

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



LÊ HỒNG QUÂN

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU AEROGEL CACBON
TỪ CHITOSAN VÀ TỔ HỢP VỚI OXIT/SUNFUA Ni, Co
ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC CHO SIÊU TỤ ĐIỆN
BẤT ĐỐI XỨNG**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - Năm 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



LÊ HỒNG QUÂN

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU AEROGEL CACBON
TỪ CHITOSAN VÀ TỔ HỢP VỚI OXIT/SUNFUA Ni, Co
ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC CHO SIÊU TỤ ĐIỆN
BẤT ĐỐI XỨNG**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9440123

**Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ**

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

PGS.TS. Nguyễn Văn Hòa PGS.TS. Ứng Thị Diệu Thúy

Hà Nội - Năm 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "*Nghiên cứu chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và tổ hợp với oxit/sulfua Ni, Có ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng*" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 02 tháng 1 năm 2025

Tác giả luận án

Lê Hồng Quân

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và đầy kính trọng đến thầy, cô hướng dẫn đã dẫn dắt tôi từ ngày đầu nghiên cứu đầy ngỡ ngàng và nhiều thiếu sót, thầy cô hướng dẫn tận tâm cho tôi suốt cả một chặng đường dài trong suốt quá trình nghiên cứu đề tài luận án. Thầy, cô luôn tạo mọi cơ hội và điều kiện tốt nhất để tôi có thể thực hiện và hoàn thành các nội dung và thực nghiệm nghiên cứu.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo cơ sở đào tạo, phòng Đào tạo và các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện cho tôi hoàn thành khóa học và bảo vệ luận án.

Tôi xin thành thật biết ơn tới lãnh đạo Viện Khoa học vật liệu, Trung tâm Nhiệt đới Việt – Nga, Chi nhánh Ven biển đã quan tâm giúp đỡ và hỗ trợ tối đa để tôi hoàn thành khóa học.

Tôi gửi lời cảm ơn sâu sắc đến chủ nhiệm đề tài Nafosted, mã số 103.99-2021.117 đã hỗ trợ một phần hóa chất và thiết bị trong quá trình thực hiện luận án.

Lời cảm ơn tiếp theo tôi xin cảm ơn Phòng Độ bền Nhiệt đới – Chi nhánh Ven biển, Trung tâm thí nghiệm thực hành - Trường Đại học Nha Trang, Viện Khoa học vật liệu là những nơi tôi thực hiện đề tài luận án.

Cuối cùng, tôi bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới đồng nghiệp, bạn bè và gia đình, những người luôn chia sẻ và động viên tôi vượt qua mọi thử thách, tiếp thêm sức mạnh nghị lực để hoàn thành luận án.

Hà Nội, ngày 02 tháng 1 năm 2025

Tác giả luận án

Lê Hồng Quân

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT	i
DANH MỤC BẢNG.....	ii
DANH MỤC HÌNH	iii
MỞ ĐẦU	1
1. CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	4
1.1 Tổng quan về siêu tụ điện	4
1.1.1 Cấu tạo của siêu tụ điện	5
1.1.2 Nguyên lý hoạt động của siêu tụ điện.....	8
1.2 Tổng quan về vật liệu điện cực	11
1.2.1 Vật liệu cacbon	11
1.2.2 Vật liệu oxit/sulfua kim loại chuyển tiếp.....	15
1.2.3 Vật liệu tổ hợp chứa cacbon và oxit/sulfua kim loại	19
1.3 Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam	22
2. CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM SỬ DỤNG TRONG LUẬN ÁN	25
2.1 Chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan.....	25
2.2 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan.....	27
2.3 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ O ₄ và cacbon từ chitosan	28
2.4 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ S ₄ và cacbon từ chitosan	30
2.5 Chế tạo điện cực siêu tụ điện	31
2.6 Chế tạo siêu tụ điện.....	32
2.7 Một số phương pháp nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc vật liệu.....	33
2.7.1 Kính hiển vi điện tử quét	33
2.7.2 Kính hiển vi điện tử truyền qua	34
2.7.3 Nhiễu xạ tia X.....	35
2.7.4 Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	36
2.7.5 Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ	37
2.8 Các phép đo xác định tính chất và thông số điện hóa.....	37

2.8.1	Phép đo quét thế tuần hoàn (CV).....	38
2.8.2	Phép đo nạp/xả dòng điện không đổi (GCD)	40
2.8.3	Phép đo tổng trở điện hóa (EIS)	41
2.8.4	Xác định các thông số điện hóa	43
2.8.5	Xác định tỷ lệ đóng góp điện dung của thành phần vật liệu.....	46
3.	CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU	48
3.1	Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan	48
3.2	Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan	54
3.3	Vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ O ₄ và cacbon từ chitosan.....	59
3.4	Vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ S ₄ và cacbon từ chitosan.....	64
4.	CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC....	70
4.1	Điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan.....	70
4.2	Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan.....	73
4.3	Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ O ₄ và cacbon từ chitosan ..	79
4.4	Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ S ₄ và cacbon từ chitosan ...	83
5.	CHƯƠNG 5. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THỬ NGHIỆM VÀ KHẢO SÁT SIÊU TỤ ĐIỆN	90
5.1	Siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm	90
5.2	Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ O ₄ và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm	93
5.3	Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ S ₄ và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm	97
	KẾT LUẬN.....	104
	DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN .	105
	DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	106

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

AC	Cacbon hoạt tính
ACCS	Aerogel cacbon từ chitosan
ACS	Aerogel chitosan
BET	Brunauere Emmette Teller
BJH	Barrette Joynere Halenda
C	Điện dung
CCSN	Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan
CNCO	Vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ O ₄ và cacbon từ chitosan
CNCS	Vật liệu tổ hợp chứa NiCo ₂ S ₄ và cacbon từ chitosan
Cs	Điện dung riêng
CS	Chitosan
CV	Cyclic voltammetry: Quét thế tuần hoàn
E	Mật độ năng lượng
EDLC	Electric Double Layer Capacitors: Tĩnh điện lớp kép
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy: Phổ tán sắc năng lượng tia X
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
GA	Glutaraldehyde
GCD	Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi
I	Dòng điện
MOHS	Oxit/hydroxit/sulfua kim loại
N	Ni tơ
P	Mật độ công suất
PC	Pseudocapacitor: Giả điện dung
SEM	Scanning Electron Microscopy: hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission Electron Microscopy: hiển vi điện tử truyền qua
V	Điện áp
XRD	X-ray Diffraction: nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Hàm lượng tiền chất để chế tạo vật liệu tổ hợp CCSN.....	28
Bảng 2.2. Tỷ lệ thành phần của tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCO	29
Bảng 2.3. Hàm lượng tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCS	31
Bảng 3.1. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ rỗng của mẫu ACCS.....	52
Bảng 3.2. Hàm lượng N của các mẫu ACCS	53
Bảng 3.3. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ của mẫu CCSN	56
Bảng 3.4. Hàm lượng nguyên tử N của các mẫu CCSN	58
Bảng 3.5. Hàm lượng N trong các mẫu CNCO.....	63
Bảng 3.6. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ của mẫu CNCO	64
Bảng 3.7. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ của mẫu CNCS	66
Bảng 3.8. Hàm lượng N của các mẫu CNCS	68
Bảng 4.1. So sánh hiệu suất điện hóa của điện cực CCSN-2 với một số các công bố liên quan gần đây	78
Bảng 4.2. So sánh kết quả của nghiên cứu này với một số công bố trước.....	83
Bảng 4.3. So sánh kết quả của nghiên cứu này với một số công bố trước.....	88
Bảng 5.1. So sánh mật độ năng lượng và mật độ công suất của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 với các nghiên cứu tương tự gần đây.....	92
Bảng 5.2. So sánh mật độ năng lượng và mật độ công suất của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 với các nghiên cứu tương tự gần đây.....	96
Bảng 5.3. So sánh các thông số của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 trong nghiên cứu này với kết quả của các nghiên cứu tương tự gần đây	101

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Biểu đồ điện áp - thời gian [1].....	4
Hình 1.2. Hiệu suất điện hóa giữa các thiết bị lưu trữ năng lượng [2]	5
Hình 1.3. Cấu tạo của siêu tụ điện thương mại [3]	6
Hình 1.4. Các loại vật liệu cacbon làm điện cực cho siêu tụ điện [9].....	8
Hình 1.5. (a) Phân loại và (b) cơ chế lưu trữ của các loại siêu tụ điện [6]	9
Hình 1.6. Sơ đồ minh họa các phương pháp khác nhau để cải thiện mật độ năng lượng của siêu tụ điện [9].....	11
Hình 1.7. Quy trình tổng quát điều chế chitosan.....	13
Hình 1.8. Quy trình chế tạo aerogel cacbon từ chitosan	14
Hình 1.9. Điều chế carbon hoạt tính 3D/NiCo ₂ S ₄ từ lúa mì ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng tốc độ cao [93]	20
Hình 1.10. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan	22
Hình 1.11. Quy trình chế tạo vật liệu cacbon từ vỏ đậu phộng [106].....	23
Hình 2.1. Sơ đồ nghiên cứu tổng quát.....	25
Hình 2.2. Quy trình chế tạo aerogel cacbon từ chitosan	26
Hình 2.3. Máy đông khô (Chi nhánh Ven Biển/ TTNDVN)	26
Hình 2.4. Lò cacbon hóa (Trung tâm thử nghiệm thực hành/ Trường ĐH NT)	27
Hình 2.5. Quy trình chế tạo vật liệu CCSN và ứng dụng vật liệu.....	28
Hình 2.6. Quy trình chế tạo và một số hình ảnh chế tạo vật liệu CNCO	29
Hình 2.7. Quy trình chế tạo và một số hình ảnh vật liệu tổ hợp CNCS	30
Hình 2.8. (a) Tấm bột niken, (b) Điện cực siêu tụ điện	32
Hình 2.9. Cấu tạo siêu tụ điện	32
Hình 2.10. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)	34
Hình 2.11. Kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010, JEOL.....	34
Hình 2.12. Hiện tượng nhiễu xạ trên các mặt mạng.....	35
Hình 2.13. Độ rộng của đỉnh tại điểm bán cực đại (β).....	36
Hình 2.14. Nguyên lý hoạt động của thiết bị đo FTIR.....	36
Hình 2.15. Hệ thống đo (a) hai điện cực, (b) ba điện cực [109]	37
Hình 2.16. Thiết bị đo điện hóa đa năng Autolab PGSTAT302N (Chi nhánh Ven Biển/ TTNDVN).....	38
Hình 2.17. Các dạng đường cong CV và GCD của các loại vật liệu [114] ..	39

Hình 2.18. Đồ thị phép đo GCD [120].....	40
Hình 2.19. Biểu đồ Nyquist [128].....	41
Hình 2.20. Mạch RC nối tiếp cho siêu tụ điện [131].....	42
Hình 2.21. Phương pháp xác định RES [132].....	42
Hình 2.22. Các tham số để đánh giá hiệu suất của siêu tụ điện [132]	43
Hình 2.23. Đồ thị xác định độ bền chu kỳ [134].....	46
Hình 3.1. Gel chitosan với hàm lượng chất liên kết mạch: (a) 1.5 ml; (b) 2.0 ml; (c) 2.5 ml; (d) 3.0 ml	48
Hình 3.2. Phổ FTIR: (a) bột CS, (b) ACS-1, (c) ACS-2, (d) ACS-3	49
Hình 3.3. Phản ứng tạo liên kết ngang giữa chitosan và GA	49
Hình 3.4. Phổ FTIR: (a) ACCS-1, (b) ACCS-2, (c) ACCS-3.....	50
Hình 3.5. Biểu đồ XRD: (a) bột CS, (b) ACCS-1, (c) ACCS-2, (d) ACCS-3	50
Hình 3.6. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu ACCS	51
Hình 3.7. Ảnh SEM các mẫu (a) ACCS-1, (b) ACCS-2 và (c) ACCS-3.....	53
Hình 3.8. Phổ EDS của mẫu ACCS-2.....	53
Hình 3.9. Biểu đồ XRD của (a) CCS, (b) CCSN-500, (c) CCSN-400 và (d) CCSN-300	54
Hình 3.10. Phổ FTIR của mẫu (a) CNCS-300, (b) CNCS-400 và (c) CNCS-500	55
Hình 3.11. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu CCSN.....	56
Hình 3.12. Ảnh SEM các mẫu NiO và CCSN	57
Hình 3.13. Ảnh TEM các mẫu CCSN	57
Hình 3.14. (a) Ảnh SEM của CCSN-300, (b-d) ánh xạ EDX của C, Ni, O và (e) Phổ EDX của mẫu CCSN-300.....	58
Hình 3.15. Biểu đồ XRD của các mẫu (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2 và (d) CNCO-3.....	59
Hình 3.16. Phổ Raman của các mẫu (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2 và (d) CNCO-3	60
Hình 3.17. Phổ FTIR của các mẫu (a) CNCO-1, (b) CNCO-2 và (c) CNCO-3	60
Hình 3.18. Ảnh SEM các mẫu CNCO.....	61

Hình 3.19. Ảnh TEM mẫu CNCO-2	62
Hình 3.20. (a) ảnh SEM mẫu CNCO-2, (b-e) ánh xạ EDX của C, Ni, Co và O của mẫu CNCO-2, f) Phổ EDS của mẫu CNCO-2	62
Hình 3.21. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu CNCO	63
Hình 3.22. Biểu đồ XRD của các mẫu NiCo ₂ S ₄ và CNCS.....	64
Hình 3.23. Phổ FTIR của các mẫu CNCS.....	65
Hình 3.24. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu CNCS.....	66
Hình 3.25. Ảnh SEM các mẫu CNCS	67
Hình 3.26. Ảnh TEM mẫu CNCS-2.....	67
Hình 3.27. (a-d) Ánh xạ EDX của C, Ni, Co, S và (e) phổ EDX của mẫu CNCS-2.....	68
Hình 4.1. (a) Đường cong CV của các mẫu ACCS, (b) Đường cong GCD của các mẫu ACCS	70
Hình 4.2. Điện dung riêng của các mẫu ACCS tại các mật độ dòng	71
Hình 4.3. (a) Đường cong CV của mẫu ACCS-2 tại các tốc độ quét thế, (b) Đường cong GCD của mẫu ACCS-2 tại các mật độ dòng.....	71
Hình 4.4. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu ACCS	72
Hình 4.5. Tỷ lệ duy trì điện dung của mẫu ACCS-2 tại mật độ dòng 5 A.g ⁻¹	72
Hình 4.6. Đường cong CV của các điện cực ACCS, NiO và CCSN	73
Hình 4.7. Đường cong sạc của điện cực CCSN tại mật độ dòng điện 1 A.g ⁻¹	74
Hình 4.8. (a) Đường cong phóng điện của các điện cực CCSN tại mật độ dòng 1 A.g ⁻¹ , (b) Điện dung riêng của các điện cực CCSN tại các mật độ dòng điện	74
Hình 4.9. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu CCSN.....	75
Hình 4.10. (a) Đường cong CV của các điện cực CCSN, (b) Đường cong phóng điện của các điện cực CCSN.....	76
Hình 4.11. (a) Đường cong CV của điện cực CCSN-2, (b) Đường cong GCD của điện cực CCSN-2.....	76
Hình 4.12. (a) Giá trị k ₁ và k ₂ tại quá trình quét anot, (b) Giá trị k ₁ và k ₂ tại quá trình quét catot và (c) Tỷ lệ đóng góp điện dung.....	77

Hình 4.13. Độ bền chu kỳ của điện cực CCSN-300 tại mật độ dòng 5.0 A.g ⁻¹	78
Hình 4.14. Đường cong CV của các điện cực CNCO tại mật độ dòng 5 A.g ⁻¹	79
Hình 4.15. Phổ tổng trở EIS của điện cực CNCO.....	80
Hình 4.16. Điện dung riêng của các điện cực CNCO tại các mật độ dòng...	80
Hình 4.17. (a) Đường cong CV của điện cực CNCO-2 tại các tốc độ quét thế, (b) Đường cong GCD của điện cực CNCO-2 tại các mật độ dòng	81
Hình 4.18. (a) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét anot, (b) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét catốt (c) Điện dung thành phần và (d) Tỷ lệ đóng góp điện dung.	81
Hình 4.19. Tỷ lệ duy trì điện dung của các điện cực CNCO tại mật độ dòng 7 A.g ⁻¹	83
Hình 4.20. (a) Đường cong CV của mẫu NiCo ₂ S ₄ và CNCS, (b) Đường cong GCD của mẫu NiCo ₂ S ₄ và CNCS	84
Hình 4.21. (a) Đường cong CV của mẫu CNCS-2, (b) Đường cong GCD của mẫu CNCS-2	85
Hình 4.22. (a) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét anot, (b) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét catốt (c) Điện dung thành phần và (d) Tỷ lệ đóng góp điện dung.	85
Hình 4.23. Điện dung riêng của các mẫu NiCo ₂ S ₄ và CNCS tại các mật độ dòng điện	86
Hình 4.24. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu NiCo ₂ S ₄ và CNCS.....	87
Hình 4.25. Tỷ lệ duy trì điện dung của mẫu CNCS tại mật độ dòng 7 A.g ⁻¹	87
Hình 5.1. (a) Đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2; (b) Đường cong phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2.....	90
Hình 5.2. Tỷ lệ duy trì điện dung của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 theo mật độ dòng điện	91
Hình 5.3. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất Coulumnic của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2.....	91
Hình 5.4. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2.....	92
Hình 5.5. Thử nghiệm hai siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 mắc nối tiếp.....	93
Hình 5.6. (a) Đường cong CV của các siêu tụ điện tại tốc độ quét thế 50 mV.s ⁻¹ (b) Đường cong phóng điện của các siêu tụ điện tại mật độ dòng 1 A.g ⁻¹	93
Hình 5.7. Điện dung riêng của các siêu tụ điện tại các mật độ dòng điện	94

Hình 5.8. (a) Đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2; (b) Đường cong phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2.....	95
Hình 5.9. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất coulombic của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2.....	96
Hình 5.10. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2.....	96
Hình 5.11. Hai siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 ghép nối tiếp để thắp sáng bóng đèn led	97
Hình 5.12. (a) Đường cong CV, (b) Đường cong GCD của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 và AC/CNCS-2	98
Hình 5.13. (a) Đường cong CV, (b) Đường cong GCD của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2.....	98
Hình 5.14. Tỷ lệ duy trì điện dung khi tăng mật độ dòng	99
Hình 5.15. Biểu đồ Ragone của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2.....	99
Hình 5.16. Phổ tổng trở điện hóa của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2.....	100
Hình 5.17. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất Coulumbic của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2.....	100
Hình 5.18. Sơ đồ hệ thống (a) ghép nối tiếp 2 Siêu tụ điện, (b) ghép song song 2 siêu tụ điện, (c) hai cụm gồm hai siêu tụ điện nối tiếp được kết nối song song	101
Hình 5.19. (a) Đường cong GCD của các hệ thống ghép nối từ 2 siêu tụ điện, (b) Đường cong GCD của các hệ thống ghép nối từ cụm 2 siêu tụ điện.....	102
Hình 5.20. Hai siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 ghép nối tiếp để thắp sáng bóng đèn led	102

MỞ ĐẦU

Tính cấp thiết của luận án

Sự phát triển các công nghệ mang tính đột phá trong cuộc Cách mạng công nghiệp lần thứ tư, sự phát triển công nghiệp và sự gia tăng dân số đã và đang tác động mạnh mẽ tới mọi khía cạnh, từ an ninh - chính trị đến kinh tế, xã hội trong đó nhu cầu sử dụng năng lượng ngày càng tăng. Mặc dù các giải pháp phát triển năng lượng tái tạo đã liên tục được thúc đẩy trong những năm qua, nhưng vẫn tồn tại một số trở ngại là làm sao có thể chuyển hóa, lưu trữ nguồn năng lượng này để dự trữ, phân phối và sử dụng theo nhu cầu. Với khả năng lưu trữ, truyền tải điện năng hiệu quả, siêu tụ điện đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học để trở thành một giải pháp tiềm năng trong ngành công nghệ năng lượng. Ngoài ra, trong lĩnh vực giao thông cùng với việc ứng dụng siêu tụ điện trong xe điện, các nhà khoa học còn tìm cách tăng cường khả năng kiểm soát hệ thống lưu trữ năng lượng của siêu tụ điện nhằm đạt được sự cân bằng giữa hiệu quả và tuổi thọ.

Tuy nhiên, nhược điểm của siêu tụ hiện nay là tỷ lệ năng lượng lưu trữ so với thể tích, hay mật độ năng lượng (E) còn khá thấp [1–3]. Một số giải pháp để nâng cao E cho siêu tụ điện như nâng cao điện dung (C) thông qua sự lựa chọn vật liệu làm điện cực phù hợp hoặc/và điện áp hoạt động (V) bằng cách thiết kế siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu cacbon làm điện cực âm, điện cực dương sử dụng vật liệu tổ hợp giữa vật liệu cacbon và vật liệu oxit/sunfua kim loại.

Các nghiên cứu trước đây và siêu tụ điện thương mại thường sử dụng vật liệu cacbon hoạt tính, nhưng gần đây aerogel cacbon chứa N có nguồn gốc từ chitosan nổi lên là một loại vật liệu tiềm năng, cung cấp diện tích bề mặt riêng và độ xốp cao hơn. Nitơ có sẵn trong cấu trúc làm tăng độ dẫn điện và tăng khả năng thấm ướt, cải thiện hiệu suất điện hóa [4–6]. Chitosan, chủ yếu có nguồn gốc từ vỏ tôm, có thể được sản xuất với giá cả phải chăng tại Việt Nam, khiến nó trở thành một lựa chọn khả thi để phát triển vật liệu điện cực siêu tụ điện, đặc biệt là khi tổ hợp với oxit/sunfua kim loại chuyển tiếp như Ni và Co.

Từ những lý do trên, chúng tôi lựa chọn đề tài luận án: “*Nghiên cứu chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và tổ hợp với oxit/sunfua Ni, Co ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng*”.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Chế tạo thành công vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan có các tính năng đáp ứng yêu cầu làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.

Nội dung nghiên cứu chính của luận án:

- Nghiên cứu, chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan.
- Nghiên cứu phân tích tính chất vật liệu và xác định các thông số điện hóa của điện cực.
- Nghiên cứu đánh giá hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện.

Bố cục của luận án

Luận án bao gồm 134 trang với 17 bảng, 106 hình vẽ và đồ thị. Ngoài phần Mở đầu trình bày tính cấp thiết của vấn đề nghiên cứu và phần Kết luận trình bày tóm tắt tổng quát các kết quả đạt được cũng như một số vấn đề có thể triển khai nghiên cứu tiếp theo, luận án được cấu trúc trong 5 Chương:

Chương 1 trình bày tổng quan vấn đề nghiên cứu về siêu tụ điện, vật liệu điện cực và tình hình nghiên cứu tại Việt Nam.

Chương 2 trình bày chi tiết các phương pháp chế tạo vật liệu, chế tạo điện cực và siêu tụ điện. Tiếp theo là các phương pháp phân tích vật liệu. Sau đó là các phương pháp nghiên cứu, xác định các tính chất và thông số điện hóa của điện cực hoạt động và siêu tụ điện

Chương 3 trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan.

Chương 4 trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan.

Chương 5 trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo thử nghiệm và khảo sát siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan làm điện cực dương.

Phần cuối cùng của luận án là liệt kê danh sách các công trình đã công bố liên quan đến luận án và danh mục các tài liệu tham khảo.

Cơ sở khoa học và thực tiễn của luận án

Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon từ chitosan hứa hẹn là vật liệu điện cực cho siêu tụ điện do độ dẫn điện tốt, điện dung cao, độ bền cao và giá thành hợp lý. Hơn nữa, aerogel cacbon từ chitosan có độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn sẽ giúp các ion chất điện ly di chuyển dễ dàng trong lớp bề mặt điện cực với nhiều vị trí hoạt động, do đó sẽ tăng khả năng lưu trữ năng lượng. Mặt khác, việc sử dụng nguồn nguyên liệu phế thải thủy sản để chế tạo vật liệu cacbon có ảnh hưởng tích cực đối với sự phát triển bền vững và bảo vệ môi trường.

Những đóng góp mới của luận án

Thiết lập quy trình chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon từ chitosan. Khảo sát, phân tích các tính chất vật liệu và thông số điện hóa của vật liệu; hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon từ chitosan làm điện cực dương. Sự thành công của luận án có ý nghĩa về mặt khoa học cũng như ý nghĩa lý luận thực tiễn như sau:

Đối với phát triển kinh tế - xã hội, ứng dụng thực tế trong việc lưu trữ năng lượng tái tạo, cụ thể như là điện năng lượng mặt trời ở khu vực hải đảo, vùng sâu, vùng xa. Đóng góp cho việc nghiên cứu, phát triển ngành công nghiệp xe điện. Góp phần chuyển đổi sản phẩm có giá trị thấp thành sản phẩm có giá trị cao hơn nhằm mục đích phát triển bền vững ngành nuôi trồng, chế biến thủy sản.

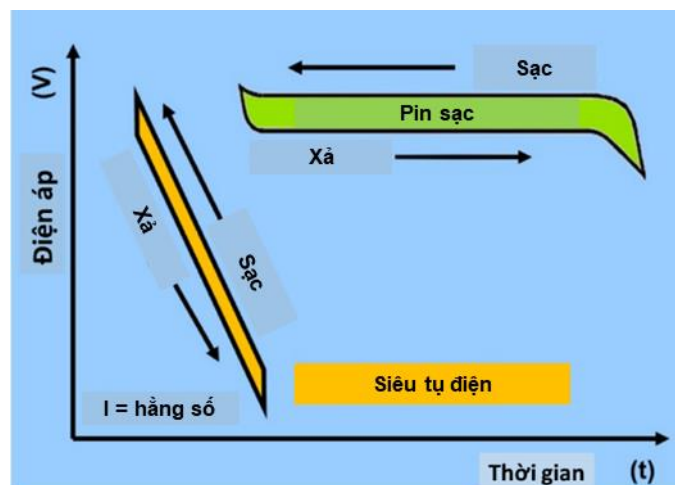
Đối với an ninh quốc phòng, nguồn điện chính phục vụ quốc phòng trên các đảo ngoài khơi là năng lượng mặt trời, khiến cho việc sử dụng siêu tụ điện để lưu trữ năng lượng trở nên khả thi và cấp thiết cho các ứng dụng quân sự.

1. CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1 Tổng quan về siêu tụ điện

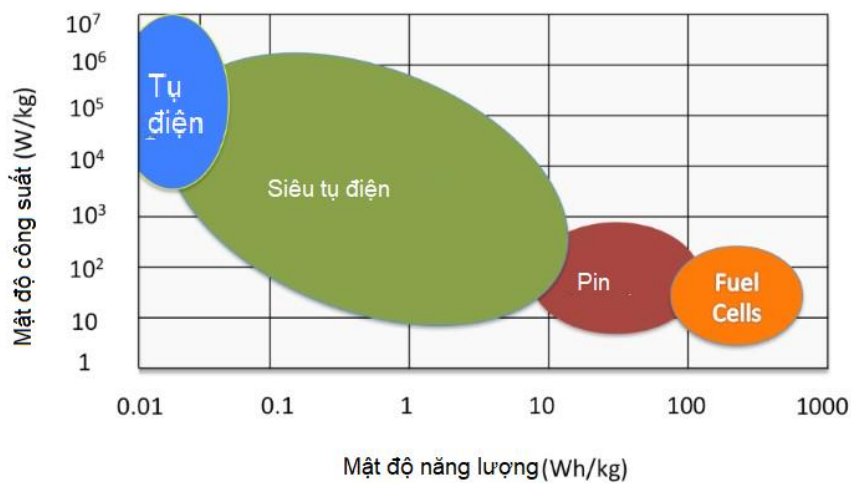
Trong bối cảnh hiện tại, nhu cầu về năng lượng sạch và bền vững đang gia tăng mạnh mẽ, đồng thời sự phát triển của công nghệ xe điện và các thiết bị điện tử di động đang diễn ra với tốc độ nhanh chóng. Điều này đã dẫn đến sự cần thiết trong việc phát triển các công nghệ lưu trữ năng lượng hiệu quả. Bên cạnh sự thành công của pin lithium-ion và ắc quy, siêu tụ điện (supercapacitor) đang được thu hút sự chú ý nhờ vào những ưu điểm vượt trội về mật độ công suất, thời gian sạc xả nhanh và tuổi thọ sử dụng dài. Siêu tụ điện có nội trở rất nhỏ thường được sử dụng làm nguồn điện giúp khởi động các thiết bị điện yêu cầu dòng khởi động cao, tức thời và có thể sạc xả liên tục như: thang máy, cần cẩu, máy khử rung tim... Đặc biệt, công nghệ này cũng được thử nghiệm trên một số phương tiện giao thông như tàu điện siêu tốc, xe buýt. Gần đây, siêu tụ điện cũng đang được nghiên cứu định hướng làm nguồn cung cấp năng lượng cho xe điện và làm thiết bị lưu trữ năng lượng mật độ cao [1].

So với pin và ắc quy thông thường, ưu điểm siêu tụ điện là có thể sạc và xả hàng triệu lần mà không bị chai, không bị giảm điện dung hoặc bị hỏng. Tốc độ sạc và xả của siêu tụ điện cũng nhanh hơn pin và ắc quy. Tuy nhiên, pin khi xả cho dòng điện và công suất không đổi, trong khi đó, đối với siêu tụ điện công suất giảm dần theo tỷ lệ lưu trữ năng lượng (Hình 1.1) [1]. Ví dụ khi siêu tụ điện xả 50 % tổng năng lượng thì điện áp mà dòng điện sinh ra sẽ giảm 50 % so với mức điện áp lúc đầy tụ.



Hình 1.1. Biểu đồ điện áp - thời gian [1]

Hình 1.2 trình bày mối liên hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất trong các thiết bị lưu trữ như pin, tụ điện và siêu tụ điện. Kết quả cho thấy, siêu tụ điện có mật độ công suất cao hơn so với pin, nhưng lại thấp hơn về mật độ năng lượng [1, 3, 7, 8]. Ví dụ, các siêu tụ điện sử dụng cacbon làm vật liệu điện cực thường có mật độ năng lượng nhỏ hơn 10 Wh.kg^{-1} , thấp hơn nhiều so với pin axit chì ($33 \div 42 \text{ Wh.kg}^{-1}$) và pin lithium-ion ($100 \div 265 \text{ Wh.kg}^{-1}$) [2]. Điều này là một trong những nguyên nhân chính cản trở khả năng ứng dụng rộng rãi của siêu tụ điện [9, 10]. Do đó, việc cải thiện mật độ năng lượng của siêu tụ điện là cần thiết để đáp ứng nhu cầu ngày càng cao về các thiết bị lưu trữ năng lượng.

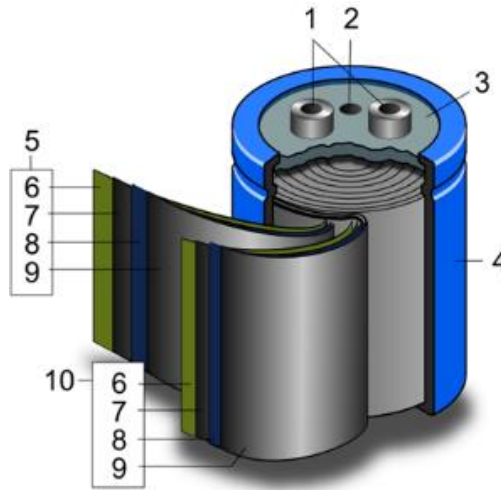


Hình 1.2. Hiệu suất điện hóa giữa các thiết bị lưu trữ năng lượng [2]

1.1.1 Cấu tạo của siêu tụ điện

Siêu tụ điện có thể được thiết kế dạng đối xứng hoặc bất đối xứng. Trong siêu tụ điện đối xứng, cả hai điện cực sử dụng cùng loại vật liệu và có điện dung bằng nhau, có thời gian phản hồi nhanh nên có độ bền chu kỳ và mật độ công suất cao hơn nhưng mật độ năng lượng lại thấp hơn so với các siêu tụ điện bất đối xứng. Hai điện cực của siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng hai loại vật liệu khác nhau, vì thế giá trị điện dung của thiết bị đối với mỗi điện cực về cơ bản là khác nhau, chúng có độ bền chu kỳ, công suất thấp hơn nhưng khả năng lưu trữ năng lượng cao hơn so với các siêu tụ điện đối xứng.

Cấu tạo của siêu tụ điện về cơ bản bao gồm: điện môi (lớp cách điện); chất điện phân; các tấm bề mặt điện cực, bao gồm cực dương và cực âm (Hình 1.3).



Hình 1.3. Cấu tạo của siêu tụ điện thương mại [3]

1. Đầu bản cực; 2. Lỗ thông hơi an toàn; 3. Miếng che; 4. Vỏ nhôm; 5. Cực dương; 6. Lớp cách; 7. Lớp cacbon; 8. Lớp thu điện; 9. Lớp cacbon; 10. Cực âm

(a) Chất điện phân (Electrolyte): Có nhiều loại chất điện phân khác nhau, nhìn chung có thể được phân loại thành hai nhóm chính: chất điện phân lỏng và chất điện phân rắn [4, 5]. Các vật liệu kết hợp với chất điện phân ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện.

- *Chất điện phân lỏng* được chia thành 03 loại:

+ **Chất điện phân nước:** là các chất điện phân có tính axit, bazơ và trung tính như KOH, Na_2SO_4 , H_2SO_4 và NH_4Cl , ít độc hại và rẻ tiền. Mặc dù điện thế hoạt động thấp (dưới 1.3 V), nhưng có thể bổ sung chất hoạt động bề mặt để tăng hiệu suất thông qua việc tăng khả năng tiếp cận với bề mặt điện cực.

+ **Chất điện phân hữu cơ:** chẳng hạn như acetonitril và propylene carbonate, thường được sử dụng trong các ứng dụng công nghiệp để tăng cường hiệu suất và ngăn ngừa sự phân hủy dung môi trong siêu tụ điện. Các siêu tụ điện này có thể hoạt động ở điện áp cao khoảng 3.5 V. Tuy nhiên, chúng bị hạn chế sử dụng do các vấn đề như tính không ổn định, độc tính cao và dễ cháy. Ngoài ra, siêu tụ điện sử dụng dung môi hữu cơ có điện dung riêng thấp hơn so với các siêu tụ điện sử dụng chất điện phân nước.

+ **Chất điện phân ion (chất lỏng ion):** là muối hữu cơ rắn nóng chảy khi đun nóng. Chúng có những lợi ích như áp suất hơi thấp, không bắt lửa và khả năng hoạt động ở điện áp cao (khoảng 6 V). Tuy nhiên, chi phí cao, khả năng truyền điện tích kém và khuếch tán ion do độ nhớt cao và độ ổn định hóa học thấp, cản trở ứng dụng của chúng trong sản xuất siêu tụ điện.

- *Chất điện phân rắn* được chia thành 03 loại: dạng gel, polymer khô, gồm rắn:

+ *Chất điện phân dạng gel*: là một lưới chất lỏng linh hoạt hay một chất bán rắn.

+ *Chất điện phân polymer khô*: thường được điều chế bằng cách hòa tan muối vào môi trường rắn như: polyethylene glycol/polyethylene oxide, poly(methyl metacrylit),... Việc sử dụng các vật liệu tổng hợp làm tăng cả độ bền cơ học và độ dẫn điện của chất điện phân này.

+ *Chất điện phân gồm*: các ion di chuyển qua pha gồm của chất điện phân này thông qua các vị trí xen kẽ hoặc các khoảng trống trong mạng tinh thể.

(b) Lớp cách điện (Separator): là vật liệu ngăn cách hai tấm điện cực để tránh đoản mạch. Nó thường được làm từ chất cách điện xốp, ổn định và trơ về mặt hóa học, duy trì độ ổn định và độ dẫn điện của chất điện phân. Các vật liệu thường dùng làm lớp cách điện này bao gồm polyacrylonitrile, màng không dệt kapton, sợi thủy tinh, vật liệu polyolefin và vải không dệt giấy cellulose.

(c) Bộ thu dòng điện (Current Collector): là vật liệu kết nối các điện cực với các đầu cực và tạo điều kiện cho việc thu thập electron. Nó ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất điện hóa và độ ổn định chu kỳ của siêu tụ điện. Bộ thu dòng điện lý tưởng phải có độ dẫn điện cao, trọng lượng nhẹ, độ bền cơ học tốt, độ ổn định nhiệt và chi phí thấp. Chúng cũng phải đảm bảo điện trở tiếp xúc thấp và liên kết ổn định với các điện cực. Các vật liệu phổ biến bao gồm vải sợi cacbon, bột niken, lá nhôm, lá đồng ...

(d) Điện cực (Electrode): đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra và lưu trữ năng lượng của siêu tụ điện, đòi hỏi các đặc tính như độ dẫn điện cao, độ ổn định nhiệt độ, diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng chống ăn mòn, giá cả phải chăng và thân thiện với môi trường. Có ba loại vật liệu điện cực chính: vật liệu cacbon, polyme dẫn điện và oxit/sulfua kim loại chuyển tiếp, cũng như vật liệu tổ hợp của các loại này [6, 7]. Nhiều vật liệu khác nhau đã được nghiên cứu và xác định là ứng cử viên đầy hứa hẹn cho điện cực siêu tụ điện:

- *Vật liệu cacbon* được đánh giá cao trong các ứng dụng công nghiệp, thương mại do các đặc tính tuyệt vời của chúng, bao gồm độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng cao, sự phong phú tự nhiên, hiệu quả về chi phí và phạm vi

hiệu suất hoạt động rộng [8]. Các loại vật liệu cacbon đáng chú ý bao gồm ống nanocarbon, graphene, carbon hoạt tính, aerogel cacbon ... (Hình 1.4)



Hình 1.4. Các loại vật liệu cacbon làm điện cực cho siêu tụ điện [9]

- Các polyme dẫn điện có độ dẫn điện cao, điện áp hoạt động cao, tính linh hoạt cao. Các loại thường được nghiên cứu bao gồm polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI) và polythiophene (PTh) Tuy nhiên, nhược điểm của chúng là dễ vón cục và co lại trong quá trình xen kẽ/tách xen kẽ dẫn đến sự suy giảm về mặt cơ học và hiệu suất điện hóa giảm, hạn chế khả năng áp dụng thương mại của chúng [10, 11].

- Các oxit/sulfua kim loại chuyển tiếp, chẳng hạn như NiO, NiCo₂O₄ và NiCo₂S₄ được nghiên cứu rộng rãi nhờ các phản ứng điện hóa faradaic và hiệu suất điện hóa vượt trội của chúng. Chúng cung cấp mật độ năng lượng cao hơn vật liệu cacbon và độ ổn định tốt hơn so với polyme dẫn điện. Tuy nhiên, độ bền chu kỳ thấp, độ dẫn điện thấp và khả năng trao đổi ion kém của chúng hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của chúng [12].

- Vật liệu tổ hợp cung cấp một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn bằng cách kết hợp các thành phần có các tính chất điện hóa khác nhau, chẳng hạn như oxit/sulfua kim loại hoặc polyme dẫn điện với vật liệu cacbon [13–15]. Sự kết hợp này tăng cường hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện thông qua việc tạo ra các hạt nhỏ hơn, tăng diện tích bề mặt và độ xốp.

1.1.2 Nguyên lý hoạt động của siêu tụ điện

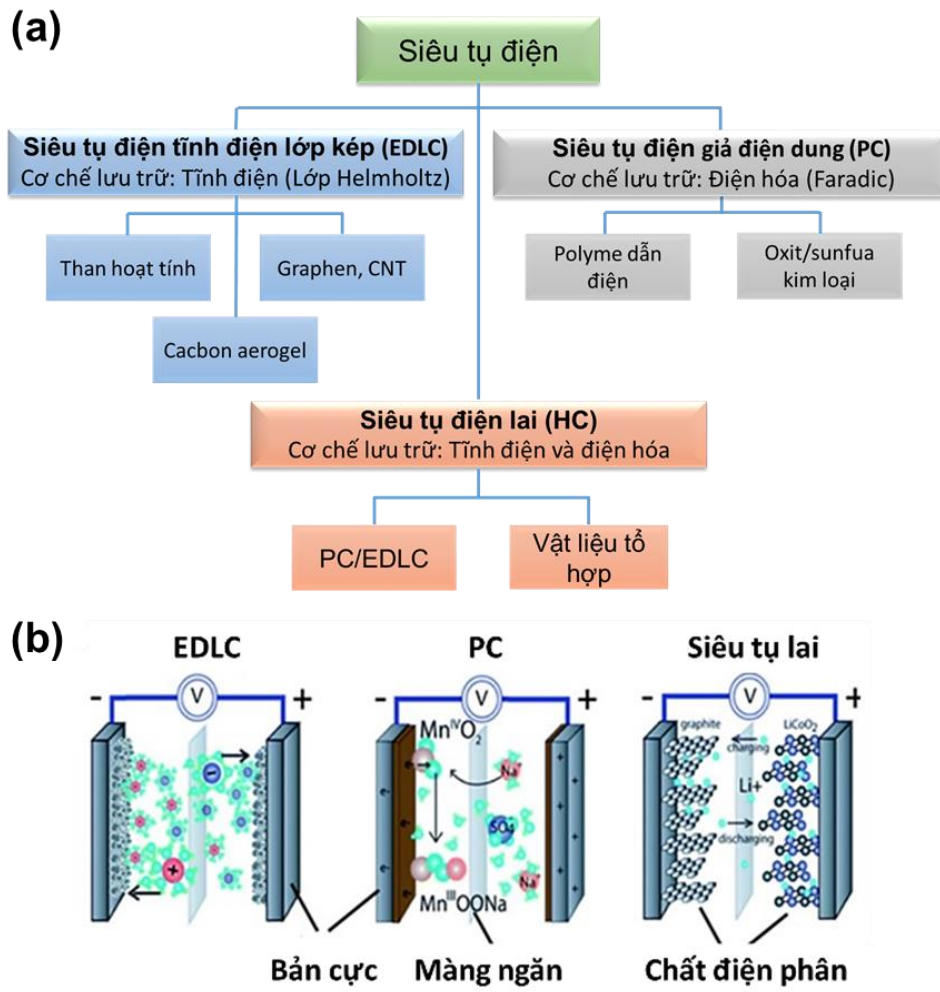
Trong các siêu tụ điện, năng lượng được lưu trữ tĩnh điện trên bề mặt của vật liệu và các phản ứng hóa học. Với cơ chế cơ bản của nó, các siêu tụ điện có thể được sạc nhanh dẫn đến mật độ công suất rất cao.

Siêu tụ điện xảy ra hai cơ chế lưu trữ chính:

- Cơ chế vật lý: Sự di chuyển của các ion mang điện về các bản cực trái dấu, các ion này bám lên trên bề mặt điện cực tạo thành các lớp điện kép. Khi xả năng lượng thì các ion mang điện sẽ thoát khỏi bề mặt và sẽ di chuyển tạo thành dòng điện và làm các siêu tụ điện điện hoạt động.

- Cơ chế hóa học: Các phản ứng hóa học xảy ra do các oxit kim loại hay các polymer dẫn điện trên điện cực tạo ra các ion mang điện. Khi xả năng lượng thì các ion này tạo thành dòng điện và được giải phóng ra khỏi siêu tụ điện.

Dựa trên cơ chế lưu trữ điện tích người ta chia siêu tụ điện thành 03 loại chính và tương ứng với mỗi loại là các vật liệu điện cực thường được sử dụng (Hình 1.5).



Hình 1.5. (a) Phân loại và (b) cơ chế lưu trữ của các loại siêu tụ điện [6]

Siêu tụ điện tĩnh điện lớp kép (EDCL - Electrostatic double-layer capacitors) tích điện nhờ sự hấp phụ các ion trên bề mặt vật liệu điện cực. Khi có dòng điện chạy qua, các ion sẽ được phân tách và khuếch tán vào điện cực trái dấu với nó (ion âm sẽ dịch chuyển về cực dương, ion dương dịch chuyển về cực âm) và nó sẽ khuếch tán qua dây phân cách và đi vào các lỗ trống của điện cực phía đối diện tạo thành hai lớp tĩnh điện ở hai cực của siêu tụ điện. Quá trình truyền điện tĩnh rất linh hoạt, cho phép tạo ra các siêu tụ điện hiệu quả hơn, với tuổi thọ dài hơn. Điện dung lớp kép tăng cùng với sự gia tăng diện

tích bề mặt và giảm khoảng cách giữa 2 điện cực. Vật liệu cacbon thường được sử dụng làm vật liệu điện cực cho EDCL nhờ có diện tích bề mặt cao và sự phân bố lỗ xốp đa dạng như lỗ xốp nhỏ (< 2 nm), lỗ xốp trung bình ($2 \div 20$ nm), lỗ xốp lớn (> 20 nm).

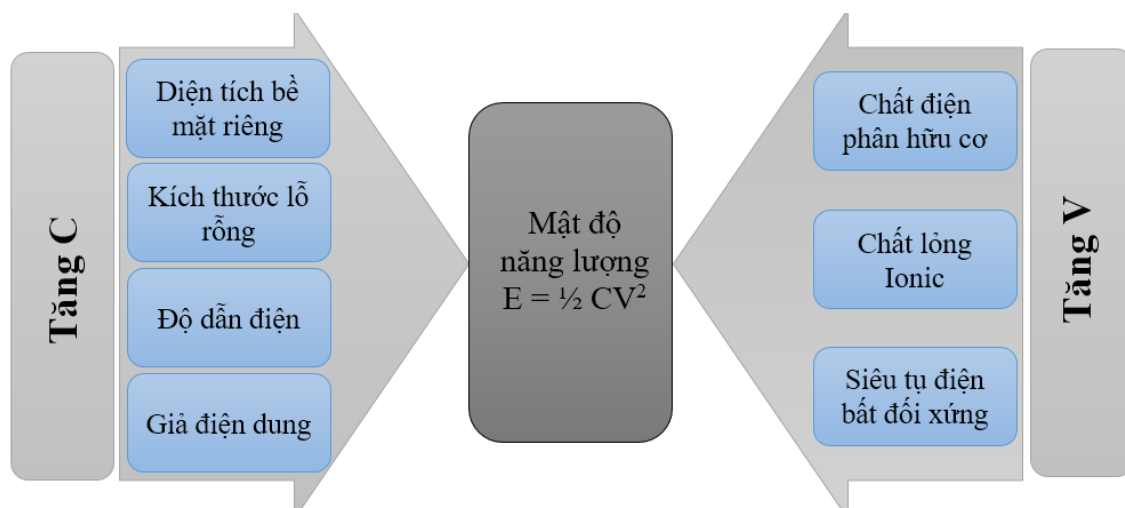
Siêu tụ điện giả điện dung (Pseudocapacitors, PC) lưu trữ điện tích thông qua việc trao đổi điện tích giữa điện cực và chất điện phân. Điện dung đạt được bằng cách chuyển dời điện tử kiểu Faraday với các phản ứng oxy hóa khử đơn xen. Quá trình này làm cho PC đạt được dung lượng và năng lượng cao hơn so với EDLC. Siêu tụ điện giả điện dung thường sử dụng oxit/sulfua kim loại hoặc polymer dẫn điện để làm vật liệu điện cực.

Siêu tụ điện lai (hybrid capacitors, HC), hay còn gọi là siêu tụ điện bất đối xứng có một điện cực dùng tinh điện lớp kép làm điện cực âm và điện cực dương sử dụng dùng giả điện dung hóa để tạo nên điện dung tổng thể cho siêu tụ điện. Siêu tụ điện HC sử dụng cả cơ chế vật lý và hóa học để lưu trữ điện tích, nó có thể đạt mật độ năng lượng và mật độ công suất cao hơn so với EDLC và PC. Siêu tụ điện bất đối xứng thường sử dụng vật liệu cacbon làm điện cực âm, điện cực dương sử dụng vật liệu giả điện dung hoặc vật liệu tổ hợp giữa vật liệu cacbon và vật liệu giả điện dung.

So với EDLC và PC, siêu tụ điện lai thể hiện những lợi thế đáng kể như mật độ năng lượng cao hơn [16] và tuổi thọ chu kỳ dài (> 100000) [17], điện áp hoạt động cao hơn [18]. Tự xả thấp hơn cũng là một lợi thế khác của HC so với EDLC và PC [19]. Các cơ chế tự xả liên quan đến một số tác động hóa học và vật lý chủ yếu dựa trên: (i) phản ứng farada ký sinh, (ii) phân phối lại điện tích và (iii) rò rỉ dòng điện (Leakage current) giữa các điện cực [20, 21].

Để nâng cao mật độ năng lượng cho siêu tụ điện thì có thể thông qua việc tăng điện dung (C) và/hoặc điện áp hoạt động (V) (do năng lượng tích trữ trong siêu tụ điện $E = C.V^2/2$, Hình 1.6). Việc tăng V để cải thiện mật độ năng lượng của siêu tụ điện có thể đạt được bằng cách chọn chất điện phân thích hợp, ví dụ như chất điện phân hữu cơ (lên đến $2.5 \div 3.0$ V) và chất lỏng ion (lên đến 6 V). Tuy nhiên, như đã trao đổi ở phần trên, chất điện phân hữu cơ thường đắt hơn và dễ cháy hơn cũng như kém dẫn điện hơn chất điện phân nước. Để tăng V, cần có chất điện môi thích hợp, mỏng nhưng chịu được điện áp đánh thủng cao hoặc có thể thiết kế siêu tụ điện kiểu bất đối xứng để tận dụng lợi thế của hai điện cực khác nhau hoạt động ở các cửa sổ điện thế khác nhau. Để tăng C, cần

có vật liệu làm điện cực có độ dẫn điện tốt và diện tích bề mặt riêng lớn, chống ăn mòn điện hóa và có thể tạo lớp cách điện cực mỏng trên bề mặt. Hơn nữa, việc tăng cường điện dung có thể đạt được bằng cách đưa các chất oxy hóa khử vào để đóng góp thêm giả điện dung faradic vào điện dung tổng thể, chẳng hạn như các nhóm chức năng chứa N, O, S, B, P vào vật liệu cacbon. Như vậy, việc lựa chọn vật liệu điện cực là một trong những khâu quan trọng quyết định đến hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện.



Hình 1.6. Sơ đồ minh họa các phương pháp khác nhau để cải thiện mật độ năng lượng của siêu tụ điện [9]

1.2 Tổng quan về vật liệu điện cực

Có nhiều loại vật liệu đã được nghiên cứu làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện. Trong đó, vật liệu cacbon có diện tích bề mặt riêng lớn, độ dẫn điện cao, ổn định điện hóa và có thể chế tạo từ các phế thải nông nghiệp, thủy sản ... Tuy nhiên, vật liệu oxit/sulfua kim loại lại sở hữu điện dung lý thuyết cao hơn nhiều so với vật liệu cacbon nhờ khả năng phản ứng oxy hóa khử nhanh và thuận nghịch tại bề mặt vật liệu điện cực. Mặc dù vậy, các sản phẩm oxy hóa khử có xu hướng lấp đầy các lỗ rỗng trong cấu trúc vật liệu, dẫn đến sự suy giảm nhanh chóng của điện dung. Vì vậy, việc nghiên cứu tổ hợp giữa vật liệu cacbon với vật liệu oxit/sulfua kim loại để có thể tận dụng các ưu điểm của từng loại vật liệu đơn lẻ là xu hướng mà các nhà nghiên cứu, phát triển hướng tới [7, 14, 15, 22].

1.2.1 Vật liệu cacbon

Trong các siêu tụ điện EDLC, cơ chế lưu trữ điện tích của điện cực sử dụng vật liệu cacbon chủ yếu dựa vào sự hình thành một lớp mỏng được gọi là lớp Helmholtz trên bề mặt vật liệu điện cực khi tiếp xúc với các ion điện phân.

Do đó, hiệu suất điện dung của một siêu tụ điện EDLC bị ảnh hưởng rất nhiều bởi kích thước lỗ xốp, phân bố lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng của vật liệu điện cực [23, 24]. Vật liệu cacbon với kích thước lỗ xốp trung bình trong khoảng 1 nm được cho là phù hợp làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện [25]. Ngoài ra, độ ổn định hóa học và độ dẫn điện cao từ môi trường axit mạnh đến môi trường kiềm là những yếu tố khiến vật liệu cacbon được khuyến nghị sử dụng làm vật liệu điện cực trong siêu tụ điện EDLC [26, 27]. Điện dung của điện cực có liên quan chặt chẽ đến diện tích bề mặt, với diện tích bề mặt riêng trên $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ là cần thiết để vật liệu cacbon thể hiện điện dung cao [28].

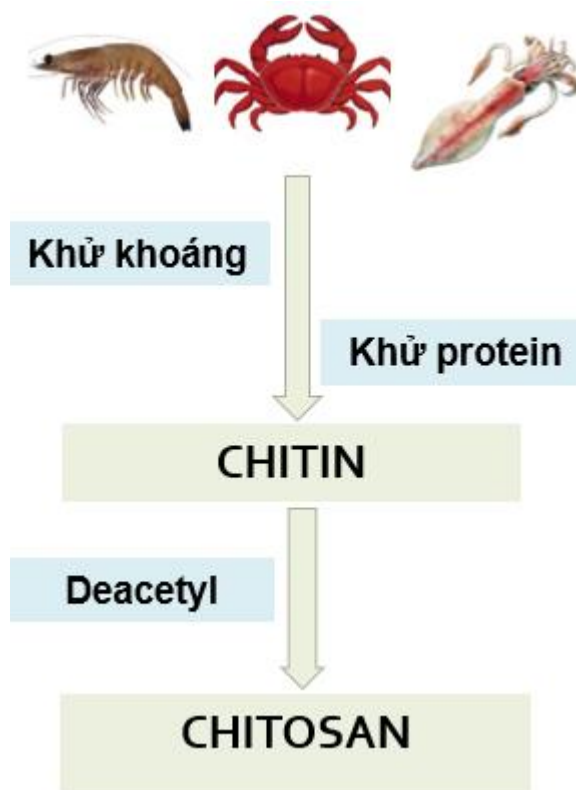
Cacbon hoạt tính là vật liệu điện cực được sử dụng phổ biến nhất trong các siêu tụ điện vì nó có độ dẫn điện tốt, diện tích bề mặt cao, kích thước lỗ xốp có thể điều chỉnh được và có thể được sản xuất số lượng lớn với chi phí thấp. Cacbon hoạt tính được tạo ra thông qua xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao các tiền chất như polyme, vật liệu tự nhiên hoặc các sinh khối trong môi trường khí trơ. Vật liệu cacbon thường có điện dung thấp, dẫn đến siêu tụ thu được có hiệu năng không cao [29–31]. Để khắc phục nhược điểm này, người ta thường pha tạp cacbon hoạt tính với nitơ (N), lưu huỳnh (S), phốt pho (P) để tăng khả năng thấm ướt vật liệu từ đó tăng độ dẫn hoặc tổ hợp chúng với các MOHS để tăng điện dung [32–37]. Tuy nhiên, các phương pháp pha tạp và chế tạo hiện nay khá phức tạp, nhiều công đoạn và đôi khi yêu cầu các máy móc, thiết bị đắt tiền, vì vậy sẽ tăng giá thành của vật liệu và siêu tụ điện.

Một phương pháp hữu ích và hiệu quả được quan tâm nhiều gần đây để sản xuất vật liệu cacbon là sử dụng các tiền chất cacbon từ các phế thải nông nghiệp, phế thải thủy sản [38–40]. Những vật liệu này không chỉ đa dạng về nguồn gốc mà còn giúp giảm chất thải và giúp cải thiện môi trường. Cacbon hoạt tính được sản xuất từ các nguồn vật liệu này có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng, bao gồm lưu trữ năng lượng, đặc biệt là trong các siêu tụ điện.

Các nghiên cứu gần đây đã được thực hiện để sử dụng một số polyme sinh học như cellulose, hemiaellulose, chitosan,... làm tiền chất cacbon [48]. Vì các polyme sinh học này có rất nhiều trong tự nhiên nên việc thu thập và xử lý tương đối dễ dàng. Chitosan là một loại polyme sinh học có sẵn và khá dồi dào, đã được nghiên cứu và sử dụng để chế tạo vật liệu điện cực cho siêu tụ điện trong thời gian gần đây [41, 42]. Chitosan chứa một lượng lớn các nhóm amino có thể tạo cacbon có chứa N mà không cần thêm các bước pha tạp.

Vật liệu aerogel cacbon chứa N từ chitosan

Gần đây, các nhà nghiên cứu đang bị thu hút bởi chitosan như một nguồn cacbon xốp chứa N để chế tạo điện cực có điện dung riêng cao [43]. Chitosan là một loại polysaccharide được tạo ra thông qua quá trình deacetyl hóa một phần chitin, nó là polyme sinh học tự nhiên phổ biến thứ hai có mặt khắp nơi trong tự nhiên [14]. Độ deacetyl của chitin lớn hơn 70 % thì sản phẩm thu được là chitosan. Để sử dụng cho mục đích thương mại thì độ deacetyl nằm trong khoảng $70 \div 90$ % [44]. Quy trình tổng quát điều chế chitosan từ vỏ tôm, cua, ghẹ được trình bày tại Hình 1.7.



Hình 1.7. Quy trình tổng quát điều chế chitosan

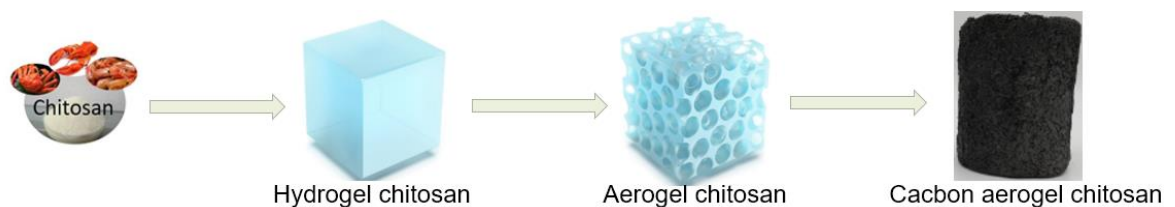
Aerogel cacbon chứa N từ chitosan được chế tạo thông qua quá trình đông khô, cacbon hóa và hoạt hóa [41, 45–50]. Nếu quá trình hoạt hóa không được thực hiện sau quá trình cacbon hóa, các điện cực dựa trên chitosan sẽ có cấu trúc giống như dạng tấm với diện tích bề mặt riêng thấp. Mặt khác, nếu quá trình hoạt hóa được thực hiện bằng cách sử dụng các chất kích hoạt, chẳng hạn như H_3PO_4 , KOH ... thì các vật liệu thể hiện cấu trúc tổ ong ba chiều (3D) đặc biệt với độ đồng đều tốt hơn và cấu trúc giống như graphen. Hầu hết các nghiên cứu đều cho rằng, nhiệt độ cacbon hóa và hoạt hóa tốt nhất trong khoảng 800 °C, lúc này vật liệu aerogel cacbon có nguồn gốc từ chitosan thể hiện các đặc

tính vật liệu và điện hóa tốt hơn cả. Trong một nghiên cứu, aerogel cacbon từ chitosan có diện tích bề mặt riêng đạt $2432 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sau khi cacbon hóa, hoạt hóa ở $800 \text{ }^\circ\text{C}$ và điện cực sử dụng vật liệu này thể hiện điện dung riêng đạt $197 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ tại mật độ dòng điện $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ trong chất điện phân KOH 6M [41].

Một loại hỗn hợp cacbon/graphene xốp đã được chế tạo từ hydrogel graphene oxit-chitosan, với các bước sấy đông khô, cacbon hóa và hoạt hóa [51]. Vật liệu điện cực thu được có điện dung riêng đạt $320 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ tại mật độ dòng $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ trong chất điện phân KOH 6M, đồng thời độ tỷ lệ duy trì điện dung đạt 96 % sau 2000 chu kỳ.

Trong một nghiên cứu khác, aerogel cacbon chứa N được chế tạo từ chitosan và graphen oxit [42]. Aerogel cacbon chứa N đã chế tạo có cấu trúc xốp phân cấp với các macropores, mesopores và micropores phong phú. Hàm lượng tự pha tạp N có thể điều chỉnh được ($0.68 \div 7.64 \%$). Sự có mặt của N có thể cải thiện đáng kể điện dung của cacbon xốp và thậm chí chỉ với một lượng nhỏ pha tạp N (0.68%) cũng đã cải thiện đáng kể điện dung. Điện cực sử dụng cacbon xốp chứa N đã được chế tạo với diện tích bề mặt riêng là $471.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, điện dung riêng đạt $193 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ tại mật độ dòng $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, cũng như độ ổn định chu kỳ vượt trội với khả năng duy trì điện dung 107 % sau 5000 chu kỳ. Hơn nữa, điện cực sử dụng cacbon xốp chứa N này có mật độ năng lượng cao đạt $17.1 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ở mật độ năng lượng $400 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Từ những thảo luận ở trên, rõ ràng là aerogel cacbon chứa N có nguồn gốc từ chitosan thể hiện tiềm năng lớn làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện. Phương pháp chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan cũng đã được một số các nghiên cứu trước đây công bố (*Hình 1.8*).



Hình 1.8. Quy trình chế tạo aerogel cacbon từ chitosan

Theo các nghiên cứu trước đây, quy trình chế tạo cacbon chứa N từ chitosan cơ bản thông nhất theo các bước sau: (i) chuẩn bị aerogel chitosan bằng phương pháp đông khô, (ii) cacbon hóa aerogel chitosan được tiến hành trong lò nung ở môi trường khí trơ, nhiệt độ được khuyến nghị là $800 \text{ }^\circ\text{C}$, thời gian 3 giờ trong dòng N_2 với tốc độ $3 \div 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$ và (iii) hoạt hóa aerogel

carbon hóa thu được bằng KOH với tỷ lệ khối lượng aerogel cacbon/KOH là 1:3. Ở nhiệt độ hoạt hóa 800 °C vật liệu thu được tốt nhất cho ứng dụng làm vật liệu điện cực siêu tụ điện [37, 48, 52, 53].

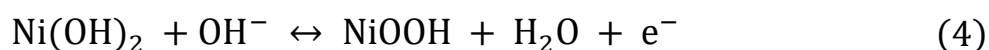
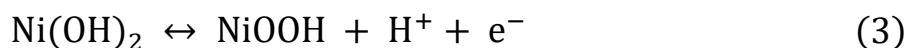
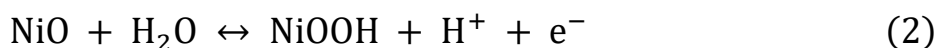
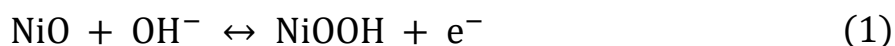
Do vậy, trong luận án này chúng tôi định hướng sử dụng quy trình chế tạo này để chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan. Dung dịch chitosan kết hợp với chất liên kết mạch aldehyde trong điều kiện thích hợp để hình thành gel, đây là bước trung gian quan trọng trong quá trình chế tạo aerogel cacbon chứa N từ chitosan. Hàm lượng chất liên kết mạch có thể ảnh hưởng đến tính chất vật liệu cacbon thu được. Vì vậy, cần thiết phải tiến hành khảo sát, tìm tỷ lệ bổ sung chất liên kết mạch glutaraldehyde (GA) thích hợp trong quá trình tạo gel, từ đó xác định được quy trình chế tạo vật liệu cacbon chứa N từ chitosan.

1.2.2 Vật liệu oxit/sulfua kim loại chuyển tiếp

Oxit kim loại chuyển tiếp (NiO)

Các oxit giả điện dung của các kim loại chuyển tiếp được khám phá rộng rãi do có điện dung lý thuyết cao, chi phí thấp và phản ứng oxi hóa khử đảo ngược cao, dẫn đến điện dung riêng cao hơn so với vật liệu cacbon dựa trên cơ chế lưu trữ điện tích lớp kép [54–56]. Các vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp được nghiên cứu sử dụng như RuO₂ [57], IrO₂ [58], MnO₂ [59], Co₃O₄ [60], NiO [61], Co(OH)₂ [62] và Ni(OH)₂ [63]. Tuy nhiên, để giảm giá thành siêu tụ điện, việc phát triển các oxit kim loại rẻ tiền được các nhà phát triển quan tâm và ưu tiên hơn cả, trong đó thường tập trung vào NiO.

Cơ chế lưu trữ điện tích của siêu tụ điện sử dụng vật liệu NiO và sự thay đổi trạng thái oxy hóa của NiO đang có những tranh luận. Một cho rằng quá trình lưu trữ năng lượng xảy ra giữa NiO và NiOOH (phương trình (1) và (2)) [61, 64, 65]. Có một số lại chỉ ra rằng đầu tiên NiO chuyển thành Ni(OH)₂ trong chất điện phân kiềm, sau đó các phản ứng điện hóa xảy ra giữa Ni(OH)₂ và NiOOH (phương trình (3) và (4)) [66–68].



Hai lý thuyết này đều có điểm chung cho rằng Ni^{2+} oxy hóa thành NiOOH thông qua việc mất đi một electron. Hầu hết các nhà nghiên cứu có xu hướng thiên về lý thuyết thứ nhất, nhưng lý thuyết thứ hai cũng hợp lý vì NiO sẽ kết hợp với OH^- trong chất điện phân kiềm để tạo ra Ni(OH)_2 , chất này sẽ góp phần tạo nên một phần điện dung. Có hai vấn đề chính đối với vật liệu điện cực NiO là: (i) NiO là loại bán dẫn loại p có độ dẫn điện thấp; (ii) độ ổn định của chu kỳ kém. Để giải quyết những vấn đề này, có thể chế tạo NiO cấu trúc nano với diện tích bề mặt riêng lớn hơn cũng như tạo ra các con đường khuếch tán và vận chuyển ngắn hơn của các ion và electron, dẫn đến động học phản ứng nhanh hơn [65, 69, 70]. Ngoài ra, cấu trúc nano có thể giảm bớt áp lực do sự phồng lên của các điện cực và ức chế quá trình bóc tách vật liệu ra khỏi nền, từ đó nâng cao độ bền chu kỳ.

Bột nano NiO đã được chế tạo trong một nghiên cứu năm 2020 [71]. Nghiên cứu XRD cho thấy sự xuất hiện của pha NiO . Phổ FT-IR được sử dụng để xác nhận sự hiện diện của liên kết Ni-O trong hạt nano NiO . Kết quả cho thấy bột NiO thu được ở nhiệt độ 300°C có hiệu suất điện hóa tốt hơn cả. Điện cực NiO-3 (300°C) thể có dung riêng đạt 132 F.g^{-1} trong chất điện phân KOH 6M tại tốc độ quét thế 5 mV.s^{-1} , tuy nhiên độ ổn định chu kỳ lưu giữ chỉ còn 75 % sau 500 chu kỳ.

Trong nghiên cứu khác trình bày quá trình chế tạo Ni(OH)_2 một bước, phát triển trực tiếp trên tấm bột niken. Người ta đã quan sát thấy sự hình thành của $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ có cấu trúc nano giống như bông hoa. Điện cực $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ thu được có diện tích bề mặt riêng đạt $164 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ và điện dung riêng được tăng cường đáng kể đạt 2814 F.g^{-1} tại mật độ dòng 3 A.g^{-1} . Tỷ lệ duy trì điện dung còn lại 52 % sau 2000 chu kỳ, tương đối thấp đối với ứng dụng siêu tụ điện [72].

Các nhà nghiên cứu đã phát triển vật liệu NiO cấu trúc nano với diện tích bề mặt riêng lớn cũng như các con đường khuếch tán và vận chuyển ngắn cho các ion và electron. Cấu trúc nano có thể giảm hiện tượng trương nở vật liệu điện cực và ức chế quá trình phá hủy vật liệu góp phần nâng cao hiệu suất điện hóa. NiO độ xốp cao với các lỗ rỗng lớn được chế tạo bằng kỹ thuật điện di và lắng đọng điện, giúp hiệu suất điện hóa của siêu tụ tăng cao (351 F.g^{-1}) lớn hơn nhiều so với NiO thông thường (140 F.g^{-1}). Tuy nhiên, tỷ lệ duy trì điện dung

của điện cực NiO xốp trong nghiên cứu này cũng chỉ còn lại 72 % sau 3000 chu kỳ [73].

Mặc dù oxit kim loại thể hiện các tính chất điện hóa tốt, nhưng hạn chế của chúng là độ dẫn điện thấp dẫn đến tốc độ giảm rõ rệt. Do đó, công suất thực tế của chúng khác xa so với kỳ vọng lý thuyết [55]. Ngoài ra, độ bền chu kỳ khi sử dụng oxit kim loại tương đối thấp. Gần đây, các phương pháp cải tiến khác đã được khám phá để điều chỉnh, chẳng hạn như đưa oxit kim loại vào chất nền dẫn điện để tăng tính dẫn điện và kết hợp các hợp chất oxit với nhiều trạng thái oxi hóa khác nhau [47, 48].

Oxit/sulfua kim loại chuyển tiếp đa nguyên tố ($NiCo_2O_4$, $NiCo_2S_4$)

Các oxit/sulfua kim loại chuyển tiếp đa nguyên tố thu hút rất nhiều sự chú ý chẳng hạn như $NiCo_2O_4$ [74] và $NiCo_2S_4$ [75]. Các công bố cho rằng các oxit kim loại chuyển tiếp đa nguyên tố này có độ dẫn điện cao hơn các oxit đơn kim loại và điện dung bao gồm sự đóng góp của cả hai thành phần oxit kim loại, dẫn đến hiệu suất điện hóa tốt hơn [76–78].

Cấu trúc phân cấp $NiCo_2O_4$ giống như bông hoa 3D đã được chế tạo, thể hiện điện dung riêng cao đạt 1191.2 F.g^{-1} và 755.2 F.g^{-1} tại mật độ dòng điện lần lượt là 1 A.g^{-1} và 10 A.g^{-1} [79]. Tuy nhiên, điện dung chỉ còn 63.4 % khi tăng mật độ dòng từ 1 A.g^{-1} lên 10 A.g^{-1} , lý do là điện trở chuyển điện tích của vật liệu điện cực tăng lên trong quá trình sạc/ xả.

Một báo cáo khác chế tạo các hạt nano $NiCo_2O_4$ xốp bằng phương pháp vi sóng và ủ nhiệt. Các hạt nano $NiCo_2O_4$ xốp có khả năng cung cấp điện dung riêng lớn do diện tích bề mặt riêng cao [80]. Siêu tụ điện đối xứng sử dụng vật liệu $NiCo_2O_4$ xốp này thể hiện điện dung riêng và mật độ năng lượng lần lượt là 380 mF.cm^{-2} và 19.1 Wh.Kg^{-1} tại mật độ dòng điện là 1 mA.cm^{-2} trong chất điện phân KOH 2M. Tuy nhiên, tỷ lệ duy trì điện dung của hai siêu tụ điện này chỉ còn 78 % và 83 % sau 6000 chu kỳ sạc/ xả.

Cấu trúc nano lục giác của thanh nano $NiCo_2O_4$ đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Các thanh nano lục giác bao gồm các hạt nano nhỏ có độ dày trung bình 412 nm được chế tạo với thời gian phản ứng thủy nhiệt 14 giờ. Điện cực $NiCo_2O_4$ này cho thấy điện dung riêng cao nhất là 1061 F.g^{-1} , mật độ năng lượng và mật độ công suất của điện cực $NiCo_2O_4$ lần lượt là 39 Wh.Kg^{-1} và 683 W.kg^{-1} . Điện trở dung dịch (R_s) và điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) của điện cực $NiCo_2O_4$ lần lượt là 0.7Ω và 43Ω . Điện cực $NiCo_2O_4$ có khả

năng duy trì điện dung đạt 81% sau 3000 chu kỳ, con số này vẫn còn tương đối thấp đối với vật liệu điện cực sử dụng trong siêu tụ điện [81].

Các màng mỏng NiCo_2O_4 được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hóa học [82]. Điện cực màng NiCo_2O_4 thể hiện điện dung riêng là 470 F.g^{-1} ở mật độ dòng điện 0.4 A.g^{-1} . Sau 2000 chu kỳ, điện cực cho thấy khả năng duy trì điện dung là 75.6 % khi mật độ dòng điện tăng từ 0.4 A.g^{-1} lên 5.0 A.g^{-1} . Siêu tụ điện màng NiCo_2O_4 đạt mật độ năng lượng là 40 Wh.kg^{-1} ở mật độ công suất là 1.66 kW.kg^{-1} và khả năng duy trì điện dung chỉ còn lại 82 % sau 2000 chu kỳ sạc/ xả.

Về mặt lý thuyết, so với oxit kim loại thì sunfua kim loại có khả năng lưu trữ năng lượng lớn hơn và là vật liệu triển vọng cho các thiết bị lưu trữ năng lượng như pin và siêu tụ điện. Sunfua kim loại có độ dẫn điện tốt hơn và độ âm điện của lưu huỳnh thấp hơn so với oxy, giúp vận chuyển các electron dễ dàng hơn [83–85].

Một nghiên cứu đã phát triển phương pháp mới để chế tạo màng mỏng NiCo_2S_4 bằng phương pháp hấp phụ và phản ứng lớp ion liên tiếp (SILAR) trên tấm bột niken từ các tiền chất chứa Ni, Co và S. Điện cực màng mỏng NiCo_2S_4 thể hiện điện dung riêng là 1427 F.g^{-1} ở tốc độ quét 20 mV.s^{-1} . Những kết quả này chỉ ra rằng sử dụng màng mỏng NiCo_2S_4 làm điện cực hiệu quả hơn so với oxit đơn kim loại và sunfua đơn kim loại [75].

Một nghiên cứu khác tổng hợp NiCo_2S_4 từ các tiền chất chứa Ni, Co và S [86]. Điện dung riêng đạt 675 F.g^{-1} tại tốc độ quét thế 10 mV.s^{-1} , tỷ lệ duy trì điện dung riêng sau 1000 chu kỳ còn lại tương đối thấp, 81 %.

Trong một báo cáo khác, các tác giả đã chế tạo có kiểm soát hình dạng của cấu trúc NiCo_2S_4 . Hiệu suất điện hóa được nghiên cứu bằng phép đo CV và phép đo GCD. Kết quả chỉ ra rằng điện dung riêng cao của điện cực NiCo_2S_4 đạt 1048 F.g^{-1} tại mật độ dòng điện 3.0 A.g^{-1} , tuy nhiên điện cực chỉ lưu giữ còn 75.9 % điện dung ban đầu sau 5000 chu kỳ sạc/ xả [87].

Từ các tổng quan trên, chúng tôi cho rằng hiệu suất điện hóa, điện dung riêng tăng dần theo thứ tự sử dụng các vật liệu NiO, NiCo_2O_4 , NiCo_2S_4 . Điện dung của vật liệu oxit/sunfua Ni, Co đã được cải thiện đáng kể so với vật liệu cacbon, tuy nhiên độ bền chu kỳ của nhóm vật liệu này tương đối thấp.

1.2.3 Vật liệu tổ hợp chứa cacbon và oxit/sulfua kim loại

Các oxit/sulfua kim loại sở hữu điện dung lý thuyết cao được sử dụng làm vật liệu điện cực để cải thiện mật độ năng lượng của siêu tụ điện. Tuy nhiên thực tế mật độ năng lượng và vòng đời của các điện cực dựa trên oxit/sulfua kim loại vẫn còn thấp do độ dẫn điện thấp và sự giãn nở thể tích lớn trong quá trình sạc/xả, điều này cản trở rất nhiều đến các ứng dụng quy mô lớn của chúng. Gần đây nhất, sự kết hợp lý tưởng giữa oxit/sulfua kim loại và vật liệu cacbon được coi là một giải pháp hiệu quả để giải quyết các thách thức trên. Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa cacbon và oxit/sulfua kim loại lưu trữ điện tích theo cả cơ chế hóa học và vật lý (trong một điện cực duy nhất).

Các hạt nano NiO được gắn trên nền cacbon hoạt tính (NiO/C) làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện. Điện cực NiO/C đạt điện dung riêng là 870 F.g^{-1} tại mật độ dòng 1 A.g^{-1} và duy trì 67 % khi tăng mật độ dòng điện từ 1 A.g^{-1} lên 10 A.g^{-1} . Các siêu tụ điện không đối xứng NiO/C//C có mật độ năng lượng khá cao đạt 39.85 Wh.kg^{-1} ở mật độ công suất 2000 W.kg^{-1} và tỷ lệ duy trì điện dung là 87 % sau 10.000 chu kỳ [88].

Vật liệu tổ hợp NiO/C với nguồn cacbon từ sucrose. Sucrose được chuyển thành cacbon thông qua quá trình cacbon hóa trong môi trường khí trơ. Điện cực NiO/C có điện dung riêng đạt 473 F.g^{-1} ở tốc độ quét thế 5 mV.s^{-1} trong chất điện phân KOH 1M, mật độ năng lượng là 4.5 kW.kg^{-1} tại mật độ dòng điện 15 A.g^{-1} và điện dung được duy trì 90 % sau 5000 chu kỳ [89].

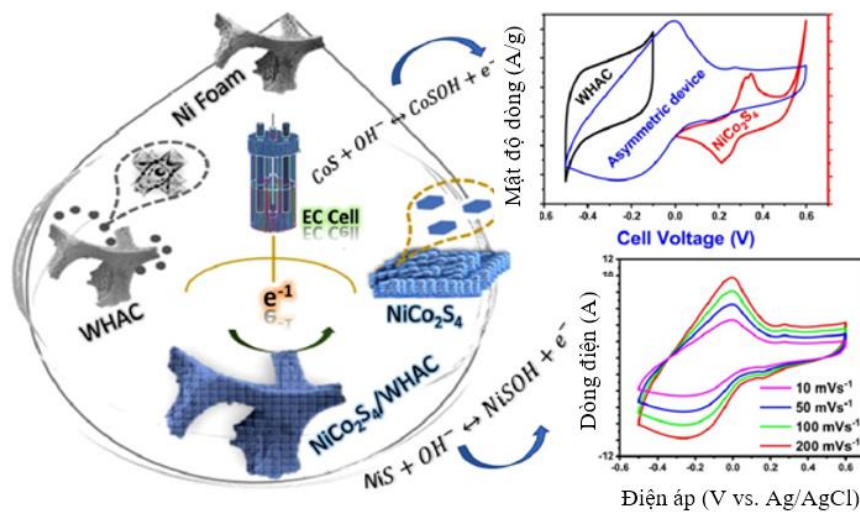
Trong một nghiên cứu khác đã khảo sát nhiệt độ chế tạo vật liệu tổ hợp NiO/C. Kết quả được đưa ra là tại nhiệt độ $300 \text{ }^\circ\text{C}$, các tính chất vật liệu, hiệu suất điện hóa của vật liệu nanocompozit NiO/C thu được là tốt nhất. Diện tích bề mặt riêng lớn và độ dẫn điện tốt dẫn đến điện dung riêng cao đạt 317 F.g^{-1} ở mật độ dòng điện là 1 A.g^{-1} và độ bền chu kỳ còn lại 71 % sau 15000 chu kỳ [90].

Vật liệu tổ hợp bao gồm các hạt nano NiCo_2O_4 và cacbon cho thấy hiệu suất điện hóa vượt trội so với các hạt nano NiCo_2O_4 . Điện cực NiCo_2O_4 thể hiện dung lượng 172 mAh.g^{-1} ở mật độ dòng 50 mA.g^{-1} và giảm xuống còn 29 mAh.g^{-1} sau 50 chu kỳ. Điện cực vật liệu tổ hợp (NiCo_2O_4 và cacbon) cho thấy điện dung riêng đạt 213 mAh.g^{-1} tại mật độ dòng 50 mA.g^{-1} và giảm xuống còn 119 mAh.g^{-1} sau 100 chu kỳ. Điều này cho thấy sự cải thiện về độ bền chu

kỳ của vật liệu tổ hợp so với vật liệu oxit kim loại. Sự cải thiện này được cho là nhờ sự hiện diện của cacbon hoạt tính có độ dẫn điện cao và độ bền tốt [91].

Một báo cáo khác trình bày quy trình chế tạo và hiệu suất siêu tụ điện của vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và graphene oxit khử (rGO). Đặc tính siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp này được nghiên cứu bằng kỹ thuật đo điện hóa (CV và GCD). Kết quả cho thấy rằng điện cực lai $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (1484 F.g^{-1}) thể hiện điện dung riêng cao hơn nhiều so với các vật liệu điện cực đơn lẻ NiCo_2O_4 (358 F.g^{-1}) và điện cực rGO (114 F.g^{-1}) [92].

Vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon hoạt tính có nguồn gốc từ vỏ lúa mì làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện đã được báo cáo [93] (Hình 1.9).



Hình 1.9. Điều chế carbon hoạt tính 3D/ NiCo_2S_4 từ vỏ lúa mì ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng tốc độ cao [93]

Cacbon hoạt tính được chế tạo thông qua quá trình cacbon hóa vỏ lúa mì và được hoạt hóa bằng KOH. Điện dung riêng của điện cực đạt 1962 F.g^{-1} ở mật độ dòng là 1 A.g^{-1} và có khả năng duy trì điện dung gần 90 % sau 5000 chu kỳ. Hiệu suất điện hóa được cải thiện của điện cực vật liệu tổ hợp NiCo_2S_4 và cacbon hoạt tính này có thể là do con đường khuếch tán ion nhanh do cacbon hoạt tính mang lại và phản ứng oxy hóa khử nhanh của NiCo_2S_4 . Hơn nữa, siêu tụ điện không đối xứng ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{C}$) có thể cung cấp mật độ năng lượng 42 Wh.kg^{-1} ở mật độ công suất 550 W.kg^{-1} .

Trong một nghiên cứu khác, vật liệu điện cực cacbon/ NiCo_2S_4 pha tạp thêm N đã được chế tạo bằng phản ứng thủy nhiệt. Điện dung riêng của điện cực vật liệu tổ hợp đạt 1131 F.g^{-1} tại mật độ dòng điện 0.25 A.g^{-1} và lưu giữ 81.5 % sau 10000 chu kỳ sạc/ xả [94].

Các tổng quan nghiên cứu đều cho rằng vật liệu cacbon có thể mang lại diện tích bề mặt cao để lắng đọng các oxit/sulfua Ni, Co và tăng độ dẫn điện. Các oxit/sulfua Ni, Co có thể thúc đẩy quá trình truyền điện tích một cách hiệu quả và do đó nâng cao động học của phản ứng oxi hóa khử, dẫn đến hiệu suất điện hóa cao của siêu tụ điện.

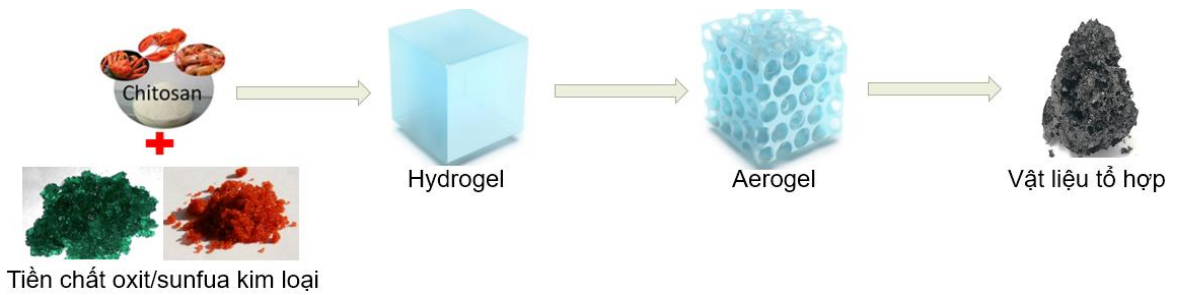
Đối với vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon có nguồn gốc từ các sinh khối cũng đã bắt đầu được nghiên cứu gần đây [95–98]. Phương pháp chế tạo một bước đơn giản để chế tạo vật liệu chế tạo aerogel cacbon AC/NiO xấp xỉ bằng cách nhiệt phân aerogel natri carboxymethyl cellulose thu được từ quá trình sol-gel và đông khô [99]. Nhiệt độ nhiệt phân tại 300 °C, vật liệu chế tạo AC/NiO thu được có diện tích bề mặt riêng đạt 175.05 m².g⁻¹, điện cực vật liệu AC/NiO có mật độ năng lượng 81,67 mAh.g⁻¹ tại mật độ dòng điện 0.5 A.g⁻¹ trong dung dịch điện phân KOH 6M. Ngoài ra, điện cực AC/NiO cho thấy độ ổn định chu kỳ, lưu trữ 94.5 % sau 5000 chu kỳ sạc/xả.

Trong một nghiên cứu khác, vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂S₄ và cacbon hoạt tính có nguồn gốc từ vỏ lúa mì làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện đã được báo cáo [93]. Phương pháp chế tạo được đưa ra ở đây là thủy nhiệt kết hợp với nhiệt phân ở nhiệt độ khoảng 400 °C. Điện dung riêng của điện cực đạt 1962 F.g⁻¹ ở mật độ dòng là 1 A.g⁻¹ và có khả năng duy trì điện dung gần 90 % sau 5000 chu kỳ.

Một nghiên cứu về việc chế tạo siêu tụ điện bất đối xứng năng lượng cao bằng cách sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄@Co₃O₄ và cacbon hoạt tính có nguồn gốc từ vỏ mít. Phương pháp chế tạo được đưa ra ở đây là thủy nhiệt kết hợp với nhiệt phân ở nhiệt độ khoảng 300 °C. Siêu tụ điện bất đối xứng này đạt mật độ năng lượng 42.5 Wh.kg⁻¹ ở mật độ công suất 80 W.kg⁻¹. Ngoài ra, siêu tụ điện còn có tỷ lệ duy trì điện dung cao, đạt gần 97 % sau 7000 chu kỳ [100].

Theo các nghiên cứu tổng quan trên, chúng tôi nhận thấy có thể chế tạo vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon chứa N có nguồn gốc từ chitosan thông qua các bước: (i) chế tạo vật liệu aerogel chứa oxit/sulfua kim loại và chitosan bằng phương pháp sol-gel sử dụng các tiền chất chứa oxit/sulfua kim loại và chitosan, sau đó sấy đông khô; (ii) Nhiệt phân vật liệu tổ hợp aerogel chứa oxit/sulfua kim loại và chitosan với nhiệt độ khoảng

300°C, 400 °C. Hình 1.10 trình bày quy trình tổng quát dự kiến được sử dụng trong luận án này.



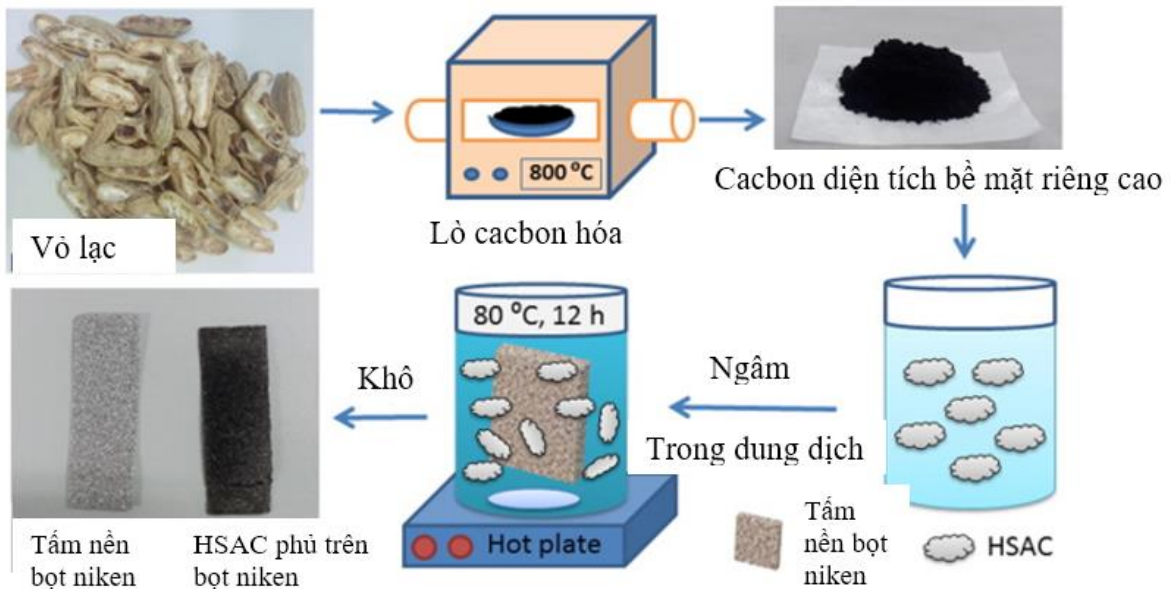
Hình 1.10. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan

1.3 Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam

Tại Việt Nam, nghiên cứu về siêu tụ điện đã và đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học. Trong đó, hầu hết các nghiên cứu đã công bố tập trung vào việc chế tạo các vật liệu làm điện cực cho siêu tụ điện và thu được những kết quả khả quan. Năm 2015 nhóm nghiên cứu do PGS.TS Nguyễn Văn Hòa và cộng sự (Trường Đại học Nha Trang) đã chế tạo vật liệu tổ hợp có chứa các lớp graphene có độ dày vài nanomet và gắn các hạt nano NiCo_2O_4 có kích thước từ 3 đến 5 nm làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện [101]. Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp này thể hiện sự vận chuyển điện tử và ion nhanh chóng với diện tích bề mặt hoạt động điện lớn và độ ổn định cấu trúc tốt. Điện dung riêng của điện cực thu được là 1950 F.g^{-1} ở mật độ dòng điện khá cao (7.5 A.g^{-1}), chứng tỏ đây là một vật liệu điện cực tiềm năng cho siêu tụ điện hiệu suất cao. Năm 2023, nhóm nghiên cứu của Đại học kỹ thuật Lê Quý Đôn đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp $\text{rGO/NiCo}_2\text{S}_4$. Kết quả cho thấy siêu tụ điện sử dụng vật liệu $\text{rGO/NiCo}_2\text{O}_4$ có thể lưu trữ năng lượng bằng cả cơ chế điện tích kép hai lớp và giả điện dung với các đặc tính điện hóa vượt trội. Dung lượng riêng lên tới hơn 2000 F.g^{-1} ở tốc độ quét 10 mV.s^{-1} hoặc 1200 F.g^{-1} ở mật độ hiện tại 1.0 A.g^{-1} [102]. Năm 2020, nhóm nghiên cứu của Viện Kỹ thuật Nhiệt đới đã tổng hợp vật liệu tổ hợp $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-rGO}$ và điện cực sử dụng vật liệu tổng hợp $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-rGO}$ được chế tạo bằng kỹ thuật in 3D [103]. Kết quả thu được chỉ ra rằng sự kết hợp giữa tấm nano rGO và NiCo_2S_4 có thể cải thiện nhược điểm của từng vật liệu, nâng cao hiệu suất điện hóa của điện cực. Điện dung riêng của điện cực đạt 1535.8 F.g^{-1} tại mật độ dòng 4 A.g^{-1} cùng với độ ổn định chu kỳ đạt 93 % sau 2500 chu kỳ. Các nghiên cứu này cho thấy việc sử dụng kết hợp giữa oxit/sulfua kim loại và vật liệu cacbon (graphene) có thể tạo ra vật

liệu điện cực tổ hợp cho siêu tụ điện hiệu suất cao hơn so với các vật liệu đơn lẻ.

Gần đây, một số nhóm nghiên cứu đã quan tâm đến việc sử dụng các nguồn phế thải để chế tạo vật liệu cacbon xốp ứng dụng trong siêu tụ điện. Năm 2022, nhóm nghiên cứu do Lê Anh Phước đã chế tạo thành công cacbon xốp từ vỏ đậu phộng làm điện cực siêu tụ điện [104] (*Hình 1.11*). Cacbon xốp từ vỏ đậu phộng thu được có diện tích bề mặt riêng cao, đạt $1348 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Các điện cực sử dụng vật liệu cacbon xốp này có điện dung riêng đạt $386 \text{ F}.\text{g}^{-1}$ ở mật độ dòng điện là $2 \text{ A}.\text{g}^{-1}$ trong chất điện phân nước Li_2SO_4 1M. Các siêu tụ điện đối xứng có mật độ năng lượng đạt $9 \text{ Wh}.\text{kg}^{-1}$ ở mật độ công suất $380 \text{ W}.\text{kg}^{-1}$. Hơn nữa, các siêu tụ điện này thể hiện độ ổn định chu kỳ tốt, duy trì khoảng 89 % sau 7000 chu kỳ.



Hình 1.11. Quy trình chế tạo vật liệu cacbon từ vỏ đậu phộng [104]

Năm 2021, nhóm nghiên cứu do Lê Trung Hiếu và cộng sự đã chế tạo thành công vật liệu cacbon xốp từ nguồn phế thải thân cây ngô [105]. Cacbon xốp thu được có diện tích bề mặt riêng cao ($408 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) và phân bố kích thước lỗ xốp nhỏ ($1 \div 2 \text{ nm}$), do đó cung cấp nhiều vị trí lưu trữ năng lượng và các con đường khuếch tán ion, cải thiện hiệu quả các đặc tính điện hóa. Siêu tụ điện đối xứng có mật độ năng lượng $15.3 \text{ Wh}.\text{kg}^{-1}$ và điện dung riêng $62 \text{ F}.\text{g}^{-1}$ trong chất điện phân hữu cơ. Năm 2020, nhóm nghiên cứu do Nguyễn Trọng Nghĩa đã giới thiệu siêu tụ EDLC sử dụng điện cực cacbon xốp có nguồn gốc từ vỏ bưởi [106]. Cacbon xốp thu được có diện tích bề mặt riêng cao $1360 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, thích hợp làm vật liệu điện cực. Điện cực vật liệu có điện dung riêng rất tốt

(334.3 F.g⁻¹), ở mật độ dòng điện 0.5 A.g⁻¹. Siêu tụ điện đối xứng có mật độ năng lượng cao 22.75 Wh.kg⁻¹.

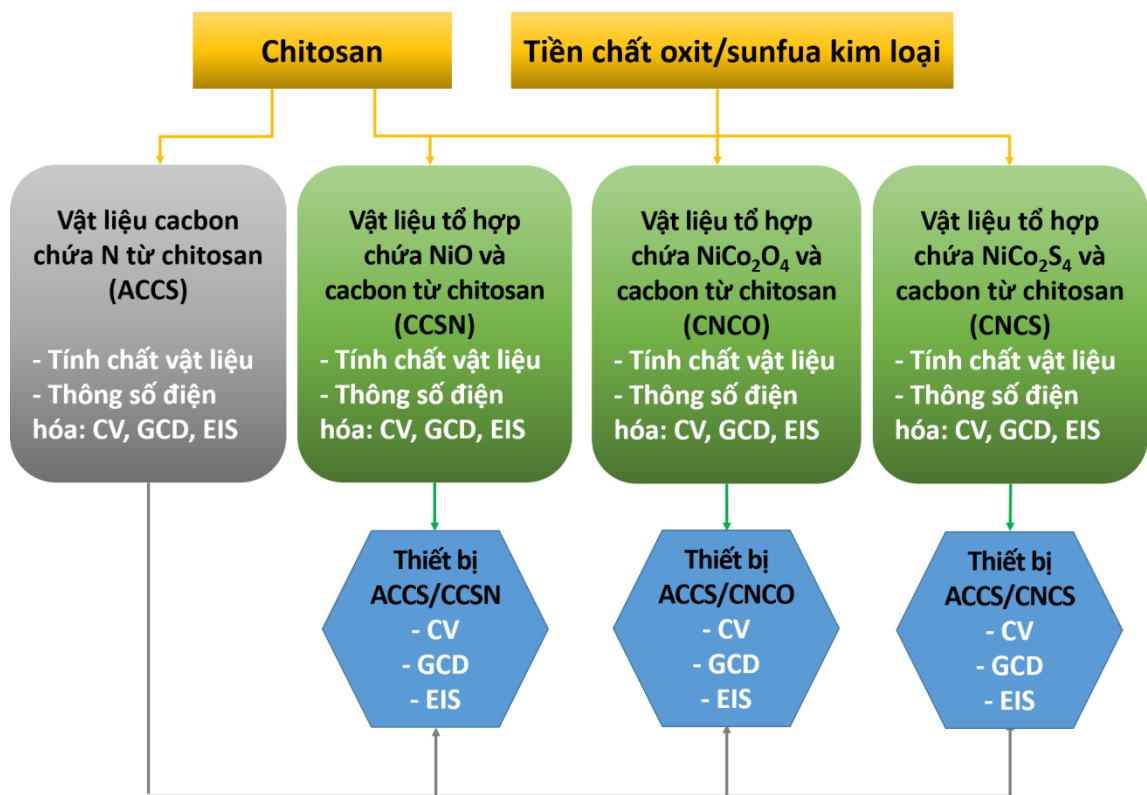
Như vậy, cho đến hiện nay tại Việt Nam đã có khá nhiều nhóm nghiên cứu về siêu tụ điện với việc chế tạo vật liệu điện cực khác nhau và cho kết quả tốt. Tuy nhiên, theo tìm hiểu của chúng tôi chưa có nghiên cứu nào công bố về vật liệu aerogel kết hợp giữa cacbon có nguồn gốc từ chitosan và oxi/sulfua kim loại làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.

Kết luận chương 1:

Từ các tổng quan tài liệu trình bày ở trên cho thấy việc nghiên cứu tận dụng phế thải thủy sản để chế tạo vật liệu tổ hợp aerogel chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện chưa được công bố. Các nghiên cứu chủ yếu về vật liệu đơn lẻ như cacbon từ chitosan, oxit/sulfua kim loại. Sự kết hợp giữa vật liệu cacbon từ chitosan và oxit/sulfua Ni, Co có thể góp phần cải thiện hiệu suất điện hóa. Ngoài ra, chế tạo vật liệu tổ hợp chứa cacbon từ chitosan cũng góp phần phát triển bền vững ngành nuôi trồng, chế biến thủy sản.

2. CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM SỬ DỤNG TRONG LUẬN ÁN

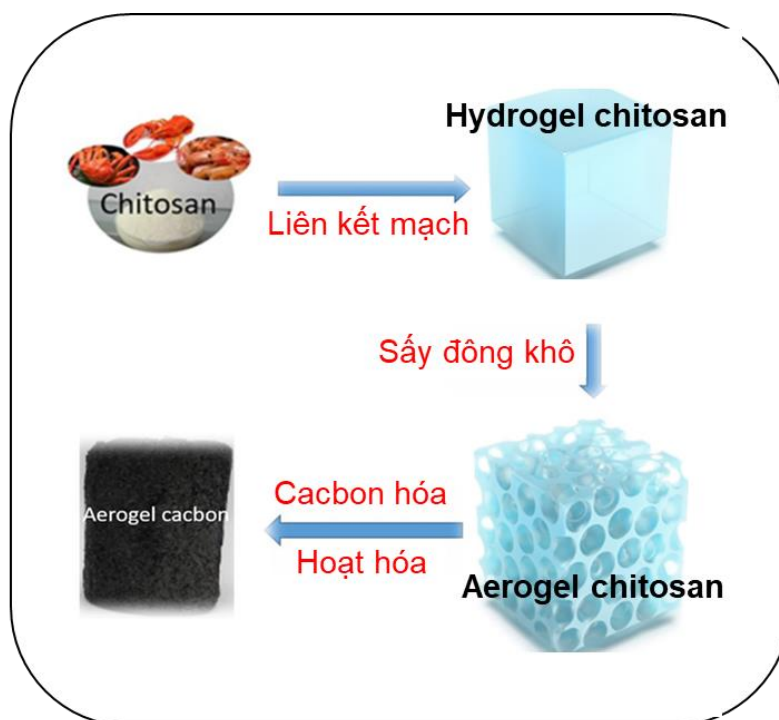
Trong chương này, chúng tôi trình bày chi tiết các quá trình thực nghiệm sử dụng trong luận án. Trước tiên là các phương pháp chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan; vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan. Tiếp theo là các phương pháp phân tích vi hình thái, cấu trúc của các vật liệu chế tạo được. Sau đó là phương pháp chế tạo điện cực hoạt động và siêu tụ điện. Cuối cùng là trình bày phương pháp xác định các tính chất và thông số điện hóa của điện cực hoạt động và siêu tụ điện. *Hình 2.1* trình bày sơ đồ nghiên cứu tổng quát.



Hình 2.1. Sơ đồ nghiên cứu tổng quát

2.1 Chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan

Hình 2.2 trình bày quy trình chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan. Dung dịch chitosan 2.5 % khối lượng được chuẩn bị bằng cách khuấy bột chitosan (CS; Trạng thái: rắn; độ deacetat ≥ 95 % khối lượng; độ nhớt khoảng 200 mPa.s) trong dung dịch axit acetic (2 % khối lượng) với thời gian khoảng 3 giờ.



Hình 2.2. Quy trình chế tạo aerogel cacbon từ chitosan

Tiếp theo, bổ sung chất liên kết mạch glutaraldehyde (GA, 1 % khối lượng) vào 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng) và khuấy đến khi tạo gel. Lượng GA được bổ sung lần lượt là 1.5; 2.0; 2.5 và 3.0 ml. Gel thu được được ngâm trong bình chứa dung dịch NaOH 10 % cho đến khi tạo hydrogel hoàn toàn (HCS). HCS được rửa nhiều lần bằng nước khử ion để trung hòa. Đông lạnh HCS ở $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ và sấy đông khô để tạo thành aerogel chitosan (ACS). Hình 2.3 trình bày thiết bị sấy đông khô FDU 1200.



Hình 2.3. Máy đông khô (Chi nhánh Ven Biên/ TTNDVN)

Nung ACS trong lò cacbon hóa ở nhiệt độ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong dòng khí N_2 , thời gian 3 giờ với tốc độ gia nhiệt $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, kết thúc quá trình này thu được cacbon

chitosan (CCS). *Hình 2.4* trình bày lò cacbon hóa được sử dụng trong nghiên cứu này.



Hình 2.4. Lò cacbon hóa (Trung tâm thử nghiệm thực hành/ Trường ĐH NT)

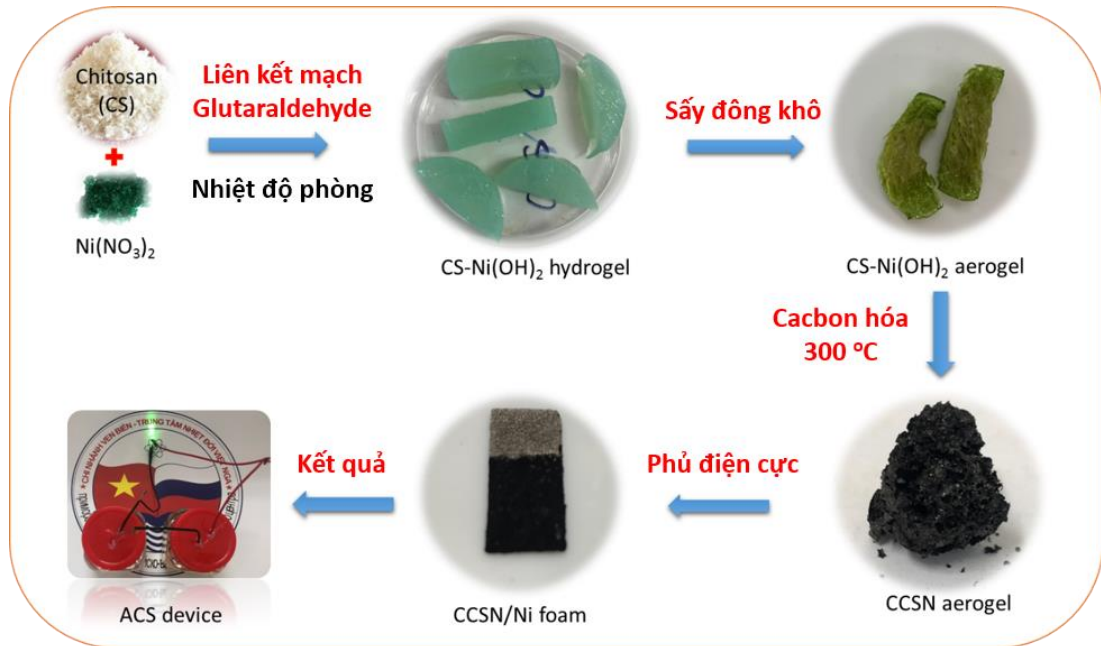
Tiếp theo là quá trình hoạt hóa CCS. Trộn CCS thu được với KOH theo tỉ lệ khối lượng là 1:3, sau đó sấy khô ở 110 °C để loại bỏ nước. Hỗn hợp trên được nung trong dòng khí N₂ ở nhiệt độ 800 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/ phút. Các mẫu sau khi hoạt hóa được rửa kỹ bằng dung dịch HCl 1M và nước khử ion. Cuối cùng, cacbon chứa N từ chitosan thu được bằng cách làm khô mẫu ở 60 °C trong 24 giờ. Cacbon chứa N có nguồn gốc từ chitosan được đặt tên lần lượt là ACCS-1, ACCS-2 và ACCS-3 theo hàm lượng chất liên mạch (GA) tương ứng là 2.0 ml; 2.5 ml và 3.0 ml.

2.2 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan

Sau khi tìm được tỷ lệ bổ sung chất liên kết mạch GA thích hợp, chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon chứa N từ chitosan (CCSN). Cùng với đó, tiến hành khảo sát nhiệt độ cacbon hóa và tỷ lệ tiền chất Ni(NO₃)₂.6H₂O thích hợp để chế tạo vật liệu tổ hợp CCSN. *Hình 2.5* trình bày quy trình tổng hợp vật liệu tổ hợp CCSN và khảo sát vật liệu.

Đầu tiên, chuẩn bị 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Sau đó, bổ sung 6 mmol Ni(NO₃)₂.6H₂O (> 99 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đều cho đến khi dung dịch đồng nhất.

Tiếp theo, bổ sung 2.5 ml GA (1 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đến khi tạo gel. Gel thu được được ngâm trong bình chứa dung dịch NaOH (10 % khối lượng) cho đến khi tạo hydrogel hoàn toàn (CS-Ni(OH)₂). Hydrogel CS-Ni(OH)₂ được rửa nhiều lần bằng nước khử ion để trung hòa. Đông lạnh hydrogel CS-Ni(OH)₂ ở - 40 °C trong 24 giờ và sấy đông khô để tạo thành aerogel CS-Ni(OH)₂.



Hình 2.5. Quy trình chế tạo vật liệu CCSN và ứng dụng vật liệu

Cuối cùng, nung aerogel CS-Ni(OH)₂ trong lò carbon hóa ở các nhiệt độ khác nhau lần lượt là 300 °C, 400 °C, 500 °C trong dòng khí N₂ với thời gian 3 giờ, tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút. Kết thúc quá trình này thu được aerogel chứa NiO và cacbon chứa N từ chitosan (Ký hiệu CCSN-300, CCSN-400 và CCSN-500 tương ứng).

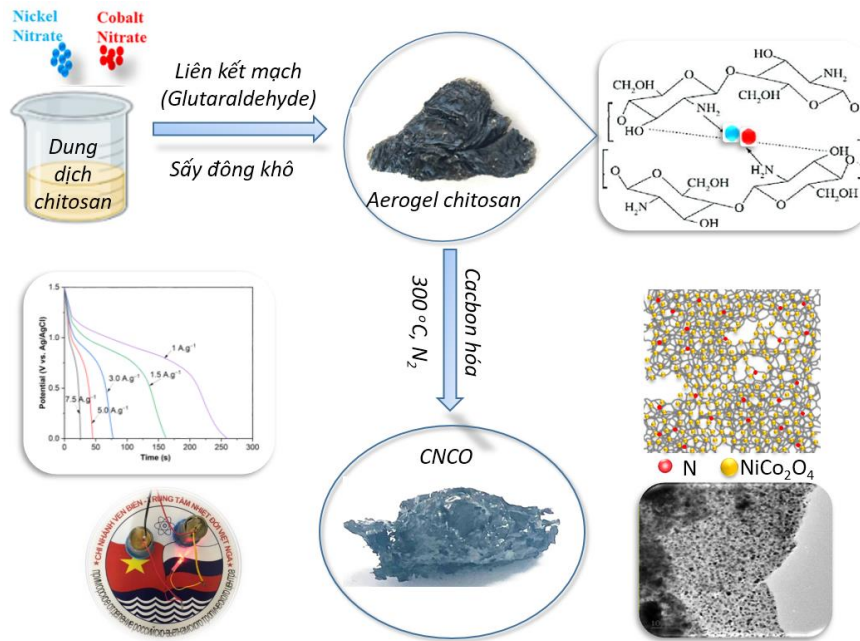
Sau khi tìm được nhiệt độ thích hợp, tiến hành khảo sát hàm lượng tiền chất phù hợp cho đơn chế tạo. Thành phần cụ thể trình bày trong *Bảng 2.1*.

Bảng 2.1. Hàm lượng tiền chất để chế tạo vật liệu tổ hợp CCSN

Ký hiệu mẫu	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	Dung dịch chitosan 2.5 % (ml)
CCSN-1	3	100
CCSN-2	6	100
CCSN-3	9	100

2.3 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và cacbon từ chitosan

Sử dụng tỷ lệ hàm lượng chất liên kết mạch GA và chế độ nhiệt chế tạo vật liệu tổ hợp CCSN ở trên để áp dụng cho việc chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và cacbon chứa N từ chitosan (CNCO). Tiến hành khảo sát tỷ lệ các tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thích hợp để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCO. *Hình 2.6* trình bày quy trình tổng hợp vật liệu tổ hợp CNCO và khảo sát vật liệu.



Hình 2.6. Quy trình chế tạo và một số hình ảnh chế tạo vật liệu CNCO

Chuẩn bị 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Sau đó, bổ sung các tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99 % khối lượng) và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đều cho đến khi dung dịch đồng nhất. Tỷ lệ thành phần của tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được trình bày trong Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Tỷ lệ thành phần của tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCO

Ký hiệu mẫu	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	Dung dịch chitosan 2.5 % (ml)
CNCO-1	1.0	2.0	100
CNCO-2	2.0	4.0	100
CNCO-3	4.0	8.0	100

Tiếp theo, bổ sung 2.5 ml GA (1 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đến khi tạo gel. Gel thu được được ngâm trong bình chứa dung dịch NaOH (10 % khối lượng) cho đến khi tạo hydrogel hoàn toàn ($\text{CS-NiCo}_2\text{O}_4$). Hydrogel $\text{CS-NiCo}_2\text{O}_4$ được rửa nhiều lần bằng nước khử ion để trung hòa. Đông lạnh hydrogel $\text{CS-NiCo}_2\text{O}_4$ ở -40°C trong 24 giờ và sấy đông khô để tạo thành aerogel $\text{CS-NiCo}_2\text{O}_4$.

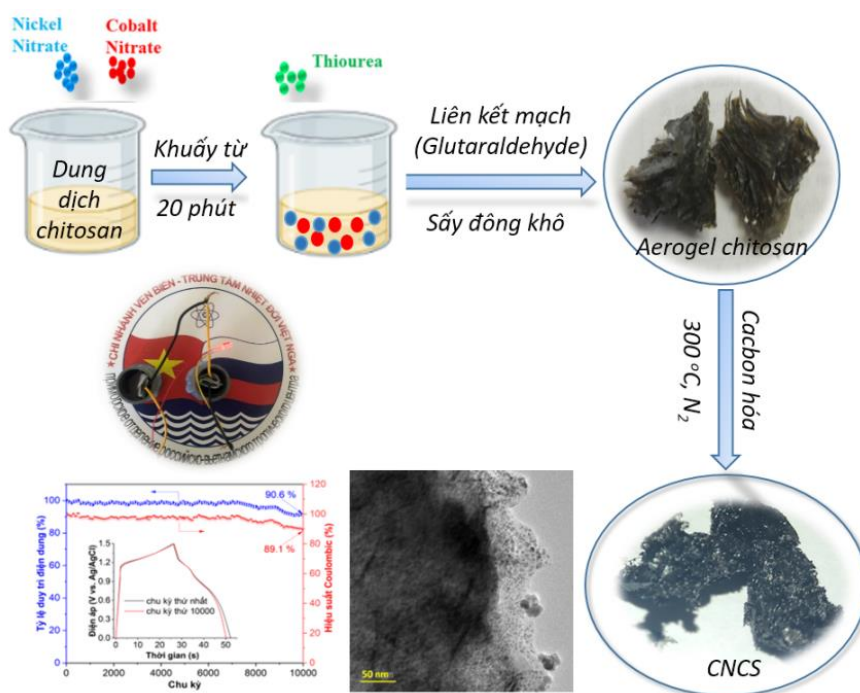
Cuối cùng, nung aerogel $\text{CS-NiCo}_2\text{O}_4$ trong lò carbon hóa ở nhiệt độ 300°C trong dòng khí N_2 với thời gian 3 giờ, tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Kết

thúc quá trình này thu được aerogel chứa NiCo_2O_4 và cacbon chứa N từ chitosan (Ký hiệu CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 tương ứng).

2.4 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan

So với oxit kim loại thì sunfua kim loại có độ dẫn điện tốt hơn và độ âm điện của lưu huỳnh thấp hơn so với oxy, giúp vận chuyển các electron dễ dàng hơn [83–85]. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan.

Sử dụng tỷ lệ hàm lượng chất liên kết mạch GA, chế độ nhiệt chế tạo vật liệu tổ hợp CNCO ở trên để áp dụng cho việc chế tạo vật liệu tổ hợp CNCS. Tiến hành khảo sát tỷ lệ các tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ thích hợp để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCS. Hình 2.7 trình bày quy trình tổng hợp vật liệu tổ hợp CNCS và khảo sát vật liệu.



Hình 2.7. Quy trình chế tạo và một số hình ảnh vật liệu tổ hợp CNCS

Chuẩn bị 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Sau đó, bổ sung các tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99 % khối lượng) và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đều cho đến khi dung dịch đồng nhất. Sau đó, bổ sung $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (> 99 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đều để dung dịch đồng nhất. Tỷ lệ thành phần của tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ được trình bày trong Bảng 2.3.

Bảng 2.3. Hàm lượng tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCS

Ký hiệu mẫu	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (mmol)	Dung dịch chitosan 2.5 % (ml)
CNCS-1	1.0	2.0	4.0	100
CNCS-2	2.0	4.0	8.0	100
CNCS-3	4.0	8.0	16.0	100

Tiếp theo, bổ sung 2.5 ml GA (1 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đến khi tạo gel. Gel thu được được ngâm trong bình chứa dung dịch NaOH (10 % khối lượng) cho đến khi tạo hydrogel hoàn toàn ($\text{CS-NiCo}_2\text{S}_4$). Hydrogel $\text{CS-NiCo}_2\text{S}_4$ được rửa nhiều lần bằng nước khử ion để trung hòa. Đông lạnh hydrogel $\text{CS-NiCo}_2\text{S}_4$ ở -40°C trong 24 giờ và sấy đông khô để tạo thành aerogel $\text{CS-NiCo}_2\text{S}_4$.

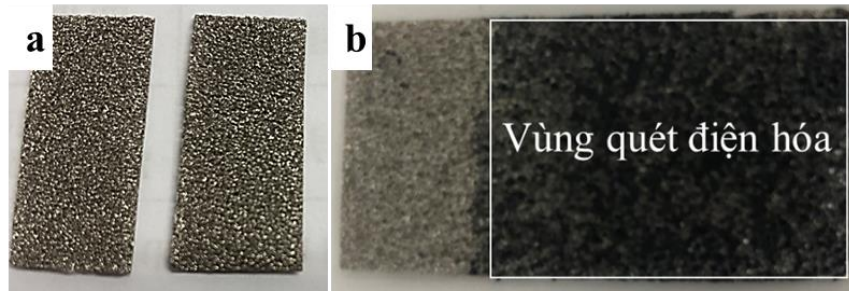
Cuối cùng, nung aerogel $\text{CS-NiCo}_2\text{S}_4$ trong lò cacbon hóa ở nhiệt độ 300°C trong dòng khí N_2 với thời gian 3 giờ, tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, kết thúc quá trình này thu được aerogel chứa NiCo_2S_4 và cacbon chứa N từ chitosan (Ký hiệu CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 tương ứng).

2.5 Chế tạo điện cực siêu tụ điện

Các nguyên liệu để chế tạo điện cực siêu tụ điện bao gồm: Vật liệu điện cực, bột cacbon đen và chất kết dính. Chất kết dính sử dụng được chế tạo từ chitosan bằng cách trộn dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng) cùng với GA (1 % khối lượng).

Các nguyên liệu vật liệu điện cực, bột cacbon đen và chất kết dính được lấy theo tỷ lệ khối lượng là 8:1:1. Hỗn hợp này được khuấy siêu âm cho đến khi đồng nhất, cụ thể tại tần số 250 kHz, thời gian 30 giây.

Tiếp theo, phủ hỗn hợp trên lên tấm bột niken với kích thước lớp phủ khoảng 1 cm x 1.5 cm. Điện cực được chế tạo bằng phương pháp drop-casting. Dung dịch vật liệu điện cực được nhỏ giọt trực tiếp lên bề mặt tấm bột niken với khối lượng vật liệu được kiểm soát trong khoảng (1 ÷ 2) mg. Sau đó, làm khô điện cực đã phủ vật liệu trong 24 giờ ở nhiệt độ 60°C . Hình 2.8a,b lần lượt trình bày tấm bột niken và điện cực siêu tụ điện.



Hình 2.8. (a) Tấm bột niken, (b) Điện cực siêu tụ điện

2.6 Chế tạo siêu tụ điện

Siêu tụ điện kiểu bất đối xứng với điện cực dương sử dụng vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon từ chitosan (CCSN, CNCO, CNCS); điện cực âm sử dụng vật liệu aerogel cacbon chứa N từ chitosan (ACCS). Để đánh giá thêm về hiệu quả sử dụng vật liệu ACCS làm điện cực âm, chúng tôi sử dụng vật liệu cacbon hoạt tính (AC) thương mại làm vật liệu đối chứng.

Để một siêu tụ điện đạt được hiệu suất tốt, cần phải đảm bảo cân bằng điện tích $q^+ = q^-$ của điện cực dương (+) và điện cực âm (-).

Điện tích (q) được tính theo công thức sau (5) [107, 108]:

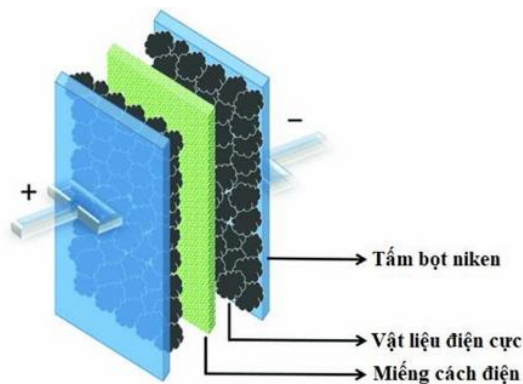
$$q = I \cdot \Delta t = C_s \cdot \Delta V \cdot m \quad (5)$$

Trong đó C_s là điện dung riêng ($F \cdot g^{-1}$), m là khối lượng của vật liệu hoạt động (g) và ΔV là cửa sổ điện áp làm việc (V).

Do đó, tỷ lệ khối lượng vật liệu điện cực được tính theo phương trình (6) như sau:

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C_s^- \cdot \Delta V^-}{C_s^+ \cdot \Delta V^+} \quad (6)$$

Trong luận án này, chúng tôi chế tạo siêu tụ điện như sau:



Hình 2.9. Cấu tạo siêu tụ điện

Chuẩn bị các điện cực dương (CCSN, CNCO, CNCS); điện cực âm (ACCS, AC).

Chất điện phân dạng rắn từ KOH được sử dụng và chế tạo như sau: Hòa tan 6 g PVA trong 40 ml nước cất ở 80 °C, sau đó thêm từ từ 20 ml dung dịch KOH 6M, khuấy đều trong 30 phút [52].

Tấm cách điện được sử dụng là giấy lọc sợi thủy tinh.

Hai điện cực được ngâm trong chất điện phân để thấm ướt bề mặt, giấy cách điện đặt ở giữa hai điện cực (Hình 2.9). Sau đó, tiến hành ép hai điện cực và làm khô ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ.

2.7 Một số phương pháp nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc vật liệu

Thành phần hóa học, kích thước hạt và cấu trúc bề mặt là những yếu tố quan trọng quyết định tính chất lý hóa của vật liệu điện cực hoạt động. Vì vậy, việc xác định các yếu tố trên là cần thiết trong nghiên cứu mối quan hệ giữa vi hình thái và cấu trúc với tính chất điện hóa của vật liệu điện cực.

2.7.1 Kính hiển vi điện tử quét

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là một loại kính hiển vi điện tử tạo ra hình ảnh có độ phóng đại cao của bề mặt mẫu bằng cách quét một chùm tia điện tử hẹp trên bề mặt mẫu. Tại thời điểm chụp ảnh, bức xạ được ghi lại và phân tích để phát ra từ các tương tác của chùm tia điện tử với bề mặt mẫu. Hình ảnh SEM cho phép ghi lại hình thái vi mô của bề mặt mẫu ở các độ phân giải khác nhau. Các giá trị này được nhập thông qua điều khiển bàn phím và các tín hiệu giá trị này được tạo ra bởi mạch điện bên trong bảng điều khiển điều khiển các cuộn dây nghiêng được thiết kế để định vị đầu dò cho đến khi nó trở về điều kiện tâm chùm tia: khoảng 5 nm đối với kính hiển vi điện tử quét thông thường và khoảng 1,4 nm đối với kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao.

Vùng mẫu được đánh giá bởi phân tích SEM cũng được phân tích để xác định các phần tử cụ thể tạo nên vùng mẫu bằng quang phổ tán sắc năng lượng (EDS). Tia X cũng được phát ra từ bề mặt của mẫu, mang một dấu hiệu năng lượng chỉ có ở các nguyên tố được tìm thấy trong mẫu. Đầu dò EDS được sử dụng để phát hiện những tia X này và cung cấp thông tin cơ bản về mẫu. EDS cung cấp dữ liệu về thành phần hóa học của mẫu và cung cấp dữ liệu bổ sung về các đặc tính được quan sát trong các ảnh hiển vi SEM. Kỹ thuật kết hợp này được gọi là phân tích SEM-EDS hoặc SEM-EDX. SEM-EDS-Mapping là kỹ thuật hỗ trợ xác định sự có mặt các nguyên tố và sự phân tán các nguyên tố trong mẫu.

Trong luận văn này, đặc trưng hình thái được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi, S-4800), xác định sự phân bố các nguyên tố bằng phương pháp phân tích SEM-EDX tại Viện Khoa học vật liệu- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (*Hình 2.10*).



Hình 2.10. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

2.7.2 Kính hiển vi điện tử truyền qua

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) là một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn, sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh với độ phóng đại lớn (có thể tới hàng triệu lần), ảnh có thể tạo ra trên màn huỳnh quang, hay trên film quang học, hay ghi nhận bằng các máy chụp kỹ thuật số.

Trong luận án này, sự phân bố và kích thước hạt nano oxit/sunfua Ni, Co của vật liệu tổ hợp được khảo sát thông qua kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010, JEOL (*Hình 2.11*).



Hình 2.11. Kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010, JEOL

2.7.3 Nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một kỹ thuật khá hiệu quả để nghiên cứu cấu trúc tinh thể vật liệu. Khi một chùm tia X đi qua khe phân kỳ và chiếu vào bề mặt mẫu, các chùm tia X đến mẫu này bị phân tán ngược trở lại bởi mạng tinh thể tuần hoàn, gây ra sự giao thoa (Hình 2.12). Chúng ta sẽ thu được phổ nhiễu xạ tia X (peak hay đỉnh của sự giao thoa tăng cường) nếu chùm tia X chiếu tới bề mặt mẫu thỏa mãn định luật Vulf-Bragg:

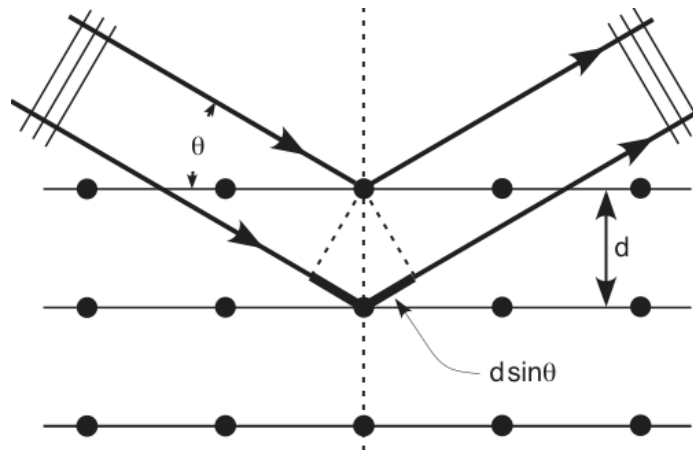
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (7)$$

Trong đó: d là khoảng cách giữa 2 lớp nguyên tử kế tiếp

θ là Góc tới của chùm tia X so với lớp nguyên tử

n là thứ tự của nhiễu xạ

λ là Bước sóng tia X.



Hình 2.12. Hiện tượng nhiễu xạ trên các mặt mạng

Nếu vật liệu có cấu trúc tuần hoàn (cấu trúc tinh thể) thì sẽ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ. Nếu vật liệu không có cấu trúc tinh thể (dạng vô định hình) sẽ không ghi được các đỉnh nhiễu xạ. Thành phần cấu trúc pha của vật liệu thông qua thông số mạng của mặt nhiễu xạ bằng cách số sánh số lượng vạch, vị trí vạch và cường độ của các vạch nhiễu xạ tia X.

Phép đo nhiễu xạ tia X cũng cho phép xác định kích thước hạt tinh thể. Kích thước hạt (D) được tính theo công thức Scherrer, cụ thể như sau:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (8)$$

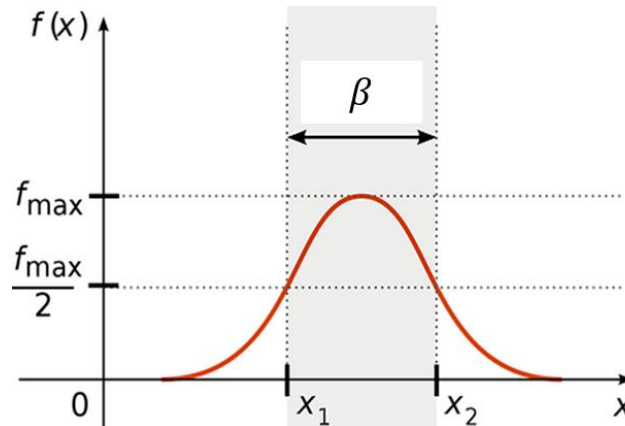
Trong đó: 0.9 là hằng số Scherrer

β là độ rộng của đỉnh tại điểm bán cực đại

λ là bước sóng tia X

θ là góc tới của chùm tia X so với lớp nguyên tử

Độ rộng của đỉnh tại điểm bán cực đại (β) được minh họa tại *Hình 2.13*.

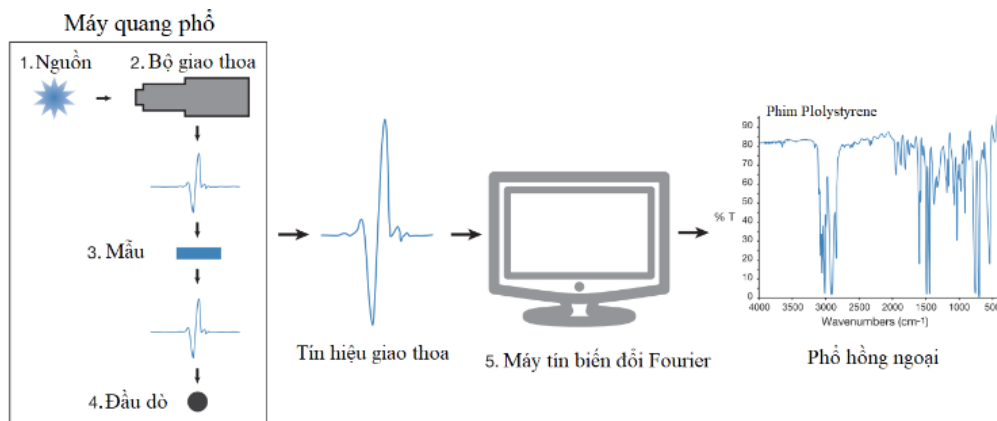


Hình 2.13. Độ rộng của đỉnh tại điểm bán cực đại (β)

Trong luận án này nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy PANalytical, X'Pert-PRO MPD) dưới bức xạ Cu K α và kết quả được xử lý bằng phần mềm OriginPro.

2.7.4 Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) là một công cụ tốt trong việc mô tả đặc tính vật liệu để nghiên cứu các liên kết hóa học của vật liệu. Phổ hồng ngoại liên quan đến các giao thoa ánh sáng hồng ngoại cho phép quét tất cả các tần số trong bức xạ hồng ngoại. Biến đổi Fourier được áp dụng sẽ chuyển đổi các giao thoa này thành quang phổ có các đỉnh tương ứng với các liên kết hóa học hoặc dao động phân tử cụ thể (*Hình 2.14*). Vùng quang phổ được ghi lại ở chế độ hấp thụ nằm trong phạm vi từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} .



Hình 2.14. Nguyên lý hoạt động của thiết bị đo FTIR

Trong luận án này, liên kết hóa học được xác định bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR, Nicolet iS10, Thermo Scientific) từ 500 đến 4000 cm^{-1} ở độ phân giải 16 cm^{-1} trong 32 lần quét.

2.7.5 Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nito

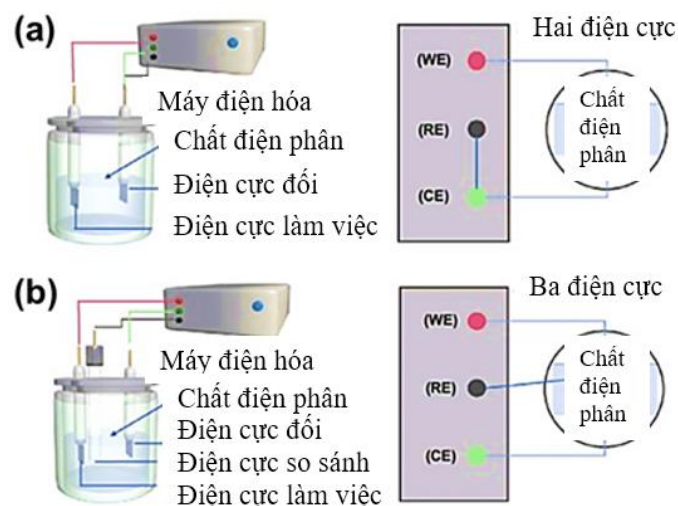
Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nito được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng (BET). Phương pháp này dựa trên việc xác định lượng khí cần thiết để bao phủ bề mặt của chất rắn. Lượng khí này được xác định từ đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của nito ở nhiệt độ của nito lỏng (77°K) theo Brunauer, Emmett và Teller (BET) từ đó N_2 bị hấp phụ bằng hấp phụ vật lý trên bề mặt chất hấp phụ. Lượng N_2 hấp phụ ở một áp suất cho trước được xác định bằng phép đo thể tích hoặc khối lượng.

Bên cạnh đó, dựa vào dữ kiện BET để xây dựng đường phân bố kích thước lỗ rỗng, từ đó tìm kích thước trung bình theo phương pháp BJH (Barrett, Joyner và Halenda).

Trong luận án này, phương pháp BET và BJH được thực hiện trên thiết bị TriStar II Plus 3030 sử dụng dòng khí nito ở nhiệt độ 77°K để xác định diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng tương ứng.

2.8 Các phép đo xác định tính chất và thông số điện hóa

Có nhiều các thiết bị điện hóa đã được phát triển và áp dụng để xác định hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện, điển hình như máy đo điện hóa đa năng Autolab. Về bản chất, các thiết bị đo được sử dụng để đo ba thông số cơ bản: điện áp, dòng điện và thời gian. Các số liệu khác, bao gồm điện dung riêng, điện trở nối tiếp tương đương, điện áp hoạt động, mật độ năng lượng và mật độ công suất được tính toán dựa trên 3 thông số cơ bản trên.

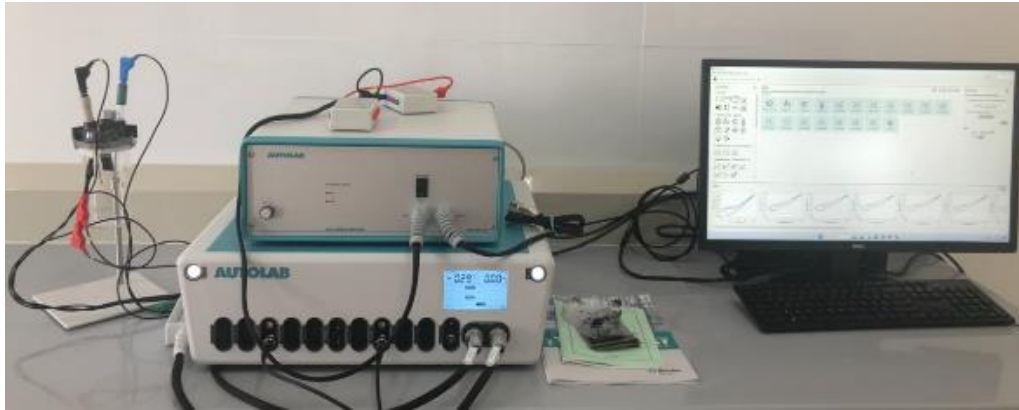


Hình 2.15. Hệ thống đo (a) hai điện cực, (b) ba điện cực [109]

Để tiến hành các phép đo trên, trước tiên cần thiết lập hệ thống đo, bao gồm hệ thống đo ba điện cực và hệ thống đo hai điện cực (Hình 2.15). Hệ thống

đo hai điện cực thể hiện hiệu suất của siêu tụ điện, tức là kết quả thu được bao gồm cả sự đóng góp của cả hai điện cực. Đối với hệ thống đo ba điện cực thể hiện hiệu suất của vật liệu điện cực.

Trong luận án này, chúng tôi sử dụng thiết bị Autolab PGSTAT302N (Hình 2.16) để kiểm tra các thông số điện hóa.



Hình 2.16. Thiết bị đo điện hóa đa năng Autolab PGSTAT302N (Chi nhánh Ven Biên/ TTNDVN)

Đối với điện cực

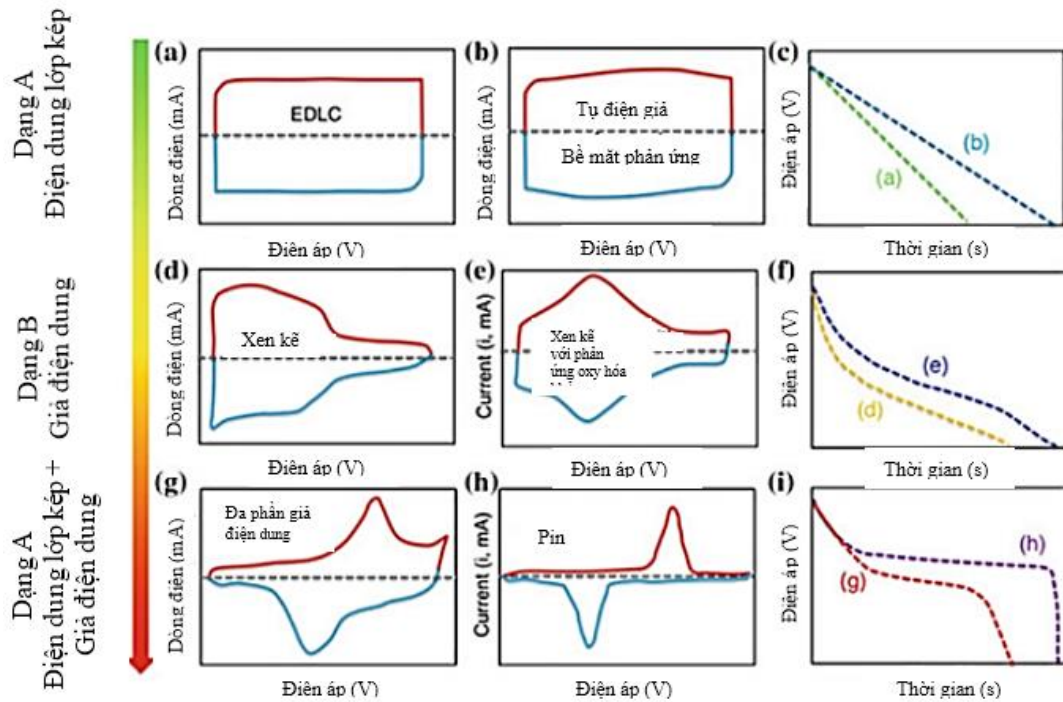
Trong hệ thống đo ba điện cực, điện cực Platin và điện cực Ag/AgCl lần lượt được sử dụng làm điện cực đối và điện cực so sánh. Tất cả các thử nghiệm điện hóa được tiến hành ở nhiệt độ phòng và sử dụng dung dịch điện phân KOH 6M.

Đối với siêu tụ điện

Trong hệ thống đo hai điện cực, điện cực Platin và điện cực Ag/AgCl được nối với nhau với điện cực âm của siêu tụ điện. Điện cực làm việc được nối với điện cực dương của siêu tụ điện.

2.8.1 Phép đo quét thế tuần hoàn (CV)

Phép đo CV áp dụng điện thế thay đổi tuyến tính giữa các điện cực dương và âm đối với hệ thống hai điện cực hoặc giữa điện cực tham chiếu và điện cực làm việc đối với hệ thống ba điện cực. Tốc độ thay đổi điện thế tính bằng mV.s^{-1} được gọi là tốc độ quét thế và phạm vi thay đổi điện áp được gọi là cửa sổ điện áp hoặc điện áp vận hành. Dòng điện tức thời trong quá trình quét catốt và anốt được ghi lại để mô tả các phản ứng điện hóa liên quan. Dữ liệu được vẽ dưới dạng mối tương quan giữa dòng điện (A) so với điện thế (V) hoặc đôi khi là dòng điện (A) hoặc điện thế (V) so với thời gian (s).



Hình 2.17. Các dạng đường cong CV và GCD của các loại vật liệu [110]

Phép đo CV được coi là phương pháp hay nhất để thu thập thông tin liên quan đến việc lưu trữ điện tích xảy ra trong các điện cực hay siêu tụ điện để phân biệt giữa vật liệu điện dung hai lớp (EDLC) và vật liệu giả điện dung (PC). Trước tiên, kết quả đo có thể được phân tích bằng cách kiểm tra hình dạng của các đường cong CV, như đối với vật liệu EDLC và hầu hết các vật liệu PC các đường cong CV có hình dạng gần giống hình chữ nhật, tuy nhiên có một số trường hợp vật liệu PC lại xuất hiện các đỉnh oxy hóa khử rõ ràng và có những vật liệu PC có hình dạng đường cong CV gần như tương tự của vật liệu EDLC (Hình 2.17) [111–114]. Do đó, việc chỉ quan sát hình dạng của các đường cong CV vẫn là chưa đủ để phân biệt vật liệu EDLC và PC.

Phép đo CV cũng phù hợp để xác định điện áp hoạt động cho vật liệu siêu tụ điện bằng cách điều chỉnh điện áp đảo ngược [112, 115]. Ngoài ra, hiệu suất điện hóa và điện dung riêng của vật liệu hay siêu tụ điện có thể thu được thông qua việc đo CV [116, 117].

Trong luận án này, phép đo quét thế tuần hoàn (CV) được thực hiện ở các tốc độ quét thế khác nhau từ $2.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ đến $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ với các khoảng điện áp khác nhau đối với từng đối tượng nghiên cứu, cụ thể như sau:

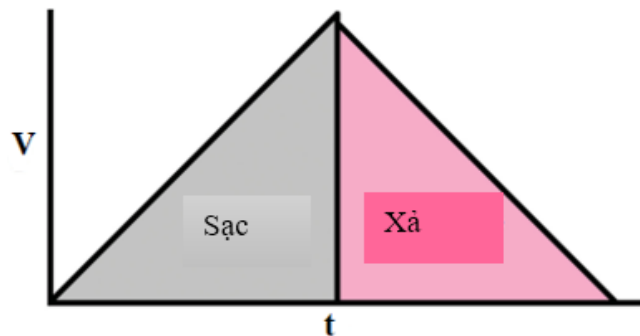
- Đối với điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan được thực hiện trong khoảng điện áp từ -1.1 V đến 0 V .

- Đối với điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon từ chitosan được thực hiện trong khoảng điện áp từ 0.0 V đến 0.4 V.

- Đối với siêu tụ điện kiểu bất đối xứng sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon từ chitosan làm điện cực dương được thực hiện trong khoảng điện áp từ 0.0 V đến 1.5 V.

2.8.2 Phép đo nạp/xả dòng điện không đổi (GCD)

Phép đo GCD là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất để mô tả đặc tính của vật liệu và siêu tụ điện dưới dòng điện một chiều [116, 118, 119]. Nó được tiến hành bằng cách lặp đi lặp lại quá trình sạc và phóng điện của siêu tụ điện hoặc điện cực làm việc tại mật độ dòng điện không đổi, đồ thị hiển thị của phép đo là mối quan hệ giữa điện áp (V) so với thời gian (s) (*Hình 2.18*) [120].



Hình 2.18. Đồ thị phép đo GCD [120]

Mật độ dòng điện không đổi là tham số rất quan trọng để tạo ra dữ liệu nhất quán và có thể so sánh được từ phép đo GCD. Phép đo GCD được coi là phương pháp linh hoạt và chính xác nhất trong việc mô tả siêu tụ điện hoặc các điện cực làm việc. Tất cả ba thông số cốt lõi của siêu tụ điện bao gồm điện dung riêng, điện trở và điện áp hoạt động đều có thể được kiểm tra từ phép đo GCD và sau đó được sử dụng để suy ra hầu hết các thuộc tính khác, chẳng hạn như mật độ công suất, mật độ năng lượng và dòng điện cực đại [121–123]. Nó cũng có thể được sử dụng để nghiên cứu độ ổn định theo chu kỳ của các siêu tụ điện [123, 124].

Tương tự như kỹ thuật đo CV, hình dạng của đường cong GCD trong kỹ thuật này cung cấp thông tin quan trọng về quá trình lưu trữ điện tích (*Hình 2.17*) [118, 125]. Do dòng điện không đổi được duy trì trong suốt quá trình phóng điện của siêu tụ điện, không giống như sự thay đổi điện thế trong phép

CV, do đó kỹ thuật GCD được cho là chính xác hơn trong việc đánh giá đặc tính điện dung.

Trong luận án này, phép đo GCD được thực hiện ở các mật độ dòng khác nhau từ 1.0 A.g^{-1} đến 7.0 A.g^{-1} với các khoảng điện áp khác nhau đối với từng đối tượng nghiên cứu, cụ thể như sau:

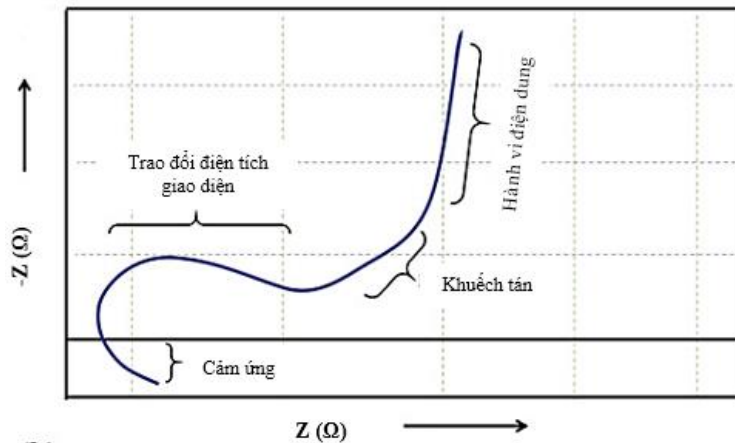
- Đối với điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan được thực hiện trong khoảng điện áp từ -1.1 V đến 0 V .

- Đối với điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan được thực hiện trong khoảng điện áp từ 0.0 V đến 0.4 V .

- Đối với siêu tụ điện kiểu bất đối xứng sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan làm điện cực dương được thực hiện trong khoảng điện áp từ 0.0 V đến 1.5 V .

2.8.3 Phép đo tổng trở điện hóa (EIS)

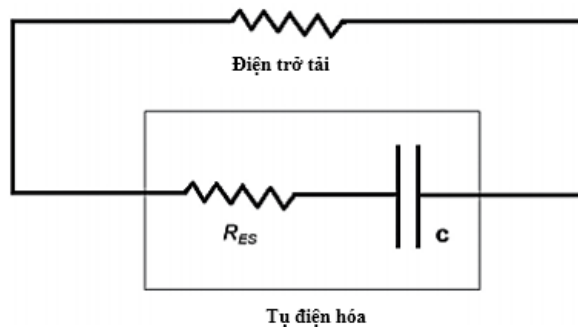
Phép đo EIS được tiến hành để đo trở kháng điện hóa theo tần số bằng cách đặt một điện áp có biên độ thấp (thường là 5 mV) đặt chồng lên một điện thế ở trạng thái ổn định. Dữ liệu kết quả thường được thể hiện bằng đồ thị trong biểu đồ Nyquist để hiển thị các phần ảo và thực của trở kháng điện hóa (Hình 2.19) [126–128].



Hình 2.19. Biểu đồ Nyquist [128]

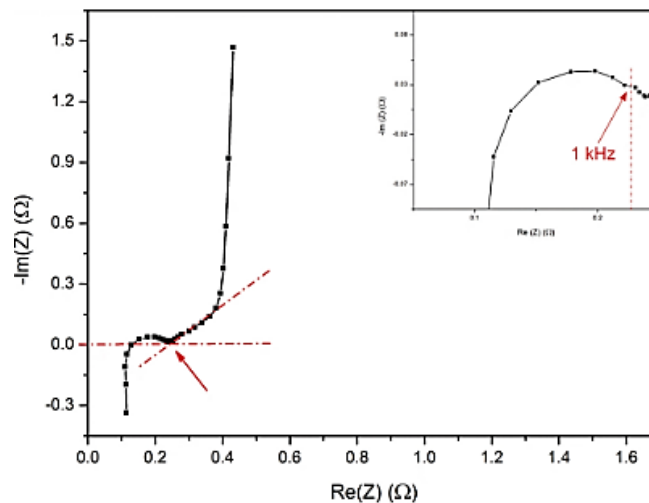
Ngoài ra, phép đo EIS cũng đã được sử dụng để mô tả các cơ chế truyền điện tích, vận chuyển khối lượng và lưu trữ điện tích, cũng như để ước tính các đặc tính điện dung, năng lượng và công suất [129, 130]. Các mạch điện tương đương khác nhau để phân biệt sự đóng góp của các thành phần cấu trúc riêng lẻ trong hệ thống tế bào siêu tụ vào tổng trở kháng, đại diện cho R_{ES} (Hình 2.20).

Tuy nhiên, cần lưu ý rằng R_{ES} từ phép đo EIS thường nhỏ hơn nhiều so với R_{ES} từ phép đo GCD và do đó nó bị hạn chế trong việc mô tả hiệu suất năng lượng của siêu tụ điện [131].



Hình 2.20. Mạch RC nối tiếp cho siêu tụ điện [131]

Thông thường, thông số R_{ES} từ phép đo EIS được đánh giá bằng cách sử dụng phần thực của trở kháng ở 1 kHz. Một phương pháp khác, thông qua phép nội suy tuyến tính của phần tần số thấp thành $\text{Im}(Z) = 0$, cũng được sử dụng. Hình 2.21 minh họa hai phương pháp này trong phép đo EIS [132].



Hình 2.21. Phương pháp xác định RES [132]

Các thông số điện dung riêng, mật độ năng lượng hay mật độ công suất của vật liệu điện cực và siêu tụ điện được tính toán thông qua việc phân tích các dữ liệu từ phép đo quét thế tuần hoàn CV, đường cong sạc xả GCD hay tổng trở điện hóa EIS.

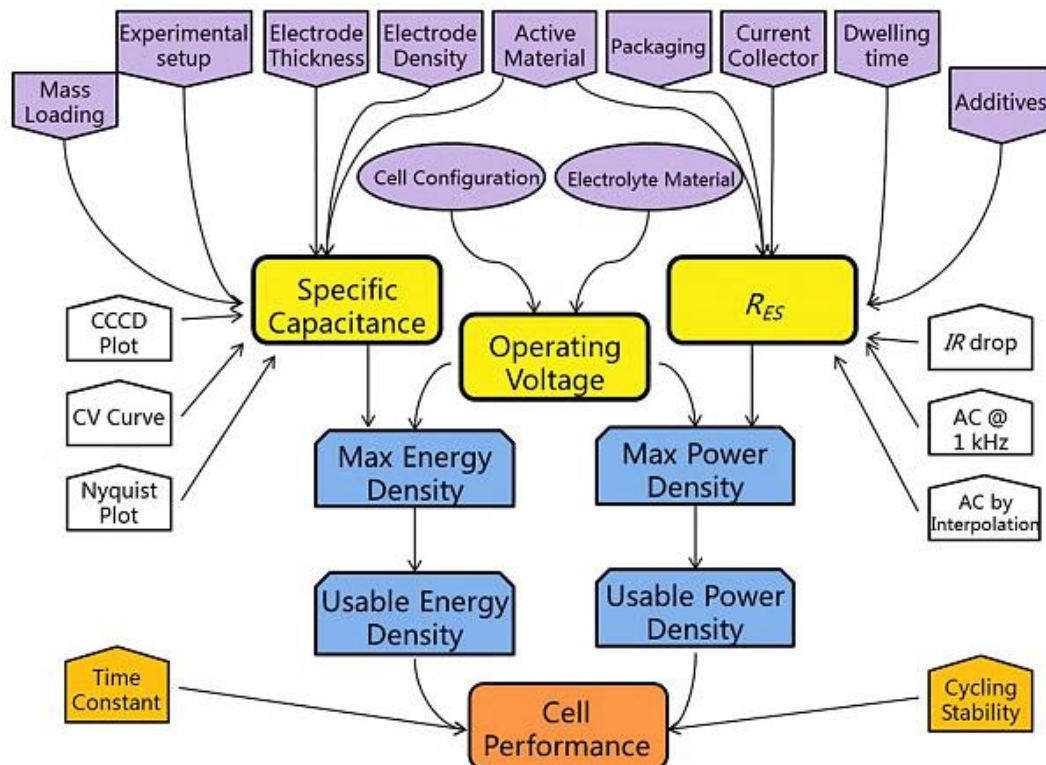
Tuy nhiên, đa phần các nghiên cứu và các nhà phát triển thường sử dụng dữ liệu từ phép đo GCD để tính toán điện dung riêng và từ đó xác định được mật độ năng lượng hay mật độ công suất và tuổi thọ của siêu tụ điện. Dữ liệu từ phép đo CV, thường được sử dụng để khảo sát khoảng điện áp hoạt động của siêu tụ điện và đánh giá ban đầu về cơ chế của vật liệu điện cực dựa trên hình

dạng đường cong. Phép đo EIS cho phép xác định tổng trở điện hóa của siêu tụ điện, khả năng dẫn điện của vật liệu điện cực [118, 132, 133].

Trong luận án này, phép đo tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện trong dải tần từ 10^{-2} Hz đến 10^5 Hz với biên độ AC là 5.0 mV.

2.8.4 Xác định các thông số điện hóa

Để đánh giá hiệu suất của vật liệu điện cực hay của siêu tụ điện, có khá nhiều các yếu tố cần thiết để đánh giá tổng thể và các mối tương quan phức tạp giữa các chỉ số khác nhau, các yếu tố ảnh hưởng chính và phương pháp thử nghiệm tương ứng được trình bày trong *Hình 2.22*.



Hình 2.22. Các tham số để đánh giá hiệu suất của siêu tụ điện [132]

Tuy nhiên, đối với các sản phẩm thương mại hay trong nghiên cứu thì các tham số bao gồm: điện áp hoạt động (V), điện dung riêng (C_s), điện trở nối tiếp tương đương (R_{ES}), mật độ năng lượng (E) và mật độ công suất (P) thường là đủ để đánh giá tổng thể.

Điện áp hoạt động (V)

Điện áp hoạt động hay giới hạn điện áp phù hợp để đảm bảo siêu tụ điện hoạt động an toàn. Điện áp của một siêu tụ cụ thể hoặc vật liệu điện cực phụ thuộc rất nhiều vào loại dung môi được sử dụng làm chất điện phân (dung dịch nước hay hữu cơ) để thực hiện cho phép đo. Tuy nhiên, thử nghiệm thực tế về

điện áp hoạt động có nguy cơ phá hủy siêu tụ điện. Để xác định V người ta thường khảo sát bằng việc bắt đầu từ giá trị điện áp thấp, sau đó tăng dần điện áp cho đến khi không thể đạt đến giá trị đó.

Điện dung riêng (C_s)

Điện dung là một trong những thông số chính quan trọng, nó là lượng điện tích được lưu trữ khi thay đổi điện áp và thường được sử dụng để đánh giá hiệu suất của siêu tụ điện. Để đánh giá một loại vật liệu, người ta phải tính toán điện dung nội tại của từng vật liệu và so sánh. Điện dung nội tại của vật liệu điện cực thường được trình bày dưới dạng điện dung riêng (C_s) và được mô tả là lượng điện dung trên một đơn vị khối lượng ($F.g^{-1}$), diện tích ($F.cm^{-2}$), chiều dài ($F.cm^{-1}$) hoặc thể tích ($F.cm^{-3}$) của vật liệu điện cực.

Trong luận án này, điện dung riêng được tính toán từ dữ liệu của phép đo GCD. Cụ thể, điện dung riêng của điện cực ($C_s, F.g^{-1}$) được tính theo công thức (9) [22, 134, 135]:

$$C_s = \frac{I \cdot t}{m \cdot \Delta V} \quad (9)$$

Trong đó I là dòng điện không đổi, t là thời gian xả, m là khối lượng vật liệu điện cực và ΔV là cửa sổ điện áp làm việc.

Đối với siêu tụ điện, điện dung riêng ($C_D, F.g^{-1}$) xác định từ phép đo GCD được tính theo công thức (10) [22, 134, 135]:

$$C_D = \frac{I \cdot t}{M \cdot \Delta V} \quad (10)$$

Trong đó I là dòng điện không đổi (A), t là thời gian xả (s), M là tổng khối lượng vật liệu của hai điện cực (g) và ΔV là cửa sổ điện áp làm việc (V).

Mật độ năng lượng (E)

Mật độ năng lượng là một trong những thông số quan trọng nhất đối với mọi hệ thống lưu trữ/chuyển đổi năng lượng và cần được đánh giá để xác thực các ứng dụng thực tế của chúng. Năng lượng của hệ thống lưu trữ/chuyển đổi là lượng năng lượng điện được lưu trữ hoặc giải phóng khỏi siêu tụ điện. Tỷ lệ năng lượng được lưu trữ so với năng lượng được cung cấp cho biết về hiệu suất năng lượng của siêu tụ điện. Giá trị của năng lượng này được biểu diễn dưới dạng mật độ năng lượng bằng cách tính theo khối lượng điện cực ($Wh.kg^{-1}$) hoặc theo thể tích của điện cực ($Wh.L^{-1}$). Giá trị của mật độ năng lượng phụ thuộc rất nhiều vào điện dung riêng và điện áp hoạt động.

Mật độ năng lượng (E) có thể được tính từ phương (11) dưới đây [22, 134, 135]:

$$E^{GCD} = \frac{1}{2} C_D \Delta V^2 \quad (11)$$

Trong đó E là mật độ năng lượng, C_D là điện dung riêng của siêu tụ điện và ΔV là điện áp hoạt động. Đơn vị của mật độ năng lượng thu được thông qua phương trình (9) tính bằng joules có thể chuyển đổi thành (Wh.kg^{-1}) bằng cách chia biểu thức bên phải cho hệ số 3.6, cụ thể như phương trình (12) được sử dụng trong luận án này [22, 134, 135]:

$$E^{GCD} = \frac{1}{3,6} \times \frac{1}{2} C_D \Delta V^2 \quad (12)$$

Mật độ công suất (P)

Tốc độ truyền năng lượng diễn ra từ hoặc đến siêu tụ được gọi là công suất và được biểu thị dưới dạng mật độ công suất bằng cách tính theo khối lượng điện cực (W.kg^{-1}) hoặc thể tích điện cực (W.L^{-1}). Mật độ công suất của siêu tụ có thể được xác định từ các giá trị điện dung riêng.

Mật độ công suất (P) của siêu tụ điện cũng có thể được xác định từ phép đo GCD. Trong luận án này, công thức tính mật độ công suất (W.kg^{-1}) của siêu tụ điện sử dụng phương trình (11) [22, 134, 135]:

$$P = \frac{E^{GCD}}{t} \times 3600 \quad (13)$$

Độ bền chu kỳ

Đây là số liệu chính để đánh giá các ứng dụng thực tế của siêu tụ điện. Người ta đã báo cáo rằng các siêu tụ có độ bền cao và chạy liên tục hơn 10000 chu kỳ lặp lại, gấp gần mười lần so với các hệ thống lưu trữ năng lượng truyền thống. Có hai thông số để xác định độ bền chu kỳ của siêu tụ điện: (i) Tỷ lệ duy trì điện dung và (ii) Hiệu suất Coulombic được trình ở Hình 2.23.

Tỷ lệ duy trì điện dung được xác định bằng cách so sánh điện dung riêng của chu kỳ ban đầu với chu kỳ cuối cùng, cụ thể như sau [51, 70]:

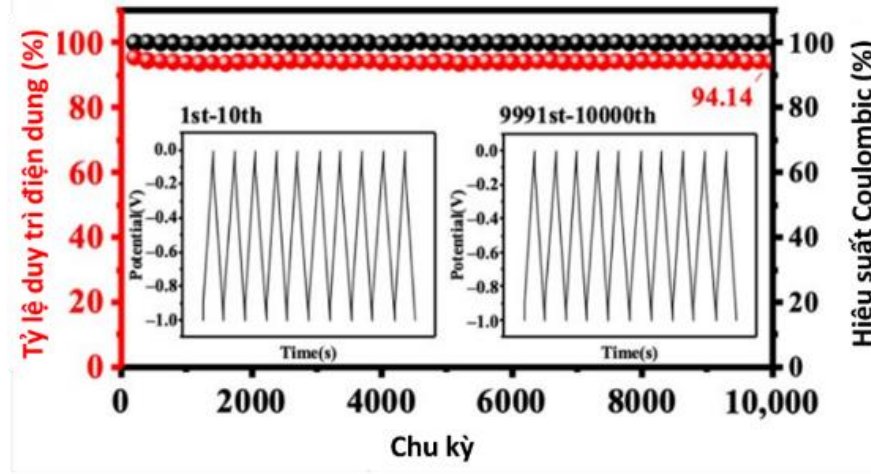
$$\vartheta = \frac{C_{D1}}{C_{Dn}} \times 100 \quad (14)$$

Trong đó, ϑ là tỷ lệ duy trì điện dung (%), C_{D1} là điện dung riêng chu kỳ ban đầu và C_{Dn} là điện dung riêng chu kỳ cuối cùng.

Hiệu suất Coulombic được xác định bằng tỷ lệ giữa thời gian phóng điện và thời gian sạc điện trong cùng một chu kỳ, cụ thể như sau [51, 70]:

$$\varphi = \frac{\Delta t_p}{\Delta t_s} \times 100 \quad (15)$$

Trong đó, φ là hiệu suất Coulombic (%), Δt_p là thời gian phóng điện và Δt_s là thời gian sạc điện.



Hình 2.23. Đồ thị xác định độ bền chu kỳ [136]

2.8.5 Xác định tỷ lệ đóng góp điện dung của thành phần vật liệu

Tỷ lệ đóng góp riêng lẻ của các thành phần điện dung lớp kép và thành phần giả điện dung có thể được tính toán từ kết quả của phép đo CV thông qua tỷ lệ về diện tích đường cong.

Mật độ dòng điện giữa các thành phần điện dung được biểu diễn bằng phương trình (16) [137, 138]:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (16)$$

Trong đó, trong đó $k_1 v$ và $k_2 v^{1/2}$ lần lượt là mật độ dòng điện riêng lẻ của thành phần điện dung lớp kép và giả điện dung; v là tốc độ quét thế. Chúng ta có thể sắp xếp lại phương trình biểu thức (16) như sau [137, 138]:

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (17)$$

Giá trị của k_1 và k_2 được xác định là các hệ số góc và hệ số chặn của phương trình đường thẳng hồi quy.

Các giá trị này được xác định tại các giá trị điện áp khác nhau (trong cả quá trình quét anốt và catốt). Trong luận án này kết quả tính toán tỷ lệ đóng góp riêng lẻ của các thành phần điện dung lớp kép và thành phần giả điện dung được xử lý bằng phần mềm OriginPro.

Kết luận chương 2. Chương này đã trình bày các phương pháp thực nghiệm được sử dụng trong luận án, cụ thể:

i. Phương pháp sol-gel sử dụng chất liên kết mạch glutaraldehyde để tạo hydrogel chitosan, sau đó sấy đông khô để thu được aerogel chitosan, cuối cùng tiến hành cacbon hóa trong môi trường khí N_2 . Phương pháp này cho phép chế tạo mẫu với số lượng lớn, đồng đều và có độ ổn định cao.

ii. Phương pháp drop-casting được sử dụng để chế tạo điện cực. Cụ thể, dung dịch vật liệu điện cực được nhỏ giọt trực tiếp lên bề mặt tấm bọt niken. Phương pháp này cho phép kiểm soát khối lượng vật liệu điện cực.

iii. Siêu tụ điện kiểu bất đối xứng được lựa chọn để chế tạo bao gồm các thành phần: Chất điện phân dạng rắn; miếng cách điện sợi thủy tinh; các điện cực âm sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan, điện cực dương sử dụng vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan.

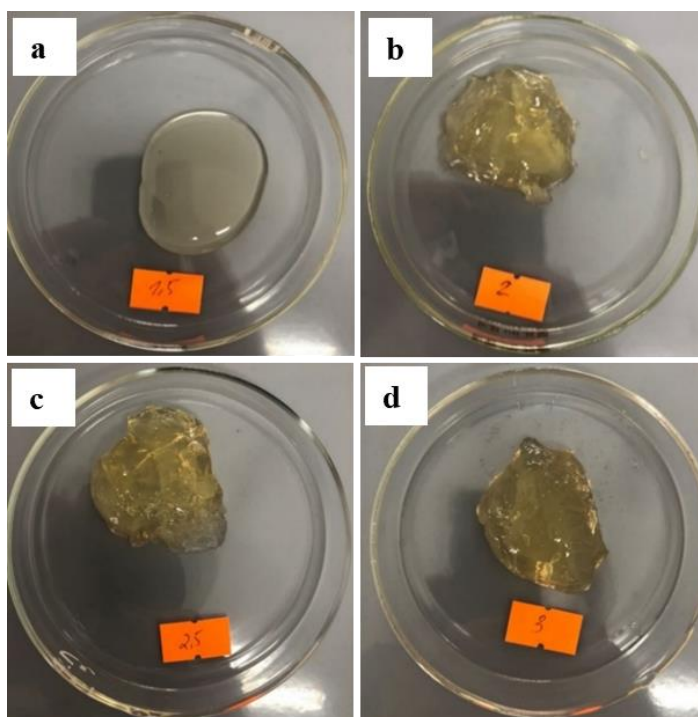
iv. Các phương pháp nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc vật liệu được sử dụng: Kính hiển vi điện tử quét, kính hiển vi điện tử truyền qua, nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ.

v. Các phương pháp đo được sử dụng để xác định thông số điện hóa của điện cực và siêu tụ điện, bao gồm: phép đo quét thế tuần hoàn, phép đo nạp/xả dòng điện không đổi, phép đo tổng trở điện hóa.

3. CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU

3.1 Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan

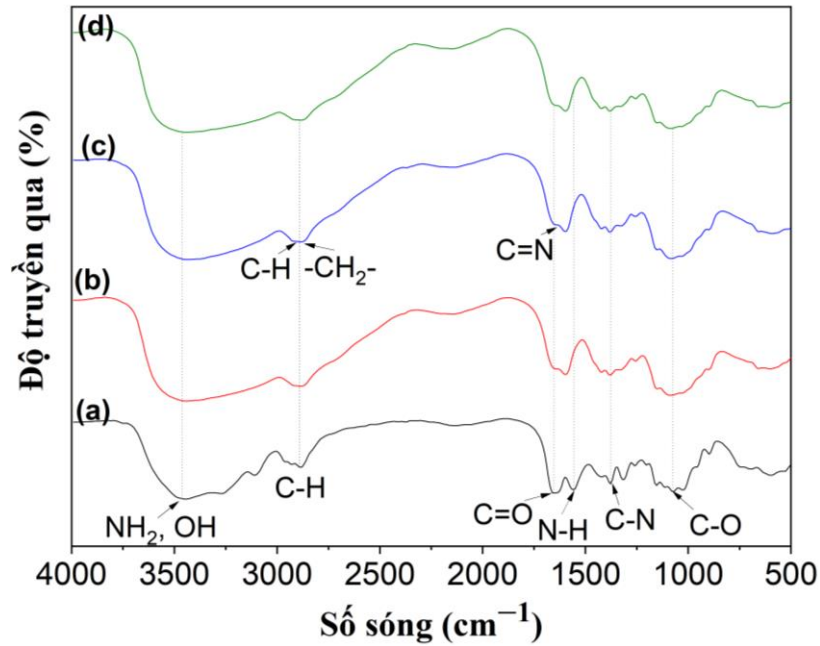
Quá trình chế tạo vật liệu aerogel cacbon chứa N từ chitosan trải qua các giai đoạn: tạo gel chitosan, đông khô gel chitosan và cacbon hóa. Hàm lượng chất liên kết mạch (GA) ảnh hưởng đến thời gian tạo gel chitosan. Cụ thể, với hàm lượng GA lần lượt là 2.0 ml; 2.5 ml và 3.0 ml thì quan sát thấy thời gian bắt đầu tạo gel của 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng) tương ứng là 13 phút, 10 phút và 7 phút. Đối với hàm lượng GA là 1.5 ml, sau 24 giờ gel vẫn chưa được hình thành, nguyên nhân do hàm lượng GA không đủ để xảy ra phản ứng tạo liên kết ngang. Do đó, chúng tôi sử dụng các mẫu với hàm lượng GA lần lượt là 2.0 ml; 2.5 ml và 3.0 ml cho những thí nghiệm tiếp theo. *Hình 3.1* trình bày các mẫu gel chitosan với các hàm lượng GA khác nhau.



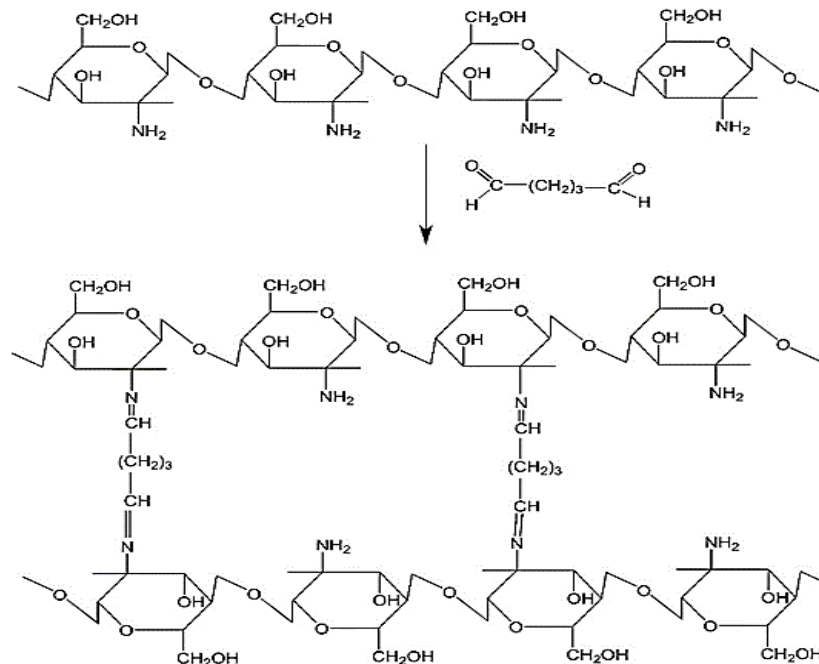
Hình 3.1. Gel chitosan với hàm lượng chất liên kết mạch: (a) 1.5 ml; (b) 2.0 ml; (c) 2.5 ml; (d) 3.0 ml

Phổ FTIR của bột CS (*Hình 3.2*) cho thấy các đỉnh đặc trưng ở 3324 cm^{-1} do các dao động kéo dài của O-H và N-H trong chitosan [139–141]. Các dải ở 2883 , 1067 và 1380 cm^{-1} được cho là các dao động kéo dài C–H, C–O, C–N, đại diện cho cấu trúc polysaccharit của chitosan [139–141]. Đỉnh hấp thụ ở 1559 cm^{-1} tương ứng với liên kết N–H của amin bậc một. Một đỉnh ở 1642 cm^{-1} được gán cho dao động kéo dài C=O của nhóm amid trong quá trình deacetyl hóa một phần chitin để tạo ra chitosan [140]. Đối với các mẫu ACS (*Hình 3.2*

b-d), liên kết N-H có sự dịch chuyển về phía số sóng cao hơn và một dải kéo dài ở khoảng 1642 cm^{-1} thuộc về liên kết imine (C=N) chỉ ra phản ứng tạo liên kết ngang giữa các nhóm amino và GA (Hình 3.3) [141, 142]. Một sự gia tăng nhỏ trong dải 2883 cm^{-1} tương ứng với liên kết chéo C-H được xen phủ với các nhóm $-\text{CH}_2-$ trong GA. Nhìn chung, phổ FTIR này cho thấy sự gia tăng cường độ trong các dải được tạo ra bởi các liên kết khác nhau (NH; OH; CO) trong cấu trúc chitosan cùng với các nhóm liên kết của GA [139].

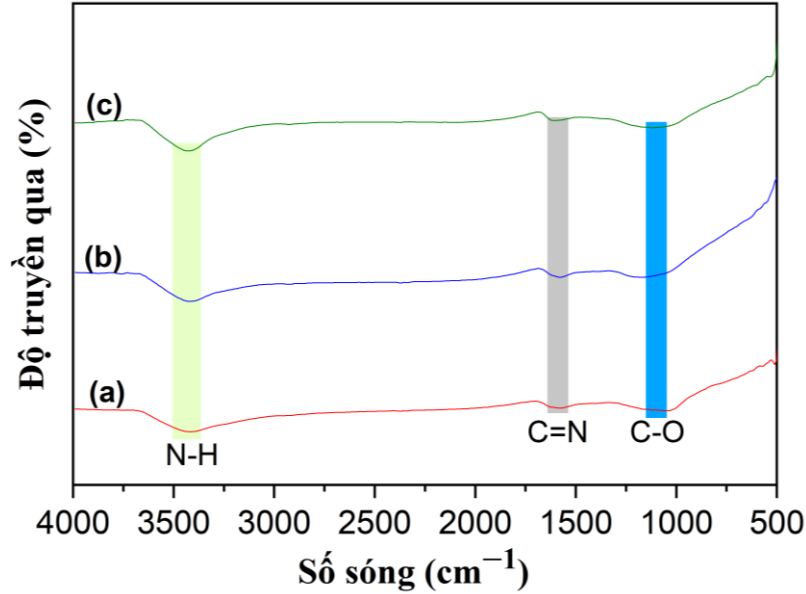


Hình 3.2. Phổ FTIR: (a) bột CS, (b) ACS-1, (c) ACS-2, (d) ACS-3



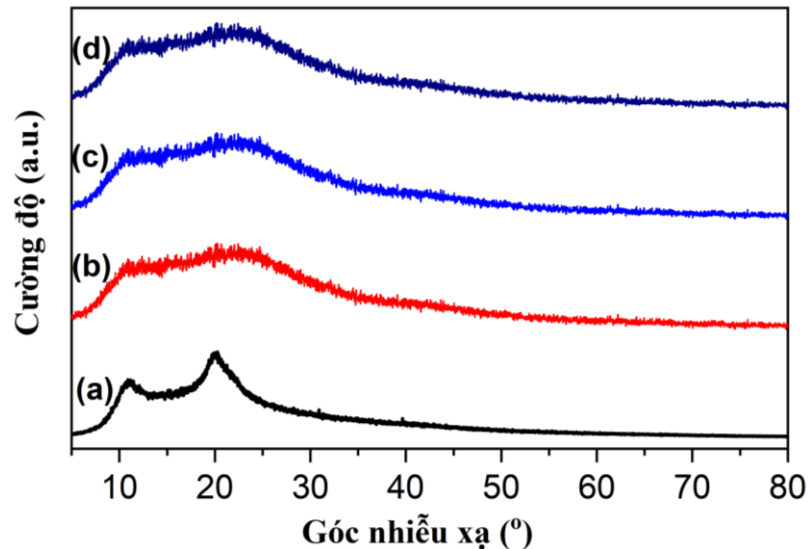
Hình 3.3. Phản ứng tạo liên kết ngang giữa chitosan và GA

Phổ FTIR của các mẫu aerogel cacbon từ chitosan (ACCS) được trình bày tại *Hình 3.4*. Các mẫu ACCS-1, ACCS-2 và ACCS-3 đều thể hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 3442 cm^{-1} (N-H) và các đỉnh hấp thụ ở 1642 cm^{-1} và 1124 cm^{-1} được gán cho các nhóm C=N và C-O tương ứng [143]. Kết quả này cho thấy sự tồn tại của nitơ trong vật liệu aerogel cacbon từ chitosan chế tạo được.



Hình 3.4. Phổ FTIR: (a) ACCS-1, (b) ACCS-2, (c) ACCS-3

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của bột CS thể hiện hai đỉnh ở các góc nhiễu xạ lần lượt là 10° , 20° (*Hình 3.5a*) cho thấy sự tồn tại của các vùng vô định hình và vùng kết tinh cao.

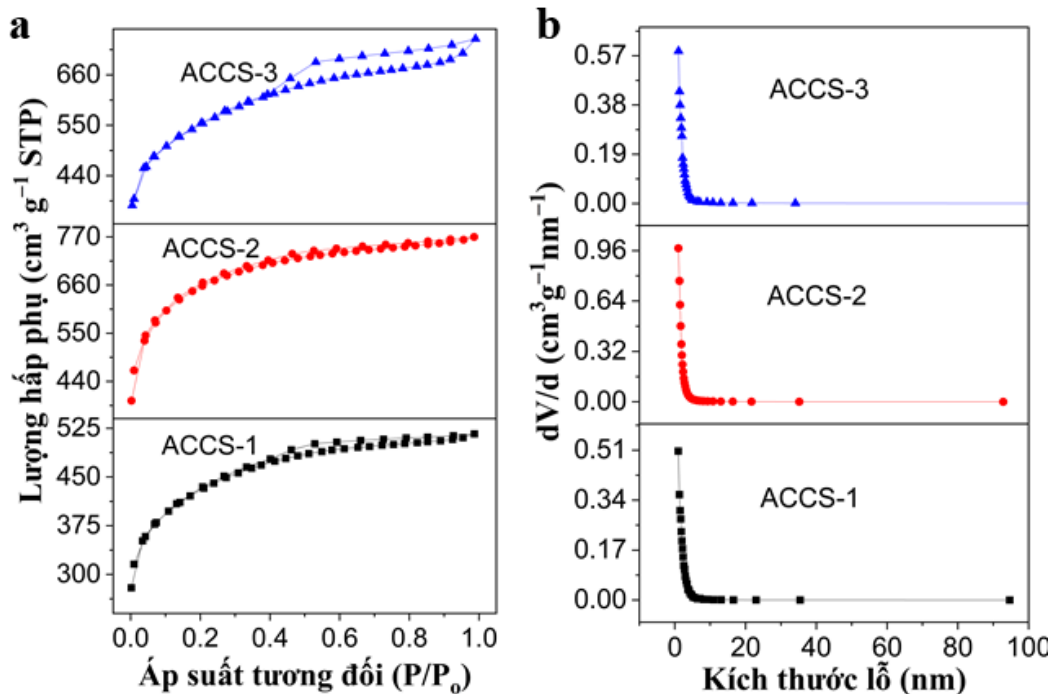


Hình 3.5. Giản đồ XRD: (a) bột CS, (b) ACCS-1, (c) ACCS-2, (d) ACCS-3

Độ kết tinh cao là do cấu trúc saccharit được sắp xếp bởi các nhóm hydroxyl và amino hình thành liên kết hydro nội phân tử và liên phân tử mạnh [144, 145]. Đối với các mẫu ACCS (*Hình 3.5b-d*), không quan sát thấy đỉnh ở góc nhiễu xạ

xạ 10° và tại góc nhiễu xạ 20° quan sát thấy cường độ giảm một cách đáng kể, điều này có thể là do phản ứng tạo liên kết ngang giữa chitosan và GA gây ra. Sự giảm độ kết tinh là do sự biến dạng của liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl và amino, điều này phá hủy tính đều đặn của các chuỗi chitosan ban đầu và dẫn đến sự hình thành aerogel cacbon chứa N từ chitosan vô định hình [144–147]. Tuy nhiên, sự khác nhau cụ thể của cấu trúc các vật liệu ACCS quan sát từ phổ XRD không rõ ràng.

Phương pháp BET và BJH được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng và sự thay đổi đường kính lỗ rỗng cũng như sự phân bố lỗ rỗng của các mẫu ACCS được trình bày trong Hình 3.6.



Hình 3.6. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu ACCS

Như trong Hình 3.6a, tất cả các mẫu đều thể hiện các đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ loại IV, biểu thị các kích thước lỗ xốp khác nhau từ lỗ nhỏ đến lớn [58]. Sự hấp phụ chính của các mẫu xảy ra ở áp suất tương đối (P/P_0) thấp ($0 \div 0.1$) cho thấy độ xốp vi mô cao trong các mẫu. Lượng hấp phụ tăng dần theo thứ tự các mẫu ACCS-1, ACCS-3, ACCS-2. Điều này cho thấy mẫu ACCS-2 có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng cao hơn cả. Các thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ xốp được trình bày trong Bảng 3.1.

Kết quả này có thể được chứng minh thêm bằng phân bố đường kính lỗ rỗng được tính toán từ BJH. Như được trình bày trong *Hình 3.6b*, sự phân bố đường kính lỗ xốp của các mẫu tương đối phù hợp với vật liệu điện cực cho siêu tụ điện, với các lỗ xốp lớn (> 20 nm, macropores) có nhiệm vụ chủ yếu làm bể chứa ion chất điện phân, các lỗ trung bình ($2 \div 20$ nm, mesopores) làm nhiệm vụ vận chuyển các chất điện phân và lỗ nhỏ (< 2 nm, micropores) để tăng cường khả năng lưu trữ điện tích [148].

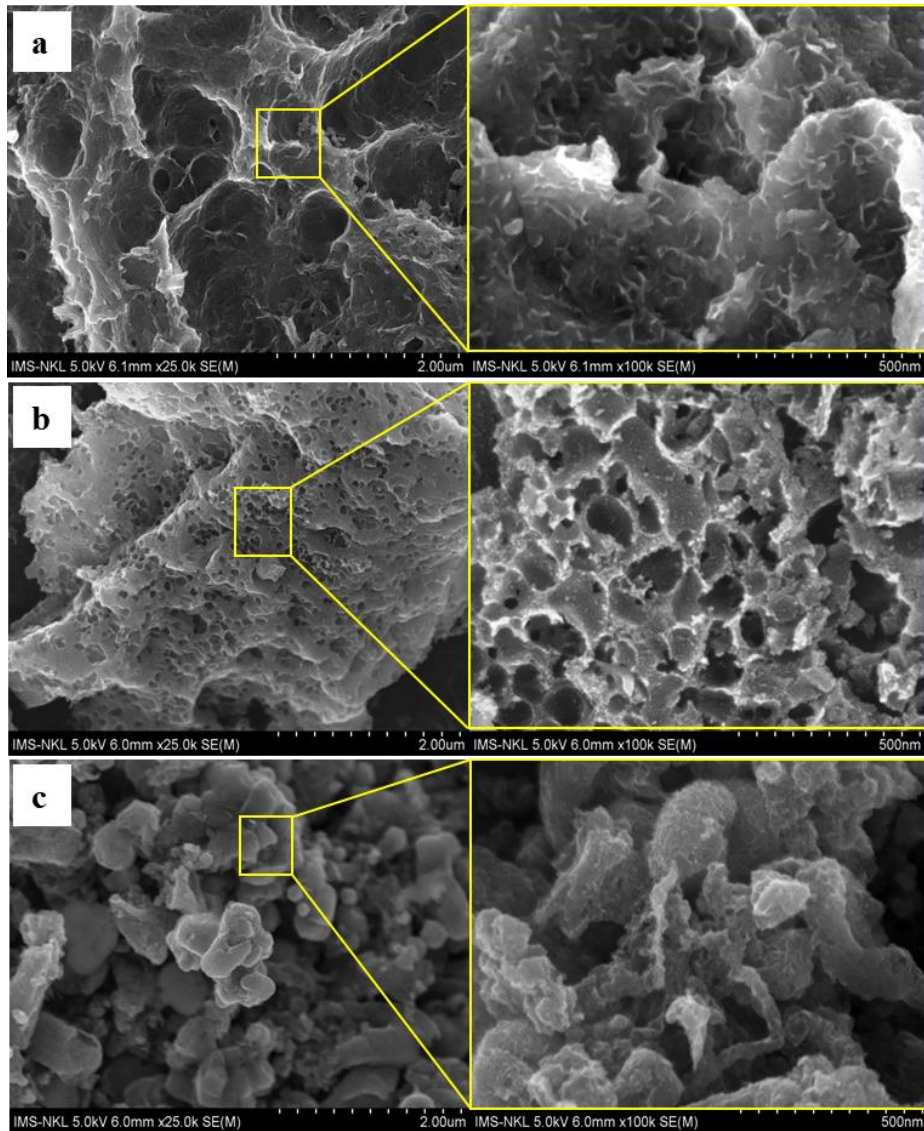
Bảng 3.1. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ rỗng của mẫu ACCS

Mẫu	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{BJH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{BJH} (nm)
ACCS-1	1533	0.706	0.97
ACCS-2	2341	1.29	0.99
ACCS-3	1714	0.98	1.04

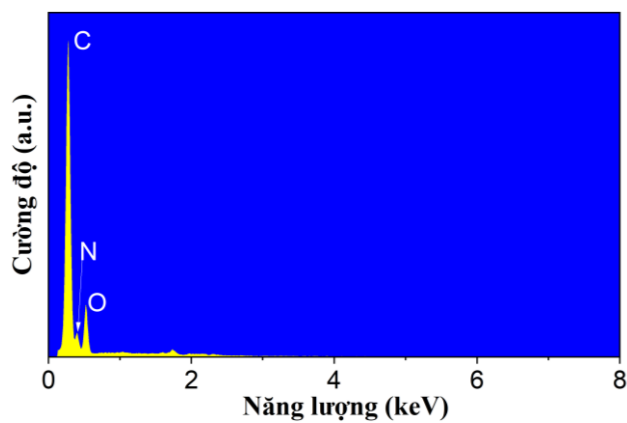
Từ các kết quả này, có thể thấy rằng hàm lượng chất liên kết mạch có thể ảnh hưởng đến diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng. Khi hàm lượng chất liên kết mạch không đủ dẫn đến các mạch liên kết hydro không liên mạch, ngược lại khi hàm lượng chất liên kết ngang quá nhiều thì sự hình thành các liên kết hydro giữa các chuỗi liên kế quá mạnh dẫn đến co rút.

Các hình ảnh SEM trong *Hình 3.7* thể hiện cấu trúc rỗng xốp và phân bố lỗ rỗng đồng đều của vật liệu ACCS. Quan sát từ ảnh SEM có thể thấy mẫu ACCS-2 xuất hiện nhiều các lỗ xốp nhỏ nằm trong các lỗ xốp lớn, điều này chứng minh thêm cho việc diện tích bề mặt riêng của mẫu ACCS-2 lớn hơn so với hai mẫu còn lại, phù hợp với kết quả đo BET.

Phổ tán sắc năng lượng tia X của mẫu ACCS-2 được trình bày tại *Hình 3.8* cho thấy sự xuất hiện của nguyên tố N, điều này chứng minh mẫu aerogel cacbon từ chitosan mà chúng tôi chế tạo được có chứa sẵn N. Hàm lượng N trong các mẫu ACCS được xác định trong khoảng $8.13 \div 9.21$ (% số nguyên tử) và được trình bày tại *Bảng 3.2*.



Hình 3.7. Ảnh SEM các mẫu (a) ACCS-1, (b) ACCS-2 và (c) ACCS-3



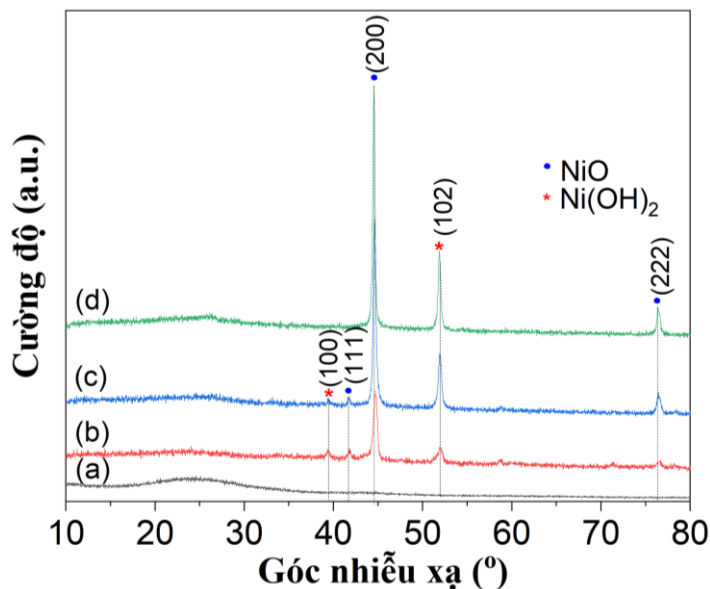
Hình 3.8. Phổ EDS của mẫu ACCS-2

Bảng 3.2. Hàm lượng N của các mẫu ACCS

Mẫu	ACCS-1	ACCS-2	ACCS-3
Hàm lượng N (% số nguyên tử)	8.6 ± 0.16	9.21 ± 0.16	8.13 ± 0.17

3.2 Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan

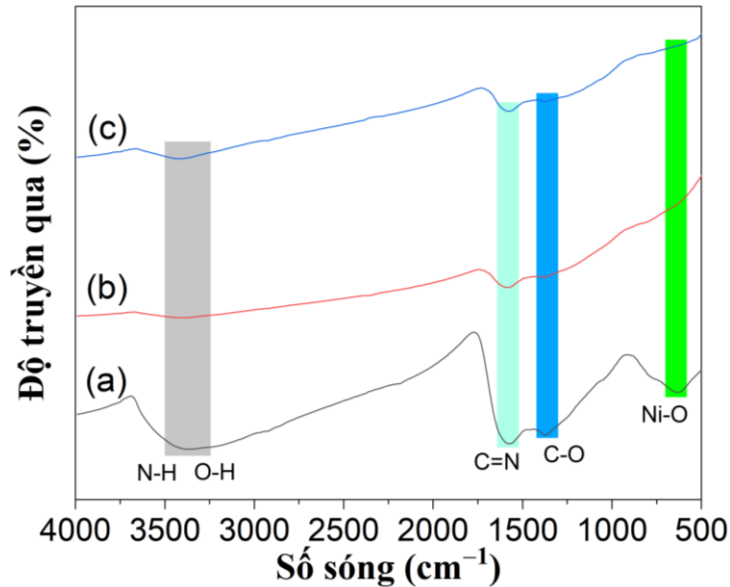
Cấu trúc pha của vật liệu tổ hợp CCSN được phân tích bằng phép đo XRD. Hình 3.9 trình bày giản đồ XRD của các tổ hợp CCSN khác nhau. Đối với các mẫu CCSN-300, CCSN-400 và CCSN-500 phổ XRD thể hiện các đỉnh nhiễu xạ là 43.2° , 76° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (200), (222) của các hạt nano NiO và cường độ nhiễu xạ giảm dần khi tăng nhiệt độ. Không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ rõ nét liên quan đến cacbon, mà chỉ thấy xuất hiện một đỉnh rộng ở khoảng 26.2° tương ứng với mặt phẳng tinh thể (002), cho thấy cấu trúc hỗn loạn của lớp. Các đỉnh rộng này chỉ ra bản chất vô định hình của cacbon trong vật liệu nano CCSN đã chế tạo [149–151]. Từ giản đồ XRD, theo công thức Scherrer (9) kích thước hạt NiO của các mẫu CCSN-300, CCSN-400 và CCSN-500 đạt trung bình lần lượt khoảng 16 nm, 17 nm và 20 nm. Ngoài ra, quan sát thấy các cực đại nhiễu xạ tại 39.2° và 52.2° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (100) và (110) của $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [152–154]. Vì vậy, có thể kết luận rằng sự tạo thành vật liệu tổ hợp CCSN chứa một lượng nhỏ $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Theo các nghiên cứu trước đây, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cũng sẽ tham gia vào quá trình phản ứng điện hóa, lưu trữ điện tích của vật liệu, đóng góp vào điện dung tổng thể của vật liệu CCSN [66–68].



Hình 3.9. Giản đồ XRD của (a) CCS, (b) CCSN-500, (c) CCSN-400 và (d) CCSN-300

Phổ FTIR các mẫu CCSN trình bày tại Hình 3.10 có các đỉnh hấp thụ ở 3500 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} và 1545 cm^{-1} suy giảm cường độ theo thứ tự chế tạo mẫu ở 300°C , 400°C và 500°C , điều này có thể do sự khử các nhóm N-H, O-H và

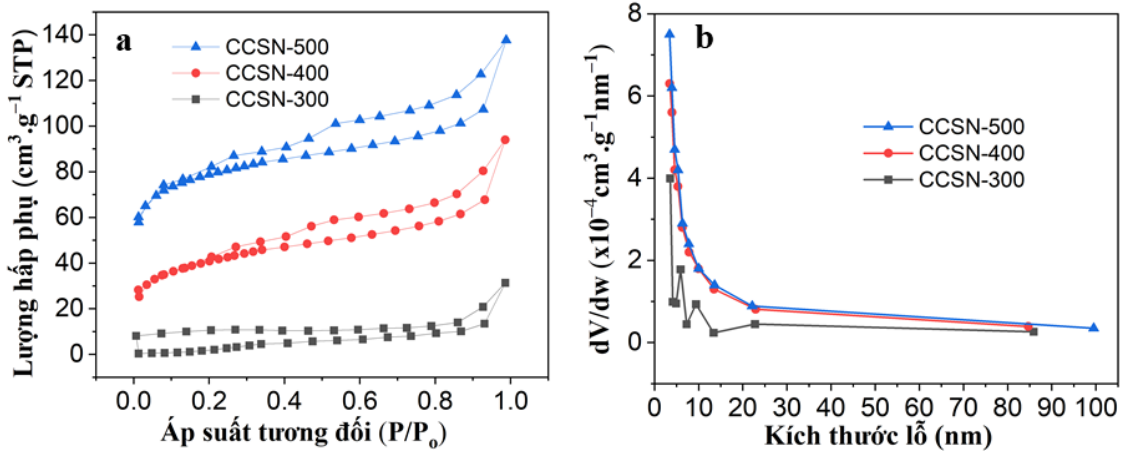
C=N sau khi nung ở nhiệt độ cao. Đối với mẫu CCSN-300, dải hấp thụ nằm trong khoảng $500 \div 600 \text{ cm}^{-1}$, tương ứng với dải rung Ni-O [155], dải rung này bị suy yếu đối với các mẫu CCSN-400 và thậm chí khó quan sát trên mẫu CCSN-500.



Hình 3.10. Phổ FTIR của mẫu (a) CNCS-300, (b) CNCS-400 và (c) CNCS-500

Từ các kết quả phân tích XRD và FTIR cho thấy sự có mặt của NiO trong vật liệu tổ hợp CCSN và hàm lượng NiO giảm khi tăng nhiệt độ nung. Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây về vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon hoạt tính [143–145].

Mặt khác, tiến hành kiểm tra cấu trúc xốp các mẫu CCSN bằng phép đo BET. Hình 3.11a cho thấy các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 , các đường đẳng nhiệt của các mẫu CCSN cho thấy một vòng trễ với áp suất tương đối cao (P/P_0) trong khoảng từ 0.0 đến 1.0. Độ dốc tăng trong khoảng từ 0.3 lên 0.9, cho thấy kích thước lỗ xốp ở mức trung bình (mesoporous) [108]. Hình dạng của vòng trễ hấp phụ có liên quan đến hình dạng lỗ xốp, theo phân loại của IUPAC [156], vòng trễ của CCSN-400 và CCSN-500 thuộc loại IV, đặc trưng của vật liệu lỗ rỗng trung bình (mesoporous). Vòng trễ của CCSN-300 thuộc loại H3 [156], cho thấy mẫu chứa nhiều lỗ khe. Vòng lặp độ trễ CCSN-300 không được đóng lại, hiện tượng này phổ biến ở các vật liệu có cấu trúc lỗ rỗng phát triển tốt và có thể liên quan đến hiệu ứng giãn nở của khí hấp phụ trong cấu trúc vi xốp của vật liệu [157, 158] và hành vi biến dạng đàn hồi phụ thuộc vào áp suất [159].



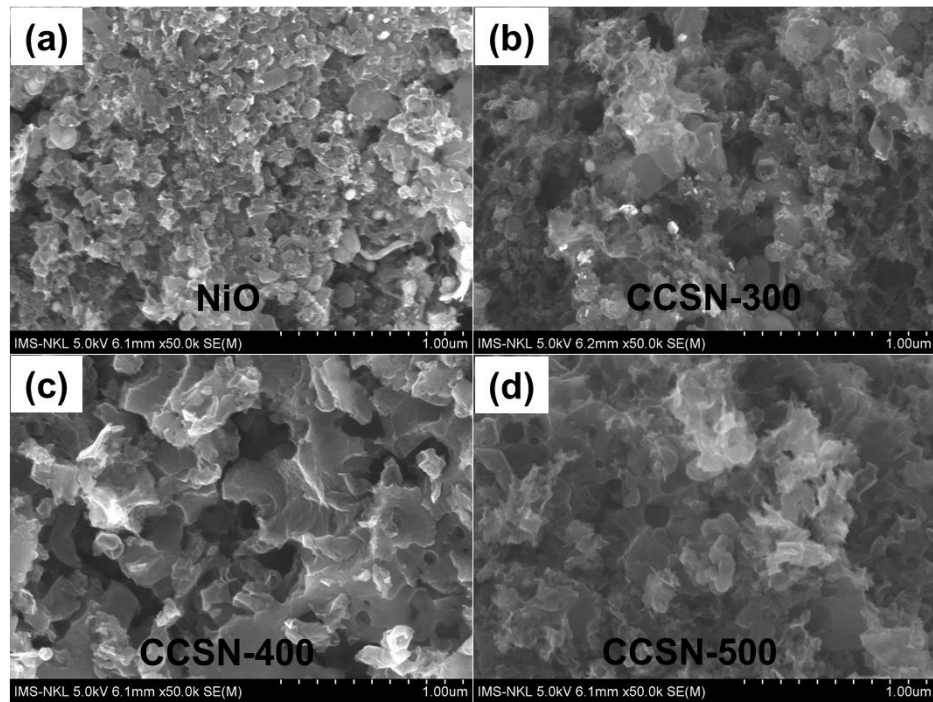
Hình 3.11. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu CCSN

Biểu đồ phân bố kích thước lỗ rỗng theo BJH của các mẫu CCSN được trình bày trong *Hình 3.11b*. Sự phân bố lỗ rỗng chủ yếu ở dạng trung bình và kích thước lỗ rỗng nằm trong khoảng từ 3 nm đến 8 nm. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu CCSN-300, CCSN-400, CCSN-500 lần lượt khoảng 38, 25, 22 m².g⁻¹. Đường kính lỗ trung bình của các mẫu CCSN-300, CCSN-400 và CCSN-500 lần lượt là khoảng 3.5, 3.4 và 3.6 nm (*Bảng 3.3*). Nhìn chung, vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan là vật liệu phù hợp cho siêu tụ điện, lớp nano xốp này rất hữu ích với các vị trí có độ xốp cao và hoạt động mạnh hơn dẫn đến tốc độ phóng điện nhanh cho phản ứng oxi hóa khử.

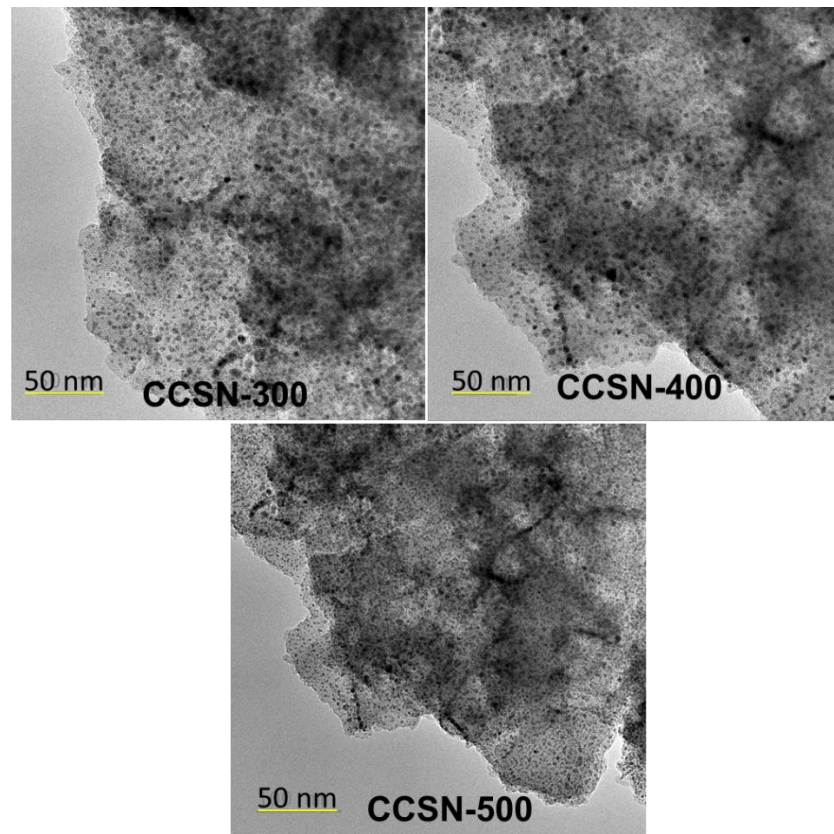
Bảng 3.3. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ của mẫu CCSN

Mẫu	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	d _{BJH} (nm)
CCSN-300	38	0.046	3.5
CCSN-400	25	0.084	3.4
CCSN-500	22	0.094	3.6

Hình 3.12 trình bày ảnh SEM của các mẫu NiO và CCSN. Có thể thấy rằng bề mặt của aerogel CCSN-400 và CCSN-500 tương đối nhẵn với một số lỗ nhỏ có thể quan sát được (*Hình 3.12b-c*). Trong khi đó, bề mặt của mẫu CCSN-300 có độ xốp cao và có thể quan sát rõ lỗ rỗng (*Hình 3.12d*). Do đó, diện tích bề mặt riêng cao và cấu trúc xốp phân cấp trong CCSN-300 tốt hơn so với các mẫu CCSN-400 và CCSN-500.



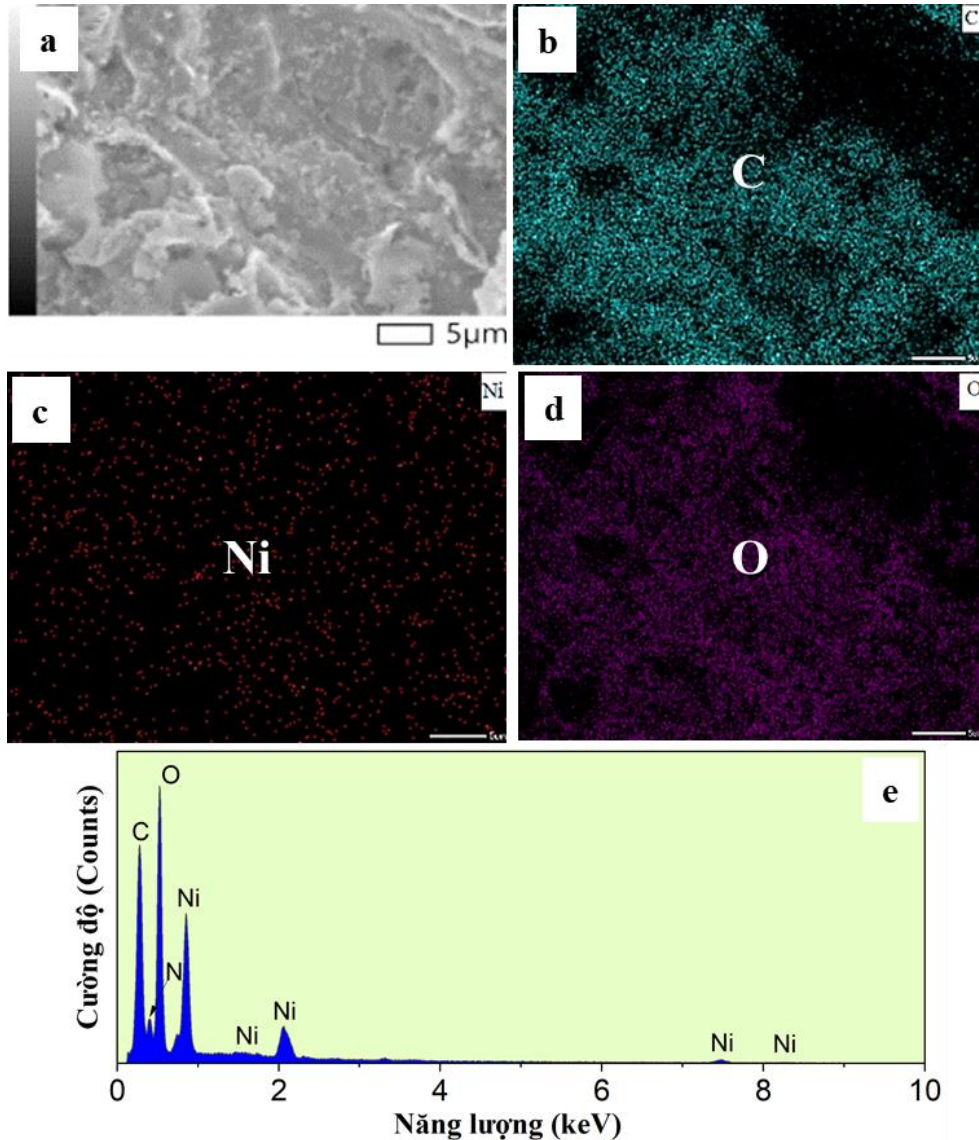
Hình 3.12. Ảnh SEM các mẫu NiO và CCSN



Hình 3.13. Ảnh TEM các mẫu CCSN

Hình 3.13 trình bày ảnh TEM của mẫu CCSN thể hiện sự phân bố đều của các hạt nano NiO trên nền cacbon xốp từ chitosan. Từ phân tích ảnh TEM, kích thước hạt nano NiO của các mẫu cũng đạt khoảng từ $15 \div 20$ nm. *Hình 3.14a-d* cũng cho thấy sự phân bố đồng đều của nguyên tố C, Ni, O của mẫu

CCSN-300. Điều này xác nhận sự lắng đọng đồng đều của các hạt nano NiO trên các nền cacbon chứa N từ chitosan. Ngoài ra, Hình 3.14e trình bày phổ EDS của các mẫu, cho thấy sự xuất hiện của nguyên tố N, điều này góp phần tăng khả năng thấm ướt vật liệu bằng cách thúc đẩy sự tiếp xúc của cacbon và chất điện phân, góp phần cải thiện hiệu suất điện hóa.



Hình 3.14. (a) Ảnh SEM của CCSN-300, (b-d) ảnh xạ EDX của C, Ni, O và (e) Phổ EDX của mẫu CCSN-300

Bảng 3.4 trình bày hàm lượng N trong các mẫu. Kết quả cho thấy hàm lượng N trong các mẫu đã chế tạo nằm trong khoảng từ 4.4 % đến 5.2 % số nguyên tử và trong mẫu CCSN-300 cao nhất với gần 5.2 %.

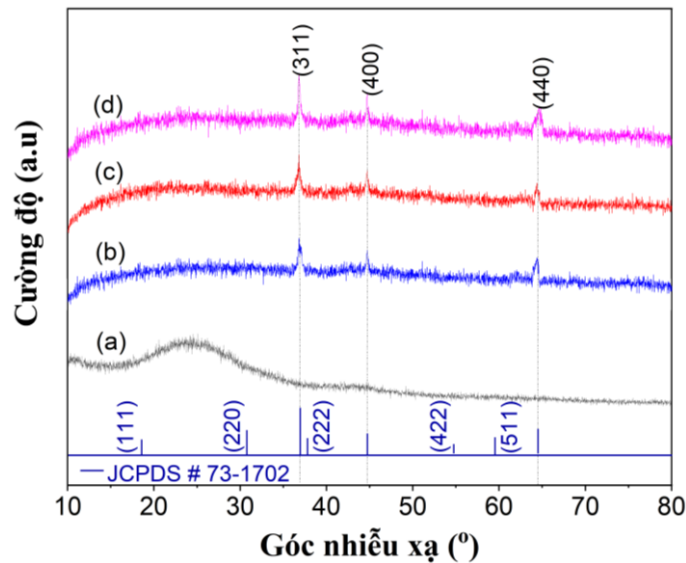
Bảng 3.4. Hàm lượng nguyên tử N của các mẫu CCSN

Tên mẫu	CCSN-300	CCSN-400	CCSN-500
Hàm lượng N (% số nguyên tử)	5.11 ± 0.07	4.47 ± 0.06	4.74 ± 0.06

Từ các kết quả trên cho thấy rằng ở nhiệt độ 300 °C vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan có độ xốp và hàm lượng N cao hơn cả. Độ xốp cao và hàm lượng N cao có thể góp phần tăng khả năng thấm ướt vật liệu với chất điện phân, góp phần cải thiện hiệu suất điện hóa.

3.3 Vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄ và cacbon từ chitosan

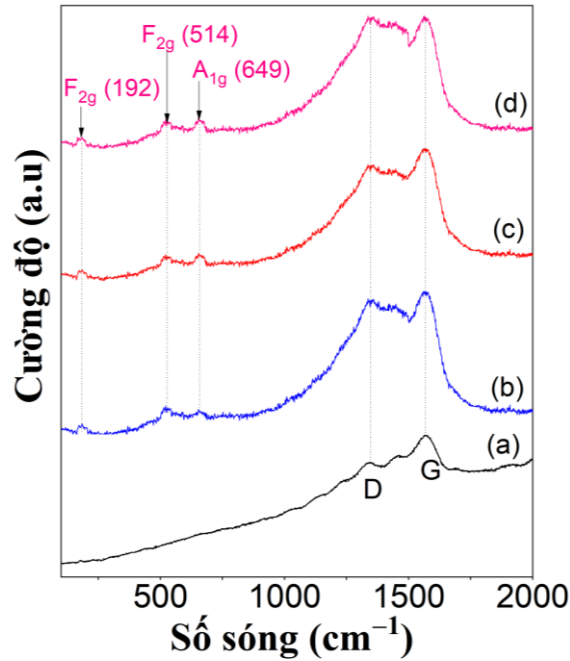
Cấu trúc tinh thể của vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄ và cacbon chứa N từ chitosan CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 được xác định bằng các phép đo nhiễu xạ tia X (Hình 3.15). Các đỉnh nhiễu xạ tại 36°, 42° và 64° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (311), (400) và (440) của CNCO phù hợp với mẫu chuẩn NiCo₂O₄, (JCPDS #73-1702) [91, 160]. Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng (111), (220), (222) và (422) trong giản đồ XRD của NiCo₂O₄ không xuất hiện trên phổ XRD của CNCO, điều đó có nghĩa là sự tồn tại của cacbon từ chitosan đã ảnh hưởng đến quá trình kết tinh của NiCo₂O₄. Từ giản đồ XRD, theo công thức Scherrer (9) kích thước hạt NiCo₂O₄ của các mẫu CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 đạt trung bình lần lượt khoảng 21 nm, 16 nm và 14 nm.



Hình 3.15. Giản đồ XRD của các mẫu (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2 và (d) CNCO-3

Phổ Raman của CNCO được trình bày trong Hình 3.16. Dải G (1592 cm⁻¹) tương ứng với dao động của các nguyên tử cacbon có liên kết sp² và dải D (1350 cm⁻¹) liên quan đến các rối loạn hoặc khuyết tật trong các lớp cacbon [161]. Phổ Raman của mẫu CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 cho thấy ba đỉnh riêng biệt ở 192 cm⁻¹, 514 cm⁻¹ và 649 cm⁻¹, các đỉnh này có thể được gán tương ứng cho các chế độ rung F_{2g}, F_{2g} và A_{1g} của cấu trúc NiCo₂O₄ với các dao động Co-O và Ni-O [161, 162].

Hình 3.17 trình bày phổ FTIR của các mẫu CNCO. Tất cả các mẫu CNCO xuất hiện các đỉnh ở 3442 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} và 1459 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết O-H, N-H, C=N và C-O. Sự hình thành NiCo_2O_4 của các mẫu CNCO được đặc trưng ở hai cực đại hấp thụ khoảng 527 cm^{-1} và 651 cm^{-1} , tương ứng với các dải Ni-O và Co-O [91, 107, 163]. Tuy nhiên, các đỉnh này xuất hiện rõ hơn ở mẫu CNCO-2 và CNCO-3 so với mẫu CNCO-1 do hàm lượng NiCo_2O_4 của mẫu CNCO-1 thấp hơn so với mẫu CNCO-2 và CNCO-3.



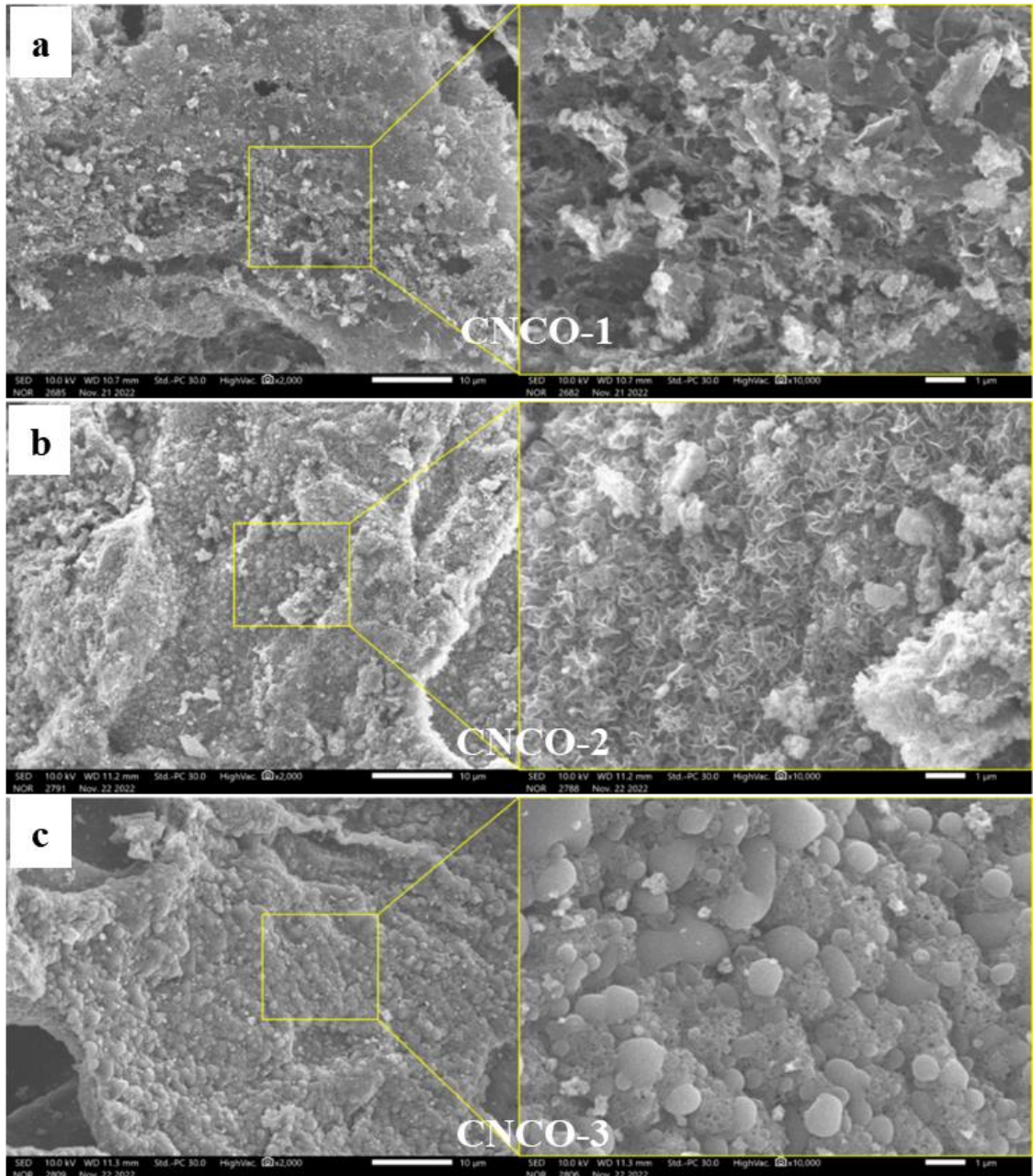
Hình 3.16. Phổ Raman của các mẫu (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2 và (d) CNCO-3



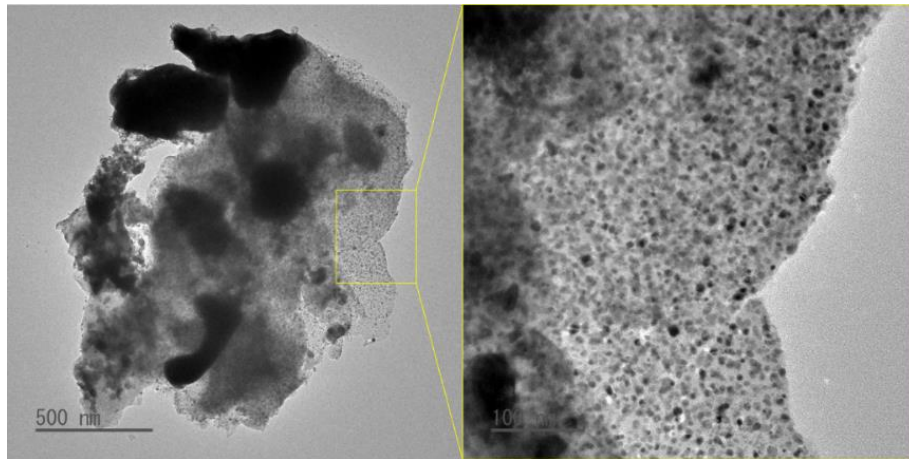
Hình 3.17. Phổ FTIR của các mẫu (a) CNCO-1, (b) CNCO-2 và (c) CNCO-3

Hình 3.18 trình bày ảnh SEM của các mẫu CNCO. Có thể thấy rằng bề mặt của các mẫu CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 tương đối xốp. Hơn nữa, từ

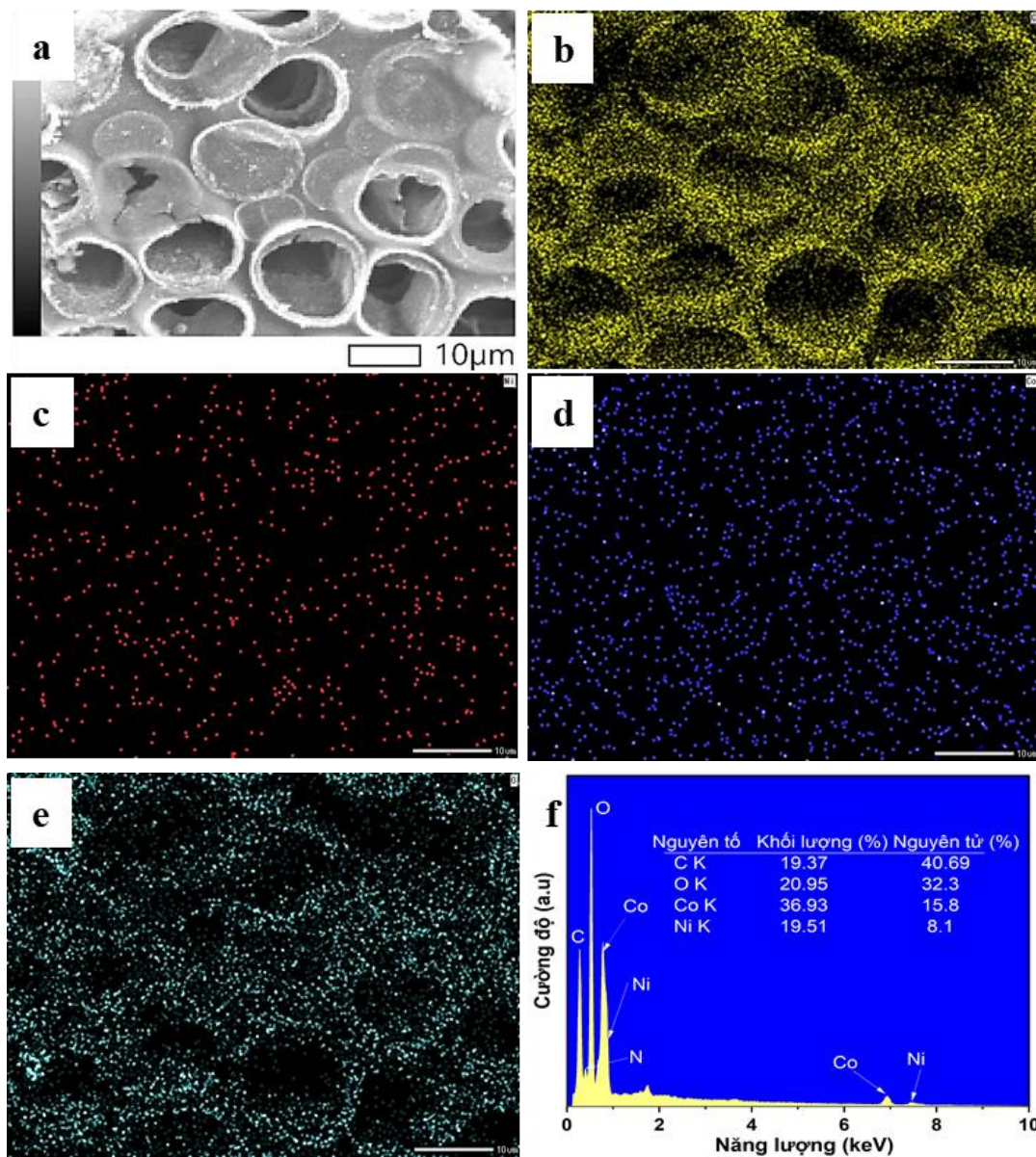
các ảnh SEM của mẫu CNCO-2, có thể thấy nhiều tấm nano liên kết với nhau được phân bố ngẫu nhiên và tập hợp lại với nhau để tạo thành các hạt vi cầu. Hình 3.19 trình bày ảnh TEM của các mẫu CNCO, cho thấy các hạt nano NiCo_2O_4 phân bố đồng đều trên bề mặt cacbon chứa N từ chitosan và kích thước hạt nano NiCo_2O_4 của các mẫu cũng đạt khoảng từ $13 \div 25 \text{ nm}$.



Hình 3.18. Ảnh SEM các mẫu CNCO



Hình 3.19. Ảnh TEM mẫu CNCO-2



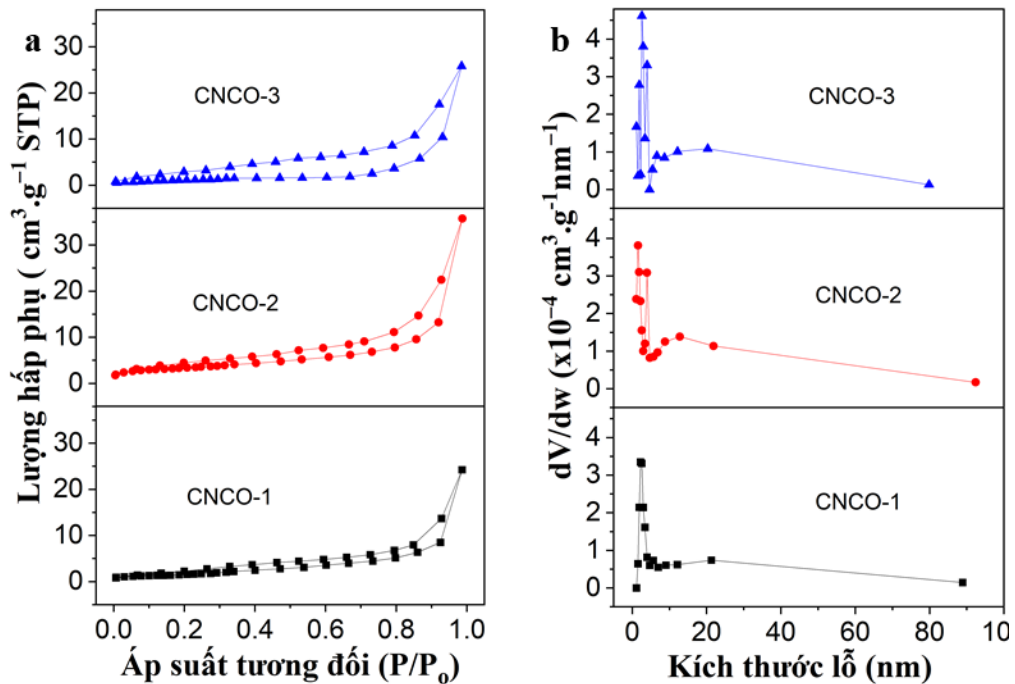
Hình 3.20. (a) ảnh SEM mẫu CNCO-2, (b-e) ảnh xạ EDX của C, Ni, Co và O của mẫu CNCO-2, f) Phổ EDS của mẫu CNCO-2

Hình 3.20a-e biểu thị ảnh xạ nguyên tố tín hiệu K-edge của C, Ni, Co và O của mẫu CNCO-2, cho thấy sự phân bố đồng đều của C, Ni, Co và O, một lần nữa xác nhận sự lắng đọng đồng đều của các hạt nano NiCo_2O_4 trên tấm cacbon chứa N từ chitosan. Hình 3.20f trình bày phổ EDS của mẫu CNCO-2, phần trăm số nguyên tử của các nguyên tố Ni, Co và O lần lượt là 8.2 %, 15.8 % và 32.3 %, tương ứng với tỷ lệ số nguyên tử Ni:Co:O xấp xỉ 1:2:4. Điều này cho thấy rằng NiCo_2O_4 được hình thành trong vật liệu tổ hợp CNCO. Cũng từ phổ EDS, cho thấy sự xuất hiện của nguyên tử N, điều này xác nhận rằng vật liệu tổ hợp CNCO chứa N. Cụ thể, tại Bảng 3.5 trình bày phần trăm số nguyên tử N của từng mẫu CNCO.

Bảng 3.5. Hàm lượng N trong các mẫu CNCO

Mẫu	CNCO-1	CNCO-2	CNCO-3
Hàm lượng N (% số nguyên tử)	2.98	4.72	3.63

Cấu trúc xốp của CNCO được kiểm tra bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp phụ N_2 , kết quả được trình bày trong Hình 3.21.



Hình 3.21. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu CNCO

Các mẫu CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 thể hiện đường đẳng nhiệt loại IV với các vòng trễ H4 rõ ràng ở áp suất tương đối giữa 0.42 và 0.9 [156]. Cụ thể, diện tích bề mặt riêng (BET) của CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 lần lượt là $25.6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $27.8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ và $24.6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Như được trình bày trong Hình 3.21b,

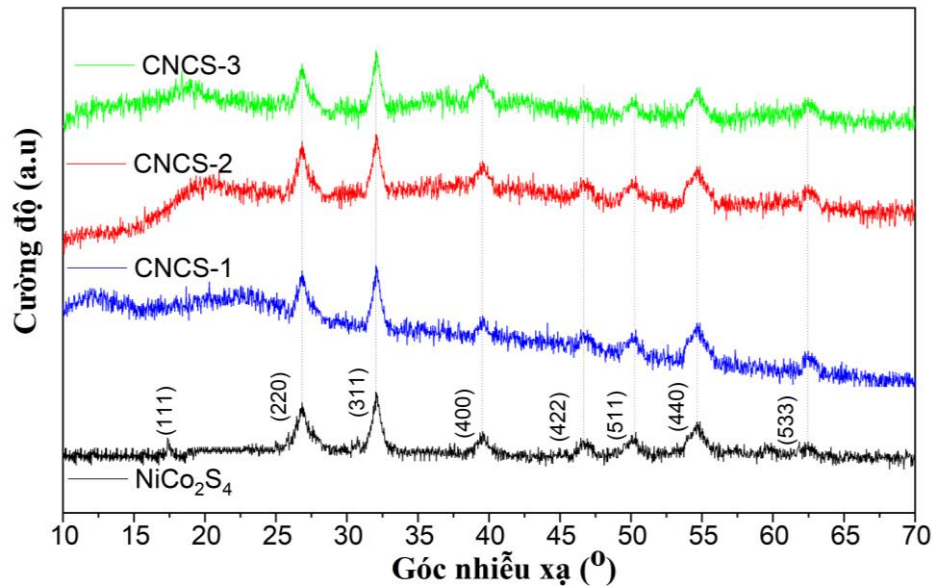
sự phân bố kích thước lỗ rỗng được phân tích bằng phương pháp BJH. Rõ ràng, cả 3 mẫu CNCO đều chỉ ra sự phân bố kích thước lỗ xốp hẹp trong khoảng 2 ÷ 10 nm. Bên cạnh đó, kích thước lỗ trung bình của CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 lần lượt vào khoảng 2.2, 2.0, 2.6 nm phù hợp cho các ứng dụng siêu tụ điện [163, 164]. Cấu trúc xốp phân cấp có lợi trong việc cải thiện khả năng thấm ướt, tăng tốc độ khuếch tán ion và tích trữ điện tích. Các thông số về độ xốp được trình bày trong *Bảng 3.6*.

Bảng 3.6. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ của mẫu CNCO

Mẫu	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{BJH} (nm)
CNCO-1	25.6	0.040	2.2
CNCO-2	27.8	0.058	2.0
CNCO-3	24.6	0.043	2.6

3.4 Vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan

Cấu trúc tinh thể của vật liệu tổ hợp CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X (*Hình 3.22*).



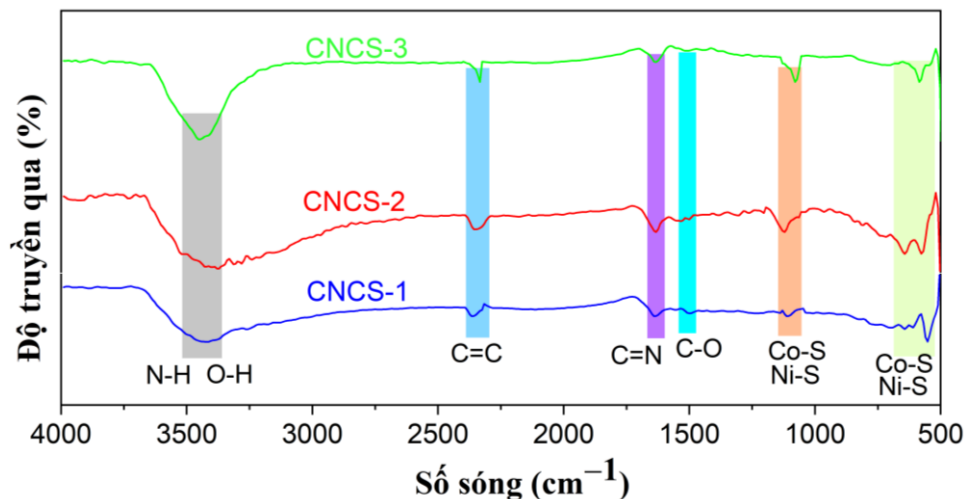
Hình 3.22. Giảm đồ XRD của các mẫu NiCo_2S_4 và CNCS

Các đỉnh tại các góc nhiễu xạ 26° , 33° , 39° , 42° , 51° , 55° và 62° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (200), (311), (400), (422), (511), (440) và (533) của NiCo_2S_4 xuất hiện trên giảm đồ XRD của các vật liệu tổ hợp CNCS. Theo công thức Scherrer (9) kích thước hạt NiCo_2S_4 của các mẫu CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 đạt trung bình lần lượt khoảng 11 nm, 9 nm và 10 nm. Vị trí đỉnh

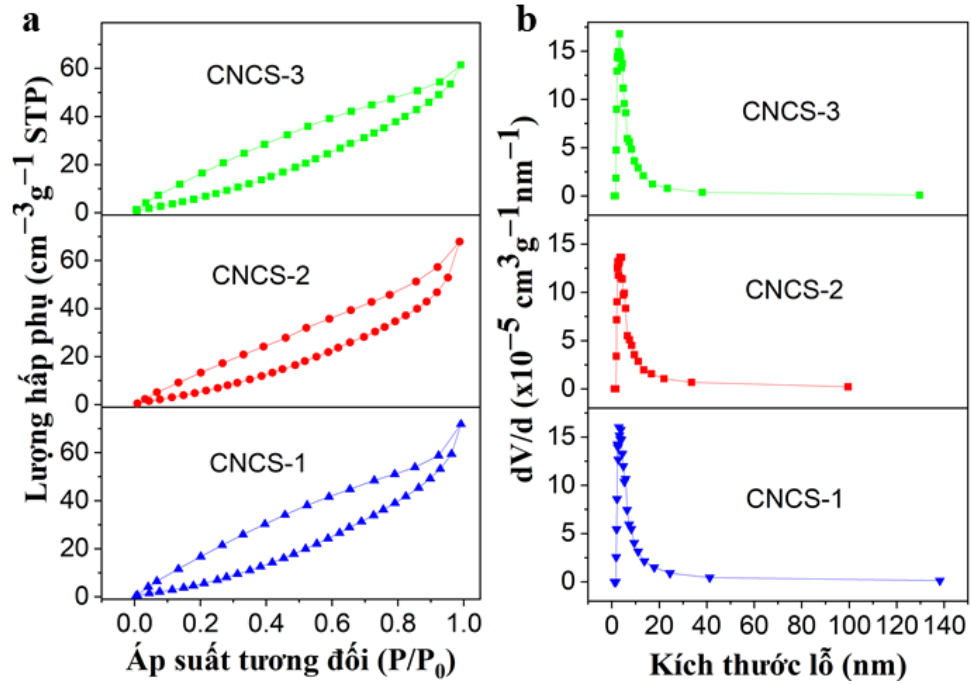
nhiều xạ thu được phù hợp với vật liệu NiCo_2S_4 và các kết quả đã được báo cáo trước đây [75, 135]. Đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng tinh thể (111) trong phổ XRD của NiCo_2S_4 không xuất hiện trên phổ nhiễu xạ của CNCS, nghĩa là sự tồn tại của cacbon từ chitosan đã ảnh hưởng đến quá trình kết tinh của pha NiCo_2S_4 .

Các phân tích FTIR của các mẫu CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 đã được tiến hành và kết quả được thể hiện trong *Hình 3.23*. Tất cả các mẫu CNCS xuất hiện các đỉnh ở 3442 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} và 1459 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết O-H, N-H, C=N và C-O. Các dải ở 1100 cm^{-1} và 585 cm^{-1} tương ứng với các dao động Ni-S hoặc Co-S, các nhóm này đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng faradaic của vật liệu điện cực. Các mẫu CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 tại dải ở 1559 cm^{-1} được cho là của nhóm C=N có sẵn trong cacbon có nguồn gốc từ chitosan.

Cấu trúc xốp của vật liệu tổ hợp CNCS được kiểm tra bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp phụ N_2 , kết quả được trình bày trong *Hình 3.24*. Các mẫu CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 thể hiện đường đẳng nhiệt loại IV với các vòng trễ H4 đại diện cho các lỗ hình khe bên trong [156]. Mặt khác, các mẫu vật liệu tổ hợp có diện tích bề mặt khoảng $27.4\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (CNCS-1), $26.3\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (CNCS-2) và $26.8\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (CNCS-3) với đường kính lỗ rỗng trung bình tương ứng là 2.9 nm (CNCS-1), 3.4 nm (CNCS-2) và 3.2 nm (CNCS-3). Lỗ trung bình (mesopores) với kích thước lỗ rỗng từ 2 đến 5 nm làm nhiệm vụ thúc đẩy, vận chuyển các chất điện phân và rút ngắn đường khuếch tán ion, giúp cải thiện hiệu suất điện hóa. Các thông số độ xốp của các mẫu được trình bày tại *Bảng 3.7*.



Hình 3.23. Phổ FTIR của các mẫu CNCS



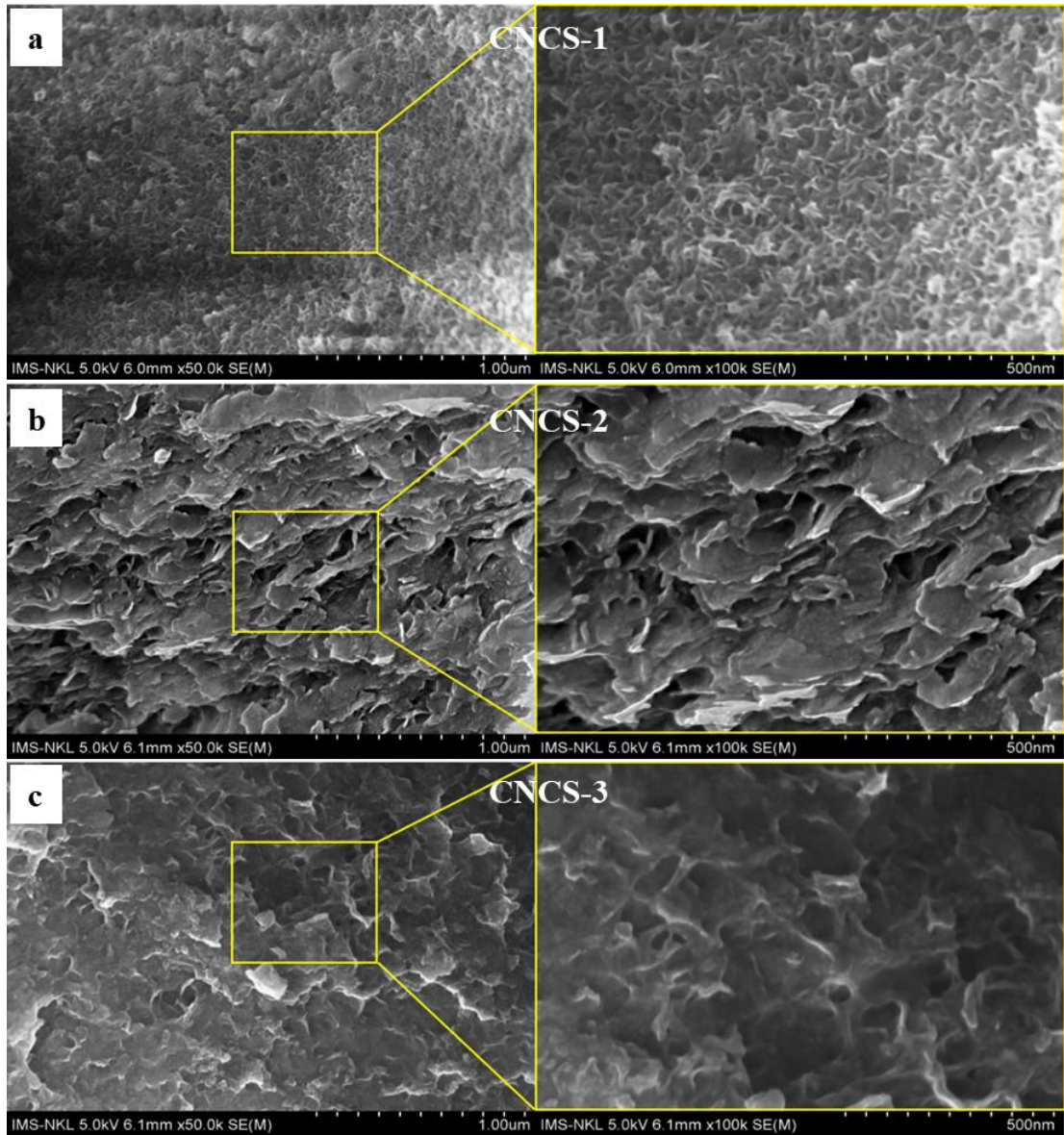
Hình 3.24. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu CNCS

Bảng 3.7. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ của mẫu CNCS

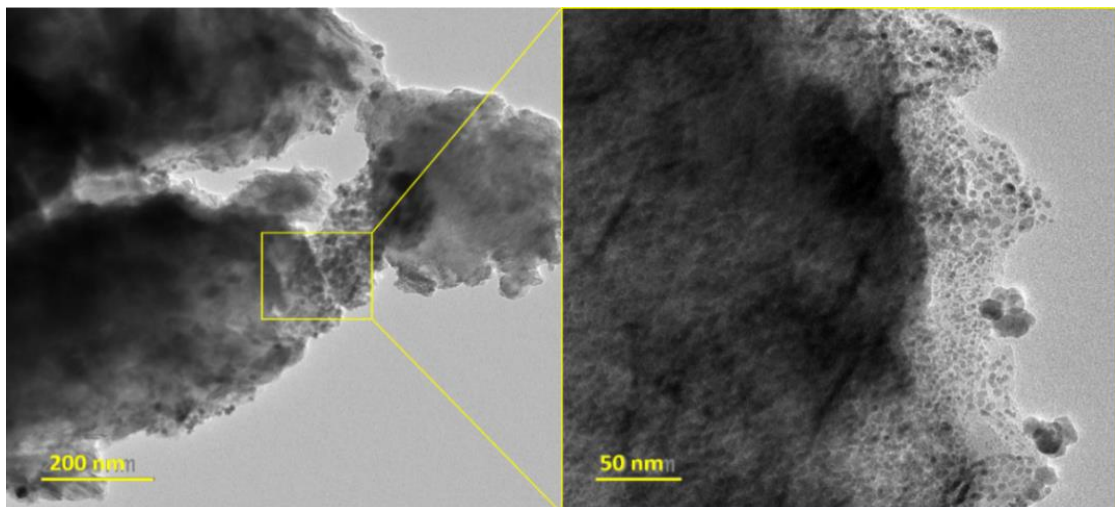
Mẫu	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{BJH} (nm)
CNCS-1	27.4	0.013	2.9
CNCS-2	26.3	0.012	3.4
CNCS-3	26.8	0.012	3.2

SEM được sử dụng để kiểm tra hình thái của mẫu (*Hình 3.25a–c*). Từ ảnh SEM của các mẫu CNCS, có thể thấy cấu trúc lỗ hình khe như được đánh giá từ phân tích BET. Những cấu trúc hình khe với nhiều kênh mở này có thể làm tăng diện tích tiếp xúc hiệu quả ở bề mặt điện cực/chất điện phân, giúp tăng cường khả năng khuếch tán của các ion điện phân. Ngoài ra, các mảnh liên kết với nhau có thể cung cấp nhiều đường vận chuyển điện tích nhanh, từ đó sẽ cải thiện tốc độ vận chuyển điện tử ở bề mặt điện phân/điện cực.

Mặt khác, *Hình 3.26* trình bày ảnh TEM của các mẫu CNCS-2 cho thấy rõ ràng các hạt nano NiCo_2S_4 với kích thước hạt đạt khoảng từ $8 \div 15$ nm phân bố tương đối đồng đều, điều này do khả năng ngăn chặn sự kết tụ NiCo_2S_4 của cacbon từ chitosan trong vật liệu tổ hợp CNCS. Nhận định này được khẳng định thêm từ phép phân tích ánh xạ nguyên tố các tín hiệu K-edge của C, Ni, Co và S của mẫu CNCS-2 (*Hình 3.27a–d*).

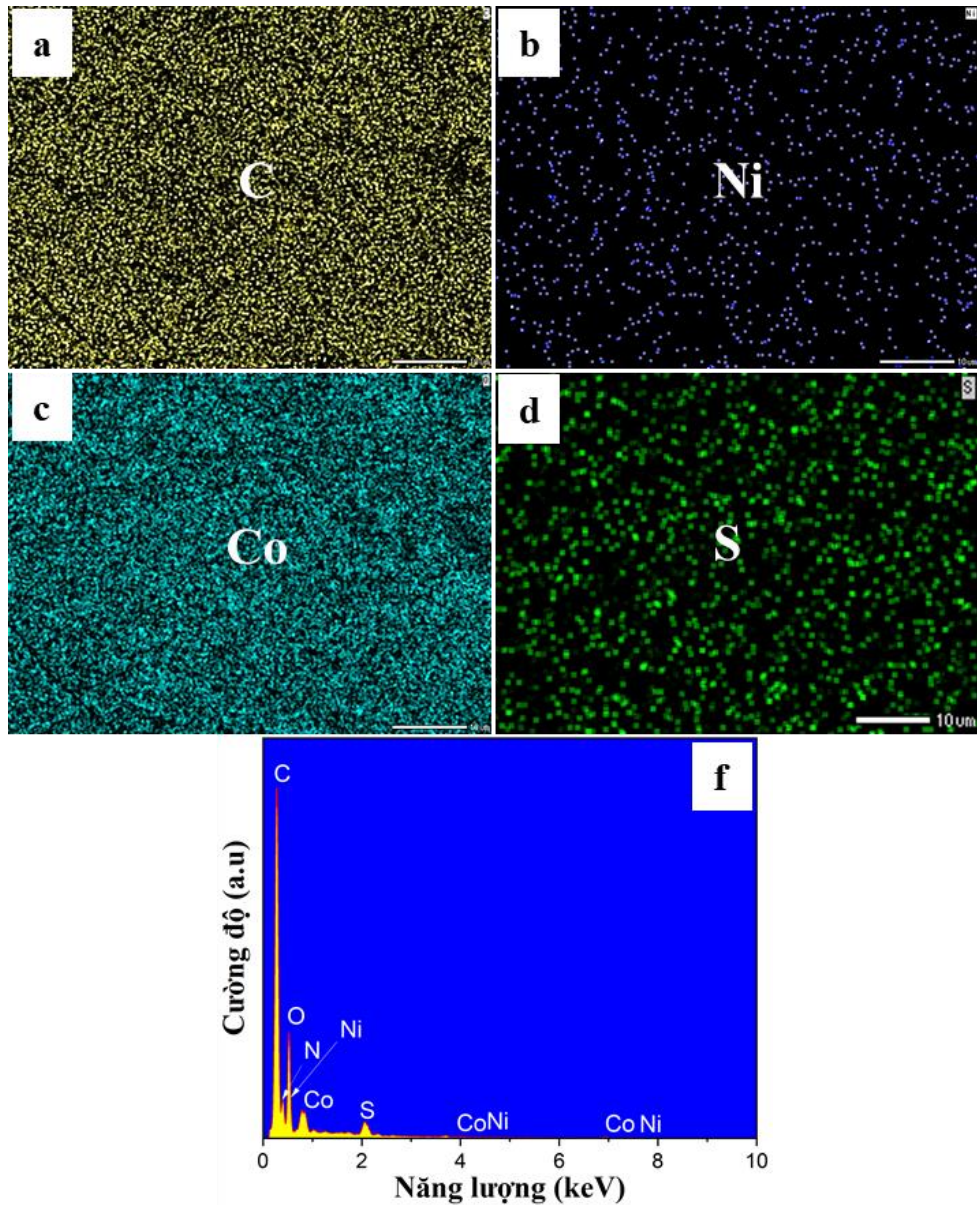


Hình 3.25. Ảnh SEM các mẫu CNCS



Hình 3.26. Ảnh TEM mẫu CNCS-2

Hình 3.27e trình bày phổ EDS của các mẫu, cho thấy sự xuất hiện của nguyên tố N tự pha tạp từ chitosan, điều này góp phần tăng khả năng thấm ướt vật liệu bằng cách thúc đẩy sự tiếp xúc của cacbon và chất điện phân, góp phần cải thiện hiệu suất điện hóa. Bảng 3.10 trình bày phần trăm số nguyên tử N của các mẫu CNCS, có thể thấy hàm lượng N có trong mẫu CNCS cao hơn so với mẫu CCSN và CNCO. Hàm lượng cao hơn này có thể do N được pha tạp thêm từ tiền chất thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$).



Hình 3.27. (a-d) Ảnh xạ EDX của C, Ni, Co, S và (e) phổ EDX của mẫu CNCS-2

Bảng 3.8. Hàm lượng N của các mẫu CNCS

Mẫu	CNCS-1	CNCS-2	CNCS-3
Hàm lượng N (% số nguyên tử)	10.41	11.76	11.46

Kết luận chương 3. Chương này đã đưa ra các quy trình chế tạo vật liệu và các tính chất vật liệu tương ứng, cụ thể:

i. Đã chế tạo được vật liệu aerogel cacbon từ chitosan thông qua các bước tạo gel, đông khô và cacbon hóa. Sử dụng glutaraldehyde làm tác nhân tạo liên kết ngang. Kết quả cho thấy khi sử dụng 2.5 ml GA (1% khối lượng) trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan thu được có độ xốp lớn với diện tích bề mặt riêng lớn nhất đạt $2341 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, đường kính lỗ xốp phân bố đa dạng (trung bình khoảng 0.99 nm) và hàm lượng nitơ khoảng $8.1 \div 9.3$ (% số nguyên tử).

ii. Đã chế tạo được vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan thông qua các bước tạo gel, đông khô và cacbon hóa. Cụ thể, tỷ lệ tốt nhất được lựa chọn là 6 mmol tiền chất $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng) và nhiệt độ nung ở $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Vật liệu tổ hợp thu được với sự phân bố đồng đều các hạt nano NiO trên nền cacbon từ chitosan. Hàm lượng nitơ khoảng $4.5 \div 5.2$ (% số nguyên tử). Đường kính lỗ trung bình khoảng 3,4 nm. Kích thước hạt nano NiO đạt trung bình khoảng $16 \div 20$ nm.

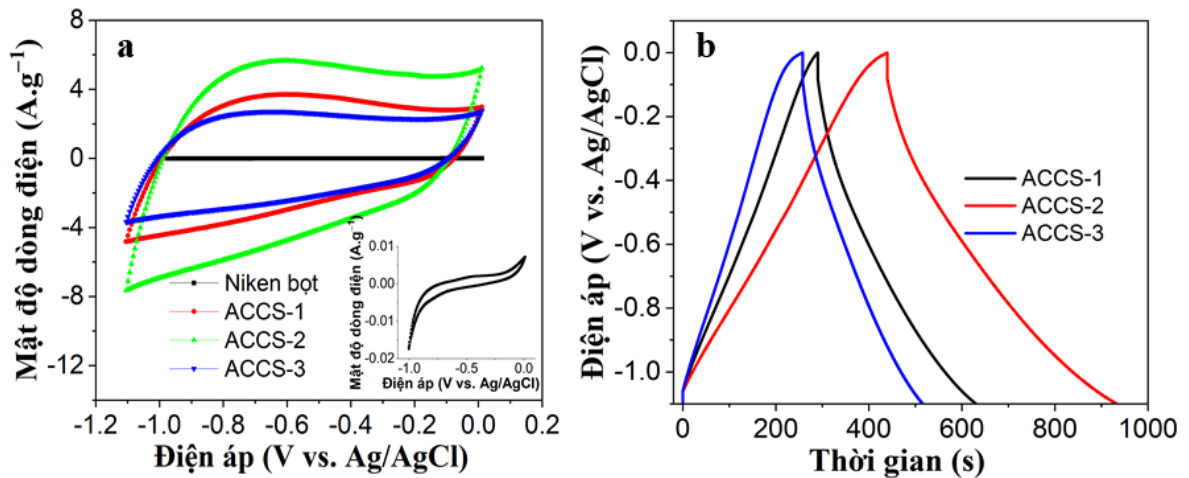
iii. Đã chế tạo được vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và cacbon từ chitosan thông qua các bước tạo gel, đông khô và cacbon hóa. Tỷ lệ tiền chất được lựa chọn là khoảng 2 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 4 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng) và nhiệt độ nung ở $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Vật liệu tổ hợp thu được có sự phân bố đồng đều các hạt nano NiCo_2O_4 trên nền cacbon từ chitosan và hàm lượng nitơ khoảng $2.9 \div 4.7$ (% số nguyên tử). Kích thước hạt nano NiCo_2O_4 đạt trung bình khoảng $14 \div 21$ nm.

iv. Đã chế tạo được vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan thông qua các bước tạo gel, đông khô và cacbon hóa. Tỷ lệ tiền chất được lựa chọn là khoảng 2 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 8 mml $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng) và nhiệt độ nung ở $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Vật liệu tổ hợp thu được có sự phân bố đồng đều các hạt nano NiCo_2S_4 trên nền cacbon từ chitosan và hàm lượng nitơ khoảng $10.4 \div 11.7$ (% số nguyên tử). Kích thước hạt nano NiCo_2S_4 đạt trung bình khoảng $8 \div 15$ nm.

4. CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC

4.1 Điện cực sử dụng vật liệu aerogel carbon từ chitosan

Đường cong CV của các mẫu ACCS ở tốc độ quét thế 50 mV.s^{-1} với điện áp từ -1.1 V đến 0.0 V được trình bày tại *Hình 4.1a*. Các đường cong CV của ba mẫu thể hiện hình dạng gần giống nhau, đặc trưng cho vật liệu điện dung lớp kép và quan sát thấy diện tích đường cong của mẫu ACCS-2 lớn hơn so với mẫu ACCS-1 và ACCS-3. Hình nhỏ trong *Hình 4.1a* trình bày đường cong CV của tấm nền bột niken, quan sát thấy diện tích đường cong CV của tấm nền bột niken rất nhỏ so với các mẫu ACCS, từ đó có thể bỏ qua điện dung của tấm nền bột niken đến điện dung tổng thể của điện cực ACCS. *Hình 4.1b* trình bày đường cong GCD của các mẫu tại mật độ dòng điện 1 A.g^{-1} với cửa sổ điện áp từ -1.1 V đến 0.0 V , cả ba đường cong GCD này có hình dạng đặc trưng của vật liệu cacbon, đường cong sạc xả gần đối xứng nhau và thời gian xả của mẫu ACCS-2 dài hơn hai mẫu còn lại. Điều này cũng phù hợp với kết quả kiểm tra đường cong CV.

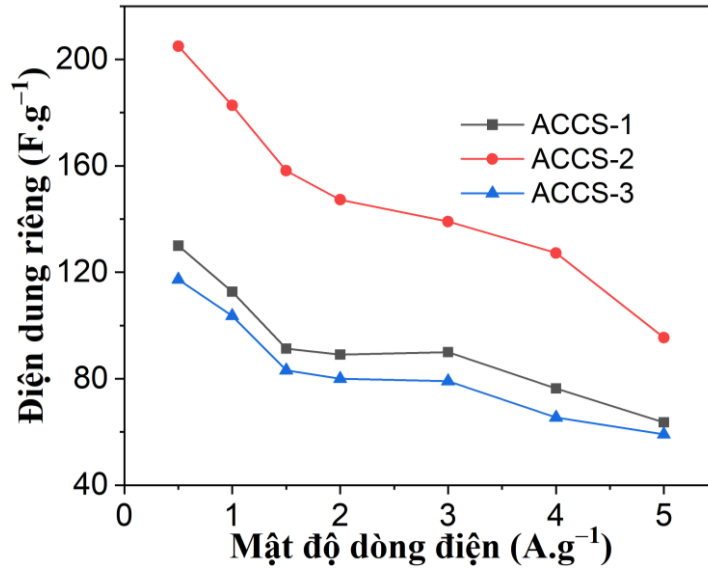


Hình 4.1. (a) Đường cong CV của các mẫu ACCS và tấm niken bột, (b)

Đường cong GCD của các mẫu ACCS

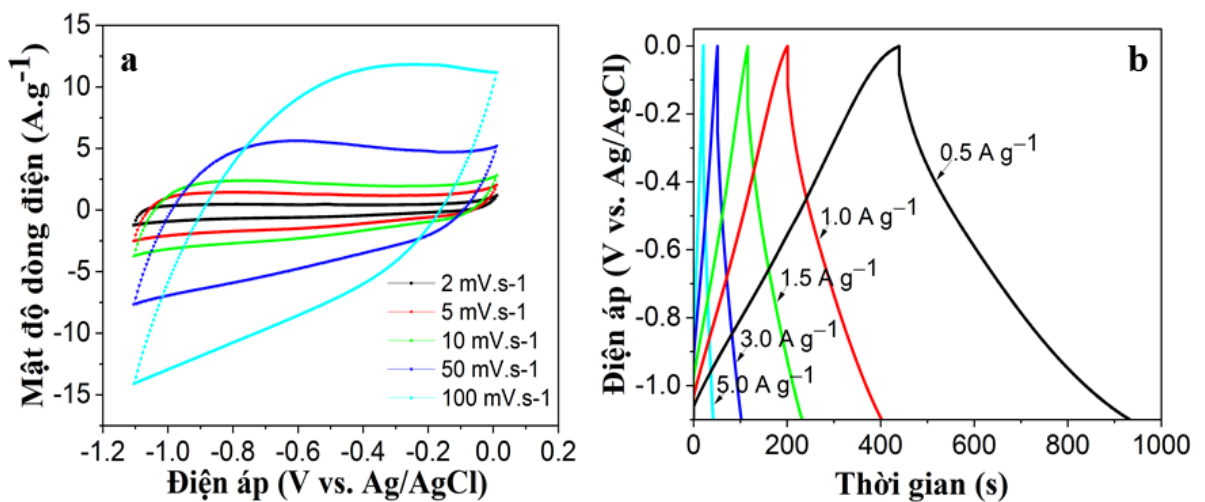
Điện dung riêng của các mẫu ACCS tính từ phép đo GCD được trình bày tại *Hình 4.2*. Mẫu ACCS-2 có điện dung riêng cao hơn so với hai mẫu còn lại, phù hợp với phép đo CV. Các giá trị điện dung riêng của ACCS-1, ACCS-2, và ACCS-3 lần lượt là 135 F.g^{-1} , 209 F.g^{-1} và 105 F.g^{-1} tại mật độ dòng 0.5 A.g^{-1} . Hiệu suất điện hóa tốt hơn của ACCS-2 so với ACCS-1 và ACCS-3 có thể là do hàm lượng N cao hơn (9.13 % so với 8.13 % và 8.6 %) và cấu trúc xốp tốt hơn của mẫu ACCS-2. Hàm lượng N cao và cấu trúc xốp làm tăng khả năng thấm

uốt của vật liệu bằng cách thúc đẩy sự tiếp xúc của vật liệu và chất điện phân, từ đó cải thiện hiệu suất điện hóa [35, 42].



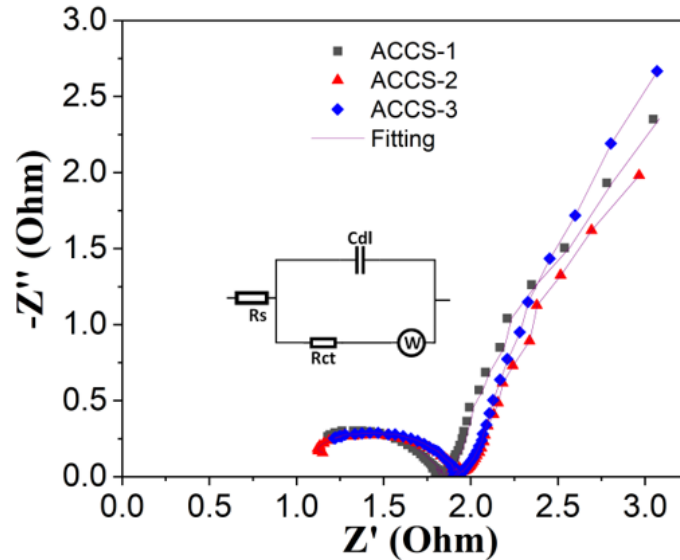
Hình 4.2. Điện dung riêng của các mẫu ACCS tại các mật độ dòng

Các đường cong CV của ACCS-2 ở các tốc độ quét khác nhau được trình bày tại *Hình 4.3a*. Hình dạng đường cong cho thấy sự ổn định ở các tốc độ quét thế, kể cả khi tốc độ quét thế tăng cao, cho thấy độ dẫn điện tốt và tốc độ khuếch tán cao của các ion chất điện phân trong các lỗ rỗng. Tương tự như vậy, các đường cong GCD của ACCS-2 cho thấy sự ổn định hình dạng ở các mật độ dòng điện khác nhau và thời gian xả gần bằng so với thời gian sạc (*Hình 4.3b*) cho thấy ACCS-2 có phản ứng thuận nghịch điện hóa tốt và điện trở nội tiếp tương đương thấp.



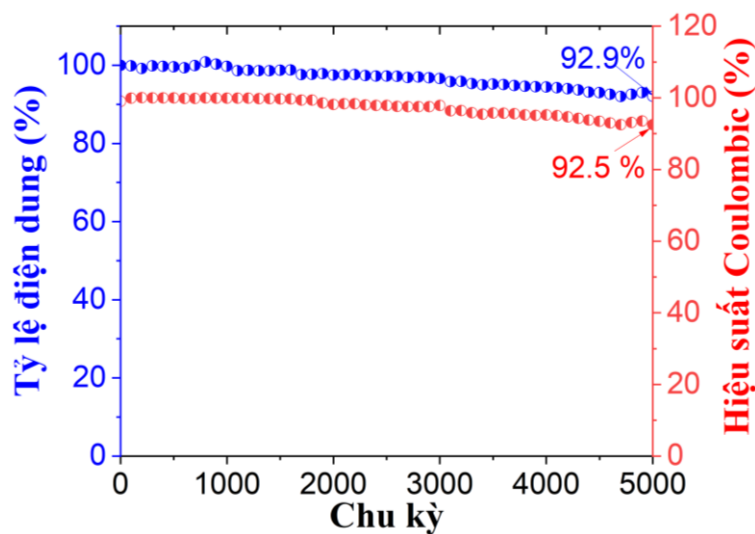
Hình 4.3. (a) Đường cong CV của mẫu ACCS-2 tại các tốc độ quét thế, (b) Đường cong GCD của mẫu ACCS-2 tại các mật độ dòng

Phép đo tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện để mô tả thêm đặc tính hoạt động điện hóa của điện cực. Biểu đồ Nyquist trong Hình 4.4 thể hiện các đường thẳng đứng ở tần số thấp (tương tự như trở kháng Warburg), cho thấy sự khuếch tán tốt của các ion đến điện cực và điện dung ổn định. Điện trở truyền điện tích của các mẫu ACCS-1, ACCS-2 và ACCS-3 lần lượt là 0.96Ω ; 0.87Ω và 0.99Ω . Kết quả này một lần nữa cho thấy mẫu ACCS-2 có hiệu suất điện hóa tốt hơn so với hai mẫu còn lại.



Hình 4.4. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu ACCS

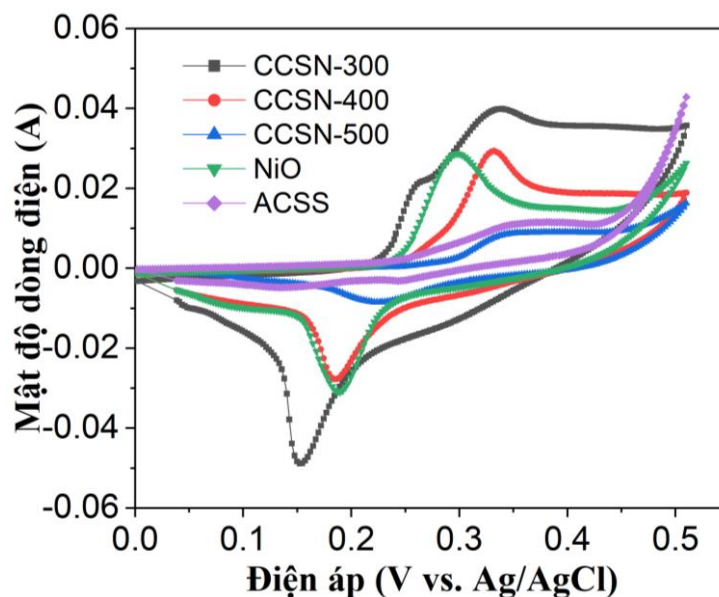
Hình 3.5 trình bày độ bền chu kỳ của vật liệu điện cực ACCS-2, cụ thể, sau 5000 chu kỳ với cửa sổ điện áp từ -1.1 V đến 0 V tại mật độ dòng điện 5 A.g^{-1} , điện cực ACCS-2 có khả năng lưu giữ gần 93 % điện dung ban đầu và hiệu suất Coulombic vẫn còn trên 92 %.



Hình 4.5. Tỷ lệ duy trì điện dung của mẫu ACCS-2 tại mật độ dòng 5 A.g^{-1}

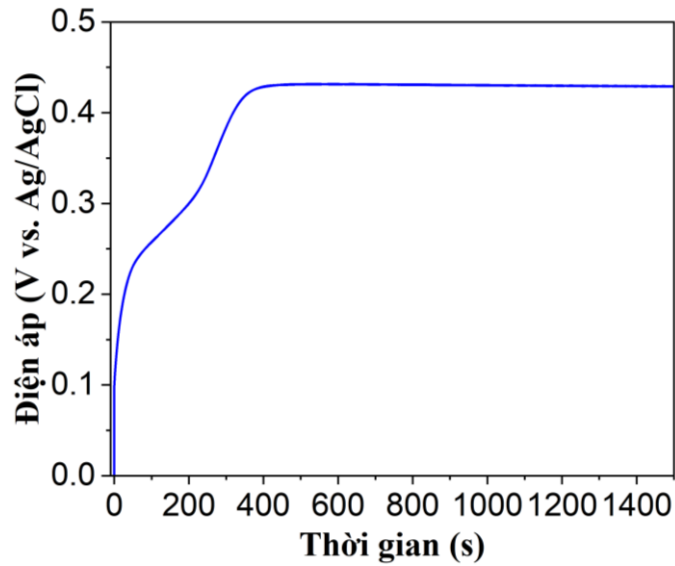
4.2 Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan

Hình 4.6 trình bày các đường cong CV của các loại vật liệu ở tốc độ quét 50 mV.s^{-1} trong khoảng điện áp từ 0.0 V đến 0.5 V. Đường cong CV của NiO và tất cả các mẫu CCSN hiển thị một cặp đỉnh oxi hóa khử riêng biệt, cho thấy rằng cả hai đều có các đặc điểm của điện dung giả điện hình gây ra bởi quá trình chuyển đổi Farada thuận nghịch giữa Ni^{2+} và Ni^{3+} . Trong số đó, đường cong CV của CCSN-300 có diện tích lớn nhất, đồng nghĩa với hiệu suất điện hóa tốt hơn. Có hai lý do giải thích cho hiện tượng này: (i) Cacbon từ chitosan có tác dụng ngăn chặn sự kết tụ của các hạt nano NiO và cung cấp diện tích bề mặt cao, dẫn đến phạm vi hoạt động điện rộng hơn cho các phản ứng oxi hóa khử; (ii) CCSN-300 có diện tích bề mặt riêng và hàm lượng nguyên tử N cao hơn so với các mẫu khác (5.11 % so với 4.47 % và 4.74 %), giúp khả năng thấm ướt vật liệu tốt hơn và ion chất điện phân khuếch tán khắp bề mặt vật liệu dễ dàng hơn và tăng các vị trí hoạt động; (iii) Ngoài ra, ở nhiệt độ cacbon hóa 300 °C sự hình thành các oxit kim loại trên nền cacbon từ chitosan tốt hơn so với tại nhiệt độ 400 °C và 500 °C.



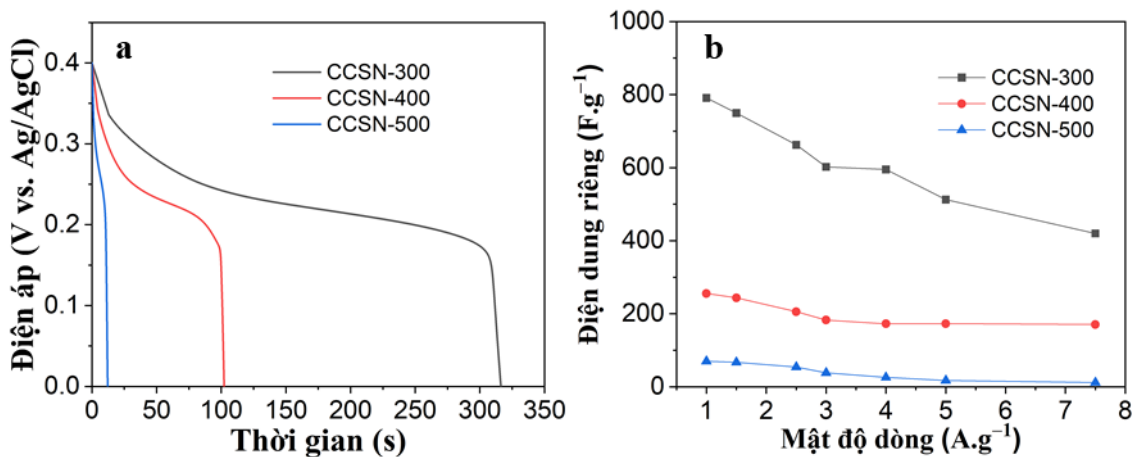
Hình 4.6. Đường cong CV của các điện cực ACCS, NiO và CCSN

Từ cơ sở dữ liệu của đường cong CV, tiến hành khảo sát khả năng sạc với cửa sổ điện áp đặt từ 0.0 V đến 0.5 V. Tuy nhiên, kết quả chỉ ra rằng điện cực CCSN-2 không thể đạt đến 0.5V (Hình 4.7), điều này có thể là do trong khoảng điện áp 0.4 V ÷ 0.5 V, điện dung riêng của điện cực tương đối nhỏ. Với đường cong CV thể hiện cặp đỉnh oxi hóa khử trong khoảng 0.15 V ÷ 0.35 V, khả năng sạc và xả ở mức 0.4 V là hoàn toàn phù hợp.



Hình 4.7. Đường cong sạc của điện cực CCSN-2 tại mật độ dòng điện 1 A.g^{-1}

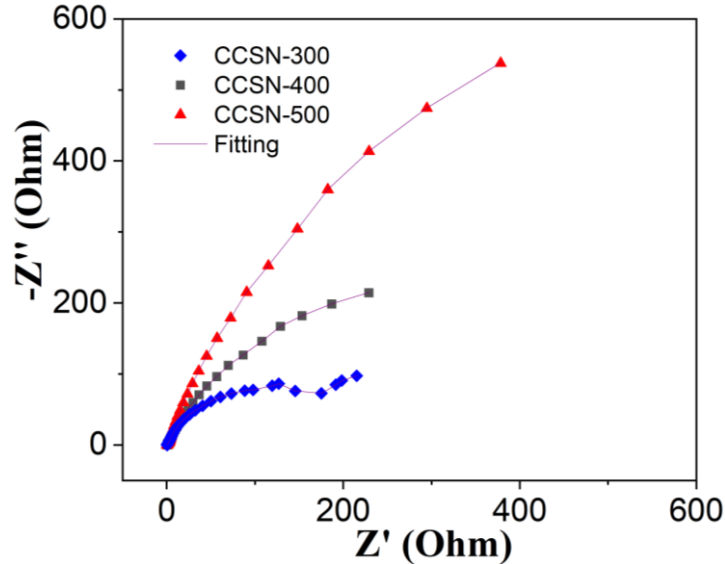
Hình 4.8a trình bày đường cong phóng điện ở mật độ dòng điện 1 A.g^{-1} với cửa sổ điện áp từ 0.4 V đến 0.0 V của các mẫu CCSN.



Hình 4.8. (a) Đường cong phóng điện của các điện cực CCSN tại mật độ dòng 1 A.g^{-1} , (b) Điện dung riêng của các điện cực CCSN tại các mật độ dòng điện

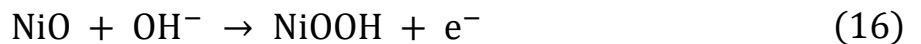
Từ đồ thị cho thấy hình dạng đường phóng điện của 3 mẫu tương đối giống nhau, thể hiện đặc trưng của vật liệu lai giữa vật liệu giả điện dung và điện dung lớp kép, kết quả cũng cho thấy thời gian xả của mẫu CCSN-300 dài nhất. *Hình 4.8b* trình bày điện dung riêng của các điện cực ở các mật độ dòng điện khác nhau tính từ đường cong phóng điện, điện dung riêng của các điện cực CCSN-300, CCSN-400 và CCSN-500 tương ứng là 790, 253 và 78 F.g^{-1} tại mật độ dòng điện 1 A.g^{-1} . Từ phép đo GCD, điện cực CCSN-300 có điện dung cao nhất, phù hợp với kết quả khảo sát đường cong CV và các kết quả phân tích tính chất vật liệu.

Phép đo tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện để mô tả thêm đặc tính hoạt động điện hóa của vật liệu điện cực và được trình bày trong *Hình 4.9*. Tất cả ba điện cực đều thể hiện điện trở truyền điện tích nhỏ (R_{ct}) và tổng điện trở của điện cực CCSN-300 thấp hơn hai loại còn lại.

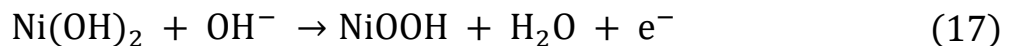


Hình 4.9. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu CCSN

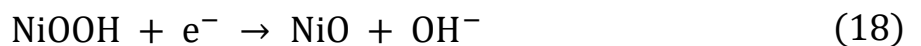
Từ các kết quả đánh giá tính chất vật liệu và điện hóa, chúng tôi cho rằng nhiệt độ thích hợp để carbon hóa là khoảng 300 °C. Tiếp theo, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng tiền chất $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ đến tính chất điện hóa của vật liệu điện cực CCSN tại nhiệt độ carbon hóa là 300 °C. *Hình 4.10a* trình bày đường cong CV của các điện cực vật liệu CCSN-1, CCSN-2, CCSN-3 tại tốc độ quét thế $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ và *Hình 4.10b* trình bày đường cong phóng điện của các điện cực vật liệu CCSN tại mật độ dòng $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Ngoài NiO thì vật liệu CCSN có chứa cả $Ni(OH)_2$, vì vậy quan sát thấy hai đỉnh oxy hóa xung quanh 0.25V và 0.35 V (quét anốt). Các đỉnh tại 0.35V liên quan đến phản ứng [14]:



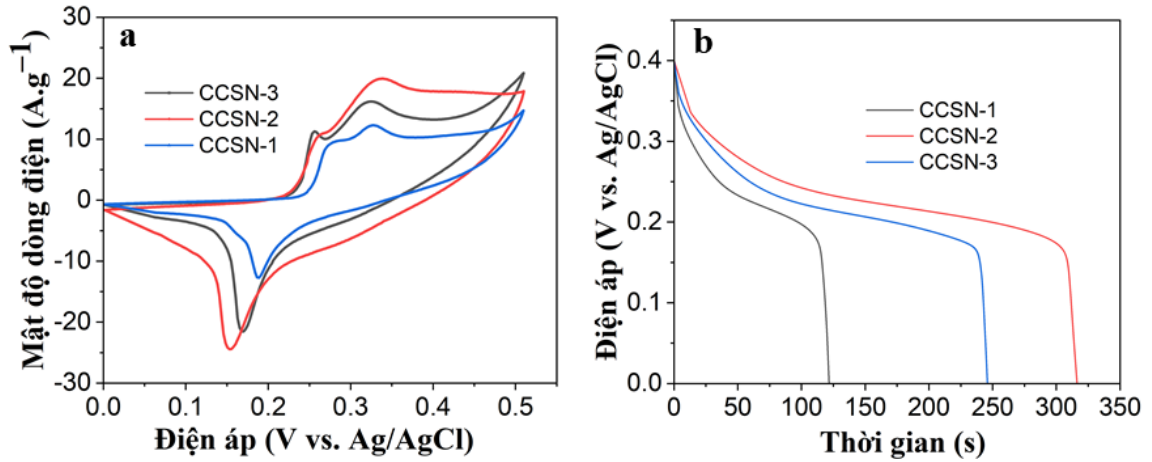
Các đỉnh oxy hóa xung quanh 0,25 V liên quan đến các phản ứng:



Do bản chất không ổn định của $Ni(OH)_2$ trong môi trường kiềm, vì thế chỉ quan sát thấy một đỉnh khử xung quanh 0.17 V (quét catốt). Đỉnh oxy hóa này liên quan đến các phản ứng:

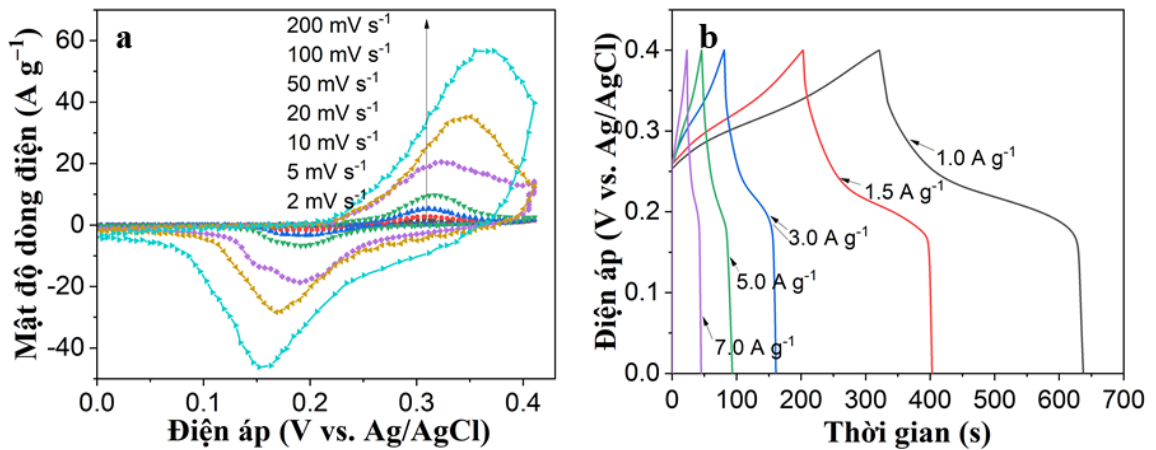


Kết quả chỉ ra rằng điện cực CCSN-2 với tỷ lệ tiền chất hợp lý nhất thể hiện hiệu suất điện hóa cao hơn cả.



Hình 4.10. (a) Đường cong CV của các điện cực CCSN, (b) Đường cong phóng điện của các điện cực CCSN

Hình 4.11a trình bày đường cong CV của điện cực CCSN-2 tại các tốc độ quét thế khác nhau với cửa sổ điện áp từ 0.0 V đến 0.4 V.

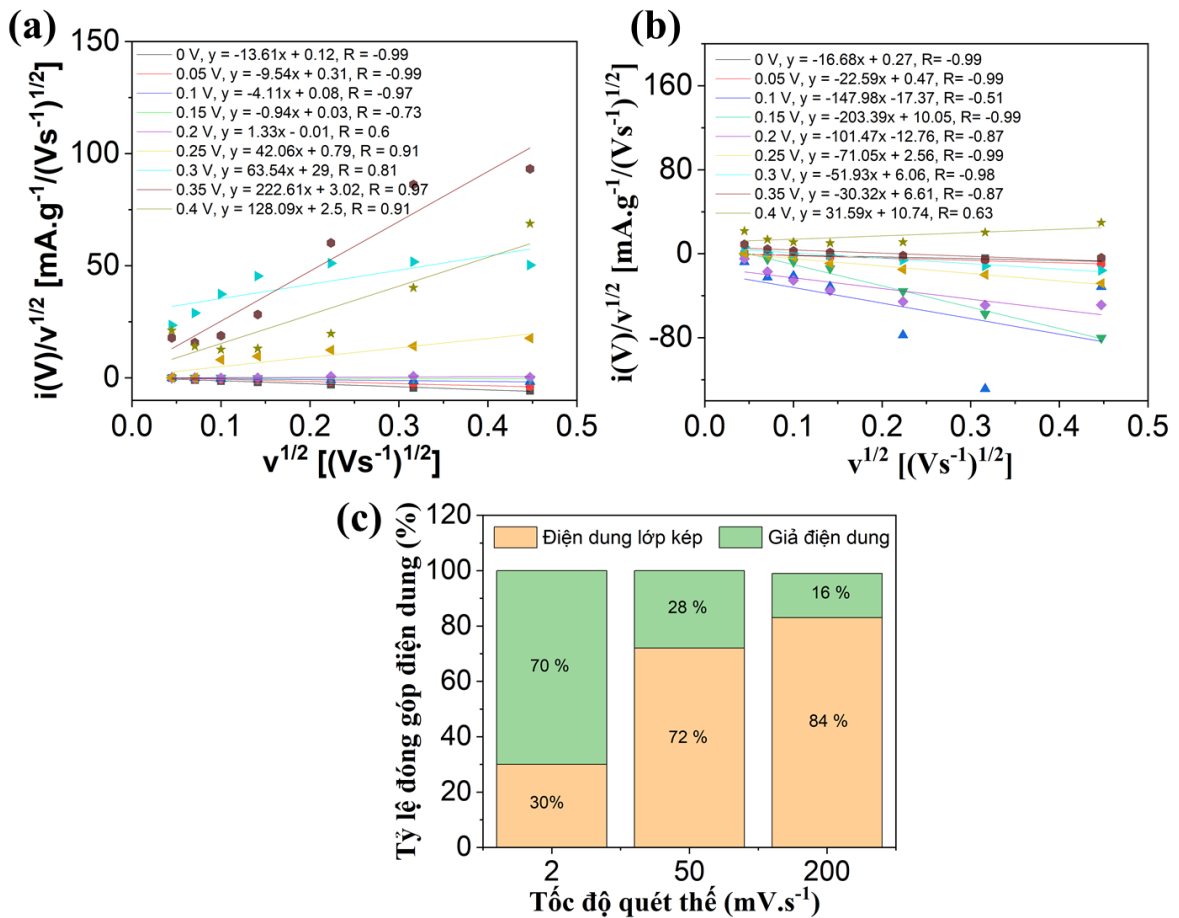


Hình 4.11. (a) Đường cong CV của điện cực CCSN-2, (b) Đường cong GCD của điện cực CCSN-2

Mật độ dòng điện cực đại anốt và catốt tăng tuyến tính với tốc độ quét thế, cho thấy vật liệu tổ hợp CCSN-2 đã chế tạo có phản ứng oxi hóa khử tốt trong quá trình lưu trữ điện tích. Hơn nữa, các đỉnh oxi hóa khử rõ ràng vẫn được quan sát thấy ở tốc độ quét cao (200 mV.s^{-1}), điều này chứng tỏ sự vận chuyển nhanh chóng của các electron và ion chất điện phân trong điện cực. Đường cong GCD của điện cực CCSN-2 ở các mật độ dòng điện khác nhau trong khoảng điện thế từ 0.4 V đến 0.0 V được trình bày trong Hình 4.11b. Quan sát thấy ở các mật độ dòng điện, đường cong phóng điện hiển thị một đường bình nguyên và độ rộng tăng khi mật độ dòng điện giảm.

Từ phép đo GCD, các giá trị điện dung của điện cực CCSN-2 được tính lần lượt là 790, 749, 662, 602, 595, 512 và 420 F.g^{-1} ở mật độ dòng điện là 1.0; 1.5; 2.5; 3.0; 4.0; 5.0 và 7.5 A.g^{-1} . Sự suy giảm điện dung ở mật độ dòng điện cao có thể do không đủ thời gian để các ion điện phân khuếch tán vào các lỗ rỗng bên trong của vật liệu điện cực và sự phá hủy các hạt nano NiO.

Các giá trị k_1 và k_2 ở các giá trị điện áp 0 V, 0.05 V, 0.1 V, 0.15 V, 0.2 V, 0.25 V, 0.3 V, 0.35 V và 0.4 V (trong cả quá trình quét anot và catốt) được trình bày trong Hình 4.12a,b. Hình 4.12c trình bày các tỷ lệ đóng góp điện dung của từng thành phần, đối với điện cực CCSN-2 ở tốc độ quét 2 mV.s^{-1} , chúng tôi đã tính toán rằng điện dung được đóng góp bởi điện dung lớp kép chiếm khoảng 30 % tổng điện dung, trong khi ở tốc độ quét 50 mV.s^{-1} và 200 mV.s^{-1} , giá trị này tăng lên lần lượt là 72 % và 84 %. Như vậy, quan sát thấy rằng sự đóng góp bởi thành phần điện dung lớp kép tăng khi tăng tốc độ quét thế, trong khi sự đóng góp của thành phần giả điện dung giảm theo tốc độ quét thế.

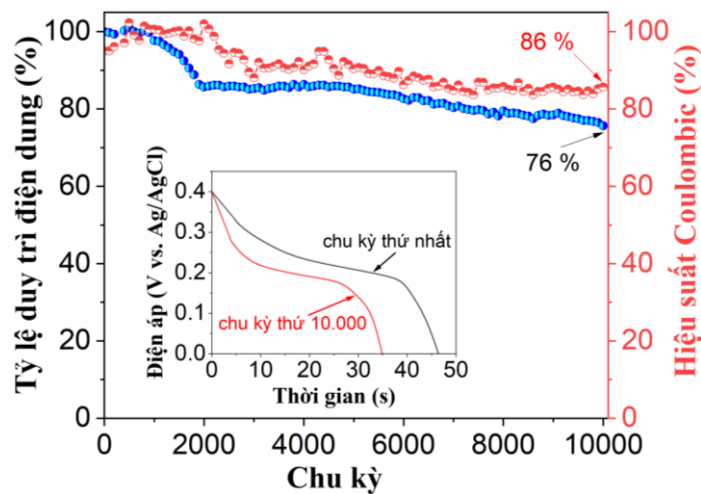


Hình 4.12. (a) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét anot, (b) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét catốt và (c) Tỷ lệ đóng góp điện dung

Bảng 4.1 so sánh hiệu suất điện hóa của điện cực CCSN-2 với một số các công bố liên quan gần đây. Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng cao hơn so với các vật liệu cacbon từ chitosan, điều này có được là do sự đóng góp của thành phần giả điện dung do NiO và Ni(OH)₂ tạo ra. Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan cũng cho thấy điện dung riêng cao hơn một số vật liệu tổ hợp chứa NiO và graphene, điều này có thể là do sự hiện diện của nitơ (5.11 %) trong chitosan.

Bảng 4.1. So sánh hiệu suất điện hóa của điện cực CCSN-2 với một số các công bố liên quan gần đây

Vật liệu điện cực	Điện dung riêng (F.g ⁻¹)	Mật độ dòng điện (A.g ⁻¹)	Chất điện phân	TLTK
Chitosan-based cacbon	210	1	KOH 6M	[165]
Chitosan-based cacbon	958.33	5	KOH 6M	[166]
Chitosan-based cacbon	110	5 mV s ⁻¹	KOH 6M	[167]
Chitosan-based cacbon	197	0.2	KOH 6M	[168]
Chitosan-based cacbon	41	1	Na ₂ SO ₄ 1M	[169]
Bagasse-based cacbon	142.1	0.5	KOH 6M	[41]
Chitosan-Mxene	257	5	KOH 3M	[170]
Graphene-NiO	240	3 mV s ⁻¹	KOH 6M	[171]
Graphene-NiO	632	2	KOH 6M	[172]
Cacbon chitosan-NiO	790	1	KOH 6M	Nghiên cứu này



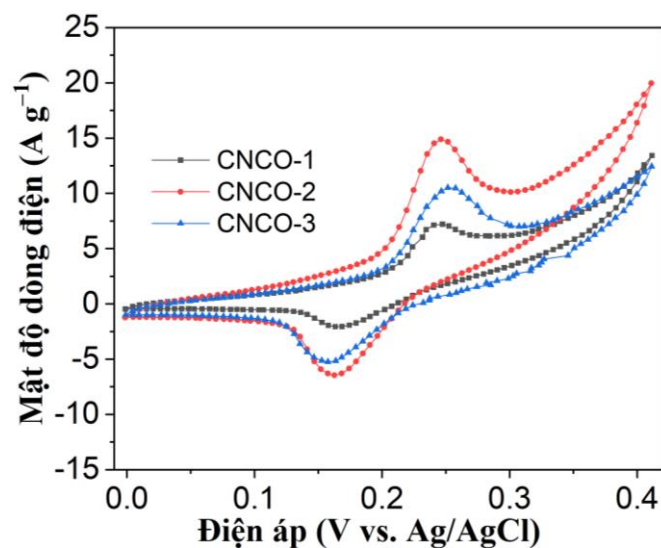
Hình 4.13. Độ bền chu kỳ của điện cực CCSN-300 tại mật độ dòng 5.0 A.g⁻¹

Để đánh giá độ bền của điện cực CCSN-2, chúng tôi đã thực hiện phép đo GCD trong 10000 chu kỳ sạc/xả tại mật độ dòng điện 5.0 A.g⁻¹, kết quả được

thể hiện trong *Hình 4.13*. Điện dung riêng đã giảm trên 20 % so với giá trị ban đầu sau 10000 chu kỳ. Ngoài ra, hiệu suất Coulombic của điện cực CCSN-300 luôn nằm trong khoảng 85 ÷ 100 % trong toàn bộ 10000 chu kỳ. Nguyên nhân chính của sự suy giảm điện dung có thể là do NiO trong vật liệu tổ hợp bị phân rã trong quá trình nạp/phóng điện. Bên cạnh đó, sự co và giãn thể tích của NiO do các phản ứng oxi hóa khử trong quá trình nạp/phóng điện có thể ảnh hưởng đến quá trình vận chuyển ion chất điện phân và mất mát khối lượng vật liệu.

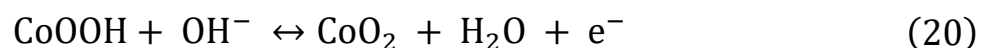
4.3 Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄ và cacbon từ chitosan

Hình 4.14 biểu diễn các đường cong CV của vật liệu tổ hợp CNCO-1, CNCO-2, CNCO-3 ở tốc độ quét 5 mV.s⁻¹ với cửa sổ điện áp từ 0.0 V ÷ 0.4 V.



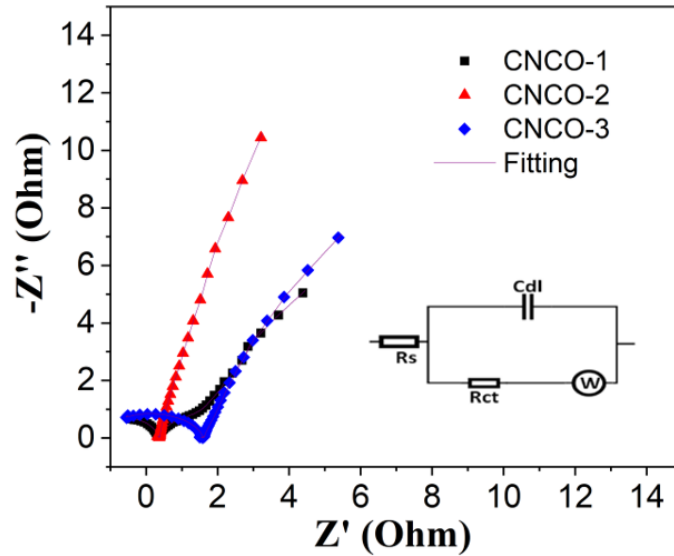
Hình 4.14. Đường cong CV của các điện cực CNCO tại mật độ dòng 5 A.g⁻¹

Đường cong CV của CNCO-2 lớn hơn so với đường cong CV của các điện cực còn lại CNCO-1 và CNCO-3, điều này cho thấy điện dung của điện cực CNCO-2 lớn hơn cả. Cặp đỉnh oxi hóa khử trong đường cong CV chỉ rõ tính chất giả điện dung của vật liệu CNCO do phản ứng Faradaic liên quan đến Ni và Co, có thể được trình bày theo phương trình (19), (20) như sau [17,18]:

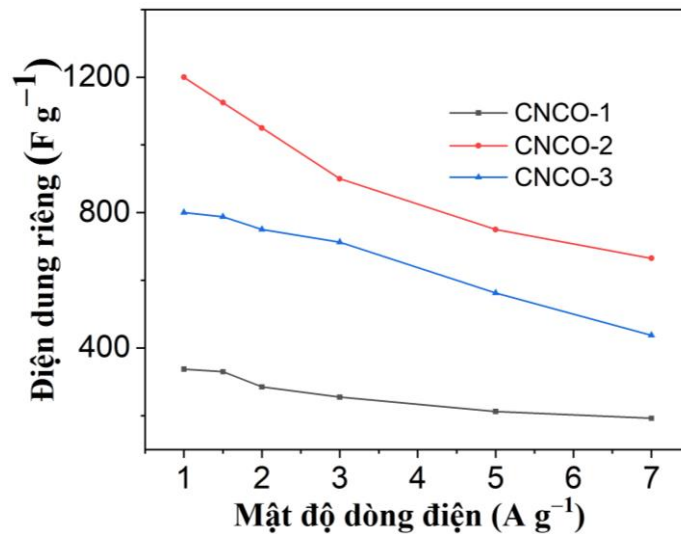


Phổ tổng trở điện hóa (*Hình 4.15*) có thể được chia thành các vùng tần số cao và tần số thấp. Trong vùng tần số cao, giao điểm của hình bán nguyệt với trục thực biểu thị R_s và bán kính của hình bán nguyệt biểu thị điện trở truyền điện tích R_{ct} . Ở vùng tần số thấp, biểu đồ Warburg đặc trưng được quan sát, biểu thị cho điện dung cao do các ion chất điện phân khuếch tán nhanh hơn đến vật liệu điện cực. Ở vùng tần số cao, bán kính hình bán nguyệt rất nhỏ, biểu thị

điện trở chuyển điện tích do phản ứng Faradaic gây ra và điện dung hai lớp rất nhỏ, thể hiện đặc tính hiệu suất cao của vật liệu. Từ đồ thị EIS, giá trị R_{ct} của các điện cực CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 lần lượt là khoảng 1.35 Ω , 1.38 Ω , 2.58 Ω .



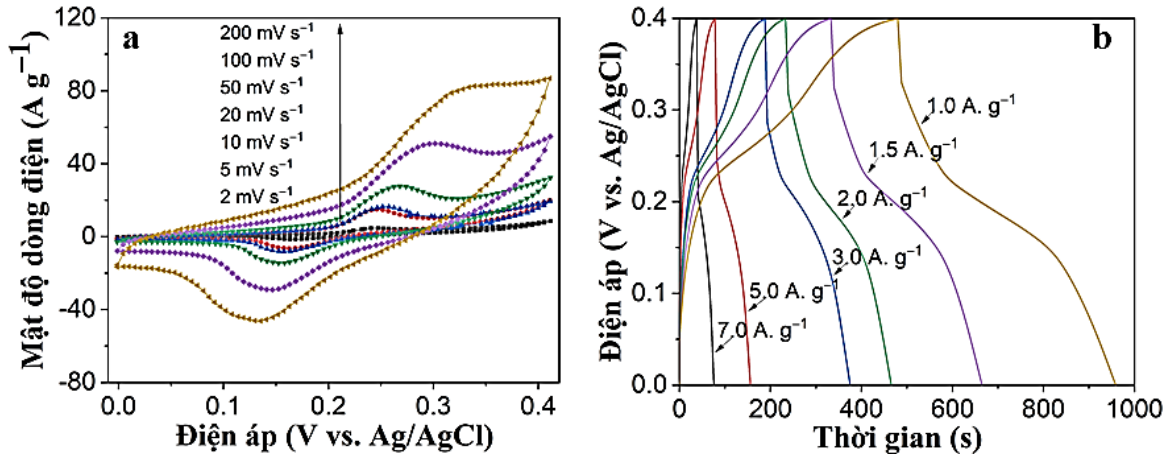
Hình 4.15. Phổ tổng trở EIS của điện cực CNCO



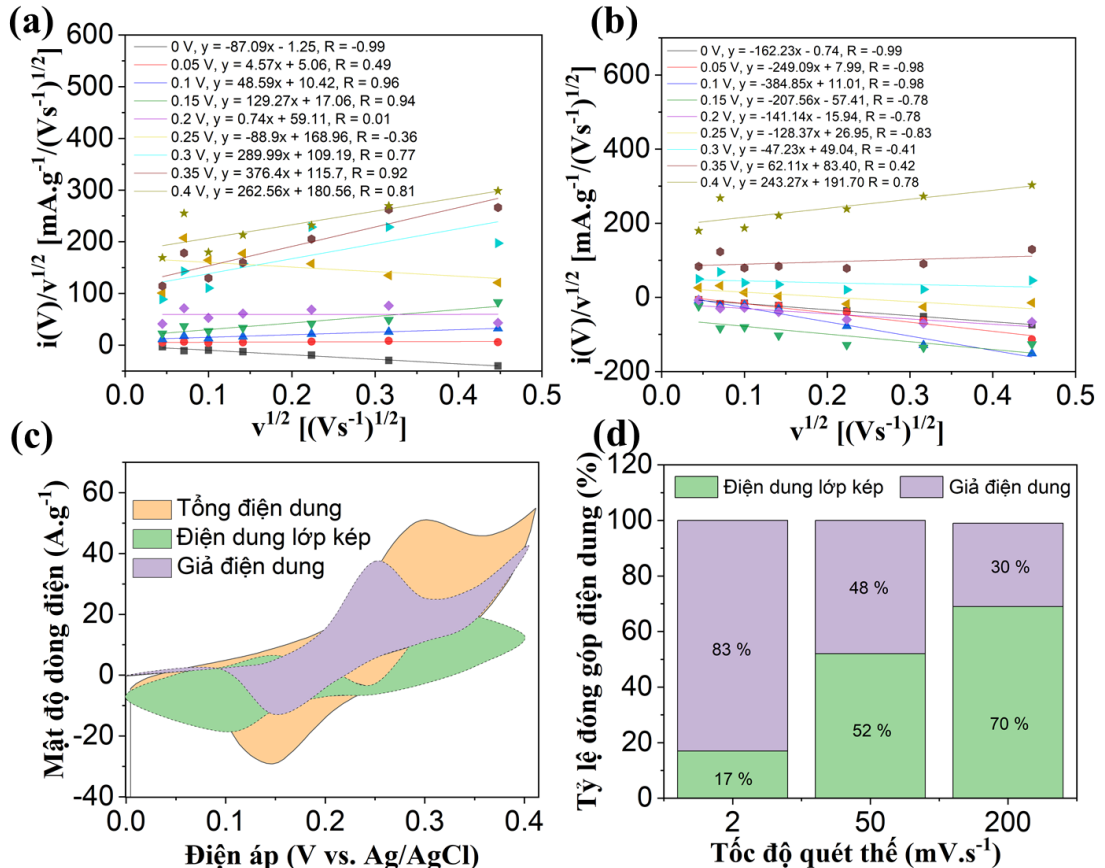
Hình 4.16. Điện dung riêng của các điện cực CNCO tại các mật độ dòng

Hình 4.16 cho thấy điện dung riêng của các điện cực CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 ở các mật độ dòng điện khác nhau, điện cực CNCO-2 có điện dung riêng cao hơn CNCO-1 và CNCO-3, điều này phù hợp với kết quả từ phép đo đường cong CV. Hiệu suất điện hóa tốt hơn của CNCO-2 là do hàm lượng N cao (4.72 % so với 2.98 % và 3.63 %), cấu trúc xốp tốt hơn và sự hình thành các hạt $NiCo_2O_4$ trên nền cacbon từ chitosan tốt hơn so với các mẫu CNCO-1 và CNCO-3. Giá trị điện dung riêng C_s tính từ phép đo đường cong phóng điện

của các điện cực CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 ở mật độ dòng điện 1.0 A.g^{-1} lần lượt là 337 F.g^{-1} , 1200 F.g^{-1} và 800 F.g^{-1} .



Hình 4.17. (a) Đường cong CV của điện cực CNCO-2 tại các tốc độ quét thế, (b) Đường cong GCD của điện cực CNCO-2 tại các mật độ dòng



Hình 4.18. (a) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét anot, (b) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét catốt (c) Điện dung thành phần và (d) Tỷ lệ đóng góp điện dung

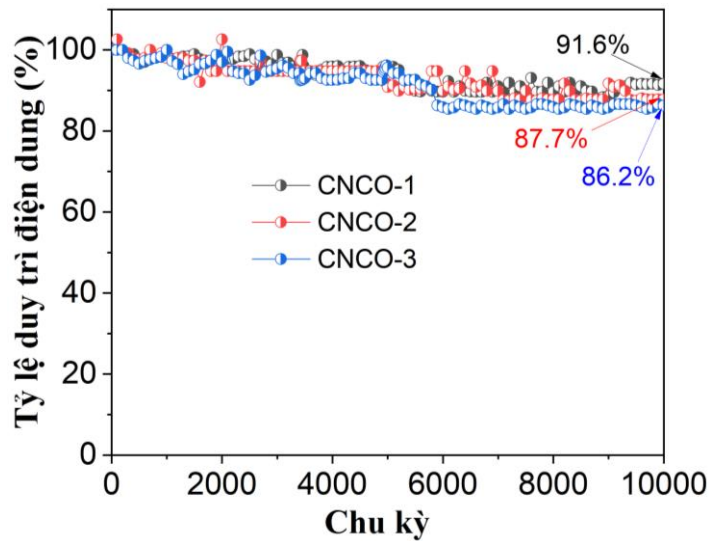
Hình 4.17a trình bày các đường cong CV của điện cực CNCO-2 ở các tốc độ quét thế khác nhau từ $2.0 \div 100 \text{ mV.s}^{-1}$. Quan sát thấy rằng các đỉnh oxy hóa khử giảm khi tăng tốc độ quét thế, điều này cho thấy tại tốc độ quét thế

thấp, việc lưu trữ năng lượng chủ yếu ở dạng giả điện dung do các phản ứng oxi hóa khử và ở tốc độ quét cao hơn, điện dung giả này giảm dần và lưu trữ năng lượng dần dần chuyển sang cơ chế điện dung hai lớp. Điều này chứng tỏ vật liệu tổ hợp gồm cacbon chứa N từ chitosan và NiCo_2O_4 có sự kết hợp tốt với nhau và đều đóng góp các thành phần điện dung để nâng cao hiệu suất điện hóa tổng thể của điện cực. Kết luận này được chứng minh thêm bằng kết quả tính toán sự đóng góp của từng thành phần điện dung. Các giá trị k_1 và k_2 ở các giá trị điện áp 0 V, 0.05 V, 0.1 V, 0.15 V, 0.2 V, 0.25 V, 0.3 V, 0.35 V và 0.4 V (trong cả quá trình quét anot và catot) như thể hiện trong *Hình 4.18a,b*. Từ các giá trị k_1, k_2 tính toán mật độ dòng điện từng thành phần và được biểu diễn dưới dạng đường cong CV trình bày tại *Hình 4.18c*. *Hình 4.18d* trình bày các tỷ lệ đóng góp điện dung của từng thành phần, đối với điện cực CNCO thành phần giả điện dung tại tốc độ quét 2 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} và 200 mV.s^{-1} lần lượt là 83 %, 48 % và 30 %. Điện dung được đóng góp bởi điện dung lớp kép chiếm khoảng 17 %, 52 % và 70 % tổng điện dung ở tốc độ quét 2 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} và 200 mV.s^{-1} .

Hình 4.17b cho thấy các đường cong phóng điện của các điện cực CNCO-2 ở các mật độ dòng điện khác nhau từ $1.0 \div 7.0 \text{ A.g}^{-1}$. Điện dung riêng của điện cực CNCO-2 ở mật độ dòng điện 1.0 A.g^{-1} và 7.0 A.g^{-1} lần lượt là 1200 F.g^{-1} và 665 F.g^{-1} . Đường cong GCD cho thấy khi mật độ dòng điện tăng thì thời gian xả sẽ giảm. Điều này là do khi tăng mật độ dòng dẫn đến sự thay đổi nhanh chóng của điện áp hoạt động. Các đường cong GCD không tuyến tính và khác với vật liệu điện dung lớp kép, thể hiện cả tính chất giả điện dung của vật liệu điện cực CNCO.

Các điện cực CNCO-1, CNCO-2, CNCO-3 cho thấy độ bền chu kỳ tốt, được đánh giá sau 10000 chu kỳ sạc/xả tại mật độ dòng điện 7.0 A.g^{-1} . Khả năng duy trì điện dung của các điện cực CNCO-1, CNCO-2, CNCO-3 lần lượt là 91.6 %, 87.7 % và 86.2 % như trong *Hình 4.19*. *Bảng 4.2* trình bày so sánh kết quả của nghiên cứu này với một số công bố trước đó. Vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng cao hơn so với một số các vật liệu tổ hợp sử dụng cacbon hoạt tính, điều này có được là do sự hiện diện của nitơ trong chitosan. Vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và cacbon từ chitosan cũng cho thấy điện dung riêng tương đương với một số vật liệu tổ hợp chứa graphene khử, điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn trong siêu tụ

điện của vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và cacbon từ chitosan. Dựa trên kết quả trên, chúng tôi quyết định chọn điện cực CNCO-2 và CNCO-3 cho bước đánh giá tiếp theo về siêu tụ điện.



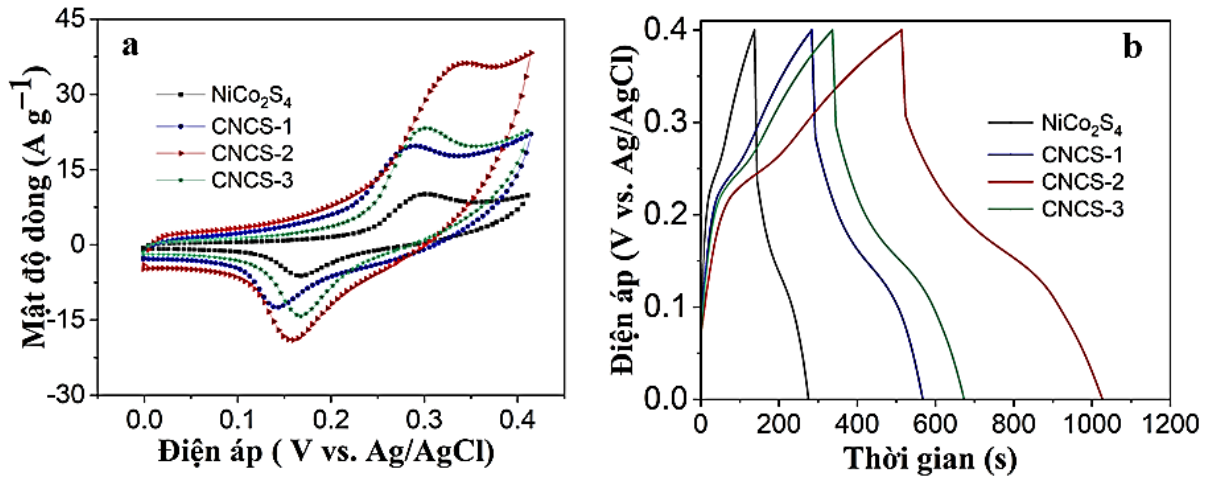
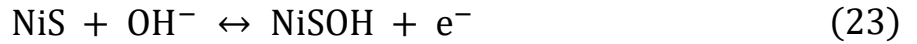
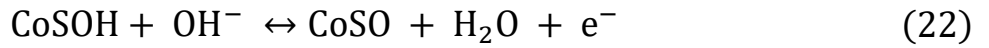
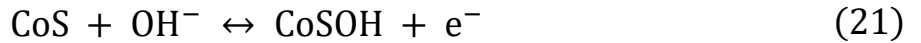
Hình 4.19. Tỷ lệ duy trì điện dung của các điện cực CNCO tại mật độ dòng 7 A.g^{-1}

Bảng 4.2. So sánh kết quả của nghiên cứu này với một số công bố trước

Vật liệu điện cực	Điện dung riêng (F g^{-1})	Mật độ dòng điện (A g^{-1})	Chất điện phân	TLTK
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$	1388	0.5	6M KOH	[107]
3D rGN/ NiCo_2O_4	708	1	1M KOH	[163]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$	1217	1	6M KOH	[173]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$	970	20	6M KOH	[174]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$	1402	1	6M KOH	[175]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$	1238	1	2M KOH	[176]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	995.2	10	6M KOH	[177]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NF}$	1300	1	2M KOH	[178]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{SCA}$	473	5 mV s^{-1}	6M KOH	[179]
Cacbon chitosan- NiCo_2O_4	1200	1	6M KOH	Nghiên cứu này

4.4 Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan

Hình 4.20a trình bày các đường cong CV của vật liệu NiCo_2S_4 và vật liệu tổ hợp CNCS-1, CNCS-2, CNCS-3 ở tốc độ quét 50 mV.s^{-1} với cửa sổ điện áp từ 0.0 V đến 0.4 V. Đường cong CV của tất cả các mẫu thể hiện hình dạng đương cong gần như giống nhau và hình dạng của chúng cho thấy đặc tính giả điện dung, có thể được quy cho các quá trình oxi hóa khử Faradaic thuận nghịch của $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ và $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ theo như sau:

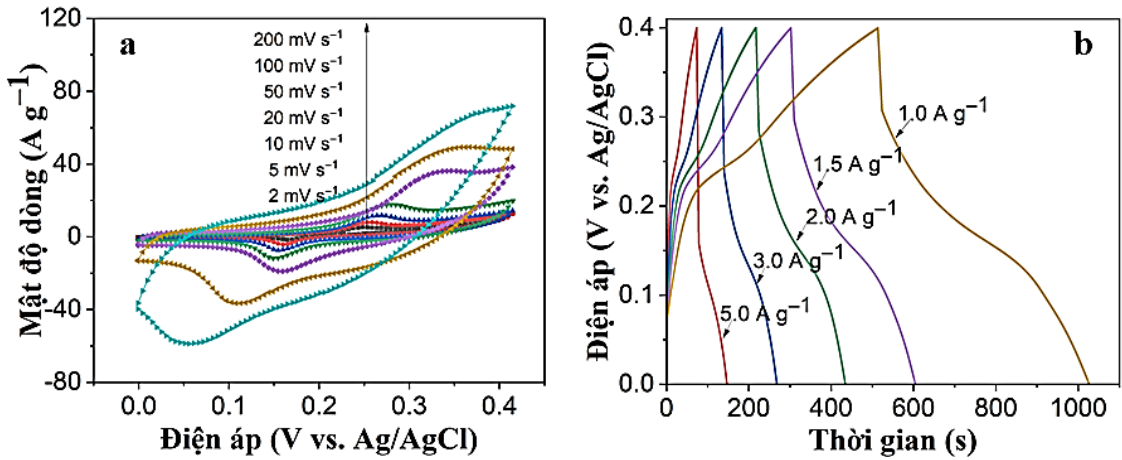


Hình 4.20. (a) Đường cong CV của mẫu NiCo_2S_4 và CNCS, (b) Đường cong GCD của mẫu NiCo_2S_4 và CNCS

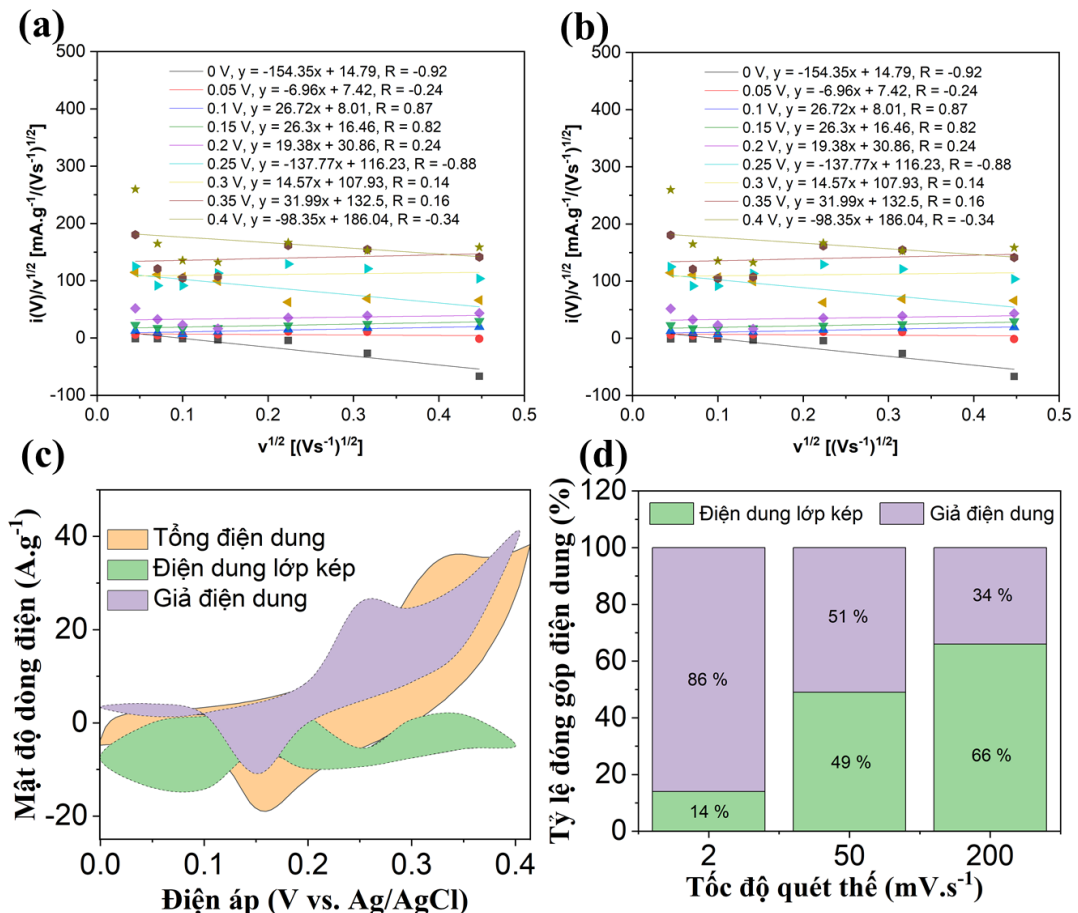
Ngoài ra, diện tích đường cong CV của điện cực CNCS-2 lớn hơn nhất và nhóm vật liệu CNCS lớn hơn nhiều so với của điện cực NiCo_2S_4 , cho thấy điện dung đã được cải thiện nhờ sự kết hợp giữa vật liệu cacbon từ chitosan và hạt nano NiCo_2S_4 [94, 135]. Vật liệu cacbon cung cấp nhiều con đường vận chuyển chất điện phân hơn giúp các ion nhanh chóng tiếp cận bề mặt vật liệu và tăng tốc độ thấm ướt vật liệu do các nguyên tử N có sẵn trong vật liệu cacbon từ chitosan (11.76 %; 11.46 % và 10.41 % của các mẫu CNCS-2; CNCS-3 và CNCS-1), từ đó nâng cao các tính chất điện hóa. Kết luận này được khẳng định thêm khi khảo sát các đường cong GCD của NiCo_2S_4 , và CNCS. Như được trình bày trong *Hình 4.20b*, điện cực CNCS-2 cho thấy thời gian phóng điện dài nhất ở mật độ dòng là 1 A.g^{-1} , tương ứng với điện dung riêng cao nhất. Điện dung riêng của các điện cực NiCo_2S_4 , CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 tại mật độ dòng 1 A.g^{-1} lần lượt là 340 F.g^{-1} , 710 F.g^{-1} , 1282 F.g^{-1} , 837 F.g^{-1} .

Hình 4.21a cho thấy các đường cong CV của CNCS-2 ở tốc độ quét trong khoảng từ 5 đến 100 mV.s^{-1} với cửa sổ điện áp từ 0.0 V đến 0.4 V. Rõ ràng, khi tăng tốc độ quét thể hình dạng của các đường cong CV về cơ bản không thay đổi ngoại trừ thế oxy hóa di chuyển về phía dương và thế khử di chuyển về phía âm, cho thấy khả năng thuận nghịch điện hóa tốt và hiệu suất cao [180]. Đường cong GCD được thực hiện để kiểm tra thêm các đặc tính điện hóa của

CNCS-2 (Hình 4.21b), cho thấy đường bình nguyên rộng, thể hiện sự đóng góp cả điện dung lớp kép và giả điện dung của vật liệu CNCS.



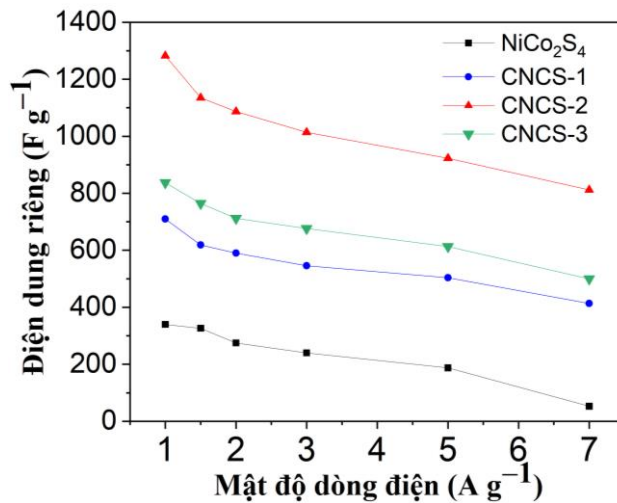
Hình 4.21. (a) Đường cong CV của mẫu CNCS-2, (b) Đường cong GCD của mẫu CNCS-2



Hình 4.22. (a) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét anot, (b) Giá trị k_1 và k_2 tại quá trình quét catốt (c) Điện dung thành phần và (d) Tỷ lệ đóng góp điện dung

Sự đóng góp cả điện dung lớp kép và giả điện dung vào tổng điện dung của điện cực CNCS được chứng minh thêm bằng các kết quả tính toán tỷ lệ

đóng góp điện dung. Các giá trị k_1 và k_2 ở các giá trị điện áp 0 V, 0.05 V, 0.1 V, 0.15 V, 0.2 V, 0.25 V, 0.3 V, 0.35 V và 0.4 V (trong cả quá trình quét anốt và catốt) như thể hiện trong *Hình 4.22a,b*. Từ các giá trị k_1 , k_2 tính toán mật độ dòng điện từng thành phần và được biểu diễn dưới dạng đường cong CV trình bày tại *Hình 4.22c*. *Hình 4.22d* trình bày các tỷ lệ đóng góp điện dung của từng thành phần, đối với điện cực CNCS thành phần giả điện dung tại tốc độ quét 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ và 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ lần lượt là 86 %, 51 % và 34 %. Hay có nghĩa là điện dung được đóng góp bởi điện dung lớp kép chiếm khoảng 14 %, 49 % và 66 % tổng điện dung.

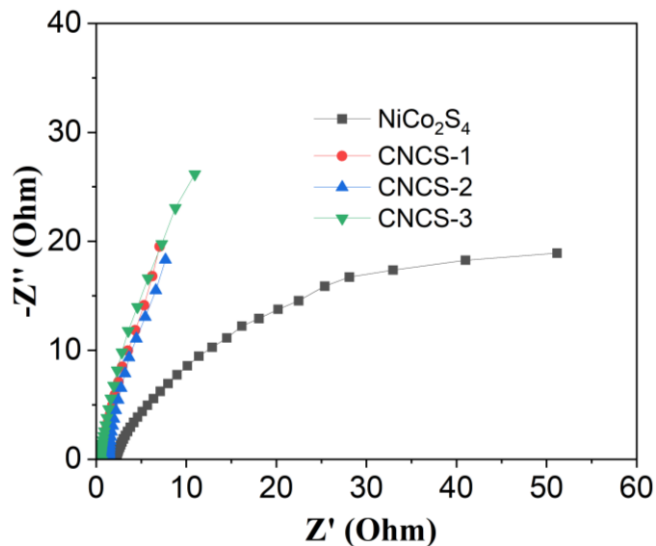


Hình 4.23. Điện dung riêng của các mẫu NiCo₂S₄ và CNCS tại các mật độ dòng điện

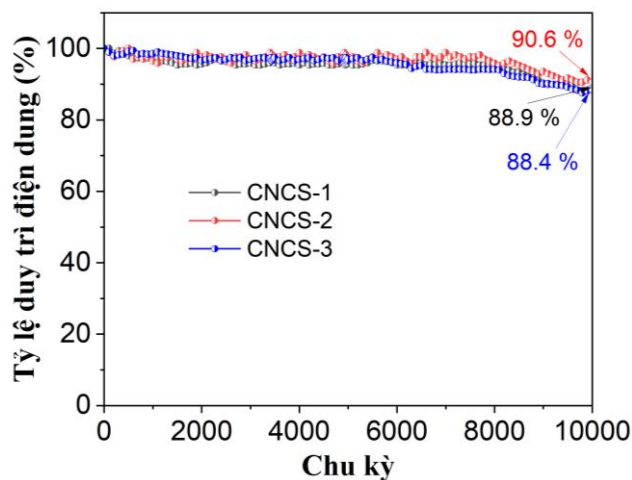
Hình 4.23 trình bày điện dung riêng của vật liệu điện cực được tính toán từ đường cong phóng điện. Rõ ràng, điện dung riêng của điện cực CNCS cao hơn nhiều so với điện cực NiCo₂S₄. Điều này là do sự hiện diện của các tấm cacbon dẫn điện cao có nguồn gốc từ chitosan, tạo điều kiện cho việc vận chuyển ion chất điện phân nhanh, giải quyết sự hạn chế dẫn điện kém của NiCo₂S₄. Ngoài ra, sự xuất hiện của cacbon cũng giúp hạn chế sự vón cục của các hạt nano NiCo₂S₄, cải thiện độ bền chu kỳ. Tại các mật độ dòng điện, điện dung riêng của mẫu CNCS-2 có giá trị cao hơn so với các mẫu CNCS-1 và CNCS-3. Cụ thể, tại mật độ dòng 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ điện dung riêng của các mẫu CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 lần lượt là 704 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 1282 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ và 864 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$.

Hình 4.24 trình bày phổ tổng trở điện hóa của các điện cực. Giao điểm với trục thực ở tần số cao biểu thị điện trở nối tiếp tương đương (ESR) bao gồm điện trở chất điện phân, điện trở nội tại của vật liệu điện cực và điện trở tiếp xúc tại giao diện giữa vật liệu điện cực và tấm nền bột niken [181]. Các giá trị

ESR lần lượt là 0.43Ω ; 0.58Ω ; 0.51Ω và 2.34Ω đối với CNCS-1, CNCS-2, CNCS-3 và NiCo_2S_4 , cho thấy điện trở của điện cực CNCS thấp hơn so với điện cực NiCo_2S_4 . Điện trở Warburg thể hiện sự khuếch tán ion tại giao diện chất điện phân/bề mặt điện cực [180, 182]. Điện trở Warburg của CNCS nhỏ hơn NiCo_2S_4 , cho thấy khả năng khuếch tán ion nhanh của điện cực CNCS. Khả năng duy trì điện dung sau 10000 chu kỳ sạc xả tại mật độ dòng điện 7.0 A.g^{-1} đã được kiểm tra và kết quả trình bày trong Hình 4.25. Điện dung riêng của các điện cực CNCS-1, CNCS-2, CNCS-3 và NiCo_2S_4 sau 10000 chu kỳ được giữ lại lần lượt 88.9 %; 90.6 %; 88.4 % và 82.5 % so với giá trị ban đầu. Độ ổn định chu kỳ cao cho thấy vật liệu điện cực CNCS có triển vọng trong các ứng dụng của siêu tụ điện.



Hình 4.24. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu NiCo_2S_4 và CNCS



Hình 4.25. Tỷ lệ duy trì điện dung của mẫu CNCS tại mật độ dòng 7 A.g^{-1}

Bảng 4.3 trình bày so sánh kết quả của nghiên cứu này với một số công bố trước đó. Vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và carbon từ chitosan thể hiện điện

dung riêng cao hơn so với một số các vật liệu tổ hợp sử dụng cacbon hoạt tính và tương đương với một số vật liệu tổ hợp chứa graphene khử, điều này có được là do sự hiện diện của nitơ trong chitosan. Dựa trên kết quả trên, chúng tôi quyết định chọn điện cực CNCS-2 cho bước đánh giá tiếp theo.

Bảng 4.3. So sánh kết quả của nghiên cứu này với một số công bố trước

Vật liệu điện cực	Điện dung riêng (F.g ⁻¹)	Mật độ dòng điện (A.g ⁻¹)	Chất điện phân	TLTK
NiCo ₂ S ₄ /C	1093	0.5	6M KOH	[183]
NiCo ₂ S ₄ /rGO/CNT	1102	1	6M KOH	[184]
NiCo ₂ S ₄ /C/Ni	1962	1	6M KOH	[135]
NiCo ₂ S ₄ /RHAC	1680	1	6M KOH	[185]
NiCo ₂ S ₄ /3DHC	766	1	6M KOH	[186]
NiCo ₂ S ₄ /PCs	605	1	6M KOH	[187]
NiCo ₂ S ₄ /GO	1100	1	6M KOH	[188]
NiCo ₂ S ₄ /GO/C	767	2	6M KOH	[189]
NiCo ₂ S ₄ /CNT	1100	1	6M KOH	[190]
Cacbon chitosan-NiCo ₂ S ₄	1282	1	6M KOH	Nghiên cứu này

Kết luận chương 4: Đã chế tạo được điện cực sử dụng vật liệu cacbon từ chitosan và các vật liệu tổ hợp, cụ thể:

i. Điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng đạt 183 F.g⁻¹ tại mật độ dòng 1.0 A.g⁻¹, tỷ lệ duy trì điện dung đạt hơn 92 % sau 5000 chu kỳ sạc xả tại mật độ dòng 5 A.g⁻¹.

ii. Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng đạt 790 F.g⁻¹ tại mật độ dòng 1.0 A.g⁻¹, tuy nhiên tỷ lệ duy trì điện dung vẫn còn thấp, chỉ đạt khoảng 76 % sau 10000 chu kỳ sạc xả. Tại tốc độ quét 2 mV.s⁻¹, 50 mV.s⁻¹ và 200 mV.s⁻¹ tổng điện dung của điện cực CCSN được đóng góp bởi điện dung lớp kép chiếm khoảng lần lượt 30 %, 72 % và 84 %. Thành phần giả điện dung tại tốc độ quét 2 mV.s⁻¹, 50 mV.s⁻¹ và 200 mV.s⁻¹ lần lượt đóng góp 70 %, 28 % và 16 %.

iii. Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄ và cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng đạt 1200 F.g⁻¹ tại mật độ dòng 1.0 A.g⁻¹ và tỷ lệ duy trì điện dung sau 10000 chu kỳ sạc xả đạt 86.2 %, cao hơn vật liệu tổ hợp

CCSN. Tại tốc độ quét 2 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} và 200 mV.s^{-1} tổng điện dung của điện cực CCSN được đóng góp bởi điện dung lớp kép chiếm khoảng lần lượt 17 %, 52 % và 70 %. Thành phần giả điện dung tại tốc độ quét 2 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} và 200 mV.s^{-1} lần lượt đóng góp 83 %, 48 % và 30 %.

iv. Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng đạt 1282 F.g^{-1} tại mật độ dòng 1.0 A.g^{-1} và tỷ lệ duy trì điện dung sau 10000 chu kỳ sạc xả đạt 90.6 %, cao hơn so với điện cực vật liệu tổ hợp CCSN và CNCO. Tại tốc độ quét 2 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} và 200 mV.s^{-1} tổng điện dung của điện cực CCSN được đóng góp bởi điện dung lớp kép chiếm khoảng lần lượt 14 %, 49 % và 66 %. Thành phần giả điện dung tại tốc độ quét 2 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} và 200 mV.s^{-1} lần lượt đóng góp 86 %, 51 % và 34 %.

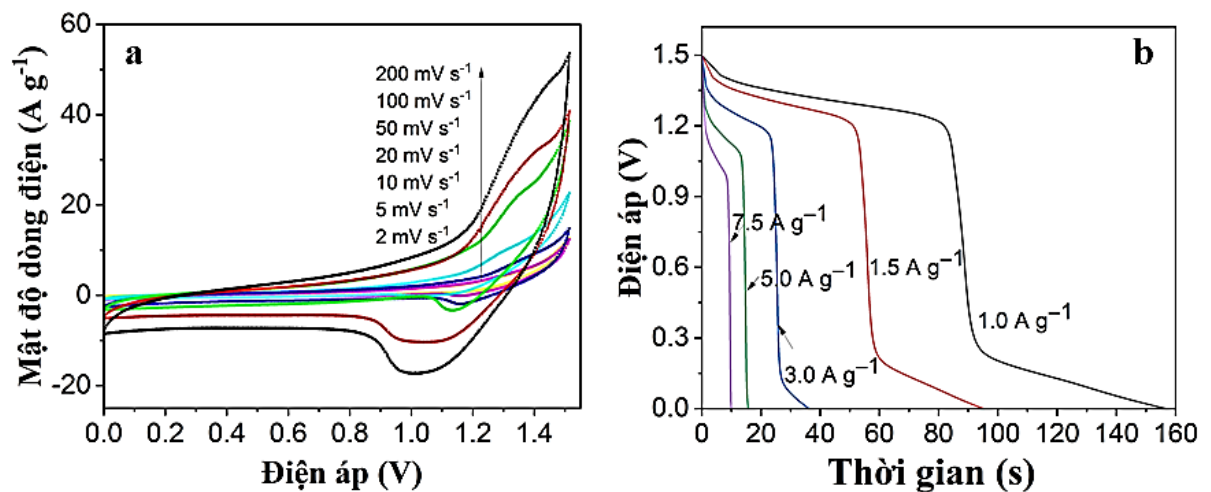
5. CHƯƠNG 5. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THỬ NGHIỆM VÀ KHẢO SÁT SIÊU TỤ ĐIỆN BẤT ĐỐI XỨNG

Siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng cả cơ chế vật lý và hóa học để lưu trữ điện tích, nó có thể đạt mật độ năng lượng và mật độ công suất cao hơn so với EDLC và PC. Siêu tụ điện bất đối xứng thường sử dụng vật liệu cacbon làm điện cực âm, điện cực dương sử dụng vật liệu giả điện dung hoặc vật liệu tổ hợp giữa vật liệu cacbon và vật liệu giả điện dung.

5.1 Siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm

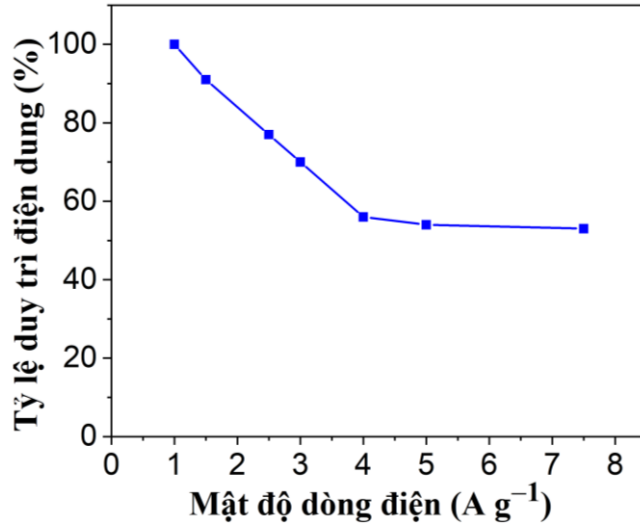
Tiến hành chế tạo siêu tụ điện không đối xứng với điện cực dương sử dụng vật liệu CCSN-2 và điện cực âm sử dụng vật liệu cacbon từ chitosan (Siêu tụ điện ACCS/CCSN-2). Để một siêu tụ điện đạt được hiệu suất tốt, cần phải đảm bảo cân bằng điện tích $q^+ = q^-$ giữa hai điện cực. Theo phương trình (6) tỷ lệ khối lượng m^+/m^- được tìm thấy là khoảng 0.48.

Đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 ở các tốc độ quét khác nhau trong khoảng điện áp từ 0.0 V ÷ 1.5 V được trình bày trong Hình 5.1a. Có thể thấy, hình dạng của các đường cong CV không thay đổi nhiều khi tốc độ quét tăng từ 2 lên 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, điều này cho thấy trạng thái điện dung tốt của siêu tụ điện. Ngoài ra, từ hình dạng đường cong CV có thể thấy điện dung của siêu tụ điện được đóng góp bởi các thành phần điện dung hai lớp và giả điện dung từ các vật liệu cacbon có nguồn gốc từ chitosan và vật liệu tổ hợp CCSN.

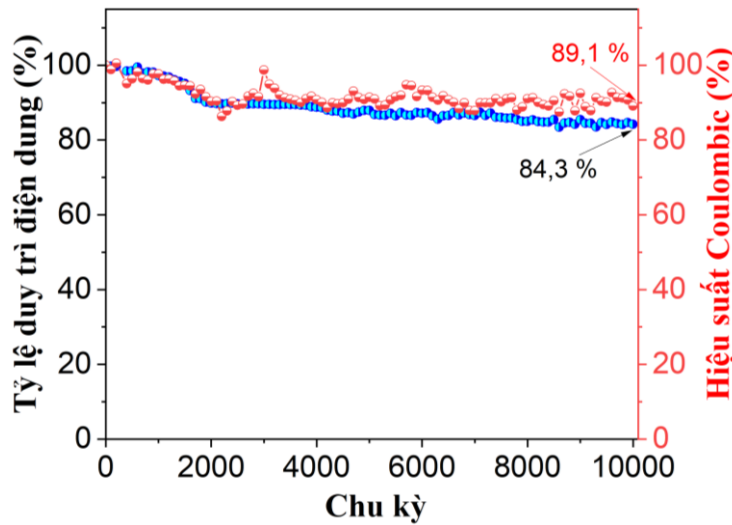


Hình 5.1. (a) Đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2; (b) Đường cong phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2

Hình 5.1b trình bày các đường cong phóng điện của siêu tụ điện tại các mật độ dòng điện từ 1.0 đến 7.5 A.g⁻¹ với cửa sổ điện áp từ 1.5 V đến 0.0 V. Siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 thể hiện khả năng duy trì điện dung tốt ngay cả ở mật độ dòng điện cao, cụ thể điện dung riêng đạt 105 F.g⁻¹ ở 1.0 A.g⁻¹ và giữ khoảng 55 % ở mật độ dòng điện cao 7.5 A.g⁻¹ như trong Hình 5.2.



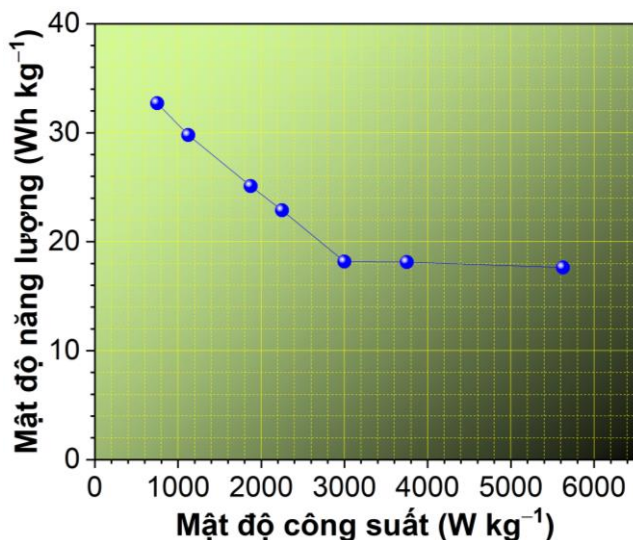
Hình 5.2. Tỷ lệ duy trì điện dung của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 theo mật độ dòng điện



Hình 5.3. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2

Hình 5.3 trình bày độ bền chu kỳ của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 sau 10000 chu kỳ tại mật độ dòng điện là 5.0 A.g⁻¹. Siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 thể hiện khả năng duy trì điện dung tốt (84.3 %) và hiệu suất coulomb (89.0 %) trong 10000 chu kỳ, mở ra tiềm năng ứng dụng của ACCS/CCSN-2 trong công nghệ siêu tụ điện. Hình 5.4 cho thấy mật độ năng lượng và mật độ công suất của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2, sự thay đổi về giá trị mật độ năng lượng

từ 33 Wh.kg^{-1} xuống 17 Wh.kg^{-1} và giá trị mật độ công suất tăng từ 750 W.kg^{-1} lên 5625 W.kg^{-1} ở các mật độ dòng điện khác nhau. Ngoài ra, mật độ năng lượng và mật độ công suất của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 cao hơn so với một số siêu tụ điện dựa trên graphene và cacbon có nguồn gốc từ chitosan trong các nghiên cứu trước đây (Bảng 5.1).



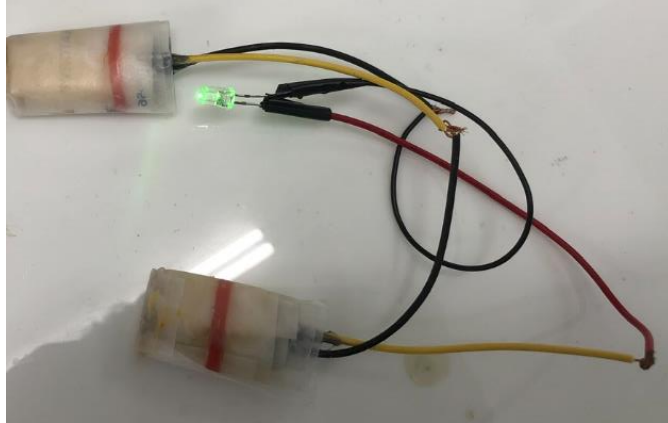
Hình 5.4. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2

Bảng 5.1. So sánh mật độ năng lượng và mật độ công suất của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 với các nghiên cứu tương tự gần đây

Điện cực âm	Điện cực dương	Mật độ năng lượng (Wh.kg^{-1})	Mật độ công suất (W.kg^{-1})	TLTK
Cacbon chitosan	Cacbon chitosan	43.75	516.25	[166]
Cacbon chitosan	Cacbon chitosan	5.8	1900	[167]
Cacbon chitosan	Cacbon chitosan	28.74	400	[169]
Cacbon bagass	AC	19.74	500	[41]
Chitosan-Mxene	AC	19.31	3906	[170]
Graphene-NiO	AC	47.3	140	[171]
Graphene-NiO	AC	30.56	2800	[172]
CCSN-2	ACCS	32	750	Nghiên cứu này

Chúng tôi tiến hành thử nghiệm thực tế siêu tụ điện ACCS/CCSN-2. Đèn LED 2 V được thắp sáng bằng cách sử dụng hai siêu tụ điện ACCS//CCSN-2 mắc nối tiếp (Hình 5.5). Sau khi sạc siêu tụ điện trong 30 giây, bóng đèn LED có thể phát sáng hiệu quả trong hơn 30 giây. Kết quả này mở ra một hướng mới

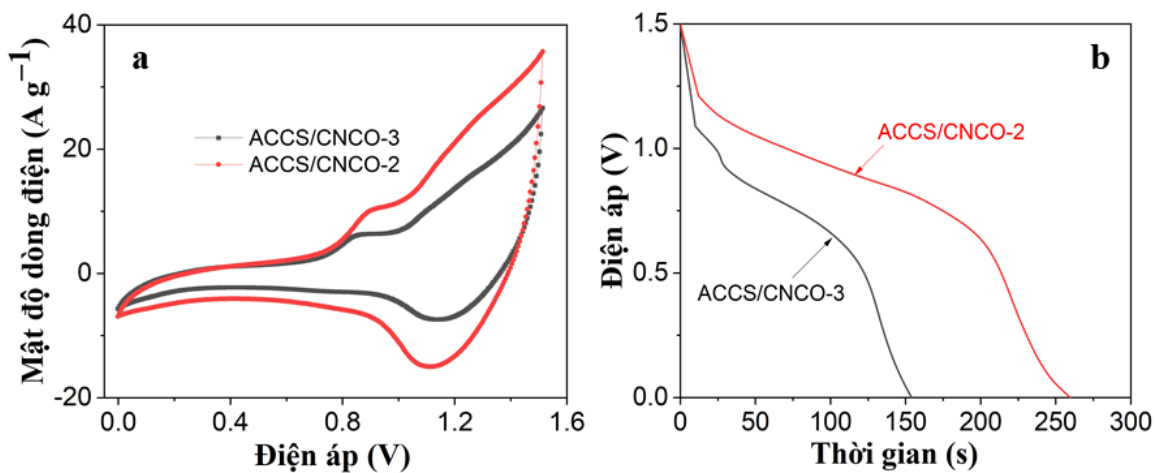
cho năng lượng bền vững liên quan đến chất thải thủy sản như một nguồn vật liệu quý giá để phát triển siêu tụ điện.



Hình 5.5. Thử nghiệm hai siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 mắc nối tiếp

5.2 Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄ và carbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel carbon từ chitosan làm điện cực âm

Các siêu tụ điện không đối xứng sử dụng ACCS làm vật liệu điện cực âm và điện cực dương sử dụng vật liệu CNCO-2 và CNCO-3 (Ký hiệu là ACCS/CNCO-2 và ACCS/CNCO-3). Khối lượng vật liệu điện cực được tối ưu hóa và tỷ lệ khối lượng m^+/m^- được tìm thấy của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 và ACCS/CNCO-3 lần lượt là ~ 0.32 và 0.47 để đảm bảo cân bằng điện tích $q^+ = q^-$.

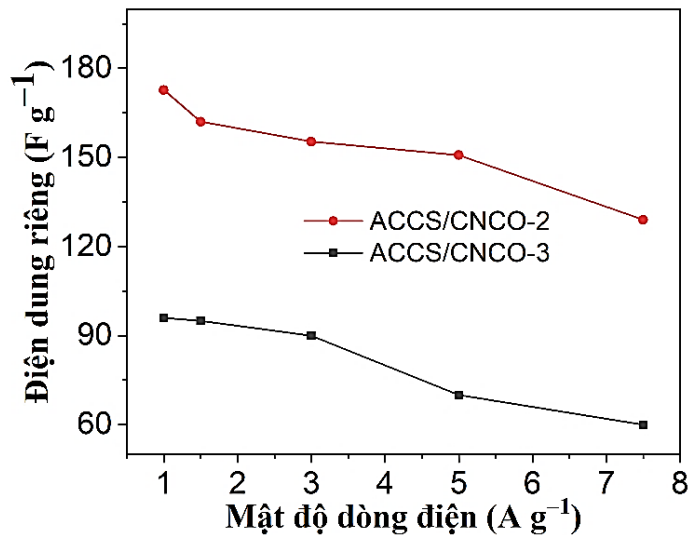


Hình 5.6. (a) Đường cong CV của các siêu tụ điện tại tốc độ quét thế 50 mV.s^{-1} (b) Đường cong phóng điện của các siêu tụ điện tại mật độ dòng 1 A.g^{-1}

Hình 5.6a cho thấy đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2, ACCS/CNCO-3 với tốc độ quét thế là 50 mV.s^{-1} trong khoảng điện áp từ 0.0 V đến 1.5 V. Quan sát thấy hình dạng đường cong CV của cả 2 siêu tụ điện này

tương đối giống nhau và điện dung tổng thể của các siêu tụ điện được đóng góp bởi các thành phần điện dung hai lớp và giả điện dung. Ngoài ra, quan sát trên hình cho thấy rằng diện tích đường cong của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 lớn hơn so với siêu tụ điện ACCS/CNCO-3.

Hình 5.6b trình bày đường cong phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 và ACCS/CNCO-3 tại mật độ dòng điện 1.0 A.g^{-1} , kết quả cho thấy thời gian phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 dài hơn thời gian phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CNCO-3, điện dung riêng C_d tương ứng của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 và ACCS/CNCO-3 tính từ đường cong phóng điện lần lượt là 172 F.g^{-1} và 96 F.g^{-1} tại mật độ dòng điện 1.0 A.g^{-1} . Điện dung riêng của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 và ACCS/CNCO-3 tại các mật độ dòng điện khác nhau được tính toán và trình bày trong *Hình 5.7*. Cụ thể, ngay cả khi tại mật độ dòng điện cao 7.5 A.g^{-1} điện dung riêng của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 và ACCS/CNCO-3 vẫn đạt 129 F.g^{-1} và 60 F.g^{-1} tương ứng với khả năng duy trì tốc độ đạt 75 % và 62.5 % so với tại mật độ dòng điện 1 A.g^{-1} . Những điều này cho thấy các siêu tụ điện siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 có điện dung và độ ổn định cao hơn so với siêu tụ điện ACCS/CNCO-3.

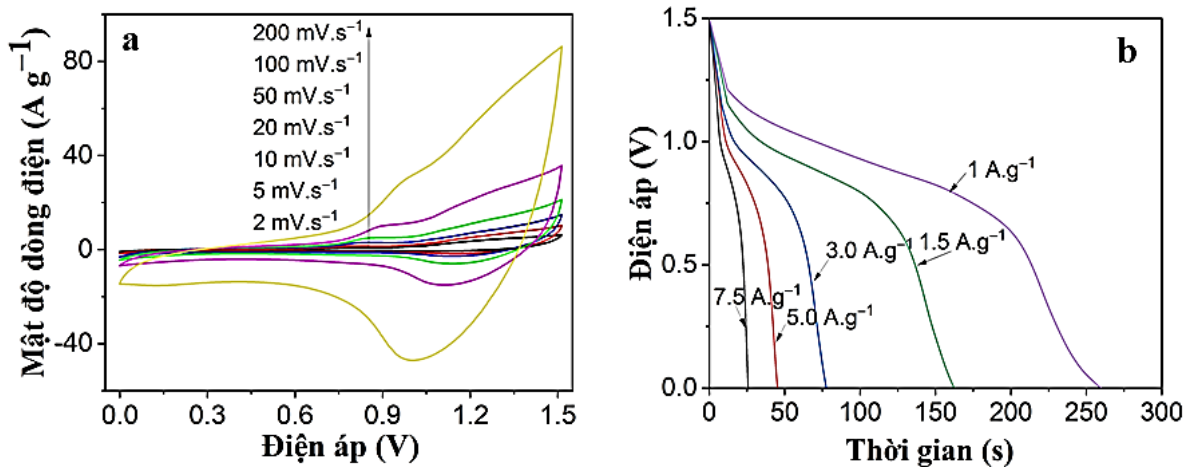


Hình 5.7. Điện dung riêng của các siêu tụ điện tại các mật độ dòng điện

Đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 được trình bày tại *Hình 5.8a* ở các tốc độ quét thế khác nhau từ 2.0 đến 100 mV.s^{-1} trong phạm vi cửa sổ điện áp từ 0.0 V đến 1.5 V , biểu thị các đặc tính điện dung tốt của siêu tụ điện siêu tụ điện. Các đường cong CV thể hiện các đỉnh oxy hóa khử được xác định rõ ràng và ít bị thay đổi ngay cả ở tốc độ quét cao, cho thấy khả năng đảo

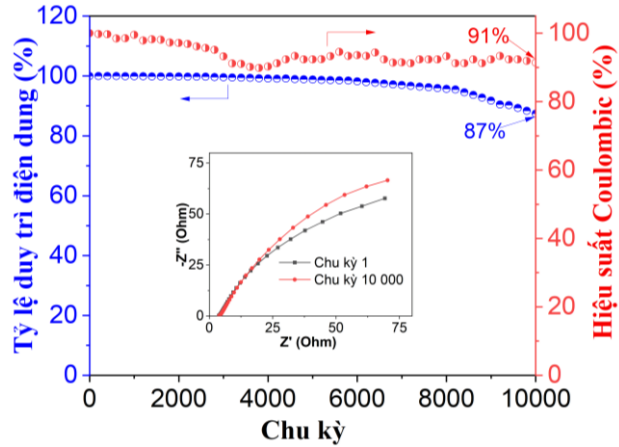
ngược tốt ở các tốc độ quét thế trong khoảng điện áp 0.0 V đến 1.5 V và khả năng truyền điện tích tốt của các điện cực.

Các đường cong phóng điện ở các mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 được trình bày trong *Hình 5.8b*. Ở các mật độ dòng điện khác nhau, các đường cong phóng điện vẫn có hình dạng tương tự nhau, điều này cho thấy siêu tụ điện có độ ổn định điện hóa tốt. Các đường cong phóng điện cho thấy điện áp tăng và giảm phi tuyến tính theo thời gian, điều này cho thấy sự tồn tại của hành vi giả điện dung của siêu tụ điện phù hợp với phân tích CV. Điện dung riêng của siêu tụ điện CCS/CNCO-2 ở mật độ dòng điện 1.0 A.g⁻¹; 1.5 A.g⁻¹; 3.0 A.g⁻¹; 5.0 A.g⁻¹; 7.5 A.g⁻¹ lần lượt là 172 F.g⁻¹; 162 F.g⁻¹; 155 F.g⁻¹; 150 F.g⁻¹; 129 F.g⁻¹. Điện dung riêng giảm khi mật độ dòng điện tăng, có thể do sự phân cực kích hoạt gây ra bởi mật độ dòng điện cao, dẫn đến nhiều các vị trí hoạt động bên trong điện cực không thể tham gia vào phản ứng điện hóa.

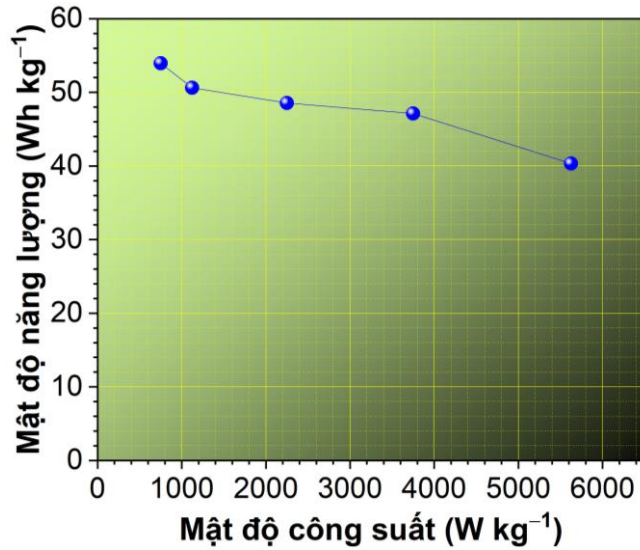


Hình 5.8. (a) Đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2; (b) Đường cong phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2

Tỷ lệ duy trì điện dung của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 là 87.4 % và hiệu suất Coulombic là 91 % ở mật độ dòng điện là 7.5 A.g⁻¹ sau 10000 chu kỳ, cho thấy độ ổn định theo chu kỳ tốt (*Hình 5.9*). *Hình 5.10* trình bày biểu đồ Ragone thể hiện mối quan hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2. Mật độ năng lượng của siêu tụ điện đạt 53 Wh.kg⁻¹ ở mật độ công suất 750 W.kg⁻¹ và duy trì ở mức 35 Wh.kg⁻¹ ngay cả ở mật độ công suất cao 5.6 kW.kg⁻¹. *Bảng 5.2* so sánh các thông số của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 trong nghiên cứu này với kết quả của các nghiên cứu tương tự gần đây.



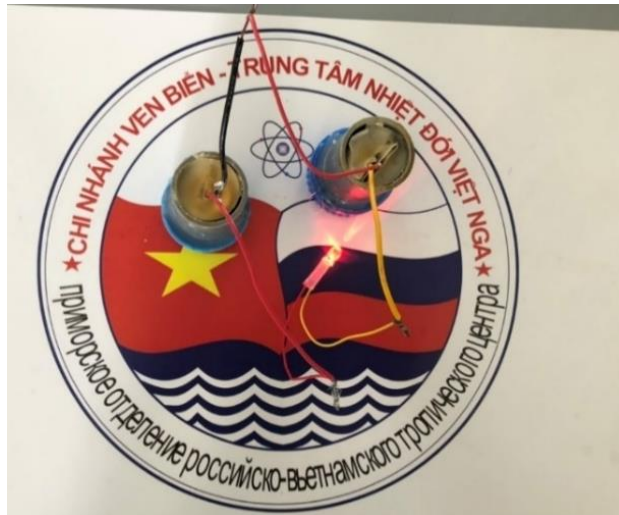
Hình 5.9. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất coulombic của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2



Hình 5.10. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2

Bảng 5.2. So sánh mật độ năng lượng và mật độ công suất của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 với các nghiên cứu tương tự gần đây

Điện cực dương	Điện cực âm	Mật độ năng lượng (Wh kg ⁻¹)	Mật độ công suất (W kg ⁻¹)	TLTK
NiCo ₂ O ₄ /rGO	AC	57	375	[107]
3D rGN/NiCo ₂ O ₄	AC	22.9	824.9	[163]
NiCo ₂ O ₄	AC	19.1	2100	[80]
NiCo ₂ O ₄ /C	AC	20.87	374.6	[177]
NiCo ₂ O ₄ @NF	NPC	32.8	700.43	[178]
NiCo ₂ O ₄ /SCA	SCA	25	6245	[179]
CNCO-2	ACCS	53	750	Nghiên cứu này



Hình 5.11. Hai siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 ghép nối tiếp để thắp sáng bóng đèn led

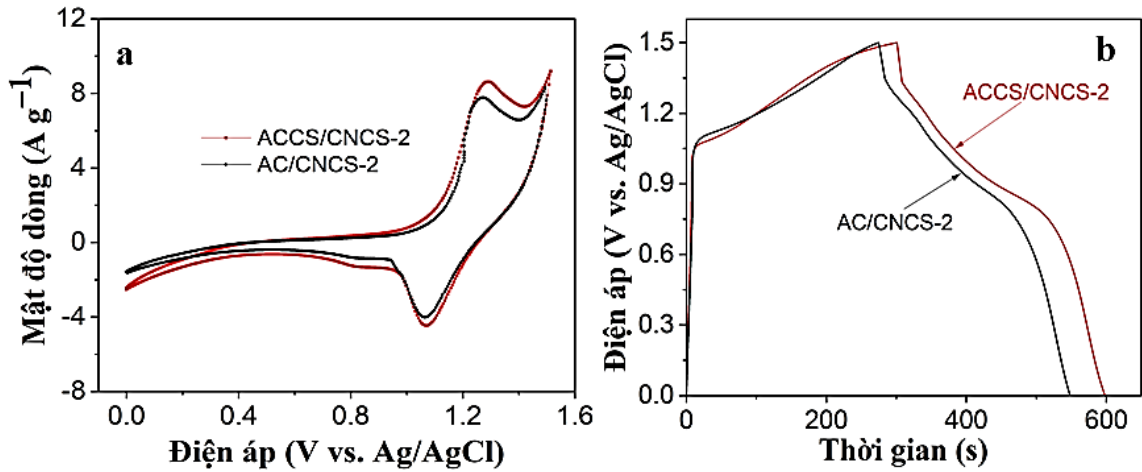
Hình 5.11 trình bày thử nghiệm hai siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 ghép nối tiếp để thắp sáng bóng đèn led 2.0 V. Từ các kết quả trên cho thấy khả năng lưu trữ năng lượng điện hóa tốt của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 và có tính khả thi trong ứng dụng thực tế.

5.3 Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂S₄ và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm

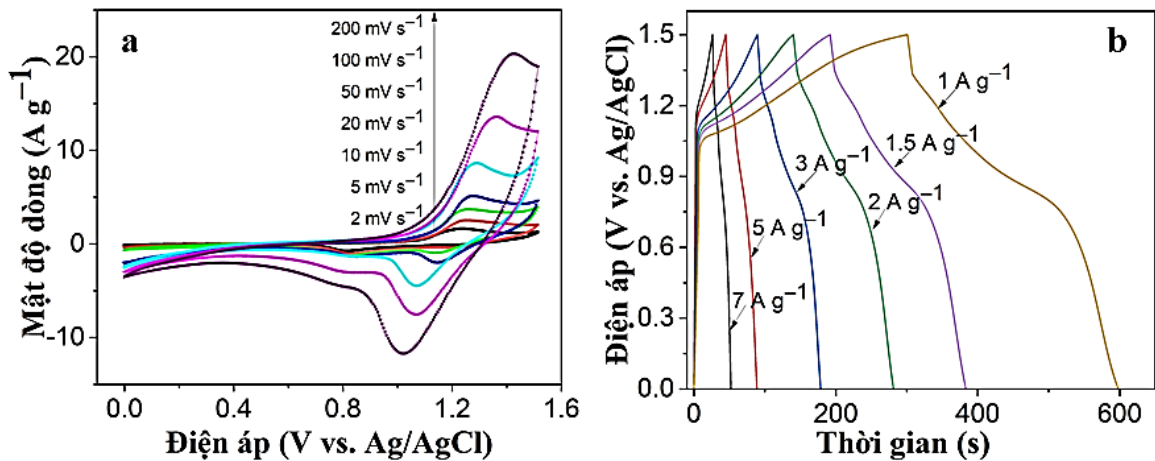
Siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng CNCS-2 làm điện cực dương và ACCS làm điện cực âm (Siêu tụ điện ACCS/CNCS-2). Khối lượng vật liệu điện cực được tối ưu hóa và tỷ lệ khối lượng m^+/m^- được tìm thấy ở điện cực CNCS-2 là ~ 0.11 để đảm bảo cân bằng điện tích $q^+ = q^-$.

Để đánh giá thêm về hiệu quả sử dụng vật liệu ACCS làm điện cực âm, chúng tôi sử dụng thêm vật liệu cacbon hoạt tính (AC) thương mại làm vật liệu đối chứng (Siêu tụ điện AC/CNCS-2). *Hình 5.12a-b* lần lượt trình bày đường cong CV và GCD của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 và siêu tụ điện AC/CNCS-2. Cả 2 siêu tụ điện cho thấy điện dung tổng thể của siêu tụ điện được đóng góp bởi các thành phần điện dung hai lớp từ các vật liệu cacbon và thành phần giả điện dung. Tuy nhiên, siêu tụ điện sử dụng vật liệu cacbon chứa N từ chitosan làm điện cực âm thể hiện hiệu suất điện hóa tốt hơn, với diện tích đường cong CV rộng hơn và thời gian xả từ phép đo GCD dài hơn. Điều này là do so với vật liệu cacbon hoạt tính thì vật liệu cacbon từ chitosan có độ xốp cao hơn và trong cấu trúc của nó có chứa nguyên tố N, làm tăng khả năng thấm ướt vật liệu

với chất điện phân, tăng tốc độ khuếch tán ion và tích trữ điện tích từ đó nâng cao hiệu suất điện hóa của vật liệu và siêu tụ điện.



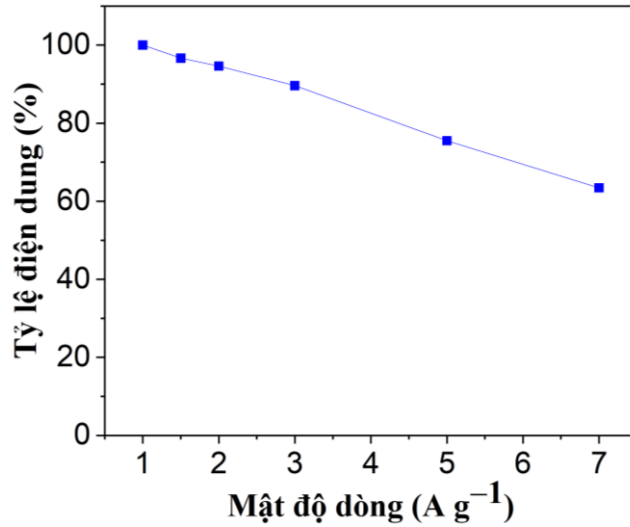
Hình 5.12. (a) Đường cong CV, (b) Đường cong GCD của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 và AC/CNCS-2



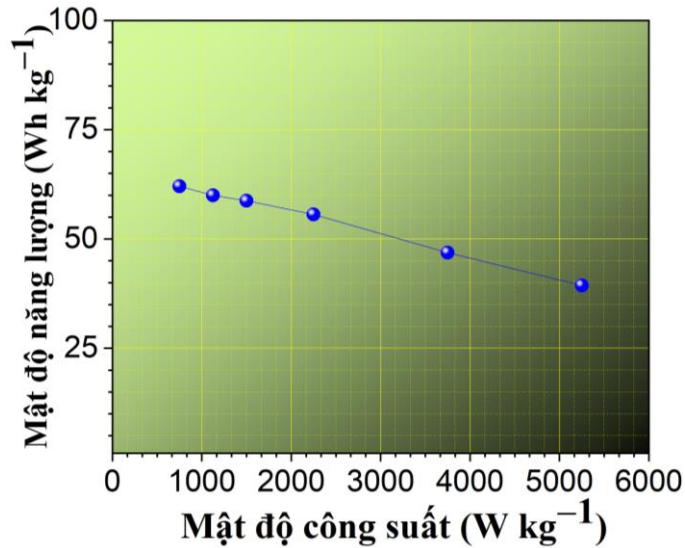
Hình 5.13. (a) Đường cong CV, (b) Đường cong GCD của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2

Đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 được trình bày tại *Hình 5.13a* với cửa sổ điện áp từ 0.0 V đến 1.5 V. Đường cong CV của siêu tụ điện không đối xứng ACCS/CNCS-2 thể hiện một cặp đỉnh oxy hóa khử rõ ràng. Điều này khẳng định ngoài sự đóng góp của thành phần điện dung lớp kép thì có cả thành phần giả điện dung vào tổng thể điện dung của siêu tụ điện. *Hình 5.13b* trình bày đường cong GCD tại các mật độ dòng điện khác nhau, hình dạng đường cong cho thấy tính chất giả điện dung của vật liệu điện cực siêu tụ điện. Ngoài ra, hình dạng của các đường cong CV khi tăng tốc độ quét thế và đường cong GCD khi tăng mật độ dòng vẫn giữ nguyên, cho thấy khả năng thuận nghịch điện hóa tốt và hiệu suất cao của siêu tụ điện.

Hình 5.14 cho thấy điện dung riêng giảm khi mật độ dòng điện tăng, điều này được cho là do sự khuếch tán một phần vật liệu điện cực trong quá trình sạc/ xả nhanh hoặc có thể là do không đủ thời gian để các ion chất điện phân khuếch tán vào các lỗ nhỏ bên trong của vật liệu điện cực. Điện dung riêng của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 tại mật độ dòng 7 A.g⁻¹ bằng 61 % giá trị điện dung riêng của siêu tụ điện tại mật độ dòng 1 A.g⁻¹.



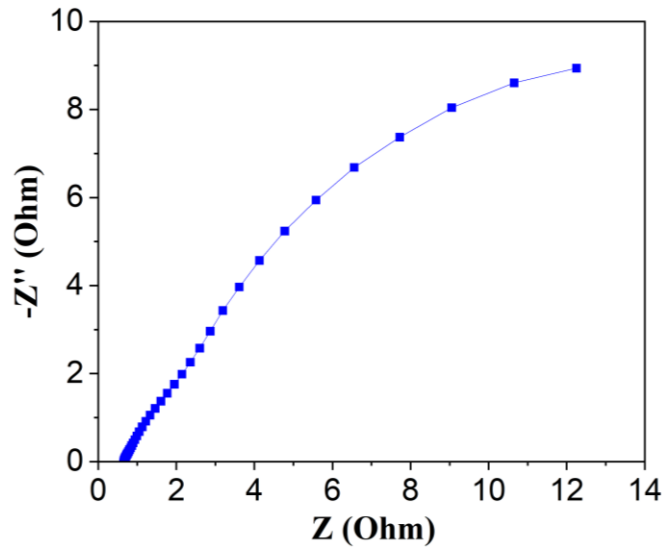
Hình 5.14. Tỷ lệ duy trì điện dung khi tăng mật độ dòng



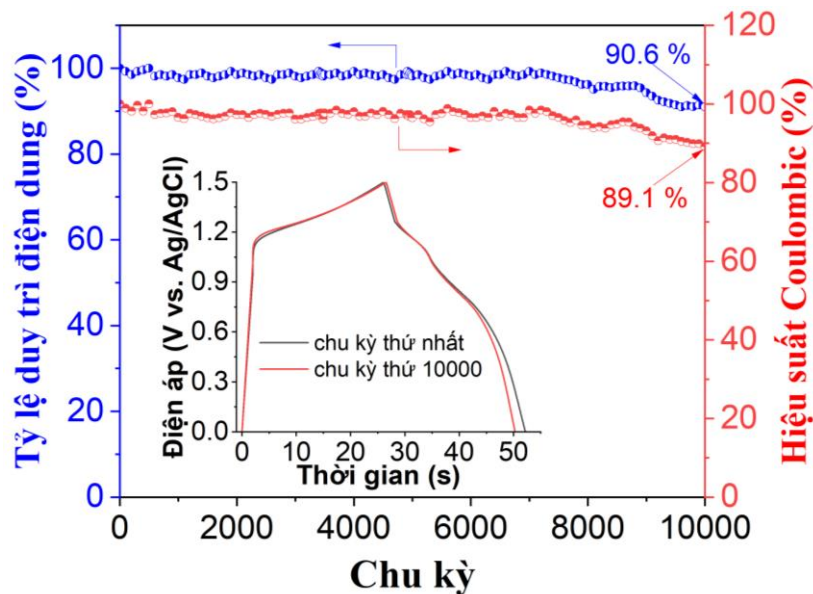
Hình 5.15. Biểu đồ Ragone của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2

Siêu tụ điện không đối xứng ACCS/CNCS-2 có điện dung riêng là 199 F.g⁻¹ tại mật độ dòng 1.0 A.g⁻¹ và cung cấp mật độ năng lượng là 62 Wh.kg⁻¹ ở mật độ công suất riêng 750 W.kg⁻¹, như được trình bày trong biểu đồ Ragone (Hình 5.15). Siêu tụ điện đối chứng AC/CNCS-2 thể hiện mật độ năng lượng là 57 Wh.kg⁻¹ ở mật độ công suất riêng 750 W.kg⁻¹.

Phổ tổng trở điện hóa EIS của siêu tụ điện được trình bày tại *Hình 5.16*, cho thấy điện trở nối tiếp tương đương thấp, khoảng 0.8 Ohm, chứng tỏ khả năng vận chuyển, khuếch tán ion nhanh. Hơn nữa, khả năng duy trì điện dung là 90.6 % và hiệu suất Coulombic đạt 89 % sau 10000 chu kỳ, như được trình bày trong *Hình 5.17*. *Bảng 5.3* so sánh các thông số của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 trong nghiên cứu này với kết quả của các nghiên cứu tương tự gần đây.



Hình 5.16. Phổ tổng trở điện hóa của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2

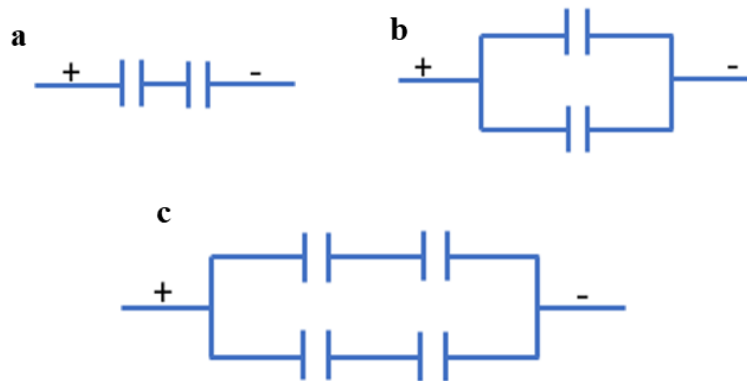


Hình 5.17. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2, đường cong GCD (hình đính kèm)

Bảng 5.3. So sánh các thông số của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 trong nghiên cứu này với kết quả của các nghiên cứu tương tự gần đây

Điện cực dương	Điện cực âm	Mật độ năng lượng (Wh kg ⁻¹)	Mật độ công suất (W kg ⁻¹)	TLTK
NiCo ₂ S ₄ /C	AC	52.9	374.9	[183]
NiCo ₂ S ₄ /rGO/CNT	AC	21.6	729	[184]
NiCo ₂ S ₄ /C/Ni	AC	42	550	[135]
NiCo ₂ S ₄ /RHAC	RHAC	41.6	150	[185]
NiCo ₂ S ₄ /PCs	PCs	23.3	335.8	[187]
NiCo ₂ S ₄ /GO	GO	26.9	658	[188]
NiCo ₂ O ₄ /CNT	CNT	41.6	800	[190]
NiCo ₂ S ₄ @Co-MOF	AC	97.5	835.6	[191]
CNCS-2	AC	57	750	Nghiên cứu này
CNCS-2	ACCS	62	750	Nghiên cứu này

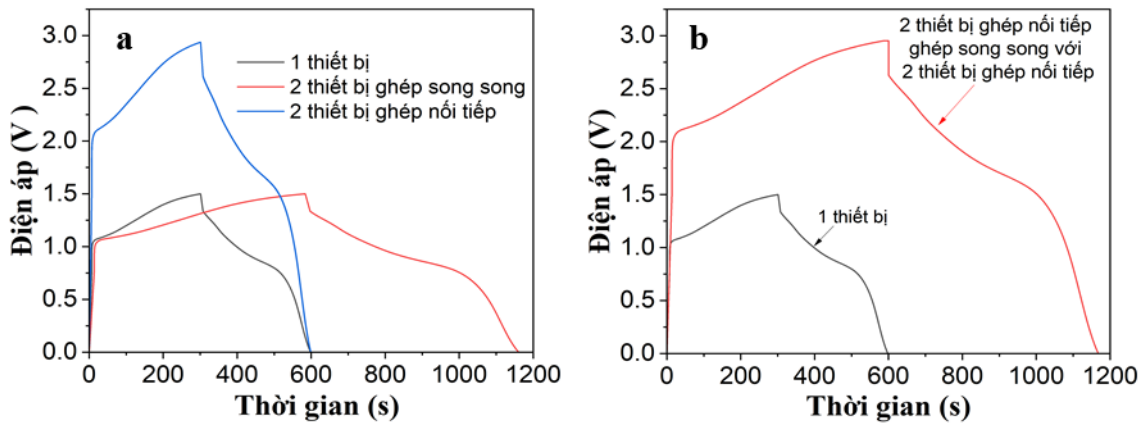
Để đánh giá thêm về khả năng ứng dụng của các siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 này, chúng tôi tiến hành đánh giá hệ thống làm việc gồm hai siêu tụ điện riêng lẻ ghép nối tiếp (Hình 5.18a), ghép song song (Hình 5.18b) và hệ thống hai cụm gồm hai siêu tụ điện nối tiếp được kết nối song song (Hình 5.18c).



Hình 5.18. Sơ đồ hệ thống (a) ghép nối tiếp 2 Siêu tụ điện, (b) ghép song song 2 siêu tụ điện, (c) hai cụm gồm hai siêu tụ điện nối tiếp được kết nối song song

Kiểm tra đường cong phóng điện của các hệ thống sử dụng siêu tụ điện ACCS/CNCS-2. Hình 3.19a cho thấy đường cong phóng điện của hệ thống gồm 2 siêu tụ điện đơn lẻ ACCS/CNCS-2 được mắc nối tiếp và song song.

Có thể thấy rằng khi hai siêu tụ điện 1.5 V được mắc nối tiếp, tổng điện áp được tăng lên gần 3.0 V và thời gian phóng điện tương đương với việc sử dụng một siêu tụ điện, cho thấy khả năng lưu trữ năng lượng tốt. Khi mắc song song 2 siêu tụ điện, thời gian xả kéo dài gần gấp đôi và điện áp đảm bảo ở mức 1.5 V so với khi dùng một siêu tụ điện, dẫn đến tổng điện dung của 2 siêu tụ điện mắc song song gấp khoảng 2 lần điện dung của mỗi siêu tụ điện.



Hình 5.19. (a) Đường cong GCD của các hệ thống ghép nối từ 2 siêu tụ điện, (b) Đường cong GCD của các hệ thống ghép nối từ cụm 2 siêu tụ điện

Hình 5.19b trình bày đường cong phóng điện của hệ thống siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 bao gồm: hai cụm gồm hai siêu tụ điện nối tiếp được kết nối song song. Kết quả cho thấy hệ thống 4 siêu tụ điện được ghép nối như Hình 5.18c có thời gian xả kéo dài gần gấp đôi với điện áp cũng tăng gần gấp đôi so với từng siêu tụ điện riêng lẻ. Hình 5.20 trình bày thử nghiệm hai siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 ghép nối tiếp để thắp sáng bóng đèn led 2.0 V. Từ các kết quả trên cho thấy khả năng lưu trữ năng lượng điện hóa tốt của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 và có tính khả thi trong ứng dụng thực tế.



Hình 5.20. Hai siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 ghép nối tiếp để thắp sáng bóng đèn led

Kết luận chương 5. Đã chế tạo được các siêu tụ điện kiểu bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon từ chitosan làm điện cực dương, vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm và chất điện phân dạng rắn từ KOH và PVA, cụ thể:

i. Đã chế tạo được siêu tụ điện bất đối xứng trạng thái rắn ACCS/CNCS sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan làm điện cực dương, vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm. Siêu tụ điện có mức điện áp hoạt động tối đa tại 1.5 V; mật độ năng lượng đạt 32 Wh.kg^{-1} tại mật độ công suất 750 W.kg^{-1} ; khả năng duy trì điện dung đạt 84.3 % và hiệu suất Coulombic đạt 89.0 % sau trong 10000 chu kỳ.

ii. Đã chế tạo được siêu tụ điện bất đối xứng trạng thái rắn ACCS/CNCO sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và cacbon từ chitosan làm điện cực dương, vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm. Siêu tụ điện có mức điện áp hoạt động tối đa tại 1.5 V; mật độ năng lượng đạt 53 Wh.kg^{-1} tại mật độ công suất 750 W.kg^{-1} ; khả năng duy trì điện dung đạt 87 % và hiệu suất Coulombic đạt 91 % sau trong 10000 chu kỳ. Sử dụng vật liệu CNCO làm điện cực dương giúp nâng cao hiệu suất điện hóa hơn so với khi sử dụng vật liệu CCSN.

iii. Đã chế tạo được siêu tụ điện bất đối xứng trạng thái rắn ACCS/CNCS sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan làm điện cực dương, vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm. Siêu tụ điện có mức điện áp hoạt động tối đa tại 1.5 V; mật độ năng lượng đạt 62 Wh.kg^{-1} tại mật độ công suất 750 W.kg^{-1} ; khả năng duy trì điện dung đạt 91 % và hiệu suất Coulombic đạt 90 % sau trong 10000 chu kỳ.

iv. Hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện sử dụng vật liệu CNCS làm điện cực dương cao hơn so với khi sử dụng vật liệu CNCO và CCSN. Ngoài ra, siêu tụ điện sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm thể hiện hiệu suất điện hóa cao hơn khi sử dụng vật liệu cacbon hoạt tính thương mại, điều này là do vật liệu aerogel cacbon từ chitosan có độ xốp cao hơn với phân bố lỗ rỗng phù hợp và trong cấu trúc của nó chứa sẵn N.

KẾT LUẬN

Với mục tiêu chế tạo được vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan có các tính năng đáp ứng yêu cầu làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện, luận án đã tập trung nghiên cứu chế tạo vật liệu. Sau đó, từ các loại vật liệu này, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo siêu tụ điện kiểu bất đối xứng với điện cực âm sử dụng aerogel cacbon từ chitosan và điện cực dương sử dụng vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan. Từ những kết quả nghiên cứu thu được, có thể kết luận một số điểm chính như sau:

1. Đã điều chế thành công vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua Ni, Co và cacbon từ chitosan thông qua các bước tạo gel bằng cách sử dụng glutaraldehyde làm tác nhân tạo liên kết ngang, sau đó tiến hành đông khô và cacbon hóa. Các vật liệu thu được có độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, hàm lượng N có sẵn cao và có sự phân bố các hạt nano oxit/sulfua đồng đều trong cấu trúc vật liệu tổ hợp.

2. Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa (NiO, NiCo₂O₄, NiCo₂S₄) và cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng cao lần lượt là 790, 1200, 1282 F.g⁻¹ tại mật độ dòng 1.0 A.g⁻¹ trong chất điện phân KOH 6M. Tỷ lệ duy trì điện dung tốt sau 10000 chu kỳ sạc/xả lần lượt là 76 %, 87,7 % và 90,6 %. Điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng đạt 183 F.g⁻¹ tại mật độ dòng 1.0 A.g⁻¹, tỷ lệ duy trì điện dung đạt hơn 92 % sau 5000 chu kỳ sạc xả tại mật độ dòng 5 A.g⁻¹

3. Siêu tụ điện kiểu bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp chứa (NiO, NiCo₂O₄, NiCo₂S₄) và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm thể hiện mật độ năng lượng lần lượt là 32, 52, 62 Wh.kg⁻¹ tại mật độ công suất 750 W.kg⁻¹. Sau 10000 chu kỳ sạc/xả, tỷ lệ duy trì điện dung của các siêu tụ điện lần lượt là 84,3 %, 87 %, 89 % và hiệu suất Coulombic đạt 89,1 %, 91 %, 90,6 %.

Luận án đã đạt được một số kết quả khoa học có ý nghĩa. Tuy nhiên, để có thể áp dụng các vật liệu này làm điện cực cho siêu tụ điện thì vẫn cần các nghiên cứu tiếp theo như việc kiểm soát và ảnh hưởng của hàm lượng nitơ đến hiệu suất điện hóa, khả năng chế tạo số lượng lớn và giá thành. Trong thời gian tới, chúng tôi sẽ tiếp tục triển khai nghiên cứu các vấn đề này và hy vọng sẽ có thêm nhiều kết quả thú vị và có thể đưa vào sản xuất thương mại.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Le Hong Quan, Ung Thi Dieu Thuy, Pham Viet Nam, Nguyen Van Chi, Tang Xuan Duong, Nguyen Van Hoa, Chitosan-derived carbon aerogel nanocomposite as an active electrode material for high-performance supercapacitors, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2023, 100568.
2. Le Hong Quan, Ung Thi Dieu Thuy, Nguyen Van Chi, Nguyen Van Hoa, Chitosan derived N-doped carbon aerogel nanostructures for high-performance supercapacitors, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2024, 045001.
3. Le Hong Quan, Ung Thi Dieu Thuy, Nguyen Van Chi, Nguyen Van Hoa, Chitosan-derived carbon and NiCo_2O_4 aerogel composite for high-performance supercapacitors, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 136846.
4. Le Hong Quan, Nguyen Van Hoa, Ung Thi Dieu Thuy, Nguyen Van Chi, The electrochemical performance of chitosan-derived carbon electrode material in aqueous electrolytes, *Proceedings of IWAMSN*, 22-25 September 2024, Da Nang, NMD-P08, 136-140.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Rahimpour, A. Baghrmian, Bidirectional isolated Γ -source DC-DC converter, in *2017 Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE)*, IEEE, May 2017, pp. 1378–1383.
- [2] M. S. Yadav, 2020, Metal oxides nanostructure-based electrode materials for supercapacitor application, *Journal of Nanoparticle Research*, 22(12).
- [3] Navneet Ballabh Gautam, Sachin Kumar Sharma, 2021, A Brief Review on the Ultra Capacitor, *International Journal of Innovative Research in Engineering & Management*, 8(6), pp. 220–222.
- [4] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, 2010, Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes, *Journal of Power Sources*, 195(17), pp. 5814–5819.
- [5] A. Mendhe, H. S. Panda, 2023, A review on electrolytes for supercapacitor device, *Discover Materials*, 3(1), p. 29.
- [6] U. Gulzar, S. Goriparti, E. Miele, T. Li, G. Maidecchi, A. Toma, F. De Angelis, C. Capiglia, R. P. Zaccaria, 2016, Next-generation textiles: From embedded supercapacitors to lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(43), pp. 16771–16800.
- [7] E. E. Miller, Y. Hua, F. H. Tezel, 2018, Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 20, pp. 30–40.
- [8] C. Arbizzani, 2001, New trends in electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 100(1–2), pp. 164–170.
- [9] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, Z. Fan, 2014, Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities, *Advanced Energy Materials*, 4(4), p. 1300816.
- [10] M. Xue, F. Li, J. Zhu, H. Song, M. Zhang, T. Cao, 2012, Structure-Based Enhanced Capacitance: In Situ Growth of Highly Ordered Polyaniline Nanorods on Reduced Graphene Oxide Patterns, *Advanced Functional Materials*, 22(6), pp. 1284–1290.
- [11] H. Jiang, J. Ma, C. Li, 2012, Polyaniline–MnO₂ coaxial nanofiber with hierarchical structure for high-performance supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry*, 22(33), p. 16939.
- [12] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, 2014, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy & Environmental Science*, 7(5), p. 1597.
- [13] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, 2013, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods, *Journal of Energy Engineering*, 139(2), pp. 72–79.
- [14] A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach, 2017, Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), pp. 12653–12672.
- [15] J. Li, Z. Dong, R. Chen, Q. Wu, G. Zan, 2024, Advanced nickel-based

- composite materials for supercapacitor electrodes, *Ionics*, 30(4), pp. 1833–1855.
- [16] Q. Xia, H. Yang, M. Wang, M. Yang, Q. Guo, L. Wan, H. Xia, Y. Yu, 2017, High Energy and High Power Lithium-Ion Capacitors Based on Boron and Nitrogen Dual-Doped 3D Carbon Nanofibers as Both Cathode and Anode, *Advanced Energy Materials*, 7(22), p. 1701336.
- [17] J. Ding, H. Wang, Z. Li, K. Cui, D. Karpuzov, X. Tan, A. Kohandehghan, D. Mitlin, 2015, Peanut shell hybrid sodium ion capacitor with extreme energy–power rivals lithium ion capacitors, *Energy & Environmental Science*, 8(3), pp. 941–955.
- [18] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, 2008, High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte, *Journal of Power Sources*, 177(2), pp. 643–651.
- [19] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, 2009, Progress in electrical energy storage system: A critical review, *Progress in Natural Science*, 19(3), pp. 291–312.
- [20] H. A. Andreas, 2015, Self-Discharge in Electrochemical Capacitors: A Perspective Article, *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), pp. A5047–A5053.
- [21] Q. Abbas, F. Béguin, 2015, Influence of the iodide/iodine redox system on the self-discharge of AC/AC electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte, *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(6), pp. 622–630.
- [22] M. Cui, X. Meng, 2020, Overview of transition metal-based composite materials for supercapacitor electrodes, *Nanoscale Advances*, 2(12), pp. 5516–5528.
- [23] F. Qi, Z. Xia, R. Sun, X. Sun, X. Xu, W. Wei, S. Wang, G. Sun, 2018, Graphitization induced by KOH etching for the fabrication of hierarchical porous graphitic carbon sheets for high performance supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(29), pp. 14170–14177.
- [24] X. He, H. Ma, J. Wang, Y. Xie, N. Xiao, J. Qiu, 2017, Porous carbon nanosheets from coal tar for high-performance supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 357, pp. 41–46.
- [25] S.-M. Chen, R. Ramachandran, V. Mani, R. Saraswathi, 2014, Recent Advancements in Electrode Materials for the Highperformance Electrochemical Supercapacitors: A Review, *International Journal of Electrochemical Science*, 9(8), pp. 4072–4085.
- [26] A. Arenillas, J. A. Menéndez, G. Reichenauer, A. Celzard, V. Fierro, F. J. Maldonado Hodar, E. Bailón-García, N. Job, *Organic and Carbon Gels*. in *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- [27] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, 2006, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon*, 44(12), pp.

- 2498–2507.
- [28] C.-M. Wang, C.-Y. Wen, Y.-C. Chen, J.-Y. Chang, C.-W. Ho, K.-S. Kao, W.-C. Shih, C.-M. Chiu, Y.-A. Shen, The Influence of Specific Surface Area on the Capacitance of the Carbon Electrodes Supercapacitor, in *The Proceedings of the 2nd International Conference on Industrial Application Engineering 2015*, The Institute of Industrial Applications Engineers, 2015, pp. 439–442.
- [29] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, S. C. Pillai, 2020, Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances, *Catalysts*, 10(9), p. 969.
- [30] J. H. Lee, S. Y. Lee, S. J. Park, 2023, Highly Porous Carbon Aerogels for High-Performance Supercapacitor Electrodes, *Nanomaterials*, 13(5), p. 817.
- [31] Z. Zhai, L. Zhang, T. Du, B. Ren, Y. Xu, S. Wang, J. Miao, Z. Liu, 2022, A review of carbon materials for supercapacitors, *Materials and Design*, 221, p. 235140.
- [32] H. M. Jeong, J. W. Lee, W. H. Shin, Y. J. Choi, H. J. Shin, J. K. Kang, J. W. Choi, 2011, Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes, *Nano Letters*, 11(6), pp. 2472–2477.
- [33] L. M. Rivera, A. F. Betancur, D. G. Zarate, D. Torres, L. Hoyos, A. García, 2019, Simultaneous N doping and reduction of GO: Compositional, structural characterization and its effects in negative electrostatic charges repulsion, *Diamond and Related Materials*, 97, p. 107447.
- [34] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, 2009, Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), pp. 13103–13107.
- [35] F. He, K. Li, S. Cong, H. Yuan, X. Wang, B. Wu, R. Zhang, J. Chu, M. Gong, S. Xiong, Y. Wu, A. Zhou, 2021, Design and Synthesis of N-Doped Carbon Skeleton Assembled by Carbon Nanotubes and Graphene as a High-Performance Electrode Material for Supercapacitors, *ACS Applied Energy Materials*, 4(8), pp. 7731–7742.
- [36] L. Zhou, F. Song, J. Yi, T. Xu, Q. Chen, 2022, Nitrogen–Oxygen Co-Doped Carbon-Coated Porous Silica/Carbon Nanotube Composites: Implications for High-Performance Capacitors, *ACS Applied Nano Materials*, 5(2), pp. 2175–2186.
- [37] M. Yuan, Y. Zhang, B. Niu, F. Jiang, X. Yang, M. Li, 2019, Chitosan-derived hybrid porous carbon with the novel tangerine pith-like surface as supercapacitor electrode, *Journal of Materials Science*, 54(23), pp. 14456–14468.
- [38] M. M. Pérez-Madrigal, M. G. Edo, C. Alemán, 2016, Powering the future: Application of cellulose-based materials for supercapacitors, *Green Chemistry*, 18(22), pp. 5930–5956.
- [39] E. Armelin, M. M. Pérez-Madrigal, C. Alemán, D. D. Díaz, 2016, Current

- status and challenges of biohydrogels for applications as supercapacitors and secondary batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(23), pp. 8952–8968.
- [40] A. Kafy, A. Akther, M. I. R. Shishir, J. Kim, 2017, Cellulose/graphene oxide composite for electrode materials of flexible energy devices, *Nanosensors, Biosensors, Info-Tech Sensors and 3D Systems 2017*, 10167, p. 101670Q.
- [41] P. Hao, Z. Zhao, J. Tian, H. Li, Y. Sang, G. Yu, H. Cai, H. Liu, C. P. Wong, A. Umar, 2014, Hierarchical porous carbon aerogel derived from bagasse for high performance supercapacitor electrode, *Nanoscale*, 6(20), pp. 12120–12129.
- [42] Z. Chen, X. Peng, X. Zhang, S. Jing, L. Zhong, R. Sun, 2017, Facile synthesis of cellulose-based carbon with tunable N content for potential supercapacitor application, *Carbohydrate Polymers*, 170, pp. 107–116.
- [43] Z. Wang, L. Sun, F. Xu, X. Peng, Y. Zou, H. Chu, L. Ouyang, M. Zhu, 2016, Synthesis of N-doped hierarchical carbon spheres for CO₂ capture and supercapacitors, *RSC Advances*, 6(2), pp. 1422–1427.
- [44] A. Ghosh, Y. H. Lee, 2012, Carbon-based electrochemical capacitors, *ChemSusChem*, 5(3), pp. 480–499.
- [45] Q. Wu, J. Hu, S. Cao, S. Yu, L. Huang, 2020, Heteroatom-doped hierarchical porous carbon aerogels from chitosan for high performance supercapacitors, *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, pp. 131–141.
- [46] X. Tong, Z. Chen, H. Zhuo, Y. Hu, S. Jing, J. Liu, L. Zhong, 2019, Tailoring the physicochemical properties of chitosan-derived N-doped carbon by controlling hydrothermal carbonization time for high-performance supercapacitor application, *Carbohydrate Polymers*, 207, pp. 764–774.
- [47] M. Luo, Z. Zhu, K. Yang, P. Yang, Y. Miao, M. Chen, W. Chen, X. Zhou, 2020, Sustainable biomass-based hierarchical porous carbon for energy storage: A novel route to maintain electrochemically attractive natural structure of precursor, *Science of The Total Environment*, 747, p. 141923.
- [48] J. L. Yi, X. H. Yu, R. L. Zhang, L. Liu, 2021, Chitosan-Based Synthesis of O, N, and P Codoped Hierarchical Porous Carbon as Electrode Materials for Supercapacitors, *Energy and Fuels*, 35(24), pp. 20339–20348.
- [49] Z. Zhai, B. Ren, Y. Xu, S. Wang, L. Zhang, Z. Liu, 2021, Nitrogen self-doped carbon aerogels from chitin for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 481, p. 228976.
- [50] Y. Wang, R. Liu, Y. Tian, Z. Sun, Z. Huang, X. Wu, B. Li, 2020, Heteroatoms-doped hierarchical porous carbon derived from chitin for flexible all-solid-state symmetric supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 384, p. 123263.
- [51] G. Sun, B. Li, J. Ran, X. Shen, H. Tong, 2015, Three-dimensional

- hierarchical porous carbon/graphene composites derived from graphene oxide-chitosan hydrogels for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 171, pp. 13–22.
- [52] P. Hao, Z. Zhao, Y. Leng, J. Tian, Y. Sang, R. I. Boughton, C. P. Wong, H. Liu, B. Yang, 2015, Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors, *Nano Energy*, 15, pp. 9–23.
- [53] H. Ababneh, B. H. Hameed, 2021, Chitosan-derived hydrothermally carbonized materials and its applications: A review of recent literature, *International Journal of Biological Macromolecules*, 186, pp. 314–327.
- [54] Z.S. Wu, G. Zhou, L.C. Yin, W. Ren, F. Li, H.M. Cheng, 2012, Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy*, 1(1), pp. 107–131.
- [55] T. Kavinkumar, K. Vinodgopal, B. Neppolian, 2020, Development of nano hybrids based on porous spinel MCo_2O_4 (M = Zn, Cu, Ni and Mn)/reduced graphene oxide/carbon nanotube as promising electrodes for high performance energy storage devices, *Applied Surface Science*, 513, p. 145781.
- [56] J. Zhu, S. Tang, H. Xie, Y. Dai, X. Meng, 2014, Hierarchically Porous MnO_2 Microspheres Doped with Homogeneously Distributed Fe_3O_4 Nanoparticles for Supercapacitors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(20), pp. 17637–17646.
- [57] N. Soin, S. S. Roy, S. K. Mitra, T. Thundat, J. A. McLaughlin, 2012, Nanocrystalline ruthenium oxide dispersed Few Layered Graphene (FLG) nanoflakes as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 22(30), p. 14944.
- [58] Y.M. Chen, J.H. Cai, Y.S. Huang, K.Y. Lee, D.S. Tsai, K.K. Tiong, 2011, A nanostructured electrode of IrO_x foil on the carbon nanotubes for supercapacitors, *Nanotechnology*, 22(35), p. 355708.
- [59] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D. G. Ivey, 2011, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.*, 40(3), pp. 1697–1721.
- [60] X. Xia, J. Tu, Y. Zhang, Y. Mai, X. Wang, C. Gu, X. Zhao, 2012, Freestanding Co_3O_4 nanowire array for high performance supercapacitors, *RSC Advances*, 2(5), p. 1835.
- [61] Y. Q. Zhang, X. H. Xia, J. P. Tu, Y. J. Mai, S. J. Shi, X. L. Wang, C. D. Gu., 2012, Self-assembled synthesis of hierarchically porous NiO film and its application for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 199, pp. 413–417.
- [62] T. Xue, X. Wang, J.-M. Lee, 2012, Dual-template synthesis of $\text{Co}(\text{OH})_2$ with mesoporous nanowire structure and its application in supercapacitor, *Journal of Power Sources*, 201, pp. 382–386.
- [63] X. Zang, Z. Dai, J. Guo, Q. Dong, J. Yang, W. Huang, X. Dong, 2016, Controllable synthesis of triangular $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ nanosheets for

- supercapacitor, *Nano Research*, 9(5), pp. 1358–1365.
- [64] S. Wu, K. S. Hui, K. N. Hui, K. H. Kim, 2016, Ultrathin porous NiO nanoflake arrays on nickel foam as an advanced electrode for high performance asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(23), pp. 9113–9123.
- [65] X. Xia, J. Tu, X. Wang, C. Gu, X. Zhao, 2011, Hierarchically porous NiO film grown by chemical bath deposition via a colloidal crystal template as an electrochemical pseudocapacitor material, *J. Mater. Chem.*, 21(3), pp. 671–679.
- [66] V. Srinivasan, J. W. Weidner, 1997, An Electrochemical Route for Making Porous Nickel Oxide Electrochemical Capacitors, *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8), pp. L210–L213.
- [67] V. Srinivasan, J. W. Weidner, 2000, Studies on the Capacitance of Nickel Oxide Films: Effect of Heating Temperature and Electrolyte Concentration, *Journal of The Electrochemical Society*, 147(3), p. 880.
- [68] X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang, H. Huang, 2008, Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(6), pp. 628–633.
- [69] Z. Lu, Z. Chang, J. Liu, X. Sun, 2011, Stable ultrahigh specific capacitance of NiO nanorod arrays, *Nano Research*, 4(7), pp. 658–665.
- [70] M. Khairy, S. A. El-Safty, 2013, Mesoporous NiO nanoarchitectures for electrochemical energy storage: influence of size, porosity, and morphology, *RSC Advances*, 3(45), p. 23801.
- [71] S. Vijayakumar, S. Nagamuthu, G. Muralidharan, 2013, Supercapacitor Studies on NiO Nanoflakes Synthesized Through a Microwave Route, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(6), pp. 2188–2196.
- [72] X. Yi, H. Sun, N. Robertson, C. Kirk, 2021, Nanoflower Ni(OH)₂ grown in situ on Ni foam for high-performance supercapacitor electrode materials, *Sustainable Energy & Fuels*, 5(20), pp. 5236–5246.
- [73] M.S. Wu, M.J. Wang, J.J. Jow, 2010, Fabrication of porous nickel oxide film with open macropores by electrophoresis and electrodeposition for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 195(12), pp. 3950–3955.
- [74] J. Li, W. Zhong, Q. Deng, Q. Zhang, C. Yang, 2022, Recent progress in synthesis and surface modification of nickel-rich layered oxide cathode materials for lithium-ion batteries, *International Journal of Extreme Manufacturing*, 4(4), p. 042004.
- [75] S. K. Shinde, S. Ramesh, C. Bathula, G. S. Ghodake, D.-Y. Kim, A. D. Jagadale, A. A. Kadam, D. P. Waghmode, T. V. M. Sreekanth, H. S. Kim, P. C. Nagajyothi, H. M. Yadav, 2019, Novel approach to synthesize NiCo₂S₄ composite for high-performance supercapacitor application with different molar ratio of Ni and Co, *Scientific Reports*, 9(1), p. 13717.
- [76] L. Huang, D. Chen, Y. Ding, S. Feng, Z. L. Wang, M. Liu, 2013, Nickel–

- Cobalt Hydroxide Nanosheets Coated on NiCo₂O₄ Nanowires Grown on Carbon Fiber Paper for High-Performance Pseudocapacitors, *Nano Letters*, 13(7), pp. 3135–3139.
- [77] W. Yang, Z. Gao, J. Ma, X. Zhang, J. Wang, J. Liu, 2014, Hierarchical NiCo₂O₄@NiO core-shell hetero-structured nanowire arrays on carbon cloth for a high-performance flexible all-solid-state electrochemical capacitor, *J. Mater. Chem. A*, 2(5), pp. 1448–1457.
- [78] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, S. C. Pillai, 2020, Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances, *Catalysts*, 10(9), pp. 1–73.
- [79] C. An, Y. Wang, Y. Huang, Y. Xu, C. Xu, L. Jiao, H. Yuan, 2014, Novel three-dimensional NiCo₂O₄ architectures: solvothermal synthesis and electrochemical properties, *CrystEngComm*, 16(3), pp. 385–392.
- [80] S. Khalid, C. Cao, L. Wang, Y. Zhu, 2016, Microwave Assisted Synthesis of Porous NiCo₂O₄ Microspheres: Application as High Performance Asymmetric and Symmetric Supercapacitors with Large Areal Capacitance, *Scientific Reports*, 6(1), p. 22699.
- [81] M. A. Yewale, R. A. Kadam, N. K. Kaushik, N. N. Linh, A. M. Teli, J. C. Shin, L. P. Lingamdinne, J. R. Koduru, D. K. Shin, 2022, Mesoporous hexagonal nanorods of NiCo₂O₄ nanoparticles via hydrothermal route for supercapacitor application, *Chemical Physics Letters*, 800, p. 139654.
- [82] J. P. Thorat, R. P. Nikam, V. C. Lokhande, C. D. Lokhande, 2023, Porous NiCo₂O₄ electrodes for high-energy asymmetric supercapacitor: effect of annealing, *Journal of Materials Science*, 58(23), pp. 9586–9604.
- [83] M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, S.-H. Yu, 2013, Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices, *Chemical Society Reviews*, 42(7), p. 2986.
- [84] X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang, 2013, Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, 42(5), p. 1934.
- [85] X. Rui, H. Tan, Q. Yan, 2014, Nanostructured metal sulfides for energy storage, *Nanoscale*, 6(17), pp. 9889–9924.
- [86] M. S. Kumar, N. Bhagavath, S. K. Batabyal, N. K. Kothurkar, 2019, Glycine-assisted hydrothermal synthesis of NiCo₂S₄ as an active electrode material for supercapacitors, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(3), pp. 376–380.
- [87] Y. Zhang, M. Ma, J. Yang, C. Sun, H. Su, W. Huang, X. Dong, 2014, Shape-controlled synthesis of NiCo₂S₄ and their charge storage characteristics in supercapacitors, *Nanoscale*, 6(16), p. 9824.
- [88] X. Yang, Y. Cui, Y. Qi, L. Fu, A. Rezayan, C. C. Xu, J. Wang, D. Sui, Y. Zhang, 2023, Self-supporting NiO-coated activated carbon nanofibers based on atomic layer deposition for supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*, 958, p. 170513.
- [89] R. Kumar, A. Soam, V. Sahajwalla, 2020, Sucrose-derived carbon-coated

- nickel oxide (SDCC-NiO) as an electrode material for supercapacitor applications, *Materials Advances*, 1(4), pp. 609–616.
- [90] S.R. Wu, J.B. Liu, H. Wang, H. Yan, 2019, NiO@graphite carbon nanocomposites derived from Ni-MOFs as supercapacitor electrodes, *Ionics*, 25(1), pp. 1–8.
- [91] H. H. Nguyen, N. V. To, T. V. Tran, K. V. Nguyen, S. T. Luong, N. N. T. Nguyen, C. V. Hoang, H. S. Nguyen, N. V. Nguyen, 2020, Mixing amorphous carbon enhanced electrochemical performances of NiCo₂O₄ nanoparticles as anode materials for sodium-ion batteries, *Applied Physics A*, 126(7), p. 528.
- [92] W. Saei, P. Buranasiri, A. Karaphun, C. Ruttanapun, C. Sriwong, 2021, Enhancing the supercapacitor performance of NiCo₂O₄ microflowers by reduced graphene oxide nano-sheets, *Journal of Physics: Conference Series*, 1719(1), p. 012071.
- [93] M. M. Baig, I. H. Gul, 2021, Transformation of wheat husk to 3D activated carbon/NiCo₂S₄ frameworks for high-rate asymmetrical supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 37, p. 102477.
- [94] Q. Niu, Z. Feng, K. Gao, Q. Tang, X. Sun, L. Wang, 2021, Micro-Spatial Hydrothermal Preparation of Nitrogen-doped Carbon/NiCo₂S₄ Electrode Material for Supercapacitors, *Journal of Electronic Materials*, 50(8), pp. 4915–4923.
- [95] F. Chen, W. Zhou, H. Yao, P. Fan, J. Yang, Z. Fei, M. Zhong, 2013, Self-assembly of NiO nanoparticles in lignin-derived mesoporous carbons for supercapacitor applications, *Green Chemistry*, 15(11), p. 3057.
- [96] I. W. Risdianto, A. Ahmad, R. A. Ermawar, 2023, Synthesis of cellulose acetate (CA) from algae *Gracilaria* sp. composited with nickel oxide (NiO) as a supercapacitor base material, *Communications in Science and Technology*, 8(1), pp. 87–92.
- [97] Z. Shi, X. Li, X. Wang, Z. Wang, X. Wu, 2022, Synthesis of NiO/Nitrogen-Doped Carbon Nanowire Composite with Multi-Layered Network Structure and Its Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitor Application, *Materials*, 15(20), p. 7358.
- [98] K. Chen, J. Liu, H. Bian, J. Wei, W. Wang, Z. Shao, 2020, Ingenious preparation of N/NiO x co-doped hierarchical porous carbon nanosheets derived from chitosan nanofibers for high-performance supercapacitors, *Nanotechnology*, 31(33), p. 335713.
- [99] M. Yu, Y. Han, J. Li, L. Wang, 2017, One-step synthesis of sodium carboxymethyl cellulose-derived carbon aerogel/nickel oxide composites for energy storage, *Chemical Engineering Journal*, 324, pp. 287–295.
- [100] P. Sennu, V. Aravindan, Y. S. Lee, 2016, High energy asymmetric supercapacitor with 1D@2D structured NiCo₂O₄@Co₃O₄ and jackfruit derived high surface area porous carbon, *Journal of Power Sources*, 306, pp. 248–257.
- [101] V. H. Nguyen, J. J. Shim, 2015, Three-dimensional nickel

- foam/graphene/NiCo₂O₄ as high-performance electrodes for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 273, pp. 110–117.
- [102] V. N. To, 2023, Synthesis, characterization and electrochemical properties of rgo/NiCo₂S₄ nanocomposite for supercapacitor application, *Journal of Science & Technique - Section of Special Construction Engineering*, 1(1), pp. 1-10.
- [103] T. T. T. Le, T. T. Doan, T. D. Ngo, N. H. Phan, V. H. Pham, N. M. Phan, T. L. Le, 2020, Synthesis and Electrochemical Characterization of NiCo₂S₄ Nanosheets/reduced Graphene Oxide for Energy Storage Applications, *Communications in Physics*, 30(4), p. 399.
- [104] P. A. Le, V. Q. Le, N. T. Nguyen, T. V. B. Phung, 2023, Abundant agricultural biomass wastes-derived 3D porous carbon material for high performance supercapacitors, *Applied Nanoscience*, 13(6), pp. 3827–3838.
- [105] N. T. Nguyen, P. A. Le, V. B. T. Phung, 2021, Biomass-derived carbon hooks on Ni foam with free binder for high performance supercapacitor electrode, *Chemical Engineering Science*, 229, p. 116053.
- [106] N. T. Nguyen, P. A. Le, V. B. T. Phung, 2020, Biomass-derived activated carbon electrode coupled with a redox additive electrolyte for electrical double-layer capacitors, *Journal of Nanoparticle Research*, 22(12), p. 371.
- [107] Q. Li, C. Lu, C. Chen, L. Xie, Y. Liu, Y. Li, Q. Kong, H. Wang, 2017, Layered NiCo₂O₄/reduced graphene oxide composite as an advanced electrode for supercapacitor, *Energy Storage Materials*, 8, pp. 59–67.
- [108] N. Van Hoa, P. A. Dat, N. Van Chi, L. H. Quan, 2021, A hierarchical porous aerogel nanocomposite of graphene/NiCo₂S₄ as an active electrode material for supercapacitors, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6(4), pp. 569–577.
- [109] H. Lv, Q. Pan, Y. Song, X.-X. Liu, T. Liu, 2020, A Review on Nano-/Microstructured Materials Constructed by Electrochemical Technologies for Supercapacitors, *Nano-Micro Letters*, 12(1), p. 118.
- [110] D. Sarkar *et al.*, 2018, Confined Liquid-Phase Growth of Crystalline Compound Semiconductors on Any Substrate, *ACS Nano*, 12(6), pp. 5158–5167.
- [111] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, 2014, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, *Science*, 343(6176), pp. 1210–1211.
- [112] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, 2004, Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor, *Chemistry of Materials*, 16(16), pp. 3184–3190.
- [113] J. W. Kim, V. Augustyn, B. Dunn, 2012, The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb₂O₅, *Advanced Energy Materials*, 2(1), pp. 141–148.
- [114] V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P.-L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, B. Dunn, 2013, High-rate

- electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance, *Nature Materials*, 12(6), pp. 518–522.
- [115] R. Holze, 2021, Book review: A.K. Samantara, S. Ratha: Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25(7), pp. 2139–2141.
- [116] S. Zhang, N. Pan, 2015, Supercapacitors Performance Evaluation, *Advanced Energy Materials*, 5(6), p. 1401401.
- [117] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, 2007, Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO_2 (Anatase) Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), pp. 14925–14931.
- [118] A. Burke, M. Miller, 2010, Testing of electrochemical capacitors: Capacitance, resistance, energy density, and power capability, *Electrochimica Acta*, 55(25), pp. 7538–7548.
- [119] K. Jiang, R. A. Gerhardt, 2021, Fabrication and Supercapacitor Applications of Multiwall Carbon Nanotube Thin Films, *C*, 7(4), p. 70.
- [120] M. Moussa, M. F. El-Kady, Z. Zhao, P. Majewski, J. Ma, 2016, Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes, *Nanotechnology*, 27(44), p. 442001.
- [121] S. Galla, A. Szewczyk, J. Smulko, P. Przygocki, 2019, Methods of Assessing Degradation of Supercapacitors by Using Various Measurement Techniques, *Applied Sciences*, 9(11), p. 2311.
- [122] A. J. Gibson, S. W. Donne, 2017, A Step Potential Electrochemical Spectroscopy Analysis of Capacitance Fade with Increasing Film Thickness in Anodically Electrodeposited Thin Films of Manganese Dioxide, *ECS Meeting Abstracts*, MA2017-02(7), pp. 616–616.
- [123] M. Forghani, S. W. Donne, 2018, Method Comparison for Deconvoluting Capacitive and Pseudo-Capacitive Contributions to Electrochemical Capacitor Electrode Behavior, *Journal of The Electrochemical Society*, 165(3), pp. A664–A673.
- [124] D. Ghosh, S. Giri, M. Mandal, C. K. Das, 2014, High performance supercapacitor electrode material based on vertically aligned PANI grown on reduced graphene oxide/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hybrid composite, *RSC Adv.*, 4(50), pp. 26094–26101.
- [125] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Boston, MA: Springer US, 1999.
- [126] X. Y. Chen, C. Chen, Z. J. Zhang, D. H. Xie, X. Deng, 2013, Nitrogen-Doped Porous Carbon Prepared from Urea Formaldehyde Resins by Template Carbonization Method for Supercapacitors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(30), pp. 10181–10188.
- [127] K. Krishnamoorthy, P. Pazhamalai, S. Sahoo, S.-J. Kim, 2017, Titanium carbide sheet based high performance wire type solid state supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(12), pp. 5726–

5736.

- [128] S. Ratha, A. K. Samantara, *Supercapacitor: Instrumentation, Measurement and Performance Evaluation Techniques*. in SpringerBriefs in Materials. Singapore: Springer Singapore, 2018.
- [129] M. F. Dupont, S. W. Donne, 2014, Nucleation and Growth of Electrodeposited Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors, *Electrochimica Acta*, 120, pp. 219–225.
- [130] P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, 2003, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), p. A292.
- [131] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, R. S. Ruoff, 2011, Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 332(6037), pp. 1537–1541.
- [132] I. Ahmed Khan, L. Thekkekara, S. Waqar, N. Choudhry, S. John, Supercapacitors Fabrication and Performance Evaluation Techniques, in *Supercapacitors for the Next Generation*, IntechOpen, 2022.
- [133] M. D. Stoller, R. S. Ruoff, 2010, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energy and Environmental Science*, 3(9), pp. 1294–1301.
- [134] M. A. Yewale, R. A. Kadam, N. K. Kaushik, N. N. Linh, A. M. Teli, J. C. Shin, L. P. Lingamdinne, J. R. Koduru, D. K. Shin, 2022, Mesoporous hexagonal nanorods of NiCo₂O₄ nanoparticles via hydrothermal route for supercapacitor application, *Chemical Physics Letters*, 800, p. 139654.
- [135] M. M. Baig, I. H. Gul, 2021, Transformation of wheat husk to 3D activated carbon/NiCo₂S₄ frameworks for high-rate asymmetrical supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 37, p. 102477.
- [136] Y. Geng, J. Wang, X. Chen, Q. Wang, S. Zhang, Y. Tian, C. Liu, L. Wang, Z. Wei, L. Cao, J. Zhang, S. Zhang, 2023, In Situ N, O-Dually Doped Nanoporous Biochar Derived from Waste Eutrophic Spirulina for High-Performance Supercapacitors, *Nanomaterials*, 13(17), p. 2431.
- [137] M. R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, 2016, Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage, *Nature Communications*, 7(1), p. 12647.
- [138] M. Gaire, N. Khatoon, B. Subedi, D. Chrisey, 2021, Flexible iron oxide supercapacitor electrodes by photonic processing, *Journal of Materials Research*, 36(22), pp. 4536–4546.
- [139] N. R. Kildeeva, P. A. Perminov, L. V. Vladimirov, V. V. Novikov, S. N. Mikhailov, 2009, About mechanism of chitosan cross-linking with glutaraldehyde, *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 35(3), pp. 360–369.
- [140] N. Nematidil, M. Sadeghi, S. Nezami, H. Sadeghi, 2019, Synthesis and characterization of Schiff-base based chitosan-g-

- glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal Pb^{2+} and Hg^{2+} ions, *Carbohydrate Polymers*, 222, p. 114971.
- [141] R. Huang, Q. Liu, J. Huo, B. Yang, 2017, Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan, *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), pp. 24–32.
- [142] S. Sohni, R. Hashim, H. Nidaullah, J. Lamaming, O. Sulaiman, 2019, Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, pp. 1304–1317.
- [143] Yu, Son, Yoo, Cha, Lee, Kim, 2019, Chitosan-Derived Porous Activated Carbon for the Removal of the Chemical Warfare Agent Simulant Dimethyl Methylphosphonate, *Nanomaterials*, 9(12), p. 1703.
- [144] K. Saita, S. Nagaoka, T. Shirosaki, M. Horikawa, S. Matsuda, H. Ihara, 2012, Preparation and characterization of dispersible chitosan particles with borate crosslinking and their antimicrobial and antifungal activity, *Carbohydrate Research*, 349, pp. 52–58.
- [145] B. Li, C.L. Shan, Q. Zhou, Y. Fang, Y.L. Wang, F. Xu, L.R. Han, M. Ibrahim, L.B. Guo, G.L. Xie, G.C. Sun, 2013, Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde, *Marine Drugs*, 11(5), pp. 1534–1552.
- [146] O. A. . Monteiro, C. Airoidi, 1999, Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system, *International Journal of Biological Macromolecules*, 26(2–3), pp. 119–128.
- [147] N. Tu, J. Shou, H. Dong, J. Huang, Y. Li, 2017, Improved Catalytic Performance of Lipase Supported on Clay/Chitosan Composite Beads, *Catalysts*, 7(10), p. 302.
- [148] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, N. Wu, 2013, Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*, 5(1), pp. 72–88.
- [149] M. Molina-Sabio, F. RodRíguez-Reinoso, F. Caturla, M. J. Sellés, 1995, Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon*, 33(8), pp. 1105–1113.
- [150] D. Shrestha, S. Maensiri, U. Wongpratrat, S. W. Lee, A. R. Nyachhyon, 2019, Shorea robusta derived activated carbon decorated with manganese dioxide hybrid composite for improved capacitive behaviors, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), p. 103227.
- [151] L. Hawelek, A. Kolano-Burian, J. Szade, W. Maziarz, N. Woznica, A. Burian, 2013, The atomic scale structure of nanographene platelets studied by X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy and molecular dynamics, *Diamond and Related Materials*, 35, pp. 40–46.
- [152] G. J. C. Canama, M. C. L. Delco, R. A. Talandron, N. P. Tan, 2023, Synthesis of Chitosan-Silver Nanocomposite and Its Evaluation as an

- Antibacterial Coating for Mobile Phone Glass Protectors, *ACS Omega*, 8(20), pp. 17699–17711.
- [153] H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Ayazi, Z. Naghdi, 2019, Nickel oxide/chitosan nano-composite as a magnetic adsorbent for pre-concentration of Zn(II) ions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 488, p. 165311.
- [154] Y. Zhang, Y. Shen, X. Xie, W. Du, L. Kang, Y. Wang, X. Sun, Z. Li, B. Wang, 2020, One-step synthesis of the reduced graphene oxide@NiO composites for supercapacitor electrodes by electrode-assisted plasma electrolysis, *Materials & Design*, 196, p. 109111.
- [155] R. Vinodh, R. S. Babu, R. Atchudan, H.-J. Kim, M. Yi, L. M. Samyn, A. L. F. de Barros, 2022, Fabrication of High-Performance Asymmetric Supercapacitor Consists of Nickel Oxide and Activated Carbon (NiO//AC), *Catalysts*, 12(4), p. 375.
- [156] Z. AlOthman, 2012, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials*, 5(12), pp. 2874–2902.
- [157] P. Chu, Q. Liu, L. Wang, E. Chen, X. Liao, Y. Liu, W. Huang, Y. Cheng, 2021, Effects of pore morphology and moisture on CBM-related sorption-induced coal deformation: An experimental investigation, *Energy Science & Engineering*, 9(8), pp. 1180–1201.
- [158] J. Wang, X. Yang, D. Wu, R. Fu, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, 2008, The porous structures of activated carbon aerogels and their effects on electrochemical performance, *Journal of Power Sources*, 185(1), pp. 589–594.
- [159] J. Tang, M. Yang, F. Yu, X. Chen, L. Tan, G. Wang, 2017, 1-Octadecanol@hierarchical porous polymer composite as a novel shape-stability phase change material for latent heat thermal energy storage, *Applied Energy*, 187, pp. 514–522.
- [160] Y. Wang, H. Huang, Q. Xie, Y. Wang, B. Qu, 2017, Rational design of graphene-encapsulated NiCo₂O₄ core-shell nanostructures as an anode material for sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 705, pp. 314–319.
- [161] V. Venkatachalam, A. Alsalmeh, A. Alghamdi, R. Jayavel, 2017, Hexagonal-like NiCo₂O₄ nanostructure based high-performance supercapacitor electrodes, *Ionics*, 23(4), pp. 977–984.
- [162] E. Umeshbabu, G. Rajeshkhanna, P. Justin, G. R. Rao, 2016, NiCo₂O₄/rGO hybrid nanostructures for efficient electrocatalytic oxygen evolution, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(10), pp. 2725–2736.
- [163] Y. Zhou, Z. Huang, H. Liao, J. Li, H. Wang, Y. Wang, 2020, 3D porous graphene/NiCo₂O₄ hybrid film as an advanced electrode for supercapacitors, *Applied Surface Science*, 534, p. 147598.
- [164] H. Zhou, D. Li, M. Hibino, I. Honma, 2005, A Self-Ordered, Crystalline-Glass, Mesoporous Nanocomposite for Use as a Lithium-Based Storage

- Device with Both High Power and High Energy Densities, *Angewandte Chemie International Edition*, 44(5), pp. 797–802.
- [165] M. Luo, X. Wang, T. Meng, P. Yang, Z. Zhu, H. Min, M. Chen, W. Chen, X. Zhou, 2020, Rapid one-step preparation of hierarchical porous carbon from chitosan-based hydrogel for high-rate supercapacitors: The effect of gelling agent concentration, *International Journal of Biological Macromolecules*, 146, pp. 453–461.
- [166] E. S. Al-Farraj, A. N. Alhabarah, J. Ahmad, A. M. Al-Enizi, M. Naushad, M. Ubaidullah, S. M. Alshehri, Ruksana, T. Ahamad, 2018, Fabrication of hybrid nanocomposite derived from chitosan as efficient electrode materials for supercapacitor, *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, pp. 2271–2278.
- [167] B. Duan, X. Gao, X. Yao, Y. Fang, L. Huang, J. Zhou, L. Zhang, 2016, Unique elastic N-doped carbon nanofibrous microspheres with hierarchical porosity derived from renewable chitin for high rate supercapacitors, *Nano Energy*, 27, pp. 482–491.
- [168] A. Drabczyk, S. Kudłacik-Kramarczyk, M. Głąb, M. Kędzierska, A. Jaromin, D. Mierzwiński, B. Tyliszczak, 2020, Physicochemical Investigations of Chitosan-Based Hydrogels Containing Aloe Vera Designed for Biomedical Use, *Materials*, 13(14), p. 3073.
- [169] X.L. Zhang, C.N. Feng, H.P. Li, X.C. Zheng, 2021, N, O self-codoped hierarchical porous carbon from chitosan for supercapacitor electrode active materials, *Cellulose*, 28(1), pp. 437–451.
- [170] L. Pu, J. Zhang, N. K. L. Jiresse, Y. Gao, H. Zhou, N. Naik, P. Gao, Z. Guo, 2022, N-doped MXene derived from chitosan for the highly effective electrochemical properties as supercapacitor, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5(1), pp. 356–369.
- [171] E. S. Agudosi, E. C. Abdullah, A. Numan, N. M. Mubarak, S. R. Aid, R. Benages-Vilau, P. Gómez-Romero, M. Khalid, N. Omar, 2020, Fabrication of 3D binder-free graphene NiO electrode for highly stable supercapattery, *Scientific Reports*, 10(1), p. 11214.
- [172] A. Sankar, S. V. Chitra, M. Jayashree, M. Parthibavarman, T. Amirthavarshini, 2022, NiO nanoparticles/graphene nanocomposite as high-performance pseudocapacitor electrodes: Design and implementation, *Diamond and Related Materials*, 122, p. 108804.
- [173] Z. Qu, M. Shi, H. Wu, Y. Liu, J. Jiang, C. Yan, 2019, An efficient binder-free electrode with multiple carbonized channels wrapped by NiCo₂O₄ nanosheets for high-performance capacitive energy storage, *Journal of Power Sources*, 410–411, pp. 179–187.
- [174] S. Liu, J. Wu, J. Zhou, G. Fang, S. Liang, 2015, Mesoporous NiCo₂O₄ nanoneedles grown on three dimensional graphene networks as binder-free electrode for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 176, pp. 1–9.
- [175] C. Zhang, T. Kuila, N. H. Kim, S. H. Lee, J. H. Lee, 2015, Facile

- preparation of flower-like NiCo₂O₄/three dimensional graphene foam hybrid for high performance supercapacitor electrodes, *Carbon*, 89, pp. 328–339.
- [176] S. Sun, S. Li, S. Wang, Y. Li, L. Han, H. Kong, P. Wang, 2016, Fabrication of hollow NiCo₂O₄ nanoparticle/graphene composite for supercapacitor electrode, *Materials Letters*, 182, pp. 23–26.
- [177] G. Yang, S.-J. Park, 2018, Facile hydrothermal synthesis of NiCo₂O₄-decorated filter carbon as electrodes for high performance asymmetric supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 285, pp. 405–414.
- [178] N. Parveen, A. I. Al-Jaafari, J. I. Han, 2019, Robust cyclic stability and high-rate asymmetric supercapacitor based on orange peel-derived nitrogen-doped porous carbon and intercrossed interlinked urchin-like NiCo₂O₄@3DNF framework, *Electrochimica Acta*, 293, pp. 84–96.
- [179] R. B. Marichi, S. Goel, A. K. Tomar, V. Sahu, S. Lalwani, G. Singh, R. K. Sharma, 2020, Direct hydrothermal treatment of sugarcane juice for 3D oxygen-rich carbon Aerogel/NiCo₂O₄ based supercapacitor, *Materials Chemistry and Physics*, 239, p. 121957.
- [180] H. Chen, J. Jiang, L. Zhang, D. Xia, Y. Zhao, D. Guo, T. Qi, H. Wan, 2014, In situ growth of NiCo₂S₄ nanotube arrays on Ni foam for supercapacitors: Maximizing utilization efficiency at high mass loading to achieve ultrahigh areal pseudocapacitance, *Journal of Power Sources*, 254, pp. 249–257.
- [181] S. Sahoo, J. J. Shim, 2017, Facile synthesis of three-dimensional ternary ZnCo₂O₄/Reduced graphene Oxide/NiO composite film on nickel foam for next generation supercapacitor electrodes, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), pp. 241–251.
- [182] R. Tummala, R. K. Guduru, P. S. Mohanty, 2012, Nanostructured Co₃O₄ electrodes for supercapacitor applications from plasma spray technique, *Journal of Power Sources*, 209, pp. 44–51.
- [183] C. Wei, N. Zhan, J. Tao, S. Pang, L. Zhang, C. Cheng, D. Zhang, 2018, Synthesis of hierarchically porous NiCo₂S₄ core-shell hollow spheres via self-template route for high performance supercapacitors, *Applied Surface Science*, 453, pp. 288–296.
- [184] C. T. Chiu, D. H. Chen, 2018, One-step hydrothermal synthesis of three-dimensional porous Ni-Co sulfide/reduced graphene oxide composite with optimal incorporation of carbon nanotubes for high performance supercapacitors, *Nanotechnology*, 29(17), pp. 175602.
- [185] H. Wang, D. Wu, J. Zhou, 2019, Gasified rice husk based RHAC/NiCo₂S₄ composite for high performance asymmetric supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*, 811, p. 152073.
- [186] H. Chen, L. Zhao, W. Fang, W. Li, X. He, F. Zhang, 2018, Construction of hierarchical NiCo₂S₄ nanowires on 3D biomass carbon for high-performance supercapacitors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(11), pp. 9573–9581.

- [187] M. Yu, Y. Han, Y. Li, J. Li, L. Wang, 2019, Improving electrochemical activity of activated carbon derived from popcorn by NiCo₂S₄ nanoparticle coating, *Applied Surface Science*, 463, pp. 1001–1010.
- [188] S. Deepalakshmi, M. S. Revathy, R. Marnadu, M. Shkir, R. Jansi, 2023, Fabrication of hierarchical NiCo₂S₄@GO nano-sponge electrode: as advanced electrode for supercapacitor applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(12), p. 1007.
- [189] S. Ramesh, K. Karuppasamy, D. Vikraman, H. M. Yadav, H.-S. Kim, J.-H. Kim, H. S. Kim, 2022, Structural and electrochemical properties of NiCo₂S₄@N-doped graphene oxide/carboxy methyl cellulose interface composite for supercapacitor electrode materials, *Journal of Energy Storage*, 55, p. 105728.
- [190] X. Yang, X. He, Q. Li, J. Sun, Z. Lei, Z.-H. Liu, 2021, 3D Hierarchical NiCo₂S₄ Nanoparticles/Carbon Nanotube Sponge Cathode for Highly Compressible Asymmetric Supercapacitors, *Energy & Fuels*, 35(4), pp. 3449–3458.
- [191] S. Cheng, K. Du, X. Wang, Y. Han, L. Li, G. Wen, 2023, Fabrication of Hierarchical MOF-Derived NiCo₂S₄@Mo-Doped Co-LDH Arrays for High-Energy-Density Asymmetric Supercapacitors, *Nanomaterials*, 13(19), p. 2663.