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 TỖ 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



#### **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan 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* " 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 4 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 bỡ ngỡ 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 cám 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 4 năm 2025 Tác giả luận án

n. A

Lê Hồng Quân

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT	i
DANH MỤC BẢNG	ii
DANH MỤC HÌNH	iii
MỞ ĐẦU	1
1. CHƯƠNG 1. TÔNG QUAN NGHIÊN CỨU	4
1.1 Tông quan vê 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	12
1.2.2 Vật liệu oxit/sunfua kim loại chuyển tiếp	16
1.2.3 Vật liệu tổ hợp chứa cacbon và oxit/sunfua kim loại	19
1.3 Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam	23
2. CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM SỬ DỤNG	G
TRONG LUẬN ÁN	26
2.1 Chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan	26
2.2 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan	28
2.3 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> và cacbon từ chitosan	29
2.4 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa $NiCo_2S_4$ và cacbon từ chitosan	31
2.5 Chế tạo điện cực siêu tụ điện	32
2.6 Chế tạo siêu tụ điện	33
2.7 Một số phương pháp nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc vật liệu	34
2.7.1 Kính hiển vi điện tử quét	34
2.7.2 Kính hiển vi điện tử truyền qua	35
2.7.3 Nhiễu xạ tia X	36
2.7.4 Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	37
2.7.5 Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ	38
2.8 Các phép đo xác định tính chất và thông số điện hóa	38

# MỤC LỤC

	2.8.1 Phép đo quét thế tuần hoàn (CV)4	0
	2.8.2 Phép đo nạp/xả dòng điện không đổi (GCD)4	-2
	2.8.3 Phép đo tổng trở điện hóa (EIS)4	.3
	2.8.4 Xác định các thông số điện hóa4	-5
	2.8.5 Xác định tỷ lệ đóng góp điện dung của thành phần vật liệu4	-8
3.	CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU 5	0
3.1	Vật liệu aerogel cacbon từ chitosan	0
3.2	Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan5	6
3.3	Vật liệu tổ hợp chứa NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> và cacbon từ chitosan6	1
3.4	Vật liệu tổ hợp chứa Ni $Co_2S_4$ và cacbon từ chitosan	7
4.	CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC 7	'3
4.1	Điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan7	3
4.2	Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan7	6
4.3	Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa $NiCo_2O_4$ và cacbon từ chitosan 8	3
4.4	Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa $NiCo_2S_4$ và cacbon từ chitosan 8	8
5. VÀ	CHƯƠNG 5. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THỬ NGHIỆM KHẢO SÁT SIÊU TỤ ĐIỆN9	95
5.1 chit cực	Siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ tosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện âm9	95
5.2 làm	Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> và cacbon từ chitosan điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm 9	98
5.3	Siêu tụ điện sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> và cacbon từ chitosan	
làm 	a điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm 	12
ΚÊ	T LUẬN10	19
DA	NH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN . 11	.1
DA	NH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO11	2

# 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
С	Điện dung
CCSN	Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan
CNCO	Vật liệu tổ hợp chứa NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> và cacbon từ chitosan
CNCS	Vật liệu tổ hợp chứa Ni $\text{Co}_2\text{S}_4$ và cacbon từ chitosan
Cs	Điện dung riêng
CS	Chitosan
CV	Cyclic voltammetry: Quét thế tuần hoàn
Ε	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	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa
EIS FTIR	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại
EIS FTIR	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
EIS FTIR GA	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde
EIS FTIR GA GCD	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi
EIS FTIR GA GCD I	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi Dòng điện
EIS FTIR GA GCD I MOHS	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi Dòng điện Oxit/hydroxit/sulfua kim loại
EIS FTIR GA GCD I MOHS N	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi Dòng điện Oxit/hydroxit/sulfua kim loại Ni tơ
EIS FTIR GA GCD I MOHS N P	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi Dòng điện Oxit/hydroxit/sulfua kim loại Ni tơ Mật độ công suất
EIS FTIR GA GCD I MOHS N P PC	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi Dòng điện Oxit/hydroxit/sulfua kim loại Ni tơ Mật độ công suất Pseudocapacitor: Giả điện dung
EIS FTIR GA GCD I MOHS N P PC SEM	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi Dòng điện Oxit/hydroxit/sulfua kim loại Ni tơ Mật độ công suất Pseudocapacitor: Giả điện dung Scanning Electron Microscopy: hiển vi điện tử quét
EIS FTIR GA GCD I MOHS N P PC SEM TEM	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi Dòng điện Oxit/hydroxit/sulfua kim loại Ni tơ Mật độ công suất Pseudocapacitor: Giả điện dung Scanning Electron Microscopy: hiển vi điện tử quét Transmission Electron Microscopy: hiển vi điện tử truyền qua
EIS FTIR GA GCD I MOHS N P PC SEM TEM V	X Electrochemical Impedance Spectroscopy: phổ tổng trở điện hóa Fourier-transform infrared spectroscopy: Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Glutaraldehyde Galvanostatic charge-discharge: Sạc xả dòng không đổi Dòng điện Oxit/hydroxit/sulfua kim loại Ni tơ Mật độ công suất Pseudocapacitor: Giả điện dung Scanning Electron Microscopy: hiển vi điện tử quét Transmission Electron Microscopy: hiển vi điện tử truyền qua Điện thế

# DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Hàm lượng tiền chất để chế tạo vật liệu tổ hợp CCSN
Bảng 2.2. Tỷ lệ thành phần của tiền chất Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O và Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCO30
Bảng 2.3. Hàm lượng tiền chất Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O và CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S
để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCS32
Bảng 3.1. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính
trung bình lỗ rỗng của mẫu ACCS54
Bảng 3.2. Hàm lượng N của các mẫu ACCS55
Bảng 3.3. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính
trung bình lỗ của mẫu CCSN
Bảng 3.4. Hàm lượng nguyên tử N của các mẫu CCSN61
Bảng 3.5. Hàm lượng N trong các mẫu CNCO66
Bảng 3.6. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính
trung bình lỗ của mẫu CNCO67
Bảng 3.7. Thông số về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính
trung bình lỗ của mẫu CNCS69
Bảng 3.8. Hàm lượng N của các mẫu CNCS71
Bảng 4.1. So sánh hiệu suất điện hóa của điện cực CCSN-2 với một số các công
bố liên quan gần đây82
Bảng 4.2. So sánh kết quả của nghiên cứu này với một số công bố trước87
Bảng 4.3. So sánh kết quả của nghiên cứu này với một số công bố trước93
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 đây97
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 đây101
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 đây106

# DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Biểu đồ điện thế - 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 chitosan13
Hình 1.8. Quy trình chế tạo aerogel cacbon từ chitosan
Hình 1.9. Điều chế carbon hoạt tính 3D/NiCo2S4 từ lúa mì ứng dụng làm vật
liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng tốc độ cao [93]21
Hình 1.10. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co và cacbon
từ chitosan
Hình 1.11. Quy trình chế tạo vật liệu cacbon từ vỏ đậu phộng [106]24
Hình 2.1. Sơ đồ nghiên cứu tổng quát26
Hình 2.2. Quy trình chế tạo aerogel cacbon từ chitosan
Hình 2.3. Máy đông khô (Chi nhánh Ven Biển/ TTNĐVN) 27
Hình 2.4. Lò cacbon hóa (Trung tâm thử nghiệm thực hành/ Trường ĐH NT)
Hình 2.5. Quy trình chế tạo vật liệu CCSN và ứng dụng vật liệu
Hình 2.6. Quy trình chế tạo và một số hình ảnh chế tạo vật liệu CNCO 30
Hình 2.7. Quy trình chế tạo và một số hình ảnh vật liệu tổ hợp CNCS 31
Hình 2.8. (a) Tấm bọt niken, (b) Điện cực siêu tụ điện
Hình 2.9. Cấu tạo siêu tụ điện
Hình 2.10. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)
Hình 2.11. Kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010, JEOL
Hình 2.12. Hiện tượng nhiễu xạ trên các mặt mạng
<b>Hình 2.13.</b> Độ rộng của đỉnh tại điểm bán cực đại ( $\beta$ )
Hình 2.14. Nguyên lý hoạt động của thiết bị đo FTIR
Hình 2.15. Hệ thống đo (a) hai điện cực, (b) ba điện cực [109] 39
Hình 2.16. Thiết bị đo điện hóa đa năng Autolab PGSTAT302N (Chi nhánh
Ven Biển/ TTNĐVN)
Hình 2.17. Các dạng đường CV và GCD của các loại vật liệu [114] 40

Hình 2.18. Đồ thị phép đo GCD [120]	42
Hình 2.19. Biểu đồ Nyquist [128]	43
Hình 2.20. Mạch RC nối tiếp cho siêu tụ điện [131]	42
Hình 2.21. Phương pháp xác định RES [132]	44
Hình 2.22. Các tham số để đánh giá hiệu suất của siêu tụ điện [132]	45
Hình 2.23. Đồ thị xác định độ bền chu kỳ [134]	48
Hình 3.1. Gel chitosan với hàm lượng chất liên kết mạch: (a) 1.5 ml; (b)	2.0 ml;
(c) 2.5 m; (d) 3.0 ml	50
Hình 3.2. Phổ FTIR: (a) bột CS, (b) ACS-1, (c) ACS-2, (d) ACS-3	51
Hình 3.3. Phản ứng tạo liên kết ngang giữa chitosan và GA	51
Hình 3.4. Phổ FTIR: (a) ACCS-1, (b) ACCS-2, (c) ACCS-3	52
Hình 3.5. Giản đồ XRD: (a) bột CS, (b) ACCS-1, (c) ACCS-2, (d) A	CCS-3
	52
Hình 3.6. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự p	hân bố
kích thước lỗ rỗng của các mẫu ACCS	53
Hình 3.7. Ảnh SEM các mẫu (a) ACCS-1, (b) ACCS-2 và (c) ACCS-3.	55
Hình 3.8. Phổ EDS của mẫu ACCS-2	55
Hình 3.9. Giản đồ XRD của (a) CCS, (b) CCSN-500, (c) CCSN-400	và (d)
CCSN-300	56
Hình 3.10. Phổ FTIR của mẫu (a) CNCS-300, (b) CNCS-400 và (c) 0	CNCS-
500	57
Hình 3.11. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ BET và (b) sự p	hân bố
kích thước lỗ rỗng của các mẫu CCSN	58
Hình 3.12. Ảnh SEM các mẫu NiO và CCSN	59
Hình 3.13. Ảnh TEM các mẫu CCSN	59
Hình 3.14. (a) Ảnh SEM của CCSN-300, (b-d) ánh xạ EDX của C, N	i, O và
(e) Phổ EDX của mẫu CCSN-300	60
Hình 3.15. Giản đồ XRD của các mẫu (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNC	0-2 và
(d) CNCO-3	61
Hình 3.16. Phổ Raman của các mẫu (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2	2 và (d)
CNCO-3	62
Hình 3.17. Phổ FTIR của các mẫu (a) CNCO-1, (b) CNCO-2 và (c) CI	NCO-3
	63
Hình 3.18. Ảnh SEM các mẫu CNCO	64

Hình 3.19. Ảnh TEM mẫu CNCO-264
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-265
Hình 3.21. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nito BET và (b) sự phân bố
kích thước lỗ rỗng của các mẫu CNCO66
Hình 3.22. Giản đồ XRD của các mẫu NiCo2S4 và CNCS
Hình 3.23. Phổ FTIR của các mẫu CNCS
Hình 3.24. (a) Biểu đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ nito BET và (b) sự phân bố
kích thước lỗ rỗng của các mẫu CNCS68
Hình 3.25. Ảnh SEM các mẫu CNCS
Hình 3.26. Ảnh TEM mẫu CNCS-2
Hình 3.27. (a-d) Ánh xạ EDX của C, Ni, Co, S và (e) phổ EDX của mẫu
CNCS-2
Hình 4.1. (a) Đường CV của các mẫu ACCS, (b) Đường cong GCD của các
mẫu ACCS
Hình 4.2. Điện dung riêng của các mẫu ACCS tại các mật độ dòng
Hình 4.3. (a) Đường CV của mẫu ACCS-2 tại các tốc độ quét thế, (b) Đường
cong GCD của mẫu ACCS-2 tại các mật độ dòng74
Hình 4.4. Phổ tổng trở điện hóa của các mẫu ACCS
<b>Hình 4.5.</b> Tỷ lệ duy trì điện dung của mẫu ACCS-2 tại mật độ dòng 5 $A.g^{-1}76$
Hình 4.6. Đường CV của các điện cực ACCS, NiO và CCSN
<b>Hình 4.7.</b> Đường cong sạc của điện cực CCSN tại mật độ dòng điện $1 \text{ A.g}^{-1}$
Hình 4.8. (a) Đường cong phóng điện của các điện cực CCSN tại mật độ dòng
1 A.g <sup>-1</sup> , (b) Điện dung riêng của các điện cực CCSN tại các mật độ dòng điện
$\mathbf{H}\mathbf{\hat{n}h} \mathbf{A} 0 \mathbf{D}\mathbf{h}^{2} \mathbf{t}^{2} \mathbf{n} \mathbf{a} \mathbf{t}^{2} \mathbf{t}^{2} \mathbf{n} \mathbf{h}^{2} \mathbf{a} \mathbf{a}^{2} \mathbf{a} \mathbf{a}^{2} \mathbf{a} \mathbf{n}^{2} \mathbf{n} \mathbf{n}^{2} \mathbf{u} \mathbf{C} \mathbf{C} \mathbf{S} \mathbf{N} $
<b>Hình 4.10</b> (a) Dướng CV của các điện cựa CCSN (b) Đường cong nhậng điện
rinni 4.10. (a) Duolig CV cua cae dien cue CCSIV, (b) Duolig cong phong dien
Hinh 111 (a) Diràng CV của điện cực CCSN 2 (b) Diràng cong CCD của
diân cực CCSN 2
$\mathbf{Hinh} \mathbf{A} 12 \text{ (a) Giá tri } \mathbf{k}, \mathbf{y} \mathbf{k}, \mathbf{tai} \text{ and trinh anát anất (b) Giá tri } \mathbf{k}, \mathbf{y} \mathbf{k}, \mathbf{tai} \text{ anát}$
<b>111111 4.14.</b> (a) Ula III K <sub>1</sub> va K <sub>2</sub> iại qua IIIIII quei alloi, (b) Ula III K <sub>1</sub> Va K <sub>2</sub> iại qua trình quốt optốt và (a) Tử là đóng, cón điện dụng $p_1$
u nin quet cator va (c) i y ie dong gop dien dung

Hình 4.13. Độ bền chu kỳ của điện cực CCSN-300 tại mật độ dòng 5.0 A.g<sup>-1</sup> **Hình 4.14.** Đường CV của các điện cực CNCO tại mật độ dòng 5  $A.g^{-1}$ ..... 83 Hình 4.16. Điện dung riêng của các điện cực CNCO tại các mật độ dòng... 85 Hình 4.17. (a) Đường CV của điện cực CNCO-2 tại các tốc độ quét thế, (b) **Hình 4.18.** (a) Giá trị  $k_1$  và  $k_2$  tại quá trình quét anốt, (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. 86 Hình 4.19. Tỷ lệ duy trì điện dung của các điện cực CNCO tại mật độ dòng 7 Hình 4.20. (a) Đường CV của mẫu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và CNCS, (b) Đường cong GCD Hình 4.21. (a) Đường CV của mẫu CNCS-2, (b) Đường cong GCD của mẫu **Hình 4.22.** (a) Giá trị  $k_1$  và  $k_2$  tại quá trình quét anốt, (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. 90 **Hình** 4.23. Điện dung riêng của các mẫu Ni $Co_2S_4$  và CNCS tại các mật độ **Hình 4.25.** Tỷ lệ duy trì điện dung của mẫu CNCS tại mật độ dòng 7 A.g<sup>-1</sup> 92 Hình 5.1. (a) Đường CV của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2; (b) Đường cong phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 ......95 Hình 5.2. Tỷ lệ duy trì điện dung của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 theo mật độ dòng điện......96 Hình 5.3. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất Coulumnic của siêu tụ điện Hình 5.4. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện Hình 5.5. Thử nghiêm hai siêu tu điện ACCS/CCSN-2 mắc nối tiếp...........98 **Hình 5.6.** (a) Đường CV của các siêu tụ điện tại tốc độ quét thế 50 mV.s<sup>-1</sup> (b) Hình 5.7. Điện dung riêng của các siêu tụ điện tại các mật độ dòng điện ..... 99

Hình 5.8. (a) Đường CV của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2; (b) Đường cong
phóng điện của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2100
Hình 5.9. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất coulombic của siêu tụ điện
ACCS/CNCO-2101
Hình 5.10. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tụ điện
ACCS/CNCO-2101
Hình 5.11. Hai siêu tụ điện ACCS/CNCO-2 ghép nối tiếp để thắp sáng bóng đèn led
Hình 5.12. (a) Đường CV, (b) Đường cong GCD của siêu tụ điện
ACCS/CNCS-2 và AC/CNCS-2
Hình 5.13. (a) Đường CV, (b) Đường cong GCD của siêu tụ điện
ACCS/CNCS-2103
Hình 5.14. Tỷ lệ duy trì điện dung khi tăng mật độ dòng 104
Hình 5.15. Biêu đô Ragone của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2104
Hình 5.16. Phố tổng trở điện hóa của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2105
Hình 5.17. Tỷ lệ duy trì điện dung và hiệu suất Coulumbic của siêu tụ điện
ACCS/CNCS-2
Hình 5.18. Sơ đồ hệ thống (a) ghép nổi 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 107
Hình 5.20. Hai siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 ghép nối tiếp để thắp sáng bóng
đèn led

## 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 thế 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, 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, 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. 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, vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua 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, vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua 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, vật liệu tổ hợp chứa chứa oxit/sunfua 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, 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, 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, vật liệu tổ hợp chứa 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 khỏi 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 thế mà dòng điện sinh ra sẽ giảm 50 % so với mức điện thế lúc đầy tụ.



Hình 1.1. Biểu đồ điện thế - 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<sup>-1</sup>, thấp hơn nhiều so với pin axit chì ( $33 \div 42$  Wh.kg<sup>-1</sup>) và pin lithium-ion ( $100 \div 265$  Wh.kg<sup>-1</sup>) [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.





### 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, bazo và trung tính như KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và NH<sub>4</sub>Cl, 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 thế 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 thế 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, gốm 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(metyl metacryit),... 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 gốm: các ion di chuyển qua pha gốm 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, bọt 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/sunfua 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

nhiệt độ hoạt động rộng [8]. Các loại vật liệu cacbon đáng chú ý bao gồm ống nanocacbon, graphene, carbon hoạt tính, aerogel cacbon ... (*Hình 1.4*)



Than hoạt tính



**Carbon Aerogels** 



Carbon Nanotubes



Carbon trung tính được tạo khuôn

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 thế 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/sunfua kim loại chuyển tiếp*, chẳng hạn như NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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/sunfua 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 mạng 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*).





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 đan 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/sunfua 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 tĩnh 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 thế 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 thế 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 ÷ 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 thế 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

Vật liệu điện cực đóng vai trò then chốt trong hiệu suất hoạt động của siêu tụ điện. Vật liệu điện cực cần có diện tích bề mặt riêng cao nhằm tăng khả năng tích trữ điện tích thông qua cơ chế điện dung lớp kép. Đồng thời, độ dẫn điện tốt là yếu tố cần thiết để đảm bảo khả năng truyền tải electron nhanh và giảm điện trở trong. Cấu trúc xốp hợp lý giúp hỗ trợ quá trình khuếch tán ion, đặc biệt quan trọng khi thiết bị hoạt động ở mật độ dòng cao. Ngoài ra, vật liệu cần có độ ổn định hóa học và cơ học tốt để duy trì hiệu suất trong môi trường điện ly và sau nhiều chu kỳ sạc/xả. Tính tương thích điện hóa với chất điện phân cũng là yếu tố quan trọng, giúp mở rộng điện thế hoạt động của thiết bị. Cuối cùng, vật liệu lý tưởng nên có chi phí hợp lý, dễ chế tạo và thân thiện với môi trường để đáp ứng yêu cầu ứng dụng thực tế và khả năng thương mại hóa. 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/sunfua kim loại lại sở hữu điện dung lý thuyết cao hơn nhiều so với vật liệu cacbon nhờ khả năng phản úng oxi hóa khử nhanh và thuận nghịch tại bề mặt vật liệu điện cực. Mặc dù vậy, các sản phẩm oxi hóa khử có xu hướng lấp đầy các lỗ rỗng trong cấu trúc vật liệu, dẫn đến sự suy giảm nhanh chóng của diện dung. Vì vậy, việc nghiên cứu tổ hợp giữa vật liệu cacbon với vật liệu 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 [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 m².g<sup>-1</sup> 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 dang tấm với diện tích bề mặt riệng thấp. Mặt khác, nếu quá trình hoạt hóa được thực hiện bằng cách sử dụng các chất kích hoạt, chẳng hạn như H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 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. Quá trình hoạt hóa là bước xử lý quan trọng nhằm tăng diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ xốp của vật liệu, từ đó cải thiện khả năng lưu trữ điện tích khi sử dụng làm điện cực cho siêu tu điên. Có hai cơ chế hoat hóa phổ biến là hoat hóa vật lý và hoat hóa hóa học. Trong hoạt hóa vật lý, vật liệu tiền chất được cacbon hóa ở nhiệt độ cao, sau đó xử lý bằng khí oxi hóa nhẹ như CO<sub>2</sub> hoặc hơi nước ở khoảng 800 ÷ 1000 °C. Quá trình này tạo ra các phản ứng khí-rắn, phá vỡ cấu trúc cacbon và hình thành hệ thống vi lỗ. Ngược lại, hoạt hóa hóa học sử dụng các chất hoạt hóa như KOH, NaOH, ZnCl<sub>2</sub> hoặc H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, trộn trực tiếp với tiền chất và nung ở nhiệt độ khoảng 600 ÷ 800 °C. Các tác nhân này tham gia phản ứng với cacbon, sinh ra khí và muối trung gian, góp phần tạo ra các lỗ rỗng siêu nhỏ và cấu trúc xốp. So với hoạt hóa vật lý, phương pháp hóa học thường cho hiệu quả cao hơn về diện tích bề mặt và phân bố lỗ xốp, đặc biệt phù hợp cho các ứng dung cần mật đô điện dung cao như siêu tu điện.

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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> sau khi cacbon hóa, hoạt hóa ở 800 °C và điện cực sử dụng vật liệu này thể hiện điện dung riêng đạt 197 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện 0.2 A.g<sup>-1</sup> 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  $\text{F.g}^{-1}$  tại mật độ dòng 1  $\text{A.g}^{-1}$  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 ÷ 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  $m^2.g^{-1}$ , điện dung riêng đạt 193 F. $g^{-1}$  tại mật độ dòng 0.5 A. $g^{-1}$ , 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 Wh.kg<sup>-1</sup> ở mật độ năng lượng 400 W.kg<sup>-1</sup>.

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 thống 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 °C, thời gian 3 giờ trong dòng N<sub>2</sub> với tốc độ  $3 \div 5$  °C/ 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 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/sunfua 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 RuO<sub>2</sub> [57], IrO<sub>2</sub> [58], MnO<sub>2</sub> [59], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [60], NiO [61], Co(OH)<sub>2</sub> [62] và Ni(OH)<sub>2</sub> [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)<sub>2</sub> trong chất điện phân kiềm, sau đó các phản ứng điện hóa xảy ra giữa Ni(OH)<sub>2</sub> và NiOOH (phương trình (3) và (4)) [66–68].

$$NiO + OH^- \leftrightarrow NiOOH + e^-$$
(1)

$$NiO + H_2O \leftrightarrow NiOOH + H^+ + e^-$$
(2)

$$Ni(OH)_2 \leftrightarrow NiOOH + H^+ + e^-$$
 (3)

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$$
(4)

Hai lý thuyết này đều có điểm chung cho rằng Ni<sup>2+</sup> 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<sup>-</sup> trong chất điện phân kiềm để tạo ra Ni(OH)<sub>2</sub>, 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<sup>-1</sup> trong chất điện phân KOH 6M tại tốc độ quét thế 5 mV.s<sup>-1</sup>, 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)<sub>2</sub> một bước, phát triển trực tiếp trên tấm bọt niken. Người ta đã quan sát thấy sự hình thành của  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> có cấu trúc nano giống như bông hoa. Điện cực  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> thu được có diện tích bề mặt riêng đạt 164 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> và điện dung riêng được tăng cường đáng kể đạt 2814 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 3 A.g<sup>-1</sup>. 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 ( $351 \text{ F.g}^{-1}$ ) lớn hơn nhiều so với NiO thông thường ( $140 \text{ F.g}^{-1}$ ). 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/sunfua kim loại chuyển tiếp đa nguyên tố (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)

Các oxit/sunfua kim loại chuyển tiếp đa nguyên tố thu hút rất nhiều sự chú ý chẳng hạn như NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [74] và NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> giống như bông hoa 3D đã được chế tạo, thể hiện điện dung riêng cao đạt 1191.2 F.g<sup>-1</sup> và 755.2 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện lần lượt là 1 A.g<sup>-1</sup> và 10 A.g<sup>-1</sup> [79]. Tuy nhiên, điện dung chỉ còn 63.4 % khi tăng mật độ dòng từ 1 A.g<sup>-1</sup> lên 10 A.g<sup>-1</sup>, 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> xốp bằng phương pháp vi sóng và ủ nhiệt. Các hạt nano NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> xốp này thể hiện điện dung riêng và mật độ năng lượng lần lượt là 380 mF.cm<sup>-2</sup> và 19.1 Wh.Kg<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện là 1 mA.cm<sup>-2</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> này cho thấy điện dung riêng cao nhất là 1061 F.g<sup>-1</sup>, mật độ năng lượng và mật độ công suất của điện cực NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lần lượt là 39 Wh.Kg<sup>-1</sup> và 683 W.kg<sup>-1</sup>. Điện trở dung dịch (R<sub>s</sub>) và điện trở chuyển điện tích (R<sub>ct</sub>) của điện cực NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lần lượt là 0.7  $\Omega$  và 43  $\Omega$ . Điện cực NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hóa học [82]. Điện cực màng NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thể hiện điện dung riêng là 470 F.g<sup>-1</sup> ở mật độ dòng điện 0.4 A.g<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> lên 5.0 A.g<sup>-1</sup>. Siêu tụ điện màng NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đạt mật độ năng lượng là 40 Wh.kg<sup>-1</sup> ở mật độ công suất là 1.66 kW.kg<sup>-1</sup> 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 bọt 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<sup>-1</sup> ở tốc độ quét 20 mV.s<sup>-1</sup>. 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup>, 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> đạt 1048 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện 3.0 A.g<sup>-1</sup>, 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, tôi cho rằng hiệu suất điện hóa, điện dung riêng tăng dần theo thứ tự sử dụng các vật liệu NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. 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/sunfua kim loại

Các oxit/sunfua 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/sunfua 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/sunfua 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/sunfua 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<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1 A.g<sup>-1</sup> và duy trì 67 % khi tăng mật độ dòng điện từ 1 A.g<sup>-1</sup> lên 10 A.g<sup>-1</sup>. Các siêu tụ điện không đối xứng NiO/C//C có mật độ năng lượng khá cao đạt 39.85 Wh.kg<sup>-1</sup> ở mật độ công suất 2000 W.kg<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> trong chất điện phân KOH 1M, mật độ năng lượng là 4.5 kW.kg<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện 15 A.g<sup>-1</sup> 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 °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<sup>-1</sup> ở mật độ dòng điện là 1 A.g<sup>-1</sup> và độ bền chu kỳ còn lại 71 % sau 15000 chu kỳ [90].

Vật liệu tổ hợp bao gồm các hạt nano NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon cho thấy hiệu suất điện hóa vượt trội so với các hạt nano NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Điện cực NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thể hiện dung lượng 172 mAh.g<sup>-1</sup> ở mật độ dòng 50 mA.g<sup>-1</sup> và giảm xuống còn 29 mAh.g<sup>-1</sup> sau 50 chu kỳ. Điện cực vật liệu tổ hợp (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon) cho thấy điện dung riêng đạt 213 mAh.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 50 mA.g<sup>-1</sup> và giảm xuống còn 119 mAh.g<sup>-1</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO (1484 F.g<sup>-1</sup>) thể hiện điện dung riêng cao hơn nhiều so với các vật liệu điện cực đơn lẻ NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (358 F.g<sup>-1</sup>) và điện cực rGO (114 F.g<sup>-1</sup>) [92].

Vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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*). 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<sup>-1</sup> 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Hơn nữa, siêu

tụ điện không đối xứng (NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>//C) có thể cung cấp mật độ năng lượng 42 Wh.kg<sup>-1</sup> ở mật độ công suất 550 W.kg<sup>-1</sup>.





Trong một nghiên cứu khác, vật liệu điện cực cacbon/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện 0.25 A.g<sup>-1</sup> 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/sunfua Ni, Co và tăng độ dẫn điện. Các oxit/sunfua 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/sunfua 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 xốp 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, điện cực vật liệu AC/NiO có mật độ năng lượng 81,67 mAh.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện 0.5 A.g<sup>-1</sup> 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  $NiCo_2S_4$  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]. 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup> ở mật độ công suất 80 W.kg<sup>-1</sup>. Ngoài ra, siêu tụ điện còn có tỷ lệ duy trì điện dung cao, đạt gần 97 % sau 7000 chu kỳ [100].

Như vậy, việc tổ hợp giữa oxit/sunfua của niken và coban (như NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) với aerogel cacbon đã được chứng minh là một hướng tiếp cận hiệu quả nhằm nâng cao hiệu suất của siêu tụ điện. Các vật liệu oxit/sunfua này có khả năng tham gia phản ứng giả điện dung mạnh mẽ nhờ sự chuyển hóa giữa các trạng thái oxy hóa của ion kim loại (Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup>), từ đó đóng góp đáng kể vào mật độ điện dung thông qua quá trình trao đổi điện tích nhanh. Trong khi đó, aerogel cacbon đóng vai trò là khung dẫn điện nhẹ, xốp, với diện tích bề mặt cao và độ dẫn điện tốt, giúp cải thiện khả năng truyền tải electron và khuếch tán ion trong quá trình sạc/xả. Sự kết hợp này không chỉ làm tăng mật độ điện dung tổng thể mà còn cải thiện đáng kể khả năng sạc nhanh, giảm điện trở bên trong và nâng cao độ bền chu kỳ của siêu tụ điện.

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



Tiền chất oxit/sunfua kim loại

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

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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 diên tích bề măt hoat đông điên lớn và đô ổn đinh cấu trúc tốt. Điên dung riêng của điện cực thu được là 1950 F.g<sup>-1</sup> ở mật độ dòng điện khá cao (7.5 A.g<sup>-1</sup>), 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 rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Kết quả cho thấy siêu tụ điện sử dụng vật liệu rGO/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup> ở tốc độ quét 10 mV.s<sup>-1</sup> hoặc 1200 F.g<sup>-1</sup> ở mật độ hiện tại 1.0 A.g<sup>-1</sup> [102]. Năm 2020, nhóm nghiên cứu của Viện Kỹ thuật Nhiệt đới đã tổng hợp vật liệu tổ hợp NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-rGO và điện cực sử dụng vật liệu tổng hợp NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 4 A.g<sup>-1</sup> 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/sunfua 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Các điện cực sử dụng vật liệu cacbon xốp này có điện dung riêng đạt 386 F.g<sup>-1</sup> ở mật độ dòng điện là 2 A.g<sup>-1</sup> trong chất điện phân nước Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Các siêu tụ điện đối
xứng có mật độ năng lượng đạt 9 Wh.kg<sup>-1</sup> ở mật độ công suất 380 W.kg<sup>-1</sup>. 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) và phân bố kích thước lỗ xốp nhỏ (1 ÷ 2 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 Wh.kg<sup>-1</sup> và điện dung riêng 62 F.g<sup>-1</sup> 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 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, thích hợp làm vật liệu điện cực. Điện cực vật liệu có điện dung riêng rất tốt (334.3 F.g<sup>-1</sup>), ở mật độ dòng điện 0.5 A.g<sup>-1</sup>. Siêu tụ điện đối xứng có mật độ năng lượng cao 22.75 Wh.kg<sup>-1</sup>.

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 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/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.

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

Trong chương này, 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/sunfua 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.





## 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  $\geq$  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 °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 Biển/ TTNĐVN) Nung ACS trong lò cacbon hóa ở nhiệt độ 800 °C trong dòng khí N<sub>2</sub>, thời gian 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/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  $N_2$  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, 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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (> 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)<sub>2</sub>). Hydrogel CS-Ni(OH)<sub>2</sub> được rửa nhiều lần bằng nước khử ion để trung hòa. Đông lạnh hydrogel CS-Ni(OH)<sub>2</sub> ở - 40 °C trong 24 giờ và sấy đông khô để tạo thành aerogel CS-Ni(OH)<sub>2</sub>.



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

Cuối cùng, nung aerogel CS-Ni(OH)<sub>2</sub> trong lò cacbon hóa ở các nhiệt độ khác nhau lần lượt là 300 °C, 400 °C, 500 °C trong dòng khí N<sub>2</sub> 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*.

Ký hiệu mẫu	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (mmol)	Dung dịch chitosan 2.5 % (ml)
CCSN-1	3	100
CCSN-2	6	100
CCSN-3	9	100

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

# 2.3 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo2O4 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon chứa N từ chitosan (CNCO). Tiến hành khảo sát tỷ lệ các tiền chất Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (> 99 % khối lượng) và Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O được trình bày trong Bảng 2.2.

**Bảng 2.2.** Tỷ lệ thành phần của tiền chất  $Ni(NO_3)_2.6H_2O$  và  $Co(NO_3)_2.6H_2O$  để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCO

Ký hiệu mẫu	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (mmol)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> 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 (CS-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Hydrogel CS-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được rửa nhiều lần bằng nước khử ion để trung hòa. Đông lạnh hydrogel CS-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ở - 40°C trong 24 giờ và sấy đông khô để tạo thành aerogel CS-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Cuối cùng, nung aerogel CS-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong lò cacbon hóa ở nhiệt độ  $300^{\circ}$ C trong dòng khí N<sub>2</sub> với thời gian 3 giờ, tốc độ gia nhiệt 5 °C/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 NiCo2S4 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 vây, trong nghiên cứu này, tôi tiến hành chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>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.





Chuẩn bị 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Sau đó, bổ sung các tiền chất Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (> 99 % khối lượng) và Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (> 99 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đều cho đến khi dung dịch đồng nhất. Sau đó, bổ sung CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (> 99 % khối lượng) vào dung dịch trên và khuấy đều để dung dịch đồng nhất. Tỷ lệ thành phần của tiền chất Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S được trình bày trong Bảng 2.3.

Ký hiệu mẫu	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (mmol)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (mmol)	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> 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

**Bảng 2.3.** Hàm lượng tiền chất Ni $(NO_3)_2.6H_2O$ , Co $(NO_3)_2.6H_2O$  và CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S để chế tạo vật liệu tổ hợp CNCS

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-NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>). Hydrogel CS-NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> được rửa nhiều lần bằng nước khử ion để trung hòa. Đông lạnh hydrogel CS-NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ở - 40 °C trong 24 giờ và sấy đông khô để tạo thành aerogel CS-NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Cuối cùng, nung aerogel CS-NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> trong lò cacbon hóa ở nhiệt độ  $300^{\circ}$ C trong dòng khí N<sub>2</sub> với thời gian 3 giờ, tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút, kết thúc quá trình này thu được aerogel chứa NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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).

Trong quá trình chế tạo điện cực cho siêu tụ điện, cacbon đen thường được sử dụng làm chất phụ gia dẫn điện. Mặc dù tỷ lệ cacbon đen trong điện cực thường chỉ chiếm 5 - 15% tổng khối lượng, nhưng nó đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu suất điện hóa. Ngoài ra, cacbon đen còn giúp cải thiện tính chất cơ học của điện cực, do chúng có tính đàn hồi cao.

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 bọt 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 bọt niken với khối lượng vật liệu được kiểm soát trong khoảng  $(1 \div 2)$  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 bọt niken và điện cực siêu tụ điện.



Hình 2.8. (a) Tấm bọt 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, 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]:

$$q = I.\Delta t = C_s.\Delta V.m \tag{5}$$

Trong đó C<sub>s</sub> là điện dung riêng (F.g<sup>-1</sup>), m là khối lượng của vật liệu hoạt động (g) và  $\Delta V$  là cửa sổ điện thế làm việc (V).

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

$$\frac{m^{+}}{m^{-}} = \frac{C_{s}^{-} \Delta V^{-}}{C_{s}^{+} \Delta V^{+}}$$
(6)

Trong luận án này, 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.



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

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*), thực hiện tại Viện Vệ sinh dịch tể.

#### 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:

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{7}$$

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

 $\theta$  là Góc tới của chùm tia X so với lớp nguyên tử n là thứ tư của nhiễu xa

II là thủ tụ của hineu xạ

 $\lambda$  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:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{8}$$

Trong đó: 0.9 là hằng số Scherrer

 $\beta$  là độ rộng của đỉnh tại điểm bán cực đại

 $\lambda$  là bước sóng tia X

 $\theta$  là góc tới của chùm tia X so với lớp nguyên tử

Độ rộng của đỉnh tại điểm bán cực đại ( $\beta$ ) được minh họa tại Hình 2.13.





Trong luận án này nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy PANalytical, X'Pert-PRO MPD) đưới bức xạ Cu Kα tại Viện Khoa học vật liệu- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam 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<sup>-1</sup> đến 400 cm<sup>-1</sup>.

Trong luận án nay, 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<sup>-1</sup> ở độ phân giải 16 cm<sup>-1</sup> trong 32 lần quét, thực hiện tại Trung tâm thử nghiệm thực hành, Trường đại học Nha Trang.



Hình 2.14. Nguyên lý hoạt động của thiết bị đo FTIR2.7.5 Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ 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 nitơ ở nhiệt độ của nitơ lỏng (77°K) theo Brunauer, Emmett và Teller (BET) từ đó N<sub>2</sub> bị hấp phụ bằng hấp phụ vật lý trên bề mặt chất hấp phụ. Lượng N<sub>2</sub> 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 nitơ ở nhiệt độ 77 °K để xác định diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng tương ứng, thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu ứng dụng.

## 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 thế, dòng điện và thời gian. Các số liệu khác, bao gồm điện dung riêng, điện trở nối tiếp tương đương, điện thế hoạt động, mật độ năng lượng và mật độ công suất được tính toán dựa trên 3 thông số cơ bản trên.

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.



Hình 2.15. Hệ thống đo (a) hai điện cực, (b) ba điện cực [109] Trong luận án này, 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 Biển/ TTNĐVN)

## Đối với điện cực

Trong hệ thống đo ba điện cực, điện cực Platin và điện cực Ag/AgCl 3M 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 3M 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<sup>-1</sup> được gọi là tốc độ quét thế và phạm vi thay đổi điện thế được gọi là cửa sổ điện thế hoặc điện thế 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 (I) so với điện thế (E) hoặc đôi khi là dòng điện (I) hoặc điện thế (E) so với thời gian (s).





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). Hình 2.17 mô tả các dạng đường cong đặc trưng của phép đo CV và GCD tương ứng với các cơ chế lưu trữ năng lượng khác nhau, được chia thành ba nhóm chính: Dạng A – điện dung lớp kép, dạng B – Giả điện dung và dạng C – điện dung lớp kép kết hợp giả điện dung [111–114].

Đường CV (a) và GCD (c) của cơ chế EDLC có hình dạng gần như hình chữ nhật và đường xiên tuyến tính, phản ánh quá trình tích trữ và phóng điện không liên quan đến phản ứng hóa học, mà xảy ra tại bề mặt điện cực. Đây là đặc trưng của vật liệu cacbon như cacbon hoạt tính, graphene, aerogel cacbon... Đường CV (b) biểu diễn cơ chế giả điện dung bề mặt (surface redox) có dạng hơi méo nhưng vẫn duy trì gần chữ nhật, đặc trưng cho các vật liệu như MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> hoặc NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Đường GCD (c) vẫn có xu hướng tuyến tính nhưng hơi cong nhẹ.

Đại diện cho các vật liệu lưu trữ theo cơ chế chèn/khử (intercalation), như TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>... Trong (d) và (e), đường CV xuất hiện đỉnh phản ứng oxy hóa – khử rõ rệt, còn GCD (f) có dạng cong không tuyến tính. Nếu có chèn kèm theo phản ứng hóa học (e), dạng cong rõ ràng hơn. Đây là biểu hiện của giả điện dung loại B.

Đại diện cho pin điển hình – cơ chế lưu trữ năng lượng thuần Faradaic. Đường CV có đỉnh nhọn, biểu thị phản ứng oxy hóa – khử rõ rệt, không thuận nghịch hoàn toàn. Đường GCD thể hiện điện áp dạng bậc, đặc trưng cho quá trình sạc/xả không tuyến tính. Các vật liệu như Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, pin Li-ion thể hiện kiểu phản ứng này.

Tùy vào hình dạng đường CV và GCD, có thể xác định được cơ chế lưu trữ năng lượng chính của vật liệu điện cực, từ đó đánh giá được hiệu suất, tốc độ sạc/xả và độ bền.

Phép đo CV cũng phù hợp để xác định điện thế hoạt động cho vật liệu siêu tụ điện bằng cách điều chỉnh điện thế 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 mV.s<sup>-1</sup> đến 200 mV.s<sup>-1</sup> với các khoảng điện thế 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 thế 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 thế 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 thế 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 thế (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 viêc. Tất cả ba thông số cốt lõi của siêu tụ điện bao gồm điện dung riêng, điện trở và điện thế 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<sup>-1</sup> đến 7.0 A.g<sup>-1</sup> với các khoảng điện thế 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 thế 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 thế 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 thế 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 thế 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 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 thế 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.





Tuy nhiên, đối với các sản phẩm thương mại hay trong nghiên thì các tham số bao gồm: điện thế hoạt động (V), điện dung riêng (C<sub>s</sub>), điện trở nối tiếp tương đương (R<sub>ES</sub>), mật độ năng lượng (E) và mật độ công suất (P) thường là đủ để đánh giá tổng thể.

# Điện thế hoạt động (E)

Điện thế hoạt động hay giới hạn điện thế phù hợp để đảm bảo siêu tụ điện hoạt động an toàn. Điện thế 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 thế 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 thế thấp, sau đó tăng dần điện thế cho đến khi không thể đạt đến giá trị đó.

#### $Diện dung riêng (C_s)$

Điện dung là một trong những thông số chính quan trọng, nó là lượng điện tích được lưu trữ khi thay đổi điện thế 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]:

$$C_s = \frac{I.t}{m.\Delta V} \tag{9}$$

Trong đó I là dòng điện không đổi, t là thời gian xả, m là khối lượng vật liệu điện cực và  $\Delta V$  là cửa sổ điện thế làm việc.

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

$$C_D = \frac{I.t}{M.\Delta V} \tag{10}$$

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  $\Delta V$  là cửa sổ điện thế 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<sup>-1</sup>) hoặc theo thể tích của điện cực (Wh.L<sup>-1</sup>). Giá trị của mật độ năng lượng phụ thuộc rất nhiều vào điện dung riêng và điện thế hoạt động.

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

$$E^{GCD} = \frac{1}{2} C_D \Delta V^2 \tag{11}$$

Trong đó E là mật độ năng lượng,  $C_D$  là điện dung riêng của siêu tụ điện và  $\Delta V$  là điện thế 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<sup>-1</sup>) 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]:

$$E^{GCD} = \frac{1}{3,6} \times \frac{1}{2} C_D \Delta V^2$$
 (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]:

$$P = \frac{E^{GCD}}{t} \times 3600 \tag{13}$$

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]:

$$\vartheta = \frac{C_{D1}}{C_{Dn}} \times 100 \tag{14}$$

Trong đó,  $\vartheta$  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 Coulumbic 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]:

$$\varphi = \frac{\Delta t_p}{\Delta t_s} \times 100 \tag{15}$$

Trong đó,  $\varphi$  là hiệu suất Coulumbic (%),  $\Delta t_p$  là thời gian phóng điện và  $\Delta t_s$  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]:

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

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]:

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

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 thế 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<sub>2</sub>. 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 Foure, 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.

# 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, 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 m; (d) 3.0 ml

Phổ FTIR của bột CS (Hình 3.2) cho thấy các đỉnh đặc trưng ở 3324 cm<sup>-1</sup> do các dao động kéo dài của O-H và N-H trong chitosan [139–141]. Các dải ở 2883, 1067 và 1380 cm<sup>-1</sup> được cho là các dao động kéo dài C–H, C–O, C–N, đại diện cho cấu trúc polysacarit của chitosan [139–141]. Đỉnh hấp thụ ở 1559 cm<sup>-1</sup> tương ứng với liên kết N–H của amin bậc một. Một đỉnh ở 1642 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> tương ứng với liên kết chéo C-H được xen phủ với các nhóm -CH<sub>2</sub>- trong GA. Nhìn chung, phổ FTIR này cho thấy sự gia tăng cường độ trong các dải được tạo ra bởi các 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<sup>-1</sup> (N-H) và các đỉnh hấp thụ ở 1642 cm<sup>-1</sup> và 1124 cm<sup>-1</sup> được gán cho các nhóm C=N và C-O tương ứng [143]. Kết quả này cho thấy sự tồn tại của nito 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  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  (*Hình* 3.5*a*) 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 sacarit 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 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 giản đồ 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 hiển 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<sub>0</sub>) 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].

kinn trung binn to rong cua mau ACCS				
Mẫu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>BJH</sub> (nm)	
ACCS-1	1533	0.706	0.97	
ACCS-2	2341	1.29	0.99	
ACCS-3	1714	0.98	1.04	

**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

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 liền mạch, ngược lại khi hàm lượng chất liên kết ngang quá nhiều thì sự hình thành các liên kết hydro giữa các chuỗi liền kề 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 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 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)	$8.6 \pm 0.16$	$9.21 \pm 0.16$	$8.13 \pm 0.17$

## 3.2 Vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan

Sự hình thành vật liệu tổ hợp chứa NiO và aerogel cacbon từ chitosan trải qua các bước chính như sau: (i) đầu tiên hấp phụ ion Ni<sup>2+</sup> từ dung dịch muối thông qua liên kết ion với nhóm –OH, –COOH và quá trình tạo phức với nhòm –NH<sub>2</sub>. Ngoài ra cũng có thể do liên kết Van der Waals và hấp phụ tĩnh điện giữa ion kim loại và bề mặt cacbon xốp; (ii) kết tủa tiền chất Ni(OH)<sub>2</sub> trên bề mặt aerogel; (iii) chuyển hóa tiền chất thành NiO thông qua quá trình xử lý nhiệt.

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.



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

Đối với các mẫu CCSN-300, CCSN-400 và CCSN-500 giản đồ 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 giãn 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 Ni(OH)<sub>2</sub> [152–154]. Vì vậy, có thể kết luận rằng sự tạo thành vật liệu tổ hợp CCSN chứa một lượng nhỏ Ni(OH)<sub>2</sub>. Theo các nghiên cứu trước đây, Ni(OH)<sub>2</sub> 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].

Phổ FTIR các mẫu CCSN trình bày tại *Hình 3.10* có các đỉnh hấp thụ ở  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , 1645 cm<sup>-1</sup> và 1545 cm<sup>-1</sup> 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 ÷ 600 cm<sup>-1</sup>, 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<sub>2</sub>, các đường đẳng nhiệt của các mẫu CCSN cho thấy một vòng trễ với áp suất tương đối cao (P/P<sub>0</sub>) 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. 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.

Mẫu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>pore</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>BJH</sub> (nm)
CCSN-300	38	0.046	3.5
CCSN-400	25	0.084	3.4
<b>CCSN-500</b>	22	0.094	3.6

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

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 ÷ 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) ánh 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 %.

-			
Tên mẫu	<b>CCSN-300</b>	<b>CCSN-400</b>	<b>CCSN-500</b>
Hàm lượng N (% số nguyên tử)	$5.11 \pm 0.07$	$4.47\pm0.06$	$4.74\pm0.06$

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

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

Sự hình thành vật liệu tổ hợp chứa  $NiCo_2O_4$  và aerogel cacbon từ chitosan trải qua các bước, bao gồm:

(i) Hấp phụ ion Ni<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup> trên aerogel cacbon từ chitosan. Các nhóm chức (-OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH) của chitosan có khả năng liên kết với Ni<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup> trong dung dịch muối Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> và Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Quá trình này giúp Ni<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup> phân bố đồng đều trên cấu trúc của chitosan.

 (ii) Sau khi hấp phụ, dung dịch được kiềm hóa bằng NaOH để tạo kết tủa. Lúc này, các hạt nano Ni(OH)<sub>2</sub> - Co(OH)<sub>2</sub> được hình thành.

(iii) Sau khi trải qua quá trình xử lý nhiệt trong môi trường khí trơ, xảy ra quá trình chuyển  $Ni(OH)_2$  -  $Co(OH)_2$  thành  $NiCo_2O_4$ .



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

Cấu trúc tinh thể của vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> không xuất hiện trên giản đồ XRD của CNCO, điều đó có nghĩa là sự tồn tại của cacbon từ chitosan đã ảnh hưởng đến quá trình kết tinh của NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Từ giãn đồ XRD, theo công thức Scherrer (9) kích thước hạt NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> của các mẫu CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3 đạt trung bình lần lượt khoảng 21 nm, 16 nm và 14 nm.

Phố Raman của CNCO được trình bày trong *Hình 3.16*. Dải G (1592 cm<sup>-1</sup>) tương ứng với dao động của các nguyên tử cacbon có liên kết sp<sup>2</sup> và dải D (1350 cm<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>, 514 cm<sup>-1</sup> và 649 cm<sup>-1</sup>, các đỉnh này có thể được gán tương ứng cho các chế độ rung  $F_{2g}$ ,  $F_{2g}$  và  $A_{1g}$  của cấu trúc NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> với các dao động Co-O và Ni-O [161, 162].



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

*Hình 3.17* trình bày phổ FTIR của các mẫu CNCO. Tất cả các mẫu CNCO xuất hiện các đỉnh ở 3442 cm<sup>-1</sup>, 1642 cm<sup>-1</sup> và 1459 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho các liên kết O-H, N-H, C=N và C-O. Sự hình thành NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> của các mẫu CNCO được đặc trưng ở hai cực đại hấp thụ khoảng 527 cm<sup>-1</sup> và 651 cm<sup>-1</sup>, 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> của mẫu CNCO-1 thấp hơn so với mẫu CNCO-2 và 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phân bố đồng đều trên bề mặt cacbon chứa N từ chitosan và kích thước hạt nano NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> của các mẫu cũng đạt khoảng từ 13 ÷ 25 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) ánh 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 ánh xạ nguyên tố tín hiệu K-egde 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 27.8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> và 24.6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. 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  $2 \div$  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.

Mẫu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>pore</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>BJH</sub> (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

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

#### 3.4 Vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan

Sự hình thành tổ hợp Aerogel Cacbon/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> trải qua các bước chính:

(i) Hấp phụ ion Ni<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup> trên bề mặt chitosan. Chitosan, một polyme tự nhiên có chứa nhiều nhóm chức như -OH, -NH<sub>2</sub> và -COOH, giúp hấp phụ tốt các ion kim loại như Ni<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup>.

(ii) Sử dụng thiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) để cung cấp ion S<sup>2-</sup>.

(iii) Sau khi kết tủa, vật liệu được xử lý nhiệt trong môi trường khí trơ để chuyển hóa thành  $NiCo_2S_4$ .

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. Giản 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> xuất hiện trên giản đồ XRD của các vật liệu tổ hợp CNCS. Theo công thức Scherrer (9) kích thước hạt NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 nhiễu xạ thu được phù hợp với vật liệu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và các kết quả đã được báo cáo trước đây [75, 135]. Đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng tinh thể (111) trong giản đồ XRD của NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.



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

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  $3442 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1642 \text{ cm}^{-1}$  và  $1459 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho các liên kết

O-H, N-H, C=N và C-O. Các dải ở 1100 cm<sup>-1</sup>và 585 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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<sub>2</sub>, 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (CNCS-1), 26.3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (CNCS-2) và 26.8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (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*.

Mẫu	Sbet (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>pore</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>BJH</sub> (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

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

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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> với kích thước hạt đạt khoảng từ 8 ÷ 15 nm phân bố tương đối đồng đều, điều này do khả năng ngăn chặn sự kết tụ NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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-egde 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 ( $CH_4N_2S$ ).



Hình 3.27. (a-d) Ánh 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) thì aerogel cacbon từ chitosan thu được có độ xốp lớn với diện tích bề mặt riêng lớn nhất đạt 2341 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trên nền cacbon từ chitosan và hàm lượng nito khoảng 2.9 ÷ 4.7 (% số nguyên tử). Kích thước hạt nano NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đạt trung bình khoảng 14 ÷ 21 nm.

iv. Đã chế tạo được vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 8 mml CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> trên nền cacbon từ chitosan và hàm lượng nitơ khoảng 10.4 ÷ 11.7 (% số nguyên tử). Kích thước hạt nano NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> đạt trung bình khoảng 8 ÷ 15 nm.

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

### 4.1 Điện cực sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan

Đường CV của các mẫu ACCS ở tốc độ quét thế 50 mV.s<sup>-1</sup> với điện thế từ -1.1 V đến 0.0 V được trình bày tại *Hình 4.1a*. Các đường 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 CV của tấm nền bọt niken, quan sát thấy diện tích đường CV của tấm nền bọt niken rất nhỏ so với các mẫu ACCS, từ đó có thể bỏ qua điện dung của tấm nền bọt 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<sup>-1</sup> với cửa sổ điện thế 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 CV.



**Hình 4.1.** (a) Đường CV của các mẫu ACCS và tấm niken bọt ở tốc độ quét thế 50 mV.s<sup>-1</sup>, (b) Đường cong GCD của các mẫu ACCS tại mật độ dòng điện  $1 \text{ A.g}^{-1}$ 

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<sup>-1</sup>, 209 F.g<sup>-1</sup> và 105 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 0.5 A.g<sup>-1</sup>. 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

ướt 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 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 nối tiếp tương đương thấp.



Hình 4.3. (a) Đường 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* trình bày đường cong tổng trở điện hóa của ba mẫu vật liệu điện cực ACCS-1, ACCS-2 và ACCS-3. Truc hoành (Z') biểu diễn phần trở kháng thực, trong khi truc tung (-Z'') thể hiện phần trở kháng ảo. Dữ liệu được phân tích dựa trên mô hình mạch điện tương đương gồm điện trở dung dịch (Rs), điện trở truyền điện tích (Rct), điện dung lớp kép ( $C_{dl}$ ) và phần tử Warburg (W) mô tả quá trình khuếch tán ion trong vật liệu. Các đường cong Nyquist đều bao gồm hai vùng chính: phần bán nguyệt ở vùng tần số cao và đoạn nghiêng ở vùng tần số thấp. Phần bán nguyệt thể hiện quá trình truyền tải điện tích tại bề mặt điện cực – điện ly, với bán kính tương ứng với giá trị R<sub>ct</sub>. Mẫu ACCS-2 cho thấy bán kính bán nguyệt nhỏ nhất, chứng tỏ điện trở truyền điện tích thấp hơn so với hai mẫu còn lại, từ đó phản ánh khả năng truyền tải electron tốt hơn. Ngoài ra, đoạn nghiêng ở vùng tần số thấp của ACCS-2 gần trùng với trục tung, cho thấy khuếch tán ion diễn ra hiệu quả hơn trong cấu trúc vật liệu. Trong khi đó, mẫu ACCS-3 có bán kính bán nguyệt lớn hơn và góc nghiêng nhỏ hơn, cho thấy cả trở kháng truyền điện tích và khuếch tán ion đều kém hơn. Nhìn chung, kết quả EIS cho thấy vật liệu ACCS-2 có trở kháng thấp và đặc tính khuếch tán ion tốt, nhờ đó được kỳ vọng sẽ có hiệu suất điện hóa cao hơn trong các ứng dụng siêu tụ điện. Điện trở truyền điện tích của các mẫu ACCS-1, ACCS-2 và ACCS-3 lần lượt là 0.96 Ω; 0.87 Ω và 0.99 Ω.



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 thế từ -1.1 V đến 0V tại mật độ dòng điện 5

A.g<sup>-1</sup>, điện cực ACCS-2 có khả năng lưu giữ gần 93 % điện dung ban đầu và hiệu suất Coulumbic vẫn còn trên 92 %.



Hình 4.5. Tỷ lệ duy trì điện dung của mẫu ACCS-2 tại mật độ dòng 5 A.g<sup>-1</sup>
4.2 Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO và cacbon từ chitosan

Hình 4.6 trình bày các đường CV của các loại vật liệu ở tốc độ quét 50 mV.s<sup>-1</sup> trong khoảng điện thế từ 0.0 V đến 0.5 V. Đường 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 điển hình gây ra bởi quá trình chuyển đổi Farada thuận nghịch giữa Ni<sup>2+</sup> và Ni<sup>3+</sup>. Trong số đó, đường 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 CV của các điện cực ACCS, NiO và CCSN ở tốc độ quét 50  $mV.s^{-1}$ 

Từ cơ sở dữ liệu của đường CV, tiến hành khảo sát khả năng sạc với cửa sổ điện thế 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 thế 0.4 V  $\div$  0.5 V, điện dung riêng của điện cực tương đối nhỏ. Với đường CV thể hiện cặp đỉnh oxi hóa khử trong khoảng 0.15 V  $\div$  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<sup>-1</sup> Hình 4.8a trình bày đường cong phóng điện ở mật độ dòng điện 1 A.g<sup>-1</sup> với cửa sổ điện thế 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<sup>-1</sup>, (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<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện 1 A.g<sup>-1</sup>. Từ phép đo GCD, điện cực CCSN-300 có điện dung cao nhất, phù hợp với kết quả khảo sát đường CV và các kết quả phân tích tính chất vật liệu.



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

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*.

Đường cong EIS của ba mẫu đều thể hiện một cung bán nguyệt đặc trưng ở vùng tần số cao, phản ánh quá trình truyền điện tích tại giao diện điện cực/ chất điện phân. Mẫu CCSN-300 thể hiện bán kính cung nhỏ nhất, chứng tỏ có điện trở truyền điện tích (R<sub>ct</sub>) thấp nhất, đồng nghĩa với khả năng trao đổi electron tốt hơn. Mặt khác, mẫu CCSN-400 cho thấy trở kháng tổng thể lớn nhất với cung bán nguyệt lớn, cho thấy trở kháng cao và hiệu quả truyền tải kém. Mẫu CCSN-500 có trở kháng nằm giữa so với hai mẫu còn lại. Sự khác biệt về trở kháng giữa các mẫu có thể liên quan đến ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý vật liệu. Trong đó, mẫu CCSN-300 có thể đã đạt được cấu trúc tinh thể ổn định hơn, khả năng dẫn điện cao hơn và mạng lưới dẫn truyền ion – electron tốt hơn. Do đó, từ kết quả EIS cho thấy CCSN-300 có đặc tính điện hóa tốt hơn, phù hợp để ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.

Từ các kết quả đánh giá tính chất vật liệu và điện hóa, tôi cho rằng nhiệt độ thích hợp để cacbon hóa là khoảng 300 °C. Tiếp theo, tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng tiền chất Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O đến tính chất điện hóa của vật liệu điện cực CCSN tại nhiệt độ cacbon hóa là 300 °C.



**Hình 4.10.** (a) Đường CV của các điện cực CCSN tại tốc độ quét thế 50  $\text{mV.s}^{-1}$ , (b) Đường cong phóng điện của các điện cực CCSN tại mật độ dòng

 $1 \text{ A.g}^{-1}$ 

*Hình 4.10a* trình bày đường CV của các điện cực vật liệu CCSN-1, CCSN-2, CCSN-3 tại tốc độ quét thế 50 mV.s<sup>-1</sup> và *Hình 4.10b* trình bày đường cong phóng điện của các điện cực vật liệu CCSN tại mật độ dòng 1 A.g<sup>-1</sup>. Ngoài NiO thì vật liệu CCSN có chứa cả Ni(OH)<sub>2</sub>, 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]:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$$
 (17)

Do bản chất không ổn định của Ni(OH)<sub>2</sub> 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:

$$NiOOH + e^- \rightarrow NiO + OH^-$$
(18)

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



Hình 4.11. (a) Đường 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<sup>-1</sup>), 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  $\text{F.g}^{-1}$  ở mật độ dòng điện là 1.0; 1.5; 2.5; 3.0; 4.0; 5.0 và 7.5  $\text{A.g}^{-1}$ . 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 thế 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) 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<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> và 200 mV.s<sup>-1</sup>, 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<sub>1</sub> và k<sub>2</sub> tại quá trình quét anốt, (b) Giá trị k<sub>1</sub> và k<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> 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. Khi N được pha tạp vào cấu trúc graphitic của aerogel cacbon, nó tạo ra nhiều trạng thái điện tử mới, làm giảm khoảng cách giữa các mức năng lượng Fermi, từ đó tăng độ dẫn điện. Các dạng liên kết nitơ trong aerogel cacbon bao gồm: (i) Graphitic-N (N-Graphene) thay thế C trong mạng lưới graphitic, tăng độ dẫn điện; (ii) Pyridinic-N (-N-6) hoạt động như tâm hoạt động điện hóa, giúp hấp thụ ion OH<sup>-</sup> và tăng điện dung giả; (iii) Pyrrolic-N (-N-5) tăng cường tốc độ phản ứng điện hóa, giúp siêu tụ điện sạc/xả nhanh hơn.

Vật liệu điện cực	Điện dung riêng (F.g <sup>-1</sup> )	Mật độ dòng điện (A.g <sup>-1</sup> )	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 <sup>-1</sup>	KOH 6M	[167]
Chitosan-based cacbon	197	0.2	KOH 6M	[168]
Chitosan-based cacbon	41	1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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 <sup>-1</sup>	KOH 6M	[171]
Graphene-NiO	632	2	KOH 6M	[172]
Cacbon chitosan-NiO	790	1	KOH 6M	Nghiên cứu này

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

Để đánh giá độ bền của điện cực CCSN-2, 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.



Hình 4.13. Độ bền chu kỳ của điện cực CCSN-300 tại mật độ dòng 5.0 A.g<sup>-1</sup>
4.3 Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan

*Hình 4.14* biểu diễn các đường CV của vật liệu tổ hợp CNCO-1, CNCO-2, CNCO-3 ở tốc độ quét 5 mV.s<sup>-1</sup> với cửa sổ điện thế từ 0.0 V  $\div$  0.4 V.





Đường CV của CNCO-2 lớn hơn so với đường CV của các điện cực còn lại CNCO-1 và CNCO-2, điều này cho thấy điện dung của điện cực CNCO-2 lớn hơn cả. Cặp đỉnh oxi hóa khử trong đường 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 [80, 100, 107]:

$$NiCo_2O_4 + OH^- + H_2O \leftrightarrow NiOOH + 2CoOH + 2e^-$$
(19)

 $CoOOH + OH^- \leftrightarrow CoO_2 + H_2O + e^-$ (20)

*Hình 4.15* trình bày đường cong tổng trở điện hóa của ba mẫu vật liệu điện cực CNCO-1, CNCO-2 và CNCO-3. Tất cả các mẫu đều cho thấy cung bán nguyệt nhỏ tại vùng tần số cao, phản ánh quá trình truyền điện tích tại bề mặt điện cực/chất điện phân. Trong số ba mẫu, CNCO-2 thể hiện bán kính cung nhỏ nhất, cho thấy trở kháng thấp và quá trình khuếch tán ion diễn ra thuận lợi. Trong khi CNCO-3 thể hiện bán kính cung lớn nhất, thể hiện có sự cản trở đáng kể trong cả quá trình truyền điện tích và khuếch tán ion. 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  $\Omega$ , 1.38  $\Omega$ , 2.58  $\Omega$ .



Hình 4.15. Phổ tổng trở EIS của điện cực CNCO

*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 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trên nền cacbon từ chitosan tốt hơn so với các mẫu CNCO-1 và CNCO-3. Giá trị điện dung riêng C<sub>s</sub> 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<sup>-1</sup> lần lượt là 337 F.g<sup>-1</sup>, 1200 F.g<sup>-1</sup> và 800 F.g<sup>-1</sup>.



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





*Hình 4.17a* trình bày các đường CV của điện cực CNCO-2 ở các tốc độ quét thế khác nhau từ 2.0  $\div$  100 mV.s<sup>-1</sup>. Quan sát thấy rằng các đỉnh oxi 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>1</sub> và k<sub>2</sub> ở các giá trị điện thế 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 4.18a,b*. Từ các giá trị k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> tính toán mật độ dòng điện từng thành phần và được biểu diễn dưới

dạng đường 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 diện dung tại tốc độ quét 2 mV.s<sup>-1</sup>, 50 mV.s<sup>-1</sup> và 200 mV.s<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, 50 mV.s<sup>-1</sup>.

*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  $1.0 \text{ A.g}^{-1}$  và  $7.0 \text{ A.g}^{-1}$  lần lượt là  $1200 \text{ F.g}^{-1}$  và  $665 \text{ F.g}^{-1}$ . 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 thế 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.



**Hình 4.18.** (a) Giá trị  $k_1$  và  $k_2$  tại quá trình quét anốt, (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

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<sup>-1</sup>. 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan. Dựa trên kết quả trên, 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

$$A.g^{-1}$$

$\mathbf{D}^{2}$ <b>10 11</b>	Á. ?	° 1.V	/ \		<u>^</u> .	á a	1 Á	
<b>Kano 4</b> 2 No sanh k	et ana	cuia nohien	cirii nav	VO1	mots	o cong	ho	frirac
Dang Till DO Sain h	or yuu	cuu inginen	cuu muj	101	một 5	o cong	00	nuoc

Vật liệu điện cực	Điện dung riêng (F g <sup>-1</sup> )	Mật độ dòng điện (A g <sup>-1</sup> )	Chất điện phân	TLTK
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	1388	0.5	6M KOH	[107]
3D rGN/NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	708	1	1M KOH	[163]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	1217	1	6M KOH	[173]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	970	20	6M KOH	[174]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	1402	1	6M KOH	[175]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO	1238	1	2M KOH	[176]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C	995.2	10	6M KOH	[177]

Vật liệu điện cực	Điện dung riêng (F g <sup>-1</sup> )	Mật độ dòng điện (A g <sup>-1</sup> )	Chất điện phân	TLTK
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @NF	1300	1	2M KOH	[178]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SCA	473	5 mV s <sup>-1</sup>	6M KOH	[179]
Cacbon chitosan- NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200	1	6M KOH	Nghiên cứu này

4.4	Ðiên	cưc sử	dung v	vât liê	u tố ho	rp chứa	NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	ıvà	cacbon	từ	chitosan

Hình 4.20a trình bày các đường CV của vật liệu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và vật liệu tổ hợp CNCS-1, CNCS-2, CNCS-3 ở tốc độ quét 50 mV.s<sup>-1</sup> với cửa sổ điện thế từ 0.0 V đến 0.4 V. Đường 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  $Co^{2+}/Co^{3+}/Co^{4+}$  và Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> theo như sau:

$$CoS + OH^- \leftrightarrow CoSOH + e^-$$
 (21)

 $CoSOH + OH^- \leftrightarrow CoSO + H_2O + e^-$ (22)

$$NiS + OH^- \leftrightarrow NiSOH + e^-$$
(23)



**Hình 4.20.** (a) Đường CV của mẫu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và CNCS ở tốc độ quét 50  $\text{mV.s}^{-1}$ , (b) Đường cong GCD của mẫu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và CNCS tại mật độ dòng 1  $\text{A.g}^{-1}$ 

Ngoài ra, diện tích đường CV của điện cực CNCS-2 lớn hơn nhất và nhóm vật liệu CNCS lớn hơn nhiều so với của điện cực NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, cho thấy điện dung đã được cải thiện nhờ sự kết hợp giữa vật liệu cacbon từ chitosan và hạt nano NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [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<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 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<sup>-1</sup>, tương ứng với điện dung riêng cao nhất. Điện dung riêng của các điện cực NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3 tại mật độ dòng 1 A.g<sup>-1</sup> lần lượt là 340 F.g<sup>-1</sup>, 710 F.g<sup>-1</sup>, 1282 F.g<sup>-1</sup>, 837 F.g<sup>-1</sup>.

*Hình 4.21a* cho thấy các đường CV của CNCS-2 ở tốc độ quét trong khoảng từ 5 đến 100 mV.s<sup>-1</sup> với cửa sổ điện thế từ 0.0 V đến 0.4 V. Rõ ràng, khi tăng tốc độ quét thế hình dạng của các đường 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 CV của mẫu CNCS-2, (b) Đường cong GCD của mẫu CNCS-2

Sự đóng góp cả điện dung lớp kép và giả điện dung vào tổng điện dung của điện cực CNCS được chưng 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 thế 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 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 diện dung tại tốc độ quét 2 mV.s<sup>-1</sup>, 50 mV.s<sup>-1</sup> và 200 mV.s<sup>-1</sup> 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 4.22.** (a) Giá trị  $k_1$  và  $k_2$  tại quá trình quét anốt, (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



Hình 4.23. Điện dung riêng của các mẫu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ngoài ra, sự xuất hiện của cacbon cũng giúp hạn chế sự vón cục của các hạt nano NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 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 A.g<sup>-1</sup> điện dung riêng của các mẫu CNCS-1.

*Hình 4.24* trình bày đường cong tổng trở điện hóa của điện cực vật liệu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và ba mẫu vật liệu tổ hợp CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3. Trục hoành (Z') biểu diễn thành phần trở kháng thực, trong khi trục tung (-Z'') thể hiện thành phần trở kháng ảo. Thông qua hình dạng đường cong, có thể phân tích đặc tính điện trở và khuếch tán ion – electron của các vật liệu điện cực [181].

Đường cong EIS của mẫu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> cho thấy cung bán nguyệt rộng, phản ánh điện trở truyền điện tích ( $R_{ct}$ ) và trở kháng tổng thể cao. Điều này chứng tỏ vật liệu này có khả năng trao đổi điện tích kém hiệu quả và có thể gây tổn hao điện năng trong quá trình sạc/xả.

Ngược lại, các mẫu tổ hợp CNCS (gồm CNCS-1, CNCS-2 và CNCS-3) có cung bán nguyệt nhỏ hơn đáng kể, đồng thời đoạn nghiêng ở vùng tần số thấp gần trùng với trục tung hơn. Điều này cho thấy điện trở  $R_{ct}$  giảm và quá trình khuếch tán ion diễn ra hiệu quả hơn nhờ vào sự hiện diện của aerogel cacbon từ chitosan. Đặc biệt, mẫu CNCS-1 và CNCS-2 có trở kháng tổng thể rất nhỏ, chứng tỏ sự liên kết hiệu quả giữa NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và aerogel cacbon từ chitosan đã giúp tăng cường khả năng vận chuyển electron cũng như tăng cường khả năng khuếch tán ion [180, 182].

Kết quả EIS cho thấy sự kết hợp giữa  $NiCo_2S_4$  và aerogel cacbon từ chitossan giúp giảm đáng kể trở kháng, từ đó góp phần cải thiện hiệu suất điện hóa, đặc biệt là khả năng sạc/xả nhanh và độ ổn định của điện cực trong siêu tụ điện.

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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và CNCS





*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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 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, tôi quyết định chọn điện cực CNCS-2 cho bước đánh giá tiếp theo.

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

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

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. 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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Cụ thể, điện dung riêng đạt 790 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup>. Tuy nhiên tỷ lệ duy trì điện dung vẫn còn thấp, chỉ đạt khoảng 76 % sau 10000 chu kỳ sạc xả.

iii. Vật liệu tố hợp chứa NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất khi tỷ lệ khối lượng tiền chất là 2 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất khi tỷ lệ khối lượng tiền chất là 2 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 8 mml CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Cụ thể, điện dung riêng đạt đạt 1282 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup> 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.

# 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<sup>+</sup>/m<sup>-</sup> được tìm thấy là khoảng 0.48.

Đường CV của siêu tụ điện ACCS/CCSN-2 ở các tốc độ quét khác nhau trong khoảng điện thế từ  $0.0 \text{ V} \div 1.5 \text{ V}$  được trình bày trong *Hình 5.1a*. Có thể thấy, hình dạng của các đường CV không thay đổi nhiều khi tốc độ quét tăng từ 2 lên 200 mV.s<sup>-1</sup>, điều này cho thấy trạng thái điện dung tốt của siêu tụ điện. Ngoài ra, từ hình dạng đường 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 và vật liệu tổ hợp CCSN.



Hình 5.1. (a) Đường 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 thế 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 Coulumnic 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> xuống 17 Wh.kg<sup>-1</sup> và giá trị mật độ công suất tăng từ 750 W.kg<sup>-1</sup> lên 5625 W.kg<sup>-1</sup> 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 graphen và cacbon có nguồn gốc từ chitosan trong các nghiên cứu trước đây (*Bång 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 <sup>-1</sup> )	Mật độ công suất (W.kg <sup>-1</sup> )	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

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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon 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<sup>+</sup>/m<sup>-</sup> 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<sup>+</sup> = q<sup>-</sup>.





*Hình 5.6a* cho thấy đường CV của siêu tụ điện ACCS/CNCO-2, ACCS/CNCO-3 với tốc độ quét thế là 50 mV.s<sup>-1</sup> trong khoảng điện thế từ 0.0 V đến 1.5 V. Quan sát thấy hình dạng đường 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<sup>-1</sup>, 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<sub>d</sub> 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<sup>-1</sup> và 96 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng điện 1.0 A.g<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> điện dung riêng của siêu tụ điện ACCS/CNCO-3 vẫn đạt 129 F.g<sup>-1</sup> và 60 F.g<sup>-1</sup> tương ứng với khả năng duy trì tốc độ đạt 75 % và 62.5 % so với tại mật độ dòng điện 1 A.g<sup>-1</sup>. Những điều này cho thấy các siêu tụ điện ACCS/CNCO-3.





Đường 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<sup>-1</sup> trong phạm vi cửa sổ điện thế 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 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 thế 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 thế 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<sup>-1</sup>; 1.5 A.g<sup>-1</sup>; 3.0 A.g<sup>-1</sup>; 5.0 A.g<sup>-1</sup>; 7.5 A.g<sup>-1</sup> lần lượt là 172 F.g<sup>-1</sup>; 162 F.g<sup>-1</sup>; 155 F.g<sup>-1</sup>; 150 F.g<sup>-1</sup>; 129 F.g<sup>-1</sup>. 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.





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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> ở mật độ công suất 750 W.kg<sup>-1</sup> và duy trì ở mức 35 Wh.kg<sup>-1</sup> ngay cả ở mật độ công suất cao 5.6 kW.kg<sup>-1</sup>. *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 <sup>-1</sup> )	Mật độ công suất (W kg <sup>-1</sup> )	TLTK
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	AC	57	375	[107]
3D rGN/NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AC	22.9	824.9	[163]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AC	19.1	2100	[80]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C	AC	20.87	374.6	[177]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @NF	NPC	32.8	700.43	[178]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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<sup>+</sup>/m<sup>-</sup> được tìm thấy ở điện cực CNCS-2 là ~ 0.11 để đảm bảo cân bằng điện tích q<sup>+</sup> = q<sup>-</sup>.

Để đánh giá thêm về hiệu quả sử dụng vật liệu ACCS làm điện cực âm, 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 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 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 CV tại tôc độ quét thế 50 mV.s<sup>-1</sup>, (b) Đường cong GCD của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 và AC/CNCS-2 tại mật độ dòng 1 A.g<sup>-1</sup>



ACCS/CNCS-2

Đường CV của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 được trình bày tại *Hình* 5.13a với cửa sổ điện thế từ 0.0 V đến 1.5 V. Đường CV của siêu tụ điện siêu tụ điện không đối xứng ACCS/CNCS-2 thể hiện một cặp đỉnh oxi 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 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<sup>-1</sup> bằng 61 % giá trị điện dung riêng của siêu tụ điện tại mật độ dòng 1 A.g<sup>-1</sup>.



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 mất độ năng lượng là 62 Wh.kg<sup>-1</sup> ở mật độ công suất riêng 750 W.kg<sup>-1</sup>, như được trình bày trong biểu đồ Ragone (*Hình 5.15*). Siêu tụ điện đối chứng AC/CNCS-2 thể hiện mất độ năng lượng là 57 Wh.kg<sup>-1</sup> ở mật độ công suất riêng 750 W.kg<sup>-1</sup>.

Hình 5.16 trình bày đồ thị Nyquist thu được từ phép đo tổng trở điện hóa của siêu tụ điện ACCS/CNCS-2. Đường cong có dạng cung cung tròn mở rộng, đặc trưng cho quá trình truyền điện tích và khuếch tán ion trong hệ điện cực/chất điện phân. Quan sát hình dáng đường cong cho thấy xuất hiện một cung lớn trong vùng tần số cao đến trung bình, phản ánh sự hiện diện của điện trở truyền điện tích ( $R_{ct}$ ) đáng kể tại giao diện điện cực. Đồng thời, đoạn nghiêng kéo dài trong vùng tần số thấp cho thấy quá trình khuếch tán ion trong cấu trúc vật liệu, thể hiện qua trở kháng Warburg rõ rệt. Từ phổ tổng trở điện hóa 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 90.9 % 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)

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

**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

Để đánh giá thêm về khả năng ứng dụng của các siêu tụ điện ACCS/CNCS-2 này, 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 nối tiếp và song song. Có thể thấy rằng khi hai siêu tụ điện 1.5 V được mắc nối tiếp, tổng điện thế 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 thế 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.





*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 thế 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. Điện thế 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> và 32 Wh.kg<sup>-1</sup>.

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.

## KÉT LUÂN

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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) và cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng cao lần lượt là 790, 1200, 1282 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup>, tỷ lệ duy trì điện dung đạt hơn 92 % sau 5000 chu kỳ sạc xả tại mật độ dòng 5 A.g<sup>-1</sup>

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<sup>-1</sup> tại mật độ công suất 750 W.kg<sup>-1</sup>. 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 nhiên, 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 highperformance 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 highperformance 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

- S. Rahimpour, A. Baghramian, 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–MnO<sub>2</sub> 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).
- [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-Garcia, 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).
- [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.
- [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, Chitosanderived 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 highperformance 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 selfdoped carbon aerogels from chitin for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 481.
- [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.
- [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 nanohybrids based on porous spinel MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 Co3O4 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 Co(OH)<sub>2</sub> 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 Ni(HCO3)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 depositionvia 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)<sub>2</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hierarchitectures: 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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, Selfassembly 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite for supercapacitor application, *Journal of Science & Technique Section of Special Construction Engineering*.
- [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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 MnO<sub>2</sub> 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 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *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<sup>+</sup> 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<sub>2</sub> (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/Ni(OH)<sub>2</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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).
- [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<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> 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. Airoldi, 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 carbonmetal 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. Wongpratat, 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 preconcentration 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 shapestability 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanostructures as an anode material for sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 705, pp. 314–319.
- [161] V. Venkatachalam, A. Alsalme, A. Alghamdi, R. Jayavel, 2017, Hexagonal-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure based high-performance supercapacitor electrodes, *Ionics*, 23(4), pp. 977–984.
- [162] E. Umeshbabu, G. Rajeshkhanna, P. Justin, G. R. Rao, 2016, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 binderfree electrode with multiple carbonized channels wrapped by NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoneedles grown on three dimensional graphene networks as binderfree 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle/graphene composite for supercapacitor electrode, *Materials Letters*, 182, pp. 23–26.
- [177] G. Yang, S.-J. Park, 2018, Facile hydrothermal synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@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/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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]Reduced graphene Oxide/NiO composite film on nickel foam for next generation supercapacitor electrodes, Facile synthesis of threedimensional ternary ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ Reduced graphene Oxide/NiO composite film on nickel foam for next generation supercapacitor electrodes.
- [182] R. Tummala, R. K. Guduru, P. S. Mohanty, 2012, Nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 threedimensional porous Ni-Co sulfide/reduced graphene oxide composite with optimal incorporation of carbon nanotubes for high performance supercapacitors, *Nanotechnology*, 29(17).
- [185] H. Wang, D. Wu, J. Zhou, 2019, Gasified rice husk based RHAC/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> composite for high performance asymmetric supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*, 811.
- [186] H. Chen, L. Zhao, W. Fang, W. Li, X. He, F. Zhang, 2018, Construction of hierarchical NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanowires on 3D biomass carbon for highperformance 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 NiCo 2 S 4 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 NiCo<sub>2</sub>S4@Mo-Doped Co-LDH Arrays for High-Energy-Density Asymmetric Supercapacitors, *Nanomaterials*, 13(19).

#### VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN **HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

Số: 30/QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 10 tháng 01 năm 2025

# QUYẾT ĐỊNH Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện

#### GIÁM ĐỐC HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Căn cứ Quyết định số 303/QĐ-VHL ngày 01/3/2023 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế Tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cử Thông tư số 08/2017/TT-BGDĐT ngày 04/4/2017 của Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc ban hành Quy chế tuyển sinh và đào tạo trình độ tiến sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1948/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2018 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Quy định đào tạo trình độ tiến sĩ tại Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Quyết định số 847/QĐ-HVKHCN ngày 31/5/2021 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận nghiên cứu sinh đợt 1 năm 2021; Xét đề nghi của Trưởng phòng Đào tao.

## QUYÉT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Lê Hồng Quân với 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

Ngành: Vật liệu điện tử Mã số: 9 44 01 23

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận án kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận án tiến sĩ theo đúng Quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, và quy định của Học viện Khoa học và Công nghệ. Quyết định có hiệu lực tối đa 90 ngày kể từ ngày ký và phải đảm bảo thời hạn đào tạo theo quy định của Học viện. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức – Hành chính và Truyền thông, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và nghiên cứu sinh có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này./.

#### Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ NCS;
- Luu: VT, ĐT, VA.17.

GIÁM ĐÔC OC VA C CONG NG GS.TS. Vũ Đình Lãm



Cho luận án của nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân

Tên 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

Ngành: Vật liệu điện tử Mã số: 9 44 01 23

Người hướng dẫn:

1. PGS.TS. Nguyễn Văn Hòa - Trường Đại học Nha Trang, Bộ Giáo dục và Đào tạo

2. PGS.TS. Ứng Thị Diệu Thúy - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

STT	Họ và tên, học hàm, học vị	Ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng	
1.	GS.TS. Nguyễn Quang Liêm	Vật lý, quang học	Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch	
2.	GS.TS. Nguyễn Đức Hòa	Vật liệu nano	Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học vật liệu, Đại học Bách Khoa Hà Nội	Phản biện 1	
3.	PGS.TS. Phạm Hồng Phong	Hóa học vật liệu	Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN	Phản biện 2	
4.	PGS.TS. Đỗ Danh Bích	Vật lý, điện tử	Trường ĐH Sư phạm Hà Nội, Bộ Giáo dục và Đào tạo	Phản biện 3	
5.	PGS.TS. Lã Đức Dương	Vật liệu nano	Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Bộ Tổng Tham mưu Quân đội nhân dân Việt Nam	Ủy viên - Thư ký	
6.	PGS.TS. Ngô Đức Quân	Vật liệu điện tử	Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội	Ủy viên	
7.	PGS.TS. Đào Văn Dương	Hóa học năng lượng	Trường Đại học Phenikaa, Bộ Giáo dục và Đào tạo	Ủy viên	

Hội đồng gồm 07 thành viên./.

## CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

# BẢN NHẠN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Người nhận xét: GS.TS. Nguyễn Quang Liêm Cơ quan công tác: Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam Họ và tên Nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân Tên đề tài luận án: **Nghiên cứu chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và tổ hợp với oxit/sunfur Ni, Co ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng** Chuyên ngành: Vật liệu điện tử Mã số: 944 01 23

### NỘI DUNG NHẠN XÉT

#### 1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của để tài luận án

Tụ điện là linh kiện lưu trữ điện tử, có nội trở rất nhỏ, nên siêu tụ điện (supercapacitor, tụ điện có điện dung rất lớn) có thể sử dụng làm nguồn điện giúp khởi động các thiết bị điện yêu cầu dòng khởi động cao, tức thời. Nguyên lý hoạt động của tụ điện cho phép sạc điện rất nhanh và số lần phóng/nạp điện rất lớn (hàng triệu lần). Siêu tụ hiện nay được nghiên cứu nhiều, định hướng làm nguồn cung cấp năng lượng cho xe điện và làm thiết bị lưu trữ năng lượng mật độ cao.

Nghiên cứu nâng cao mật độ năng lượng lưu trữ được trên tụ điện có ý nghĩa quyết định cho ứng dụng thực tế. Do đó, nâng cao được điện dung (C) và điện áp hoạt động (V) của tụ điện là cần thiết (do năng lượng tích trữ trong tụ điện  $E = C.V^2/2$ ). Luận án "**Nghiên cứu chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và tổ hợp với oxit/sunfur Ni, Co ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng**" được đề xuất thực hiện theo hướng tăng điện dung C, sử dụng những tính chất độ dẫn điện cao và diện tích bề mặt riêng lớn của aerogel cacbon để làm điện cực. Vấn đề nghiên cứu có ý nghĩa công nghệ kỹ thuật cao, các nội dung nghiên cứu đề ra hợp lý, kết quả đạt có triển vọng ứng dụng trong thực tiễn. Hơn nữa, với định hướng sử dụng vật liệu chitosan dồi dào từ nguồn thải của chế biến tôm, luận án còn có ý nghĩa xử lý môi trường trong sản xuất thủy sản, đồng thời mang lại giá trị gia tăng từ nguồn phế thải.

# 2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố trong và ngoài nước, tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước. Tính không trùng lặp thể hiện ở những công bố tạp chí quốc tế và quốc gia đã được các chuyên gia thẩm định.

Một số kết quả nghiên cứu liên quan do các nhóm nghiên cứu thực hiện trong nước đã được điểm danh và trích dẫn. Luận án đã trích dẫn các công trình do NCS công bố và các tài liệu tham khảo khác.

Các trích dẫn phù hợp, có chọn lọc, cập nhật và trung thực.

# 3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài luận án phù hợp với các nội dung nghiên cứu và kết quả thu được. Nội dung trình bày trong luận án và các công trình đã công bố liên quan đến đề tài, phù hợp với chuyên ngành nghiên cứu và mã số đã đăng ký.

#### 4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng hợp lý, thích hợp để triển khai các nội dung cần nghiên cứu. Trang thiết bị và kinh nghiệm cán bộ hướng dẫn, cán bộ trong phòng thí nghiệm nơi NCS thực hiện luận án và kiến thức của NCS để thực hiện nghiên cứu đảm bảo kết quả thu được đáng tin cậy. Cụ thể, luận án đã sử dụng:

phương pháp hóa và hóa-lý (sol-gel và nhiệt phân) để chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan (aerogel cacbon chứa N từ nguồn nguyên liệu), và vật liệu tổ hợp cacbon với các hạt nanô oxit/sulfua Ni, Co;

- kính hiển vi điện tử quét SEM và hiển vi điện tử truyền qua TEM, ghi giản đồ nhiễu xạ tia X để nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc vật liệu, phân tích SEM-EDX để xác định sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu, phổ tán xạ Raman và quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) để nghiên cứu cấu trúc phân tử, các định diện tích bề mặt riêng và độ xốp của mẫu bằng phương pháp BET và BHJ;

 phương pháp phủ để chế tạo điện cực: Hỗn hợp các vật liệu điện cực, bột cacbon đen và chất kết dính được khuấy siêu âm đến khi đồng nhất; sau đó, phủ lên tấm bọt niken;

- điện cực âm sử dụng vật liệu aerogel cacbon chứa N, điện cực dương (vật liệu tổ hợp chứa oxit/sulfua kim loại và cacbon chứa N), chất điện phân dạng rắn từ KOH và tấm cách điện là giấy lọc sợi thủy tinh, để chế tạo siêu tụ điện dạng bất đối xứng;
- các phép đo quét thể tuần hoàn (CV), đo nạp/xả dòng điện không đổi (GCD), đo tổng trở điện hóa (EIS) để đánh giá các thông số điện dung riêng, mật độ năng lượng, mật độ công suất của vật liệu điện cực và siêu tụ điện.

#### 5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả

Luận án đã trình bày một số kết quả mới như sau:

1. Đã chế tạo thành công vật liệu aerogel cacbon chứa N từ chitosan, sau khi hoạt hóa có diện tích bề mặt riêng đạt ~2000 m²/g; và vật liệu tổ hợp aerogel cacbon chứa các hạt nanô NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> phân bố đồng đều trong cấu trúc vật liệu tổ hợp. Hai loại vật liệu aerogel cacbon và vật liệu tổ hợp đáp ứng yêu cầu làm điện cực cho siêu tụ điện.

2. Đã sử dụng các vật liệu tổ hợp aerogel cacbon chứa các hạt nanô NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> để chế tạo các điện cực có điện dung riêng cao, tương ứng là 790, 1200, 1282 F/g tại mật độ dòng 1,0 A/g trong chất điện phân KOH 6M. Mức độ duy trì điện dung sau 10.000 chu kỳ sạc/xả tương ứng là 76 %, 87,7 % và 90,6 %.

3. Đã thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm, và vật liệu tổ hợp aerogel cacbon chứa các hạt nanô NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> làm điện cực dương, đạt các đặc tính điện hóa tốt: Mật độ năng lượng tương ứng các loại vật liệu trên là 32, 52, 62 Wh/kg tại mật độ công suất 750 W/kg. Sau 10.000 chu kỳ sạc/xả, tỷ lệ duy trì điện dung của các siêu tụ điện tương ứng là 84,3 %, 87 %, 89 % và hiệu suất Coulombic đạt 89,1 %, 91 %, 90,6 %.

Những đóng góp mới của luận án có giá trị về công nghệ, kỹ thuật và có đóng góp tốt cho lĩnh vực nghiên cứu chế tạo vật liệu điện cực cho siêu tụ điện, có thể được phát triển, hoàn thiện để hướng tới nhu cầu ứng dụng thực tiễn.

#### 6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

- Luận án đã trình bày nội dung hoàn chỉnh từ nghiên cứu chế tạo vật liệu (aerogen cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp cacbon với ô-xít/sulfua Ni, Co) để làm điện cực, đến chế tạo điện cực (aerogen cacbon làm điện cực âm và vật liệu tổ hợp aerogen cacbon chứa ô-xít/sulfua Ni, Co làm điện cực dương), và thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện bất đối xứng. Các kết quả nghiên cứu thu được bằng các phương pháp và kỹ thuật thực nghiệm thích hợp, hiện đại, đáng tin cậy, được phân tích hợp lý. Kết luận nêu được kết quả nghiên cứu phù hợp với vấn đề nghiên cứu đặt ra của luận án và có sức thuyết phục.

 Hình thức, cấu trúc của luận án hợp lý, cho phép trình bày mạch lạc các kết quả nghiên cứu; các hình vẽ, bảng biểu rõ ràng; tài liệu tham khảo thích hợp, cập nhật.

- Một số điểm lưu ý để hoàn thiện luận án:

+ Nên nêu chi tiết hơn về những yêu cầu vật liệu, cơ chế hoạt hóa tạo cấu trúc 3D xốp của aerogel cacbon, làm rõ cacbon đen có thông số vật liệu thế nào, dùng để làm gì,... và thảo luận sâu hơn về khoa học đối với các kết quả đã trình bày trên các hình và đồ thị của luận án.

+ Kết luận nên viết rõ ràng, mạch lạc hơn những kết quả đã thu được của luận án, theo thứ tự từ vật liệu đến điện cực và cuối cùng là kết quả thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện cấu trúc bất đối xứng; trong đó nêu các thông số kỹ thuật đạt được của vật liệu, điện cực và tụ điện, nêu rõ những đóng góp mới của luận án.

+ Về in ấn, nên có khoảng cách giữa hình vẽ/bảng số liệu và phần chữ in trước và sau để rõ ràng, dễ đọc hơn; chú giải các hình vẽ chi tiết hơn, cả cho các hình (a), (b),... và các thông số/thang đo trong hình; sửa "phổ XRD" thành "giản đồ XRD";...

# 7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố

Các kết quả chính của luận án được đăng tải trong 03 bài báo chí quốc tế (năm 2023 và 2024) và 01 báo cáo Hội nghị khoa học quốc tế (IWAMSN 2024). Các bài báo đã được phản biện trước khi công bố, có giá trị khoa học tốt.

#### 8. Kết luận

Luận án đáp ứng yêu cầu về nội dung và hình thức của một luận án tiến sĩ ngành Khoa học vật liệu; Bản tóm tắt phản ánh trung thành nội dung chính của luận án. Tôi đồng ý cho NCS được bảo vệ luận án trước hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Học viện.

Xác nhận của cơ quan công tác

Hà Nội, ngày 24 tháng 2 năm 2025 Người nhận xét

Nguyễn Quang Liêm

#### CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM <u>Độc lập – Tự do – Hạnh phúc</u>

### BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: Nguyễn Đức Hòa Học hàm, học vị: GS.TS

Cơ quan công tác: Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân

Tên 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

## Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Đề tài tập trung vào nghiên cứu chế tạo vật liệu aerogel carbon từ chitosan và tổ hợp với oxit/sunfua của Ni, Co để ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng. Đây là hướng nghiên cứu có tính cấp thiết và thời sự cao trong bối cảnh nhu cầu về nguồn năng lượng tái tạo và thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu suất cao ngày càng gia tăng.

Về ý nghĩa khoa học, đề tài góp phần phát triển vật liệu nền carbon từ nguồn sinh học (chitosan), kết hợp với oxit/sunfua kim loại chuyển tiếp nhằm cải thiện tính chất điện hóa, tăng dung lượng và độ bền của siêu tụ điện. Việc tìm hiểu cơ chế tương tác giữa các thành phần vật liệu giúp mở rộng hiểu biết về quá trình lưu trữ điện tích trong hệ lai.

Về ý nghĩa thực tiễn, siêu tụ điện bất đối xứng có tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị điện tử, xe điện, và hệ thống lưu trữ năng lượng tái tạo. Việc sử dụng chitosan làm tiền chất carbon không chỉ giúp giảm chi phí sản xuất mà còn tận dụng nguồn sinh khối tái tạo, góp phần bảo vệ môi trường.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Trong khuôn khổ hiểu biết của chuyên gia phản biện, có để đánh giá đề tài là mới, và không trùng lặp với các công trình công bố hay luận án tiến sĩ đã được công bố. 3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài phản ánh chính xác nội dung nghiên cứu, tập trung vào việc chế tạo vật liệu aerogel carbon từ chitosan và tổ hợp với oxit/sunfua của Ni, Co để ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng. Các thành phần chính trong nghiên cứu, bao gồm vật liệu nền carbon, cấu trúc aerogel, vật liệu oxit/sunfua kim loại và ứng dụng trong siêu tụ điện, đều được thể hiện rõ trong tiêu đề.

Về sự phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành, đề tài liên quan trực tiếp đến lĩnh vực vật liệu tiên tiến và công nghệ lưu trữ năng lượng, phù hợp với Ngành: Vật liệu điện tử (Mã số: 9 44 0123). Các nội dung nghiên cứu chính gồm: 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 Các nội dung nghiên cứu hoàn toàn tương thích với định hướng và phạm vi của lĩnh vực vật liệu điện tử.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu. Các phương pháp nghiên cứu như SEM, EDS, SEM-EDS-Mapping, TEM, XRD, FTIR, hấp phụ Ni tơ, và phép đo điện hóa đều là các phương pháp khá hiện đại và phù hợp với nội dung và mục tiêu nghiên cứu của đề tài. Kết quả nghiên cứu là đáng tin cậy, và đạt độ chính xác cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

- Đã chế tạo thành công vật liệu aerogel carbon từ chitosan với cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn và hàm lượng nitơ cao, giúp cải thiện khả năng lưu trữ điện tích khi ứng dụng làm điện cực.
- Đã tổng hợp vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co (NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) và carbon từ chitosan, trong đó các hạt nano oxit/sunfua phân bố đồng đều trong nền carbon, giúp tối ưu hóa tính chất điện hóa.
- Đã chế tạo và đánh giá thành công siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu trên, đạt mật độ năng lượng cao (lên tới 62 Wh.kg<sup>-1</sup>) cùng độ bền chu kỳ tốt (tỷ lệ duy trì điện dung > 84% sau 10.000 chu kỳ).

Ý nghĩa khoa học: Các kết quả nghiên cứu được xây dựng trên nền tảng phương pháp luận rõ ràng, từ tổng hợp vật liệu, đặc trưng hóa tính chất đến thử nghiệm ứng dụng trong siêu tụ điện. Các thông số điện hóa được đo lường, đánh giá chi tiết và có độ tin cậy cao, so sánh với tài liệ tham khảo hiện có.

Kết quả đạt được cho thấy tiềm năng ứng dụng thực tế, đồng thời mở ra hướng nghiên cứu tiếp theo nhằm tối ưu hóa vật liệu và quy trình chế tạo.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án. -Luận án tập trung vào một hướng nghiên cứu có tính thời sự và ứng dụng cao trong lĩnh vực lưu trữ năng lượng. Việc sử dụng chitosan làm tiền chất carbon giúp tận dụng nguồn sinh học tái tạo, giảm chi phí và thân thiện với môi trường. Sự kết hợp giữa aerogel carbon và oxit/sunfua của Ni, Co có tiềm năng cải thiện hiệu suất điện hóa, góp phần nâng cao chất lượng điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng.

Luận án được trình bày theo trình tự khoa học, từ tổng quan tài liệu, phương pháp nghiên cứu, đến thực nghiệm và đánh giá kết quả. Các chương được sắp xếp hợp lý, giúp người đọc dễ dàng theo dõi quá trình nghiên cứu. Luận án có bố cục rõ ràng, sử dụng thuật ngữ chính xác, các bảng số liệu, hình ảnh minh họa đầy đủ và có tính thuyết phục.

Góp ý:

- Nên thay cụm từ "cacbon từ chitosan" để hạn chế nhằm lẫn cho người đọc.
   Ở đây, tác giả chế tạo "aerogel cacbon" từ chitosan. Do đó có thể dung "aerogel cacbon" để thay thế cho cụm từ "cacbon từ chitosan"
- Nên có mô hình giải thích sự cải thiện phẩm chất siêu tụ khi sử dụng tổ hợp NiO và aerogel cacbon. Tương tự cho tổ hợp NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và aerogel cacbon.
- Cần làm rõ hơn cơ chế tương tác giữa aerogel carbon với oxit/sunfua Ni,
   Co, đặc biệt là ảnh hưởng của chúng đến tính chất điện hóa của điện cực.
   Một số phần có thể mở rộng thêm, chẳng hạn như so sánh với các vật liệu
   điện cực khác để đánh giá ưu nhược điểm cụ thể của vật liệu đề xuất.
- Cần rà soát kỹ lưỡng để đảm bảo thống nhất cách trình bày thuật ngữ, định dạng biểu đồ, bảng biểu, và trích dẫn tài liệu tham khảo theo đúng quy chuẩn khoa học.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Nội dung của luận án được công bố trong 4 công trình công bố, trong đó có 3 bài quốc tế và 1 bài kỷ yếu hội thảo. Các kết quả công bố trên tạp chí uy tín và có chất lượng cao.

- Advanced materials and devices, 2023, 100568 (Q1, IF=6,7)
- Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2024, 045001 (Q3, IF=1,7)

- International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 136846 (Q1,2; IF=)7.7
- Proceedings of IWAMSN, 22-25 September 2024, Da Nang, NMD-P08, 136-140
- 8. Kết luận chung cần khẳng định:
- Luận án hoàn toàn đáp ứng cả về hình thức lẫn nội dung đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt luận án phản ảnh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý để luận án được đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 21 tháng 2 năm 2025 Người viết nhận xét (Ký và ghi rõ họ và tên)

Ann

Nguyễn Đức Hòa

#### CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

# BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: Phạm Hồng Phong Học hàm, học vị: PGS.TS Cơ quan công tác: Viện Hoá Học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân

**Tên 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

# Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

\* . . .

Hiện nay, nhu cầu sử dụng nguồn điện có khả năng tích trữ lớn, phóng điện nhanh, tuổi thọ bền để đáp ứng kịp được sự phát triển của công nghệ phục vụ đời sống con người cũng như trong quốc phòng và an ninh quốc gia. Trong số đó, siêu tụ điện ngày càng được quan tâm, bởi so với pin truyền thống thì loại linh kiện lưu trữ năng lượng này có khả năng tích và phóng điện nhanh hơn, và mật độ công suất cao hơn nhiều. Hơn nữa, siêu tụ điện lại có hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao, chịu được nhiệt độ và môi trường khắc nghiệt với độ bền cao. Nhưng bên cạnh những ưu điểm nổi bật đó, siêu tụ điện lại cò hạn chế về mật độ năng lượng, thường thấp hơn so với pin truyền thống như pin axit chì hay pin lithium. Do đó, các nghiên cứu phát triển vật liệu để chế tạo điện cực cho siêu tụ điện nhằm cải thiện hạn chế này là rất cần thiết, đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới tập trung nghiên cứu. Vì vậy, đề tài mà nghiên cứu sinh (NCS) nghiên cứu là rất có ý nghĩa khoa học và có tính thực tiễn cao.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Trong nghiên cứu của mình, NCS đã nghiên cứu chế tạo một số vật liệu mới, đó là aerogel cacbon từ chitosan (ACCS) để sử dụng làm vật liệu cho điện cực âm, hay các vật liệu để chế tạo điện cực dương của siêu tụ điện gồm tổ hợp của nickel oxide-NiO, nickel coban oxide-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CNCO) và nickel coban tetra sulfide-NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (CNCS) với cacbon từ chitosan. Các vật liệu sau khi chế tạo đã được nghiên cứu hình thái cấu trúc, các đặc tính điện hoá đối với vật liệu nguồn điện, cũng như các đặc tính điện hoá đối khả

năng ứng dụng. Như vậy, đề tài mà NCS nghiên cứu đã bao hàm toàn bộ vấn đề từ chế tạo vật liệu điện cực trên cơ sở các vật liệu mới, nghiên cứu tính chất vật liệu điện cực đã chế tạo. Sau đó, là chế tạo siêu tụ điện bất đối xứng và nghiên cứu khả năng ứng dụng. Vì vậy, đây là hướng nghiên cứu của riêng NCS có tính mới, tính khoa học và tính thực tiễn cao.

Các số liệu thu được đã được NCS trình bày đầy đủ, đẹp, rõ ràng, có tính khoa học và logic cao. Các công bố liên quan đến hướng nghiên cứu đã được NCS trích dẫn lên đến 191 tài liệu tham khảo, cho thấy NCS đã tổng quan hướng nghiên cứu khá đầy đủ, cũng như đã phân tích, đánh giá, và so sánh với các nghiên cứu của các tác giả khác đã công bố. Vì vậy, theo ý ý kiến của Người nhận xét là các trích dẫn trong bản luận án là rõ ràng, khá đầy đủ và có nội dung phù hợp với hướng nghiên cứu của NCS.

 Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Các nội dung nghiên cứu chính mà NCS đã thực hiện như đã trình bày ở trên, do đó, là hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành Vật liệu điện tử và mã số chuyên ngành 9 44 0123.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Trong nghiên cứu, NCS đã sử dụng nhiều phương pháp nghiên cứu hiện đại, đó là các phương pháp: hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) để nghiên cứu hình thái cấu trúc vật liệu, hồng ngoại kết hợp thuật toán Fourier (FTIR) và nhiễu xạ tia X (XRD) để nghiên cứu cấu trúc vật liệu, đẳng nhiệt hấp phụ để nghiên cứu đặc tính hấp phụ của bề mặt vật liệu, các kỹ thuật đo thế (CV), dòng (GCD) và điện trở (EIS) của phương pháp điện hoá. Đây đều là các phương pháp hiện đại có độ chính xác cao. Do đó, các kết quả thu được trong bản luận án là đáng tin cậy.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Theo đánh giá của Người nhận xét, các kết quả mới của NCS bao gồm: 1) đã chế tạo được vật liệu điện cực âm và một số vật liệu làm điện cực dương cho siêu tụ điện bất đối xứng, đó là: aerogel cacbon từ chitosan thân thiện môi trường có điện dung riêng đạt 183 F/g tại mật độ dòng 1.0 A/g; và các vật liệu tổ hợp chứa NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, và NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> có hoạt tính điện hoá tốt, mức độ duy trì điện dung có thể đạt đến 90.6% sau 10000 chu kỳ phóng-nạp. 2) Đã chế tạo được siêu tụ bất đối xứng từ các vật liệu điện cực đã chế tạo với mật độ năng lượng đạt được 62 Wh/kg tại mật độ công suất 750 W/kg, và tỉ lệ duy trì điện dung đạt 89% sau 10000 chu kỳ phóng-nạp với hiệu suất Coulombic dật 90.6% (đối với cực dương là NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>).

Các số liệu này chứng tỏ những thành công ban đầu của NCS trong hướng nghiên cứu chế tạo vật liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng từ vật liệu thân thiện môi trường sẵn có ở Việt Nam. Các kết quả thu được là những tiền đề cho các nghiên cứu phát triển tiếp theo để có thể sử dụng sản phẩm siêu tụ điện ứng dụng trong thực tế. 6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Luận án được trình bày đẹp với các hình vẽ, bảng biểu đều được in màu, rõ ràng, dễ dàng cho người đọc. Với kết cấu nội dung của bản luận án bao gồm 24 trang tổng quan, 22 trang trình bày các phương pháp đã sử dụng trong nghiên cứu; 55 trang kết quả và thảo luận. Cuối mỗi chương, NCS đều có kết luận tóm gọn. Người nhận xét cho rằng kết cấu như vậy là hợp lý, phù hợp với yêu cầu của một bản luận án tiến sỹ. Phần tổng quan đã trình bày khá đầy đủ các nội dung khoa học liên quan đến hướng nghiên cứu của NCS. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước cũng đã được NCS trình bày và có phân tích để làm rõ mục tiêu nghiên cứu của mình. Trong phần các phương pháp nghiên cứu, NCS đã làm rõ được các bước chế tạo các vật liệu, cách chế tạo điện cực cho siêu tụ điện cũng như cách chế tạo siêu tụ điện bất đối xứng từ các điện cực đã chế tạo. Cùng với đó là tóm lược nguyên lý các phương pháp đã được sử dụng trong nghiên cứu. Phần kết quả đã được NCS trình bày rõ ràng theo trình tự chế tao từ vật liêu, đến tao điện cực. và cuối cùng là tạo thành phẩm siêu tụ điện bất đối xứng. Với kết cấu nội dung được trình bày có tính khoa học và logic như vậy đã giúp người đọc dễ nắm bắt được các nôi dung của bản luận án. Hình thái cấu trúc của vật liệu, các đặc tính điện hoá của vật liệu, của các điện cực và của siêu tụ điện chế tạo được đã được nghiên cứu bằng nhiều phương pháp khác nhau, đều phù hợp cho mục đích của nghiên cứu là đánh giá khả năng tích trữ năng lượng, cũng như khả năng phóng-nap của siêu tu điện đa chế tạo. Các kết quả thu được ở các bước nghiên cứu đã được NCS trình bày khá rõ ràng, đầy đủ và có phân tích đánh giá. Các kết quả thu được có sự phù hợp thống nhất từ các phương pháp khác nhau đã cho thấy các kết quả có độ chính xác và tin cậy cao.

Tuy nhiên, bên cạnh những ưu điểm này, bản luận án vẫn còn tồn tại một số điểm cần bổ sung chỉnh sửa, cụ thể:

• NCS cần chỉnh sửa một số thuật ngữ cho chính xác: sử dụng "điện thế" thay cho "điện áp" tại các phổ Von-Ampe vòng; "đường CV" thay cho "đường cong CV"; dòng điện "(*I*)" thay cho "(A)" và điện thế "(*E*)" thay cho (V) (trang 38); không sử dụng đại từ nhân xưng" chúng tôi" (trang 77) trong bản luận án, vì đây là công trình nghiên cứu của cá nhân NCS; Việt hoá các chữ có trong hình cho đa số người đọc dễ hiểu (hình 2.22); "diện tích pic" thay vì "diện tích", hay "hoạt động điện hoá" thay vì "hoạt động điện" (trang 73). Bên cạnh đó, vẫn còn một số lỗi đánh máy (trang 46, 81...).

- Phần thực nghiệm, NCS cần bổ sung thêm thông tin về nồng độ của dung dịch nội KCl của điện cực so sánh đã được sử dụng;
- Phần kết quả, NCS nên bổ sung tốc độ quét vào các chú giải của các hình biểu diễn kết quả đo CV của các vật liệu;
- Các kết quả đo tổng trở, NCS nên bổ sung thêm phần giải thích về kết quả mạch tương đương, sai số fitting, và thảo luận về các kết quả này (hình 4.4, 4.15);
- NCS nên có giải thích làm rõ vai trò của nitơ (5.11%) trong chitosan (trang 78) khi NCS cho rằng giá trị điện dung điện dung riêng từ tổ hợp NiO và cacbon từ chitosan cao hơn so với tổ hợp từ NiO với graphen. Vì đây là nguyên liệu chính đầu vào để chế tạo vật liệu.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Các kết quả nghiên cứu của NCS đã được công bố trên 04 tạp chí khoa học uy tín có chất lượng cao. Trong đó, có 03 bài đăng trên các tạp chí thuộc SCI-E (02 bài thuộc danh mục Q1 và 01 bài thuộc danh mục Q2), 01 bài đăng trên Tuyển tập báo cáo tại Hội thảo quốc tế.

#### 8. Kết luận chung:

Với các kết quả mà NCS đã thu được, Người nhận xét cho rằng về số lượng và chất lượng các kết quả nghiên cứu trong bản luận án của NCS đã đáp ứng được các yêu cầu đối với bản luận án tiến sĩ theo Quy chế đào tạo sau đại học hiện hành. Kính đề nghị Học Viện Khoa học và Công nghệ cho phép NCS được bảo vệ tại Hội đồng cấp Học Viện.

> Hà Nội, ngày 22 tháng 2 năm 2025 Người viết nhận xét

· · · · \* · ·

(Ký và ghi rõ họ và tên)

PGS.TS. Phạm Hồng Phong

#### CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM <u>Độc lập – Tự do – Hạnh phúc</u>

#### BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: Đỗ Danh Bích

Học hàm, học vị: PGS. TS

Cơ quan công tác: Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân

Tên 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

#### Ý KIẾN NHẬN XÉT

#### 1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Trong bối cảnh phát triển mạnh các nguồn năng lượng tái tạo, vấn đề cốt lõi hiện nay là làm thế nào để có giải pháp lưu trữ năng lượng hiệu quả, an toàn và bền vững. Siêu tụ điện (supercapacitor) có ưu điểm nạp/xả nhanh, vòng đời cao, phù hợp ứng dụng công suất lớn. Tuy nhiên, chúng thường gặp bất lợi về mật độ năng lượng thấp nếu sử dụng vật liệu cacbon thuần túy. Bởi vậy, nhu cầu tìm kiếm vật liệu điện cực mới để nâng cao khả năng tích trữ điện tích (bao gồm cả cơ chế điện dung lớp kép và giả điện dung) là hết sức cấp bách. Trong nghiên cứu này, tác giả đã chọn chitosan – một nguồn phụ phẩm dồi dào của công nghiệp thủy sản – để chế tạo aerogel cacbon chứa nitơ, kỳ vọng vừa tận dụng được nguyên liệu giá rẻ, vừa nâng mật độ năng lượng nhờ pha tạp N.

Xu thế hiện nay ưu tiên các vật liệu "xanh," tái tạo hoặc tận dụng phụ phẩm nhằm gia tăng tính bền vững và thúc đẩy kinh tế tuần hoàn. Chitosan từ vỏ tôm, cua, ghẹ là lựa chọn đáp ứng được đòi hỏi này, đặc biệt khi nó tạo ra khung polymer có nhóm chức –NH<sub>2</sub> sẵn, giúp cacbon hóa cho vật liệu giàu nitơ. Trong luận án, tác giả đã chứng minh aerogel cacbon chitosan (ACCS) đạt diện tích bề mặt riêng (BET) lên đến 2341 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (mẫu ACCS-2), thể hiện triển vọng lớn để ứng dụng vào siêu tụ điện. Việc pha tạp thêm oxit hoặc sunfua kim loại chuyển tiếp (NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) càng phù hợp "xu hướng năng lượng sạch," vì có thể tăng giả điện dung và nâng cao hiệu suất lưu trữ.

Luận án đã bổ sung cơ sở khoa học cho quá trình lai ghép giữa aerogel cacbon và vật liệu giả điện dung. Nghiên cứu đi sâu khảo sát nhiệt độ nung (300–500 °C), khảo sát tỉ lệ tiền chất Ni/Co để làm rõ cách hình thành pha NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> cũng như tương tác của chúng với cacbon chitosan. Các phép đo điện hóa cho thấy các điện cực tổ hợp Ni–Co đạt điện dung riêng khá cao. Cơ sở này có tiềm năng ứng dụng thực tiễn ở những nơi cung cấp điện lưới còn khó khăn (hải đảo, vùng sâu xa) hay trong các thiết bị tích hợp năng

1

lượng sạch. Đồng thời, việc dùng chitosan cũng đem lại lợi ích kinh tế cho ngành thủy sản, giảm thiểu phế thải và phát triển bền vững.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Đề tài tập trung chuyên sâu vào aerogel cacbon từ chitosan và tổ hợp với NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, đảm bảo tính mới, không trùng lặp.

Các trích dẫn tài liệu tham khảo được thể hiện tương đối đầy đủ, có ghi rõ nguồn. Kiểm tra sơ bộ không thấy có dấu hiệu chép nguyên văn hay thiếu dẫn nguồn.

 Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài phản ánh toàn diện nội dung nghiên cứu. Nội dung nghiên cứu từ tổng hợp vật liệu (hoá học, vật liệu điện tử) đến khảo sát tính chất điện hoá (xác định điện dung, mật độ năng lượng...), phù hợp chuyên ngành "Vật liệu điện tử" (mã 9 44 0123).

### 4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Cách tiếp cận chế tạo aerogel chitosan, sấy đông khô, nung cacbon hóa, tổ hợp oxit/sunfua Ni, Co... là hướng hiện đại, bám sát nhiều công bố quốc tế. Các phương pháp phân tích đều là các phương pháp sử dụng phổ biến trong lĩnh vực vật liệu và điện hóa: SEM, TEM, XRD, FTIR, BET, đo CV, GCD, EIS... Các thiết bị này hiện đại, thông dụng quốc tế, cho kết quả đáng tin cậy.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Tác giả đã tiến hành nghiên cứu nhằm chế tạo và khảo sát đặc trưng hóa các vật liệu aerogel cacbon từ chitosan (ACCS), cũng như vật liệu tổ hợp với các oxit/sunfua Ni, Co (NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S). Những kết quả nổi bật và đóng góp cụ thể như sau:

#### Kết quả nghiên cứu mới:

- Chế tạo aerogel cacbon chứa nitơ từ chitosan với hàm lượng nitơ tương đối cao (khoảng 8–9,2% số nguyên tử) thông qua kỹ thuật tạo gel (dùng glutaraldehyde liên kết mạch), đông khô và nung cacbon hóa. Xây dựng và tối ưu quy trình tổ hợp oxit/sunfua Ni, Co lên nền cacbon chitosan, khảo sát chi tiết tỉ lệ muối kim loại, nhiệt độ nung, các tiền chất.
- Vvật 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<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup> trong chất điện phân KOH 6M.
- Chế tạo siêu tụ điện bất đối xứng (Hybrid Supercapacitor) với điện cực âm là aerogel cacbon chitosan, điện cực dương là vật liệu tổ hợp Ni, Co. Năng lượng tích trữ tăng

thêm, đồng thời vẫn duy trì độ bền chu kỳ cao (thường trên 80–90% sau vài nghìn lần sạc/xả).

### Những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành

- Nghiên cứu đã làm rõ cơ chế tạo gel và tối ưu hóa quy trình đông khô, cacbon hóa chitosan, cho kết quả aerogel cacbon giàu nitơ có diện tích bề mặt lớn vượt trội, qua đó đáp ứng yêu cầu làm điện cực trong siêu tụ điện.
- Luận án giải thích sự tương tác giữa nano NiO/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và nền cacbon chitosan, làm rõ vai trò của nitơ nội tại trong việc tăng khả năng thấm ướt điện phân và tính dẫn. Tác giả phân tích và chứng minh cơ chế Faradaic (từ Ni, Co) kết hợp với cơ chế điện dung lớp kép (từ cacbon xốp), qua đó góp phần làm phong phú các hiểu biết về siêu tụ điện bất đối xứng, đặc biệt là tối ưu cửa sổ điện thế và mật độ năng lượng.

# Đóng góp mới phục vụ sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống

Vật liệu aerogel từ chitosan có tiềm năng sản xuất quy mô lớn, vì nguồn chitosan ở Việt Nam rất dồi dào từ công nghiệp chế biến thủy sản. Quy trình chế tạo không đòi hỏi công nghệ quá cao, có thể triển khai ở dạng pilot. Siêu tụ điện bền, công suất cao, dễ ứng dụng cho các thiết bị lưu trữ năng lượng ở hải đảo, biên giới hoặc trong quân sự. Các thiết bị siêu tụ điện sử dụng vật liệu tái tạo bền vững sẽ thân thiện môi trường, giúp thúc đẩy phát triển năng lượng sạch.

# Ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của kết quả

- Nghiên cứu này không chỉ trình bày cách tổng hợp vật liệu mà còn giải thích, phân tích cơ chế lưu trữ điện tích, sự đóng góp của nitrogen trong cacbon, cũng như sự xen phủ hiệu ứng Faradaic/EDLC. Các kết quả chính đã được đăng trên các tạp chí, hội nghị chuyên ngành có phản biện độc lập xác nhận.

# 6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án. Ưu điểm

- Nội dung mang tính hệ thống, bám sát mục tiêu
- Kết quả thực nghiệm phong phú, phân tích đầy đủ

#### Hạn chế

- Thống nhất dùng dấu "," khi viết số thập phân.
- Thống nhất Việt hóa các hình vẽ.
- Các đại lượng cần ghi đầy đủ thứ nguyên, ví dụ trong công thức 16, 17.
- Nội dung các phương pháp phân tích (chương 2): một số phương pháp như XRD, SEM,...có thể viết ngắn gọn hơn và chi tiết hơn với các phép đo điện hóa. Ví dụ, ở hình 2.17, có 2 "dạng A" nhưng là đối tượng khác nhau mà không có giải thích rõ.
- Nghiên cứu sinh làm rõ tại sao điên dung cao hơn do sự có mặt của Nito?
- NCS có so sánh kết quả với một số công bố, còn so với các sản phẩm thương mại đang có trên thị trường thì thế nào (ví dụ, giá thành, hiệu suất, ...)?

- Khi chế tạo siêu tụ điện, chỉ ép và làm khô, NCS có đánh giá gì về độ bền cơ học của siêu tụ điện chế tạo được?
- 7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.
- Các nội dung của luận án đã được NCS công bố trong 04 bài báo trên các tạp chí chuyên ngành và hội thảo, cụ thể: 03 bài báo trên tap chí thuộc danh mục WoS (Journal of Science: Advanced Materials and Devices, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology và International Journal of Biological Macromolecules) và 01 bài báo tại hội thảo quốc tế (IWAMSN, 2024).
- Các công trình công bố đều là những kết quả mới của nghiên cứu. Các công trình này có giá trị lý thuyết và thực tiễn cao.

### 8. Kết luận chung cần khẳng định:

- Mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành: Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu và Công nghệ Vật liệu.
- Bản tóm tắt luận án có phản ảnh trung thành nội dung cơ bản của luận án không?
   Bản tóm tắt luận án phản ánh đầy đủ và trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ được hay không?
   Luận án đạt yêu cầu về mặt khoa học và thực tiễn, có thể được đưa ra bảo vệ cấp Học viện để NCS Lê Hồng Quân nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 14 tháng 3 năm 2025

Người viết nhận xét

(Ký và ghi rõ họ và tên)

Đỗ Danh Bích

4

# BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: Lã Đức Dương

Học hàm, học vị: Phó giáo sư, Tiến sĩ

Đơn vị công tác: Viện Hóa học - Vật liệu/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân

Đề tài: Nghiên cứu chế ạo 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.

Chuyên ngành: Vật liệu điện tử.

Mã số: 9.44.01.23

### Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài.

Đề tài này góp phần phát triển các vật liệu tổ hợp mới, đặc biệt là aerogel chứa oxit/sunfua kim loại và cacbon từ chitosan. Aerogel là vật liệu siêu nhẹ với diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp thụ và dẫn điện tốt, phù hợp với ứng dụng trong các thiết bị lưu trữ năng lượng. Bằng cách tích hợp các oxit/sunfua kim loại và cacbon vào cấu trúc aerogel, có thể cải thiện đáng kể các tính chất điện hóa của vật liệu, như độ dẫn điện, dung lượng lưu trữ điện, và khả năng hoạt động bền vững. Điều này có thể đóng góp quan trọng cho các nghiên cứu về siêu tụ điện hiệu suất cao. Chitosan, một polysaccharide từ vỏ tôm cua, là nguyên liệu tái tạo và thân thiện với môi trường. Nghiên cứu này không chỉ khai thác các tính chất đặc biệt của chitosan mà còn mở rộng khả năng ứng dụng của nó trong lĩnh vực vật liệu năng lượng.

Kết quả nghiên cứu có thể đóng góp vào việc chế tạo siêu tụ điện với dung lượng lớn hơn, thời gian sạc/giải phóng năng lượng nhanh hơn, và tuổi thọ cao hơn. Điều này có ý nghĩa quan trọng đối với các thiết bị điện tử, xe điện, và các hệ thống lưu trữ năng lượng tái tạo. Nghiên cứu này có thể thúc đẩy sự phát triển của ngành công nghiệp vật liệu năng lượng, đặc biệt là trong việc ứng dụng các vật liệu tổ hợp mới cho các công nghệ lưu trữ năng lượng tiên tiến.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

 Đề tài nghiên cứu không có tính trùng lặp so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước. Thể hiện quan một số kết quả được đăng trên tạp chí ISI có uy tín.  Tài liệu tham khảo được trích dẫn tương đối trung thực và tương đối đầy đủ. Tuy nhiên cần trích dẫn thêm các tài liệu tham khảo trong nước.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Nội dung nghiên cứu trong luận văn phù hợp với tên đề tài.

Nội dung nghiên cứu phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Trong luận văn sử dụng các phương pháp nghiên cứu và thiết bị để phân tích đánh giá đặc trưng vật liệu cũng như khảo sát ứng dụng của vật liệu graphene hiện đại có độ tin cậy cao như SEM, TEM, XRD, UV-vis, EDX, FTIR, Auto labs... Hóa chất và dụng cụ sử dụng để tiến hành thí nghiệm là phù hợp.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống. Ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

 Vật liệu carbon aerogel được chế tạo thành công từ chitosan bằng cách sử dụng glutaraldehyde làm tác nhân liên kết ngang, sau đó tiến hành đông khô và cacbon hóa.
 Vật liệu thu được có độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, hàm lượng N có sẵn cao và có điện dung riêng cao.

Chế tạo thành công vật liệu carbon aerogel/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. Vật liệu được sử dụng làm siêu tụ điện có điện dung riêng cao đạt khoảng 12000 F.g<sup>-1</sup>.

 Chế tạo thành công siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, carbon aerogel làm điện cực dương và vật liệu carbon aerogel từ chitosan làm điện cực âm có mật độ năng lượng cao.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

\* Ưu điểm

- Luận văn đã đạt được các nội dung đề ra, cụ thể như sau:

+ Đã điều chế thành công vật liệu aerogel tổ hợp chứa (NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) và cacbon chứa N từ chitosan làm điện cực dương và vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm cho siêu tụ điện.

+ Điện cực chế tạo được có điện dung riêng cao và tuổi thọ tốt sao 10000 chu kỳ nạp xả.

+ Đã chế tạo được siêu tụ điện từ vật liệu chế tạo được. Siêu tụ điện thể hiện đặc tính điện hóa tốt, dung lượng cao và tuổi thọ tương đối cao.

- Kết cấu và hình thức của luận văn được trình bày tương đối hợp lý và logic.

\* Nhược điểm

Một số điểm nghiên cứu sinh cần lưu ý và chỉnh sửa để hoàn thiện luận án như sau:

+ Bố cục luận văn nên chia thành 3 chương cho rõ ràng: tổng quan, thực nghiệm phương pháp nghiên cứu và kết luận.

+ Phần thực nghiệm về các thiết bị đặc trưng tính chất, cần phải nêu địa chỉ phân tích ở đâu để tăng độ tin cậy của luận văn. Cũng cần bỏ bớt các phần nguyên lý của thiết bị như SEM, XRD...

+ Tương tự các phần lý thuyết về phép đo điện hóa cũng nên được rút gọn hoặc đưa vào phần tổng quan.

+ Cần rà soát và việt hóa tất cả các hình trong luận văn. Ví dụ hình 2.22

+ Cần thảo luận kỹ hơn đối với một số kết quả như một số ảnh SEM, TEM trang 61...

+ Bổ sung điểm mới của luận văn vào sau phần kết luận.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

NCS công bố được 04 bài báo liên quan đến nội dung của luận án, trong đó có 03 bài báo NCS là tác giả đầu được đăng trên tạp chí ISI có chất lượng tốt. Do đó các công bố đáp ứng tốt đối với yêu cầu của luận án tiến sĩ.

8. Kết luận:

Luận án đáp ứng đầu đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ để được bảo vệ tại Hội đồng cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ. Bản tóm tắt phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.

> Hà Nội, ngày L3 tháng 02 năm 2025 Người nhận xét

flug

PGS. TS. Lã Đức Dương

### CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

### BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: Ngô Đức Quân Học hàm, học vị: Phó giáo sư, tiến sĩ Cơ quan công tác: Khoa Vật lý kỹ thuật, ĐH Bách Khoa Hà Nội Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân 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 bất đối xứng.

### Ý KIẾN NHẬN XẾT

1. Tính cần thiết, tính thời sự và ý nghĩa khoa học cũng như thực tiễn của đề tài:

Tính cần thiết và tính thời sự: Trong bối cảnh khủng hoảng năng lượng toàn cầu và xu hướng chuyển đổi sang các nguồn năng lượng tái tạo, việc phát triển các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu quả như siêu tụ điện trở nên cấp bách. Chitosan, một vật liệu sinh học xuất phát từ vỏ tôm, khi được ứng dụng để tạo ra aerogel không chỉ giúp khai thác nguồn nguyên liệu tự nhiên mà còn góp phần vào việc giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Ý nghĩa khoa học: Nghiên cứu chế tạo aerogel cacbon từ chitosan sẽ mở ra những hiểu biết mới về phương pháp biến đổi cấu trúc vật liệu và các tính chất lý hóa của chúng, từ đó làm phong phú thêm tri thức trong lĩnh vực vật liệu nano và điện hóa. Việc kết hợp aerogel cacbon với oxit/sunfua Ni, Co có khả năng tạo ra những điện cực với tính chất điện hóa vượt trội, nâng cao hiệu suất hoạt động của siêu tụ điện.

Ý nghĩa thực tiễn: Aerogel cacbon sở hữu diện tích bề mặt lớn cùng với khả năng dẫn điện tốt, do đó có thể cải thiện khả năng lưu trữ năng lượng cho nhiều ứng dụng như điện thoại di động, xe điện và các hệ thống lưu trữ năng lượng.

2. Đánh giá sự trùng lặp của đề tài nghiên cứu với các công trình, luận án đã công bố trong và ngoài nước; tính trung thực và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Đề tài và các kết quả của luận án hoàn toàn không trùng lặp với bất kỳ đồ án, luận văn, luận án hay công trình khoa học nào đã được công bố trong và ngoài nước.

Việc trích dẫn tài liệu tham khảo được thực hiện một cách trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

3. Sự phủ hợp giữa tên đề tài và nội dung cũng như giữa nội dung và chuyên ngành đào tạo.

Nội dung của luận án phản ánh đầy đủ và nhất quán với tên đề tài, đồng thời phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành đào tạo.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng trong nghiên cứu.

Luận án áp dụng các phương pháp phân tích hiện đại như quang phổ hồng ngoại (FTIR), phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), và đo điện hóa (CV, EIS) nhằm đánh giá một cách đầy đủ và chính xác các đặc tính của vật liệu. Kết quả từ các phép đo sạc/xả, điện dung và mật độ năng lượng đều đáng tin cậy, với sự duy trì điện dung sau 10.000 chu kỳ sạc/xả cho thấy độ ổn định và tính khả thi của vật liệu trong các ứng dụng thực tiễn.

5. Kết quả nghiên cứu mới từ tác giả; các đóng góp mới cho sự phát triển của khoa học chuyên ngành; đóng góp cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của các kết quả đó.

Một số đóng góp mới của luận án bao gồm:

1

Thành công trong việc điều chế vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và vật liệu tổ hợp chứa oxit/sunfua Ni, Co kết hợp với cacbon từ chitosan thông qua các quá trình tạo gel bằng glutaraldehyde làm tác nhân liên kết, sau đó tiến hành đông khô và cacbon hóa.

Điện cực từ vật liệu tổ hợp (NiO, NiCo2O4, NiCo2S4) và cacbon từ chitosan đã đạt được điện dung riêng cao lần lượt là 790, 1200, và 1282 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1,0 A.g<sup>-1</sup> trong chất điện phân KOH 6M, với tỷ lệ duy trì điện dung sau 10.000 chu kỳ sạc/xả lần lượt là 76%, 87,7% và 90,6%.

Siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp dương (NiO, NiCo2O4, NiCo2S4) kết hợp với vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm đã đạt mật độ năng lượng lần lượt là 32, 52, và 62 Wh.kg<sup>-1</sup> tại mật độ công suất 750 W.kg<sup>-1</sup>, với tỷ lệ duy trì điện dung sau 10.000 chu kỳ sạc/xả lần lượt là 84,3%, 87% và 89%.

Đóng góp cho sự phát triển của khoa học chuyên ngành: Sự tổng hợp thành công aerogel cacbon từ chitosan là một phương pháp tiên tiến trong việc sử dụng nguyên liệu sinh học tạo ra vật liệu có tính năng ưu việt. Công nghệ gel hóa bằng glutaraldehyde có thể được áp dụng để phát triển các loại vật liệu khác. Nghiên cứu về vật liệu tổ hợp chứa (NiO, NiCo2O4, NiCo2S4) với cacbon từ chitosan giải thích cơ chế cải thiện hiệu suất điện hóa trong siêu tụ điện.

Đóng góp cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống: Siêu tụ điện với điện cực cải tiến có khả năng lưu trữ năng lượng tốt, có thể ứng dụng trong hệ thống lưu trữ năng lượng cho hộ gia đình và công nghiệp. Việc sử dụng chitosan, một nguyên liệu sinh học phân hủy dễ dàng, giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường do vật liệu hóa học độc hại.

Giá trị và độ tin cậy của các kết quả: Các kết quả của luận án có tính chất định lượng rõ ràng (điện dung, mật độ năng lượng), có thể so sánh với các nghiên cứu khác

trong lĩnh vực. Tỷ lệ duy trì điện dung cao sau 10.000 chu kỳ chứng tỏ tính khả thi và độ tin cậy của vật liệu trong ứng dụng thực tiễn.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Nội dung luận án được trình bày một cách logic và đầy đủ, từ tổng quan về cấu tạo và nguyên lý hoạt động của siêu tụ điện, các vật liệu dùng làm điện cực, đến bức tranh nghiên cứu trong nước và quốc tế về lĩnh vực này; các phương pháp chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu; các đặc trưng cơ bản của vật liệu được tạo ra; cùng với ứng dụng của vật liệu trong việc chế tạo thử nghiệm siêu tụ điện.

7. Các công trình đã công bố và giá trị của những công trình này.

Tác giả đã công bố 04 bài báo khoa học mà nội dung phản ánh những kết quả chính của luận án. Trong số đó, 03 bài báo được đăng trên các tạp chí thuộc danh mục SCIE (phân loại theo WoS), và 01 bài báo tại hội nghị chuyên ngành với phản biện độc lập. Các bài báo này có chất lượng tốt, đáng tin cậy, và được công bố trên các tạp chí, hội nghị quốc tế uy tín giúp nâng cao giá trị của công trình nghiên cứu.

8. Kết luận chung:

1

:

- a. Luận án đáp ứng đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ chuyên ngành để bảo vệ tại Hội đồng cấp cấp Học viện.
- b. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- c. Đồng ý cho NCS TRÌNH luận án ra bảo vệ tại hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 20 tháng 2 năm 2020

Người nhận xét

(Jam)

PGS.TS. Ngô Đức Quân

#### CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

### BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: Đào Văn Dương Học hàm, học vị: PGS. TS

Cơ quan công tác: Trường Đại học Phenikaa

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân

Tên 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

### Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của 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" có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao. Luận án hướng tới tận dụng phế thải thủy sản để chế tạo vật liệu tổ hợp aerogel chứa oxit/sunfua kim loại và cacbon từ chitosan làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng. Nghiên cứu hướng tới sự kết hợp giữa vật liệu cacbon từ chitosan và oxit/sunfua kim loại 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. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

- Luận án không trùng lặp của so với các đồ án, luận văn, luận án hay công trình khoa học đã công bố trong và ngoài nước;
- Luận án được viết trung thực, rõ ràng và đầy đủ các tài liệu tham khảo.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên 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" hoàn toàn phù hợp với nội dung và chuyên ngành Vật liệu điện tử.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Luận án sử dựng các phương pháp nghiên cứu, phân tích hiện đại có độ tin cậy cao. Các thiết bị được sử dụng như máy đo điện hóa đa năng Autolab, thiết bị sấy đông khô, v.v. các phương pháp phân tích hiện đại như FTIR, TEM, SEM, BET, XRD, v.v. Với các thiết bị phân tích hiện đại này, có thể khẳng định sự tin cậy cao của kết quả nghiên cứu.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó. Các kết quả đạt được của luận án:

- Thiết lập quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp chứa chứa oxit/sunfua kim loại và carbon từ chitosan.
- Khảo sát, phân tích các tính chất vật liệu và thông số điện hóa của vật liệu tổ hợp chứa chứa oxit/sunfua kim loại và cacbon từ chitosan; hiệu suất điện hóa của siêu tụ điện bất đối xứng sử dụng vật liệu cacbon từ chitosan làm điện cực âm và vật liệu tổ hợp chứa chứa oxit/sunfua kim loại và cacbon từ chitosan làm điện cực dương.

Giá trị đóng góp của luận á:

- Chế tạo thành công vật liệu tổ hợp aerogel chứa oxit/sunfua kim loại và carbon từ chitosan, đây là vật liệu mới có thể ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện với hiệu suất điện hóa cao.
- 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. Hơn nữa, sản phẩm của đề tài còn đáp ứng được nhu cầu phát triển nhanh về thiết bị lưu trữ năng lượng ở nước ta hiện nay.
- Đóng góp cho việc nghiên cứu, phát triển ngành công nghiệp xe điện
- 6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án. Ưu điểm: Kết quả nghiên cứu có độ tin cậy cao, trình bày luận án có tính khoa học, logic.

Nhược điểm: Cần chỉnh lại số thập phân trong hình ảnh và phần viết

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Kết quả của luận án đã được công bố 03 bài báo khoa học trên tạp chí Journal of Science: Advanced Materials and Devices (Q1, IF 2023 = 6.7), Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology (Q2, IF2023 = 1.7) và

International Journal of Biological Macromolecules (Q1, IF 2023 = 7.7). Các công bố này hoàn toàn phù hợp với nội dung của luận án.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

٠

- Nghiên cứu hoàn toán đáp ứng một luận án tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu điện tử.

- Bản tóm tắt luận án phản ảnh trung thành nội dung cơ bản của luận án không.

- Tôi đồng ý cho luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 18 tháng 3 năm 2025 **Người viết nhận xét** (Ký và ghi rõ họ và tên)

PGS.TS. Đào Văn Dương

Hà Nội, ngày 22 tháng 3 năm 2025

### BIÊN BẢN HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

#### Nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân

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"
Ngành: Vật liệu điện tử, Mã số: 9 44 01 23
Người hướng dẫn:

 PGS.TS. Nguyễn Văn Hòa - Trường Đại học Nha Trang, Bộ Giáo dục và Đào tạo
 PGS.TS. Ứng Thị Diệu Thúy - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN Quyết định thành lập Hội đồng số: 30/QĐ-HVKHCN ngày 10/01/2025 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ

Thời gian họp: 9 giờ 00, Thứ Bẩy, ngày 22/3/2025.

Địa điểm: Hội trường 1705, nhà A28, Học viện Khoa học và Công nghệ, số 18 đường Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

#### NỘI DUNG

#### 1. Đại diện cơ sở đào tạo khai mạc buổi bảo vệ:

Đại diện cơ sở đào tạo đọc Quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận án cấp Học viện. Đề nghị Chủ tịch Hội đồng điều khiển buổi họp.

#### 2. Chủ tịch Hội đồng tuyên bố các điều kiện bảo vệ:

- + Tuyên bố số thành viên Hội đồng có mặt: 6/7 (có danh sách kèm theo).
- + Số khách mời tham dự buổi bảo vệ: 25 người.

+ Thư ký hội đồng đọc lý lịch khoa học và kết quả học tập của nghiên cứu sinh.

#### 3. Nghiên cứu sinh trình bày luận án:

Nghiên cứu sinh Lê Hồng Quân trình bày nội dung luận án.

4. Câu hỏi của thành viên Hội đồng và câu trả lời của nghiên cứu sinh: (ghi rõ họ tên, học vị, chức danh khoa học của người hỏi)

- Phản biện 1: GS.TS Nguyễn Đức Hòa đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).

+ Nên thay cụm từ "cacbon từ chitosan" để hạn chế nhầm lẫn cho người đọc. Ở đây, tác giả chế tạo "aerogel cacbon" từ chitosan. Do đó có thể dung "aerogel cacbon" để thay thế cho cụm từ "cacbon từ chitosan"

+ Nên có mô hình giải thích sự cải thiện phẩm chất siêu tụ khi sử dụng tổ hợp oxit/sunfua Ni, Co và aerogel cacbon.



+ Cần làm rõ hơn cơ chế tương tác giữa aerogel carbon với oxit/sunfua Ni, Co, đặc biệt là ảnh hưởng của chúng đến tính chất điện hóa của điện cực.

Một số phần có thể mở rộng thêm, chẳng hạn như so sánh với các vật liệu điện cực khác để đánh giá ưu nhược điểm cụ thể của vật liệu đề xuất.

+ Cần rà soát kỹ lưỡng để đảm bảo thống nhất cách trình bày thuật ngữ, định dạng biểu đồ, bảng biểu, và trích dẫn tài liệu tham khảo theo đúng quy chuẩn khoa học.

- Phản biện 2: PGS.TS Phạm Hồng Phong đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).

+ NCS cần chỉnh sửa lại một số thuật ngữ cho chính xác: sử dụng "điện thế" thay cho "điện áp" tại các phổ Von-Ampe vòng; "đường CV" thay cho "đường cong CV"; dòng điện"(I) thay cho "(A)" và điện thế "E" thay cho (V) (trang 38). Không sử dụng đại từ nhân xưng "chúng tôi" vì đây là công trình nghiên cứu của cá nhận NCS; Việt hóa các chữ có trong hình cho đa số người đọc dễ hiểu (Hình 2.22); "diện tích pic" thay vì "diện tích", hay "hoạt động điện hóa" thay vì "hoạt động điện" (trang 73).

+ Bổ sung thông tin nồng độ của dung dịch KCl của điện cực so sánh.

 + Nên bổ sung tốc độ quét vào các chú thích của các hình biểu diễn kết quả đo CV.

+ Các kết quả đo tổng trở, NCS nên bổ sung thêm phần giải thích về kết quả mạch tương đương, sai số fitting và thảo luận về các kết quả này (Hình 4.4, 4.15).

+ Làm rõ hơn vai trò của ni tơ trong chitosan khi cho rằng điện dung riêng từ vật liệu tổ hợp NiO và cacbon từ chitosan cao hơn khi tổ hợp NiO với graphen.

- Phản biện 3: PGS.TS. Đỗ Danh Bích đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).

+ Nội dung các phương pháp phân tích (chương 2) nên viết ngắn gọn lại và chi tiết hơn với các phép đo điện hóa. Ví dụ, có 2 "dạng A" nhưng là đối tượng khác nhau mà chưa có giải thích rõ.

+ NCS làm rõ tại sao điện dung cao hơn do sự có mặt của N.

+ NCS có so sánh kết quả với một số công bố, còn so sánh với các sản phẩm thương mại đang có trên thị trường thì thế nào (ví dụ, giá thành, hiệu suất ...).

+ Khi chế tạo siêu tụ điện, chỉ ép và làm khô, NCS có đánh giá gì về độ bền cơ học của siêu tụ điện chế tạo được?

+ Tại sao các tụ điện khác nhau thì đường cong CV có hình dạng khác nhau?

#### - PGS.TS Ngô Đức Quân:

+ Luận án đáp ứng đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ chuyên ngành để bảo vệ tại Hội đồng cấp Học viện.

#### - PGS.TS Đào Văn Dương:

+ Cần chỉnh lại số thập phân trong hình ảnh và phần viết.

+ Cần thảo luận kỹ hơn về các kết quả nghiên cứu.

+ Kiểm tra lại đường fitting xem có chính xác không. Ảnh SEM hình 3.7 kiểm tra lại có logic và hợp lý không.

+ Làm rõ hơn vai trò của aerogel trong chế tạo cho siêu tụ điện.

#### - PGS.TS Lã Đức Dương:

+ Phần thực nghiệm về các thiết bị đặc trưng tính chất, cần phải nêu địa chỉ phân tích ở đâu để tăng độ tin cậy của luận văn. Cũng cần bỏ bớt các phần nguyên lý của thiết bị như SEM, XRD...

+ Tương tự các phần lý thuyết về phép đo điện hóa cũng nên được rút gọn hoặc đưa vào phần tổng quan

+ Cần thảo luận kỹ hơn đối với một số kết quả như một số ảnh SEM, TEM trang
 61

+ Cần rà soát và việt hóa tất cả các hình trong luận văn. Ví dụ hình 2.22

#### - GS.TS Nguyễn Quang Liêm – Chủ tịch hội đồng:

+ Cần thảo luận kỹ hơn về các kết quả nghiên cứu, đặc biệt giải thích kỹ hơn về ảnh hưởng của N đến tích chất của siêu tụ điện, luận giải kỹ hơn các kết quả nghiên cứu tăng độ dài của luận án.

+ Cần làm rõ hơn việc hoạt hóa tăng diện tích bề mặt của carbon aerogel.

+ Kết luận cần phải viết lại cho rõ hơn.

#### - NCS Lê Hồng Quân trả lời:

Nghiên cứu sinh tiếp thu các ý kiến góp ý, chỉnh sửa của các thành viên Hội đồng, cụ thể như sau:

+ Thay cụm từ "cacbon từ chitosan" bằng "aerogel cacbon", "điện thế" thay cho "điện áp" tại các phổ Von-Ampe vòng; "đường CV" thay cho "đường cong CV"; dòng điện"(I) thay cho "(A)"; điện thế "E" thay cho (V); "diện tích pic" thay cho "diện tích"; "hoạt động điện hóa" thay vì "hoạt động điện".

+ Bổ sung thông tin nồng độ của dung dịch KCl của điện cực so sánh. Bổ sung địa chỉ phân tích. Bổ sung tốc độ quét vào các chú thích của các hình biểu diễn kết quả đo CV. Bổ sung giải thích chi tiết hơn với các phép đo điện hóa trong chương 2. Bổ sung thảo luận đối với một số kết quả như một số ảnh SEM, TEM; các kết quả đo tổng trở, kết quả mạch tương đương.

+ Mô hình giải thích sự cải thiện phẩm chất siêu tụ khi sử dụng tổ hợp của oxit/sunfua Ni,Co và aerogel cacbon cơ bản bao gồm 3 yếu tố: (i) Kết hợp cơ chế điện dung kép (EDLC) từ aerogel cacbon và phản ứng giả tụ điện (pseudocapacitance) từ oxit/sunfua Ni,Co → Tăng dung lượng điện dung; (ii) Aerogel cacbon cải thiện độ dẫn điện, giúp tăng tốc độ sạc/xả; và (iii) Cấu trúc xốp của aerogel cacbon giúp ion dễ dàng khuếch tán vào điện cực, tăng khả năng lưu trữ điện tích.

+ Cơ chế tương tác giữa aerogel carbon với oxit/sunfua Ni, Co giúp tạo ra vật liệu tổ hợp có dung lượng điện dung cao, độ dẫn điện tốt và độ bền cơ học cao. Quá trình hình thành vật liệu tổ hợp này liên quan đến các cơ chế sau: (i) Tương tác hóa học giữa nhóm chức của aerogel cacbon từ chitosan với ion Ni<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup> nhờ liên kết ion với nhóm –OH, -COOH; tạo phức với nhóm –NH<sub>2</sub>; ngoài ra còn do liên kết Van der Waals và hấp phụ tĩnh điện giữa ion kim loại và bề mặt cacbon xốp; (ii) Phản ứng kết tủa Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub> trên bề mặt aerogel cacbon; (iii) Oxy hóa nhiệt để chuyển hóa thành NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; (iv) Khi được sử dụng làm điện cực trong siêu tụ điện, hai cơ chế lưu trữ điện tích diễn ra song song: cơ chế điện dung kép (EDLC) từ aerogel cacbon và phản ứng giả tụ điện (pseudocapacitance) từ oxit/sunfua Ni, Co.

Trong các nghiên cứu sắp tới của NCS sẽ mở rộng thêm các so sánh với các vật liệu điện cực khác để đánh giá ưu nhược điểm cụ thể.

+ Hàm lượng nitơ trong aerogel cacbon từ chitosan giúp tăng độ dẫn điện, cải thiện hiệu suất sạc/xả của siêu tụ điện; chúng cũng giúp cải thiện khả năng lưu trữ điện tích (bổ sung thêm điện dung từ phản ứng oxy hóa-khử của các nhóm chức hoạt động trên bề mặt điện cực).

+ Độ bền cơ học ảnh hưởng trực tiếp đến tuổi thọ và hiệu suất của siêu tụ điện. Tuy niên, trong nghiên cứu này, NCS mới chỉ kiểm tra độ bền chu kỳ sạc/ xả thì thấy rằng sau 10 000 chu kỳ thì độ bám dính giữa vật liệu và tấm nền niken bọt đảm bảo. Đối với các chỉ tiêu độ bền cơ học khác như độ bền nén, độ bền uốn, độ bền va đập chúng tôi sẽ tiến hành khảo sát ở các nghiên cứu sắp tới.

+ Ở đây NCS chưa có đủ trang thiết bị để sản xuất một siêu tụ điện hoàn chỉnh như siêu tụ điện thương mại hóa. Vì vậy, chưa có đủ căn cứ để so sánh về giá thành và hiệu suất. Tuy nhiên, đây là một yêu tố rất quan trọng để xem xét thương mại hóa, đưa vào ứng dụng thực tế. NCS cũng sẽ đánh giá ở những nghiên cứu tiếp theo.

+ Rà soát lại thuật ngữ, định dạng biểu đồ, bảng biểu, và trích dẫn tài liệu tham khảo theo đúng quy định. Việt hóa các thuật ngữ, chú thích.

#### 5. Họp hội đồng riêng

- Thông qua nghị quyết của Hội đồng (có văn bản kèm theo).
- Ghi phiếu nhận xét luận án.
- Kết quả kiểm phiếu 6/6 thành viên tán thành và đề nghị Học viện ra quyết định công nhận học vị tiến sĩ Khoa học vật chất, ngành Vật liệu điện tử cho nghiên cứu sinh Lê Hồng Quân.

#### 6. Công bố kết quả và bế mạc

- Chủ tịch Hội đồng đọc nghị quyết của hội đồng đánh giá luận án.
- Hội đồng kết thúc lúc 11 giờ 30 phút ngày 22/3/2025.

#### THƯ KÝ HỘI ĐỒNG

Ila Die Diony

#### CHỦ TỊCH HỘI ĐÔNG

Mangen quang tien

### XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Trung

#### VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NHỆ

#### CÔNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

Hà Nội, ngày 22 tháng 3 năm 2025

CONG NG

#### **NGHI QUYÊT**

CỦA HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIÊN Tên nghiên cứu sinh: Lê Hồng Quân

Về để tài: "Nghiên cứu chế tạo vật liệu aerogel cacbon từ chitosan và tổ hợp với oxit/sunfua Ni, Co ứng dung làm điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng" Ngành: Vật liệu điện tử. Mã số: 9 44 01 23. Người hướng dẫn:

1. PGS.TS. Nguyễn Văn Hòa - Trường Đại học Nha Trang, Bộ Giáo dục và Đào tạo 2. PGS.TS. Ung Thị Diệu Thúy - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

Số thành viên Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện có mặt: 6/7.

Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện của NCS. Lê Hồng Quân đã họp từ 9 giờ 00 phút đến 11 giờ 30 phút ngày 22/3/2025 tại Học viện Khoa học và Công nghệ, số 18 đường Hoàng Quốc Việt – Cầu Giấy – Hà Nội.

Sau khi nghe nghiên cứu sinh Lê Hồng Quân trình bày nội dung luân án trong thời HOCVA gian 30 phút, Hội đồng đã nghe các phản biện phát biểu nhận xét luận án. Hội đồng đã tiến hành thảo luận chung tại Hội trường, sau đó Hội đồng đã họp riêng và nhất trí quyết HOC VIE nghi như sau:

Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng: số phiếu tán thành là 6/6, trong KHOA HỌC 1. đó số phiếu xuất sắc là 5/6.

2. Những kết luận, những điểm mới, đóng góp mới của luận án

- Đã chế tạo thành công vật liệu aerogel cacbon chứa N từ chitosan, sau khi hoat hóa có diện tích bề mặt riêng đạt ~2000 m2/g; và vật liệu tổ hợp aerogel cacbon chứa các hạt nanô NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> phân bố đồng đều trong cấu trúc vật liệu tố hợp. Hai loại vật liệu aerogel cacbon và vật liệu tổ hợp đáp ứng yêu cầu làm điện cực cho siêu tu điên.

- Đã sử dụng các vật liệu tố hợp aerogel cacbon chứa các hạt nanô NiO, NiCo2O4, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> để chế tạo các điện cực có điện dung riêng cao, tương ứng là 790, 1200, 1282 F/g tại mật độ dòng 1,0 A/g trong chất điện phân KOH 6M. Mức độ duy trì điện dung sau 10.000 chu kỳ sạc/xả tương ứng là 76 %, 87,7 % và 90,6 %.

- Đã thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện sử dụng vật liệu aerogel cacbon từ chitosan làm điện cực âm, và vật liệu tổ hợp aerogel cacbon chứa các hạt nanô NiO, NiCo2O4, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> làm điện cực dương, đạt các đặc tính điện hóa tốt: Mật độ năng lượng tương ứng các loại vật liệu trên là 32, 52, 62 Wh/kg tại mật đô công suất 750 W/kg. Sau 10.000 chu kỳ sạc/xả, tỷ lệ duy trì điện dung của các siêu tụ điện tương ứng là 84,3 %, 87 %, 89 % và hiệu suất Coulombic đạt 89,1 %, 91 %, 90,6 %.

Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận 3. án

Luận án sử dựng các phương pháp kỹ thuật nghiên cứu hiện đại cho kết quả có độ tin cậy cao.

Những ưu điểm của luận án (ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử 4. dụng các kết quả nghiên cứu của luận án)

- Luận án đã trình bày nội dung hoàn chỉnh từ nghiên cứu chế tạo vật liệu (aerogen cacbon từ chitosan và vật liệu tố hợp cacbon với ô-xít/sulfua Ni, Co) để làm điện cực, đến chế tạo điện cực (aerogen cacbon làm điện cực âm và vật liệu tố hợp aerogen cacbon chứa ô-xít/sulfua Ni, Co làm điện cực dương), và thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện bất đối xứng. Các kết quả nghiên cứu thu được bằng các phương pháp và kỹ thuật thực nghiệm thích hợp, hiện đại, đáng tin cậy, được phân tích hợp lý. Kết luận nêu được kết quả nghiên cứu phù hợp với vấn đề nghiên cứu đặt ra của luận án và có sức thuyết phục.

- Hình thức, cấu trúc của luận án hợp lý, cho phép trình bày mạch lạc các kết quả nghiên cứu; các hình vẽ, bảng biểu rõ ràng; tài liệu tham khảo thích hợp, cập nhật. 5.

- Những thiêu sót cần bố sung, sửa chữa (nếu có):
  - Một sô kết quả thu được cần được thảo luận chi tiết hơn.
  - Thống nhất sử dụng thuật ngữ khoa học và chỉnh sửa các lỗi in ấn.
- 6. Kết luân:

•

- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án Tiến sĩ ngành Vật liệu điện tử.
- Bản tóm tắt của luận án trung thực nội dung của luân án.

• Nghiên cứu sinh Lê Hồng Quân xứng đáng nhận học vị Tiến sĩ Khoa học vật chât, ngành Vật liệu điện tử.

Căn cứ kết quả bỏ phiếu, Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện nhất trí đề nghị công nhận học vị Tiến sĩ Khoa học vật chất, ngành Vật liệu điện tử cho nghiên cứu sinh Lê Hồng Quân.

#### THƯ KÝ HÔI ĐỒNG

I huy La Duli Dudny

# CHỦ TỊCH HỘI ĐỔNG

XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔN KT. GIAM ĐÓC



Nguyễn Thị Trung

(Mẫu 6-HV-Bản giải trình chỉnh sửa, bổ sung cấp HV)

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN **HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ** 

#### CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

### BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA, BỔ SUNG LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Ngày 22 tháng 3 năm 2025, Học viện Khoa học và Công nghệ đã tổ chức đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh **Lê Hồng Quân** theo Quyết định số 30/QĐ-HVKHCN ngày 10 tháng 1 năm 2025 của Giám đốc Học viện.

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

Ngành: Vật liệu điện tử, Mã số: 9 44 01 23

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Nguyễn Văn Hòa - Trường Đại học Nha Trang, Bộ Giáo dục và Đào tạo

2. PGS.TS. Ứng Thị Diệu Thúy - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

Theo Biên bản của Hội đồng, NCS phải bổ sung và chỉnh sửa luận án các điểm sau đây:

STT	Nội dung đề nghị chỉnh sửa, bổ sung	Nội dung đã được chỉnh sửa, bổ sung (Ghi rõ số trang/chương/mục đã được chỉnh sửa)
1	Nêu chi tiết hơn về những yêu cầu vật liệu, cơ chế hoạt hóa tạo câu trúc 3D xốp của aerogel cacbon.	Đã bổ sung tại trang 11, 12, 13/Chương 1/Mục 1.2
2	Làm rõ cacbon đen có thông số như thế nào, dùng đề làm gì.	Đã bổ sung tại trang 32/Chương 2/Mục 2.5
3	Kết luận nên viết rõ ràng, mạch lạc hơn những kết quả thu được của luận án, theo thứ tự từ vật liệu đến điện cực và cuối cùng là kết quả thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện, trong đó nêu các thông số kỹ thuật đạt được của vật liệu, điện cực và tụ điện, nêu rõ nhưng đóng góp mới của luận án	Đã chỉnh sửa tại trang 109/Kết luận
4	Về in ấn, nên có khoảng cách giữa hình	Đã sửa tại trang 52, 55, 60, 66/Chương 3/Mục

Lưu ý: Các chữ ký xác nhận cần gắn với nội dung trên cùng một trang giấy. Học viện sẽ không xác nhận nếu phần chữ ký tách rời với nội dung

	vẽ/ bảng số liệu và phần chữ in trước và sau để rõ ràng, dễ đọc hơn. Sửa "phổ XRD" thành "giãn đồ XRD"	3.1
5	Nên có mô hình giải thích sự cải thiện phẩm chất siêu tụ khi sử dụng tổ hợp oxit/sunfua Ni, Co và aerogel cacbon.	Đã bổ sung tại trang 22/Chương 1/Mục 1.2
6	Cần làm rõ hơn cơ chế tương tác giữa aerogel carbon với oxit/sunfua Ni, Co, đặc biệt là ảnh hưởng của chúng đến tính chất điện hóa của điện cực.	Đã bổ sung tại trang 55/Chương 3/Mục 3.2. Đã bổ sung tại trang 60/Chương 3/Mục 3.3. Đã bổ sung tại trang 66/Chương 3/Mục 3.4.
7	Bổ sung thông tin nồng độ của dung dịch Ag/AgCl của điện cực so sánh.	Đã bổ sung tại trang 39/Chương 2/Mục 2.8.
8	Nên bổ sung tốc độ quét vào các chú thích của các hình biểu diễn kết quả đo CV.	<ul> <li>Đã bổ sung tại trang 72/Chương 4/Mục 4.1.</li> <li>Đã bổ sung tại trang 75, 78/Chương 4/Mục 4.2.</li> <li>Đã bổ sung tại trang 88/Chương 4/Mục 4.4.</li> <li>Đã bổ sung tại trang 100/Chương 5/Mục 5.3.</li> </ul>
9	Các kết quả đo tổng trở, NCS nên bổ sung thêm phần giải thích về kết quả mạch tương đương, sai số fitting và thảo luận về các kết quả này (Hình 4.4, 4.15).	<ul> <li>Đã bổ sung tại trang 75/Chương 4/Mục 4.1.</li> <li>Đã bổ sung tại trang 79/Chương 4/Mục 4.2.</li> <li>Đã bổ sung tại trang 84/Chương 4/Mục 4.3.</li> <li>Đã bổ sung tại trang 91/Chương 4/Mục 4.4.</li> </ul>
10	Làm rõ hơn vai trò của ni tơ trong chitosan khi cho rằng điện dung riêng từ vật liệu tổ hợp NiO và cacbon từ chitosan cao hơn khi tổ hợp NiO với graphen.	Đã bổ sung tại trang 80/Chương 4/Mục 4.2.
11	Nội dung các phương pháp phân tích (chương 2) nên viết ngắn gọn lại và chi tiết hơn với các phép đo điện hóa. Ví dụ, có 2 "dạng A" nhưng là đối tượng khác nhau mà chưa có giải thích rõ	Đã chỉnh sửa, bổ sung tại trang 40,41/Chương 2/Mục 2.8
12	Phần thực nghiệm về các thiết bị đặc trưng tính chất, cần phải nêu địa chỉ phân tích ở đâu để tăng độ tin cậy của luận văn. Cũng cần bỏ bót các phần nguyên lý của thiết bị như SEM, XRD	Đã bổ sung tại trang 35, 37, 38/Chương 2/Mục 2.7.

.

13	Cần thảo luận kỹ hơn đối với một số kết quả như một số ảnh SEM, TEM trang 61	Đã bổ sung tại trang 59/Chương 3/Mục 3.2.
14	Cần rà soát và việt hóa tất cả các hình trong luận văn. Ví dụ hình 2.22.	Đã chỉnh sửa tại trang 43, 44, 45/Chương 2/Mục 2.8.
15	NCS cần chỉnh sửa lại một số thuật ngữ cho chính xác: sử dụng "điện thế" thay cho "điện áp" tại các phổ Von-Ampe vòng; "đường CV" thay cho "đường cong CV"; dòng điện"(I) thay cho "(A)" và điện thế "E" thay cho (V) (trang 38).	Đã chỉnh sửa các thuật ngữ "điện thế" thay cho "điện áp" tại các phổ Von-Ampe vòng; "đường CV" thay cho "đường cong CV"; dòng điện"(I) thay cho "(A)" và điện thế "E" thay cho (V) trong toàn bộ luận án.

Nghiên cứu sinh chân thành cảm ơn Quí thầy, cô trong Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện đã góp ý và tạo cơ hội cho NCS hoàn thiện luận án của mình.

Xin trân trọng cảm ơn./.

Hà Nội, ngày 02 tháng 4 năm 2025

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN

nghm

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

Lê Hồng Quân



CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

GS.TS. Nguyễn Quang Liêm

NGHIÊN CỨU SINH

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 TỖ 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/hyđroxit/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

2

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 NiCo2O4 và cacbon từ chitosan

2.4 Chế tạo vật liệu tổ hợp chứa NiCo2S4 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

# 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



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

đồng nhất, cụ thể tại tần số 250 kHz, thời gian 30 giây. Tiếp theo, phủ hỗn hợp trên lên tấm bọt niken bằng phương pháp drop-casting.



# Hình 2.8. (a) Tấm bọt 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 nitơ
- 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<sub>2</sub>. 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 Foure, 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.

**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:





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



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



Hình 3.7. Ảnh SEM các mẫu (b) ACCS-2



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 <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_{BJH}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	d <sub>BJH</sub> ) (nm)
ACCS-1	1533	0.706	0.97
ACCS-2	2341	1.29	0.99
ACCS-3	1714	0.98	1.04









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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan



Hình 3.15. Giản 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)



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



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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan



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

500

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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>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 ÷ 5.2 (% số nguyên tử). Đường kính lỗ trung bình khoảng 3,4 nm. Kích thước hạt nano NiO đạt trung bình khoảng 16 ÷ 20 nm. iii. Đã chế tạo được vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trên nền cacbon từ chitosan và hàm lượng nitơ khoảng 2.9 ÷ 4.7 (% số nguyên tử). Kích thước hạt nano NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đạt trung bình khoảng 14 ÷ 21 nm.

iv. Đã chế tạo được vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 8 mml CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

trên nền cacbon từ chitosan và hàm lượng nitơ khoảng  $10.4 \div 11.7$  (% số nguyên tử). Kích thước hạt nano NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> đạt trung bình khoảng 8 ÷ 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  $A.g^{-1}$ 



**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



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<sup>-1</sup>
4.3 Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp chứa NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan



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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan



Hình 4.20. (a) Đường cong CV của mẫu NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và CNCS, (b) Đường cong GCD của mẫu NiCo2S4 và CNCS





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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Cụ thể, điện dung riêng đạt 790 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup>. 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 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất khi tỷ lệ khối lượng tiền chất là 2 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Cụ thể, điện dung riêng đạt 1200 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup> 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 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> và cacbon từ chitosan thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất khi tỷ lệ khối lượng tiền chất là 2 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 4

mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 8 mml CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S trong 100 ml dung dịch chitosan (2.5 % khối lượng). Cụ thể, điện dung riêng đạt đạt 1282 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup> 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 5.4. Biểu đồ Ragone ở mật độ dòng điện khác nhau của siêu tu điện ACCS/CCSN-2

1000 2000 3000 4000 5000 6000

Mật độ công suất (W kg<sup>-1</sup>)



40

Mật độ năng lượng (Wh kg 0 0 0 00 00

0

0

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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 tu điện ACCS/CNCO-2; (b) Đường cong phóng điện 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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

18

£ 60



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



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

19



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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> và 32 Wh.kg<sup>-1</sup>.
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.

#### KÊT LUÂN

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 tố 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) và cacbon từ chitosan thể hiện điện dung riêng cao lần lượt là 790, 1200, 1282 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup> 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 đat 183 F.g<sup>-1</sup> tại mật độ dòng 1.0 A.g<sup>-1</sup>, tỷ lệ duy trì điện dung đạt hơn 92 % sau 5000 chu kỳ sạc xả tại mật độ dòng 5 A.g<sup>-1</sup>.

3. Siêu tụ điện kiểu bất đối xứng sử dụng vật liệu tổ hợp chứa (NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) 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<sup>-1</sup> tại mật độ công suất 750 W.kg<sup>-1</sup>. 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 nhiên, 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 highperformance 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 highperformance 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.

#### MINISTRY OF EDUCATION VIETNAM ACADEMY OF AND TRAINING SCIENCE AND TECHNOLOGY

#### **GRADUATE UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**



**LE HONG QUAN** 

#### PREPARATION OF CARBON AEROGEL FROM CHITOSAN AND THEIR COMBINATION WITH Ni, Co OXIDE/SULFIDE FOR USE AS ELECTRODES IN ASYMMETRIC **SUPERCAPACITORS**

SUMMARY OF DISSERTATION ON SCIENCES OF MATTER

Major: Materials for Electronics Code: 9 44 01 23

Ha Noi - 2025

The thesis is completed at Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology.

Supervisors:

- 1. Assoc. Prof. Dr. Nguyen Van Hoa
- 2. Assoc. Prof. Dr. Ung Thi Dieu Thuy

Referee 1: Prof. Dr. Nguyen Duc Hoa Referee 2: Assoc. Prof. Dr. Pham Hong Phong Referee 3: Assoc. Prof. Dr. Do Danh Bich

The thesis is examined by Examination Board of Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology at 9h00 on 22 March, 2025.

The thesis can be found at:

- 1. Library of Graduate University of Science and Technology
- 2. National Library of Vietnam

#### 1 PREFACE

#### The necessary of the thesis

The fourth industrial revolution and industrial and population growth significantly impact many areas, including energy. Efforts are being made to promote renewable energy solutions, but many challenges exist in efficiently converting, storing, and distributing this energy source. Supercapacitors are devices with great potential for this purpose today. The ideal electrode material should have the following properties: large capacitance, high conductivity, large surface area, low density, large porosity with suitable pore size, and additional redox reactions. To achieve this, it is necessary to use composite materials of two or three components, including metal oxide/hydroxide/sulfide materials, carbon, and conductive polymers. Based on this reality, in this thesis, we choose the topic: *"Preparation of carbon aerogel from chitosan and their combination with Ni, Co oxide/sulfide for use as electrodes in asymmetric supercapacitors."* 

#### The objectives of the thesis

Successful fabrication of aerogel carbon from chitosan, composite containing Ni, Co oxide/sulfide, and carbon from chitosan with properties meeting the requirements for electrode materials for supercapacitors.

#### The thesis contents:

- Preparation and characterization of various aerogel carbon from chitosan, composites consisting of Ni, Co oxide/sulfide, and carbon from chitosan.

- Analyze the materials' properties and determine the electrodes' electrochemical parameters.

- Investigation of the electrochemical performance of the supercapacitor.

#### The thesis layout:

The thesis contains 140 pages, 106 figures, 17 tables, and 191 references. It includes the following parts: Introduction, five chapters, and Conclusion.

The results were published in 03 articles in SCIE journals and published in 01 article in an international conference proceeding.

## **CHAPTER 1. INTRODUCTION**

Chapter 1 has 21 pages, 11 figures, including the following sections:

#### **1.1 Supercapacitors**

#### 1.1.1 Supercapacitor setup

## 1.1.2 Operating principle

#### **1.2 The electrode active materials**

Researchers and developers are aiming to research composite materials containing carbon and metal oxides/sulfides to take advantage of the benefits of each individual material.

## 1.2.1 Carbon-based materials

N-containing carbon aerogels derived from chitosan are currently the focus of research for creating electrodes with high specific capacitance.

## 1.2.2 Metal oxide/sulfides

# 1.2.3 Carbon-based and metal oxides/sulfide composites

Carbon-based materials with good electrical conductivity and high surface area can attach nano-sized metal oxides/sulfides, providing maximum electrical active area. Furthermore, metal oxides/sulfides can effectively promote charge transfer and enhance the electrochemical performance of supercapacitors through redox reactions.

# 1.3 Studies in Vietnam

**Conclusion of Chapter 1:** After reviewing the literature, it is clear that there is a research gap in using seafood waste to produce aerogel composite materials. These materials would consist of Ni, Co oxide/sulfide, and carbon from chitosan and serve as electrode materials for supercapacitors. Most existing studies concentrate on individual materials, such as carbon from chitosan and metal oxide/sulfide. However, combining carbon from chitosan with Ni, Co oxide/sulfide could improve electrochemical performance.

Additionally, creating composite materials containing carbon from chitosan could support sustainable development in the aquaculture and seafood processing industry.

# **CHAPTER 2. EXPERIMENTAL**

Chapter 2 has 23 pages, 23 figures, and 3 tables including the following sections:

- 2.1 Preparation of carbon aerogel from chitosan
- 2.2 Preparation of NiO/carbon aerogel composites
- 2.3 Preparation of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/carbon aerogel composites
- 2.4 Preparation of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/carbon aerogel composites



**Fig. 2.2.** Preparation scheme of carbon aerogel from chitosan



Fig. 2.6. Preparation scheme of NiCo2O4/carbon from chitosan composites



Fig. 2.5. Preparation scheme of NiO/carbon from chitosan composites



Fig 2.7. Preparation scheme of NiCo2S4/carbon from chitosan composites

#### 2.5 Fabrication of supercapacitor electrodes

The electrode materials, including active material, carbon black powder, and binder, were taken in a mass ratio of 8:1:1. The mixture was stirred using ultrasonic waves until wholly mixed, specifically at 250 kHz for 30 seconds. Next, apply the mix mentioned above onto the nickel foam using the drop-casting method.



Fig. 2.8. (a) Nickel foam sheet, (b) Supercapacitor electrode

#### 2.6 Fabrication of supercapacitor devices

The supercapacitor device was asymmetric, with composite material as the positive electrode and aerogel carbon from chitosan as the negative electrode. Solid electrolyte from KOH and PVA. The separator was glass fiber filter paper.

# 2.7 Methods for studying the micromorphology and structure of materials

- 2.7.1 Scanning electron microscope
- 2.7.2 Transmission electron microscope
- 2.7.3 X-ray diffraction
- 2.7.4 Fourier-transform infrared spectroscopy
- 2.7.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm
- 2.8 Electrochemical performance tests
- 2.8.1 Cyclic voltammetry (CV)
- 2.8.2 Galvanostatic charge-discharge (GCD)
- 2.8.3 Electrochemical impedance measurement (EIS)

#### 2.8.4 Determination of electrochemical parameters

The electrochemical properties of materials and supercapacitors were measured using the Autolab PGSTAT302N electrochemical measuring instrument, which included specific capacitance, power density, energy density, and cycle durability.

#### 2.8.5 Determine the capacitive contribution of material component

**Conclusion of Chapter 2:** This chapter has outlined the experimental methods utilized in the thesis, including:

i. The sol-gel method utilizes glutaraldehyde crosslinker to form a chitosan hydrogel, which is then freeze-dried to obtain chitosan aerogel, and finally carbonized in an  $N_2$  gas environment. This method enables the fabrication of large-scale, uniform, and highly stable samples.

ii. The drop-casting method was used to fabricate the electrode. Specifically, the electrode material solution is directly dropped onto the surface of the nickel foam. This method allows control of the electrode material mass.

iii. The asymmetric supercapacitor is constructed with the following components: solid electrolyte, glass fiber insulator, negative electrodes using carbon aerogel material from chitosan, positive electrodes using composite material containing Ni, Co oxide/sulfide, and carbon from chitosan.

iv. Methods for studying material micromorphology and structure: Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and nitrogen adsorption-desorption isotherms.

v. Electrochemical parameters of electrodes and supercapacitors were determined using measurement methods such as cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and electrochemical impedance measurement. 6

#### CHAPTER 3. RESULTS OF MATERIAL PREPARATION RESEARCH

Chapter 3 has 22 pages, 27 figures, and 8 tables, including the following sections:



Mẫu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>BJH</sub> (nm)
ACCS-1	1533	0.706	0.97
ACCS-2	2341	1.29	0.99
ACCS-3	1714	0.98	1.04



**Fig. 3.9.** Patterns XRD of (a) CCS, (b) CCSN-500, (c) CCSN-400 and (d) CCSN-300



**Fig. 3.10.** Spectra FTIR of (a) CNCS-300, (b) CNCS-400 and (c) CNCS-500











**Fig. 3.14.** (a) SEM image of CCSN-300, (b-d) EDX mapping of C, Ni, O, (e) Spectra EDX of CCSN-300



3.3 The NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/carbon aerogel composites

**Fig. 3.15.** Patterns XRD of (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2 and (d) CNCO-3



**Fig. 3.17.** Spectra FTIR of (a) CNCO-1, (b) CNCO-2 and (c) CNCO-3



Fig. 3.16. Spectra Raman of (a) CCS, (b) CNCO-1, (c) CNCO-2 and (d) CNCO-3



Fig. 3.19. TEM image of CNCO-2



**Fig. 3.20.** (a) SEM image of CNCO-2, (b-e) EDS mapping of C, Ni, Co and O of the CNCO-2, f) EDS of CNCO-2



Fig. 3.21. (a) BET and (b) pore size distribution of CNCO sample



#### 3.4 The NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/carbon aerogel composites

Fig. 3.22. Patterns XRD of NiCo2S4 và CNCS



**Fig. 3.24.** (a) BET and (b) pore size distribution of CNCS samples



Fig. 3.23. Spectra FTIR of CNCS



Fig. 3.25. SEM image of CNCS-2



Fig. 3.26. TEM image of CNCS-2



Fig. 3.27. (f) Spectra EDX of CNCS-2

**Conclusion of Chapter 3.** This chapter has provided an overview of material manufacturing processes and their corresponding material properties. Specifically:

i. The carbon aerogel material was prepared from chitosan using the steps: gelation, freeze-drying, and carbonization. Glutaraldehyde was used as a cross-linking agent. The results showed that when using 2.5 ml of GA (1 wt.%) in 100 ml of chitosan solution (2.5 wt.%), the obtained carbon aerogel material had high porosity with a specific surface area of 2341 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, pores distributed in various diameters (with an average of about 0.99 nm), and nitrogen content ranging from 8.1 to 9.3 (atom %).

ii. The following steps were taken to prepare composite materials containing NiO and carbon from chitosan: gel formation, freeze-drying, and carbonization. The best ratio chosen was 6 mmol of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O precursor in 100 ml chitosan solution (2.5 wt.%), with a calcination temperature of 300°C. The resulting composite materials exhibited a uniform distribution of NiO nanoparticles on a carbon matrix derived from chitosan. The nitrogen content was approximately 4.5 to 5.2 (atom %), the average pore diameter was about 3.4 nm, and the average size of NiO nanoparticles was approximately 16 to 20 nm.

iii. Composite materials containing NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and carbon from chitosan were prepared through gelation, freeze-drying, and carbonization. The chosen

precursor ratio was approximately 2 mmol of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O and 4 mmol of Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O in 100 ml chitosan solution (2.5 wt.%), and the calcination temperature was 300°C. The resulting composite materials exhibited a uniform distribution of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the carbon matrix from chitosan, with a nitrogen content of about 2.9 to 4.7 (atom %). The average size of the NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles was approximately 14 to 21 nm.

iv. Composite materials containing NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and carbon from chitosan were created through a series of steps including gelation, freeze-drying, and carbonization. The chosen precursor ratio was approximately 2 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, and 8 mmol CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S in 100 ml chitosan solution (2.5 wt.%), with a calcination temperature of 300°C. The resulting composite materials featured a uniform distribution of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanoparticles on the carbon matrix from chitosan, with a nitrogen content of about 10.4 to 11.7% (atom %). The average size of the NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanoparticles was approximately 8 to 15 nm.

#### CHAPTER 4. RESULTS OF ELECTRODE FABRICATION RESEARCH

Chapter 4 has 20 pages, 25 figures, and 3 tables, including the following sections:



#### 4.1 Electrode using carbon aerogel material from chitosan

Fig. 4.1. (a) CV curves, (b) GCD curves



4.2 Electrode using NiO/carbon aerogel composites



**Fig. 4.8.** (a) GCD curves at 1 A.g<sup>-1</sup>, (b) Specific capacitance of CCSN at the different current density

12



Fig. 4.11. (a) CV curves, (b) GCD curves of CCSN-2



Fig. 4.13. The capacitance retention of CCSN-2 at 5.0 A.g<sup>-1</sup>






Fig. 4.18. (c) Component capacitance and (d) Capacitance contribution ratio



**Fig. 4.19.** The capacitance retention of CNCO at 7  $A.g^{-1}$ 





Fig. 4.21. (c) Component capacitance and (d) Capacitance contribution

**Conclusion of Chapter 4.** Electrodes have been created using carbon derived from chitosan and composite materials. Specifically:

i. The chitosan carbon aerogel, utilizing glutaraldehyde as a cross-linking agent at a ratio of 2.5 ml GA (1 wt%) in 100 ml of a 2.5 wt% chitosan solution, demonstrated the best electrochemical performance. It achieved a specific capacitance of 183  $F.g^{-1}$  at a current density of 1.0  $A.g^{-1}$ . Additionally, the capacitance retention rate exceeded 92 % after 5000 charge-discharge cycles at a current density of 5  $A.g^{-1}$ .

ii. The ratio of nickel (Ni) to cobalt (Co) oxide/sulfide precursors significantly influences the electrochemical performance. A composite material composed of nickel oxide (NiO) and carbon derived from chitosan exhibited the best electrochemical properties when the precursor mass ratio was set to 6 mmol of (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) in 100 mL of a 2.5 wt% chitosan solution. Under these conditions, the specific capacitance achieved was 790 F.g<sup>-1</sup> at a current density of 1.0 A.g<sup>-1</sup>. However, the capacitance retention rate was low, reaching only about 76 % after 10000 charge-discharge cycles.

iii. The composite material containing NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and carbon derived from chitosan demonstrated the best electrochemical properties when the precursor mass ratio was 2 mmol of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and 4 mmol of Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in a 100 ml solution of chitosan (2.5 wt%). Specifically, the specific capacitance reached 1200 F.g<sup>-1</sup> at a current density of 1.0 A.g<sup>-1</sup>. It retained 86.2% of its capacitance after 10000 charge-discharge cycles, which was higher than that of the CCSN composite material.

iv. The composite material containing NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and carbon derived from chitosan exhibited the most favourable electrochemical properties when prepared with a precursor mass ratio of 2 mmol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>3</sub>O, 4 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, and 8 mmol CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S in 100 ml of a 2.5 wt% chitosan solution. The specific capacitance achieved was 1282 F.g<sup>-1</sup> at a current density of 1.0 A.g<sup>-1</sup>. It also retained 90.6 % of its capacitance after 10000

charge-discharge cycles, which was higher than that of the CCSN and CNCO composite electrodes.

v. The total capacitance of the composite material consists of two components: double-layer capacitance and pseudo-capacitance. The ratio of these components varies with the potential scan rate. As the scan rate increases, the contribution from double-layer capacitance rises, while the contribution from pseudo-capacitance decreases.

## CHAPTER 5. RESULTS OF SUPERCAPACITOR FABRICATION AND SURVEY

Chapter 5 has 14 pages, 20 figures, and 3 tables including the following sections: **5.1 Asymmetric supercapacitor using a composite material containing NiO and carbon from chitosan as the positive electrode and carbon aerogel from chitosan as the negative electrode** 







**Fig. 5.3.** Capacitance retention and Coulombic efficiency of the ACCS/CCSN-2 device



**Fig. 5.4.** Ragone diagram at different current densities of the ACCS/CCSN-2 device



Fig. 5.5. Two ACCS/CCSN-2 devices are connected in series 5.2 Asymmetric supercapacitor using a composite material containing NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and carbon from chitosan as the positive electrode and carbon aerogel from chitosan as the negative electrode



Fig. 5.8. (a) CV curves, (b) GCD curves of the ACCS/CNCO-2 device



Fig. 5.9. Capacitance retention and Coulombic efficiency of the ACCS/CNCO-2 device



Fig. 5.10. Diagram at different current density of the ACCS/CNCO-2 device

18

5.3 Asymmetric supercapacitor using a composite material containing NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and carbon from chitosan as the positive electrode and carbon aerogel from chitosan as the negative electrode

To further assess the effectiveness of using ACCS material as the negative electrode, we also utilized commercial activated carbon (AC) material as a control (AC/CNCS-2 Supercapacitor).



Fig. 5.13. (a) CV curves, (b) GCD curves of the ACCS/CNCS-2 device



ACCS/CNCS-2 device





The evaluation of the working system involves two individual supercapacitors connected in series (Fig. 5.18a), in parallel (Fig. 5.18b), and a two-stack system consisting of two series supercapacitors connected in parallel (Fig. 5.18c).



**Fig. 5.18.** (a) two devices connected in series, (b) two devices connected in parallel, (c) two clusters of two devices connected in series are connected in



Fig. 5.19. (a) CV curves, (b) GCD curves

20



Fig. 5.20. Two ACCS/CNCS-2 devices are connected in series

**Conclusion of Chapter 5.** Asymmetric supercapacitors have been created using composite materials of Ni, Co oxide/sulfide, and carbon from chitosan as the positive electrode. The negative electrode is made from carbon aerogel derived from chitosan, and the solid electrolyte consists of KOH and PVA.

i. The maximum operating voltage of three supercapacitors, using chitosan carbon aerogel as the negative electrode and composite materials CCSN, CNCO, and CNCS as the positive electrodes, reached 1.5 V.

ii. The maximum energy density achieved was 62 Wh.kg<sup>-1</sup> with the CNCS composite material as the positive electrode. Supercapacitors using the CNCO and CCSN composite materials demonstrated energy densities of 53 Wh.kg<sup>-1</sup> and 32 Wh.kg<sup>-1</sup>, respectively.

iii. The capacitance retention after 10000 charge/discharge cycles gradually decreased when using the composite materials in the order of CNCS, CNCO, and CCSN as positive electrodes, with corresponding values of 91%, 87%, and 84.3%, respectively.

iv. The supercapacitor using CNCS material as the positive electrode showed better electrochemical performance than CNCO and CCSN materials. Additionally, the supercapacitor employing carbon aerogel derived from chitosan as the negative electrode performed better than commercial activated carbon material because the carbon aerogel from chitosan has higher porosity, suitable pore distribution, and contains nitrogen in its structure.

## CONCLUSION

To achieve the goal of creating carbon aerogels from chitosan and composite materials containing Ni, Co oxides/sulfides, and carbon from chitosan with properties suitable for electrode materials for supercapacitors, the thesis focused on researching and fabricating these materials. Subsequently, asymmetric supercapacitors were developed using the researched materials, with a negative electrode utilizing carbon aerogels from chitosan and a positive electrode using composite materials containing Ni, Co oxides/sulfides, and carbon from chitosan. The research results lead to the following main conclusions:

1. Carbon aerogels and composites containing Ni, Co oxide/sulfide, and carbon were successfully prepared from chitosan. This was achieved through gelation steps using glutaraldehyde as a cross-linking agent, followed by freeze-drying and carbonization. The carbon aerogel from chitosan exhibited high porosity, a large surface area (more than  $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), high available N content (more than 4 %), and a uniform distribution of oxide/sulfide nanoparticles in the composite structure.

2. The electrodes, using composite materials containing (NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) and carbon from chitosan, exhibited high specific capacitance values of 790, 1200, and 1282 F.g<sup>-1</sup> at a current density of 1.0 A.g<sup>-1</sup> in a 6M KOH electrolyte, respectively. The capacitance retention rates after 10000 charge/discharge cycles were 76 %, 87.7 %, and 90.6 %, respectively. Additionally, the electrode using carbon aerogel from chitosan demonstrated a specific capacitance of 183 F.g<sup>-1</sup> at a current density of 1.0 A.g<sup>-1</sup>, with a capacitance retention rate of over 92 % after 5000 charge/discharge cycles at a current density of 5 A.g<sup>-1</sup>.

3. The asymmetric supercapacitors utilized composite materials containing (NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) and carbon from chitosan as the positive electrode and carbon aerogel from chitosan as the negative electrode. They

exhibited energy densities of 32, 52, and 62 Wh.kg<sup>-1</sup>, respectively, at a power density of 750 W.kg<sup>-1</sup>. After 10,000 charge/discharge cycles, the capacitance retention rates of the supercapacitors were 84.3 %, 87 %, and 89 %, respectively, and the Coulombic efficiencies were 89.1 %, 91 %, and 90.6 %.

The thesis has produced significant scientific findings. However, further research is required to use these materials as electrodes for supercapacitors. This includes studying the impact of nitrogen content on electrochemical performance, improving large-scale manufacturing capabilities, and reducing costs. We plan to continue investigating these areas in the future, hoping to achieve more compelling results and eventually move toward commercial production.

## LIST OF THE PUBLICATIONS RELATED TO THE DISSERTATION

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 highperformance 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aerogel composite for highperformance 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.