

**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: 9 44 01 23

Hà Nội - Năm 2025

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn: PGS.TS. Nguyễn Văn Hòa
2. Người hướng dẫn: PGS.TS. Ứng Thị Diệu Thúy

Phản biện 1: GS.TS. Nguyễn Đức Hòa

Phản biện 2: PGS.TS. Phạm Hồng Phong

Phản biện 3: PGS.TS. Đỗ Danh Bích

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00, ngày 22 tháng 3 năm 2025.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam.

1

MỞ ĐẦU

Tính cấp thiết của luận án

Cuộc cách mạng công nghiệp lần thứ tư, cùng với sự tăng trưởng công nghiệp và gia tăng dân số, đang tác động đáng kể đến nhiều lĩnh vực, trong đó có vấn đề năng lượng. Những nỗ lực nhằm thúc đẩy các giải pháp năng lượng tái tạo, tuy nhiên vẫn còn nhiều thách thức trong việc chuyển đổi, lưu trữ và phân phối hiệu quả nguồn năng lượng này. Trong đó, siêu tụ điện là thiết bị có tiềm năng rất lớn cho mục đích này hiện nay. Vật liệu lý tưởng làm điện cực cần có các tính chất sau: điện dung lớn, độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt lớn, tỷ trọng thấp, độ xốp lớn với kích thước lỗ xốp phù hợp và có các phản ứng oxy hóa khử bổ sung. Để đạt được điều này, cần sử dụng vật liệu tổ hợp của 2 hoặc 3 thành phần gồm vật liệu oxit/hydroxit/sunfua kim loại, cacbon và polyme dẫn điện. Từ thực tế đó, trong luận án này, chúng tôi lựa chọn đề tài: *“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, vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua 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, vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua 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 140 trang với 17 bảng, 106 hình vẽ và đồ thị, 191 tài liệu tham khảo. Bố cục của luận án gồm các phần như sau: mở đầu, 5 chương nội

dung, kết luận. Những đóng góp mới của luận án được đăng trong 03 bài báo trên tạp chí thuộc danh mục SCIE và 01 bài trên kỷ yếu hội thảo quốc tế.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

Chương 1 được trình bày trong 21 trang gồm 11 hình gồm các phần:

1.1 Tổng quan về siêu tụ điện

1.1.1 Cấu tạo của siêu tụ điện

1.1.2 Nguyên lý hoạt động của siêu tụ điện

1.2 Tổng quan về vật liệu điện cực

Nghiên cứu vật liệu tổ hợp chứa cacbon và oxit/sunfua 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.

1.2.1 Vật liệu cacbon

Vật liệu aerogel cacbon chứa N từ chitosan đang được thu hút nghiên cứu để chế tạo điện cực có điện dung riêng cao.

1.2.2 Vật liệu oxit/sunfua kim loại chuyển tiếp

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

Các nghiên cứu cho rằng vật liệu cacbon có độ dẫn điện tốt với diện tích bề mặt cao nên có thể gắn các oxit/sunfua kim loại kích thước nano, mang lại diện tích hoạt động điện tối đa. Hơn nữa, các oxit/sunfua kim loại có thể thúc đẩy quá trình truyền điện tích một cách hiệu quả và nâng cao hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện thông qua các phản ứng oxi hóa khử.

1.3 Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam

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/sunfua 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/sunfua kim loại. Sự kết hợp giữa vật liệu cacbon từ chitosan và oxit/sunfua 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.

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

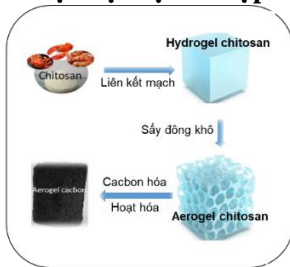
Chương 2 được trình bày trong 23 trang, 23 hình và 3 bảng gồm các phần:

2.1 Chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan

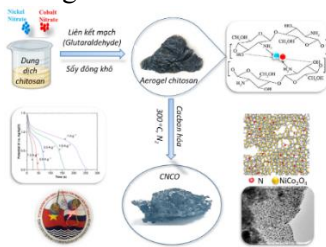
2.2 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan

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

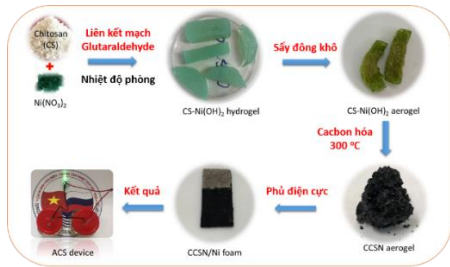
2.4 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan



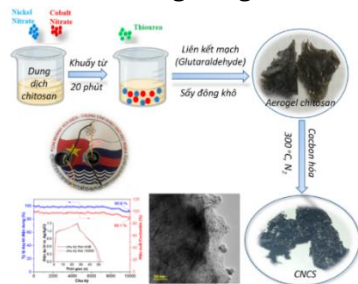
Hình 2.2. Quy trình chế tạo aerogel cacbon từ chitosan



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



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

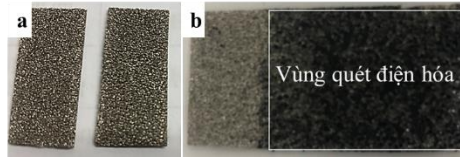


Hình 2.7. Quy trình chế tạo và một số hình ảnh vật liệu tổ hợp CNCS

2.5 Chế tạo điện cực siêu tụ điện

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 bằng phương pháp drop-casting.



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). Chất điện phân dạng rắn từ KOH và PVA. Tấm phân cách là giấy lọc sợi thủy tinh.

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

2.7.1 Kính hiển vi điện tử quét

2.7.2 Kính hiển vi điện tử truyền qua

2.7.3 Nhiễu xạ tia X

2.7.4 Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

2.7.5 Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nito

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

2.8.1 Phép đo quét thế tuần hoàn (CV)

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

2.8.3 Phép đo tổng trở điện hóa (EIS)

2.8.4 Xác định các thông số điện hóa

Các tính chất điện hóa của vật liệu và siêu tụ điện được xác định trên thiết bị đo điện hóa đa năng Autolab PGSTAT302N, gồm các thông số điện dung riêng, mật độ công suất, mật độ năng lượng, độ bền chu kỳ.

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

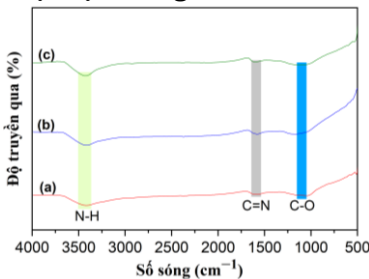
Kết luận chương 2. Chương này đã trình bày các phương pháp thực nghiệm được sử dụng trong luận án, cụ thể:

- 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/sunfua 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 nito.
- 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.

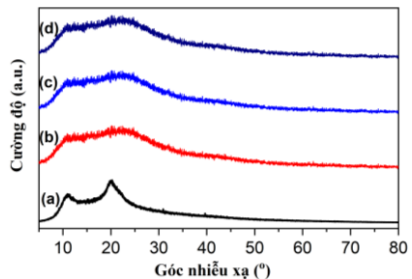
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU

Chương 3 được trình bày trong 22 trang gồm 27 hình và 8 bảng gồm các phần:

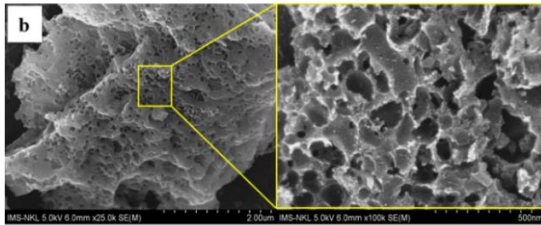
3.1 Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan



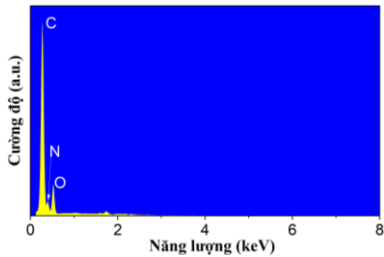
Hình 3.4. Phổ FTIR: (a) ACCS-1, (b) ACCS-2, (c) ACCS-3



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



Hình 3.7. Ảnh SEM các mẫu (b) ACCS-2

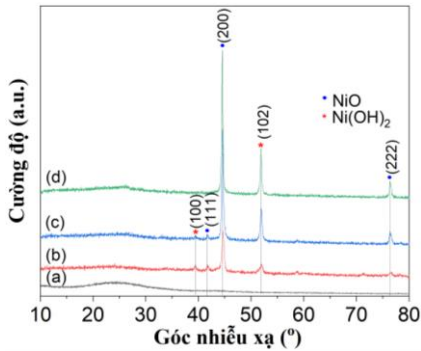


Hình 3.8. Phổ EDS của mẫu ACCS-2

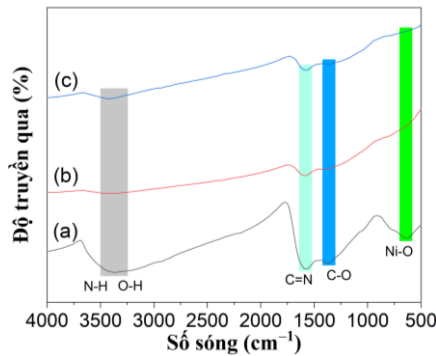
Bảng 3.1. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính trung bình lỗ rỗng của mẫu ACCS

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

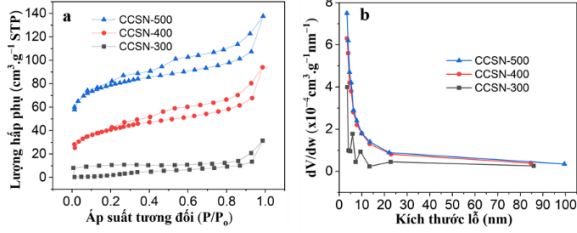
3.2 Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan



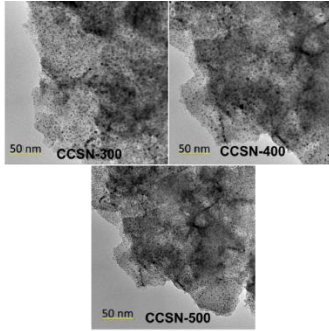
Hình 3.9. Giản đồ XRD của (a) CCS, (b) CCSN-500, (c) CCSN-400 và (d) CCSN-300



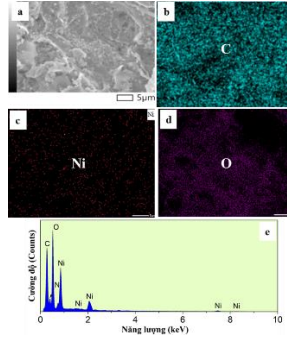
Hình 3.10. Phổ FTIR của mẫu (a) CNCS-300, (b) CNCS-400 và (c) CNCS-500



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

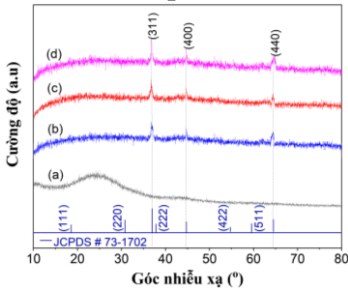


Hình 3.13. Ảnh TEM các mẫu CCSN

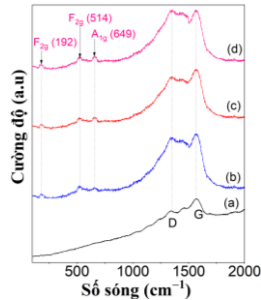


Hình 3.14. (a) Ảnh SEM của CCSN-300, (b-d) ánh xạ EDX của C, Ni, O và (e) Phổ EDX của mẫu CCSN-300

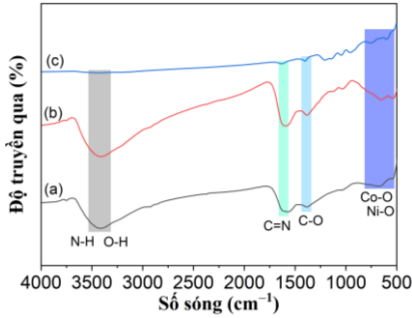
3.3 Vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄ và cacbon từ chitosan



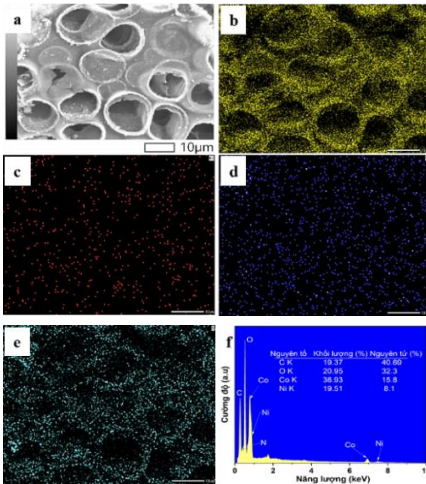
Hình 3.15. Giải đồ XRD của các mẫu (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2 và (d) CNCO-3



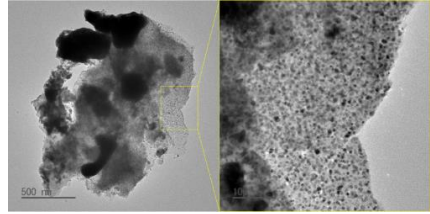
Hình 3.16. Phổ Raman của các mẫu (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2 và (d) CNCO-3



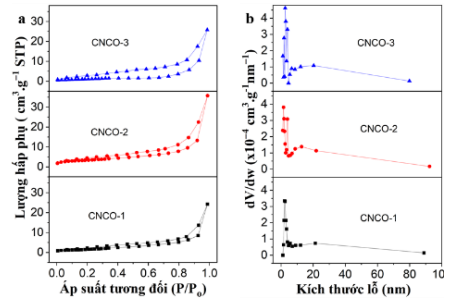
Hình 3.17. Phổ FTIR của các mẫu
(a) CNCO-1, (b) CNCO-2 và (c)
CNCO-3



Hình 3.20. (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

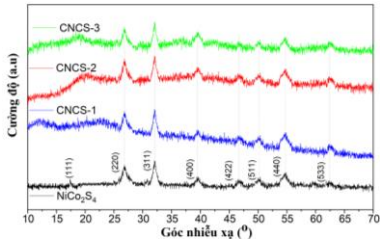


Hình 3.19. Ảnh TEM mẫu CNCO-
2

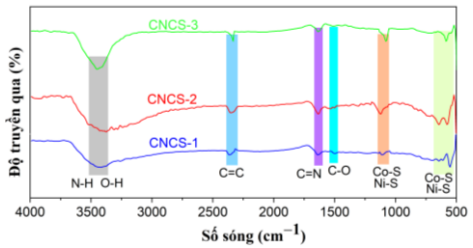


Hình 3.21. (a) Biểu đồ đường đẳng
nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự
phân bố kích thước lỗ rỗng của các
mẫu CNCO

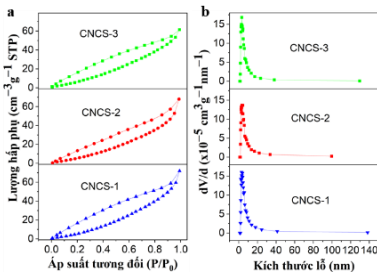
3.4 Vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan



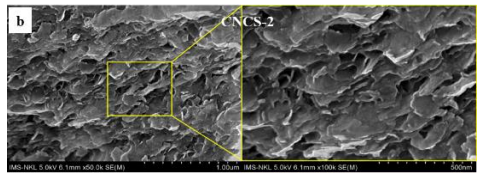
Hình 3.22. Giải đồ XRD của các mẫu NiCo_2S_4 và CNCS



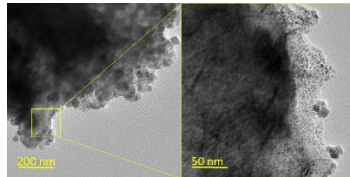
Hình 3.23. Phổ FTIR của các mẫu CNCS



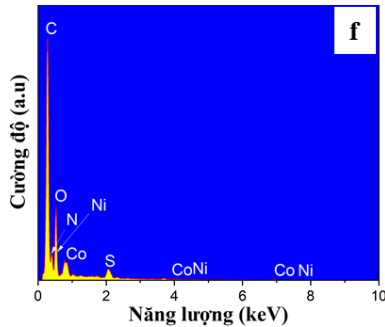
Hình 3.24. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự phân bố kích thước lỗ rỗng của các mẫu CNCS



Hình 3.25. (b) Ảnh SEM mẫu CNCS-2



Hình 3.26. Ảnh TEM mẫu CNCS-2



Hình 3.27. (f) phổ EDX của mẫu CNCS-2

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:

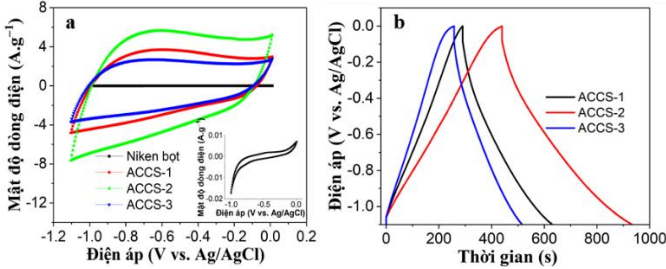
- i. Đã chế tạo được vật liệu aerogel cacbon từ chitosan thông qua các bước tạo gel, đông khô và cacbon hóa. Sử dụng glutaraldehyde làm tác nhân tạo liên kết ngang. Kết quả cho thấy khi sử dụng 2.5 ml GA (1% khối lượng) trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan 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°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°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 mmol $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng) và nhiệt độ nung ở 300°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.

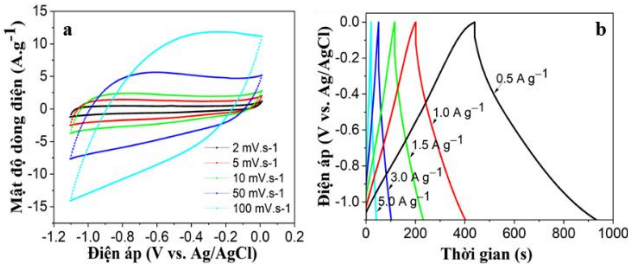
CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC

Chương 4 được trình bày trong 20 trang gồm 25 hình và 3 bảng gồm các phần:

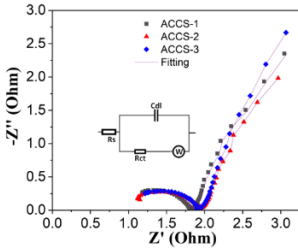
4.1 Điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan



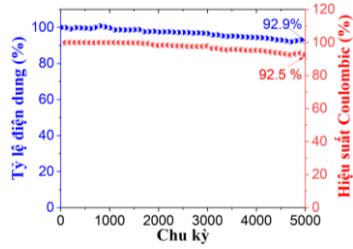
Hình 4.1. (a) Đường cong CV của các mẫu ACCS, (b) Đường cong GCD của các mẫu ACCS



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

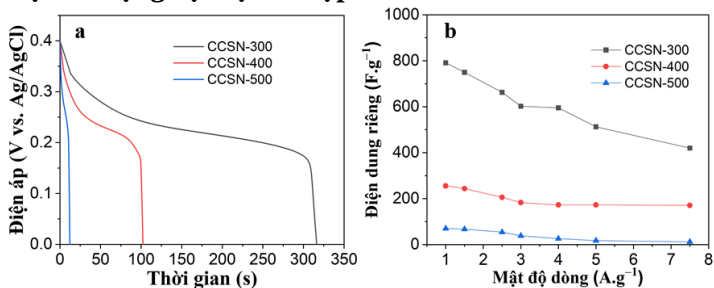


Hình 4.4. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu ACCS

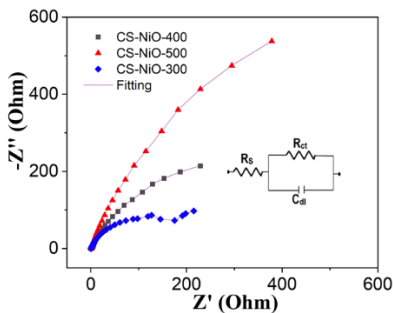


Hình 4.5. Tỷ lệ duy trì điện dung của mẫu ACCS-2 tại mật độ dòng 5 A.g^{-1}

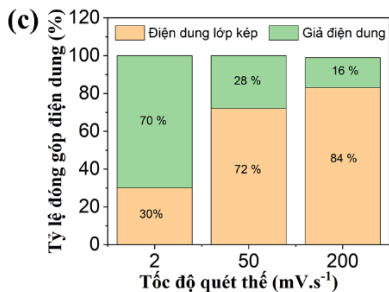
4.2 Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan



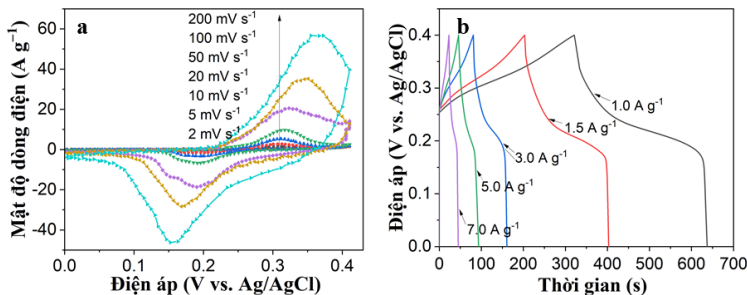
Hình 4.8. (a) Đường cong phóng điện của các điện cực CCSN tại mật độ dòng 1 A.g^{-1} , (b) Điện dung riêng của các điện cực CCSN tại các mật độ dòng điện



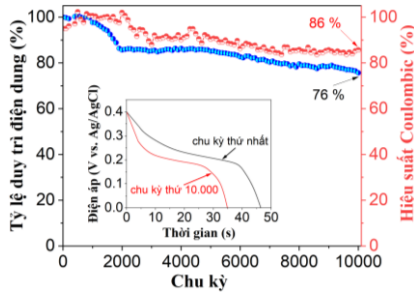
Hình 4.9. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu CCSN



Hình 4.12. (c) Tỷ lệ đóng góp điện dung

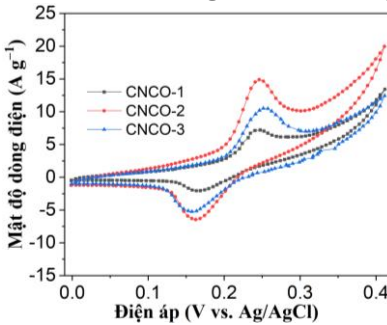


Hình 4.11. (a) Đường cong CV của điện cực CCSN-2, (b) Đường cong GCD của điện cực CCSN-2

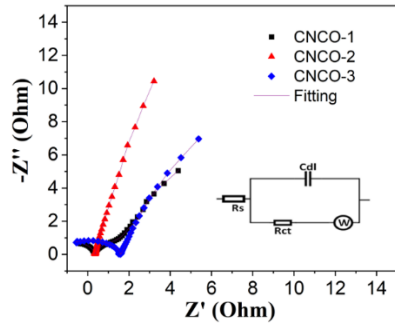


Hình 4.13. Độ bền chu kỳ của điện cực CCSN-300 tại mật độ dòng 5 A.g⁻¹

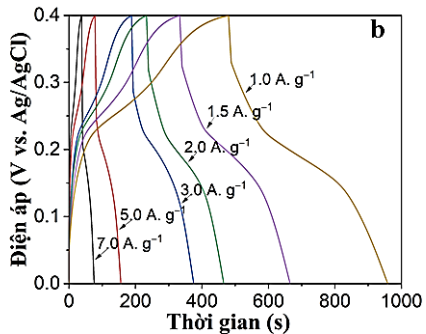
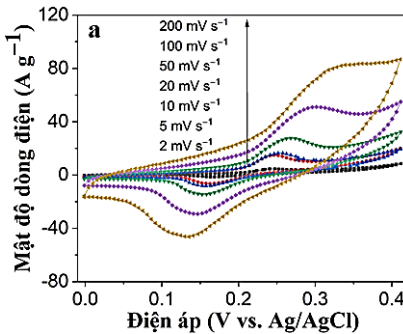
4.3 Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄ và cacbon từ chitosan



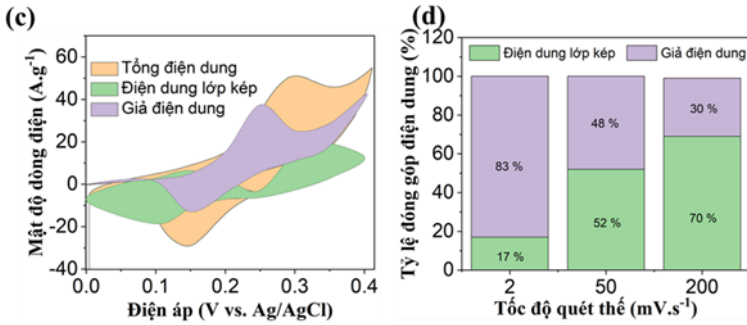
Hình 4.14. Đường cong CV của các điện cực CNCO tại mật độ dòng 5 A.g⁻¹



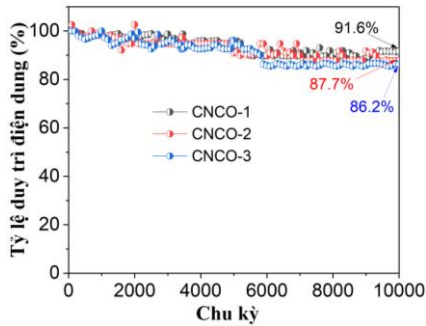
Hình 4.15. Phổ tổng trở EIS của điện cực CNCO



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

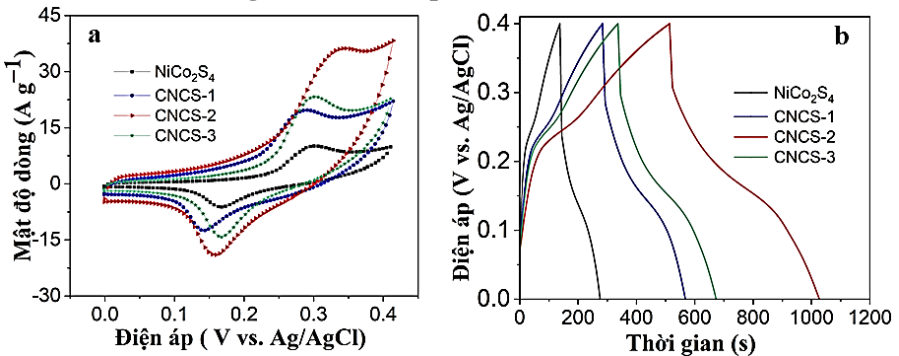


Hình 4.18. (c) Điện dung thành phần và (d) Tỷ lệ đóng góp điện dung

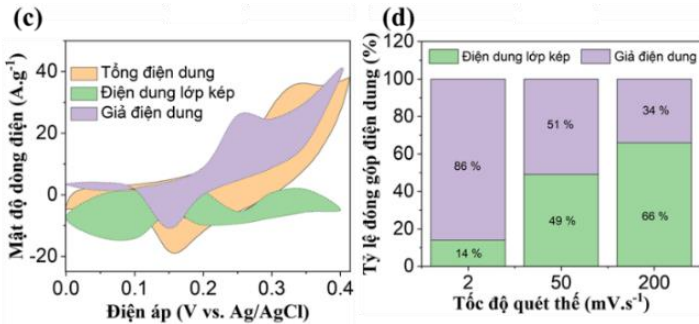


Hình 4.19. Tỷ lệ duy trì điện dung của điện cực CNCO tại mật độ dòng 7 A.g^{-1}

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



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



Hình 4.21. (c) Điện dung thành phần và (d) Tỷ lệ đóng góp điện dung

Kết luận chương 4: Đã chế tạo và xác định các thông số điện hóa của điện cực sử dụng vật liệu cacbon từ chitosan và các vật liệu tổ hợp, cụ thể:

i. Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan sử dụng glutaraldehyde làm tác nhân tạo liên kết ngang với tỷ lệ 2.5 ml GA (1% khối lượng) trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng) thể hiện các hiệu suất điện hóa cao hơn cả với 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. Tỷ lệ tiền chất oxit/sunfua Ni, Co ảnh hưởng đến hiệu suất điện hóa của các điện cực. Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất khi tỷ lệ khối lượng tiền chất là 6 mmol Ni(NO₃)₂.6H₂O trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Cụ thể, 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.

iii. Vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂O₄ và cacbon từ chitosan thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất khi tỷ lệ khối lượng tiền chất là 2 mmol Ni(NO₃)₂.6H₂O và 4 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Cụ thể, 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.

iv. Vật liệu tổ hợp chứa NiCo₂S₄ và cacbon từ chitosan thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất khi tỷ lệ khối lượng tiền chất là 2 mmol Ni(NO₃)₂.6H₂O, 4

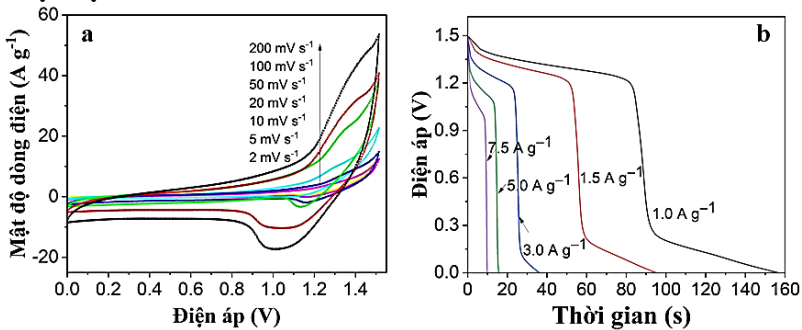
mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 8 ml $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Cụ thể, điện dung riêng đạt 1282 F.g^{-1} tại mật độ dòng 1.0 A.g^{-1} và tỷ lệ duy trì điện dung sau 10000 chu kỳ sạc xả đạt 90.6 %, cao hơn so với điện cực vật liệu tổ hợp CCSN và CNCO.

v. Điện dung tổng thể của vật liệu tổ hợp được đóng góp bởi các thành phần điện dung lớp kép và thành phần điện giả điện dung. Tỷ lệ đóng góp bởi các thành phần điện dung phụ thuộc vào tốc độ quét thế. 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.

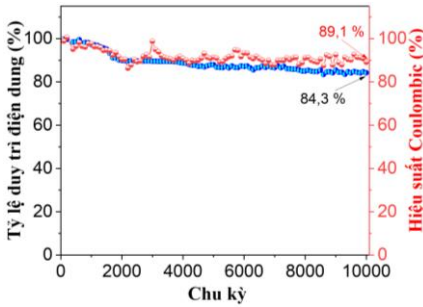
CHƯƠNG 5. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THỬ NGHIỆM VÀ KHẢO SÁT SIÊU TỤ ĐIỆN

Chương 5 được trình bày trong 14 trang gồm 20 hình và 3 bảng gồm các phần:

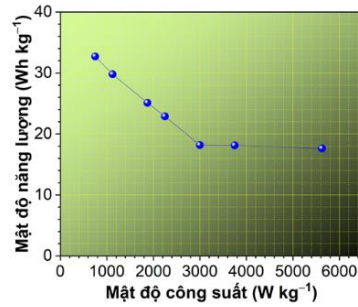
5.1 Siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm



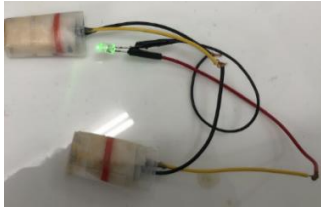
Hình 5.1. (a) Đường cong CV của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2; (b) Đường cong phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2



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

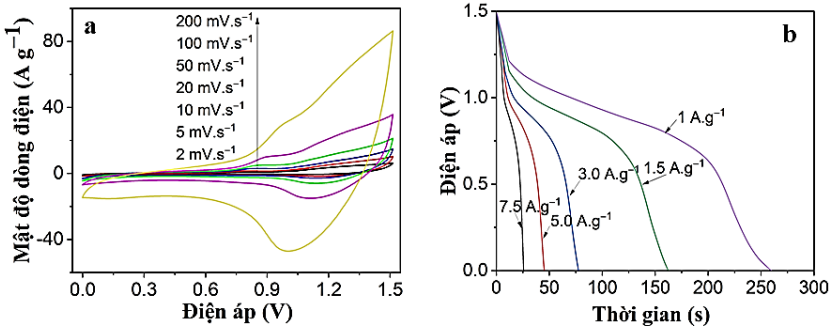


Hình 5.4. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2

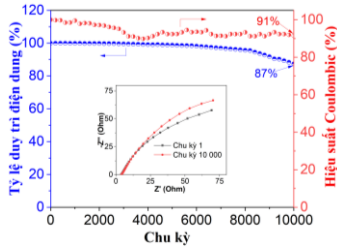


Hình 5.5. Thử nghiệm hai siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 mắc nối tiếp

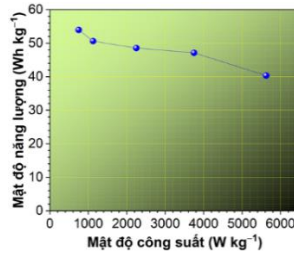
5.2 Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2O_4 và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm



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



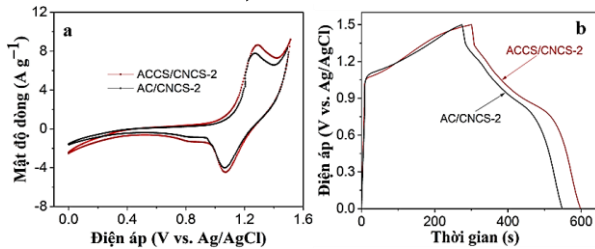
Hình 5.9. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất coulombic của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2



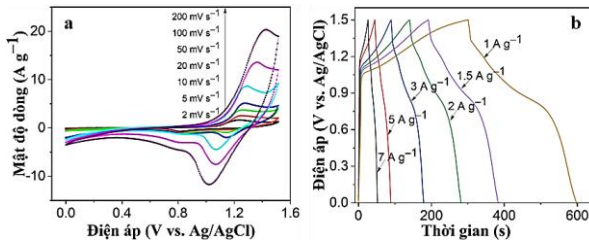
Hình 5.10. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2

5.3 Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo_2S_4 và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm

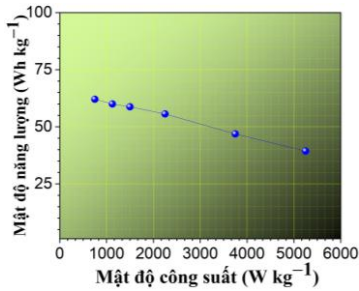
Để đánh giá thêm về hiệu quả sử dụng vật liệu ACCS làm điện cực âm, chúng tôi sử dụng thêm vật liệu cacbon hoạt tính (AC) thương mại làm vật liệu đối chứng (Siêu tụ điện AC/CNCS-2).



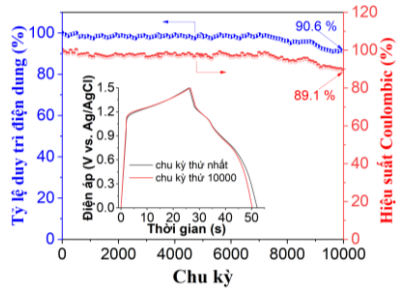
Hình 5.12. (a) Đường cong CV, (b) Đường cong GCD của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 và AC/CNCS-2



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

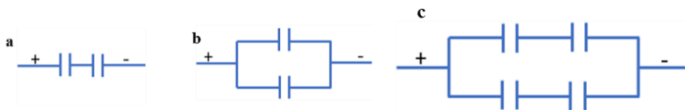


Hình 5.15. Biểu đồ Ragone của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2

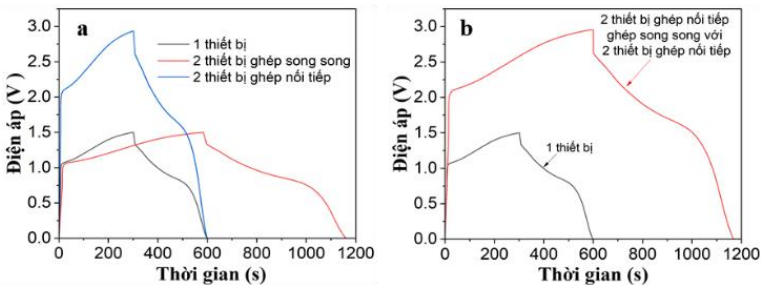


Hình 5.17. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2

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



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 5.20. 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. Điện áp hoạt động tối đa của 3 siêu tụ điện sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm và điện cực dương lần lượt là vật liệu tổ hợp CCSN, CNCO và CNCS đều đạt 1.5 V.
- ii. Mật độ năng lượng cao nhất đạt cao nhất đạt 62 Wh.kg^{-1} khi sử dụng vật liệu tổ hợp CNCS làm điện cực dương. Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp CNCO và CCSN có mật độ năng lượng lần lượt là 53 Wh.kg^{-1} và 32 Wh.kg^{-1} .
- iii. Khả năng duy trì điện dung sau 10000 chu kỳ sạc/ xả giảm dần khi sử dụng các vật liệu tổ hợp theo thứ tự CNCS, CNCO và CCSN làm điện cực dương, giá trị tương ứng lần lượt là 91 %, 87 % và 84.3 %.
- 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/sunfua 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, 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/sunfua 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/sunfua 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. Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan thu được có độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn (hơn $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), hàm lượng N có sẵn cao (hơn 4%) và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon từ chitosan có sự phân bố các hạt nano oxit/sunfua đồng đều trong cấu trúc.
2. Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa (NiO , NiCo_2O_4 , NiCo_2S_4) 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 , NiCo_2O_4 , NiCo_2S_4) 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 %, 90.9 %.

Luận án đã đạt được một số kết quả khoa học có giá trị, góp phần làm sáng tỏ tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực lưu trữ năng lượng. Tuy

nhien, để hiện thực hóa việc ứng dụng các vật liệu này làm điện cực cho siêu tụ điện, vẫn cần tiếp tục những nghiên cứu chuyên sâu hơn, đặc biệt là về ảnh hưởng của hàm lượng nitơ đến hiệu suất điện hóa, khả năng tổng hợp trên quy mô lớn cũng như tính kinh tế trong sản xuất. Trong thời gian tới, tôi sẽ tiếp tục tập trung giải quyết những vấn đề này, với kỳ vọng mang lại thêm nhiều kết quả thiết thực, mở ra cơ hội ứng dụng vật liệu vào thực tiễn và hướng tới thương mại hóa.

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.