

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Vũ Văn Thủy

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU
HỢP PRUSSIAN BLUE (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce)
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC CHO SIÊU TỤ ĐIỆN**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hoá vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Hà Nội - 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 1: PGS.TS. Trần Viết Thứ - Học viện Kỹ thuật quân sự, Bộ Quốc phòng
2. Người hướng dẫn 2: TS. Nguyễn Sĩ Hiếu – Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

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 giờ 00, ngày tháng 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

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Sự nóng lên toàn cầu và việc cạn kiệt nhiên liệu hóa thạch đã trở thành mối quan tâm ngày càng lớn trong những thời gian gần đây, thúc đẩy việc sử dụng các nguồn năng lượng xanh. Việc sử dụng năng lượng mặt trời, năng lượng gió và năng lượng hydrogen không chỉ đòi hỏi các thiết bị chuyển đổi năng lượng, chẳng hạn như pin mặt trời, thiết bị tách nước ... mà còn cần các thiết bị lưu trữ năng lượng do tính chất không liên tục của các nguồn năng lượng này. Hiện nay, có nhiều loại vật liệu đã được nghiên cứu cho mục đích này, trong đó có PB/PBAs.

Prussian Blue là ferric ferrocyanide ($\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$) trong thành phần chỉ có một kim loại, được điều chế bằng cách cho dung dịch Fe^{3+} phản ứng với $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ hoặc Fe^{2+} phản ứng với $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$. Khi thay kim loại Fe bằng các kim loại khác sẽ thu được các chất có cấu trúc tương tự với Prussian Blue có dạng $\text{A}_x\text{T}[\text{M}(\text{CN})_6]$, trong đó $\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$; $\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \dots$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \dots$ được gọi chung là Prussian Blue Analogues (PBAs). PBAs có cấu trúc mạng tinh thể mở nên thuận lợi cho quá trình chèn/trích xuất các ion kim loại vào/ra khỏi mạng tinh thể, mạng tinh thể ít bị thay đổi về cấu trúc gây ra bởi sự chèn/trích xuất lặp lại của các ion kim loại, thành phần có thể được điều chỉnh dễ dàng mang lại tính linh hoạt trong hiệu suất, kiểm soát được về hình thái và độ phức tạp về cấu trúc nên chúng được ứng dụng làm vật liệu điện cực cho pin hoặc cho siêu tụ điện. Bên cạnh đó các phương pháp điều chế PBAs tương đối đơn giản, linh hoạt, nguồn nguyên liệu phong phú và rẻ tiền.

Ở Việt Nam, việc làm chủ các thiết bị chuyển đổi và tích trữ năng lượng điện hóa là rất cần thiết trong tương lai gần, mà trước tiên là tổng hợp các vật liệu điện cực, hiểu biết sâu sắc về cơ chế hoạt động của vật liệu và thiết bị đi cùng. Vì vậy, việc lựa chọn đề tài luận án “*Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ce}$) định hướng ứng dụng*

làm điện cực cho siêu tụ điện” là cần thiết, có tính khoa học và thực tiễn sâu sắc.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Phân tích về thành phần, cấu trúc cũng như các tính chất đặc trưng của PB và PBAs. Phân tích các phương pháp điều chế PBAs, chỉ rõ cách thức tiến hành, ưu điểm, nhược điểm, phạm vi ứng dụng của từng phương pháp. Từ đó có cơ sở để lựa chọn phương pháp điều chế phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm cũng như mục tiêu của luận án.

- Tổng hợp các hệ vật liệu trên cơ sở hexacyanoferrate, nghiên cứu đặc trưng tính chất vật liệu và tính chất điện hoá của chúng. Trên cơ sở đó thiết kế siêu tụ điện phù hợp cho mục tiêu chuyển hoá và tích trữ năng lượng.

- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả làm việc của siêu tụ điện từ thành phần, cấu trúc của vật liệu điện cực, chất điện li, điều kiện làm việc để đưa ra được bộ thông số tối ưu chế tạo thiết bị lưu trữ điện hoá dạng đơn giản.

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu, điều chế và khảo sát tính chất điện hoá của cerium hexacyanoferrate(II).

- Nghiên cứu khảo sát tính chất điện hoá của của FeHCF được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa để lưu trữ ion K^+ .

- Nghiên cứu điều chế nickel/cobalt hexacyanoferrate(III) ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện lai bất đối xứng môi trường nước.

- Nghiên cứu điều chế nickel/cobalt hexacyanoferrate(II) giàu Na^+ nâng cao hiệu suất của thiết bị lưu trữ năng lượng điện hoá môi trường nước.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương 1 gồm 28 trang, trình bày tổng quan tài liệu về prussian blue và prussian blue analogues (PBAs), về thành phần cấu trúc, các phương pháp điều chế và ứng dụng của PBAs; về các nghiên cứu hiện tại về hệ vật liệu MHCF (M = Fe, Co, Ni, Ce); tổng quan về cơ chế hoạt động của siêu tụ điện.

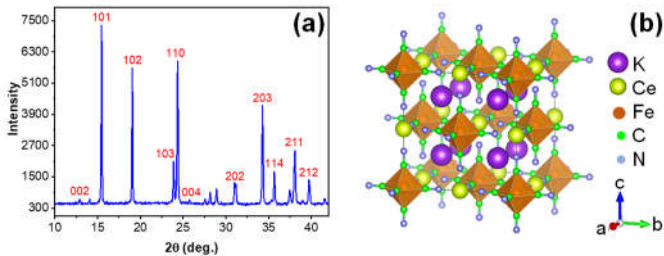
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

Chương 2 gồm 10 trang, trình bày chi tiết về các phương tổng hợp từng hệ vật liệu; các phương pháp đánh giá tính chất của vật liệu như XRD, EDX, XPS, FT-IR, TGA, SEM, TEM; các phương pháp khảo sát tính chất điện hoá của vật liệu như CV, GCD, EIS; phương pháp sử dụng vật liệu để chế tạo siêu tụ điện và đánh giá hiệu quả của các siêu tụ điện đó.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

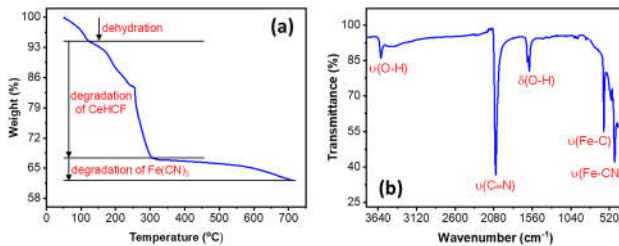
3.1. Khảo sát tính chất của CeHCF

3.1.1. Đặc trưng tính chất của CeHCF



Hình 3.1. Phổ nhiễu xạ tia X (a) và cấu trúc tinh thể mô phỏng (b) của CeHCF.

Nhiễu xạ đồ XRD dạng bột của CeHCF (hình 3.1 (a)) thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng được quan sát thấy trong $\text{KCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có đối xứng lục giác (nhóm không gian $P6_3/m$; thẻ JCPDS #83-2292).

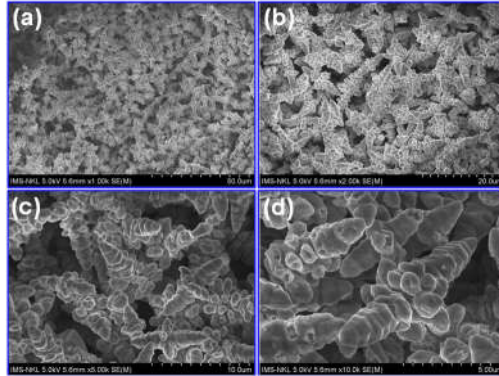


Hình 3.2. Phổ TGA (a) và FT-IR (b) của CeHCF

Các kết quả phân tích TGA và FT-IR góp phần khẳng định điều chế

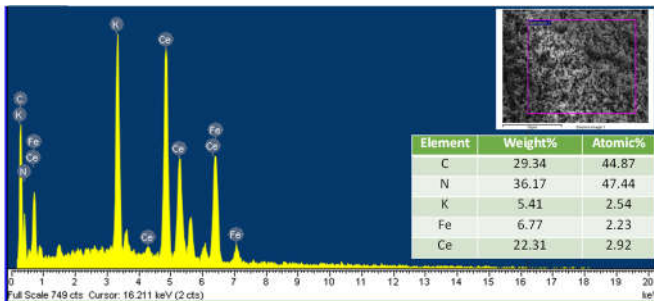
thành công CeHCF.

Ảnh SEM của các hạt CeHCF vừa tổng hợp (hình 3.3) hiển thị hình thái giống cây thông Noel đồng nhất và phần lớn trong số chúng có kích thước dưới micromet.



Hình 3.3. (a-d) Ảnh SEM của CeHCF.

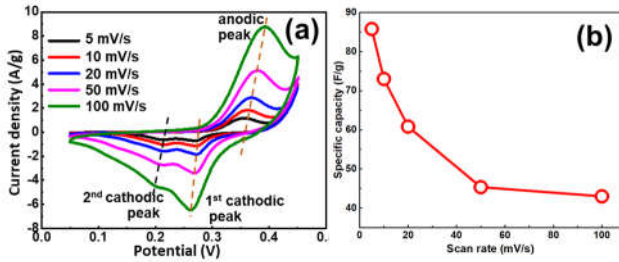
Phổ SEM-EDX (hình 3.4) đã xác nhận sự có mặt của các nguyên tố Ce (2,92 at%), Fe (2,23 at%), C (44,87 at%), N (47,44 at%) và K (2,54 at%) trong CeHCF vừa tổng hợp. Tỷ lệ nguyên tử Ce:Fe là $2,92:2,23 \approx 4:3$, phù hợp với tỷ lệ trong thành phần lý thuyết của $\text{Ce}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.



Hình 3.4. Phổ EDX của CeHCF. Ảnh chèn: Ảnh SEM (trên) và thành phần nguyên tố của CeHCF (dưới).

3.1.2. Tính chất điện hoá của CeHCF

Hình dạng của các đường CV này có các đỉnh oxi hoá và đỉnh khử rõ rệt nhưng không sắc nét, chênh lệch thế khoảng 0,1 V, chứng tỏ cơ chế điện hoá ở đây là giả tụ dạng xen cài; do đó giá trị lưu trữ điện tích nên được tính theo đơn vị F/g. Như đã thấy, mỗi đường CV thể hiện hai đỉnh cathode có thể phân biệt được, có thể là do sự khử điện hóa của $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ và $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Sự khử này có thể đi kèm với sự xen kẽ của các ion K^+ . Trong khi đó, chỉ quan sát thấy một đỉnh anode, có thể là do sự chồng lấn của hai quá trình oxi hóa tương ứng.

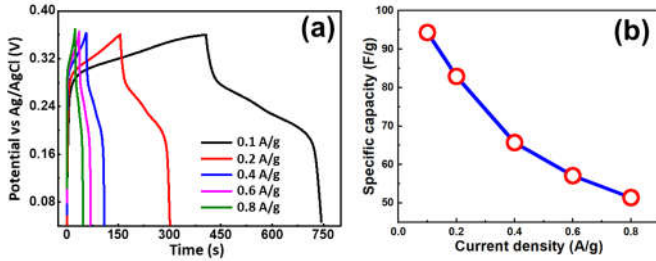


Hình 3.5. Phổ CV (a) và C_s tính từ CV của CeHCF

Dung lượng của CeHCF tương đối thấp so với các họ vật liệu HCF khác, có thể là do cấu trúc của CeHCF mạng tinh thể lục giác với các kích thước ô mạng cơ sở xác định được $a = 7,35 \text{ \AA}$; $c = 13,86 \text{ \AA}$ là nhỏ, không thuận lợi cho việc xen cài của ion K^+ trong quá trình nạp/xả.

Hình dạng của các đường GCD này cũng phản ánh bản chất giả tụ dạng xen cài của CeHCF trong lưu trữ năng lượng điện hóa. Với các tốc độ nạp/xả nhanh, đường nạp và đường xả tương đối đối xứng và tạo thành hình dạng tam giác. Khi giảm tốc độ nạp/xả, đường nạp/xả chia thành hai phần: phía trên ứng với điện thế cao đường nạp và xả tuyến tính và tương đối đối xứng; phía dưới ứng với điện thế thấp có vùng điện thế ổn định. Như thể hiện trong

hình 3.7 (b), khi mật độ dòng điện giảm từ 0,8 xuống 0,1 A/g, C_s tăng từ 51,9 lên 96,0 F/g, phù hợp với những giá trị thu được từ CV.



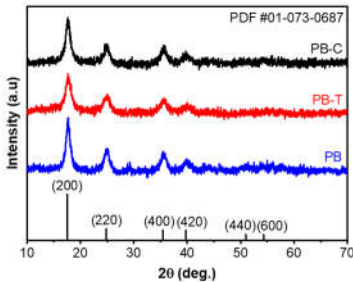
Hình 3.7. GCD (a); C_s tính toán từ GCD (b) của CeHCF.

Dung lượng riêng của CeHCF là khá thấp, khó ứng dụng cho mục đích chuyển hoá và tích trữ năng lượng. Các nghiên cứu tiếp theo định hướng tới các hệ vật liệu khác với dung lượng riêng cao hơn, đầu tiên là vật liệu prussian blue gốc (các kim loại chuyển tiếp đều là Fe).

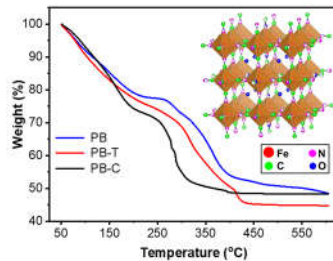
3.2. Khảo sát tính chất của FeHCF

3.2.1. Đặc trưng tính chất của FeHCF

Trên hình 3.8, các phổ XRD của FeHCF, PB-T, PB-C và PB đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ mạnh ở khoảng 17,76, 25,05, 35,56 và 39,99°, tương ứng với các mặt mạng tinh thể (200), (220), (400) và (420) của pha lập phương tâm mặt (nhóm không gian Fm3m) của iron cyanide hydrate (PDF #01-073-0687).

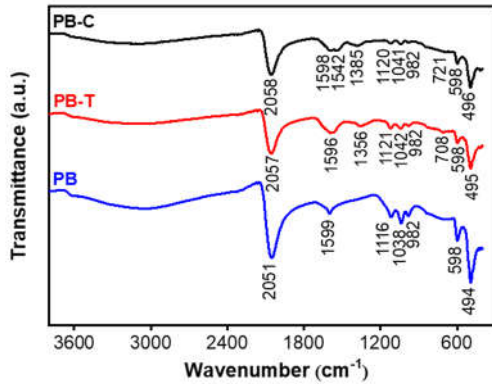


Hình 3.8. Phổ XRD của PB, PB-T và PB-C

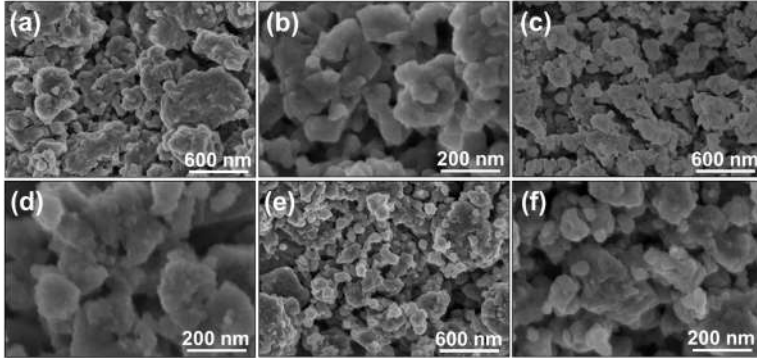


Hình 3.9. Phổ TGA của PB, PB-T và PB-C

Từ giản đồ TGA, lượng nước bị loại bỏ trong PB là nhỏ nhất trong số ba mẫu, cho thấy PB chứa hàm lượng nước thấp hơn, được chứng minh là có lợi cho hiệu suất điện hóa.



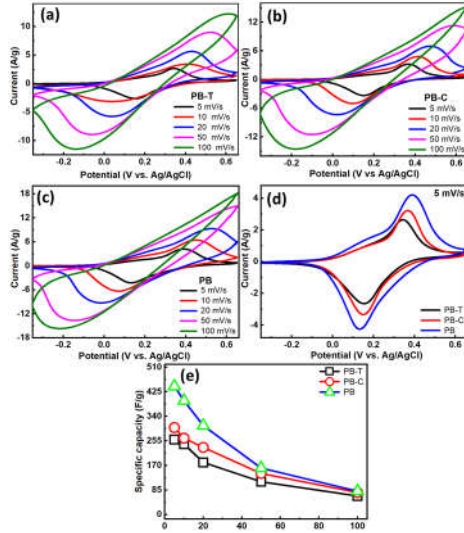
Hình 3.10. Phổ FT-IR của PB, PB-T và PB-C



Hình 3.11. Ảnh SEM của PB-T (a-b), PB-C (c-d) và PB (e-f).

Phổ FT-IR thể hiện đầy đủ các liên kết của hợp chất hexacyanoferrate. Ảnh SEM cho thấy các khối lập phương nhỏ sơ cấp có xu hướng kết tụ tạo ra các cấu trúc có kích thước lớn hơn.

3.2.2. Tính chất điện hoá của FeHCF

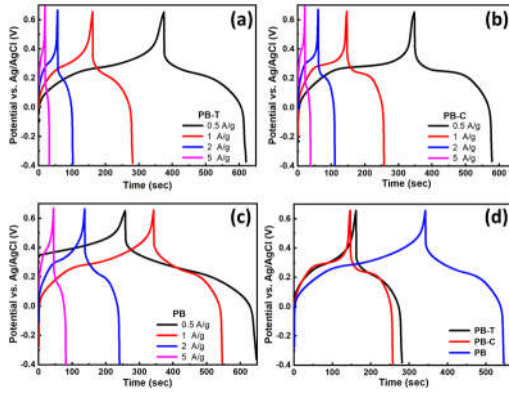


Hình 3.12. CV của PB-T (a), PB-C (b) và PB (c); Các đường CV đo ở 5 mV/s (d); C_s theo tốc độ quét (e)

Tất cả các đường CV của PB-T, PB-C và PB (hình 3.12 a-c) hiển thị một cặp đỉnh oxy hóa khử, được gán cho sự xen kẽ và khử xen kẽ của các ion K^+ . Ở cùng một tốc độ quét, cả khoảng cách từ đỉnh đến đỉnh và giá trị tuyệt đối của mật độ dòng điện của PB đều cao hơn PB-C và PB-T, như được hiển thị trong hình 3.12 (d) (ở tốc độ 5 mV/s). Dung lượng riêng theo tính toán (C_s) của PB ở cùng tốc độ quét cũng cao hơn so với PB-C và PB-T (hình 3.12(e)). C_s tính toán của PB-T, PB-C và PB, thu được ở tốc độ quét 5 mV/s, lần lượt là 272,9; 316,2 và 466,0 F/g.

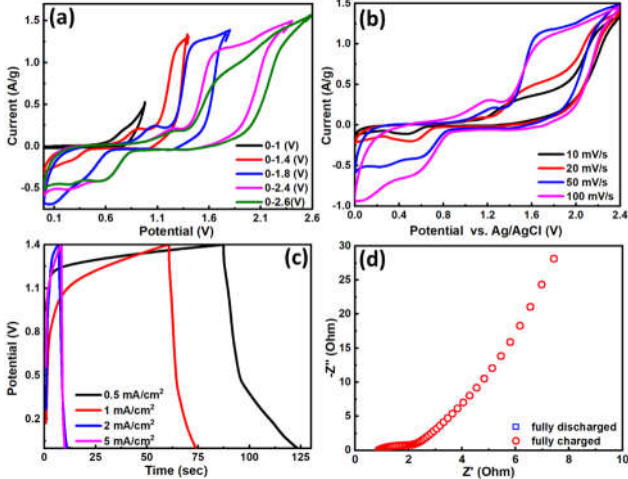
Vùng điện thế ổn định trên đường phóng điện phù hợp với các giá trị thế cực đại quan sát được trên đường CV, xác nhận hành vi giả tụ điện kiểu xen cài của vật liệu đã điều chế. So sánh GCD cho cả ba mẫu, được đo ở mật độ dòng 1 A/g (hình 3.14 (d)) cho thấy C_s theo tính toán của PB là 193 F/g, cao hơn nhiều so với PB-T (113 F/g) và PB-C (105 F/g). C_s của PB cũng

cao hơn PB-T và PB-C ở các mật độ dòng khác (hình 3.15 (a)), phù hợp với phân tích CV.



Hình 3.14. GCD của PB-T, PB-C và PB ở các mật độ dòng khác nhau (a-c) và ở cường độ dòng 1 A/g (d).

3.2.3. Đặc trưng điện hoá của thiết bị chế tạo từ FeHCF



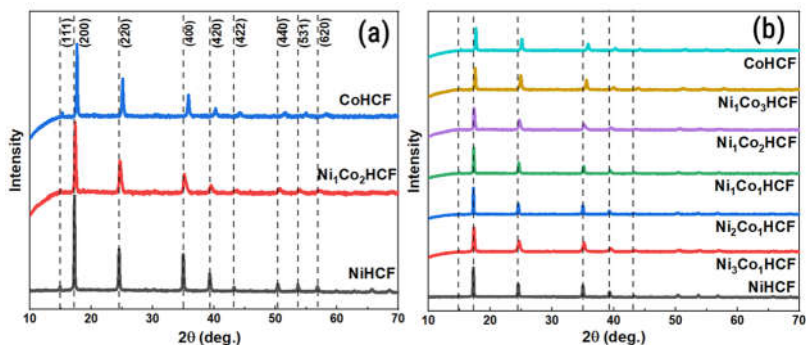
Hình 3.16. Hiệu suất điện hóa của linh kiện lắp ráp thử: (a-b) Đường CV ở các cửa sổ thế và tốc độ quét khác nhau; (c) GCD ở các mật độ dòng khác nhau; và (d) Phổ EIS của linh kiện khi được sạc đầy và khi đã phóng điện hoàn toàn. Các giá trị dung lượng riêng của vật liệu PB cũng như của device chưa thật

sự vượt trội để có thể hướng tới định hướng ứng dụng. Vì vậy, trong phần tiếp theo của luận án, tác giả khảo sát những hệ vật liệu khác trên cơ sở hexacyanoferrate với mục đích nâng cao hiệu suất điện hoá của vật liệu. Trong đó, biện pháp kết hợp các kim loại chuyển tiếp khác (Ni, Co) để thay thế cho Fe trong cấu trúc của PB là một hướng nghiên cứu cho thấy nhiều tiềm năng nổi bật.

3.3. Khảo sát tính chất của Ni_xCo_yHCF

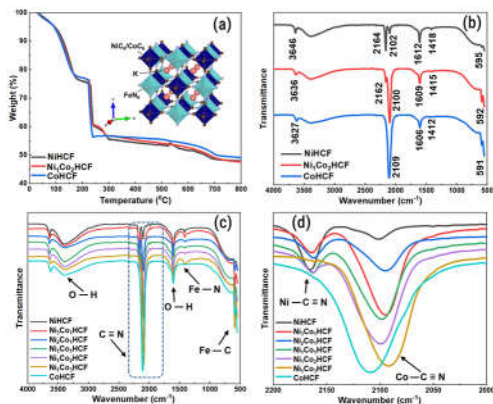
3.3.1. Đặc trưng tính chất của Ni_xCo_yHCF

Phổ XRD chứng minh đầy đủ rằng Ni_1Co_2HCF đã được chế tạo thành công. Khi tỷ lệ phần trăm Co tăng, đỉnh dần dịch chuyển sang các giá trị lớn hơn của 2θ (hình 3.17 (b)), dẫn đến giảm khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể. Điều này có thể là do sự khác biệt về bán kính của các ion Ni^{2+} và Co^{2+} khi thay thế các ion Fe^{3+} trong mạng tinh thể.



Hình 3.17. XRD của Ni_xCo_yHCF (III).

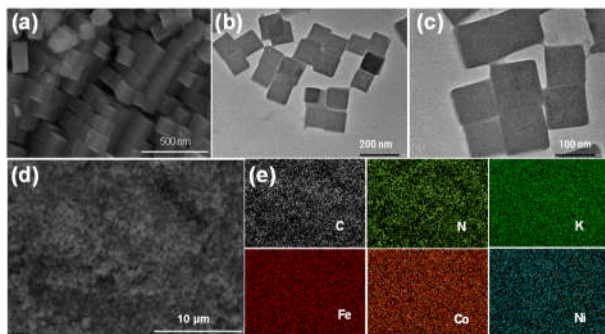
Phổ TGA và FT-IR của Ni_xCo_yHCF tương tự với FeHCF đã xét trước đó. Nhưng điều thú vị là phổ FTIR (hình 3.18 (d)) cho thấy rõ sự khác biệt về tỷ lệ Ni:Co trong các mẫu. Khi tỷ lệ Co cao hơn, đỉnh hấp thụ ở vùng 2100 sẽ cao hơn. Ngược lại, đỉnh hấp thụ ở vùng 2160 sẽ cao hơn khi tỷ lệ Ni tăng.



Hình 3.18. TGA (a), FTIR (b, c, d) của $Ni_xCo_2HCF(III)$.

Hình 3.19 (a-c) cho thấy hình ảnh SEM và TEM của mẫu Ni_1Co_2HCF , được kết tinh tốt trong các khối lập phương cỡ micro hoặc nano đồng nhất với bề mặt nhẵn. Kích thước của Ni_1Co_2HCF xấp xỉ 100 nm, nhỏ hơn nhiều so với kích thước so với các công trình trước đây.

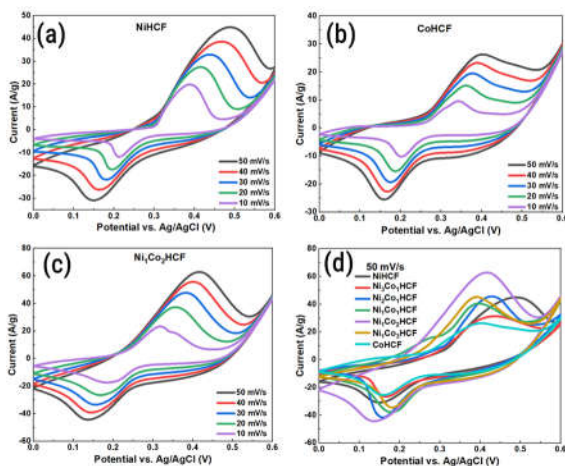
Hình ảnh SEM và hình ảnh lập bản đồ SEM-EDS của Ni_1Co_2HCF , được hiển thị trong Hình 3.19 (d, e), xác nhận sự phân bố đồng nhất của các nguyên tố liên quan (Ni, Co, Fe, C, N và K) trong toàn bộ các khối vi mô.



Hình 3.19. Ảnh SEM (a) và TEM (b, c) của Ni_1Co_2HCF ; hình ảnh bản đồ SEM (d) và SEM-EDS của Ni_1Co_2HCF (e).

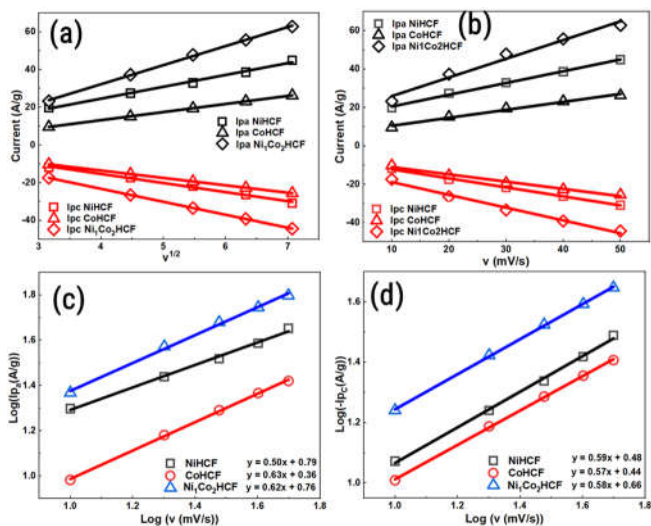
3.3.2. Tính chất điện hoá của Ni_xCo_yHCF

Các phổ CV đều hiển thị một cặp đỉnh oxy hóa khử, tương ứng với sự chèn/trích xuất các ion K^+ vào mạng tinh thể. Dòng điện đỉnh anode (I_{pa}) của CoHCF xảy ra ở điện thế cao hơn so với NiHCF, trong khi cả hai dòng điện đỉnh cathode (I_{pc}) đều được quan sát thấy ở các vùng tương tự. Đường cong CV của NiHCF, CoHCF và Ni_xCo_yHCF với các tỷ lệ mol x:y khác nhau, được ghi lại ở 50 mV/s, được thể hiện trong hình 3.20 (d). Trong số các mẫu, Ni_1Co_2HCF cho thấy các giá trị cao nhất của sự tách đỉnh-đỉnh, dòng điện đỉnh và do đó là diện tích khép kín, cho thấy điện dung riêng lớn nhất và tỷ lệ mol tối ưu của Ni:Co là 1:2. Các đỉnh oxy hóa khử đều rõ ràng nhưng không nhọn sắc nét, khoảng thế chênh lệch giữa các đỉnh oxy hóa và đỉnh khử khoảng 0,15 V ở tốc độ quét 10 mV/s, cho thấy cơ chế làm việc của vật liệu Ni_xCo_yHCF theo cơ chế giả tụ điện hoá dạng xen kẽ. So với PB thì Ni_xCo_y có đỉnh oxy hóa khử rộng hơn (kém nhọn sắc nét) và khoảng chênh lệch thế giữa các đỉnh oxy hóa và đỉnh khử bé hơn. Điều này cho thấy phản ứng oxy hóa khử xảy ra trong quá trình chèn/trích xuất ion K^+ xảy ra nhanh hơn, tính thuận nghịch tốt hơn, là nguyên nhân đạt tới hiệu suất điện hoá cao hơn.



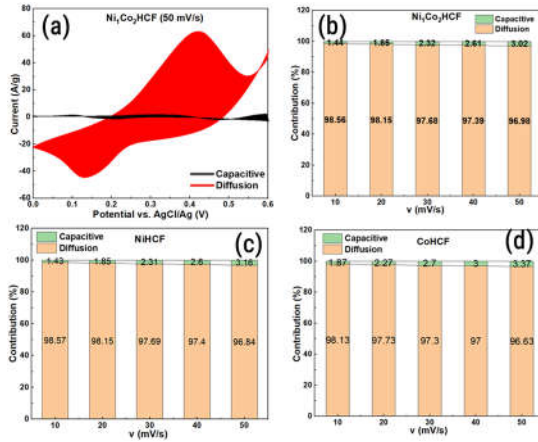
Hình 3.20. CV của NiHCF (a); CoHCF (b); Ni_1Co_2HCF (c) ở các tốc độ quét khác nhau và của Ni_xCo_yHCF ở tốc độ quét 50 mV/s

Biểu đồ Randles-Sevcik của NiHCF, CoHCF và $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ (hình 3.21 (a)) thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa I_{pa} và I_{pc} với $\sqrt{v}$ hệ số tương quan cao là 0,99; trong khi đó, khi biểu diễn mối tương quan giữa I_{pa} và I_{pc} với v , thì hệ số tương quan của phương trình tuyến tính chỉ là 0,96 (hình 3.21 (b)). Do đó, hành vi điện hóa của chúng được điều chỉnh bởi quá trình khuếch tán bán vô hạn kiểu giả tụ điện dạng xen kẽ. Mối quan hệ giữa I và v có thể được đưa ra bởi phương trình $I = av^b$ (3.5). Nhìn chung, $0,5 < b < 1$. b càng gần 0,5 thì quá trình khuếch tán càng đóng vai trò chính. b càng gần 1,0 thì quá trình động học đóng vai trò là yếu tố kiểm soát chính.



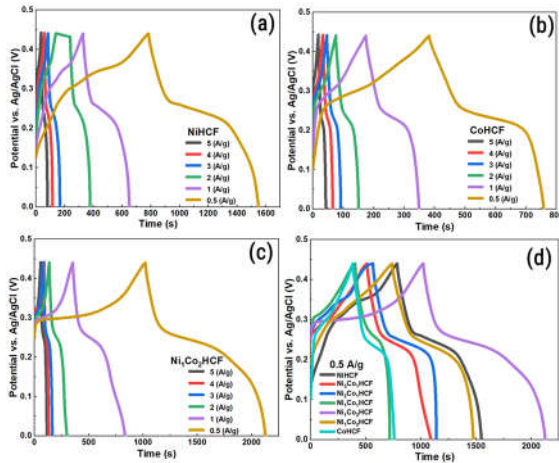
Hình 3.21. Biểu đồ Randles-Sevcik I_{pa} , I_{pc} theo $v^{1/2}$ (a); Biểu đồ Randles-Sevcik I_{pa} , I_{pc} theo v (b); $\log(I_{pa})$ so với $\log(v)$ (c); $\log(I_{pc})$ so với $\log(v)$ (d).

Như thấy trong hình 3.22 (a), quá trình khuếch tán chủ yếu kiểm soát hành vi của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$. Đóng góp của quá trình khuếch tán giảm, và đóng góp của điện dung tăng khi tăng tốc độ quét (hình 3.22 (b)). Điều này xảy ra tương tự với NiHCF và CoHCF (hình 3.22 (c-d)).



Hình 3.22. Đóng góp công suất của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ (a-b); NiHCF (c) và CoHCF (d)

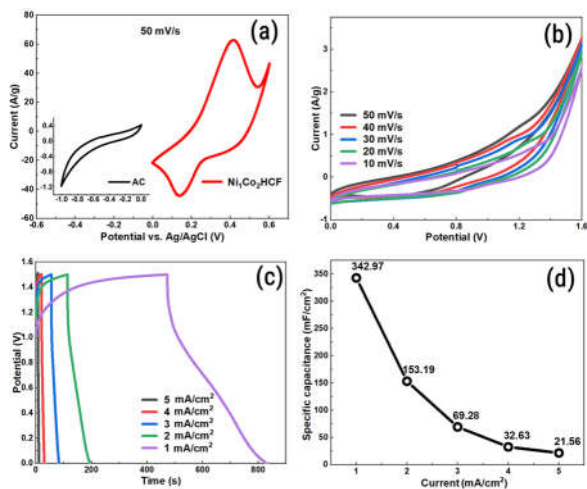
Đường GCD của các mẫu đã tổng hợp được cho trên hình 3.23 (a-c). Các vùng thế ổn định trong nhánh xả của các GCD này phù hợp với các điện thế đỉnh được quan sát thấy trong CV, cho thấy đặc điểm kiểu giả tụ dạng xen kẽ. Từ hình 3.23(d), dung lượng lưu trữ của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ vượt trội hơn so với NiHCF , CoHCF và $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ ở các tỷ lệ mol x:y khác.



Hình 3.23. GCD của NiHCF (a), CoHCF (b) và $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ (c); GCD ở 0,5 A/g (d)

3.3.3. Đặc trưng điện hoá của thiết bị chế tạo từ Ni_xCo_yHCF

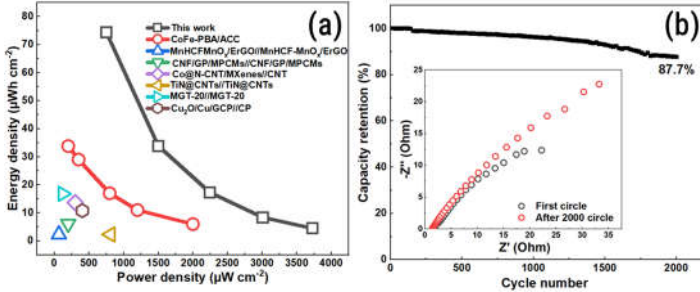
Đường CV của linh kiện (hình 3.25 (b)) có hình dạng gần với hình chữ nhật, biểu thị đặc tính giả dung. Mặc dù các đường CV bị méo nhẹ ở tốc độ quét cao hơn (chỉ ra sự khuếch tán hạn chế của các ion), linh kiện vẫn duy trì hành vi điện dung tốt, làm nổi bật tiềm năng của nó đối với các ứng dụng công suất cao. Đường GCD của linh kiện (Hình 3.25 (c)) cho thấy sự sụt giảm IR đáng chú ý ở dòng điện cao hơn, biểu thị tổn thất điện trở tăng lên.



Hình 3.25. (a) CV của AC và Ni_1Co_2HCF ở 50 mV/s. Hiệu suất linh kiện: (b) CV; (c) GCD; (d) Sự phụ thuộc C_s vào mật độ dòng

Hình 3.26 (a) thể hiện linh kiện của luận án đạt được hiệu suất điện tích vượt trội so với các vật liệu được báo cáo gần đây. Hình 3.26 (b) minh họa độ ổn định chu kỳ của thiết bị được thử nghiệm ở dòng điện 5 mA/cm². Linh kiện giữ được 87,7% công suất ban đầu sau 2000 chu kỳ, cho thấy độ ổn định và độ bền tốt trong thời gian dài, nhờ độ bền vật liệu điện cực tốt và môi trường điện hóa ổn định bên trong linh kiện. Các biểu đồ Nyquist được ghi lại ở chu kỳ ban đầu và sau 2000 chu kỳ (hình chèn trong hình 3.26 (b)) cho thấy R_{ct} rất nhỏ và một đường thẳng trong vùng tần số thấp, cho thấy hành

vi điện dung tốt. Sự gia tăng nhẹ của R_{ct} sau 2000 chu kỳ cho thấy điện trở bên trong tăng nhẹ, xác nhận thêm độ ổn định và độ tin cậy của linh kiện. Các đặc tính điện hóa trên cho thấy hiệu suất cân bằng tốt với mật độ năng lượng và công suất cao, độ ổn định chu kỳ tốt.



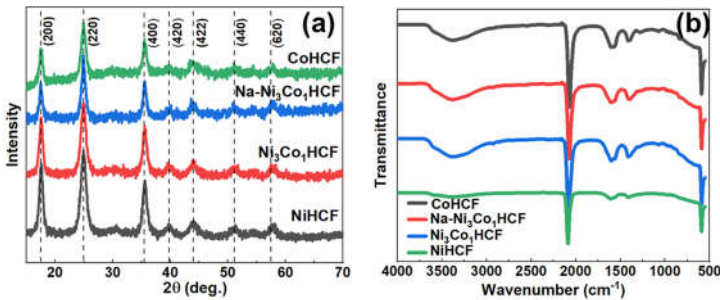
Hình 3.26. (a) Biểu đồ Ragone; (b) Độ ổn định chu kỳ ở dòng 5 mA/cm^2 .

Ảnh chèn: Phổ EIS ở chu kỳ đầu tiên và sau 2000 chu kỳ

Để cải thiện hiệu suất điện hoá, ngoài việc thay đổi thành phần của vật liệu thì sử dụng chất điện li phù hợp cũng là một hướng nghiên cứu nhiều hứa hẹn. Trong nghiên cứu tiếp theo, luận án sử dụng chất điện li chứa ion Na^+ thay vì các chất điện li chứa ion K^+ trước đó.

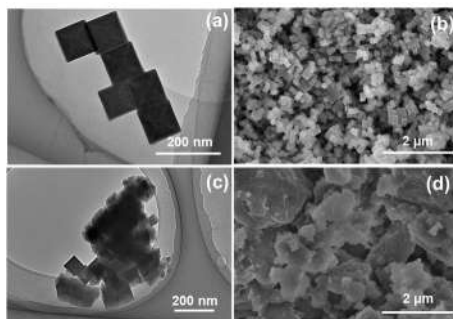
3.4. Khảo sát tính chất của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu ion Na^+

3.4.1. Đặc trưng tính chất của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu ion Na^+



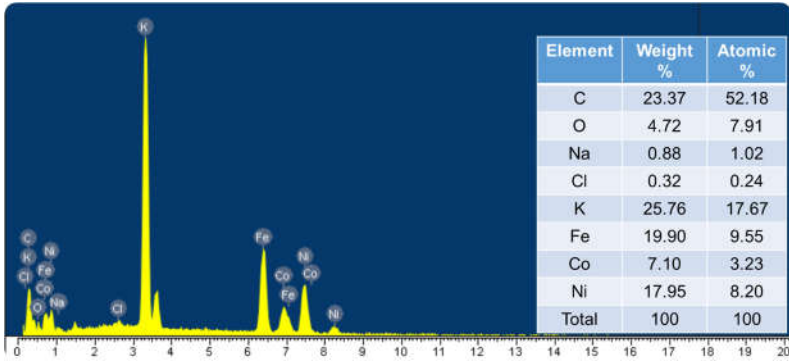
Hình 3.27. (a) Nhiễu xạ đồ XRD; (b) Phổ FTIR của NiHCF, CoHCF, $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$

Hình 3.27 (a) cho thấy các mẫu đều thể hiện các đỉnh đặc trưng của cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) điển hình cho PBA. So sánh phổ đồ của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ và $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, có thể thấy rằng việc kết hợp các ion Na^+ không làm thay đổi đáng kể cấu trúc tinh thể và kích thước tinh thể của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, bằng chứng là các vị trí và chiều rộng các đỉnh nhiễu xạ cực đại tương tự nhau. Điều này cũng cho thấy rằng các lỗ trống bát diện trong mạng tinh thể đủ lớn để chứa một lượng lớn các ion Na^+ mà không ảnh hưởng đến cấu trúc khung của nó.



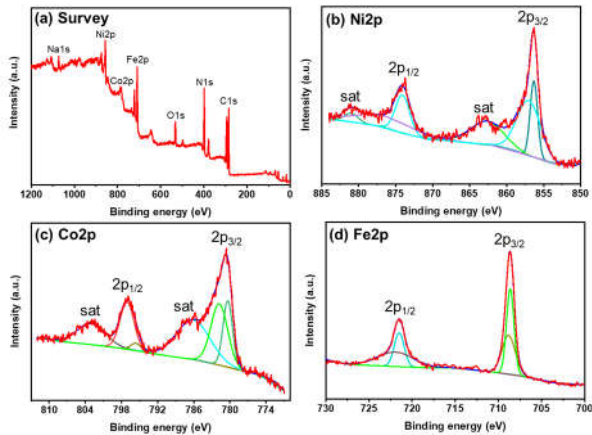
Hình 3.28. Ảnh TEM, SEM của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (a, b); Ảnh TEM, SEM của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (c, d).

Ảnh TEM của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (hình 3.28 (a)) hiển thị các khối lập phương nhỏ được xác định rõ với kích thước trung bình khoảng 100-120 nm và cấu trúc tinh thể cao. Ảnh SEM của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (hình 3.28 (b)) cho thấy các hạt đồng đều và được đóng gói dày đặc, thuận lợi cho các ứng dụng điện hóa do diện tích bề mặt hoạt động tăng lên. Ảnh TEM và SEM của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (hình 3.28 (c-d)) cho thấy một số khối lập phương có kích thước nhỏ hơn nhiều vẫn được quan sát thấy; tuy nhiên, phần lớn các hạt thể hiện các mức độ kết tụ khác nhau, có thể tạo ra các kênh xốp hơn so với $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, điều này có thể làm tăng sự khuếch tán ion trong các chu kỳ.



Hình 3.29. Phổ EDX của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$

Phổ EDX của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (hình 3.29) cho thấy sự hiện diện của Na, K, Ni, Co, Fe, N, O và Cl dưới dạng tạp chất. Khi so sánh với $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ cho thấy tỷ lệ mol Ni:Co tương tự nhau là 2,56, hàm lượng kim loại chuyển tiếp (Ni, Co, Fe) và lỗ trống $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ cao hơn, hàm lượng kiềm giàu hơn và ít nước tinh thể hơn.

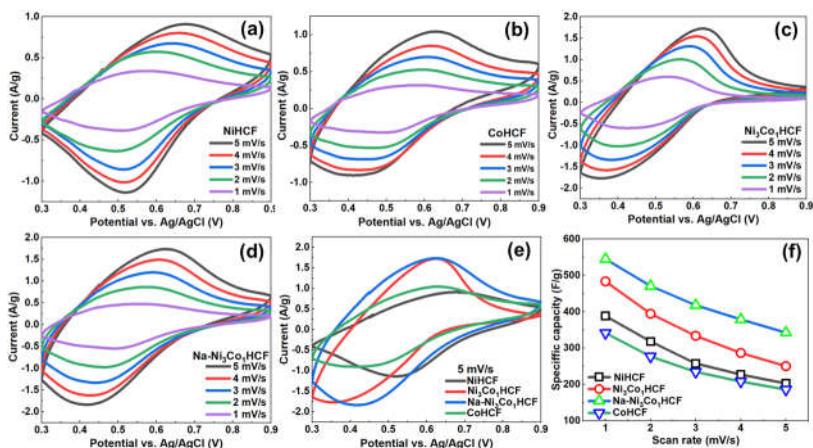


Hình 3.30. Phổ XPS của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$

Hình 3.30 (a) cho thấy phổ khảo sát XPS của mẫu $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, chỉ ra sự hiện diện của tất cả các nguyên tố (Na, Ni, Co, Fe, O, C và N), không có tạp chất. Thành phần nguyên tố của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ thu được từ

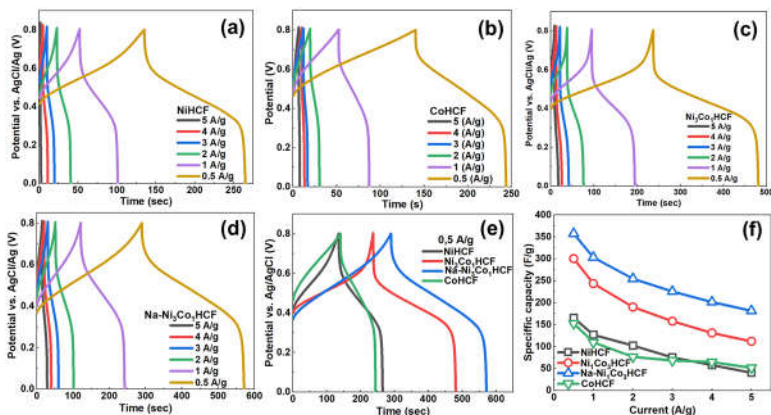
dữ liệu XPS giống hệt với thành phần thu được từ kết quả EDX với các trạng thái oxy hóa của các kim loại chuyển tiếp đều là +2.

3.4.2. Tính chất điện hoá của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na^+



Hình 3.31. Các đường CV của NiHCF (a), CoHCF (b), $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (c), $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (d), và của tất cả vật liệu ở 5 mV s⁻¹ (e); (f) C_s tính ở các tốc độ quét khác nhau.

Phổ quét thế tuần hoàn CV của các vật liệu cho thấy, các đỉnh oxy hóa khử được phân giải tốt và tách biệt đối với các cặp $\text{Ni}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$ và $\text{Fe}^{2+/3+}$ không thể phân biệt được trong các phổ CV. Thay vào đó, chỉ có một cặp đỉnh oxy hóa khử mở rộng và chồng chéo thu được cho tất cả các mẫu, Điều này có thể được quy cho sự không hoạt động điện hóa của $\text{Ni}^{2+/3+}$ trong cửa sổ điện hóa của chất điện phân nước được sử dụng trong luận án này. Do đó, hoạt tính oxy hóa khử của các mẫu tổng hợp chủ yếu liên quan đến các trung tâm $\text{Fe}^{2+/3+}$ được phối hợp với các phối tử cyanide, thì các trung tâm nickel và cobalt có thể là các chất điều chỉnh cấu trúc hoặc điện tử giúp ổn định khung, điều chỉnh mật độ electron của các trung tâm iron hoặc ảnh hưởng đến các đặc tính vận chuyển ion.



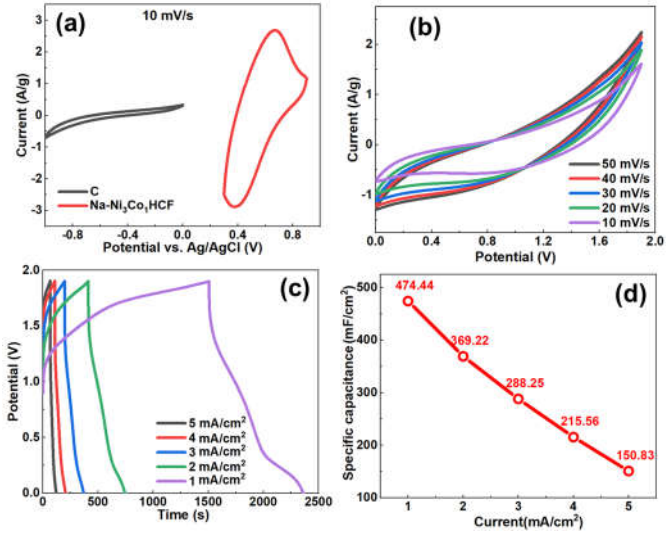
Hình 3.34. Đường GCD của NiHCF (a), CoHCF (b), Ni₃Co₁HCF (c), Na-Ni₃Co₁HCF (d), và tất cả các vật liệu ở 0,5 A/g (e); Hiệu suất tốc độ (f) và phổ EIS (g, h) của tất cả các vật liệu.

So sánh trực tiếp tất cả các vật liệu ở 0,5 A/g (hình 3.34 (e)) cho thấy rõ ràng rằng Na-Ni₃Co₁HCF có thời gian sạc-xả dài nhất, điều này cũng phù hợp với phân tích CV. C_s của các vật liệu khác nhau ở nhiều mật độ dòng điện khác nhau (0,5-5 A/g) được cho trên hình 3.34 (f). Như đã thấy, C_s của Na-Ni₃Co₁HCF vượt trội hơn so với các mẫu khác, cho thấy hiệu suất điện hóa được cải thiện đáng kể do hiệu ứng tích cực của việc kết hợp Ni²⁺ và Co²⁺, cũng như sự kết hợp Na⁺.

3.4.3. Đặc trưng điện hoá của thiết bị chế tạo từ Na-Ni₃Co₁HCF

Đường CV của linh kiện (hình 3.35 (b)) làm nổi bật các đặc điểm giả dung, bằng chứng là hình dạng gần như hình chữ nhật của chúng. Mặc dù có một số biến dạng nhẹ ở tốc độ quét cao hơn do sự khuếch tán ion hạn chế, linh kiện vẫn duy trì hành vi điện dung tốt, cho thấy tính phù hợp của nó đối với các ứng dụng công suất cao. GCD (hình 3.35 (c)) cho thấy sự sụt giảm IR đáng kể ở dòng điện cao hơn, cho thấy tổn thất điện trở tăng lên. Hình 3.35 (d) cho thấy mối quan hệ giữa dung lượng riêng theo diện tích của linh

kiện và mật độ dòng.



Hình 3.35. (a) CV của than hoạt tính (C) và Na-Ni₃Co₁HCF ở 10 mV/s.
Hiệu suất linh kiện: (b) CV; (c) GCD; (d) C_s vs. dòng

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Với mục tiêu nghiên cứu điều chế và tối ưu hoá ứng dụng của các hệ vật liệu MHCF, luận án đã thực hiện được các nội dung sau:

1. Điều chế thành công $\text{Ce}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ bằng phản ứng giữa các ion Ce^{3+} và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ở nhiệt độ phòng. $\text{Ce}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ tổng hợp có độ kết tinh cao trong cấu trúc lục giác, hình thái giống cây thông Noel đồng nhất ở thang đo dưới μm . CeHCF tổng hợp cho thấy đặc tính giả tụ dạng xen kẽ để lưu trữ K^+ trong chất điện li nước, với điện dung riêng là 85,8 F/g (ở 5 mV/s) hoặc 96,0 F/g (ở 0,1 A/g).

2. Điều chế thành công FeHCF theo phương pháp đồng kết tủa khi không có chất ổn định hoá và khi có trisodium citrate hoặc potassium bitartrate. Các chất ổn định hoá không ảnh hưởng nhiều tới cấu trúc tinh thể, nhóm chức năng FeHCF. FeHCF được tổng hợp mà không cần thêm chất ổn định hoá cho thấy hiệu suất lưu trữ K^+ trong nước tốt hơn so với FeHCF thu được bằng cách sử dụng chất ổn định hoá do khả năng kháng Ohmic và khuếch tán giảm. Siêu tụ điện được lắp ráp từ FeHCF cũng cho điện dung riêng đáng kể 1,5 mF/cm² khi đo tại mật độ dòng 5 mA/cm², và khi đó mật độ công suất đạt được tương đối lớn 3145 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

3. Đã tổng hợp thành công $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ có hình thái dạng lập phương và cấu trúc tinh thể đồng nhất. Trong số các vật liệu tổng hợp, $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ thể hiện điện dung riêng cao nhất là 1068 F/g ở dòng điện 1 A/g. Linh kiện siêu tụ điện lai dung môi nước được chế tạo bằng vật liệu $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ cung cấp mật độ năng lượng 74,4 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ở mật độ công suất 750 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ và 4,5 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ở mật độ công suất cao là 3724 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Linh kiện vẫn giữ được 87,7% công suất ban đầu sau 2000 chu kỳ ở mật độ dòng điện 5 mA/cm², cho thấy tính toàn vẹn về mặt cấu trúc và độ bền điện hóa tốt của vật liệu $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$.

4. Đã tổng hợp và nghiên cứu tác động của việc kết hợp Na^+ lên các tính chất vật liệu và hiệu suất điện hóa của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$. Việc kết hợp Na^+ gây ra các biến dạng mạng tinh thể nhẹ và các thay đổi về hình thái với nhiều kết tụ hơn nhưng vẫn bảo toàn cấu trúc tinh thể của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$. $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ giàu Na^+ thể hiện giá trị Cs tốt là 303,15 F/g ở mật độ dòng điện 1,0 A/g, vượt xa giá trị của các chất tương tự không chứa Na^+ ($\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, NiHCF và CoHCF). Sự cải thiện này được cho là do hoạt động điện hóa được tăng cường và đặc tính khuếch tán ion được cải thiện trong $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ giàu Na^+ , ngoài ra còn có hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni và Co trong khuôn khổ hexacyanoferrate. Thiết bị siêu tụ điện lai dung môi nước được lắp ráp với $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ giàu Na^+ cung cấp mật độ năng lượng cao là 166,15 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ở mật độ công suất là 1800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ và khả năng duy trì điện dung 83,7% trong 2000 chu kỳ ở 5 mA/cm^2 , cho thấy khả năng đảo ngược điện hóa ổn định cấu trúc bền vững của nó.

Trong các hệ vật liệu đã nghiên cứu thì $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ cho hiệu quả điện hoá tốt nhất khi sử dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện với dung dịch điện li KOH 2 M; $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ cho hiệu quả điện hoá tốt nhất khi sử dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện với dung dịch điện li Na_2SO_4 1 M.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đã điều chế thành công nhiều hệ vật liệu gốc hexacyanoferrate như CeHCF , FeHCF , $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ và $\text{Na-Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$. Đã nghiên cứu và khẳng định được các hệ vật liệu điều chế được đều có đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ K^+ hoặc Na^+ trong dung dịch chất điện li với dung môi là nước.

2. Đã nghiên cứu và nêu bật được vai trò của các kim loại chuyển tiếp là nickel và cobalt trong việc nâng cao hiệu suất điện hoá của hệ hexacyanoferrate. Đã nghiên cứu tỉ lệ thành phần giữa Ni và Co trong $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ và kết luận $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ cho hiệu quả điện hoá cao nhất khi sử dụng lắp ghép siêu tụ bất đối xứng dung dịch điện li KOH 2M. Từ đó làm nổi bật tiềm năng đầy hứa hẹn của hexacyanoferrate kim loại hỗn hợp làm điện cực hiệu suất cao cho siêu tụ điện dung môi nước.

3. Đã nghiên cứu và khẳng định việc đưa thêm Na^+ vào thành phần của Ni_xCo_y như một chiến lược hiệu quả và đơn giản để tăng cường hiệu suất điện hóa của vật liệu dựa trên hexacyanoferrate để lưu trữ ion Na^+ trong nước.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

1. **Vu Van Thuy**, Vu Thao Trang, Sangeun Chun, Tran Viet Thu, *Effect of surfactants on the electrochemical performance of iron hexacyanoferrate prepared by co-precipitation route for aqueous potassium-ion storage*, Journal of Nanoparticle Research, 2024. 26(4): p. 77 (tạp chí ISI uy tín Q1).
2. **Vu Van Thuy**, Nguyen Si Hieu, Tran Viet Thu, *Novel mixed nickel/cobalt hexacyanoferrate microcubes with synergistic effects for aqueous hybrid supercapacitors*, Dalton Transactions 2024. 53(42): p. 17333-17342 (tạp chí ISI uy tín Q1).
3. **Vu Van Thuy**, Nguyen Truong Son, Vu Hoang Ha, Le Xuan Duong, Tran Viet Thu, *Sodium-rich Nickel-Cobalt Hexacyanoferrates for Enhanced Energy Storage Performance in Aqueous Electrolyte*, New Journal of Chemistry, 2025 (tạp chí ISI uy tín Q1).