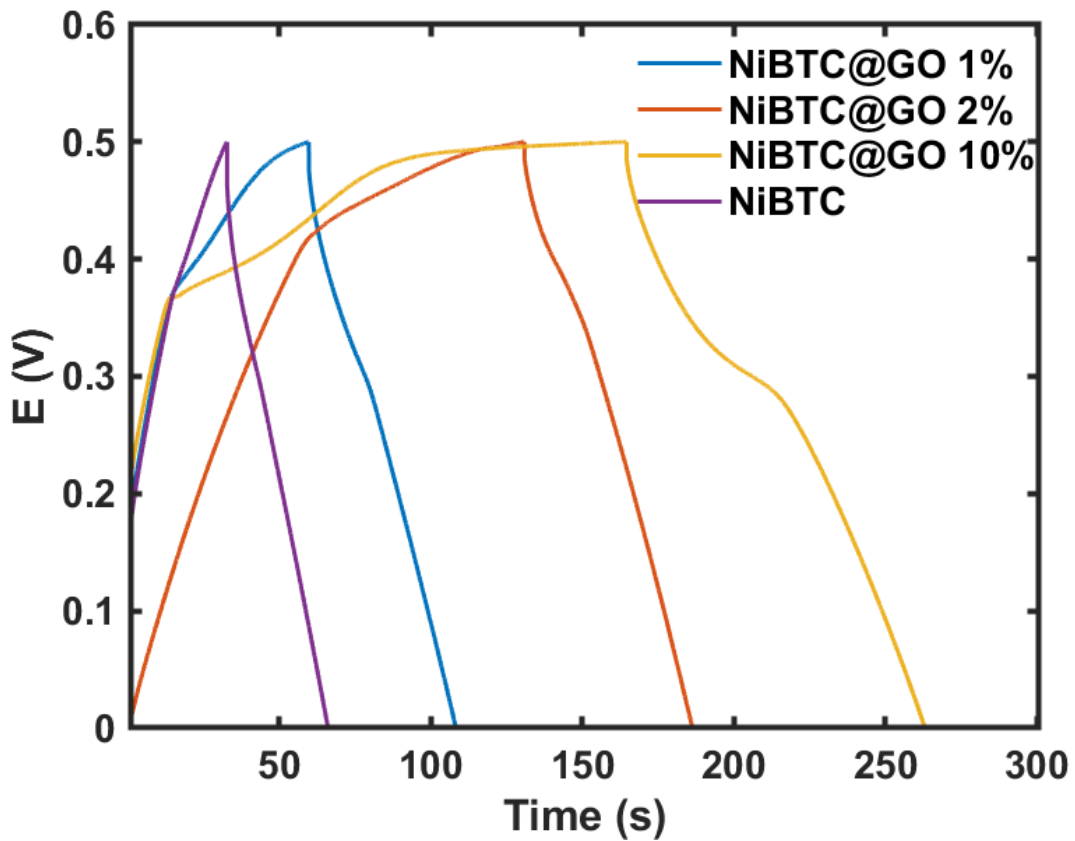
Hình 3.32: Đường cong GCD của điện cực Ni-BTC@G 10%



Hình 3.33: Đường cong EIS của điện cực Ni-BTC@G

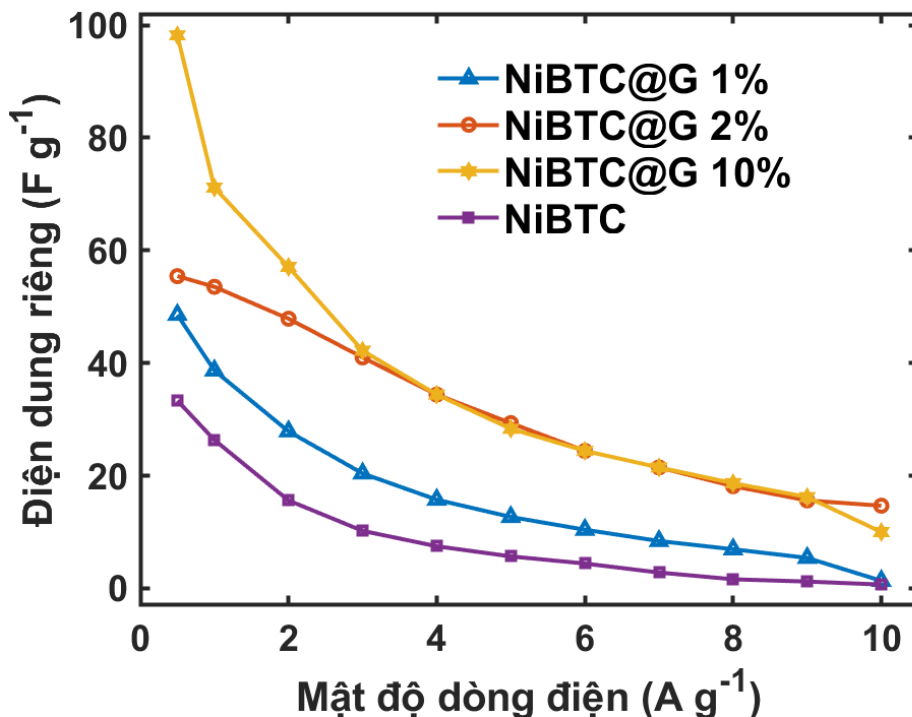


Hình 3.34: Đường cong CV của điện cực Ni-BTC@G tại tốc độ quét  $0.5\text{mV/s}$



Hình 3.35: Đường cong GCD của điện cực Ni-BTC@G tại mật độ dòng  $0.5\text{A/g}$

Hình 3.28, 3.30, 3.32 trình bày các đường cong sạc-xả galvanostatic (GCD) của các mẫu được tổng hợp. Đối với tất cả các mẫu, các đường cong GCD cho thấy hai giai đoạn xả rõ rệt: giai đoạn đầu tiên là sự giảm nhanh chóng của điện thế, tiếp theo là một giai đoạn xả chậm hơn. Hiện tượng này có thể giải thích bởi việc trong giai đoạn xả đầu tiên, vật liệu hoạt động trong trạng thái điện hóa học không hoạt động và dung lượng điện cực chủ yếu được cung cấp bởi lớp điện kép hoặc lưu trữ điện tích trên bề mặt. Khi điện thế đạt đến một mức nhất định, các vật liệu hoạt động được kích hoạt, và sự chuyển giao ion tạo điều kiện cho thiết bị bắt đầu thể hiện đặc tính pseudocapacitive. Do đó, một vùng phẳng trên đường cong xả được quan sát thấy, và các vùng phẳng này phù hợp với các đỉnh redox được quan sát trong các đường cong voltammetry tuần hoàn (CV). Hiện tượng này chứng tỏ rằng các mẫu có tính chất tụ điện lớp điện đôi trong thời gian ngắn ở giai đoạn đầu của quá trình xả, và biểu hiện đặc tính pseudocapacitance sau khi được kích hoạt. Tất cả các đường cong GCD đều thể hiện rõ nét các đặc điểm phi tuyến, xác nhận tính chất pseudocapacitive của các vật liệu. Diện tích của đường cong GCD cung cấp thông tin về hiệu suất dung lượng riêng tương đối của các mẫu. Cụ thể, diện tích GCD tăng khi nồng độ graphene tăng, điều này phù hợp với xu hướng diện tích trong các đường cong CV.

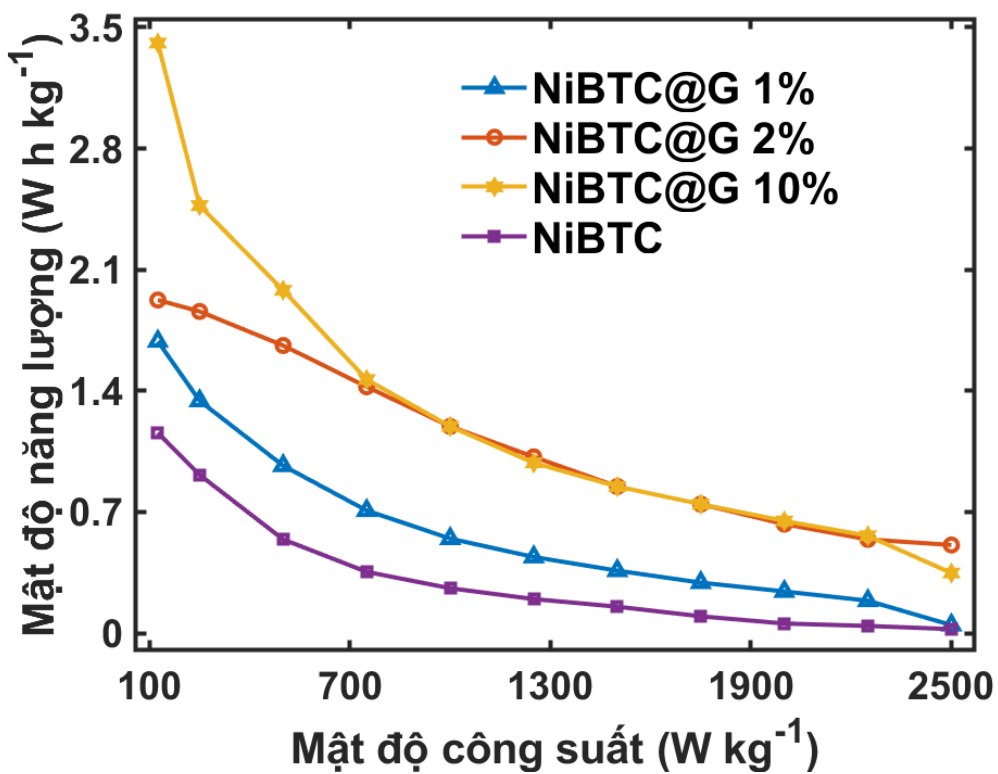


Hình 3.36: Điện dung riêng phụ thuộc vào mật độ dòng điện của điện cực NiBTC@G

Mẫu có nồng độ graphene cao nhất, NiBTC@G 10%, thể hiện khả năng tỷ lệ dung lượng tốt nhất, trong khi mẫu có nồng độ graphene thấp nhất, NiBTC@G 1% và NiBTC, cho thấy khả năng tỷ lệ dung lượng thấp nhất khi mật độ dòng điện tăng

từ 0,5 đến 10 A g<sup>-1</sup>. Sự khác biệt này có thể được giải thích bởi vai trò của graphene như một khung dẫn điện. Khi tỷ lệ graphene trong vật liệu tăng, độ dẫn điện của vật liệu lai cũng được cải thiện, dẫn đến việc sử dụng hiệu quả hơn của các vật liệu hoạt tính và khả năng tỷ lệ dung lượng được nâng cao.

Đối với các mẫu NiBTC@G, hình 3.36 đã cho thấy rõ sự khác biệt về điện dung riêng của điện cực khi tăng nồng độ graphene lên trong hợp chất. Kết quả cho thấy dung lượng riêng tối đa đạt được lần lượt là 4845, 55,4, 98,4 F g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện 0.5 A g<sup>-1</sup> cho các mẫu NiBTC@G 1%, NiBTC@G 2%, NiBTC@G 10%.

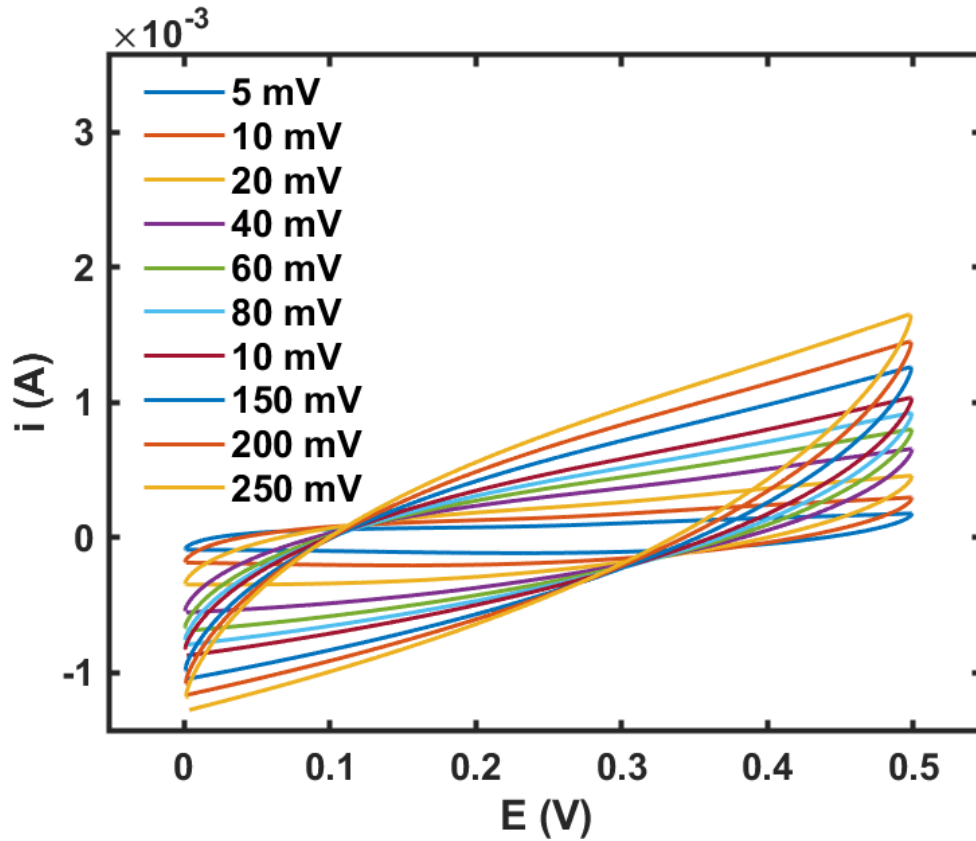


Hình 3.37: Mật độ năng lượng và mật độ công suất của điện cực NiBTC@G

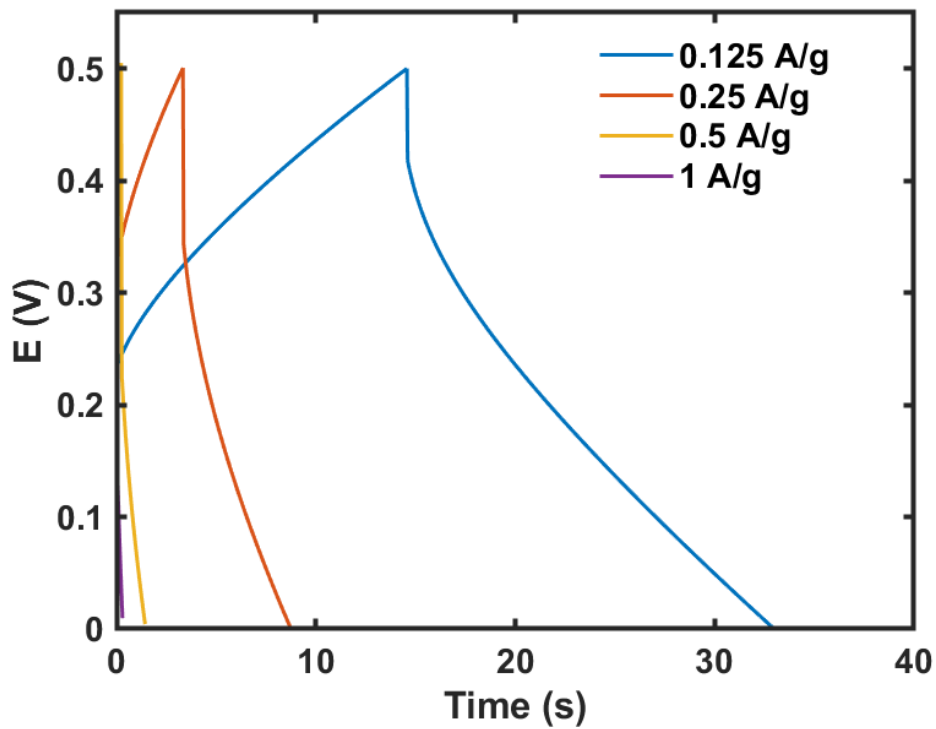
### 3.3 NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG ĐIỆN HÓA CỦA LINH KIỆN SIÊU TỤ ĐIỆN

Dựa vào kết quả so sánh trên, linh kiện siêu tụ điện được chế tạo từ 2 điện cực từ vật liệu NiMn – BTC 10% và NiBTC@G 10%. Ba linh kiện siêu tụ sẽ được tiến hành chế tạo lần lượt bởi 2 điện cực NiMn – BTC 10% và NiBTC@G 10% (Device 1), 2 điện cực NiBTC@G 10% (Device 2) và 2 điện cực NiMn – BTC 10% (Device 3) với dung dịch điện ly là PVA - KOH. Các khảo sát tính chất điện hóa sẽ được thực hiện tương tự với điện cực cùng với phép đo độ bền điện dung riêng.

### 3.2.1 Đặc trưng tính chất điện hóa linh kiện tụ điện được chế tạo từ vật liệu MOF NiMn – BTC và NiBTC@G

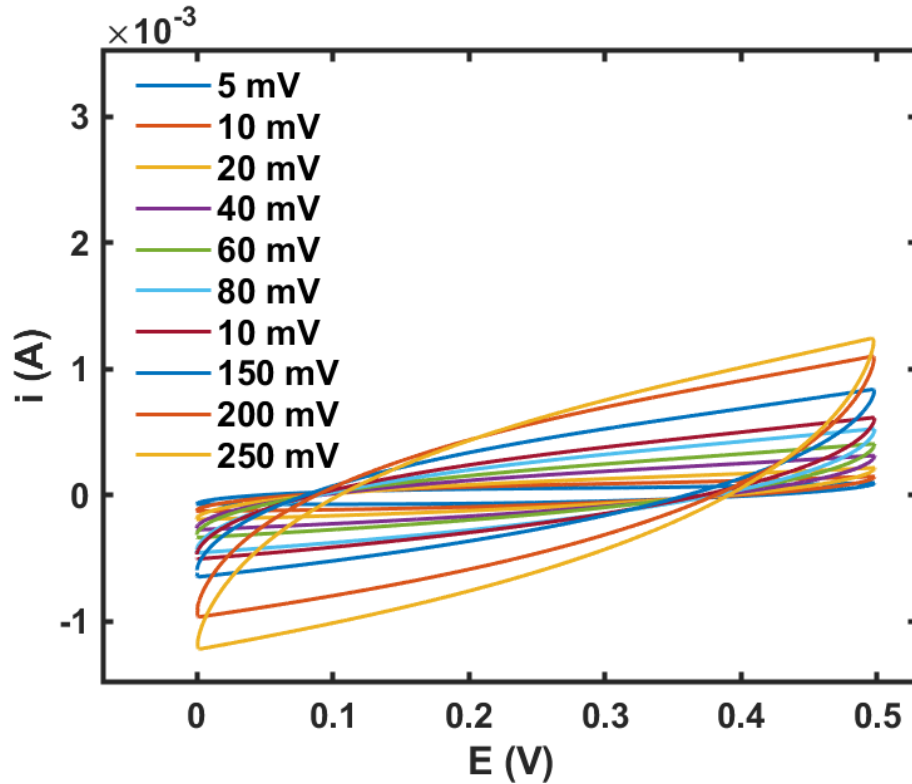


Hình 3.38: Đường cong CV của linh kiện siêu tụ  $G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC$

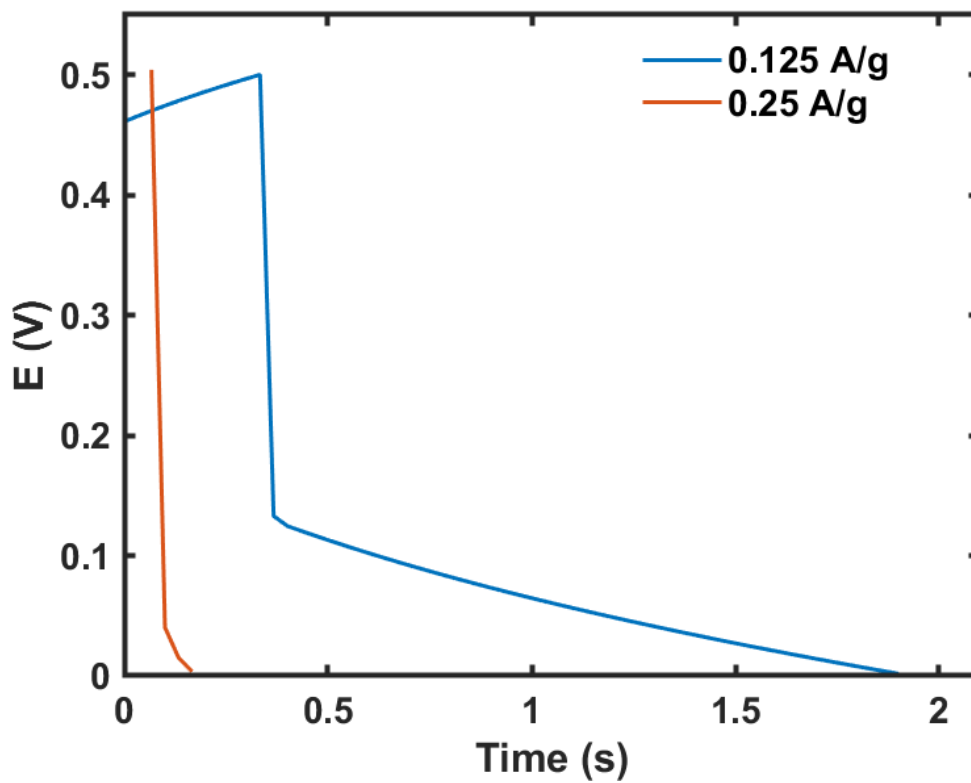


Hình 3.39: Đường cong GCD của linh kiện siêu tụ  $G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC$

### 3.2.2 Đặc trưng tính chất điện hóa linh kiện tụ điện được chế tạo từ vật liệu MOF NiMn – BTC

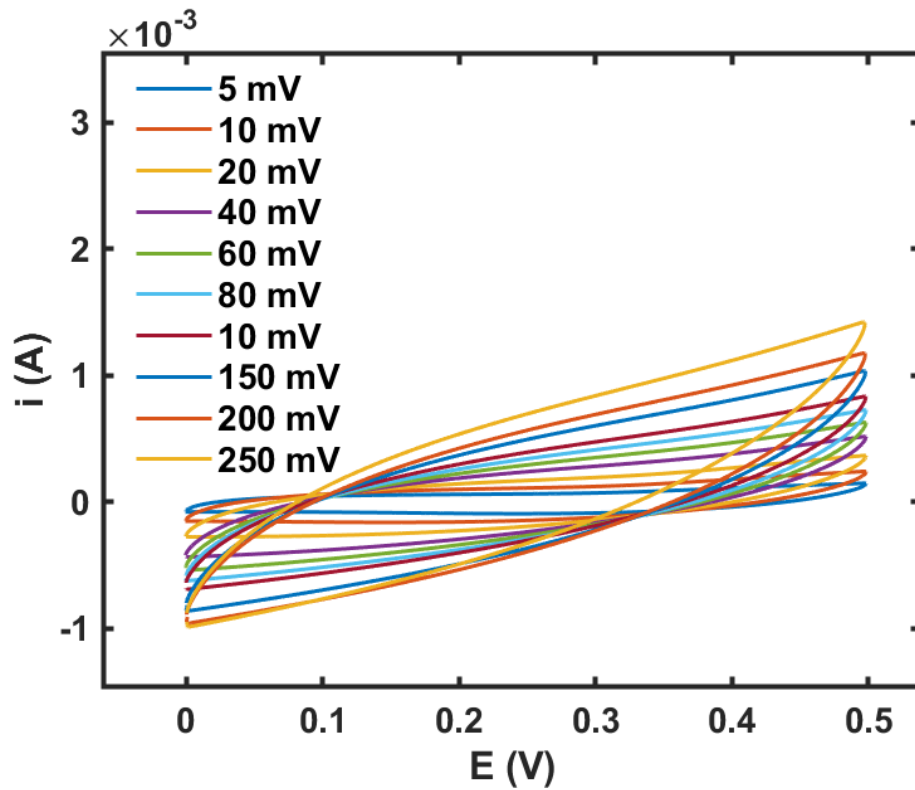


Hình 3.40: Đường cong CV của linh kiện siêu tụ MnNiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC

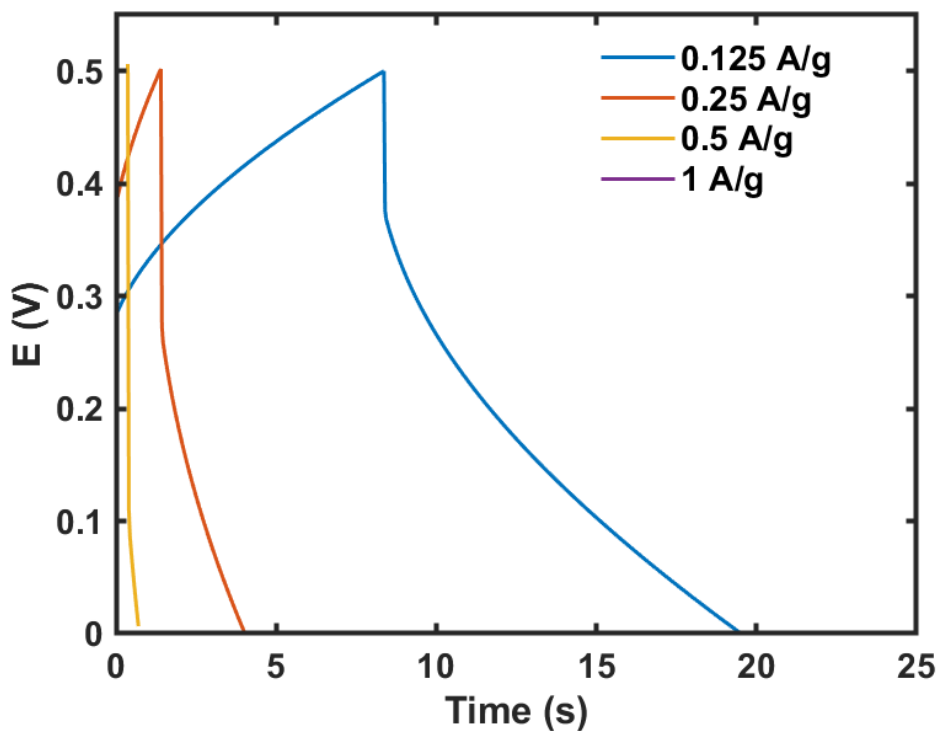


Hình 3.41: Đường cong GCD của linh kiện siêu tụ MnNiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC

### 3.2.3 Đặc trưng tính chất điện hóa linh kiện tụ điện được chế tạo từ vật liệu MOF NiBTC@G



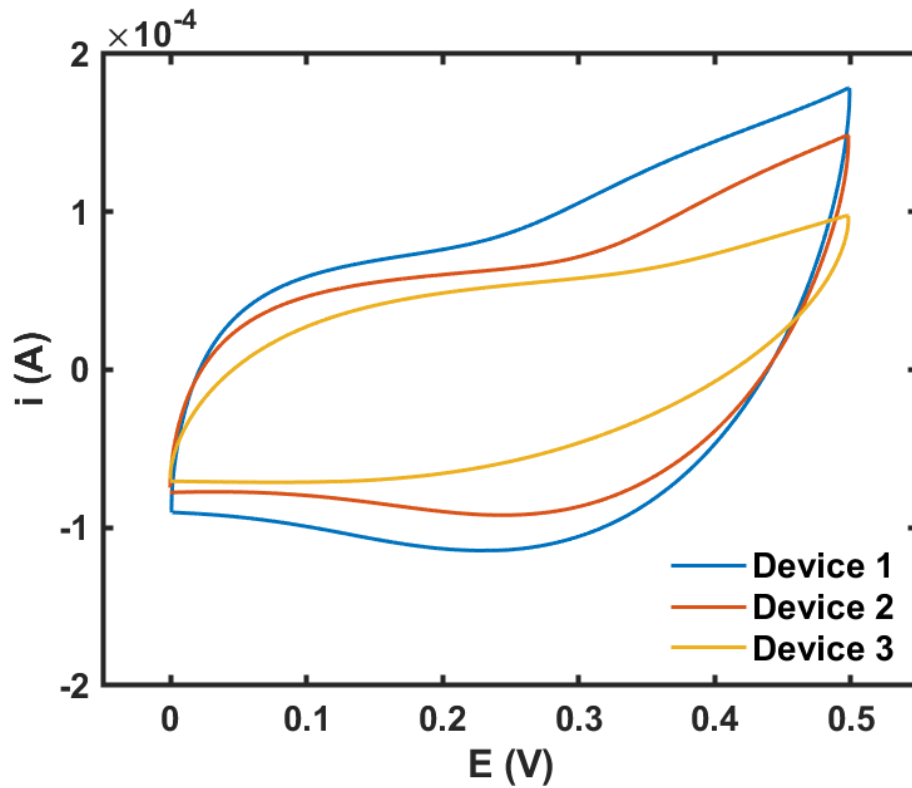
Hình 3.42: Đường cong CV của linh kiện siêu tụ  $G@NiBTC/PVA-KOH/NiBTC@G$



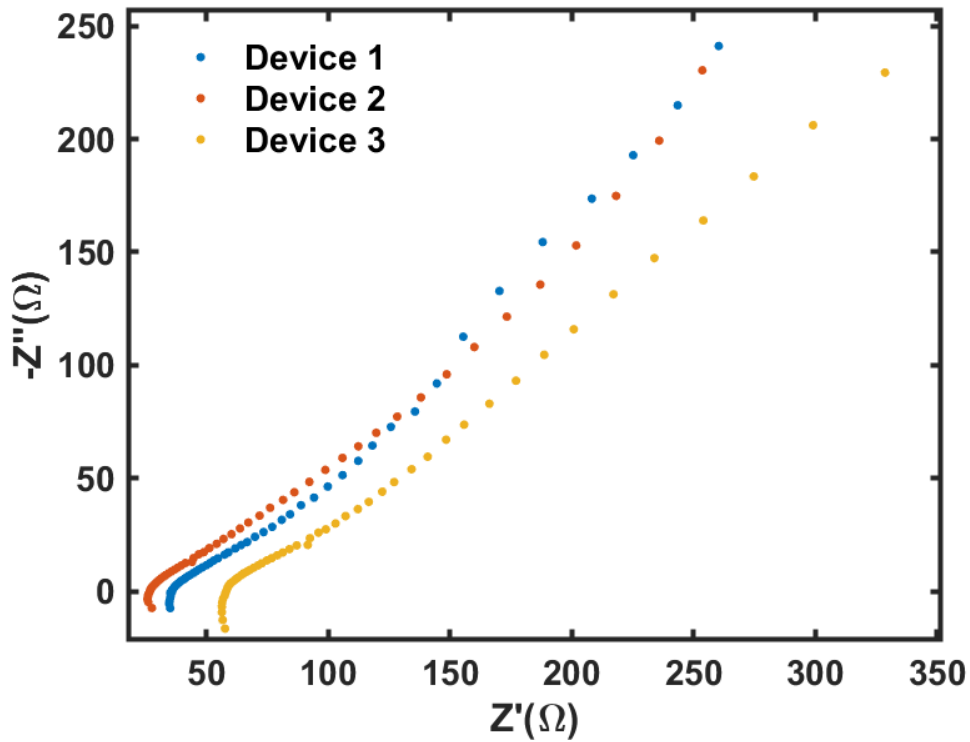
Hình 3.43: Đường cong GCD của linh kiện siêu tụ  $G@NiBTC/PVA-KOH/NiBTC@G$



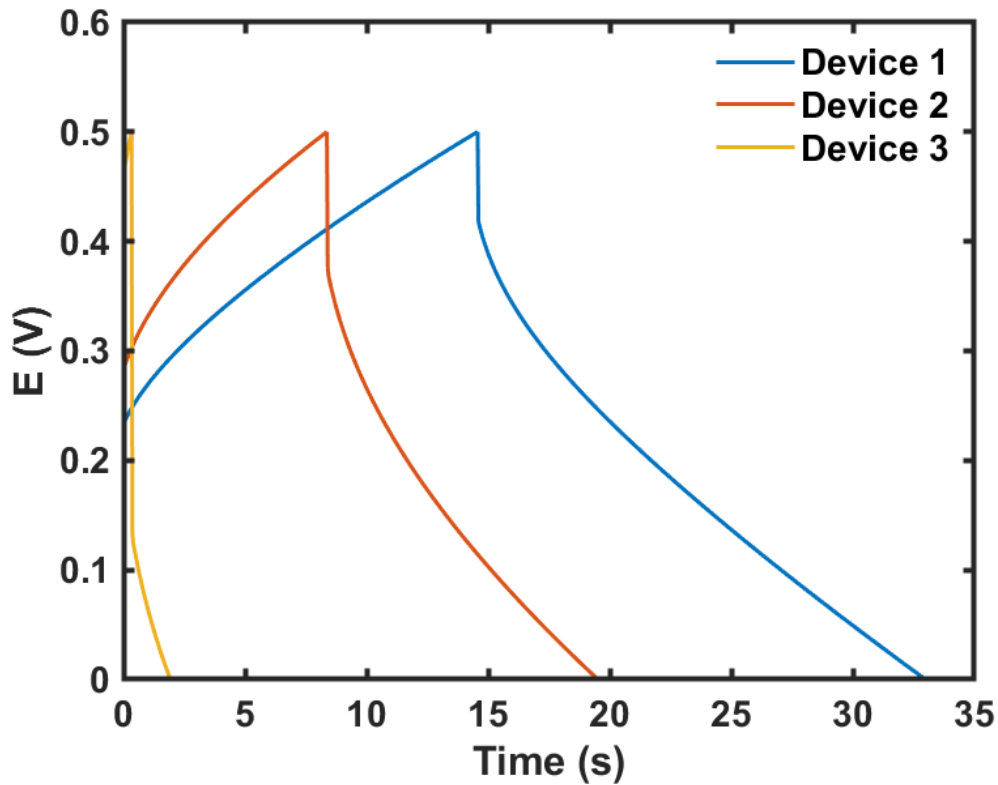
3.2.4 So sánh đặc trưng tính chất điện hóa của các linh kiện tụ điện được chế tạo từ hai loại vật liệu trên



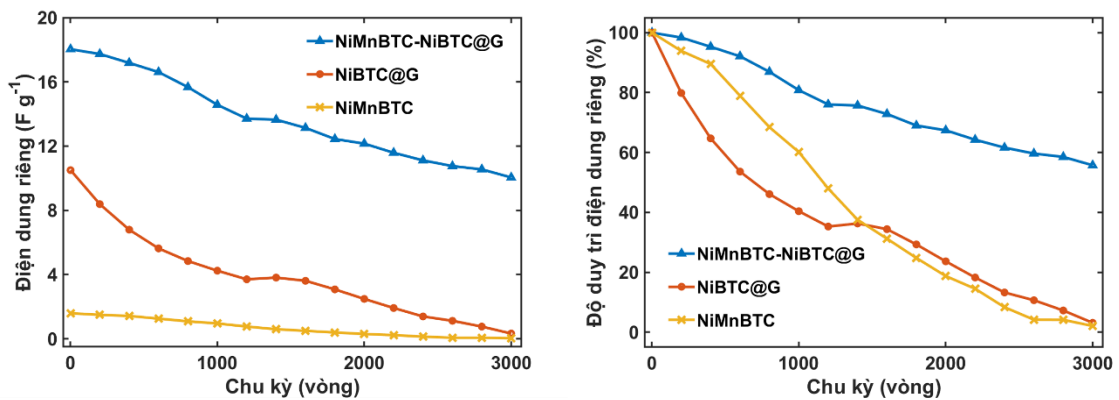
Hình 3.44: Đường cong CV của linh kiện siêu tụ tại tốc độ quét  $0.5\text{mV/s}$



Hình 3.45: Đường cong EIS của linh kiện siêu tụ



Hình 3.46: Đường cong GCD của linh kiện siêu tụ tại mật độ dòng điện  $0.125A/g$



Hình 3.47: So sánh điện dung riêng và độ bền qua nhiều chu kỳ của 3 linh kiện siêu tụ

Như được trình bày ở các Hình 3.38, 3.40 và 3.42, các đường cong voltammetry tuần hoàn (CV) của siêu tụ đã được kiểm tra ở các tốc độ quét khác nhau từ 5 đến  $250 \text{ mV s}^{-1}$  trong khoảng điện thế từ 0 đến 0.5 V. Khi tốc độ quét tăng từ 5 đến  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , hình dạng của các đường cong CV vẫn không thay đổi, cho thấy tính đảo ngược tuyệt vời của SC đã được chế tạo. Diện tích của đường cong CV tăng lên khi tốc độ quét tăng, điều này cho thấy hiệu suất tụ điện vượt trội.

Thêm vào đó, ở hình 3.44, khi so sánh đường cong CV của 3 linh kiện, một cặp đỉnh redox có thể được quan sát trên mỗi đường cong, và khoảng cách giữa đỉnh oxi hóa và đỉnh khử tăng từ thiết bị 3 cho đến thiết bị 1, cho thấy đặc tính pseudocapacitance của siêu tụ. Không chỉ vậy, có thể thấy cường độ đỉnh của linh kiện 1 cũng vượt trội hơn hẳn thiết bị 2 và 3, từ đây có thể thấy tính chất vượt trội của siêu tụ điện bất đối xứng G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC.

Để điều tra thêm về hiệu suất lưu trữ điện tích của linh kiện tụ điện, các thí nghiệm sạc-xả galvanostatic (GCD) đã được thực hiện ở các mật độ dòng điện khác nhau trong khoảng điện thế rộng từ 0–0.5 V. Các kết quả được trình bày trong Hình 3.47 cho thấy điện dung riêng của thiết bị

Điện dung riêng của các linh kiện được xác định từ các đường cong GCD cho thiết bị G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC, G@NiBTC/PVA-KOH/NiBTC@G và NiMnBTC/PVA-KOH/NiMnBTC được tính toán lần lượt ở khoảng 18, 11, 3 F/g ở các mật độ dòng điện 0.125A/g. Tuy nhiên, linh kiện G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC thể hiện đặc tính điện hóa tốt hơn 2 linh kiện còn lại ở tất cả các mật độ dòng điện, điều này càng làm nổi bật khả năng tích điện vượt trội của linh kiện G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC.

Để đánh giá độ ổn định chu kỳ của các linh kiện, các thí nghiệm đã được thực hiện ở mật độ dòng điện 0.125A g<sup>-1</sup> trong 3000 chu kỳ. Kết quả cho thấy linh kiện G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC vẫn giữ được khoảng 70% điện dung ban đầu, chứng tỏ độ ổn định chu kỳ khá tốt của linh kiện.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Đã tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu khung cơ kim (MOF) với thành phần chính là Nickel, bao gồm các biến thể NiBTC, vật liệu tổng hợp NiMnBTC và NiBTC@G.
2. Nghiên cứu chế tạo điện cực từ các vật liệu khung cơ kim và khảo sát các tính chất điện hóa của chúng. Kết quả cho thấy việc thêm kim loại Mn và graphene vào quá trình chế tạo đã cải thiện đáng kể hiệu suất và dung lượng lưu trữ năng lượng của điện cực. Cụ thể, mẫu điện cực chế tạo từ NiMn–BTC 10% có hiệu suất điện hóa nổi bật hơn đáng kể so với NiMn–BTC 20%, NiMn–BTC 30% và so với NiBTC. Đối với vật liệu chứa graphene, điện cực từ hạt NiBTC@G 10% thể hiện đặc tính điện hóa tốt nhất. Giá trị điện dung riêng của hai vật liệu NiMn–BTC 10% và NiBTC@G 10% lần lượt là 54,67 F/g và 98,4 F/g.
3. Đã chế tạo ba loại linh kiện siêu tụ điện từ hai vật liệu NiMn–BTC 10% và NiBTC@G, bao gồm: G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC, G@NiBTC/PVA-KOH/NiBTC@G và NiMnBTC/PVA-KOH/NiMnBTC. Các phép đo khảo sát tính chất điện hóa của các linh kiện siêu tụ điện cho thấy linh kiện siêu tụ điện bất đối xứng G@NiBTC/PVA-KOH/NiMnBTC có tính chất điện hóa vượt trội hơn so với hai linh kiện còn lại. Linh kiện cũng thể hiện độ ổn định tốt sau 3000 chu kỳ, duy trì khoảng 70% điện dung ban đầu, cao hơn so với hai linh kiện còn lại. Kết quả cho thấy việc kết hợp hai vật liệu để chế tạo linh kiện siêu tụ điện bất đối xứng đã nâng cao hiệu suất, khả năng lưu trữ năng lượng và độ ổn định so với việc sử dụng một loại vật liệu đơn lẻ.

## KIẾN NGHỊ

Dựa trên kết quả nghiên cứu, có thể thấy việc kết hợp các vật liệu khung cơ kim NiMn–BTC và NiBTC@G đã cải thiện rõ rệt hiệu suất điện hóa và dung lượng lưu trữ năng lượng của các điện cực, đặc biệt là trong linh kiện siêu tụ điện bất đối xứng. Do đó, kiến nghị nghiên cứu tiếp tục tập trung vào tối ưu hóa tỉ lệ thành phần các vật liệu và điều kiện chế tạo để nâng cao khả năng lưu trữ năng lượng, độ ổn định và hiệu suất điện hóa của linh kiện siêu tụ điện. Việc nghiên cứu sâu hơn về sự kết hợp các vật liệu nano khác, như graphene và kim loại chuyển tiếp, cũng có thể mở ra các cơ hội mới trong việc phát triển các linh kiện lưu trữ năng lượng với hiệu suất vượt trội hơn.

## DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

### PHỤ LỤC (nếu có)

1. Ren, G., et al., *Overview of wind power intermittency: Impacts, measurements, and mitigation solutions*. 2017. **204**: p. 47-65.
2. Lu, M., F. Beguin, and E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. 2013: Wiley.
3. Paravannoor, A. and B.K. V, *Supercapacitors and Their Applications: Fundamentals, Current Trends, and Future Perspectives*. 2023: CRC Press.
4. Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. 2013: Springer Science & Business Media.
5. Conway, B.E.J.J.o.t.E.S., *Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage*. 1991. **138**(6): p. 1539.
6. Jalal, N.I., R.I. Ibrahim, and M.K. Oudah. *A review on Supercapacitors: Types and components*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. IOP Publishing.
7. Poonam, et al., *Review of supercapacitors: Materials and devices*. *Journal of Energy Storage*, 2019. **21**: p. 801-825.
8. Şahin, M., F. Blaabjerg, and A. Sangwongwanich, *A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments*. *Energies*, 2022. **15**(3).
9. Raza, W., et al., *Recent advancements in supercapacitor technology*. *Nano Energy*, 2018. **52**: p. 441-473.
10. Wang, L., et al., *Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016. **307**: p. 361-381.
11. Zhou, H.C. and S. Kitagawa, *Metal-organic frameworks (MOFs)*. *Chem Soc Rev*, 2014. **43**(16): p. 5415-8.
12. James, S.L., *Metal-organic frameworks*. *Chem Soc Rev*, 2003. **32**(5): p. 276-88.
13. Gangu, K.K., et al., *A review on contemporary Metal–Organic Framework materials*. *Inorganica Chimica Acta*, 2016. **446**: p. 61-74.
14. Kreno, L.E., et al., *Metal-organic framework materials as chemical sensors*. *Chem Rev*, 2012. **112**(2): p. 1105-25.
15. Zhou, H.C., J.R. Long, and O.M. Yaghi, *Introduction to metal-organic frameworks*. *Chem Rev*, 2012. **112**(2): p. 673-4.
16. Mueller, U., et al., *Metal–organic frameworks—prospective industrial applications*. *J. Mater. Chem.*, 2006. **16**(7): p. 626-636.
17. Hui, C.-y., et al., *Flexible Energy Storage System—An Introductory Review of Textile-Based Flexible Supercapacitors*. *Processes*, 2019. **7**(12).
18. Pandolfo, A.G. and A.F.J.J.o.p.s. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*. 2006. **157**(1): p. 11-27.
19. Snook, G.A., P. Kao, and A.S.J.J.o.p.s. Best, *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes*. 2011. **196**(1): p. 1-12.
20. Iro, Z.S., C. Subramani, and S.S. Dash, *A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016. **11**(12): p. 10628-10643.
21. Halper, M.S. and J.C.J.T.M.C. Ellenbogen, McLean, Virginia, USA, *Supercapacitors: A brief overview*. 2006. **1**.
22. Kötz, R. and M.J.E.a. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*. 2000. **45**(15-16): p. 2483-2498.

23. Bard, A.J. and L.R.J.E.M. Faulkner, *Fundamentals and applications: electrochemical methods*. 2001. **2**(482): p. 580-632.
24. Conway, B. *Supercapacitor behavior resulting from pseudocapacitance associated with redox processes*. in *Proceedings of the Symposium on Electrochemical Capacitors*. 1996.
25. Zhong, C., et al., *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors*. 2015. **44**(21): p. 7484-7539.
26. Frackowiak, E. and F.J.C. Beguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. 2001. **39**(6): p. 937-950.
27. Wang, G., L. Zhang, and J.J.C.S.R. Zhang, *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors*. 2012. **41**(2): p. 797-828.
28. Kiamahalleh, M.V., et al., *Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: A review of electrode materials*. 2012. **7**(02): p. 1230002.
29. Jayalakshmi, M. and K.J.I.J.o.E.S. Balasubramanian, *Simple capacitors to supercapacitors-an overview*. 2008. **3**(11): p. 1196-1217.
30. Futaba, D.N., et al., *Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes*. 2006. **5**(12): p. 987-994.
31. Cheng, H., et al., *Textile electrodes woven by carbon nanotube–graphene hybrid fibers for flexible electrochemical capacitors*. 2013. **5**(8): p. 3428-3434.
32. Brousse, T., D. Bélanger, and J.W.J.J.o.T.E.S. Long, *To be or not to be pseudocapacitive?* 2015. **162**(5): p. A5185.
33. Mohapatra, S., A. Acharya, and G.J.L.A.J.P.E. Roy, *The role of nanomaterial for the design of supercapacitor*. 2012. **6**(3): p. 380-384.
34. Chen, S.-M., et al., *Recent advancements in electrode materials for the highperformance electrochemical supercapacitors: a review*. 2014. **9**(8): p. 4072-4085.
35. Vangari, M., T. Pryor, and L. Jiang, *Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods*. *Journal of Energy Engineering*, 2013. **139**(2): p. 72-79.
36. Wang, X., et al., *Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors*. 2015. **6**(1): p. 6544.
37. Jiang, J., et al., *Electrochemical performance of carbon-coated Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as a cathode material for asymmetric hybrid capacitors*. 2013. **107**: p. 59-65.
38. Wang, F., et al., *Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors*. 2013. **3**(32): p. 13059-13084.
39. Hong, M.S., et al., *Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor*. 2002. **5**(10): p. A227.
40. Aravindan, V., et al., *Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors*. 2014. **114**(23): p. 11619-11635.
41. Karthikeyan, S., et al., *Supercapacitor: Evolution and review*. *Materials Today: Proceedings*, 2021. **46**: p. 3984-3988.
42. Burke, A.J.J.o.p.s., *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*. 2000. **91**(1): p. 37-50.
43. Raymundo-Piñero, E., et al., *Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes*. 2006. **44**(12): p. 2498-2507.

44. Hu, W., et al., *Lignocellulosic biomass-derived carbon electrodes for flexible supercapacitors: An overview*. 2021. **14**(16): p. 4571.
45. Trasatti, S., G.J.J.o.e.c. Buzzanca, and i. electrochemistry, *Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour*. 1971. **29**(2): p. A1-A5.
46. Sugimoto, W., et al., *Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides*. 2006. **52**(4): p. 1742-1748.
47. Trasatti, S. and P.J.P.M.R. Kurzweil, *Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores*. 1994. **38**(2): p. 46-56.
48. Gujar, T., et al., *Electrochemically deposited nanograin ruthenium oxide as a pseudocapacitive electrode*. 2007. **2**(9): p. 666-673.
49. Zhao, C. and W.J.F.i.E.R. Zheng, *A review for aqueous electrochemical supercapacitors*. 2015. **3**: p. 23.
50. Syed Zainol Abidin, S.N.J., et al., *Fabrication of poly (vinyl alcohol)-graphene quantum dots coated with poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) for supercapacitor*. 2018. **56**(1): p. 50-58.
51. Potphode, D.D., et al., *Asymmetric supercapacitor devices based on dendritic conducting polymer and activated carbon*. 2017. **230**: p. 29-38.
52. Asen, P. and S.J.J.o.E.C. Shahrokhian, *Ternary nanostructures of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene oxide/conducting polymers for supercapacitor application*. 2018. **823**: p. 505-516.
53. Ryu, K.S., et al., *Redox supercapacitor using polyaniline doped with Li salt as electrode*. 2002. **152**: p. 861-866.
54. Hashmi, S. and H.M.J.S.S.I. Upadhyaya, *Polypyrrole and poly (3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte*. 2002. **152**: p. 883-889.
55. Abdah, M.A.A.M., et al., *Fabrication of PEDOT coated PVA-GO nanofiber for supercapacitor*. 2017. **192**: p. 161-169.
56. Zheng, H., et al., *Temperature effects on the electrochemical behavior of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolyte*. 2005. **109**(28): p. 13676-13684.
57. Choi, H. and H.J.N. Yoon, *Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications*. 2015. **5**(2): p. 906-936.
58. González, A., et al., *Review on supercapacitors: Technologies and materials*. 2016. **58**: p. 1189-1206.
59. Gutiérrez-Serpa, A., et al., *Metal–organic frameworks as key materials for solid-phase microextraction devices—a review*. 2019. **6**(4): p. 47.
60. Furukawa, H., et al., *The chemistry and applications of metal-organic frameworks*. Science, 2013. **341**(6149): p. 1230444.
61. Xia, W., *Fabrication of Metal–Organic Framework Derived Nanomaterials and Their Electrochemical Applications*. 2018: Springer Nature Singapore.
62. Rowsell, J.L., O.M.J.M. Yaghi, and m. materials, *Metal–organic frameworks: a new class of porous materials*. 2004. **73**(1-2): p. 3-14.
63. Li, H., et al., *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. 1999. **402**(6759): p. 276-279.
64. Férey, G., et al., *A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area*. 2005. **309**(5743): p. 2040-2042.

65. Rosi, N.L., et al., *Rod packings and metal– organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units*. 2005. **127**(5): p. 1504-1518.
66. Park, K.S., et al., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. 2006. **103**(27): p. 10186-10191.
67. Lu, W., et al., *Gentle Iii, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C.* 2014. **43**(16): p. 5561-5593.
68. Seoane, B., et al., *Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks*. 2016. **307**: p. 147-187.
69. Bon, V., et al., *Tuning the flexibility in MOFs by SBU functionalization*. 2016. **45**(10): p. 4407-4415.
70. Halder, A. and D.J.C. Ghoshal, *Structure and properties of dynamic metal–organic frameworks: a brief accounts of crystalline-to-crystalline and crystalline-to-amorphous transformations*. 2018. **20**(10): p. 1322-1345.
71. Eddaoudi, M., et al., *Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage*. Science, 2002. **295**(5554): p. 469-72.
72. Chen, Z., et al., *Reticular chemistry in the rational synthesis of functional zirconium cluster-based MOFs*. 2019. **386**: p. 32-49.
73. Deng, H., et al., *Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks*. 2012. **336**(6084): p. 1018-1023.
74. Rowsell, J.L. and O.M.J.J.o.t.A.C.S. Yaghi, *Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal– organic frameworks*. 2006. **128**(4): p. 1304-1315.
75. Baumann, A.E., et al., *Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices*. Communications Chemistry, 2019. **2**(1).
76. Brozek, C.K. and M.J.J.o.t.A.C.S. Dincă, *Ti<sup>3+</sup>-, V<sup>2+/3+</sup>-, Cr<sup>2+/3+</sup>-, Mn<sup>2+</sup>-, and Fe<sup>2+</sup>-substituted MOF-5 and redox reactivity in Cr- and Fe-MOF-5*. 2013. **135**(34): p. 12886-12891.
77. Liu, X., et al., *Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. 2013. **49**(80): p. 9140-9142.
78. Lee, Y., et al., *Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by a mixed metal (Zr/Ti), mixed ligand metal–organic framework under visible light irradiation*. 2015. **51**(26): p. 5735-5738.
79. Sun, L., et al., *Million-fold electrical conductivity enhancement in Fe<sub>2</sub> (DEBDC) versus Mn<sub>2</sub> (DEBDC)(E= S, O)*. 2015. **137**(19): p. 6164-6167.
80. Kung, C.-W., et al., *Inorganic “conductive glass” approach to rendering mesoporous metal–organic frameworks electronically conductive and chemically responsive*. 2018. **10**(36): p. 30532-30540.
81. Wang, T.C., et al., *Rendering high surface area, mesoporous metal–organic frameworks electronically conductive*. 2017. **9**(14): p. 12584-12591.
82. Phang, W.J., et al., *Superprotonic conductivity of a UiO-66 framework functionalized with sulfonic acid groups by facile postsynthetic oxidation*. 2015. **54**(17): p. 5142-5146.
83. Kim, S., et al., *Achieving superprotonic conduction in metal–organic frameworks through iterative design advances*. 2018. **140**(3): p. 1077-1082.



84. Fischer, S., et al., *A Metal–Organic Framework with Tetrahedral Aluminate Sites as a Single-Ion Li<sup>+</sup> Solid Electrolyte*. 2018. **57**(51): p. 16683-16687.
85. Shen, L., et al., *Creating lithium-ion electrolytes with biomimetic ionic channels in metal–organic frameworks*. 2018. **30**(23): p. 1707476.
86. Ren, J., et al., *Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs)*. 2017. **352**: p. 187-219.
87. Silva, P., et al., *Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications*. 2015. **44**(19): p. 6774-6803.
88. Rubio-Martinez, M., et al., *New synthetic routes towards MOF production at scale*. 2017. **46**(11): p. 3453-3480.
89. Isaeva, V. and L.J.R.C.B. Kustov, *Microwave activation as an alternative production of metal-organic frameworks*. 2016. **65**: p. 2103-2114.
90. Thomas-Hillman, I., et al., *Realising the environmental benefits of metal–organic frameworks: recent advances in microwave synthesis*. 2018. **6**(25): p. 11564-11581.
91. Fang, C., et al., *Routes to high energy cathodes of sodium-ion batteries*. 2016. **6**(5): p. 1501727.
92. Zhao, J., et al., *Conformal and highly adsorptive metal–organic framework thin films via layer-by-layer growth on ALD-coated fiber mats*. 2015. **3**(4): p. 1458-1464.
93. Lausund, K.B. and O.J.N.c. Nilsen, *All-gas-phase synthesis of UiO-66 through modulated atomic layer deposition*. 2016. **7**(1): p. 13578.
94. Shi, X., et al., *Zn<sub>2</sub> [(S)-O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>NHC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>] 2: a homochiral 3D zinc phosphonate with helical channels*. 2004. **43**(47): p. 6482-6485.
95. Natarajan, S., et al., *The use of hydrothermal methods in the synthesis of novel open-framework materials*. 2006. **118**: p. 525-536.
96. Çolak, A.T., et al., *Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn (II)-and Cd (II)-pyridine-2, 3-dicarboxylate 2D coordination polymers, {(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [M (μ-pydc) 2] · 2H<sub>2</sub>O} n*. 2011. **13**(12): p. 2100-2104.
97. Ni, Z. and R.I.J.J.o.t.A.C.S. Masel, *Rapid production of metal– organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis*. 2006. **128**(38): p. 12394-12395.
98. Tompsett, G.A., et al., *Microwave synthesis of nanoporous materials*. 2006. **7**(2): p. 296-319.
99. Martos, M., et al., *Electrochemical properties of lead oxide films obtained by spray pyrolysis as negative electrodes for lithium secondary batteries*. 2001. **46**(19): p. 2939-2948.
100. Lee, Y.-R., J. Kim, and W.-S. Ahn, *Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013. **30**(9): p. 1667-1680.
101. Sundriyal, S., et al., *Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2018. **369**: p. 15-38.
102. Singha, D.K., et al., *Metal–organic framework and graphene composites: advanced materials for electrochemical supercapacitor applications*. Materials Advances, 2023. **4**(20): p. 4679-4706.