

VŨ VĂN THỦY

KHOA HỌC VẬT CHẤT

2025

**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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

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, $M = \text{Fe, Ni, Co, Ce}$)
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC CHO SIÊU TỤ ĐIỆN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hoá vô cơ

Mã số: 9440113

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

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

PGS. TS Trần Viết Thứ

TS. Nguyễn Sĩ Hiếu

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, $M = \text{Fe, Ni, Co, Ce}$) định hướng làm điện cực cho siêu tụ điện" 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 tháng năm 2025

Nghiên cứu sinh

Vũ Văn Thủy

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Trần Viết Thứ và TS. Nguyễn Sĩ Hiếu, đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cũng như luôn động viên và ủng hộ để em có thể hoàn thành tốt nhất luận án của mình.

Tôi xin chân thành cảm ơn đề tài “*Vật liệu mới trên cơ sở hexacyanoferrate trong tích trữ năng lượng điện hóa*”, mã số: 103.02-2020.31 đã hỗ trợ kinh phí cho tôi thực hiện luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Phòng Đào tạo – Học viện Khoa học và Công nghệ; Ban lãnh đạo, Tập thể cán bộ Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Ban lãnh đạo, tập thể cán bộ Viện Khoa học Vật liệu; Ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ; Bộ môn Công nghệ Hóa học, Bộ môn Phòng Hoá, Bộ môn Kỹ thuật Môi trường – Khoa Hóa lý Kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật Quân Sự đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị nghiên cứu và giúp đỡ tôi hết sức nhiệt tình trong suốt quá trình thực nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn ThS. Tô Văn Nguyễn, ThS Đoàn Tiến Phát (bộ môn Công nghệ Hoá học, Khoa Hoá – Lý kỹ thuật) đã có nhiều giúp đỡ trong quá trình thực nghiệm của luận án. Cảm ơn ThS. Phùng Như Quân và TS. Vũ Kim Long (Trung tâm hành động quốc gia khắc phục hậu quả hoá học và môi trường – NACCET) đã có nhiều giúp đỡ trong việc phân tích ICP vật liệu. Cảm ơn ThS. Nguyễn Thành Vinh và ThS. Đinh Thị Thuý Hà (Bộ môn Phòng Hoá, Khoa Hoá – Lý kỹ thuật) đã có nhiều giúp đỡ trong việc nghiên cứu cấu trúc của vật liệu.

Tôi xin chân thành cảm ơn các nhà khoa học đã giúp đỡ, đóng góp nhiều ý kiến quý báu liên quan đến luận án cũng như đánh giá chất lượng luận án để bản luận án được hoàn thiện hơn.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến những người thân yêu trong gia đình, đồng nghiệp và bạn bè đã luôn quan tâm, động viên khích lệ, ủng hộ và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Nghiên cứu sinh

Vũ Văn Thủy

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	vi
DANH MỤC BẢNG	viii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	x
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Cấu trúc của Prussian Blue	3
1.2. Cấu trúc của Prussian Blue Analogues (PBAs)	5
1.2.1. Nước cấu trúc trong tinh thể PBAs.....	5
1.2.2. Lỗ trống – khuyết tật mạng tinh thể.....	7
1.2.3. Cấu trúc của PBAs	7
1.3. Các phương pháp điều chế PBAs.....	9
1.3.1. Phương pháp đồng kết tủa.....	9
1.3.2. Phương pháp thủy nhiệt	12
1.3.3. Phương pháp kết tủa điện hóa.....	13
1.4. Ứng dụng của PBAs làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.....	14
1.4.1. Đặc điểm của siêu tụ điện	14
1.4.2. PBAs ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.....	19
1.5. Các nghiên cứu về hệ vật liệu Fe-Ni-CoHCF	24
1.6. Các nghiên cứu về PBAs ở Việt Nam, các kết quả đã đạt được và định hướng phát triển	29
1.7. Định hướng và mục tiêu của luận án	30
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	32
2.1. Hoá chất, thiết bị	32
2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu	33
2.2.1. Phương pháp tổng hợp CeHCF.....	33
2.2.2. Phương pháp tổng hợp FeHCF	33
2.2.3. Phương pháp tổng hợp Ni_xCo_yHCF	34

2.2.4. Phương pháp tổng hợp $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na.....	35
2.3. Phương pháp kiểm tra tính chất điện hoá.....	37
2.3.1. Phương pháp chế tạo điện cực làm việc	37
2.3.2. Phương pháp chế tạo siêu tụ điện	37
2.3.3. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn CV.....	38
2.3.4. Phương pháp nạp xả dòng không đổi GCD.....	39
2.3.5. Phương pháp tổng trở điện hoá EIS.....	40
2.4. Phương pháp xác định đặc trưng tính chất của vật liệu	40
2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	40
2.4.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử (SEM, TEM)	40
2.4.3. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR).....	41
2.4.4. Phương pháp phân tích nhiệt.....	41
2.4.5. Phương pháp quang điện tử tia X (XPS)	41
2.4.6. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).....	41
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	42
3.1. Khảo sát tính chất của CeHCF	42
3.1.1. Đặc trưng tính chất của CeHCF.....	42
3.1.2. Tính chất điện hoá của CeHCF	46
3.2. Khảo sát tính chất của FeHCF	49
3.2.1. Đặc trưng tính chất của FeHCF	49
3.2.2. Tính chất điện hoá của FeHCF	53
3.2.3. Đặc trưng điện hoá của siêu tụ điện tạo từ FeHCF	59
3.3. Khảo sát tính chất của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$	62
3.3.1. Đặc trưng tính chất của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$	62
3.3.2. Tính chất điện hoá của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$	65
3.3.3. Đặc trưng điện hoá của siêu tụ điện tạo từ $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$	73
3.4. Khảo sát tính chất của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na với việc tích trữ ion Na^+	77
3.4.1. Đặc trưng tính chất của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na	77
3.4.2. Tính chất điện hoá của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na	82
3.4.3. Đặc trưng điện hoá của siêu tụ điện tạo từ $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na.....	89
3.5. So sánh các hệ vật liệu đã nghiên cứu trong luận án	93
KẾT LUẬN	96

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	98
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ.....	99
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	100
PHỤ LỤC.....	108

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
4-NP	4-nitrophenol	
AB	Acetylene black	
AgHCF	Silver hexacyanoferrate	
CeHCF	Cerium hexacyanoferrate	
CoHCF	Cobalt hexacyanoferrate	
CV	Cyclic voltammetry,	Quét thế tuần hoàn
EDLC	Electric double layer capacitor	Tụ điện lớp kép
EDX	Energy-dispersive X-ray	Tán xạ năng lượng tia X
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Tổng trở điện hoá
EtOH	Ethanol	
FeHCF	Iron hexacyanoferrate	
FTIR	Fourier-transform infrared	Phổ hồng ngoại
GCD	Galvanostatic charge-discharge	Nạp/xả dòng không đổi
HCF	Hexacyanoferrate	
HEHCF	High entropy hexacyanoferrate	
MHCF	Metal hexacyanoferrate	
Na-HEHCF	Rich sodium high entropy hexacyanoferrate	
Na-Ni _x Co _y HCF	Rich sodium nickel cobalt hexacyanoferrate	
NiHCF	Nickel hexacyanoferrate	
Ni _x Co _y HCF	Nickel cobalt hexacyanoferrate	
NMP	N-methyl-2-pyrrolidinone	
PB	Prussian Blue	

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
PBA _s	Prussian Blue Analogues	
PB-C	Prussian blue - citrate	
PB-T	Prussian blue - bitartrate	
PC	Pseudocapacitance	Giả tụ điện
PVDF	poly(vinylidene fluoride),	
PVA	Polyvinyl alcohol	
SEM	Scanning electron microscopy	Hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermogravimetric analysis	Phân tích nhiệt khối lượng
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Quang phổ quang điện tử tia X
XRD	X-Ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Cấu trúc tinh thể của một số PBAs.....	10
Bảng 1.2. Một số PB/PBAs sử dụng làm điện cực cho SC.....	20
Bảng 1.3. Ứng dụng của một số Fe-Ni-CoHCF.....	28
Bảng 2.1. Lượng tiền chất sử dụng điều chế $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ (III).....	35
Bảng 2.2. Lượng tiền chất điều chế $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na.....	36
Bảng 3.1. Thông số mạng tinh thể của CeHCF tính từ giản đồ XRD.....	43
Bảng 3.2. Hiệu suất Coulombic của CeHCF theo mật độ dòng.	48
Bảng 3.3. Thông số mạng tinh thể tính từ giản đồ XRD của PB.....	50
Bảng 3.4. Điện dung riêng của PB-T, PB-C và PB tính từ CV	54
Bảng 3.5. Điện dung riêng của PB-T, PB-C và PB tính từ GCDs.....	57
Bảng 3.6. Hiệu suất Coulombic của PB-T, PB-C và PB tính từ GCDs.....	57
Bảng 3.7. So sánh khả năng lưu trữ năng lượng điện hoá của một vài vật liệu điện cực trên cơ sở hexacyanoferrate điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa	58
Bảng 3.8. Thông số năng lượng của siêu tụ điện lắp ráp từ điện cực PB	59
Bảng 3.9. Hiệu suất Coulombic của devide lắp ghép từ PB	61
Bảng 3.10. Thông số mạng tinh thể của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$	63
Bảng 3.11. Điện dung riêng của NiHCF, $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ và CoHCF tính từ GCDs	69
Bảng 3.12. Hiệu suất Coulombic của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ khi lưu trữ K^+	71
Bảng 3.13. So sánh hiệu suất điện hoá của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ với các vật liệu trên cơ sở Ni- và Co- hexacyanoferrate ứng dụng trong tích trữ năng lượng điện hoá	72
Bảng 3.14. Hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$	75
Bảng 3.15. Hiệu quả điện hoá của thiết bị tạo từ vật liệu $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$	76
Bảng 3.16. Thông số mạng tinh thể của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF(II)}$	78
Bảng 3.17. Hiệu suất Coulombic của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ khi lưu trữ Na^+	86

Bảng 3.18. So sánh hiệu suất điện hoá của một số PBA trên cơ sở Ni, Co cho lưu trữ năng lượng.....	88
Bảng 3.19. Hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ Na-Ni ₃ Co ₁ HCF	90

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cơ chế tạo thành tinh thể Prussian Blue	3
Hình 1.2. Cấu trúc của Prussian Blue	4
Hình 1.3. Ô mạng cơ sở của $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ [5]	5
Hình 1.4. Mô phỏng vị trí của nước cấu trúc và nước xen kẽ trong PBAs	6
Hình 1.5. Các dạng công thức của PBAs	8
Hình 1.6. Các dạng pha tinh thể và sự chuyển dạng tinh thể của PB/PBAs trong các quá trình điện hóa	9
Hình 1.7. Hình thái học của NaMHCF (a, b) [11] và V/Fe PBA (c, d)	11
Hình 1.8. Hình thái học của $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (a), $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (b), NiPBA (c) và CoPBA (d).....	11
Hình 1.9. Cơ chế tác động của sodium citrate tới hình thái học của PBAs	12
Hình 1.10. Cơ chế minh họa tạo thành NaFeHCF từ $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp thủy nhiệt	13
Hình 1.11. Cơ chế hoạt động và hình dáng phổ CV, GCD của các loại siêu tụ và pin.....	16
Hình 1.12. So sánh các loại siêu tụ điện	17
Hình 1.13. So sánh về mật độ công suất và mật độ năng lượng của các thiết bị chuyển đổi và tích trữ năng lượng	18
Hình 2.1. Quy trình điều chế $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$	34
Hình 2.2. Sơ đồ mô tả quy trình tạo siêu tụ điện	38
Hình 3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (a) và cấu trúc tinh thể mô phỏng (b) của CeHCF.	42
Hình 3.2. Giảm đồ TGA (a) và FT-IR (b) của CeHCF	44
Hình 3.3. (a-d) Ảnh SEM của CeHCF.	45
Hình 3.4. Phổ EDX của CeHCF. Ảnh chèn: Ảnh SEM (trên) và thành phần nguyên tố của CeHCF (dưới).....	45
Hình 3.5. Phổ CV (a) và (b) C_s tính từ CV của CeHCF	46
Hình 3.6. Biểu đồ Randles–Sevcik của CeHCF.....	47
Hình 3.7. GCD (a); C_s tính toán từ GCD (b) của CeHCF.	48

Hình 3.8. Giảm đồ XRD của PB, PB-T và PB-C.....	50
Hình 3.9. Giảm đồ TGA của PB, PB-T và PB-C.....	51
Hình 3.10. Phổ FT-IR của PB, PB-T và PB-C.....	52
Hình 3.11. Ảnh SEM của PB-T (a-b), PB-C (c-d) và PB (e-f).	53
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).....	54
Hình 3.13. Biểu đồ Randles–Sevcik của PB-T (f), PB-C (g) và PB (h).	55
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).	56
Hình 3.15. Điện dung riêng (a) theo mật độ dòng và giảm đồ Nyquist của PB-T, PB-C và PB (b).	58
Hình 3.16. Hiệu suất điện hóa của siêu tụ 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.....	60
Hình 3.17. Giảm đồ XRD của $Ni_xCo_yHCF(III)$	62
Hình 3.18. Giảm đồ TGA (a), FTIR (b, c, d) của $Ni_xCo_yHCF(III)$	63
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).	64
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.	66
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).	67
Hình 3.22. Đóng góp công suất của Ni_1Co_2HCF (a-b); $NiHCF$ (c) và $CoHCF$ (d).....	68
H 38Hình 3.23. GCD của $NiHCF$ (a), $CoHCF$ (b) và Ni_1Co_2HCF (c); GCD ở 0,5 A/g (d).....	69
Hình 3.24. Điện dung riêng theo tốc độ quét (a); phổ EIS (b).	71
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.....	74

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.....	76
Hình 3.27. (a) Nhiễu xạ đồ XRD; (b) Phổ FTIR của NiHCF, CoHCF, Ni ₃ Co ₁ HCF, Na-Ni ₃ Co ₁ HCF.....	78
Hình 3.28. Ảnh TEM, SEM của Ni ₃ Co ₁ HCF (a, b); Ảnh TEM, SEM của Na-Ni ₃ Co ₁ HCF (c, d).	79
Hình 3.29. Phổ EDX của Na-Ni ₃ Co ₁ HCF.....	80
Hình 3.30. Phổ XPS của Na-Ni ₃ Co ₁ HCF.....	81
Hình 3.31. Các đường CV của NiHCF (a), CoHCF (b), Ni ₃ Co ₁ HCF (c), Na-Ni ₃ Co ₁ 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.	83
Hình 3.32. (a) Biểu đồ Randles-Sevcik; (b) log(I _{pa}) vs. log(v); (c) log(I _{pc}) vs. log(v); (d) Đóng góp công suất.....	85
Hình 3.33. (a) Đóng góp công suất; (b) Biểu đồ Nyquist.	86
Hình 3.34. Đường GCD của NiHCF (a), CoHCF (b), Ni ₃ Co ₁ HCF (c), Na-Ni ₃ Co ₁ HCF (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.	87
Hình 3.35. (a) CV của than hoạt tính (C) và Na-Ni ₃ Co ₁ HCF ở 10 mV/s. Hiệu suất linh kiện: (b) CV; (c) GCD; (d) C _s vs. dòng	90
Hình 3.36 (a) Biểu đồ Ragone; (b) Độ ổn định chu kỳ ở dòng điện 5 mA/cm ² . Hình chèn: Phổ EIS ở chu kỳ đầu tiên và sau 2000 chu kỳ.	91
Hình 3.37. Phổ CV của các vật liệu nghiên cứu trong luận án: (a) CeHCF; (b) PB; (c) Ni ₁ Co ₂ HCF và (d) Na-Ni ₃ Co ₁ HCF.	93
Hình 3.38. Phổ GCD của các vật liệu nghiên cứu trong luận án: (a) CeHCF; (b) PB; (c) Ni ₁ Co ₂ HCF và (d) Na-Ni ₃ Co ₁ HCF.....	94

MỞ ĐẦU

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 $\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$; $\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \dots$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \dots$ [1] 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, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ce}$) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện” là cần thiết, có tính khoa học và thực tiễn sâu sắc.

Mục tiêu 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.

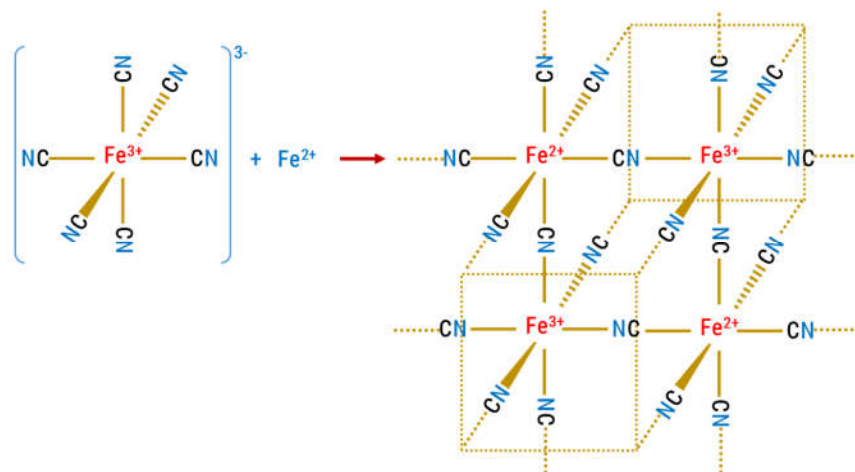
- Tổng hợp các hệ vật liệu trên cơ sở hexacyanoferrate , nghiên cứu đặc trưng tính chất vật liệu và tính chất điện hoá của chúng. Trên cơ sở đó thiết kế siêu tụ điện phù hợp cho mục tiêu chuyển hoá và tích trữ năng lượng.

- 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.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

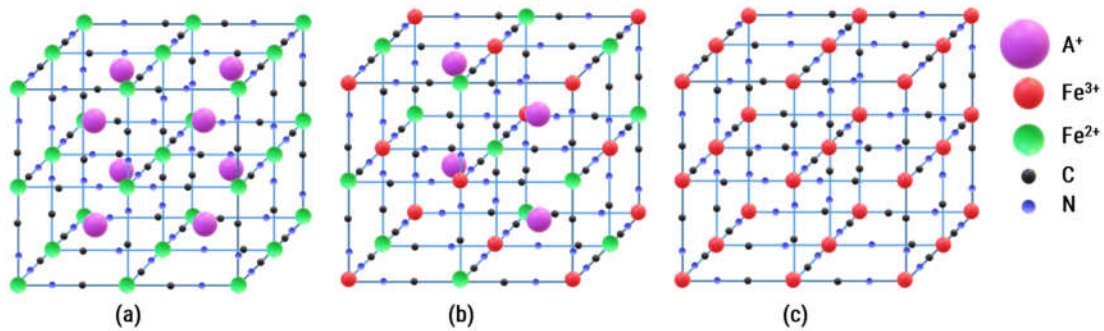
1.1. Cấu trúc của Prussian Blue

$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ - Iron(II) hexacyanoferrate(III), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ - Iron(III) hexacyanoferrate(II) với tên thông thường là Prussian Blue; ngoài ra còn được gọi với các tên khác như Berlin Blue, ferric ferrocyanide, ferric hexacyanoferrate. Được phát hiện một cách ngẫu nhiên lần đầu tiên năm 1704 ở Berlin bởi một họa sĩ tên là Heinrich Diesbach; khi ông muốn tạo ra một chất bột màu đỏ từ chất gốc màu cánh kiến, nhưng đã cho nhầm potash bị nhiễm hexacyanoferrate [2]. Đó là một chất màu nguyên chất rẻ tiền và dễ tiếp cận để vẽ tranh. Được đề cập trong tài liệu khoa học tại số đầu tiên của Hiệp hội Khoa học Hoàng gia Phổ (Royal Prussian Society of Sciences) nên nó có tên thông dụng là Prussian Blue [3]. Nó có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau, phương pháp truyền thống được sử dụng phổ biến nhất là đồng kết tủa trong môi trường nước bao gồm phản ứng giữa muối kim loại iron và phức hexacyanoferrate như muối Fe^{II} (ferrous) với ion phức $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (ferricyanide) tạo thành $\text{Fe}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ (Turnbull Blue) hoặc Fe^{III} (ferric) với ion phức $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ferrocyanide) tạo thành $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (Prussian Blue hay Berlin Blue). Trong nhiều năm, Turnbull Blue và Prussian Blue vẫn bị hiểu lầm là khác biệt cho đến khi Ludi xác định cả hai đều không thể phân biệt được [4]. Ngoài ra, còn hai kiểu kết hợp nữa giữa muối kim loại iron và phức hexacyanoferrate là muối Fe^{II} với ion phức $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ tạo thành $\text{Fe}_2^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2$ (Prussian White) hoặc Fe^{III} với ion phức $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ tạo thành $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (Prussian Yellow).



Hình 1.1. Cơ chế tạo thành tinh thể Prussian Blue

PB thuộc nhóm không gian Fm-3m với hằng số mạng từ 10 đến 10,9 Å. Trong giản đồ *hình 1.2(b)*, ion Fe^{3+} (màu đỏ) nằm tại các đỉnh và các tâm của các mặt của hình lập phương, ion Fe^{2+} (màu xanh) nằm ở trung điểm của các cạnh và tâm của hình lập phương. Một ion Fe^{3+} liên kết với 6 nguyên tử N, một ion Fe^{2+} liên kết với 6 nguyên tử C. Giữa Fe^{3+} và Fe^{2+} là một nhóm CN, tạo thành các bát diện đều với tâm là Fe^{3+} và Fe^{2+} . Trong một ô mạng cơ sở có số ion Fe^{3+} là $(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4)$; số ion Fe^{2+} là $(12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4)$; số C là $(24 \cdot \frac{1}{4} + 24 \cdot \frac{1}{2} + 6 = 24)$; số N là $(24 \cdot \frac{1}{4} + 24 \cdot \frac{1}{2} + 6 = 24)$. Vì vậy để trung hòa điện tích (nhóm CN có điện tích 1-) thì cần thêm 4 ion M^+ (K^+ , Na^+ , NH_4^+). Các ion M^+ này sẽ nằm xen kẽ trong các hốc bát diện của các ô mạng con. Công thức tương ứng là $\text{MFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ hoặc $\text{MFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.

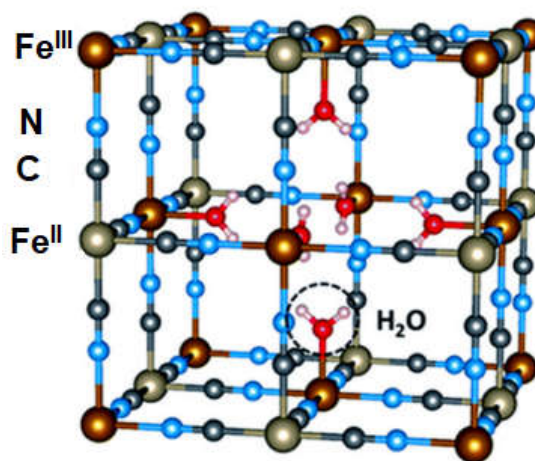


Hình 1.2. Cấu trúc của Prussian Blue

Khi bị khử, các ion Fe^{3+} chuyển thành ion Fe^{2+} như trong *hình 1.2 (a)*, khi đó trong 1 ô mạng cơ sở có 8 ion Fe^{2+} và 24 nhóm CN^- , vì vậy để trung hòa về điện cần có 8 ion M^+ . Công thức tương ứng sẽ là $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$.

Khi bị oxi hóa, các ion Fe^{2+} chuyển thành ion Fe^{3+} như trong *hình 1.2 (c)*, khi đó trong 1 ô mạng cơ sở có 8 ion Fe^{3+} và 24 nhóm CN^- , không cần thêm ion M^+ để trung hòa điện tích. Công thức tương ứng sẽ là $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.

Khi Fe^{3+} tác dụng với ion phức $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ tạo thành $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$. Nhưng trong 1 ô mạng cơ sở hoàn hảo lại có 4 ion Fe^{3+} , 4 ion Fe^{2+} và 24 cầu nối CN^- , không phù hợp với tỉ lệ hợp thức giữa Fe^{3+} với Fe^{2+} (4 : 3) và giữa Fe^{3+} với CN^- (4 : 18). Vì vậy, thực tế một ô mạng cơ sở của $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ sẽ bị khuyết đi 1 ion Fe^{2+} và 6 cầu nối CN^- ở tâm của ô mạng, và những vị trí khuyết thiếu này sẽ được thay thế bằng các phân tử H_2O (*hình 1.3*).



Hình 1.3. Ô mạng cơ sở của $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ [5]

Như vậy, khi cùng được tạo ra từ phản ứng của Fe^{3+} và $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, tùy thuộc vào cách trung hòa điện tích trong mạng tinh thể mà sẽ có hai loại hợp chất: thứ nhất là điện tích được trung hòa bởi các ion dương hóa trị I sẽ thu được $\text{MFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (hình 1.2 (b), lúc này sẽ có 4 ion M^+ nằm ở các hốc bát diện của 1 ô mạng cơ sở; thứ 2 là điện tích được trung hòa tự bản thân của Fe^{3+} và $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, khi đó sẽ tạo ra $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, trong ô mạng cơ sở của nó sẽ bị khuyết thiếu 1 ion Fe^{2+} và 6 cầu nối CN^- so với ô mạng hoàn hảo. Sự khác nhau này quyết định đến nhiều tính chất, trong đó đầu tiên là độ tan. Nếu như $\text{MFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ tan tốt trong nước thì $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ không tan trong nước.

1.2. Cấu trúc của Prussian Blue Analogues (PBAs)

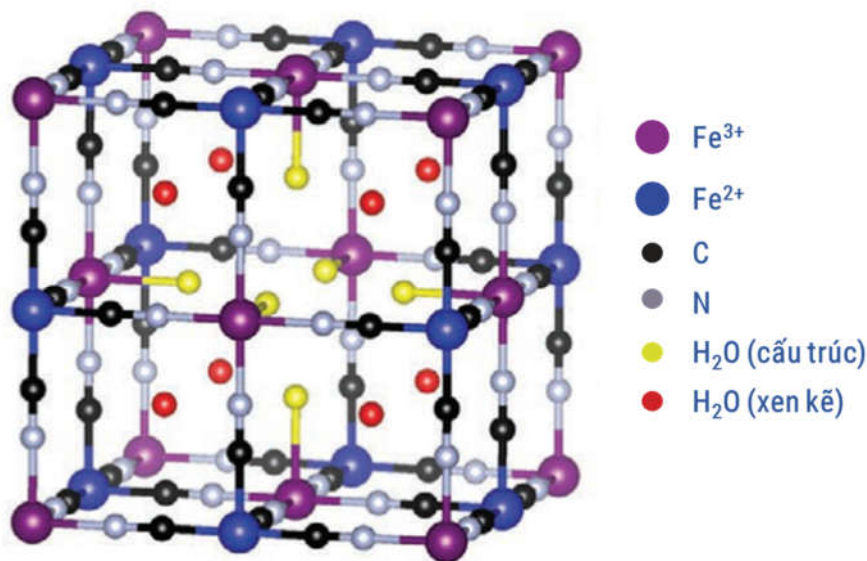
Khi thay kim loại Fe trong Prussian Blue bằng các kim loại khác sẽ thu được các chất có cấu trúc tương tự với Prussian Blue có dạng $\text{A}_x\text{T}[\text{M}(\text{CN})_6]$, trong đó A = Li, K, Na; T = Fe, Co, Mn, Cu, ...; M = Fe, Mn, Co, ... [1] được gọi chung là Prussian Blue Analogues (PBAs).

1.2.1. Nước cấu trúc trong tinh thể PBAs

Vì độ tan của các ferrocyanide và ferricyanide trong các dung môi hữu cơ là thấp, nên PBAs thường được điều chế trong môi trường nước. Vì vậy mà nước sẽ đi cùng mạng lưới tinh thể của vật liệu thu được. Có ba loại nước: nước hấp phụ trên bề mặt (adsorbed water), nước xen kẽ nằm phía trong tinh thể (zeoliteic water) và nước cấu trúc (coordinated water) – nước liên kết trực tiếp với các ion kim loại. Lượng

nước trong tinh thể PBAs có thể được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA). Phần khối lượng bị mất ở vùng nhiệt độ nhỏ hơn 200°C tương ứng với nước hấp phụ bề mặt và xen kẽ trong tinh thể, còn phần khối lượng bị mất ở vùng nhiệt độ 200°C đến 300°C tương ứng với nước cấu trúc. Nước bề mặt hoặc xen kẽ trong tinh thể có thể dễ dàng loại bỏ, vì liên kết giữa chúng với tinh thể chỉ là liên kết vật lý, còn nước cấu trúc thì khó loại bỏ hơn vì chúng tạo liên kết hóa học với các ion kim loại.

Trong quá trình điều chế PBAs, tùy thuộc vào tương quan hóa trị của các kim loại, sẽ xuất hiện một số lỗ trống (vacancies) trong mạng tinh thể để trung hòa về điện tích. Ví dụ, trong tinh thể của $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ sẽ có 25% lỗ trống $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, thường được biểu diễn tại tâm của ô mạng cơ sở (bỏ đi 1 ion Fe^{2+} và 6 cầu nối CN^-). Vì vậy mà 6 ion Fe^{3+} ở tâm của các mặt trong ô mạng cơ sở sẽ chưa được bão hòa, chúng sẽ liên kết với 6 phân tử H_2O để duy trì mạng tinh thể lập phương. Các phân tử H_2O này được gọi là nước cấu trúc. Ngoài ra, trong một ô mạng cơ sở còn có 8 ô mạng con, mỗi ô mạng con này lại có thể chứa được một phân tử H_2O ở tâm của nó (nước xen kẽ). Vì vậy, trong một ô mạng cơ sở có thể chứa được 14 phân tử H_2O [6]. Chúng ta thường hay gặp công thức $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0,75}.3,5\text{H}_2\text{O}$ được dùng để biểu diễn thay thế cho $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3.14\text{H}_2\text{O}$.



Hình 1.4. Mô phỏng vị trí của nước cấu trúc và nước xen kẽ trong PBAs [6].

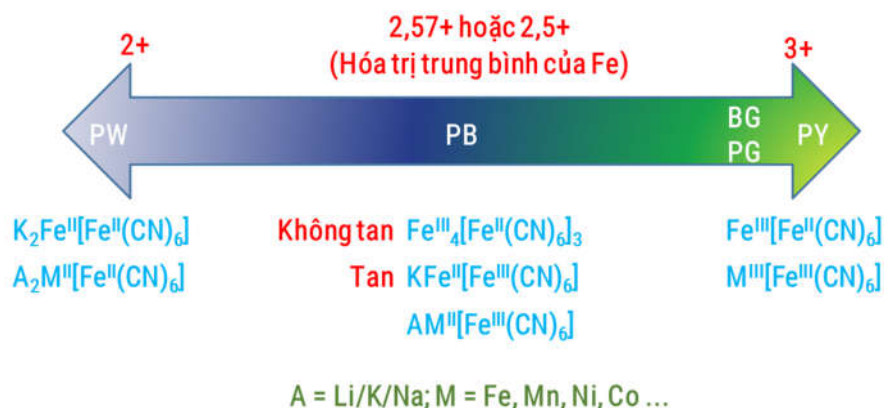
1.2.2. Lỗ trống – khuyết tật mạng tinh thể

Trong quá trình kết tủa nhanh để tạo PBAs, một số lỗ trống $M(CN)_6$ bị chiếm giữ bởi các phân tử nước cấu trúc, dẫn đến công thức thực tế thu được của PBAs là $A_xT[M(CN)_6]_\gamma \cdot \square_{1-\gamma} \cdot nH_2O$ ($0 < x < 2$ và $0 < \gamma < 1$), trong đó $\square$ là các lỗ trống $M(CN)_6$ [7]. Việc xuất hiện các lỗ trống này sẽ ảnh hưởng đến cấu trúc cũng như tính chất của PBAs. Nhiều lỗ trống $M(CN)_6$ hơn sẽ làm tăng lượng nước cấu trúc trong khung tinh thể PBAs, từ đó dẫn đến việc thúc đẩy quá trình phân hủy chất điện phân hữu cơ, gây ra tình trạng ăn mòn HF trong chất điện phân và thậm chí tự phân hủy ở điện áp cao. Cấu trúc của mạng tinh thể sẽ bị hư hại do sự phân bố ngẫu nhiên các lỗ trống khuyết tật mạng tinh thể gây ra nguy cơ sụp đổ cấu trúc mạng tinh thể trong quá trình di chuyển của ion M^+ ; vì vậy không đảm bảo được cho phản ứng điện hóa thuận nghịch khi sử dụng PBAs làm cathode. Các lỗ trống khuyết tật mạng tinh thể có thể cung cấp nhiều vị trí tạo mầm hơn cho các phản ứng phụ giữa vật liệu catốt và chất điện phân. Theo nguyên lý trung hòa điện, các lỗ trống tích điện dương sẽ làm giảm hàm lượng hấp thu ion M^+ trong mạng tinh thể gây ra sự suy giảm hiệu suất điện hóa. Cuối cùng, các lỗ trống sẽ làm mất tính toàn vẹn liên tục của mạng tinh thể, từ đó làm giảm khả năng dẫn điện của vật liệu PBAs [8].

Để giảm thiểu các lỗ trống khuyết tật mạng tinh thể này, có thể tiến hành theo 3 phương pháp đó là: thực hiện quá trình tổng hợp với tốc độ chậm, sử dụng các tác nhân ổn định hoặc tăng hàm lượng của các ion kim loại hóa trị I bằng cách tăng tỷ lệ của chúng trong dung dịch phản ứng.

1.2.3. Cấu trúc của PBAs

Prussian Blue được chia thành hai nhóm chính: tan và không tan. Công thức của PB hòa tan là $AFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot nH_2O$, trong đó n có giá trị từ 1 đến 5, và A là cation hóa trị I, chẳng hạn như ion potassium, ion natri hoặc ion amoni. Mặt khác, công thức của PB không hòa tan là $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot mH_2O$, trong đó m dao động từ 14 đến 16 [9]. PB tan và không tan được đặt tên như vậy bởi vì PB tan có xu hướng tạo ra các tinh thể nhỏ hơn kích thước mesophase điển hình, tạo thành dung dịch keo trong suốt màu xanh đậm; trong khi đó PB không tan tạo thành các tinh thể lớn hơn có xu hướng kết tụ và kết tủa. Tương tự như với PB, PBAs cũng được chia thành hai nhóm chính là tan và không tan.

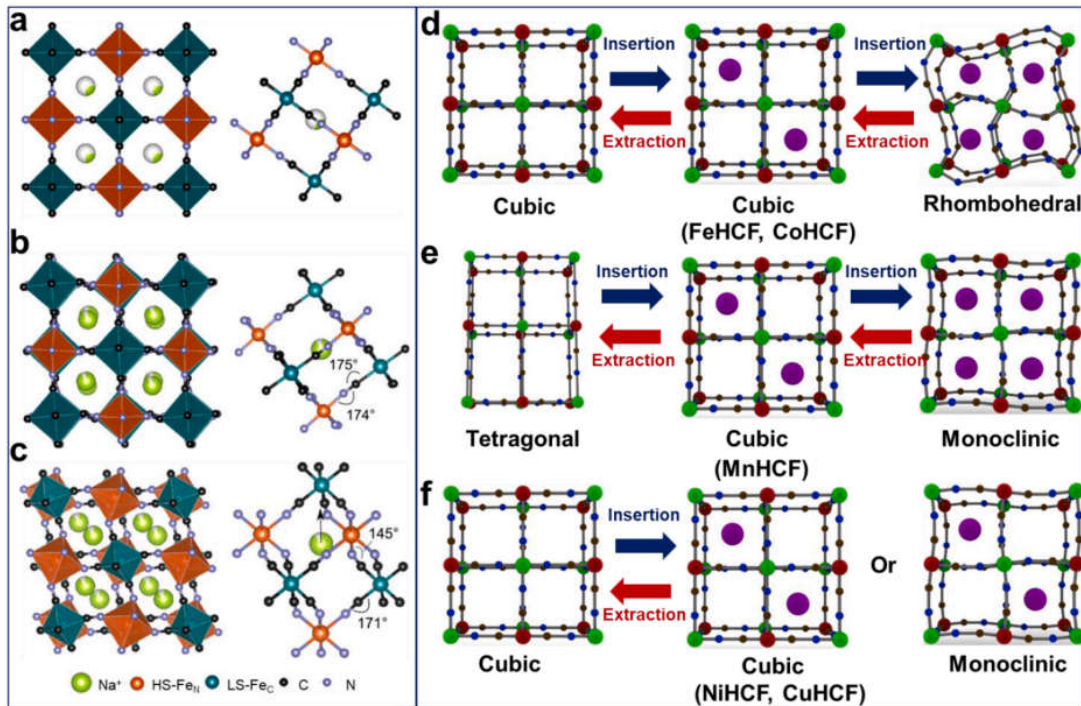


Hình 1.5. Các dạng công thức của PBAs [6].

Pha tinh thể của PB/PBA có thể phát triển từ dạng lập phương, đơn tà, hình thoi, đến cấu trúc tứ giác; điều này phụ thuộc rất lớn vào lượng phân tử nước tinh thể, cation kim loại kiềm A^+ và loại kim loại chuyển tiếp. Nhìn chung, FeHCF có cấu trúc pha lập phương (hình 1.6. a), khi lượng ion A^+ ngày càng tăng (giá trị x trong công thức $A_xT[M(CN)_6]_y \cdot \square_{1-y} \cdot nH_2O$ tăng), lực hút Coulomb đối với N sẽ tăng lên, dẫn đến mạng lưới của khung được mở rộng dần dần. Đối với Na_xFeHCF , khi giá trị x đạt tới hơn 1,5, sự phân bố không đối xứng của các electron từ các ion kim loại chuyển tiếp trong quỹ đạo bị suy biến sẽ gây ra các hiệu ứng che chắn điện tử khác nhau theo các hướng khác nhau trên các cation khách, dẫn đến sự chuyển pha lập phương sang pha đơn nghiêng thông qua biến dạng cấu trúc với sự mở rộng thể tích 6,5% của ô mạng cơ sở (hình 1.6. b). Tiếp tục loại bỏ các phân tử nước tinh thể sẽ giảm lực đẩy Pauli trong hệ thống, tinh thể chuyển tiếp từ cấu trúc đơn nghiêng sang cấu trúc hình thoi với mức độ biến dạng cao hơn (hình 1.6. c).

Sự biến đổi về cấu trúc cũng đã được quan sát trong quá trình xảy ra các phản ứng điện hóa, khi các ion A^+ được chèn/trích xuất ra khỏi mạng tinh thể, FeHCF và CoHCF thường trải qua quá trình chuyển đổi giữa các pha lập phương và hình thoi. Khác với FeHCF và CoHCF, MnHCF có sự thay đổi lớn hơn do biến dạng cấu trúc của bát diện Mn- N_6 gây ra bởi ảnh hưởng của hiệu ứng Jahn-Teller. Kết quả là, MnHCF trải qua một chuyển đổi ba giai đoạn từ pha đơn nghiêng, pha lập phương sang pha tứ giác. Đối với NiHCF và CuHCF có tính chất trơ về mặt điện hóa. Các loại Ni^{2+} và Cu^{2+} , khung tinh thể lập phương chỉ bị biến dạng một phần tạo thành cấu trúc đơn nghiêng hoặc thậm chí là pha phi cấu trúc chuyển tiếp trong các phản ứng

điện hóa. Khác với Na^+ , việc đưa K^+ vào có thể lực đẩy Pauli nhiều hơn và do đó hạn chế sự co rút của mạng, dẫn đến giảm sự chuyển pha



Hình 1.6. Các dạng pha tinh thể và sự chuyển dạng tinh thể của PB/PBAs trong các quá trình điện hóa [10].

1.3. Các phương pháp điều chế PBAs

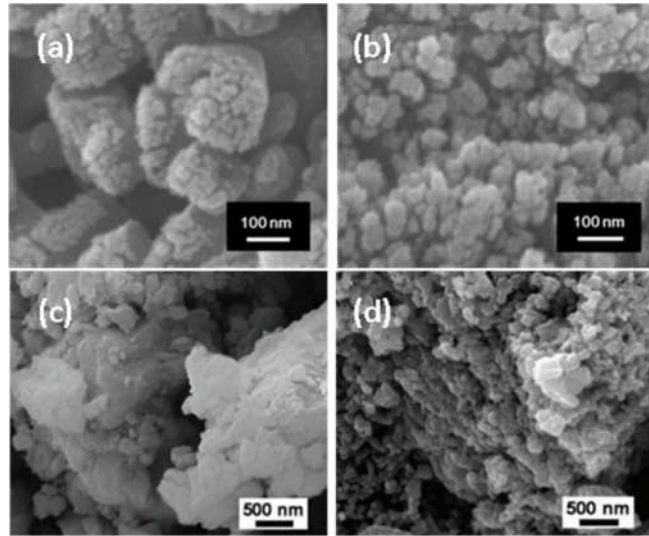
1.3.1. Phương pháp đồng kết tủa

Cách thức thực hiện chung của phương pháp đồng kết tủa đó là dung dịch chứa các ion kim loại được nhỏ giọt chậm xuống dung dịch chứa phức cyanide của Fe(III), Fe(II), Co(II), Mn(II)... Kết tủa tạo thành được già hóa thời gian nhất định, sau đó ly tâm, lọc, rửa và sấy để loại nước. Tính chất của sản phẩm thu được sẽ phụ thuộc nhiều yếu tố như thành phần, tỷ lệ các tiền chất, thời gian già hóa, nhiệt độ và thời gian sấy.

Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, dễ thực hiện, nhưng khó điều khiển được hình thái học của sản phẩm. Vì tích số tan của các PBAs đều rất bé nên quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể xảy ra gần như ngay lập tức và đồng thời, nên vật liệu tạo ra có hình dạng không xác định và không đồng nhất, có nhiều khuyết tật mạng và nước trong tinh thể [11, 12]. Bảng 1.1. thể hiện cấu trúc của một số PBAs [6].

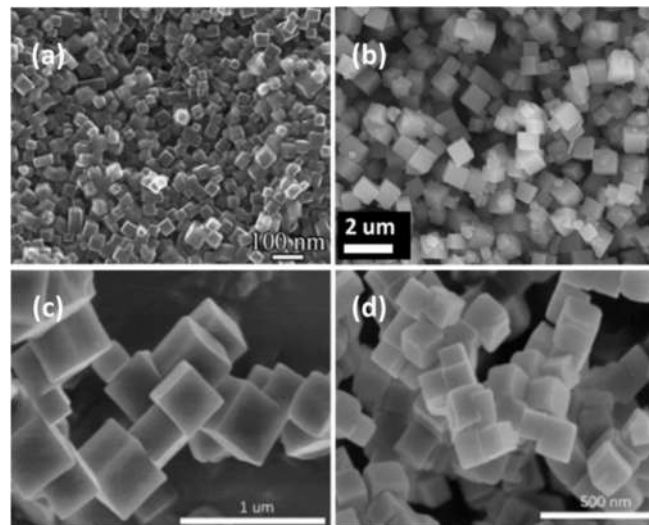
Bảng 1.1. Cấu trúc tinh thể của một số PBAs

TT	PBAs	%m H ₂ O	Kiểu mạng tinh thể	Nhóm mạng tinh thể	Thông số
1	Fe[Fe(CN) ₆] _γ	20	c	Fm-3m	a=b=c=10,18 Å; β = 90 ⁰
2	Na _{0,69} Fe[Fe(CN) ₆] _{0,93}	18	c	Fm-3m	a=b=c=10,22 Å; β = 90 ⁰
3	Na _{1,81} Fe[Fe(CN) ₆]	12	m	p21/n	a=10,43; b=7,51; c=7,27 Å; β = 92,35 ⁰
4	Na _{1,88} Fe[Fe(CN) ₆]	1	r	R-3	a= b=6,54; c=18,88 Å; γ = 120 ⁰
5	K _{0,12} Fe[Fe(CN) ₆] _{0,75}	25	c	Fm-3m	a=b=c=10,30 Å; β = 90 ⁰
6	K _{1,64} Fe[Fe(CN) ₆] _{0,89}	7	m	p21/n	a=10,13; b=7,26; c=7,03 Å; β = 92,35 ⁰
7	Na _{1,38} Mn[Fe(CN) ₆] _{0,91}	15,3	c	Fm-3m	a=b=c=10,53 Å; β = 90 ⁰
8	Na _{1,90} Mn[Fe(CN) ₆] _{0,99}	10,3	m	p21/n	a=10,59; b=7,54; c=7,34 Å; β = 92,12 ⁰
9	K _{1,99} Mn[Fe(CN) ₆] _{0,94}	4	m	p21/n	a=10,11; b=7,33; c=6,97 Å; β = 90,06 ⁰
10	Na _{0,67} Co[Fe(CN) ₆] _{0,67}	15,3	c	Fm-3m	a=b=c=10,3 Å; β = 90 ⁰
11	Na _{1,44} Co[Fe(CN) ₆] _{0,76}	6,7	m	p21/n	a=10,33; b=7,46; c=7,19 Å; β = 91,27 ⁰
12	Na _{0,68} Ni[Fe(CN) ₆] _{0,72}	22,6	c	Fm-3m	a=b=c=10,3 Å; β = 90 ⁰



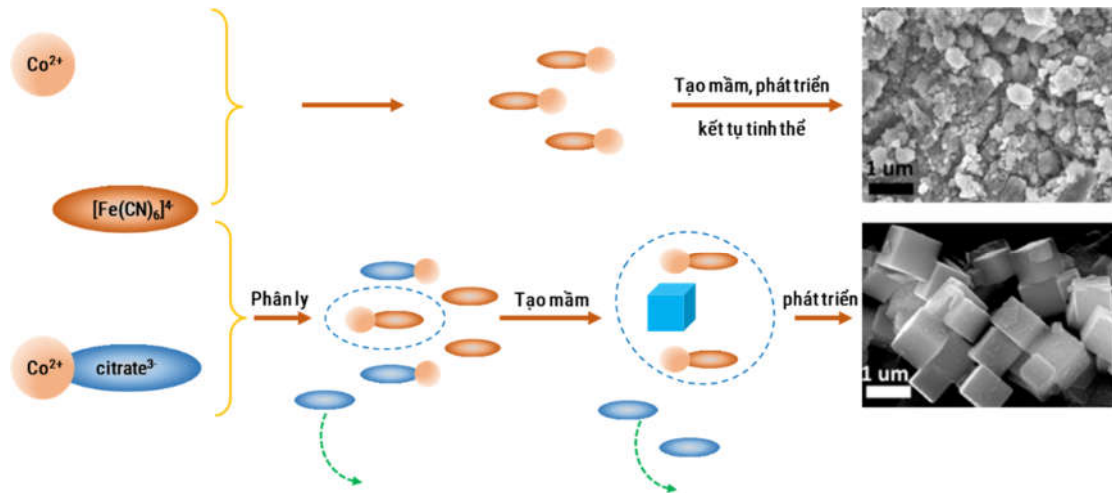
Hình 1.7. Hình thái học của NaMHCF (a, b) [11] và V/Fe PBA (c, d) [12]

Để khắc phục nhược điểm trên, một tác nhân ổn định hóa được cho thêm vào quá trình tổng hợp vật liệu. Khi sử dụng thêm trisodium citrate cùng với FeCl_2 và $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sẽ thu được $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có hình dạng khối lập phương [13]. $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được điều chế từ CoCl_2 , $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và trisodium citrate cũng có dạng khối lập phương [14]. Khi cho $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ cùng với trisodium citrate tác dụng với NiCl_2 sẽ thu được NiPBA, còn nếu tác dụng với CoCl_2 sẽ thu được CoPBA, cả hai đều có hình dạng khối lập phương [15].



Hình 1.8. Hình thái học của $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (a) [13], $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (b) [14], NiPBA (c) và CoPBA (d) [15]

Cơ chế của việc tạo thành hình thái học xác định (lập phương) là do các ion M^{n+} trước tiên kết hợp với ion citrate^{3-} để tạo ra phức chất M^{n+} - citrate^{3-} . Vì các phức này bền nên chúng đóng vai trò lưu giữ và chỉ nhả từ từ ion M^{n+} , sau đó ion M^{n+} mới kết hợp được với hexacyanoferrate để tạo thành các mầm tinh thể ban đầu. Các ion citrate^{3-} tích điện âm nên chúng hấp thụ được trên bề mặt các mầm tinh thể này làm chậm tốc độ phát triển của tinh thể và ngăn chặn sự kết tụ của các tinh thể. Vì vậy mà các PBAs tạo ra có hình dạng đẹp và đơn phân tán, giảm thiểu được đáng kể các khuyết tật mạng tinh thể [14].



Hình 1.9. Cơ chế tác động của sodium citrate tới hình thái học của PBAs [14].

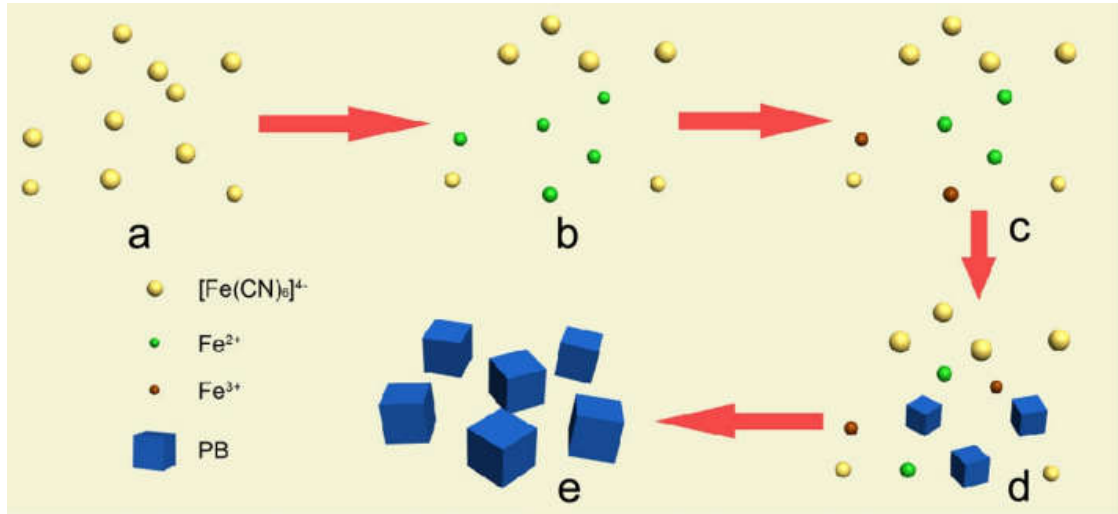
1.3.2. Phương pháp thủy nhiệt

Trong phương pháp thủy nhiệt, ion phức $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ giải phóng chậm ion Fe^{2+} trong môi trường acid ở nhiệt độ 60°C , sau đó Fe^{2+} sẽ bị oxi hóa thành Fe^{3+} bởi O_2 trong không khí, cặp ion này sẽ phản ứng với lượng dư $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ tạo ra PB [16].

Phương pháp này chỉ cần sử dụng một tiền chất chứa Fe, các bước tiến hành đơn giản nhưng lại tạo ra sản phẩm có hình thái học ổn định, điện dung điện hóa cao và ổn định (điện dung riêng 170 mAhg^{-1} và không bị suy giảm sau 150 chu kỳ nạp/xả ở mật độ dòng 25 mA g^{-1}).

Áp dụng nguyên lý đó, để điều chế FeHCF giàu Na ($\text{Na}_{1+x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) dùng cho pin Na-ion thì NaCl, PVP và $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được hòa tan trong dung dịch HCl tạo dung dịch đồng nhất. Sau đó tiến hành thủy nhiệt ở 80°C trong 10h. Sản phẩm thu được đem ly tâm, rửa và sấy khô sẽ thu được $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [17]. Ưu điểm của

phương pháp thủy nhiệt là đơn giản, vì thế mà dễ dàng khảo sát được ảnh hưởng của hàm lượng Na (điều chỉnh lượng NaCl đầu vào) đến tính chất của sản phẩm. Khi hàm lượng Na càng lớn thì lượng lỗ trống và nước cấu trúc sẽ càng giảm, khiến cho hình thái học lập phương của sản phẩm bền vững, điện dung điện hóa cao (100 mAhg^{-1}) và ổn định (97% sau 400 vòng nạp/ xả).



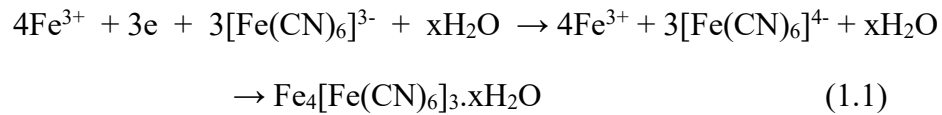
Hình 1.10. Cơ chế minh họa tạo thành NaFeHCF từ $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp thủy nhiệt [16].

Ưu điểm của phương pháp này là tiền chất sử dụng ban đầu chỉ có 1 chất nên phù hợp để tổng hợp PBAs chỉ chứa một kim loại chuyển tiếp cả ở cầu nội và cầu ngoại (dạng $\text{A}_x\text{M}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nên có thể áp dụng để điều chế nhiều loại PBAs khác nhau. Nhưng đồng thời với đó các phân tử nước cũng tham gia vào cấu trúc của vật liệu điều chế được, điều này cũng sẽ ảnh hưởng không nhỏ đến khả năng ứng dụng sau này của vật liệu.

1.3.3. Phương pháp kết tủa điện hóa

Phương pháp kết tủa điện hóa ít được sử dụng hơn nhưng nó lại hiệu quả khi điều chế PBAs có dạng dây hoặc ống nano. Một hệ điện hóa gồm 3 điện cực, trong đó điện cực glassy carbon là điện cực làm việc, điện cực calomen bão hòa là điện cực so sánh còn điện cực tấm platin là điện cực đối được sử dụng để điều chế $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ lên trên màng polycarbonate. Màng polycarbonate được quấn cố định quanh điện cực làm việc, sau đó hệ 3 điện cực được nhúng trong dung dịch chứa FeCl_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, H_3BO_4 và KCl . Sau đó tiến hành kỹ thuật dòng - thời gian

(chronoamperometry – một điện thế sóng vuông được áp vào điện cực làm việc, dòng điện trên điện cực lúc này sẽ là một hàm của thời gian) với điện thế 0,3V (so với điện cực calomen) trong 30 phút, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sẽ được lắng đọng trực tiếp lên trên màng polycarbonate [18]. Phương trình phản ứng xảy ra là:



Khi sử dụng điện cực làm việc là lá nhôm xốp đã được anode hóa, thì $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tạo ra ở dạng ống nano ở lần lắng đọng đầu tiên, sau nhiều lần lắng đọng thì tạo thành một màng phủ quanh các tường của các lỗ rỗng của tấm nhôm.

1.4. Ứng dụng của PBAs làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện

1.4.1. Đặc điểm của siêu tụ điện

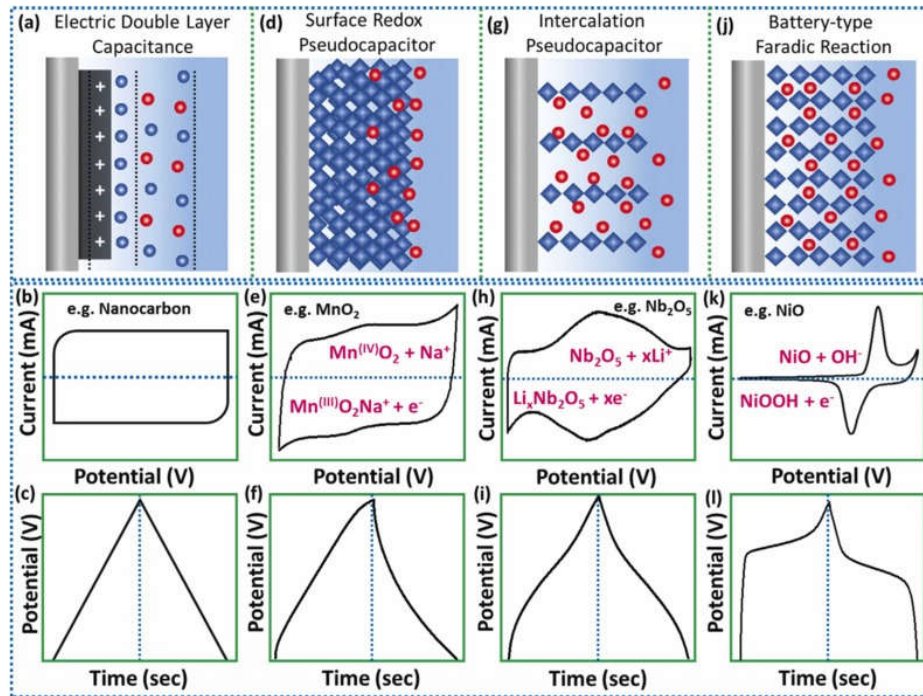
Trái ngược với tụ điện thông thường lưu trữ năng lượng trong điện trường, tụ điện lớp kép (Electric Double Layer Capacitor – EDLC) lưu trữ năng lượng điện trong trường tĩnh điện. Hoạt động của EDLC tập trung vào sự hấp phụ và giải hấp vật lý của các ion ở bề mặt phân cách điện cực/chất điện phân. Khi sạc điện, có sự chênh lệch điện thế giữa các điện cực, các ion dương và âm từ chất điện phân sẽ bị hút về phía các điện cực có điện tích trái dấu, tạo ra hai lớp điện tích kép ở hai bên. Sự tích tụ điện tích ở bề mặt này dẫn đến việc lưu trữ năng lượng. Trong EDLC, không có phản ứng hóa học nào xảy ra. Đây là đặc điểm khác biệt với pin nơi việc lưu trữ năng lượng liên quan đến phản ứng oxi hóa khử. Bản chất vật lý của việc lưu trữ điện tích trong EDLC góp phần kéo dài tuổi thọ của chúng vì vật liệu bị biến đổi tối thiểu theo thời gian (cơ chế hoạt động cụ thể của EDLC được trình bày trong *phụ lục 2*).

Cấu trúc của giả tụ tương tự của pin Li-ion, ngoại trừ hai điện cực của giả tụ được chế tạo giống hệt nhau (cơ chế hoạt động của pin lithium ion - LIB được trình bày trong *phụ lục 1*). Giả tụ điện có điện dung riêng, mật độ năng lượng lớn hơn so với EDLC. Điều này là do cơ chế faradaic tận dụng được cả phần thể tích bên trong và bề mặt của điện cực. Thông thường, mật độ năng

lượng của giả tụ điện (pseudocapacitance – PC) gấp đôi EDLC, còn điện dung thì cao hơn gấp 10 đến 100 lần. Trên thực tế, các lớp điện tích kép đóng góp rất ít vào điện dung của PC, mà nguyên lý hoạt động của PC là lưu trữ năng lượng điện bằng cơ chế faradaic. Tùy thuộc vào vật liệu điện cực, chất điện phân mà có 3 cơ chế faradaic chính đã được xác định, tương ứng với 3 loại PC đó là: giả tụ lắng đọng dưới thế khử (*underpotential deposition*), giả tụ oxi hóa khử (*redox pseudocapacitance*) và giả tụ xen kẽ (*intercalation pseudocapacitance*) [19] (cơ chế hoạt động của các loại giả tụ được trình bày trong *phụ lục 3*).

Sự khác biệt cơ bản giữa các phản ứng oxi hóa khử trong siêu tụ điện so với trong pin là nó xảy ra thuận nghịch rất nhanh với sự chuyển điện tử mà không có bất kỳ sự thay đổi pha nào của các phân tử điện cực. Chúng không liên quan đến việc tạo ra hoặc phá vỡ các liên kết hóa học. Các nguyên tử hoặc ion góp phần tạo nên điện dung giả chỉ đơn giản bám vào cấu trúc nguyên tử của điện cực và các điện tích được phân bố trên các bề mặt bằng các quá trình hấp phụ vật lý. So với pin, các quá trình faradaic của siêu tụ điện nhanh hơn và ổn định hơn nhiều theo thời gian vì chúng không tạo thành các liên kết hóa học mới cũng như không có sự biến đổi pha của vật liệu điện cực.

Tuy nhiên, điều quan trọng là phải lưu ý rằng các tụ điện giả thường biểu hiện mật độ công suất thấp hơn so với EDLC do hoạt động chậm trễ của phản ứng Faradaic. Ngoài ra, phản ứng oxi hóa khử trong tụ điện giả cũng có thể gây ra sự giãn nở và sự co lại của các điện cực, dẫn đến tuổi thọ cơ học và chu kỳ kém ổn định. Những yếu tố này phải được xem xét và giải quyết cẩn thận để đảm bảo hiệu suất và tuổi thọ tối ưu của tụ điện giả. Sự khác nhau về cơ chế hoạt động của các loại siêu tụ và pin được thể hiện qua sự khác nhau trong hình dáng của phổ CV và GCD như *hình 1.11*.



Hình 1.11. Cơ chế hoạt động và hình dáng phổ CV, GCD của các loại siêu tụ và pin

Đặc điểm chung của siêu tụ điện là có tốc độ sạc và xả nhanh cũng như tuổi thọ cao, nhưng lại kém về khả năng lưu trữ năng lượng. Mặt khác, pin có mật độ năng lượng cao, tức là chúng có thể lưu trữ một lượng năng lượng đáng kể, nhưng chúng có tốc độ sạc và xả chậm hơn và vòng đời ngắn hơn. Siêu tụ điện lai nhằm mục đích thu hẹp những khoảng trống này bằng cách kết hợp những tính năng tốt nhất của siêu tụ điện và pin truyền thống, nhằm tạo ra giải pháp lưu trữ năng lượng tiên tiến hơn vừa có khả năng sạc và xả nhanh chóng đồng thời lưu trữ một lượng năng lượng đáng kể.

Ở khía cạnh khác, siêu tụ điện có ưu điểm là điện dung lớn và điện trở thấp nhưng nhược điểm là điện áp làm việc của các siêu tụ điện hiện có rất thấp ($< 3,5$ V), điều này đã hạn chế các ứng dụng của nó. Để đáp ứng yêu cầu về điện áp cao, thông thường nhiều siêu tụ điện sẽ được mắc nối tiếp với nhau, nhưng khi đó tổng điện dung của thiết bị lưu trữ năng lượng giảm và điện trở trong tăng lên. Siêu tụ điện lai đã giải quyết được vấn đề điện áp này. Ngoài ra, nó còn giảm được hiện tượng tự phóng điện của các siêu tụ điện.

Vật liệu điện cực được lựa chọn theo cách sao cho chúng hoàn thiện động học để không có sự mất cân bằng trong tốc độ nạp/xả giữa 2 điện cực. Dựa trên cấu hình điện cực, có 3 loại SC lai [20]:

(i) Tụ lai bất đối xứng: Tích hợp các quá trình Faradaic và không Faradaic bằng cách kết nối cực âm EDLC (phần lớn vật liệu gốc cacbon) với cực dương giả tụ điện.

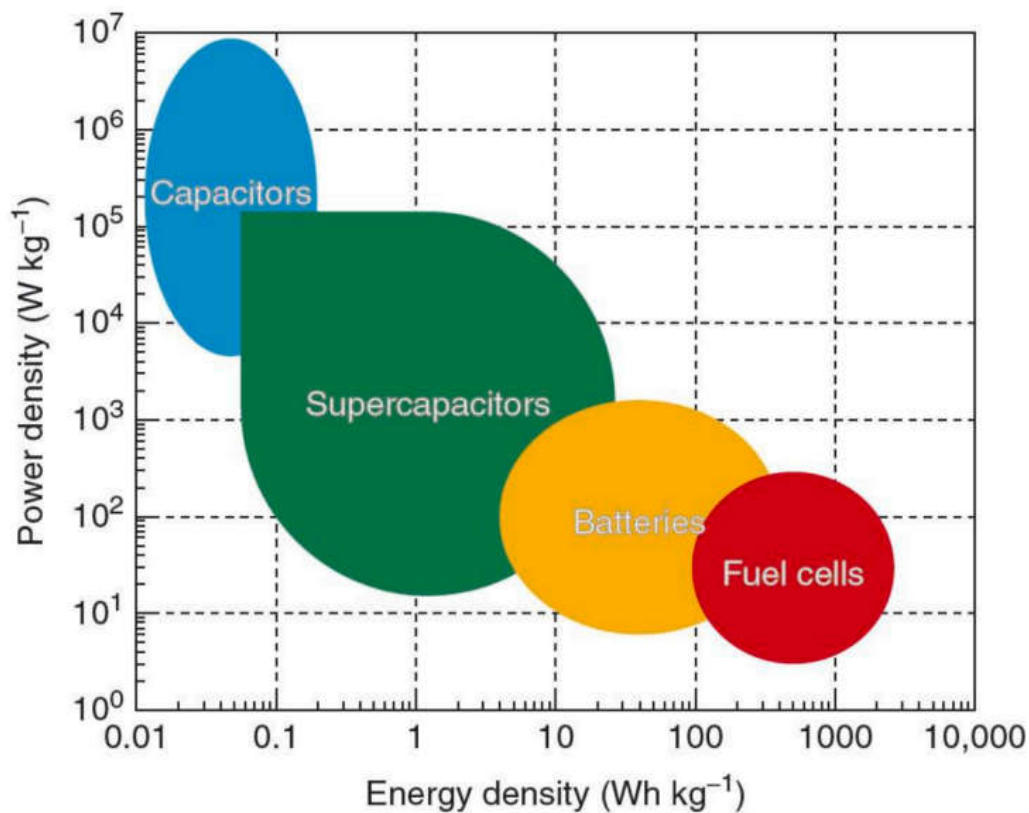
(ii) Tụ lai dùng pin: Ghép hai điện cực khác nhau, một điện cực siêu tụ điện (mật độ công suất cao) với một điện cực pin (mật độ năng lượng cao).

(iii) Tụ lai composite: Kết hợp vật liệu gốc carbon như than hoạt tính (AC), graphene với các polyme dẫn điện (PANi, PPy) hoặc oxide kim loại (NiO, Fe_2O_3) trong một điện cực.

SIÊU TỤ ĐIỆN			
PHÂN LOẠI	EDLC	GIẢ TỤ	SIÊU TỤ LAI
LOẠI THÀNH PHẦN		Lắng đọng dưới thể khử Oxi hóa khử Chèn	Bất đối xứng Kiểu pin Composite
CƠ CHẾ LƯU TRỮ	TÍNH ĐIỆN thông qua hình thành lớp điện tích kép	ĐIỆN HÓA Thông qua chuyển đổi điện tích Faradic	KẾT HỢP tính điện và điện hóa
VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC	Các vật liệu trên cơ sở Cacbon	Oxit kim loại, sulfur, nitrua, polime dẫn	Vật liệu của EDLC, giả tụ, pin (theo cấu trúc của siêu tụ lai)
ƯU ĐIỂM	Độ dẫn điện tốt, độ bền chu kỳ cao	Dung lượng riêng cao, mật độ công suất cao	Mật độ công suất và mật độ năng lượng cao
NHƯỢC ĐIỂM	Mật độ năng lượng thấp	Độ dẫn điện thấp, Độ bền chu kỳ không cao	Độ bền chu kỳ ở mức vừa phải

Hình 1.12. So sánh các loại siêu tụ điện

Siêu tụ lai tích trữ điện tích cho cathode bằng cách hấp phụ/giải hấp bề mặt được gọi là quá trình không faradic và lưu trữ điện tích cho anode bằng cách xen kẽ gọi là quá trình faradic. Với các điện cực dạng pin, việc lưu trữ điện tích có tính trung hòa faradic. Vì lưu trữ điện tích bằng cả hai quá trình faradic và không faradic nên loại bỏ được những nhược điểm của EDLC và giả tụ điện. Chúng có giá thành thấp, mang lại đặc tính hoạt động tốt hơn, hoạt động trong phạm vi nhiệt độ rộng, mật độ năng lượng cao, mật độ công suất cao, độ bền cơ học, độ ổn định theo chu kỳ cao và điện trở thấp. Siêu tụ điện lai chủ yếu được sử dụng làm nguồn điện trong xe điện.



Hình 1.13. So sánh về mật độ công suất và mật độ năng lượng của các thiết bị chuyển đổi và tích trữ năng lượng [21].

Đến đây, ta có cái nhìn khái quát về đặc điểm, vai trò của siêu tụ điện đó chính là cầu nối giữa tụ điện và pin điện hóa, để thỏa mãn các yêu cầu vừa về mật độ năng lượng vừa về mật độ công suất.

1.4.2. PBAs ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện

Bảng 1.2 thống kê những nghiên cứu gần đây về ứng dụng PB/PBAs cho SC. Ví dụ MnHCF được dùng làm cathode cho SC Na-ion dạng nước và vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ làm anode [22]. Sự kết hợp sử dụng hai vật liệu này, cùng với chất điện phân trung tính dạng nước, đã mang lại điện dung riêng 96 F.g^{-1} tại 1 mA.cm^{-2} , điện áp làm việc $1,8 \text{ V}$ và mật độ năng lượng ấn tượng là $27,9 \text{ Wh.kg}^{-1}$ và mật độ công suất là $2,2 \text{ kW.kg}^{-1}$. Mặc dù có cấu trúc mạng tinh thể 3D và nhiều kênh dẫn electron và ion, hiệu suất điện hóa của PBAs vẫn bị hạn chế bởi độ dẫn điện thấp và độ kết tụ cao. Hơn nữa, PBAs có xu hướng bị hòa tan dần trong quá trình phóng nạp. Để giải quyết những thách thức này, một số định hướng đã được nghiên cứu, bao gồm: (1) tăng diện tích bề mặt riêng để tăng vị trí phản ứng của PBAs, (2) tối ưu hóa thành phần và cấu trúc tinh thể, (3) lắng đọng điện hóa trực tiếp PBAs trên các bề mặt như kim loại quý hoặc thép không gỉ và (4) kết hợp cùng với vật liệu dẫn điện để tạo ra các vật liệu tổng hợp.

Diện tích bề mặt riêng của PBAs được tăng lên bằng cách tạo ra cấu trúc vi hộp rỗng và kích thước nhỏ. CoHCF được điều chế bằng phản ứng trao đổi ion của MnHCF với Co^{2+} có diện tích bề mặt riêng cao $693 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, điện dung riêng cao 288 F.g^{-1} ở mật độ dòng $0,5 \text{ A.g}^{-1}$, duy trì công suất lớn 153 F.g^{-1} ngay cả ở mật độ dòng điện cao 20 A.g^{-1} và độ ổn định tốt khi duy trì điện dung $93,1\%$ sau 8000 chu kỳ. Mặt khác HSC Na-ion sử dụng CoHCF có hình dạng lập phương siêu nhỏ làm cực dương và than hoạt tính làm cực âm hoạt động ở điện áp ổn định 2 V , cung cấp mật độ năng lượng, mật độ công suất cao và độ bền tốt [23].

Khi nghiên cứu về tỉ lệ thành phần trong CoHCF thấy rằng khi tăng tỉ lệ Co trong CoHCF đã dẫn đến sự ra đời của khuyết tật mạng, làm tăng độ xốp và độ mở của kết cấu tinh thể. Điều này dẫn tới sự thuận lợi cho các ion Na^+ di chuyển trong mạng tinh thể CoHCF. Ở tỉ lệ Co:Fe lý tưởng là 3:2, CoHCF có điện dung riêng là 250 F.g^{-1} ở 5 mV.s^{-1} trong dung dịch điện phân Na_2SO_4 $0,5\text{M}$. Giá trị này lớn hơn xấp xỉ 30% so với CoHCF không khuyết tật với tỉ lệ Co:Fe là 1:1 [24]. Khi sử dụng CoHCF kết hợp cùng graphene để tạo HSC có điện áp làm việc $\sim 2,4 \text{ V}$ ở mật độ công suất là $2,5 \text{ kW.kg}^{-1}$ và mật độ năng lượng lên tới $34,4 \text{ Wh.kg}^{-1}$.

Bảng 1.2. Một số PB/PBAs sử dụng làm điện cực cho SC

PB/PBAs	Vật liệu	Dung dịch điện ly	Điện dung riêng (F/g)	Độ ổn định (%/chu kỳ)	ED (Wh/kg) PD (kW/kg)	TLTK
NiHCF	NiHCF/MWCNT	NaCl 1M	1035 (0,05 A/g)	92,7/10000 (2 A/g)	56,2/8	[25]
FeHCF	FeHCF/MWCNT	KCl 1M	28,2	88/1000	7,7/0,2	[26]
CoHCF	CoHCF/MWCNT	Na ₂ SO ₄ 1M	648,5 (1,4 A/g)	94,3/3000 (2 A/g)	140,7/5	[27]
MnHCF	MnHCF/MWCNT	Na ₂ SO ₄ 1M	370,4 (1 A/g)	87,4/2000 (1 A/g)	35,7/3,9	[28]
FeHCF	Glucose-PB-rGO	KCl 1M	428,8 (0,25 A/g)	94/1000 (2 A/g)	-	[29]
NiCoHCF	NiCoHCF/CNTs	KCl 4M	600 (0,2 A/g)	94/2000 (1 A/g)	30/1,4	[30]
NiHCF	NiHCF/PDDA/rGO	Na ₂ SO ₄ 0,5M	1320 (0,2 A/g)	87,2/10000 (1 A/g)	58,7/6,4	[31]
FeHCF	Graphene@PB-5	Na ₂ SO ₄ 0,5M	445 (0,5 A/g)	87,5/5000 (5 A/g)	20,1/2,7	[32]
NiCoHCF	NiCoHCF/rGO	Na ₂ SO ₄ 0,5M	466 (0,2 A/g)	90/1000 (0,2 A/g)	41,4/3,9	[33]
NiHCF	NiHCF/CTAB/rGO	Na ₂ SO ₄ 0,5M	415 (0,2 A/g)	92/1000 (0,2 A/g)	36,8/8	[34]
CoHCF	CoHCF/rGO	Na ₂ SO ₄ 0,5M	340 (1 A/g)	92/1000 (10 A/g)	39,6/20	[35]
MnHCF	MnHCF/GO	Na ₂ SO ₄ 1M	279,3 (0,3 A/g)	65,3/2000 (0,8 A/g)	-	[36]

PB/PBAs	Vật liệu	Dung dịch điện ly	Điện dung riêng (F/g)	Độ ổn định (%/chu kỳ)	ED (Wh/kg) PD (kW/kg)	TLTK
CuCoHCF	CuCoHCF@AC	NaNO ₃ 0,4M	156,8 (0,4 A/g)	90/2000 (0,4 A/g)	65,3/4,3	[37]
FeHCF	HeHCF@SAC	KCl 1M	264 (5 A/g)	94,8/1500 (5 A/g)	-	[38]
NiHCF	NiHCF/MnO ₂	Na ₂ SO ₄ 0,5M	199,6 (1 A/g)	91,2/500 (5 A/g)	60,3/42	[39]
MnHCF	MnHCF/MnO ₂	Na ₂ SO ₄ 0,5M	225,6 (5 mV/s)	81/1000 (5 A/g)	40,3/6,5	[40]
CoHCF	CoHCF/CNF/PPy	Na ₂ SO ₄ 1M	512 (0,5 A/g)	87,7/2000 (0,5 A/g)	102/0,63	[41]
CoHCF	CoHCF@FeOOH	KCl 3M	932,2 (5,3 A/g)	99/1000 (0,5 A/g)	82,9/0,53	[42]
FeHCF	FeHCF-PPy-GO	KNO ₃ 1M	525,4 (5 A/g)	96/2000 (5 A/g)	40,2/42,3	[43]
NiHCF	NiHCF/GN/SS	KNO ₃ 1M	700 (1 A/g)	89/6000 (1 A/g)	-	[44]
CuHCF	CuHCF/GN/SS	KNO ₃ 1M	570 (1 A/g)	96/1000 (1 A/g)	-	[44]
FeHCF	FeHCF-PPy-CB	KCl 1M	163,7 (1 mV/s)	98,3/2000 (1 A/g)	18,1/10,7	[45]
MnHCF	MnHCF/rGO	Na ₂ SO ₄ 0,5M	612 (1 A/g)	91,2/4000 (5 A/g)	26,9/18,3	[46]
NiHCF	NiHCF/PANI/CNT	KNO ₃ 1M	430,7 (2mA/cm ²)	74,3/1000 (2 mA/cm ²)	-	[47]
CoHCF	CoHCF//MoO ₃ @CF	Na ₂ SO ₄ 0,5M	122 (1 A/g)	74/10000 (4 A/g)	67,8/1,0	[48]

PB/PBAs	Vật liệu	Dung dịch điện ly	Điện dung riêng (F/g)	Độ ổn định (%/chu kỳ)	ED (Wh/kg) PD (kW/kg)	TLTK
NiHCF	NiHCF/CFs	KNO ₃ 1M	476 (0,2 A/g)	92,5/8000 (10 A/g)	-	[49]
FeHCF	CSN- HeHCF@MnO ₂	Na ₂ SO ₄ 1M	315,3 (1 A/g)	85,5/20000 (20 A/g)	46,1/18	[50]
NiHCF	NiHCF/PANI/CF	Na ₂ SO ₄ 1M	718,7 (1 A/g)	80/1000 (20 A/g)	22,1/1,75	[51]
CoHCF	CoHCF/PANI/CF	Na ₂ SO ₄ 0,5M + H ₂ SO ₄ 0,5M	723,8 (1 A/g)	80/1000 (20 A/g)	19,2/1,75	[51]

Để khắc phục độ dẫn hạn chế của PB/PBAs nguyên bản và cải thiện điện dung của chúng, một phương pháp hiệu quả được sử dụng đó là kết hợp với các chất khác như các chất nền carbon dẫn điện (graphene, CNTs và AC), các oxide kim loại (MnO_2 , oxide iron) hoặc các polyme dẫn điện (PPy, PANI, PEDOT: PSS). Những sự kết hợp này nhằm mục đích nâng cao tổng thể độ dẫn điện và độ ổn định của PB/PBAs.

Vật liệu tổng hợp graphene@PB được tích hợp bằng cách sử dụng PVP như một chất kết dính, với các hạt nano PB được đóng gói dày đặc ở cả hai mặt của graphene. Sự kết hợp của với các tấm graphene làm tăng diện tích bề mặt và tạo điều kiện cho sự vận chuyển điện tử của PB, trong khi sự hiện diện của PB ở dạng hạt đã ngăn cản việc xếp chồng các tấm graphene. Vì vậy mà điện dung tối đa đạt được là 445 F.g^{-1} ở mật độ dòng $0,5 \text{ A.g}^{-1}$. Khi sử dụng cùng với AC tạo HSC thì điện dung đạt được là $44,61 \text{ F.g}^{-1}$ ở mật độ dòng là $0,5 \text{ A.g}^{-1}$, cùng với phạm vi điện áp hoạt động rộng là $2,0 \text{ V}$ [32].

Các oxide manganese bao gồm MnO_2 , Mn_2O_3 và Mn_3O_4 đã được nghiên cứu rộng rãi như là vật liệu đầy hứa hẹn cho các giả tụ điện vì có nhiều trạng thái oxi hóa ổn định, thế khử cao ($\sim 0,8 \text{ V}$ so với Ag/AgCl), điện dung riêng cao (1300 F.g^{-1}), cấu trúc và hình thái tinh thể riêng biệt, độ ổn định tốt, chi phí thấp, và trữ lượng phong phú. Vì vậy mà chúng thường được sử dụng kết hợp với nhiều loại vật liệu khác và PBAs cũng không phải ngoại lệ. Khi phủ một lớp mỏng MnO_2 lên MnHCF thu được MnHCF/ MnO_2 sử dụng làm cực dương của HSC, có điện dung tương đối lớn là $225,6 \text{ F.g}^{-1}$ ở tốc độ quét 5 mV.s^{-1} [40].

Ngoài ra, PBAs còn được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực khác như xúc tác cho phản ứng OER, lĩnh vực y sinh, tách muối tạo nước ngọt từ nước biển ...

Trong các hệ vật liệu trên cơ sở prussian blue ứng dụng làm vật liệu cho siêu tụ điện, thì hệ vật liệu với thành phần kim loại chuyển tiếp là Ni, Co được quan tâm nghiên cứu rộng rãi vì có nhiều ưu điểm về độ ổn định cấu trúc cũng như cho điện dung riêng lớn.

1.5. Các nghiên cứu về hệ vật liệu Fe-Ni-CoHCF

FeHCF được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa, cho hiệu quả tương đối tốt khi ứng dụng làm vật liệu cathode cho pin Na – ion [52]. $5 \cdot 10^{-3}$ mol $K_3[Fe(CN)_6]$ phản ứng vừa đủ với 10^{-2} mol $FeCl_3$, già hoá sản phẩm ở $60^\circ C$ trong 6h; lọc tách, rửa kết tủa bằng nước cất và acetone; sau đó sấy ở $60^\circ C$ trong 6h thu được FeHCF. Vật liệu FeHCF có màu xanh đậm, cấu trúc lập phương với hằng số mạng là $a = 10,18 \text{ \AA}$. FeHCF (70%) được phối trộn cùng ketjen black carbon (15%), carbon dẫn (5%) và polytetrafluoroethylene (10%) để tạo điện cực làm việc (cathode). Kết hợp điện cực làm việc cùng với anode là sodium kim loại, chất điện li là $NaPF_6$ trong ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC/DEC 50 : 50% về thể tích) được pin dạng cúc áo 2032. Điện dung (tính theo vật liệu FeHCF) là tương đối cao, 120 mAh/g; độ ổn định tương đối tốt khi còn duy trì 87% điện dung sau 500 chu kỳ phóng nạp ở tốc độ $20C$.

Mức độ hoàn hảo của tinh thể FeHCF có sự ảnh hưởng lớn đến hiệu quả tích trữ ion Na^+ khi sử dụng làm vật liệu cathode cho pin Na – ion [53]. Khi sử dụng phương pháp đồng kết tủa để điều chế, bằng cách cho 2 mmol $FeCl_3$ phản ứng nhanh với 1,5 mmol $Na_4[Fe(CN)_6]$; già hoá sản phẩm ở $70^\circ C$ trong 4h; lọc tách, rửa kết tủa; sau đó sấy khô thu được FeHCF có mức độ tinh thể thấp (L – PB). FeHCF có mức độ tinh thể cao được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt. $Na_4[Fe(CN)_6]$ là nguồn ion iron duy nhất; trong môi trường acid (HCl) và nhiệt độ cao ($70^\circ C$), $[Fe(CN)_6]^{4-}$ phân huỷ tạo ion Fe^{2+} ; ion này kết hợp cùng với $[Fe(CN)_6]^{4-}$ tạo thành FeHCF. Thời gian thủy nhiệt dài (24h), làm cho sản phẩm thu được có mức độ hoàn hảo của tinh thể tốt hơn (H – PB), được thể hiện ở giản đồ XRD, ảnh SEM và phổ FT-IR. FeHCF (60%) được phối Ketjen black (30%) và 10% chất kết dính poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) sử dụng làm vật liệu cho cathode; lượng vật liệu hoạt động khoảng 2 mg/cm^2 . Chất điện li là dung dịch $NaClO_4$ trong ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC) (tỉ lệ 1 : 1 về khối lượng) và thêm vào 10% fluoroethylene carbonate (FEC). Sử dụng glass microfiber filter (grade GF/A) là màng ngăn giữa cathode với anode là kim loại Na để tạo pin cúc áo CR2016. Bán pin sử dụng H – PB cho điện dung tương đối tốt là 78 mAh/g ở tốc độ nạp xả là $100C$, và độ ổn định tốt khi duy trì được 62% điện dung ở tốc độ nạp xả $10C$ sau 2000 chu kỳ.

Khi nhỏ từ từ dung dịch FeCl_3 vào dung dịch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ thu được FeHCF [54]. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, tác giả chỉ khuấy đều hỗn hợp 30 phút, sau đó lọc, rửa và sấy kết tủa ở 80°C trong 8h mà không có thời gian già hoá sản phẩm; nên hình thái học của sản phẩm không ổn định. FeHCF (75% được phối trộn cùng acetylene black (20%) và chất dẫn PTFE (5%)), sau đó phết lên tấm thép không gỉ để tạo điện cực làm việc. Sử dụng phương pháp đo 3 điện cực, với điện cực đối là điện cực platinum tấm, điện cực so sánh là điện cực calomen, dung dịch điện li là KNO_3 1M. Ở tốc độ quét 0,2 A/g, điện dung riêng FeHCF thu được là 425 F/g khi tính theo GCD.

Các nghiên cứu về FeHCF đã được thực hiện là tương đối nhiều, nhưng chủ yếu định hướng ứng dụng làm vật liệu điện cực cho các pin ion kim loại, hiện có rất ít các nghiên cứu tối ưu hoá quá trình điều chế FeHCF với định hướng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.

NiHCF có tính ổn định tốt nên cho hiệu quả điện hoá cao, vì vậy mà được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. NiHCF điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa cho thấy hiệu quả tốt khi sử dụng làm vật liệu điện cực dương cho pin Na – ion [55]. NiCl_2 (5 mmol) và một lượng tương tự $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ được hoà tan với nước deion để tạo 200 mL dung dịch A. 5 mmol $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 10 mmol NaCl và 1,5 gam PVP-K30 được sử dụng để tạo 200 mL dung dịch B. Dung dịch A được nhỏ từ từ vào dung dịch B. Hỗn hợp phản ứng được để già hoá 24h ở nhiệt độ phòng, sau đó lọc, rửa và sấy chân không ở 80°C trong 12h. NiHCF (70% về khối lượng) được phối trộn cùng acetyene black (5%), ketjen black (15%) và 10% poly(tetrafluoroethylene); hỗn hợp vật liệu được phết lên tấm nhôm mỏng với lượng NiHCF sử dụng khoảng $5,5 \text{ g/cm}^2$. Khi tạo bán pin theo chuẩn CR2032, kim loại Na sẽ được sử dụng là anode; khi tạo pin đầy đủ thì carbon rắn được sử dụng làm anode. Dung dịch điện li là NaClO_4 1M trong dung môi ethylene carbonate/diethyl carbonate (1 : 1 theo thể tích), bổ sung thêm 2% fluoroethylene carbonate. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ cho thấy hiệu quả tương đối tốt khi hình thái học của NiHCF đều có dạng lập phương rõ nét với kích thước khoảng 200 nm. Điện dung riêng đạt được của vật liệu NiHCF khi nạp xả ở tốc độ 0,2C là 68,3 mAh/g. Độ ổn định tương đối tốt khi điện dung riêng còn lại 74,6% sau 800 chu kỳ ở tốc độ nạp xả 50C. Với pin đầy đủ, NiHCF có mật độ năng lượng là 210,5

Wh/kg. Các kết quả điện hoá này là tương đối tốt, nhưng vẫn cần cải thiện thêm nếu muốn sử dụng NiHCF là vật liệu điện cực dương cho pin Na – ion.

NiHCF kết hợp cùng carbon nano đa tường (MWCNTs) để tăng khả năng dẫn điện ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện [25]. Vật liệu lai P4VP-g-MWCNT được điều chế bằng cách trộn 20 mg MWCNTs với 1 mL 4-ethenylpyridine trong 50 mL nước dưới sự hỗ trợ của vi sóng. Sục khí nitrogen vào hỗn hợp trong 15 phút để đuổi hết khí oxygen. Sau đó 18 mg $K_2S_2O_8$ được thêm vào, quá trình polymer hoá bắt đầu ở $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, khuấy liên tục trong 24h sau đó được làm nguội về nhiệt độ phòng. Ly tâm, rửa kết tủa bằng dung dịch HCl 1M và alcohol sẽ thu được P4VP-g-MWCNT. NiHCF/P4VP-g-MWCNT được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa. Dung dịch Ni^{2+} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ được thêm vào cốc có chứa sẵn P4VP-g-MWCNT và acetic acid, hỗn hợp được khuấy đều trong 24 h. NiHCF được hình thành và phát triển trên mạng lưới P4VP-g-MWCNT. Sau đó, ly tâm thu kết tủa, rửa bằng nước deion và ethanol. Để so sánh, NiHCF nguyên chất được điều chế bằng cách tương tự nhưng không có P4VP-g-MWCNT. Khi sử dụng dung dịch điện ly là NaCl 1M, NiHCF/P4VP-g-MWCNT cho điện dung riêng là 1035 F/g ở tốc độ quét 0,05 A/g; cao hơn nhiều so với NiHCF nguyên chất là 523 F/g. Việc kết hợp NiHCF với MWCNT cho thấy hiệu quả cao khi sử dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện nhưng quá trình điều chế lại qua nhiều bước phức tạp, khó ứng dụng ở quy mô lớn hơn.

CoHCF khi điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ thấp sẽ có kích thước hạt nhỏ hơn, khuyết tật mạng tinh thể cao, hàm lượng ion Na^+ thấp; ngược lại, ở nhiệt độ cao thì kích thước hạt lớn hơn, khuyết tật mạng tinh thể thấp và hàm lượng ion Na^+ cao [56]. CoHCF được điều chế từ dung dịch chứa 3 mmol $Co(NO_3)_2$ cùng với 10 mmol trisodium citrate ($Na_3C_6H_5O_7$) được nhỏ từ từ vào dung dịch chứa 2 mmol $Na_4Fe(CN)_6$, khuấy đều ở một nhiệt độ xác định ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) trong 10h. Hỗn hợp phản ứng được để yên 12h (già hoá), sau đó lọc, rửa thu kết tủa, sấy chân không ở $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 12h. Khi điều chế ở nhiệt độ thấp, trạng thái số oxi hoá của cobalt chủ yếu là +2; ngược lại, khi điều chế ở nhiệt độ cao thì trạng thái oxi hoá của cobalt chủ yếu là +3. Khả năng lưu trữ Na^+

của CoHCF được kiểm tra bằng phép đo 3 điện cực với dung dịch điện li là Na_2SO_4 1M. Với các mẫu điều chế ở nhiệt độ thấp, quãng đường khuếch tán của Na^+ trong mạng tinh thể ngắn hơn, mức độ biến dạng cấu trúc ít hơn nên điện dung riêng thu được cao hơn và độ ổn định tốt hơn so với các mẫu điều chế ở nhiệt độ cao.

CoHCF được kết hợp của MnO_2 để tăng khả năng dẫn điện, tăng số lượng cặp oxi hoá khử, từ đó nâng cao điện dung riêng và độ ổn định khi ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện [57]. MnO_2 ở dạng tấm nano được phân tán trong nước với sự hỗ trợ của vi sóng. Hoà tan 0,6 mmol CoCl_2 và 0,9 mmol potassium citrate vào nước được dung dịch A. Dung dịch B chứa 0,4 mmol $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được nhỏ từ từ vào dung dịch. Tiếp tục khuấy hỗn hợp 10 phút, sau đó già hoá trong 24h ở nhiệt độ phòng. Ly tâm, rửa thu kết tủa, sấy ở 60°C trong 12h. CoHCF/ MnO_2 cho điện dung riêng là 385 F/g khi sử dụng dung dịch điện li Na_2SO_4 0,1M ở tốc độ quét 1 A/g; cao gấp 1,4 lần so với CoHCF (274 F/g) và cao gấp 2,2 lần so với MnO_2 (179 F/g). Trên phổ CV (dải điện thế khảo sát từ -0,1 đến 1,0 V) cho thấy các đỉnh oxi hoá khử ứng với các cặp $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ và $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Khi ghép nối cùng với carbon hoạt tính để tạo một siêu tụ đơn giản có điện thế hoạt động tương đối cao là 2,0 V; mật độ năng lượng 37,6 Wh/kg và mật độ công suất 1,1 kW/kg.

Các nghiên cứu về NiHCF, CoHCF là tương đối nhiều, nhưng vẫn cần thêm các nghiên cứu để tối ưu hoá các điều kiện của quá trình điều chế, dung dịch điện ly để nâng cao hiệu quả khi sử dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện, đặc biệt là việc kết hợp ưu thế của Ni và Co trong cùng một loạt vật liệu.

Bảng 1.3. Ứng dụng của một số Fe-Ni-CoHCF

MHCF	Vật liệu	Dung dịch điện ly	Điện dung riêng (F/g)	Độ ổn định (%/chu kỳ)	Mật độ năng lượng (Wh/kg) Mật độ công suất (kW/kg)	TLTK
FeHCF	FeHCF	KNO ₃ 1M	425 (0,2 A/g)	73/1000 (1,4 A/g)	-	[54]
CoHCF	CoHCF	KNO ₃ 1M	261,5 (0,2 A/g)	80,2/1000 (1,4 A/g)	-	[54]
NiHCF	NiHCF	KNO ₃ 1M	574,7 (0,2 A/g)	87,5/1000 (1,4 A/g)	-	[54]
CoHCF	CoHCF//AC	Na ₂ SO ₄ 0,5M	81 (1 A/g)	92,4/3000 (5 A/g)	47/20	[58]
CoHCF	CoHCF//AC	Na ₂ SO ₄ 0,5M	79 (1 A/g)	91,1/3000 (5 A/g)	43,8/27,7	[59]
NiHCF	Meso-NiHCF	Na ₂ SO ₄ 1M	184 (5 mV.s)	64/1000 (1 A/g)	-	[60]
CoHCF	Meso-CoHCF	Na ₂ SO ₄ 1M	295 (5 mV/s)	50/1000 (1 A/g)	-	[60]
NiHCF	Meso-NiHCF	NaClO ₄ 1M	149 (5 mV/s)	95/1000 (1 A/g)	-	[60]
CoHCF	Meso-CoHCF	NaClO ₄ 1M	169 (5 mV/s)	80/1000 (1 A/g)	-	[60]
CoHCF	CoHCF//AC	Na ₂ SO ₄ 0,5M	78 (1 A/g)	89/5000 (5 A/g)	42,5/21,1	[23]

1.6. Các nghiên cứu về PBAs ở Việt Nam, các kết quả đã đạt được và định hướng phát triển

Nghiên cứu sinh Phùng Kim Phú đã thực hiện luận án tại Đại học Sư phạm 1 Hà Nội năm 2011 với nội dung chế tạo vật liệu prussian blue $M_xA_y[B(CN)_6]_z.nH_2O$ và nghiên cứu ảnh hưởng của các kim loại chuyển tiếp lên một số tính chất của chúng. Trong đó, tác giả đã chế tạo thành công các hệ vật liệu với M là Na, K, Rb; A là Ni, Co, Mn và B là Fe, Cr. Các hệ vật liệu điều chế được có kích thước hạt trong khoảng dưới 100 nm, có dạng hình cầu hoặc lập phương. Tác giả nghiên cứu sâu về ảnh hưởng của thành phần kim loại đến tính chất quang và tính chất từ của vật liệu.

Thạc sĩ Phạm Thị Quỳnh Lương cùng cộng sự tại Viện công nghệ xạ hiểm đã nghiên cứu nhiệm vụ cấp Bộ Khoa học và Công nghệ với nội dung nghiên cứu chế tạo chất hấp thu K-Ni-hexacyanoferrate (II) gắn trên zeolite để loại bỏ ion Cs từ chất thải phóng xạ lỏng và phương pháp ổn định hóa chúng. Trong đó K-Ni-hexacyanoferrate (II) được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa từ muối $Ni(NO_3)_2$ và $K_4[Fe(CN)_6]$, trong môi trường nước với sự có mặt của zeolite. K-Ni-hexacyanoferrate (II) tạo thành có sự gắn kết chặt chẽ với chất mang zeolite cho hiệu quả hấp thu đạt trên 99,9 và 78,5% trong dung dịch Cs^+ 100mg/L, đạt bão hòa sau 3 và 5 giờ trong nước cất và nước biển tương ứng. Điện dung trao đổi ion Cs^+ cực đại là 158,7 và 98,0 mg/g tương ứng trong môi trường nước cất và nước biển.

Nhóm nghiên cứu của tác giả Nguyễn Trọng Điệp tại Học viện Quân y đã tổng hợp thành công viên nén chứa ferric hexacyanoferrate dùng để điều trị nhiễm độ thallium và cesium [61]. Nhóm nghiên cứu đã sử dụng ferric hexacyanoferrate thương mại cùng các tá dược khác để chế tạo viên nén, và cho thấy hiệu quả cao trong việc hấp thu thallium và cesium. Với định hướng loại bỏ các ion Cs^+ và Sr^{2+} trong dung dịch nước, nhóm nghiên cứu của tác giả Nguyễn Đình Trung tại Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh đã tổng hợp

copper hexacyanoferrate từ CuSO_4 và $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [62]. Copper hexacyanoferrate có kích thước hạt nhỏ (10 – 30 nm) và cho thấy hiệu quả tương đối tốt khi điện dung hấp thu Cs^+ là 143,95 mg/g, Sr^{2+} là 79,26 mg/g ở pH = 6.

Nghiên cứu sinh Lê Thị Hà Lan đã thực hiện luận án tại Đại học Đà Lạt, điều chế $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ dùng để hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trong môi trường nước (năm 2022). Khi cho CuCl_2 , CoCl_2 và NiSO_4 phản ứng với $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sẽ thu được $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; phản ứng với $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sẽ thu được $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Các vật liệu điều chế được có kích thước nm, nhưng không có hình thái học khối lập phương. Hiệu quả hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} là cao (từ 90% đến 100%) ở các nồng độ ban đầu tương đối thấp (khoảng 50 mg/L).

Như vậy, có thể thấy rằng, PBAs cũng đã giành được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trong nước, tuy nhiên số lượng nghiên cứu và các kết quả chưa nhiều, chưa tương xứng với tiềm năng ứng dụng của PBAs, đặc biệt là ứng dụng trong lĩnh vực chuyển hoá và tích trữ năng lượng. Vì vậy, hướng nghiên cứu của luận án về họ hợp chất prussian blue định hướng ứng dụng trong tích trữ năng lượng điện hoá vừa mang ý nghĩa thực tiễn, vừa mang tính thời sự.

1.7. Định hướng và mục tiêu của luận án

Từ những kết quả nghiên cứu tổng quan cho thấy rằng, các hợp chất PBAs có cấu trúc lập phương tâm mặt với mạng tinh thể mở, có thể dễ dàng điều khiển hình thái, tồn tại nhiều khuyết tật mạng tinh thể cũng như nước cấu trúc tạo nhiều kênh dẫn cho việc chèn/trích xuất các ion kim loại vào/ra là cơ sở để có thể sử dụng cho nhiều ứng dụng, trong đó đặc biệt là lĩnh vực chuyển đổi và tích trữ năng lượng.

Có 3 phương pháp chính để tổng hợp PBAs đó là phương pháp đồng kết tủa, phương pháp thủy nhiệt và phương pháp lắng đọng điện hoá, mỗi phương pháp đều có ưu – nhược điểm nhất định. Trong đó phương pháp đồng kết tủa được lựa chọn để

sử dụng cho thực nghiệm của luận án vì có thể tạo ra nhiều hệ vật liệu với các đặc điểm thành phần, cấu trúc khác nhau, thuận lợi cho các nghiên cứu tối ưu hoá ứng dụng chuyển đổi và tích trữ năng lượng điện hoá.

PBAs có thể sử dụng làm vật liệu điện cực cho các loại pin ion Na^+ , K^+ và các ion kim loại hoá trị cao như Mg^{2+} , Al^{3+} hoặc làm vật liệu điện cực chế tạo siêu tụ điện. Cả pin và siêu tụ điện đều có thể chế tạo trong các hệ dung môi nước hoặc dung môi không nước.

Mặc dù có cấu trúc mạng tinh thể 3D và nhiều kênh dẫn electron và ion, hiệu suất điện hóa của PBAs vẫn bị hạn chế bởi độ dẫn điện thấp và độ kết tụ cao. Hơn nữa, PBAs có xu hướng bị hòa tan dần trong quá trình phóng nạp. Để giải quyết những thách thức này, luận án tập trung vào nghiên cứu các vật liệu phù hợp với định hướng chế tạo các siêu tụ điện có thể tích trữ năng lượng điện hoá lớn (mật độ năng lượng lớn) và tốc độ nạp/xả nhanh (mật độ công suất lớn). Luận án tập trung nghiên cứu bài bản từ các hexacyanoferrate đơn kim loại (thử nghiệm với từng kim loại trong số nhiều kim loại chuyển tiếp khác nhau), tới các hexacyanoferrate lưỡng kim. Luận án thử nghiệm các vật liệu điều chế được với nhiều loại dung dịch điện li, với cả môi trường dung môi nước và dung môi không nước để xây dựng được quy trình tối ưu. Từ đó tạo điện cực và lắp ghép tạo các siêu tụ điện hoàn chỉnh. Cụ thể:

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 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất, thiết bị

Các hóa chất sử dụng đều là hóa chất tinh khiết (trên 98%), cung cấp bởi hãng Xilong Scientific, được sử dụng trực tiếp mà không phải tinh chế lại.

4-nitrophenol (4-NP)	$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$
Acetylene black (AB)	C
Anhydrous iron(III) sulfate	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Cerium nitrate hexahydrate	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cobalt chloride hexahydrate	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Copper (II) nitrate trihydrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ethanol (EtOH)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Ferrous sulfate heptahydrate	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hydrochloric acid	HCl
Magnesium nitrate hexahydrate	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Manganese(II) chloride	MnCl_2
N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$
Ni foam	Ni
Nickel nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Potassium hexacyanoferrate(III)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Potassium hydroxide	KOH
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	$-(\text{CH}_2-\text{CHF})_n-$
Polyvinyl alcohol (PVA)	$-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})]_n-$
Potassium bitartrate	$\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$
Silver nitrate	AgNO_3
Sodium borohydride	NaBH_4

Sodium citrate dihydratee	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$
Sodium nitrate	$NaNO_3$
Sodium sulfate	Na_2SO_4
Trisodium citrate dihydratee	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$
Zinc sulfate heptahydratee	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Các thiết bị sử dụng để điều chế mẫu và chế tạo điện cực gồm có: Cân phân tích sartorius 224-1S tại PTN Vật liệu quân sự, Máy khuấy từ gia nhiệt VELP ARE tại PTN Hoá lý, máy ly tâm EBA 20 tại PTN Hoá phân tích và tủ sấy chân không Memmert Vo49 tại PTN Hoá Hữu cơ. Thiết bị hệ đo điện hoá đa năng Autolab PGSTAT302N tại phòng thí nghiệm Vật liệu Quân sự được sử dụng để xác định các tính chất điện hoá. Các PTN đều thuộc Khoa Hoá – Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật quân sự.

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

2.2.1. Phương pháp tổng hợp CeHCF

$Ce^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ (CeHCF) được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa ở nhiệt độ phòng.

- Bước 1: Pha 0,127 gam $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ với nước cất tạo 100 mL dung dịch nồng độ $3 \cdot 10^{-3}$ M (dung dịch A). Pha 0,174 gam $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ với nước cất tạo 100 mL dung dịch nồng độ $4 \cdot 10^{-3}$ M (dung dịch B).

- Bước 2: Nhỏ từ từ (2s/giọt) 20 mL $Ce(NO_3)_3$ nồng độ $4 \cdot 10^{-3}$ M (dung dịch B) vào 20 mL $K_4[Fe(CN)_6]$ nồng độ $3 \cdot 10^{-3}$ M (dung dịch A), sau đó tiếp tục khuấy trong 3 giờ.

- Bước 3: Ly tâm sản phẩm thu được để thu kết tủa CeHCF, sau đó rửa bằng nước khử ion 3 lần và ethanol 1 lần, sấy khô ở 60 °C trong chân không trong 20 giờ và bảo quản trong bóng tối.

2.2.2. Phương pháp tổng hợp FeHCF

Các mẫu FeHCF được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa.

Để tổng hợp FeHCF không sử dụng chất hoạt động bề mặt (mẫu PB), thực hiện qua các bước:

- Bước 1: 2,4 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,96 g) được hòa tan trong 40 mL nước khử ion tạo thành dung dịch A.

- Bước 2: Hòa tan riêng biệt 1,2 mmol $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,51 g) trong 40 mL D.I. nước để tạo thành dung dịch B.

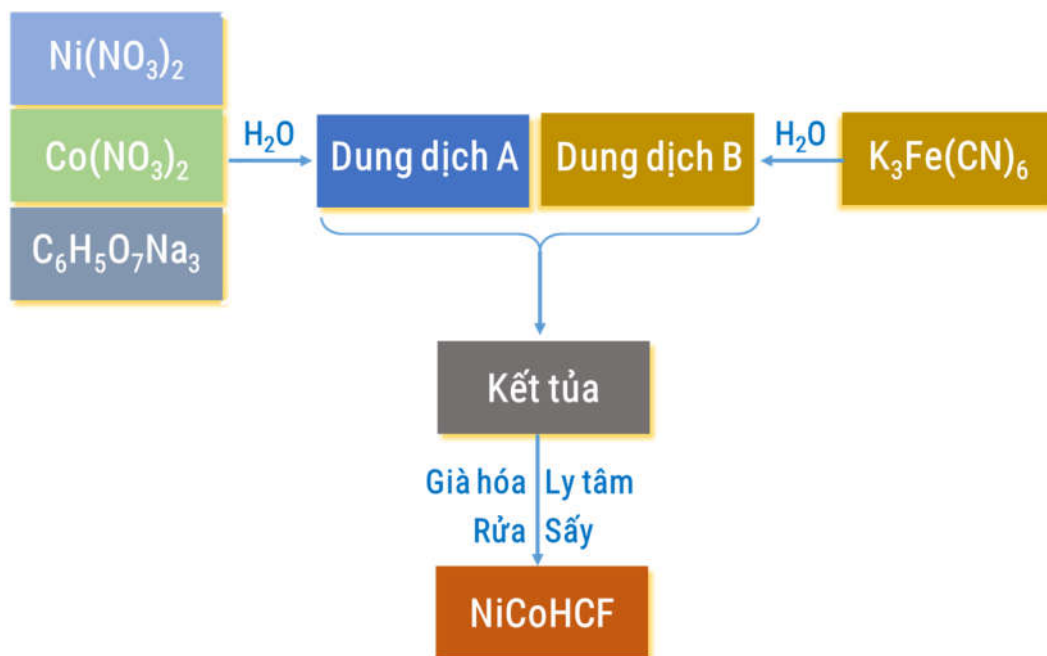
- Bước 3: Nhỏ giọt dung dịch A vào dung dịch B với tốc độ 2s/giọt kết hợp với khuấy từ. Sau khi nhỏ giọt xong, tiếp tục khuấy từ trong 10 phút, sau đó lấy thanh khuấy từ ra và sản phẩm thu được được ủ trong 18 giờ ở nhiệt độ phòng.

- Bước 4: Kết tủa PB được thu thập bằng cách ly tâm, rửa bằng nước khử ion 2 lần và ethanol 1 lần, sấy khô ở 60°C qua đêm.

Để tổng hợp FeHCF với các chất hoạt động citrate (mẫu PB-C) hoặc bitartrate (PB-T), 1,8 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,53 g) hoặc $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ (0,34 g) được hòa tan tương ứng vào dung dịch A, trong khi quy trình tổng hợp được thực hiện giữ nguyên.

2.2.3. Phương pháp tổng hợp $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$

$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (hình 2.1).



Hình 2.1. Quy trình điều chế $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$

Ví dụ, $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{HCF}$ được điều chế qua các bước như sau:

- Bước 1: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,872 g; 3 mmol), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,714 g; 3 mmol), và $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,088 g; 6 mmol) được hòa tan trong 100 mL nước cất bằng khuấy từ trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất (gọi là dung dịch A).

- Bước 2: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1,316 g; 4 mmol) được hòa tan trong 50 mL nước cất và khuấy trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất (gọi là dung dịch B).

- Bước 3: Dung dịch A được nhỏ từng giọt vào dung dịch B (5 giây/1 giọt). Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ($22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) để tránh những thay đổi do nhiệt độ ảnh hưởng đến hiệu suất điều chế $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$. Các điều kiện khác bao gồm nồng độ chất phản ứng và tốc độ khuấy được kiểm soát chính xác. Sau khi khuấy liên tục trong 30 phút, kết tủa thu được được ủ ở nhiệt độ phòng qua đêm.

- Bước 4: Sản phẩm được thu thập bằng cách ly tâm, rửa bằng nước cất 2 lần và bằng ethanol tuyệt đối 1 lần, sau đó sấy khô ở 80°C trong tủ sấy chân không trong 10 giờ.

Tỷ lệ mol đầu vào Ni:Co được sử dụng trong quá trình tổng hợp các $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ hỗn hợp khác là 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 và 1:3.

Bảng 2.1. Lượng tiền chất sử dụng điều chế $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ (III)

	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gam)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gam)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (gam)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (gam)
$\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$	2,617	0,714	4,176	2,632
$\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{HCF}$	1,163	0,476	2,088	1,316
$\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{HCF}$	0,872	0,714	2,088	1,316
$\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$	0,582	0,952	2,088	1,316
$\text{Ni}_1\text{Co}_3\text{HCF}$	0,872	2,142	4,176	2,632

2.2.4. Phương pháp tổng hợp $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na

Tất cả các mẫu được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa.

Quá trình tổng hợp điển hình của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ được tiến hành qua các bước:

- Bước 1: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,745g; 6 mmol), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,476g; 2 mmol), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,784g; 8 mmol) được hòa tan trong 100 mL nước DI dưới sự khuấy từ trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất (dung dịch A).

- Bước 2: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,69g; 4 mmol) được hòa tan trong 50 mL nước cất và khuấy trong 30 phút để thu được dung dịch trong suốt (dung dịch B).

- Bước 3: Dung dịch A được nhỏ từng giọt vào dung dịch B với tốc độ 1 giọt trong 5 giây và khuấy trong 30 phút. Dung dịch thu được được ủ ở nhiệt độ phòng qua đêm.

- Bước 4: Kết tủa thu được bằng ly tâm, rửa với nước DI và ethanol rồi sấy khô ở 80 °C trong tủ sấy chân không trong 10 giờ.

Để tổng hợp $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na (Na- $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$), 2,125g NaNO_3 (25 mmol) được hòa tan vào dung dịch A, trong khi quy trình tổng hợp được giữ nguyên.

$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCFs}$ với tỷ lệ mol Ni:Co khác nhau là 1:0 (NiHCF), 3:1 ($\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$), 2:1 ($\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{HCF}$), 1:1 ($\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{HCF}$), 1:2 ($\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$), và 0:1 (CoHCF) đã được tổng hợp và thử nghiệm để so sánh. Mẫu có hiệu suất điện hóa tốt nhất ($\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$) đã được sử dụng để tích hợp (làm giàu) ion Na^+ .

Bảng 2.2. Lượng tiền chất điều chế $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ giàu Na

	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gam)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gam)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (gam)	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gam)	NaNO_3 (gam)
NiHCF	1,745	x	2,088	1,268	
$\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$	1,745	0,476	2,784	1,690	
Na- $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$	1,745	0,476	2,784	1,690	2,125
$\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{HCF}$	1,745	0,714	3,132	1,901	
$\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{HCF}$	1,745	1,428	4,176	2,535	
$\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$	0,873	1,428	3,132	1,901	

Ni ₁ Co ₃ HCF	0,582	1,428	2,784	1,690	
CoHCF	x	1,428	2,088	1,268	

2.3. Phương pháp kiểm tra tính chất điện hoá

2.3.1. Phương pháp chế tạo điện cực làm việc

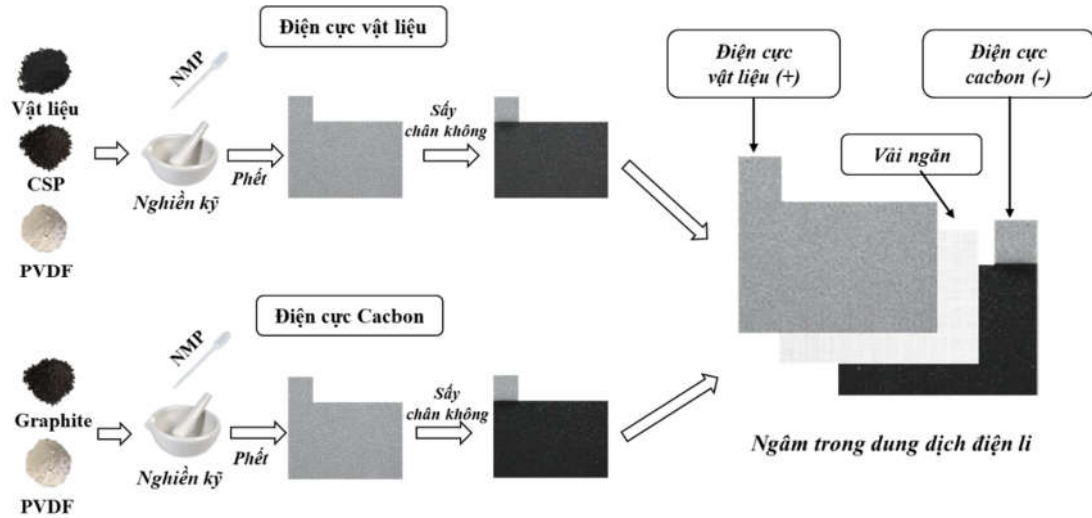
Tấm nickel foam kích thước 1 x 2 cm được làm sạch bằng dung dịch HCl 1M trong 30 phút, sau đó được rửa sạch acid và sấy ở 60 °C trong 2 giờ. Cân xác định khối lượng m_1 ban đầu của tấm nickel foam. Vật liệu hoạt động được trộn đều cùng carbon super P và PVDF theo tỉ lệ 8 : 1 : 1, sau đó dung môi NMP được thêm vào để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Hỗn hợp được phết lên bề mặt của tấm nickel trong vùng kích thước 1 x 1 cm, sau đó sấy trong tủ sấy chân không ở 80 °C trong 10 giờ. Cân xác định khối lượng m_2 của tấm nickel sau khi phủ vật liệu. Khối lượng vật liệu hoạt động được đưa lên tấm nickel trong khoảng 2,5 – 3,0 mg/cm².

2.3.2. Phương pháp chế tạo siêu tụ điện

Tấm nickel foam được chuẩn bị với kích thước làm việc là 3,5 x 4 cm. Làm sạch bằng cách ngâm trong dung dịch HCl 1M trong 30 phút, sau đó được rửa sạch acid và sấy ở 60 °C trong 2 giờ. Cân xác định khối lượng m_1 ban đầu của tấm nickel foam. Vật liệu hoạt động được trộn đều cùng carbon super P và PVDF theo tỉ lệ 8 : 1 : 1, sau đó dung môi NMP được thêm vào để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Hỗn hợp được phết lên bề mặt của tấm nickel trong vùng kích thước 4 x 5 cm, sau đó sấy trong tủ sấy chân không ở 80 °C trong 10 giờ. Cân xác định khối lượng m_2 của tấm nickel sau khi phủ vật liệu. Khối lượng vật liệu hoạt động được đưa lên tấm nickel trong khoảng 6,5 – 7,0 mg/cm². Tấm này được sử dụng làm điện cực dương.

Điện cực đối được chuẩn bị bằng cách trộn carbon hoạt tính và PVDF theo tỉ lệ 9 : 1, sau đó dung môi NMP được thêm vào để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Hỗn hợp được phết lên bề mặt của tấm nickel trong vùng kích thước 4 x 5 cm, sau đó sấy trong tủ sấy chân không ở 80 °C trong 10 giờ. Tấm này được sử dụng làm điện cực âm.

Hai bản điện cực dương và âm được ghép với nhau có vải ngăn ở giữa, ép chặt và ngâm trong dung dịch điện li.



Hình 2.2. Sơ đồ mô tả quy trình tạo siêu tụ điện

2.3.3. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn CV

Sử dụng phương pháp đo 3 điện cực để thu phổ CV của vật liệu. Điện cực làm việc sau khi chế tạo xong được ngâm trong dung dịch điện li 2 giờ để bão hoà các ion lên bề mặt. Điện cực đối là điện cực tấm platin. Điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl (KCl 3M). Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn được thực hiện trên hệ đo điện hoá đa năng Autolab PGSTAT302N tại phòng thí nghiệm Vật liệu Quân sự, Học viện Kỹ thuật Quân sự. Khoảng thế và tốc độ quét được lựa chọn phù hợp với từng loại vật liệu điện cực.

Điện dung riêng của vật liệu tính từ CV được xác định theo công thức [63]

$$C_s = \frac{1}{m.v.\Delta V} \int_{V_a}^{V_c} I(V)dV \quad (2.1)$$

Trong đó:

C_s là điện dung riêng (F/g)

m là khối lượng vật liệu hoạt động trên điện cực (g)

v là tốc độ quét (V/s)

ΔV là khoảng thế quét (V)

I là cường độ dòng (A)

2.3.4. Phương pháp nạp xả dòng không đổi GCD

Phương pháp nạp xả dòng không đổi được thực hiện trên hệ đo điện hoá đa năng Autolab PGSTAT302N tại phòng thí nghiệm Vật liệu Quân sự, Học viện Kỹ thuật Quân sự. Sử dụng phương pháp đo 3 điện cực tương tự như phương pháp CV. Mật độ dòng và số chu kỳ được lựa chọn phù hợp với từng loại vật liệu điện cực.

Điện dung riêng của vật liệu tính từ GCD được xác định theo công thức [63]

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (2.2)$$

Trong đó:

C_s là điện dung riêng (F/g)

I là cường độ dòng (A)

Δt là thời gian phóng/nạp (s)

m là khối lượng vật liệu hoạt động trên điện cực (g)

ΔV là khoảng thế quét (V)

Điện dung riêng theo diện tích ($C_{a,cell}$, mF/cm²), mật độ năng lượng (E , μWh/cm²) và mật độ công suất (P , μW/cm²) của linh kiện được tính toán từ GCD ở các mật độ dòng điện khác nhau theo công thức [63]:

$$C_{a,cell} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot S} \quad (2.3)$$

$$E = \frac{C_{a,cell} \cdot \Delta V^2}{2.3,6} \quad (2.4)$$

$$P = \frac{E \cdot 3600}{\Delta t} \quad (2.5)$$

trong đó I là mật độ dòng phóng điện (A), Δt là thời gian phóng điện (s), ΔV là cửa sổ điện thế (V) và S là diện tích bề mặt làm việc của điện cực (cm^2).

Hiệu suất Coulombic cũng được tính toán từ dữ liệu GCD [63].

$$H = \frac{Q_{dc}}{Q_{cc}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Trong đó: H là hiệu suất Coulombic

Q_{dc} là điện tích xả (discharge capacity)

Q_{cc} là điện tích nạp (charge capacity)

Mà $Q = I \cdot t$; trong phép đo GCD, cường độ dòng điện I là không đổi với quá trình nạp và xả, nên biểu thức (2.6) còn có thể được tính là

$$H = \frac{t_d}{t_c} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Trong đó: t_d là thời gian xả, t_c là thời gian nạp (t_d và t_c phải tính cùng đơn vị - thường là giây).

2.3.5. Phương pháp tổng trở điện hoá EIS

Phương pháp tổng trở điện hoá được thực hiện trên hệ đo điện hoá đa năng Autolab PGSTAT302N tại phòng thí nghiệm Vật liệu Quân sự, Học viện Kỹ thuật Quân sự. Dải đo từ tần số 100 kHz đến 0,1 Hz; điện thế áp dụng từ 10 mV. Sử dụng phương pháp đo 3 điện cực tương tự như phương pháp CV.

2.4. Phương pháp xác định đặc trưng tính chất của vật liệu

2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Brucker D8 Advance thực hiện ở điện áp 40 kV trên cường độ dòng 40 mA với tia X là K_α của Cu ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$); dải đo 2θ từ 10° đến 70° tại Viện Hoá học, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử (SEM, TEM)

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được ghi trên máy Hitachi S4800 tại Viện Vật liệu, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.3. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Đặc trưng nhóm chức của vật liệu được xác định trên phổ IR, ghi trên máy Perkin Elmer, Model Spectrum Two, phương pháp đo ATR, tại phòng thí nghiệm Hoá Hữu cơ, Học viện kỹ thuật quân sự, dải đo từ số sóng 4000 đến 500 cm^{-1} .

2.4.4. Phương pháp phân tích nhiệt

Độ bền và những sự biến đổi của vật liệu theo nhiệt độ được đánh giá thông qua phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA), môi trường không khí, ghi trên máy DTG-60H Ahimadu tại phòng thí nghiệm Hoá Lý, Đại học Sư phạm Hà Nội, dải đo từ nhiệt độ phòng đến 800 $^{\circ}\text{C}$, tốc độ quét 5 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$.

2.4.5. Phương pháp quang điện tử tia X (XPS)

Trạng thái hoá trị của các nguyên tố được xác định bằng phương pháp XPS ghi trên thiết bị Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250Xi tại Trung tâm phân tích và thử nghiệm cấu trúc vi mô Bắc Kinh Beida Zhihui.

2.4.6. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

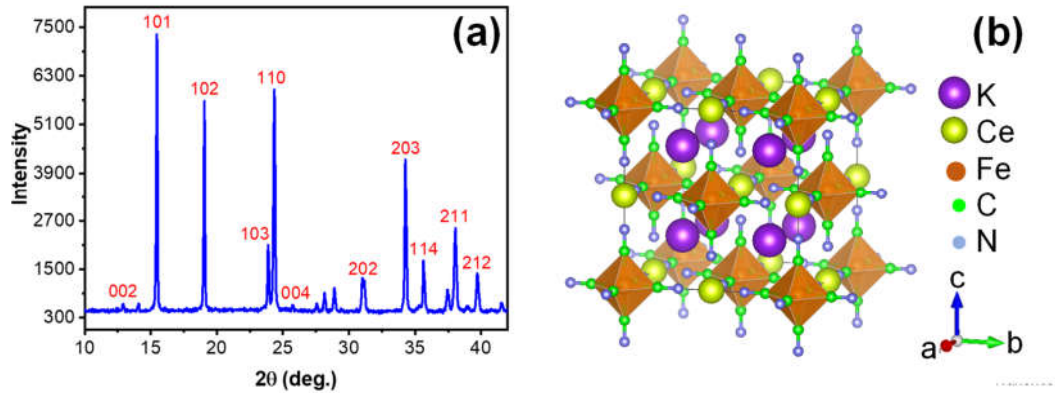
Thành phần nguyên tố trong các vật liệu được đánh giá thông qua phương pháp tán sắc năng lượng tia X (EDX), ghi trên máy EMSE/MAS Spectral tại Viện Vật liệu, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát tính chất của CeHCF

3.1.1. Đặc trưng tính chất của CeHCF

Nhiều xạ đồ XRD dạng bột của CeHCF (hình 3.1 (a)) thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng được quan sát thấy trong $\text{KCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ có đối xứng lục giác (nhóm không gian $\text{P6}_3/\text{m}$; thẻ JCPDS #83-2292) [64]. Cường độ của các đỉnh này rất mạnh, cho thấy độ kết tinh cao của CeHCF tổng hợp dạng bột. Các đỉnh có cường độ mạnh được quan sát thấy ở $15,5, 19,1, 23,9, 24,3, 31,1, 34,2, 35,7, 38,0, 39,7^\circ$, tương ứng với các mặt mạng tinh thể (101), (102), (103), (110), (202), (203), (114), (211), (212). CeHCF điều chế được đảm độ tinh khiết vì không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ phụ khác.



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

Từ giản đồ XRD tính được thông số mạng tinh thể a và c theo công thức:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

Đặt $A = 1/a^2$ và $C = 1/c^2$ khi đó ta có phương trình

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot (h^2 + kh + k^2) \cdot A + l^2 \cdot C \quad (3.2)$$

Sử dụng 2 bộ giá trị ứng với 2 mặt mạng tinh thể liên nhau sẽ tính được A và C , từ đó suy ra a và c .

Trong các công thức (3.1) và (3.2), d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt mạng hkl , tính theo phương trình Bragg: $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$. Với Bức xạ $\text{Cu}(K_\alpha)$ thì $\lambda = 1,54056$ (Å).

Bảng 3.1. Thông số mạng tinh thể của CeHCF tính từ giản đồ XRD

2θ (độ)	hkl	d_{hkl} (Å)	$h^2 + kh + k^2$	l^2	a (Å)	c (Å)
15,5	101	5,71209	1	1	7,25	15,94
19,1	102	4,64281	1	4	7,20	13,90
23,9	103	3,72012	1	9	7,32	7,96
24,3	110	3,65978	3	0	7,32	13,62
31,1	202	2,87333	4	4	7,25	14,26
34,2	203	2,61964	4	9	7,38	13,74
35,7	114	2,51293	3	16	7,74	13,83
38,0	211	2,36596	7	1	7,34	13,83
39,7	212	2,26847	7	4		

Giá trị trung bình của kích thước ô mạng cơ bản là $a = 7,35$ Å; $c = 13,86$ Å cơ bản phù hợp với các số liệu đã được công bố ($a = 7,392$ Å; $c = 13,87$ Å [64]).

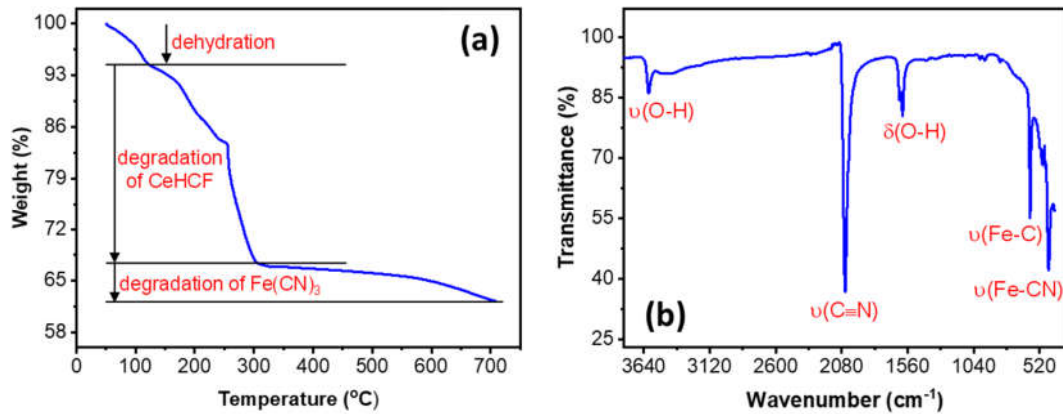
Thể tích trung bình của ô mạng cơ bản là

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0,866a^2c \quad (3.3)$$

Thay các giá trị a và c tính được ở trên vào công thức (3.3), thể tích trung bình ô mạng cơ sở tính được là $V = 0,75 \text{ nm}^3$.

Giản đồ phân tích nhiệt TGA của CeHCF (hình 3.2 (a)) cho thấy ba giai đoạn giảm khối lượng khi nhiệt độ tăng. Giảm khối lượng đầu tiên (khoảng 16 wt%, dưới 250 °C) được quy cho việc loại trừ các phân tử nước được hấp thụ và liên kết (zeolite hoặc nước phối hợp) với tổng số ước tính là bốn phân tử nước trên mỗi CeHCF. Do đó, công thức hóa học thu được của CeHCF là $\text{KCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Sự giảm khối

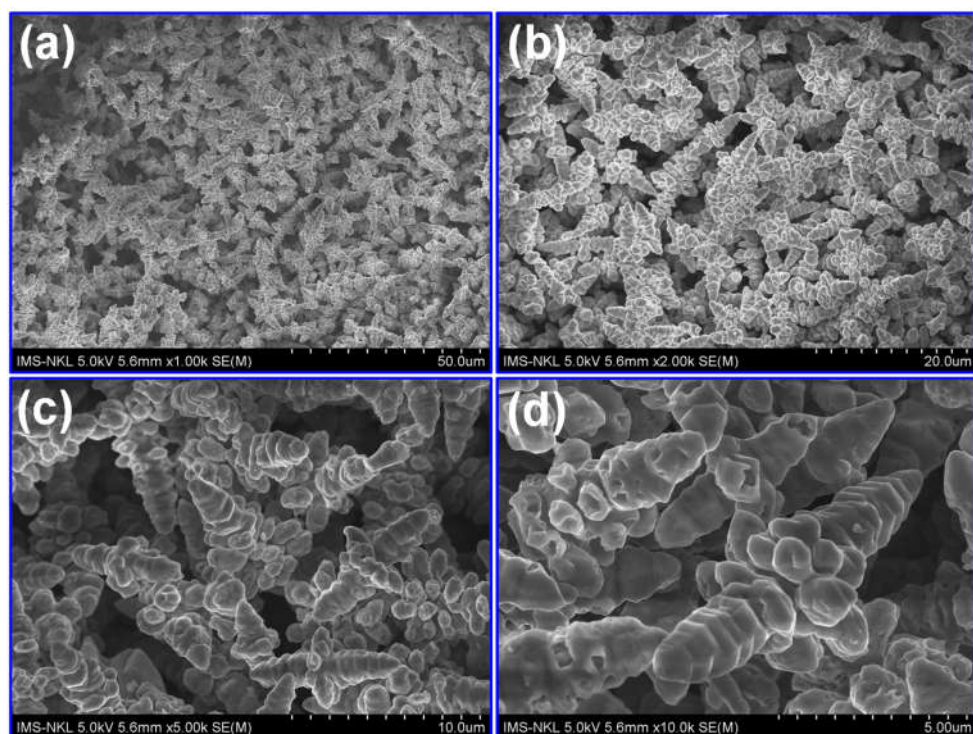
lượng rất lớn trong giai đoạn thứ hai xảy ra từ khoảng 250 đến 300 °C, do sự phân hủy của CeHCF thành potassium oxide (K_2O), cerium oxide (CeO_2), iron cyanide ($Fe(CN)_3$) và cyanogen ($(CN)_2$) [65]. Giai đoạn ba, tiếp tục từ 300 °C, được cho là phân hủy $Fe(CN)_3$ để tạo thành oxide iron (Fe_2O_3) và có thể là FeN hoặc Fe_4C_3 [65].



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

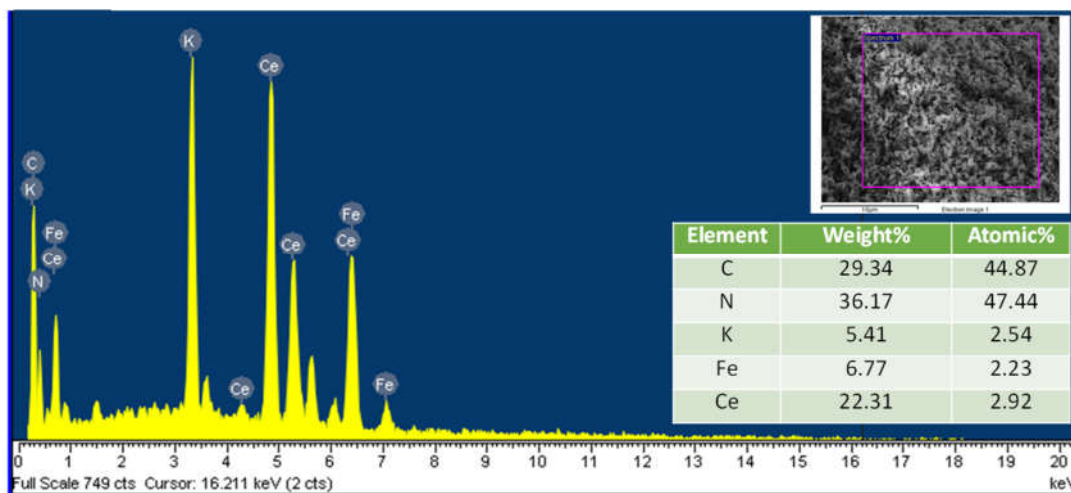
FTIR được sử dụng để hiểu sâu hơn về cấu trúc và nhóm chức năng của CeHCF, và được thể hiện trong hình 3.2 (b). Đỉnh mạnh quan sát được ở 2056 cm^{-1} có thể được gán cho dao động kéo dài của nhóm $C\equiv N$ trong $[Fe(CN)_6]^{4-}$ [66, 67]. Đỉnh này dịch chuyển sang số sóng nhỏ hơn so với các công trình trước đó, vì khối lượng lớn của phân tử CeHCF. Dải ở khoảng 3440 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài của nước xen kẽ/zeolite, trong khi đỉnh xung quanh 3600 cm^{-1} là dao động O – H tự do của nước phối hợp chiếm các chỗ khuyết $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Đỉnh quan sát được ở 1602 cm^{-1} được quy cho dao động uốn cong của nhóm OH trong nước. Các đỉnh quan sát được ở 596 và 449 cm^{-1} tương ứng với liên kết Fe–C và Fe–C $\equiv$ N.

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 (d) cho thấy các hạt CeHCF chính là các hình lục giác có đường kính khác nhau, có khả năng được hình thành do sự phát triển ưu tiên của các hạt tinh thể chính. Các hình lục giác CeHCF cũng có xu hướng lắp ráp hoặc xếp chồng lên nhau để tạo thành hình giống cây thông Noel, tạo thành các kênh xốp lớn có lợi cho quá trình khuếch tán ion trong quá trình sạc/xả.



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 gần sát với tỉ lệ lý thuyết 4:3, trong mạng tinh thể có sự xen kẽ của các ion K^+ .

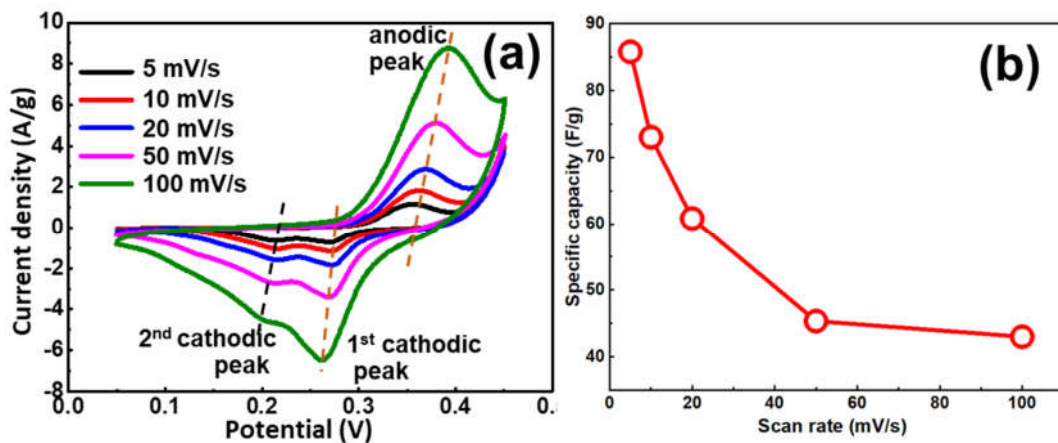


Hình 3.4. Phổ EDX của CeHCF. Ảnh chèn: Ảnh SEM (trên) và thành phần nguyên tố của CeHCF (dưới).

3.1.2. Tính chất điện hoá của CeHCF

CeHCF được nghiền trộn cùng carbon black (Super P) và PVDF theo tỉ lệ khối lượng là 70:20:10. Một vài giọt NMP được thêm vào để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Sau đó được phết lên tấm Ni với vùng diện tích là $1 \times 1 \text{ cm}^2$ để tạo điện cực. Sử dụng tủ sấy chân không sấy khô điện cực ở 70°C trong 10 giờ để đuổi dung môi NMP. Khối lượng vật liệu hoạt động trên điện cực xấp xỉ 3 mg/cm^2 .

Sử dụng hệ 3 điện cực để đo thế tuần hoàn với dung dịch KOH 3M tại các tốc độ quét là 5, 10, 20, 50 và 100 mV/s trong khoảng thế quét từ 0,05 tới 0,45 V so với điện cực Ag/AgCl. Đường CV của CeHCF, đo ở các tốc độ quét khác nhau, được thể hiện trong hình 3.5 (a). Hình dạng của các đường CV này có các đỉnh oxy 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 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, sự khử này có thể đi kèm với sự xen kẽ của các ion K^+ [68]. Trong khi đó, chỉ quan sát thấy một đỉnh anode, có thể là do sự chồng lấn của hai quá trình oxy hóa tương ứng.

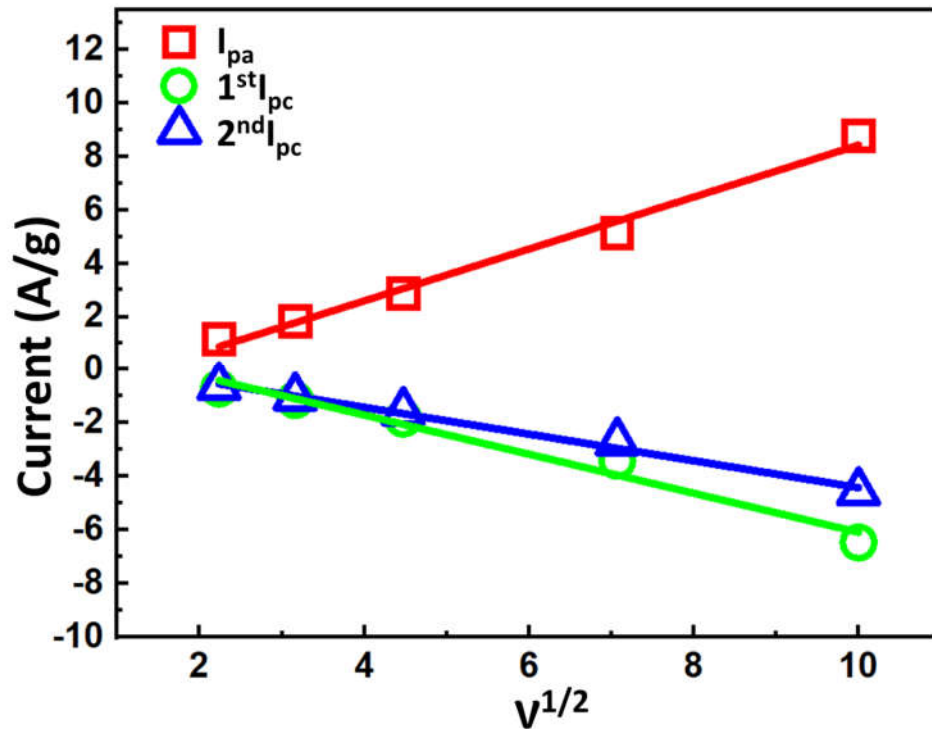


Hình 3.5. Phổ CV (a) và (b) C_s tính từ CV của CeHCF

Điện dung riêng (C_s , F/g) của CeHCF được tính toán từ các đường CV theo công thức (2.1), mối tương quan giữa C_s với tốc độ quét v được thể hiện trong hình 3.5. (b). Theo đó, khi v tăng từ 5 đến 100 mV/s , C_s giảm từ 85,8 xuống 43,0 F/g. Điện

dung này 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.

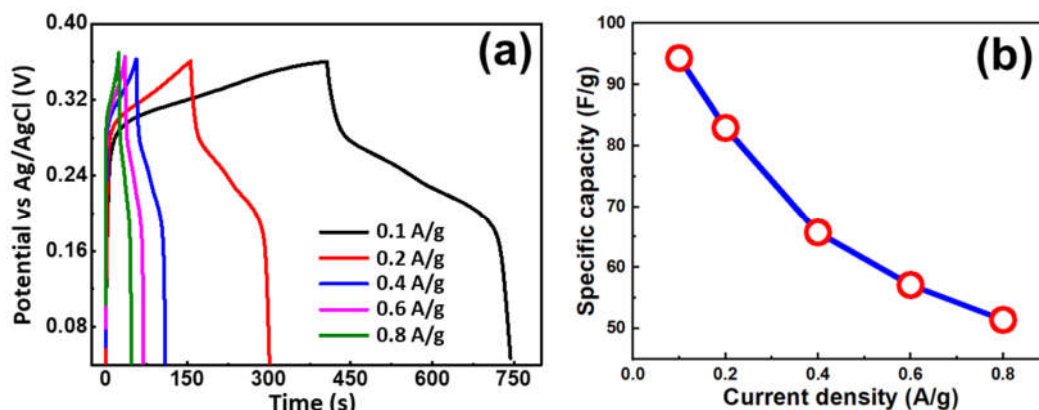
Biểu đồ Randles–Sevcik của CeHCF được thể hiện trong *hình 3.6*. Có thể nhận thấy rằng tất cả các dòng điện cực đại anode (I_{pa} thứ 1 và thứ 2) và dòng điện cực đại cathode (I_{pc}) đều có mối tương quan tuyến tính gần như với căn bậc hai của tốc độ quét ($v^{1/2}$). Sự tách biệt đỉnh cũng được mở rộng khi tốc độ quét tăng lên, điều này có thể là do động học hạn chế của quá trình truyền electron, khuếch tán chất điện phân hoặc phản ứng điện hóa không thể đảo ngược [69-72].



Hình 3.6. Biểu đồ Randles–Sevcik của CeHCF

Đường GCD của CeHCF được thể hiện trong *hình 3.7 (a)*. 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 [73, 74]. 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. Điều này một lần nữa khẳng định cơ chế hoạt động điện hoá của CeHCF là giả tự dạng xen cài. C_s được tính toán từ GCD theo công thức (2.2). 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.

Hiệu suất Coulombic tính từ dữ liệu GCD của CeHCF được thể hiện trong bảng 3.2. Hiệu suất Coulombic cao, chứng tỏ mức độ thuận nghịch của quá trình chèn và trích xuất ion K^+ vào/ra khỏi CeHCF là tốt. hiệu suất Coulombic tăng khi tăng mật độ dòng là do khi ở mật độ dòng cao, mức độ đóng góp của các quá trình khuếch tán và quá trình bề mặt nhiều hơn; còn ở mật độ dòng thấp, sự đóng góp của các quá trình faradaic nhiều hơn làm cho mức độ thuận nghịch kém thuận lợi hơn.

Bảng 3.2. Hiệu suất Coulombic của CeHCF theo mật độ dòng.

Mật độ dòng (A/g)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
Hiệu suất Coulombic (%)	82,7	92,7	94,2	94,2	93,5

Tóm lại, $Ce_3[Fe(CN)_6]_4$ đã được tổng hợp thành công bằng phản ứng giữa các ion Ce^{3+} và $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ở nhiệt độ phòng. $Ce_3[Fe(CN)_6]_4$ 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 , thành phần hóa học giống với thành phần hóa học lý thuyết. CeHCF tổng hợp

cho thấy đặc tính tụ điện dạng xen cài khi 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).

Điện dung 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 điện dung riêng cao hơn.

3.2. Khảo sát tính chất của FeHCF

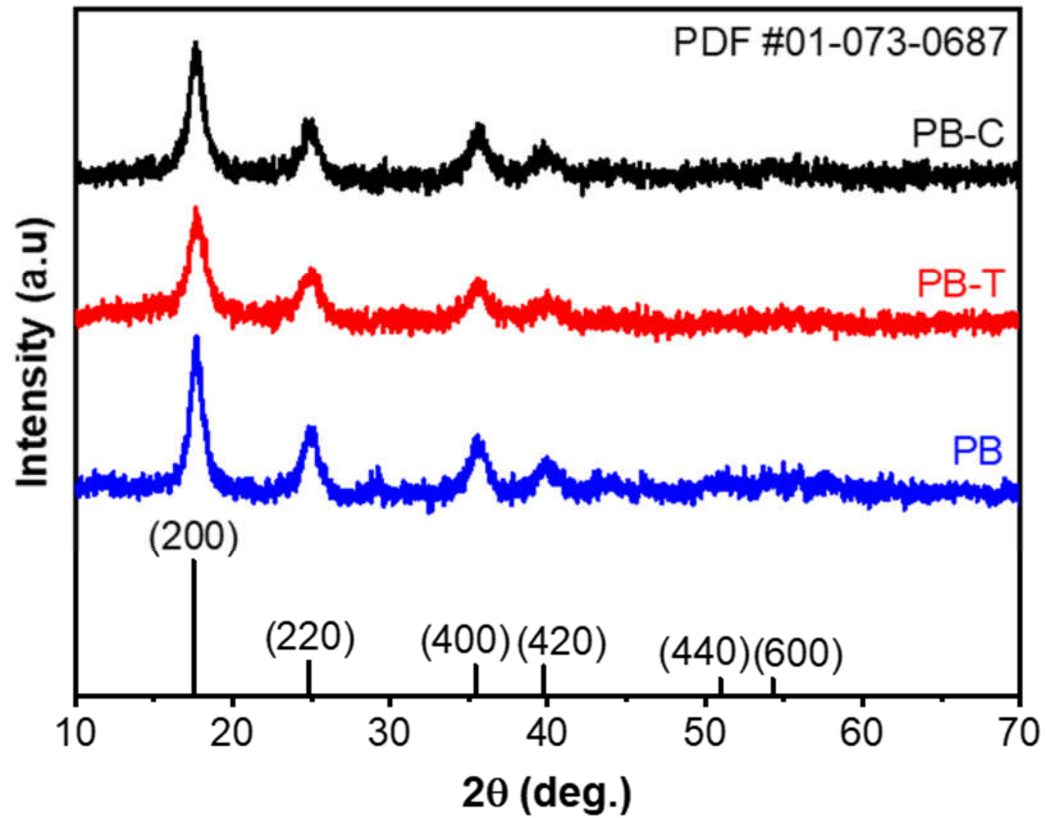
3.2.1. Đặc trưng tính chất của FeHCF

Trên *hình 3.8*, các giản đồ 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 $Fm\bar{3}m$) của iron cyanide hydrate (PDF #01-073-0687). Trong khung lập phương này, các nguyên tử Fe^{II} và Fe^{III} nằm ở các góc xen kẽ của một bát diện chia sẻ góc được nối với nhau bằng các anion $(CN)^-$. Sự có mặt của những đặc điểm cơ bản này cho thấy các mẫu FeHCF đã được tổng hợp thành công. Sự vắng mặt của các pha tinh thể khác cho thấy sự hình thành của các mẫu PB-T, PB-C và PB nguyên chất. Vị trí đỉnh XRD, cường độ tương đối và độ rộng của ba mẫu này về cơ bản giống nhau, cho thấy việc sử dụng các chất ổn định hoá ít ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của FeHCF thu được.

Từ giản đồ XRD tính được thông số mạng tinh thể a theo công thức:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.4)$$

Trong đó d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt mạng hkl , tính theo công thức Bragg: $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$. Với Bức xạ $Cu(K_\alpha)$ thì $\lambda = 1,54056$ (Å)



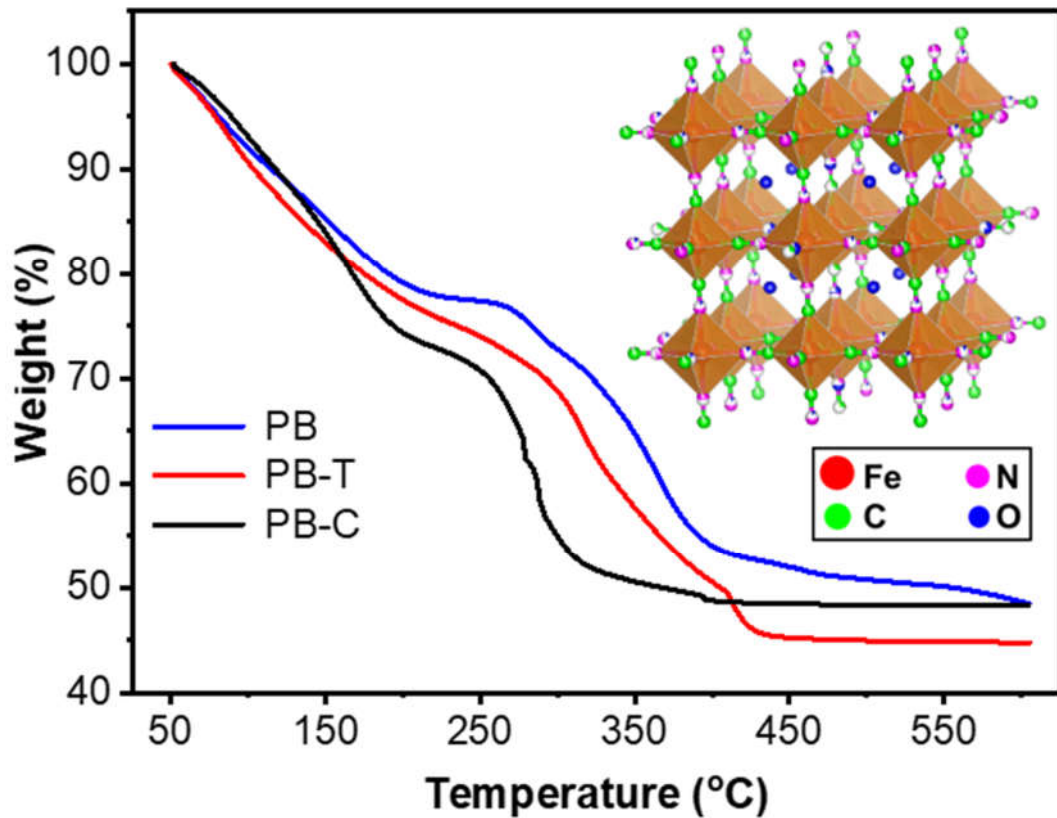
Hình 3.8. Giản đồ XRD của PB, PB-T và PB-C

Bảng 3.3. Thông số mạng tinh thể tính từ giản đồ XRD của PB

2θ (độ)	d_{hkl} (Å)	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	a (Å)
17,76	4,98997	200	4	9,98
25,05	3,55188	220	8	10,05
35,56	2,52251	400	16	10,09
39,99	2,25269	420	20	10,07

Giá trị trung bình của kích thước ô mạng cơ bản là 10,05 Å. Thể tích trung bình của ô mạng cơ bản là $V = a^3 = 1,02 \text{ nm}^3$.

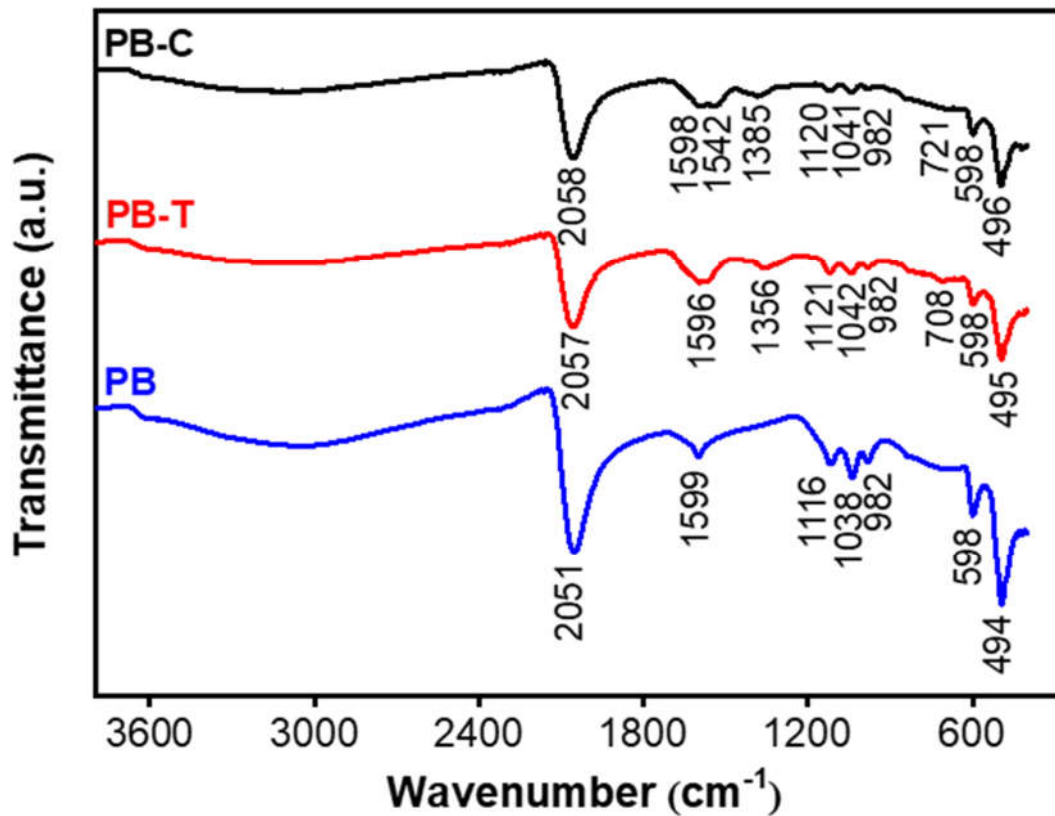
Trong giản đồ TGA (hình 3.9), sự giảm khối lượng quan sát được dưới 200 °C trong tất cả các mẫu (khoảng 20-27% trọng lượng) có liên quan đến việc loại bỏ nước hấp thụ, nước zeolite hoặc nước liên hợp. Như đã thấy, lượng nước bị loại bỏ trong PB là nhỏ nhất trong số ba mẫu, cho thấy PB chứa hàm lượng nước thấp hơn, được chứng minh là có lợi cho hiệu suất điện hóa [75]. Sau đó, sự giảm khối lượng lớn quan sát được trong phạm vi nhiệt độ rộng từ 260 đến 420 °C (khoảng 25-30 wt.%) có liên quan đến sự phân hủy nhiệt của các liên kết Fe-C, Fe-N và C-N, dẫn đến tạo thành các oxide tương ứng.



Hình 3.9. Giản đồ TGA của PB, PB-T và PB-C

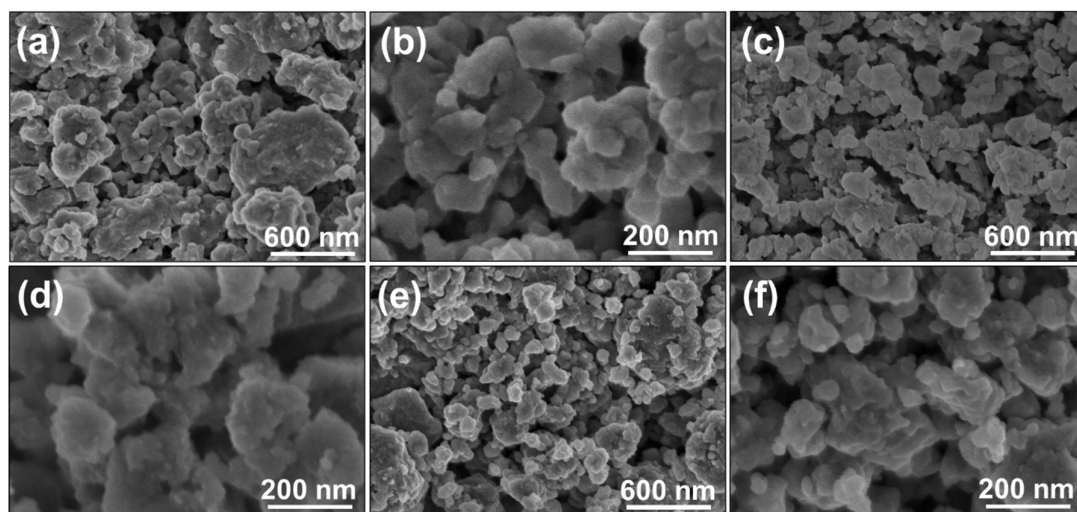
Hình 3.10 thể hiện phổ FTIR của 3 mẫu có các đỉnh ở 2051, 2057 và 2058 cm^{-1} , tương ứng với dao động kéo giãn của nhóm —CN . Sự hình thành thành công của liên kết Fe—CN—Fe đã được xác nhận thông qua các dải dẫn dài của chúng (ở 494, 495 và 496 cm^{-1}) và ở 1038, 1042 và 1041 cm^{-1} . Sự hiện diện của nhóm —OH (trong nước tinh thể) trong tất cả các mẫu được nhìn thấy ở 1599, 1596, 1598 (dao động

uốn), 1356, 1385 cm^{-1} (dao động kéo dài) và các dải rộng ở khoảng 3000-3100 cm^{-1} [76]. Cường độ hấp thụ ở số sóng 1599 cm^{-1} của PB yếu hơn của PB-T và PB-C, đồng thời không xuất hiện số sóng hấp thụ ở vùng 1356 hoặc 1385 như của PB-T và PB-C chứng tỏ sự hiện diện của nước tinh thể trong PB ít hơn so với PB-T và PB-C. Các đỉnh ở 598 cm^{-1} đại diện cho liên kết Fe-O, được hình thành trong mẫu được làm khô trong không khí. Kết quả FTIR cho thấy cả 3 mẫu đều được tổng hợp thành công.



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

Hình 3.11 (a-b), (c-d), (e-f) lần lượt hiển thị ảnh SEM của các mẫu PB-T, PB-C và PB. Như đã thấy, tất cả các mẫu đều có hình thái dạng hạt dạng khối lập phương với kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng vài chục nm. Các hạt nano sơ cấp này được lắp ráp hoặc tổng hợp thành các cụm có kích thước lớn hơn, tạo ra các kênh tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán ion trong quá trình sạc/phóng điện. Kích thước của PB-C là nhỏ nhất, cho thấy khả năng liên kết hiệu quả của TSC, nhưng kích thước của cụm PB là nhỏ nhất trong số ba mẫu.

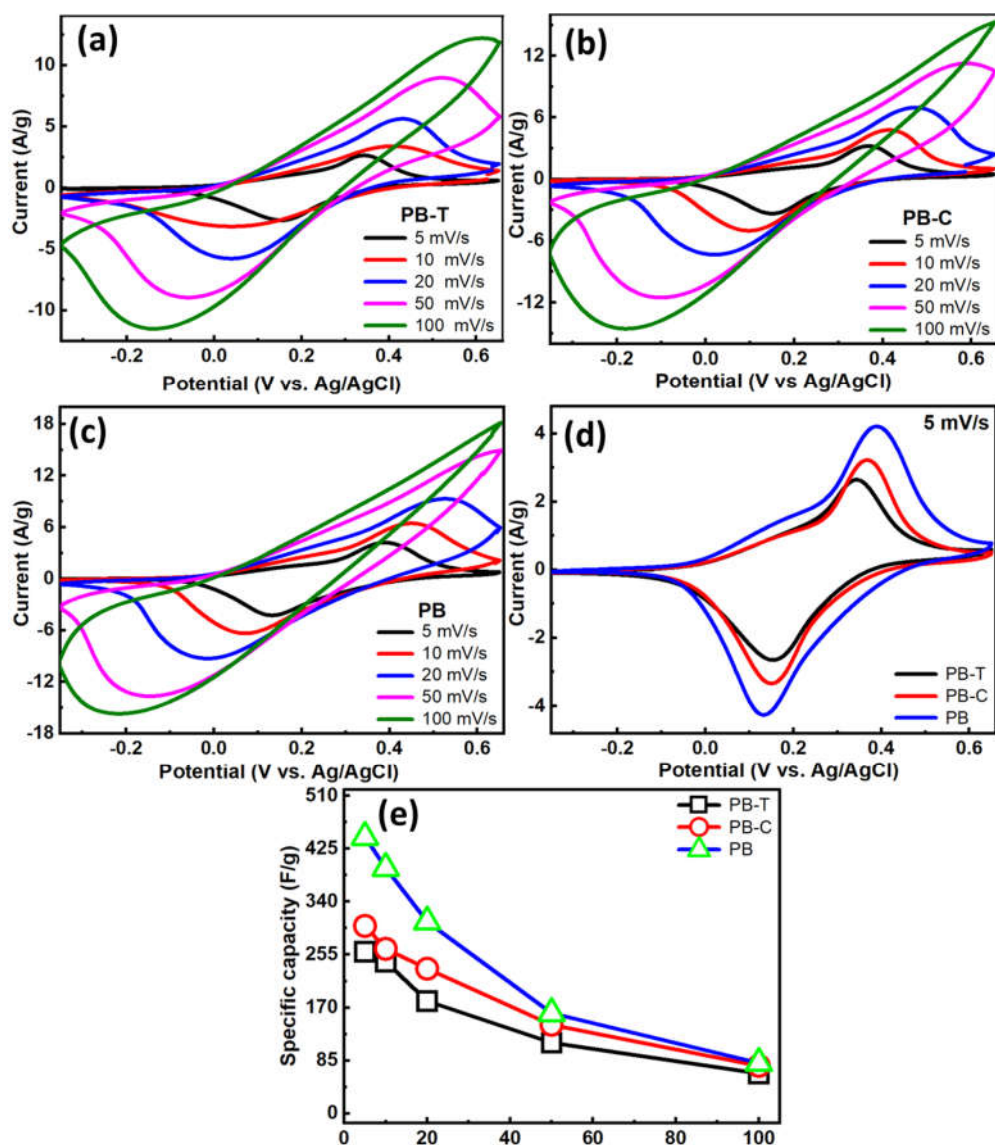


Hình 3.11. Ảnh SEM của PB-T (a-b), PB-C (c-d) và PB (e-f).

3.2.2. Tính chất điện hoá của *FeHCF*

Phối trộn vật liệu gồm 70% vật liệu hoạt động (PB/PB-T/PB-C) với 20% carbon dẫn Super P và 10% chất kết dính PVDF, thêm một vài giọt NMP để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão sau đó phết lên Ni foam. Điện cực được sấy ở 80 °C, 12 giờ trong tủ sấy chân không. Sử dụng hệ 3 điện cực để xác định các tính chất điện hoá với dung dịch điện li là K_2SO_4 0,5 M.

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^+ ($Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4K^+ + 4e^- \rightarrow K_4Fe^{II}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$) [68]. 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). Điện dung 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 (bảng 3.4). Giá trị C tương đối cao của PB so với PB-T và PB-C chỉ ra rằng PB được tổng hợp khi không có chất ổn định hoá cho thấy hoạt động oxy hóa khử cao.

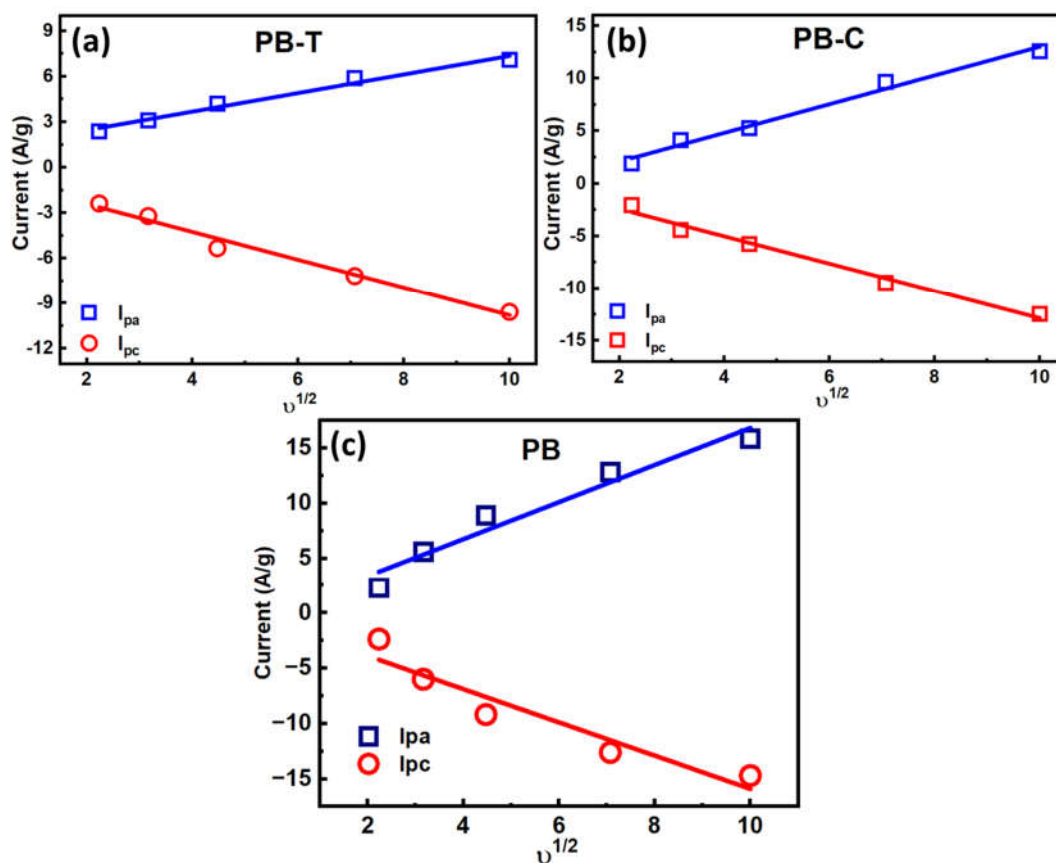


Hình 3.12. CV của PB-T (a), PB-C (b) và PB (c); Các đường CV đo ở 5 mV/s (d); C_s theo tốc độ quét (e)

Bảng 3.4. Điện dung riêng của PB-T, PB-C và PB tính từ CV

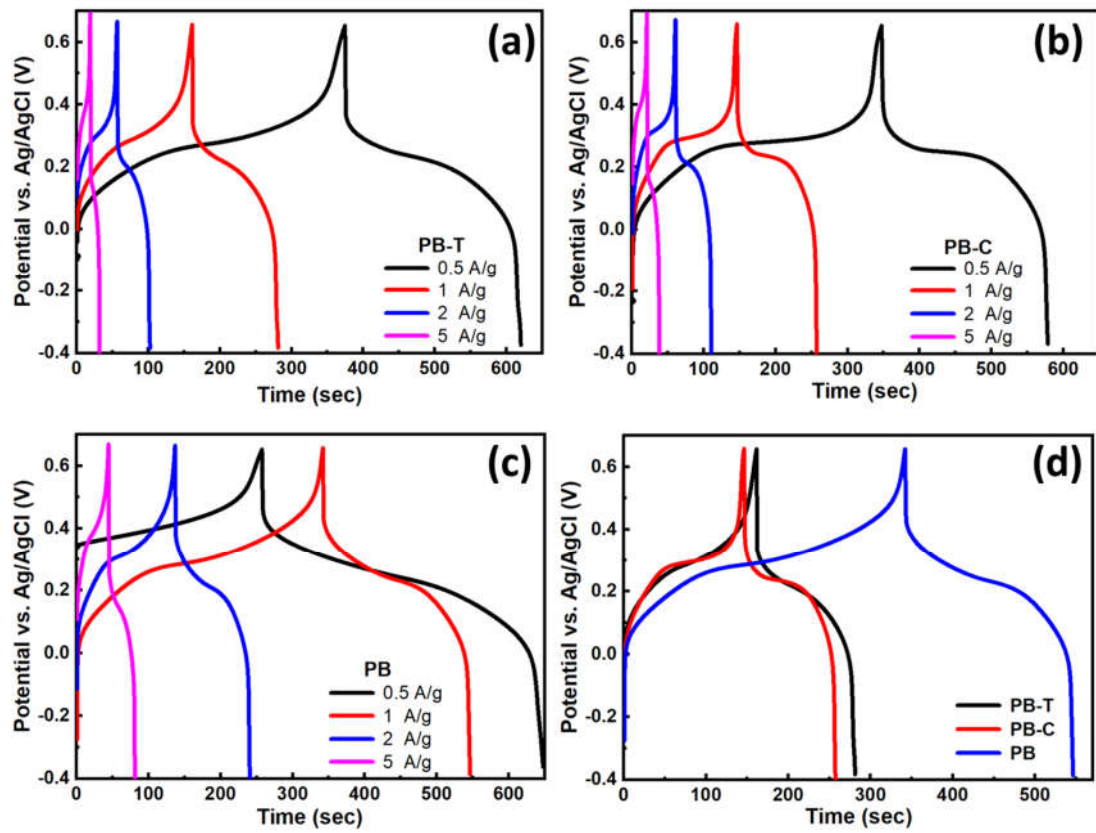
Tốc độ quét (mV/s)	Điện dung riêng (F/g)		
	PB-T	PB-C	PB
100	67,53	80,30	85,09
50	119,20	149,48	169,17
20	189,60	244,03	323,25
10	255,77	277,56	413,87
5	272,92	316,24	466,04

Các biểu đồ Randles–Sevcik của PB-T, PB-C và PB được hiển thị trong *hình 3.13 (a – c)*. Như đã thấy, cả dòng điện cực đại anode (I_{pa}) và dòng điện cực đại cathode (I_{pc}) đều tăng tỷ lệ thuận với căn bậc hai của tốc độ quét. Sự phân tách đỉnh tăng lên (khi tăng tốc độ quét) trong các đường CV thường được quan sát thấy [69–71] và chủ yếu là do sự gia tăng điện trở do sự truyền điện tử chậm hoặc sự cản trở không gian của sự chuyển chất điện li trong cấu trúc xốp, hoặc các phản ứng điện hóa chậm, ít thuận nghịch [72].



Hình 3.13. Biểu đồ Randles–Sevcik của PB-T (f), PB-C (g) và PB (h).

Phép đo GCD được tiến hành trong khoảng thế từ -0,4 đến 0,65 V và phạm vi dòng từ 0,5 đến 5 A/g, dung dịch điện li là K_2SO_4 0,5 M và kết quả được hiển thị trên *hình 3.14 (a – c)*.



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).

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. Sự khác biệt nhỏ về các giá trị vùng thế ổn định giữa đường phóng và nạp điện cho thấy tính thuận nghịch điện hóa cao của vật liệu. 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. Ngoài ra, trong số ba mẫu, PB cho thấy mức giảm C_s tối thiểu khi mật độ dòng điện ngày càng tăng (hình 3.15 (a)) và bảng 3.5, phản ánh hiệu suất tốc độ cao của nó.

Bảng 3.5. Điện dung riêng của PB-T, PB-C và PB tính từ GCDs

Mật độ dòng (A/g)	Điện dung riêng (F/g)		
	PB-T	PB-C	PB
0,5	117	110	186
1,0	113	105	193
2,0	86	93	196
5,0	12	81	171

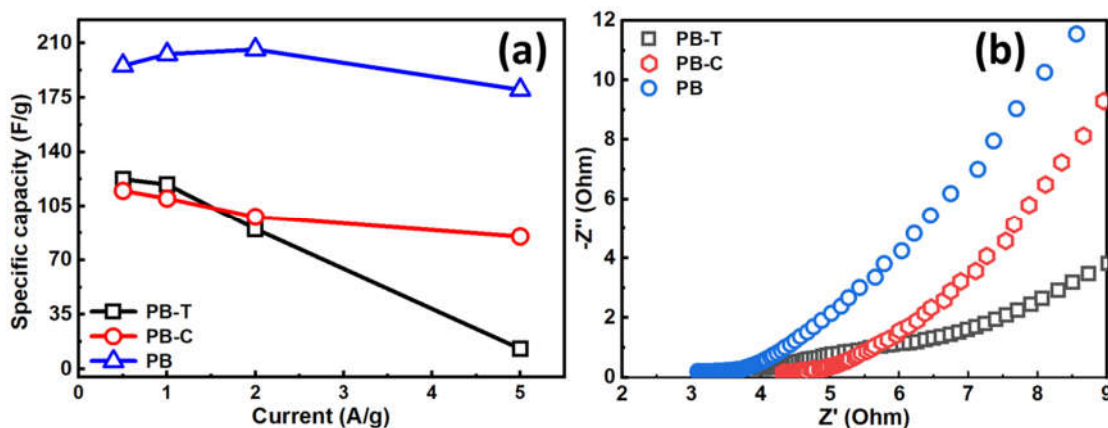
Với hình thái và cấu trúc tinh thể tương tự của PB với PB-T và PB-C, C_s cao hơn của PB có thể phát sinh từ thành phần hóa học của nó, lượng nước cấu trúc của PB thấp hơn của PB-T và PB-C (giản đồ TGA hình 3.9), nên các lỗ trống mạng tinh thể nhiều hơn, tạo điều kiện cho việc tích trữ ion K^+ được tốt hơn. Cùng với đó, việc kết đám các hạt vật liệu xảy ra ít hơn ở PB dẫn tới vật liệu có nhiều kênh dẫn ion hơn. Vậy ở đây, việc sử dụng các phối tử hữu cơ đã không làm tăng được tính chất điện hóa của PB.

Bảng 3.6. Hiệu suất Coulombic của PB-T, PB-C và PB tính từ GCDs

Hiệu suất Coulombic (%)	Mật độ dòng (A/g)			
	0,5	1	2	5
PB-T	65,5	74,3	81,2	71,5
PB-C	66,6	76,1	82,3	83,2
PB	-	59,8	76,0	83,1

Bảng 3.6 cho thấy hiệu suất điện hoá của cả 3 loại vật liệu gốc PB có hiệu suất Coulombic không thật sự cao, chứng tỏ tính thuận nghịch của quá trình chèn và trích xuất ion K^+ vào/ra khỏi mạng tinh thể là không thuận lợi. Điều này có thể là do sự

đóng góp của quá trình phản ứng faradic chiếm ưu thế hơn so với các quá trình bề mặt và khuếch tán.



Hình 3.15. Điện dung riêng (a) theo mật độ dòng và giản đồ Nyquist của PB-T, PB-C và PB (b).

Bảng 3.7. So sánh khả năng lưu trữ năng lượng điện hoá của một vài vật liệu điện cực trên cơ sở hexacyanoferrate điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa

Vật liệu điện cực, Phương pháp điều chế	Khoảng thế đo, dung dịch điện li	C_s tính từ CV hoặc GCD	TLTK
$\text{Co}^{\text{III}}\text{HCF(III)}$	-0,2 ~ 0,8 V, 1 M KNO_3	180 F/g tại 10 mV/s 80 F/g tại 100 mV/s	[77]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	-0,1 ~ 1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	298 F/g tại 1 A/g	[78]
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{HCF(III)}$	-0,5 ~ 0,7 V, 1 M KNO_3	425 F/g tại 0,2 A/g	[79]
$\text{Mn}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	-0,1 ~ 0,9 V, 1 M Na_2SO_4	172,4 F/g tại 8 mV/s 200,1 F/g tại 1 A/g	[80]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	0 ~ 1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	274 F/g tại 1 A/g	[57]
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{HCF(II)}$	-0,40 ~ 0,65V, 0,5 M K_2SO_4	466,0 F/g tại 5 mV/s 193 F/g tại 1 A/g	Luận án này

Trong vùng tần số cao của phổ EIS (hình 3.15 (b)), điểm giao nhau của đường cong với trục thực biểu thị điện trở nối tiếp tương đương (ESR), bắt nguồn từ điện trở của vật liệu điện cực/bộ thu dòng, dung dịch điện phân và điện cực [69-71]. Ở đây có thể giả định rằng phương sai về ESR của ba mẫu phần lớn được đóng góp từ điện trở của vật liệu điện cực, bởi vì các điện cực được chuẩn bị bằng cùng một quy

trình và cấu hình giống hệt nhau được áp dụng trong các phép đo EIS. Từ *hình 3.15 (b)*, ESR của PB-T, PB-C và PB lần lượt là 3,97, 4,32 và 3,09 Ω . PB cho ESR thấp nhất, có thể do không có phối tử hữu cơ không dẫn điện và sự khuếch tán/vận chuyển chất điện phân tốt hơn. Nó cũng cho thấy sự mất mát năng lượng nhỏ nhất và Cs có khả năng tối đa, như được thấy từ kết quả CV và GCD.

Khi so sánh với các loại vật liệu HCF khác (*bảng 3.7*) thì PB – FeHCF có cửa sổ thế làm việc tương đương, trong khi hiệu suất điện hoá tương đương hoặc thấp hơn. Đặt ra nhiệm vụ tiếp theo cho luận án là cần cải tiến thành phần để nâng cao hơn hiệu suất điện hoá của vật liệu.

3.2.3. Đặc trưng điện hoá của siêu tụ điện tạo từ FeHCF

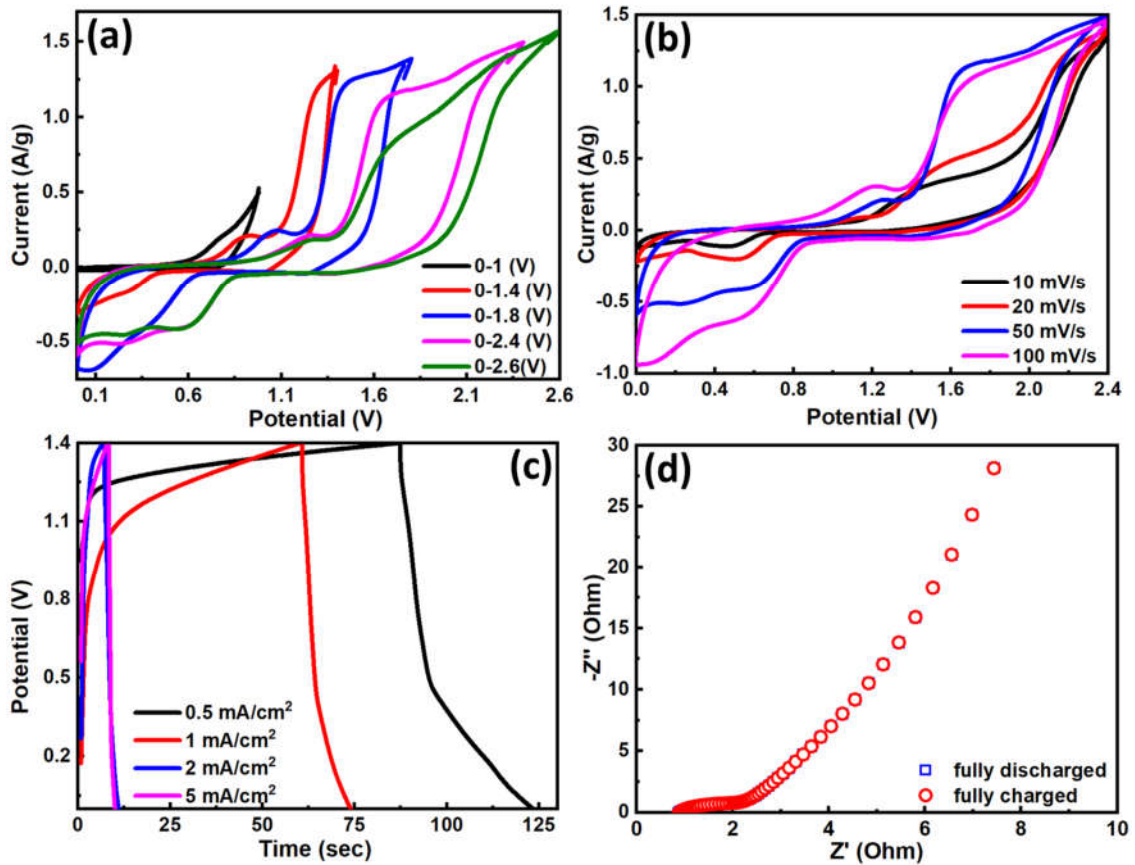
PB (có đặc trưng cao nhất trong số 3 mẫu) được chọn để chế tạo nguyên mẫu linh kiện đối xứng với chất điện ly gel PVA-KOH. Khối lượng PB nạp vào mỗi điện cực là khoảng 7-8 mg/cm². Đường CV của linh kiện cho thấy khả năng ứng dụng làm việc trong nhiều cửa sổ thế (0-2,6 V, *hình 3.16 (a)*) và tốc độ quét (10-100 mV/s, *hình 3.16 (b)*) với động học nhanh và tính thuận nghịch tương đối tốt.

Bảng 3.8. Thông số năng lượng của siêu tụ điện lắp ráp từ điện cực PB

Mật độ dòng (mA/cm ²)	Điện dung riêng (mF/cm ²)	Mật độ năng lượng (μ Wh/cm ²)	Mật độ công suất (μ W/cm ²)
0,5	3,24	3,17	315,7
1,0	2,41	2,41	634
2,0	1,70	1,66	1290
5,0	1,50	1,5	3145

Từ *bảng 3.8*, khi mật độ dòng điện tăng gấp 10 lần (từ 0,5 lên 5,0 mA/cm²), điện dung diện tích chỉ giảm khoảng 53,7% (từ 3,24 lên 1,5 mF/cm²) thì mật độ năng lượng giảm khoảng 2 lần (từ 3,17 lên 1,5 μ Wh/cm²), nhưng mật độ công suất tăng khoảng 10 lần (từ 315,7 lên 3145 μ W/cm²), cho thấy linh kiện có thể cung cấp mật

độ năng lượng cao. Thử nghiệm linh kiện ở mức $5,0 \text{ mA/cm}^2$ cho thấy khả năng duy trì công suất 98,1% sau 1000 chu kỳ, chứng tỏ tính thuận nghịch và ổn định. Phổ EIS của thiết bị được sạc đầy và xả hoàn toàn (hình 3.16 (d)) gần như chồng nhau. Hơn nữa, giá trị ESR tương đối thấp khoảng $0,88 \Omega$ và một hình bán nguyệt nhỏ ở vùng tần số cao khoảng $1,17 \Omega$ đã được quan sát, cho thấy đặc tính dẫn điện tốt cũng như giá trị điện trở truyền điện tích thấp của linh kiện.



Hình 3.16. Hiệu suất điện hóa của siêu tụ 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.

Từ bảng 3.9 cho thấy hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện lắp ghép từ PB còn tương đối thấp. Điều này có thể là do tính đối ứng của 2 điện cực (một điện cực từ PB và một điện cực từ C) chưa thực sự tốt, tốc độ chèn và trích xuất ion K^+ không tương ứng. Cùng với đó, chất điện li rắn có ưu điểm là mở rộng được cửa sổ thế làm việc nhưng lại có tốc độ khuếch tán ion chậm.

Bảng 3.9. Hiệu suất Coulombic của devide lắp ghép từ PB

Mật độ dòng (mA/cm ²)	0,5	1	2	5
Hiệu suất Coulombic (%)	41,2	22,2	58,8	24,1

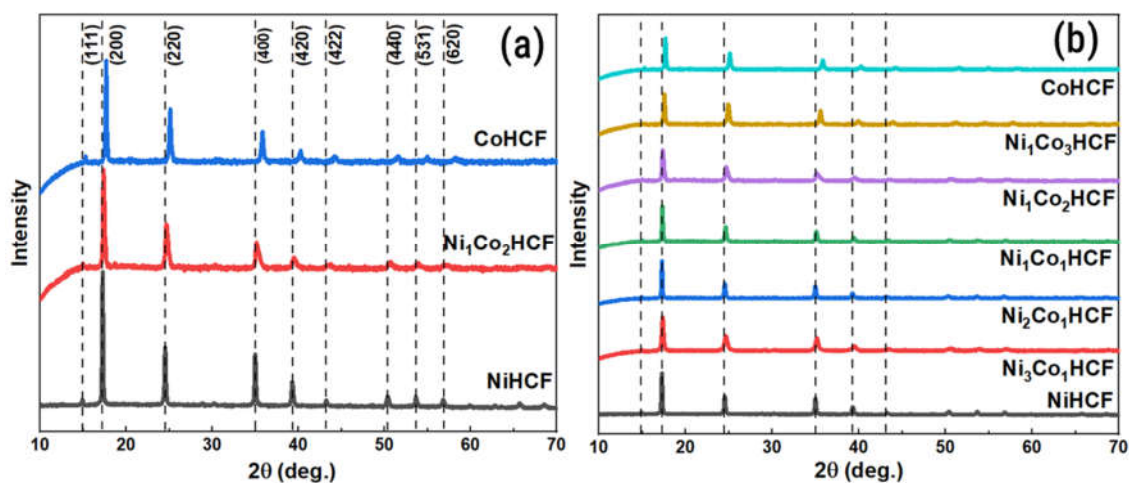
Tóm lại, FeHCF đã được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa và được đặc trưng vật liệu. Cấu trúc tinh thể, nhóm chức năng và hình thái học của FeHCF thu được cho thấy ít ảnh hưởng khi sử dụng trisodium citrate hoặc potassium bitartrate. FeHCF được tổng hợp mà không cần thêm bất kỳ chất hoạt động bề mặt nào cho thấy hiệu suất lưu trữ K^+ trong nước tốt hơn so với FeHCF thu được bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt do khả năng kháng Ohmic và khuếch tán giảm. Linh kiện điện hóa chất điện li rắn được lắp ráp từ FeHCF cho thấy hiệu suất hợp lý cho các ứng dụng.

FeHCF đã cải thiện tính chất điện hoá khi tích trữ ion K^+ tốt hơn so với CeHCF (466,0 F/g tại 5 mV/s và 193 F/g tại 1 A/g so với 85,8 F/g tại 5 mV/s và 96,0 F/g tại 0,1 A/g). Siêu tụ điện tạo 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 μ W/cm². Tuy nhiên, các giá trị điện dung riêng của vật liệu PB cũng như của siêu tụ điện 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

Hình 3.17 (a) cho thấy các mẫu XRD của NiHCF, CoHCF và Ni_1Co_2HCF . Nhìn chung, tất cả các mẫu đều có độ kết tinh tốt; số lượng các đỉnh và cường độ tương đối của chúng trong ba mẫu khá giống nhau. Từ mẫu XRD của Ni_1Co_2HCF , các đỉnh ở $14,57^\circ$, $17,36^\circ$, $24,64^\circ$, $35,15^\circ$, $39,43^\circ$, $43,44^\circ$, $50,56^\circ$, $53,80^\circ$, và $57,04^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (111), (200), (220), (400), (420), (422), (440), (531) và (620) của Ni_1Co_2HCF (JCPDS #86-0502). Những điều này 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.



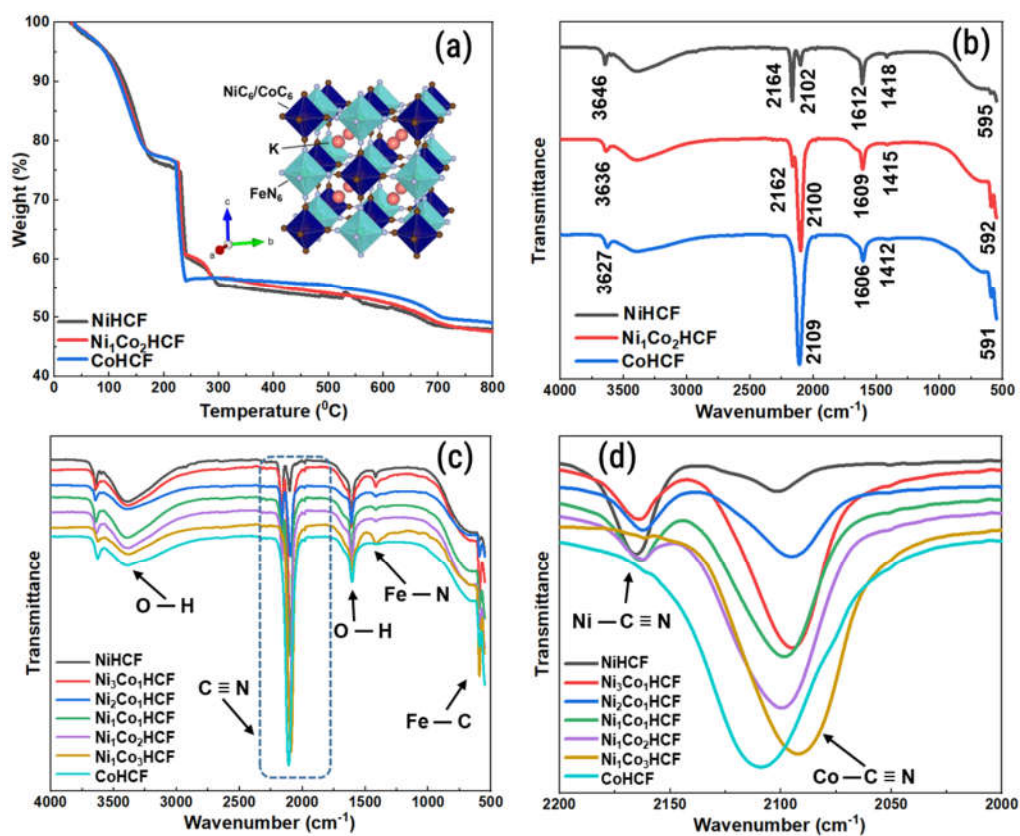
Hình 3.17. Giản đồ XRD của $Ni_xCo_yHCF(III)$.

Từ giản đồ XRD tính được thông số mạng tinh thể a theo công thức 3.4, trong đó d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt mạng hkl , tính theo công thức Bragg: $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$. Với Bức xạ $Cu(K\alpha)$ thì $\lambda = 1,54056$ (Å).

Giá trị trung bình của kích thước ô mạng cơ bản là $10,22$ Å. Thể tích trung bình của ô mạng cơ bản là $V = a^3 = 1,07$ nm³. Kích thước ô mạng cơ sở của Ni_1Co_2HCF lớn hơn của PB ($10,05$ Å), giúp cho việc chèn/trích xuất ion kim loại M^+ dễ dàng hơn, góp phần tăng hiệu suất điện hoá.

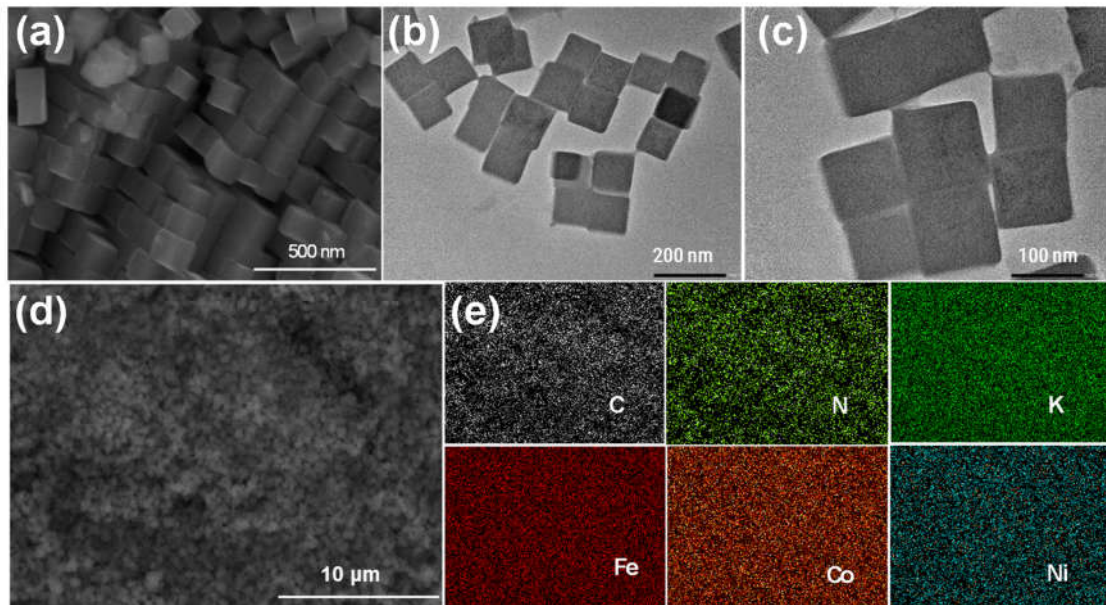
Bảng 3.10. Thông số mạng tinh thể của Ni_1Co_2HCF

2θ (độ)	d_{hkl} (Å)	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	a (Å)
14,57	6,07453	111	3	10,52
17,36	5,10404	200	4	10,21
24,64	3,61004	220	8	10,21
35,15	2,55098	400	16	10,20
39,43	2,28338	420	20	10,21
43,44	2,08144	422	24	10,20
50,56	1,80376	440	32	10,20
53,80	1,70252	531	35	10,07
57,04	1,61327	620	40	10,20

Hình 3.18. Giảm đồ TGA (a), FTIR (b, c, d) của $Ni_xCo_yHCF(III)$.

Nhiệt độ TGA của các mẫu tổng hợp được thể hiện trong *hình 3.18 (a)*. Sự giảm khối lượng quan sát được dưới 150 °C trong tất cả các mẫu (khoảng 23 wt.%) liên quan đến việc loại bỏ nước hấp thụ. Sự giảm khối lượng đột ngột từ 232 đến 285 °C là zeolite hoặc nước liên hợp (khoảng 22%). Sự giảm khối lượng quan sát được trong phạm vi nhiệt độ rộng giữa 300 và 700 °C liên quan đến sự phân hủy nhiệt của các liên kết M–C, M–N và C–N (M = Fe, Ni, Co), dẫn đến sự hình thành các oxide tương ứng.

Phổ FTIR (*hình 3.18 (b - d)*) cho thấy các đỉnh từ 2098 cm^{-1} của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ đến 2164 cm^{-1} của NiHCF , tương ứng với dao động kéo dài của nhóm –CN [81]. Sự hình thành liên kết Fe–CN và Fe–NC đã được xác nhận thông qua các dải kéo dài của chúng lần lượt từ 591 đến 595 cm^{-1} và từ 1412 đến 1418 cm^{-1} . Sự hiện diện của nhóm –OH (trong nước tinh thể) trong tất cả các mẫu được nhìn thấy từ 1606 đến 1612 (dao động uốn cong) và các dải rộng ở khoảng 3300–3400 cm^{-1} [76]. 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 3.19. Ảnh SEM (a) và TEM (b, c) của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$; hình ảnh bản đồ SEM (d) và SEM-EDS của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ (e).

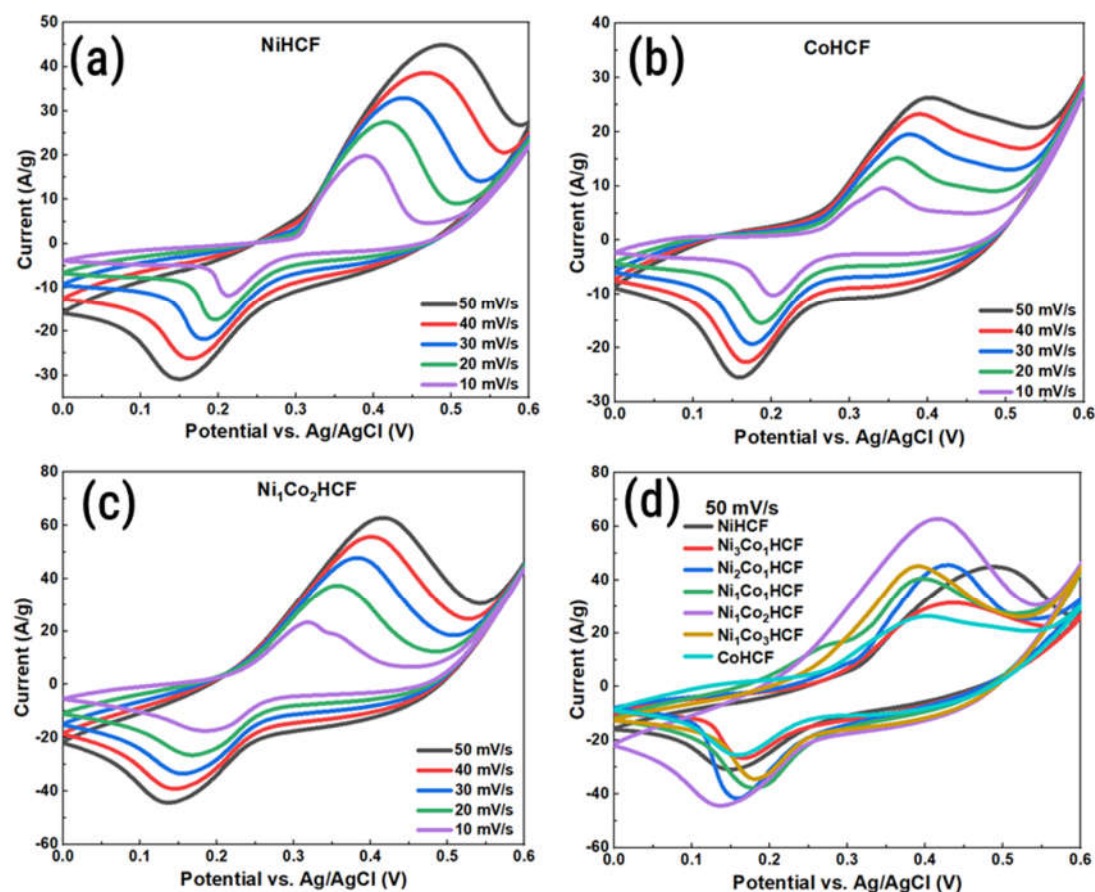
Hình 3.19 (a-c) cho thấy hình ảnh SEM và TEM của mẫu $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$, được kết tinh tốt trong các khối lập phương cỡ micro hoặc nano đồng nhất với bề mặt nhẵn. Kích thước của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ xấp xỉ 100 nm, nhỏ hơn nhiều so với kích thước so với các công trình trước đây [82, 83]. Kết quả này được quy cho nồng độ tiền chất nhỏ (0,06 M), lượng chất hoạt động bề mặt sodium citrate cao (số mol bằng tổng số mol của Ni^{2+} và Co^{2+}) và tốc độ nhỏ giọt chậm. Kết quả là, quá trình hình thành và phát triển của các hạt $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ diễn ra chậm và các khối lập phương nano được phát triển đồng đều với nồng độ khuyết tật tối thiểu. Sự phân bố các nguyên tố cấu thành trên $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ tổng hợp được mô tả bằng cách sử dụng phép đo SEM-EDS. Hình ảnh SEM và hình ảnh lập bản đồ SEM-EDS của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$, 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. Do đó, các kết quả này chứng minh rằng $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ có cấu trúc tốt đã được tổng hợp thành công cho tất cả các kết hợp của các tiền chất.

3.3.2. Tính chất điện hoá của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$

Vật liệu hoạt động ($\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF(III)}$) được phối trộn cùng với carbon dẫn (AB) và chất kết dính (PVDF) với tỉ lệ khối lượng 80:10:10. Một vài giọt NMP được thêm vào để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Sau đó được phết lên tấm nickel foam kích thước $1 \times 2 \text{ cm}^2$ (vùng phủ vật liệu là $1 \times 1 \text{ cm}^2$). Khối lượng vật liệu hoạt động trên điện cực là $2,5 - 3,0 \text{ g/cm}^2$. Điện cực được sấy khô tại 80°C , 5 giờ trong tủ sấy chân không. Phổ CV, GCD và EIS được đo với hệ 3 điện cực, trong đó điện cực Ag/AgCl ($\text{KCl } 3\text{M}$) là điện cực so sánh, điện cực tấm Pt là điện cực đối, dung dịch điện li là $\text{KOH } 2\text{M}$.

Phổ CV được đo trong khoảng thế từ 0,0 đến 0,6 V với các tốc độ quét từ 10 đến 50 mV/s . Tất cả các đường CV của NiHCF (*hình 3.20.(a)*), CoHCF (*hình 3.20.(b)*) và $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ (*hình 3.20.(c)*) đều hiển thị một cặp đỉnh oxi hóa khử, tương ứng với sự chèn/trích xuất các ion K^+ vào mạng tinh thể [68]. 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 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ 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, $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ 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 oxi hoá khử đều rõ ràng nhưng không nhọn sắc nét, khoảng thế chênh lệch giữa các đỉnh oxi hoá và đỉnh khử khoảng 0,15 V ở tốc độ quét 10 mV/s, cho thấy cơ chế làm việc của vật liệu $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ theo cơ chế giả tụ điện hoá dạng xen kẽ. So với PB thì Ni_xCo_y có đỉnh oxi hoá khử rộng hơn (kém nhọn sắc nét) và khoảng chênh lệch thế giữa các đỉnh oxi hoá và đỉnh khử bé hơn. Điều này cho thấy phản ứng oxi hoá 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.

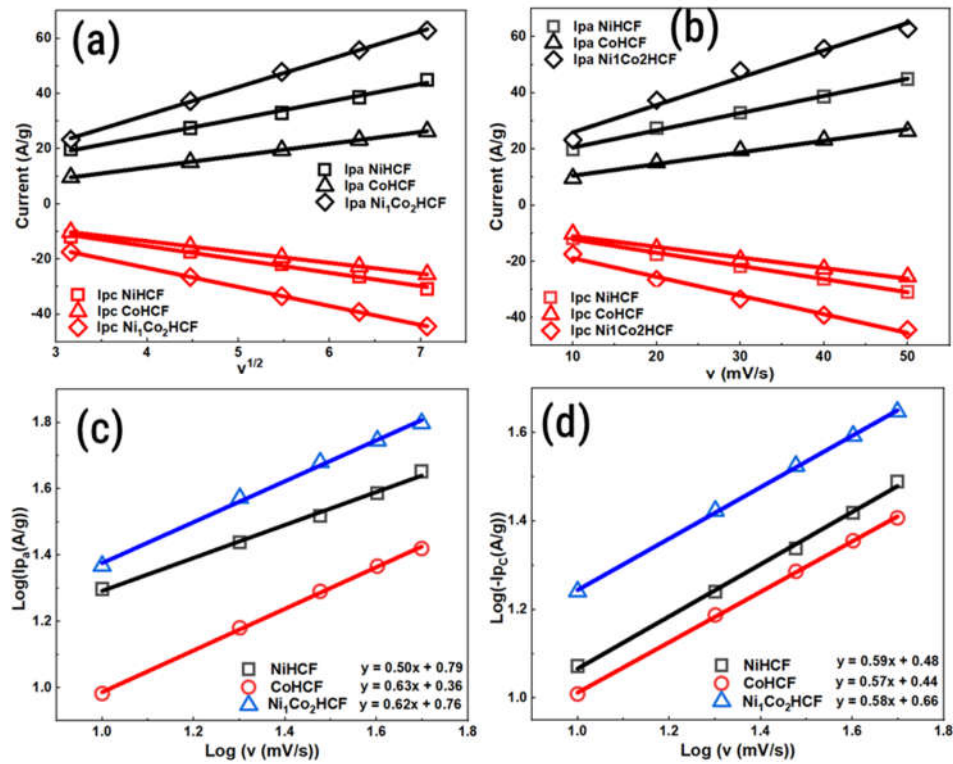


Hình 3.20. CV của NiHCF (a); CoHCF (b); Ni₁Co₂HCF (c) ở các tốc độ quét khác nhau và của Ni_xCo_yHCF ở tốc độ quét 50 mV/s.

Tất cả các biểu đồ Randles-Sevcik của các mẫu MHCF (*hình 3.21(a)*) đều hiển thị mối tương quan tuyến tính giữa I_{pa} hoặc I_{pc} với căn bậc hai của tốc độ quét ($\nu^{1/2}$).

Sự gia tăng của sự tách đỉnh I_{pa} - I_{pc} khi tốc độ quét tăng đã được ghi nhận trước đây [69-71]. Nó thường là do khả năng truyền dẫn electron chưa tốt, sự cản trở không gian của quá trình di chuyển chất điện phân hoặc khả năng đảo ngược hạn chế của các phản ứng điện hóa [72].

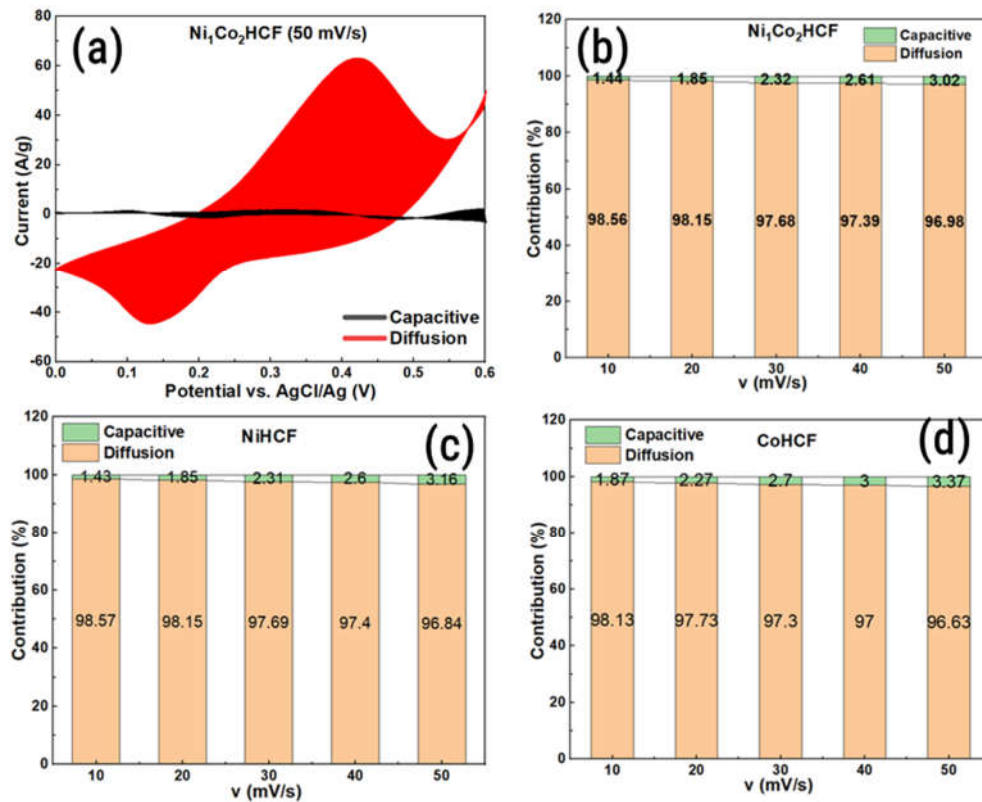
Biểu đồ Randles-Sevcik của NiHCF, CoHCF và Ni_1Co_2HCF (hình 3.21 (a)) thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa I_{pa} và I_{pc} với $\sqrt{v}$ hệ số tương quan cao là 0,99; trong khi đó, khi biểu diễn mối tương quan giữa I_{pa} và I_{pc} với v , thì hệ số tương quan của phương trình tuyến tính chỉ là 0,96 (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 tự điện dạng xen kẽ [84]. 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 [85].



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).

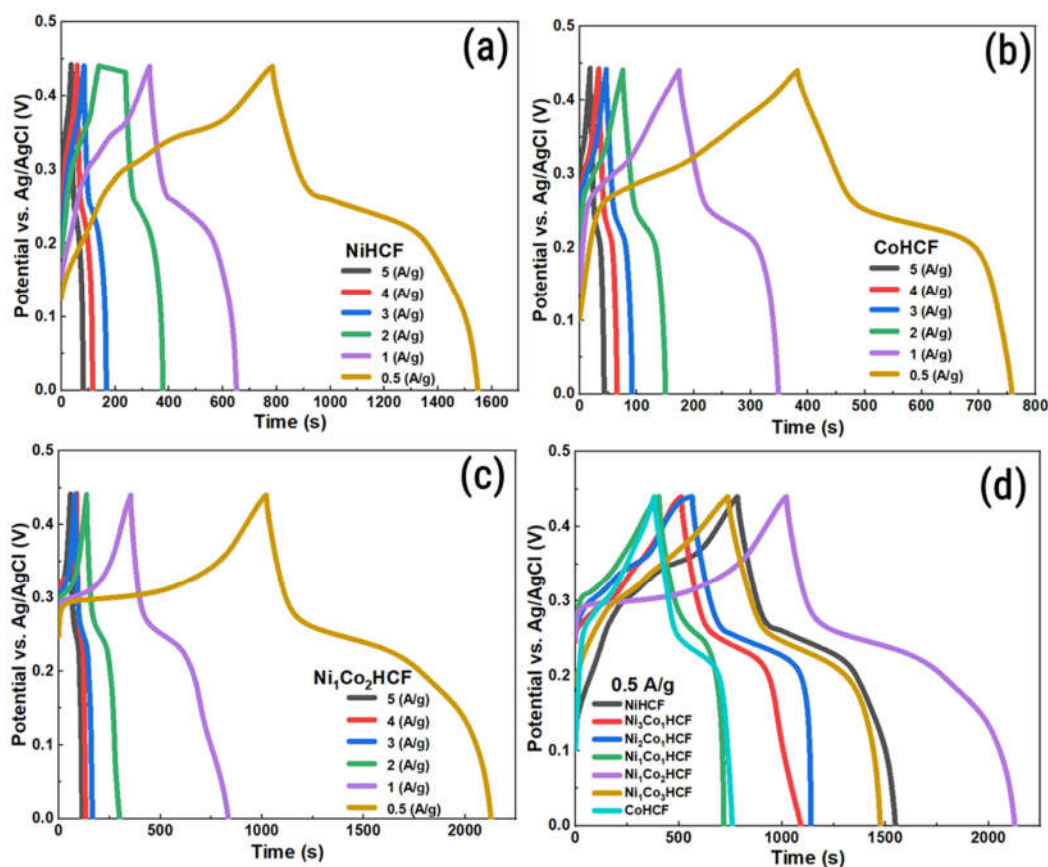
Phương trình trên được biến đổi thành: $\log(I) = \log(a) + b\log(v)$ (3.6), trong đó b được xác định là độ dốc của $\log(I_{pa})$ hoặc $\log(I_{pc})$ so với $\log(v)$. Các giá trị của b thu được từ hình 3.21 (c-d) là 0,50 và 0,59 (NiHCF), 0,63 và 0,57 (CoHCF), 0,62 và 0,58 (Ni₁Co₂HCF). Các giá trị này gần bằng 0,5, cho thấy các quá trình khuếch tán chiếm ưu thế. Các giá trị b của từng vật liệu gần nhau, chứng tỏ khả năng đảo ngược tốt trong quá trình sạc và xả.

Sự đóng góp của các hệ số điện dung và khuếch tán có thể được xác định từ phương trình: $I = k_1v + k_2v^{1/2}$, trong đó k_1v đặc trưng cho hệ số điện dung và $k_2v^{1/2}$ đặc trưng cho hệ số khuếch tán. Chia cả hai vế của phương trình này cho $v^{1/2}$, ta thu được: $Iv^{-1/2} = k_1v^{1/2} + k_2$, từ đó có thể xác định được k_1 và k_2 . Như thấy trong hình 3.22 (a), quá trình khuếch tán chủ yếu kiểm soát hành vi của Ni₁Co₂HCF. 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 Ni₁Co₂HCF (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 [84]. Từ *hình 3.23(d)*, điện dung 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. Từ *hình 3.24 (a)*, và *bảng 3.11* ở mật độ dòng 1 A/g, C_s của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ là tương đương 1068 F/g, cao hơn nhiều so với NiHCF (719,3 F/g) và CoHCF (388 F/g).



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)

Bảng 3.11. Điện dung riêng của NiHCF, $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ và CoHCF tính từ GCDs

Mật độ dòng (A/g)	Điện dung riêng (F/g)		
	NiHCF	$\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$	CoHCF
5	98	98	55,3

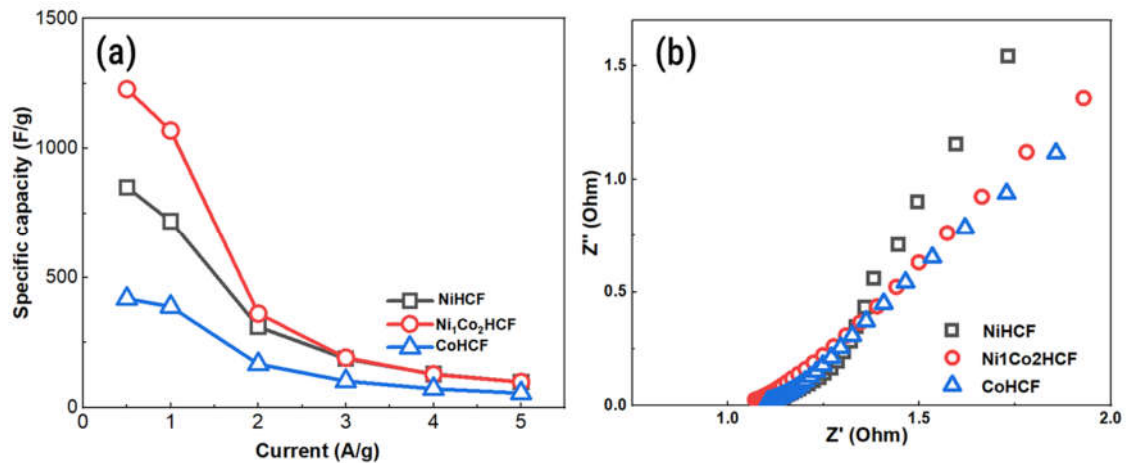
Mật độ dòng (A/g)	Điện dung riêng (F/g)		
	NiHCF	Ni ₁ Co ₂ HCF	CoHCF
4	128,6	127,5	71,7
3	187,5	191,5	101,5
2	310,4	361,3	166,7
1	719,3	1068,8	388
0,5	850,2	1228,1	418,7

Điện dung cao hơn của Ni₁Co₂HCF được phát sinh từ hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni và Co trong hợp chất hỗn hợp, được tạo ra bởi một số yếu tố thuận lợi. Đầu tiên, sự kết hợp của Ni và Co làm tăng động học oxi hóa khử tổng thể. Co cung cấp hoạt động oxi hóa khử cao và truyền electron nhanh, trong khi Ni bổ sung khả năng đảo ngược và ổn định cho hệ thống. Điều này dẫn đến việc vận chuyển electron và ion nhanh hơn, giúp cải thiện cả mật độ công suất và năng lượng của thiết bị. Thứ hai, sự kết hợp của Ni và Co cải thiện độ dẫn điện tử và truyền điện tích qua vật liệu điện cực, do đó làm giảm điện trở bên trong và tăng khả năng tốc độ. Thứ ba, Co thường cho phép vận chuyển ion nhanh hơn qua mạng tinh thể do môi trường phối hợp thuận lợi và trạng thái oxi hóa linh hoạt của nó, trong khi Ni cung cấp độ ổn định cho mạng tinh thể, giảm thiểu các thay đổi về cấu trúc trong quá trình tuần hoàn. Do đó, sự khuếch tán của các chất mang điện tích bên trong vật liệu được cải thiện. Thứ tư, sự hiện diện của cả Ni và Co trong cùng một khuôn khổ có thể đưa nhiều vị trí hoạt động oxi hóa khử vào bên trong vật liệu, cho phép khả năng lưu trữ điện tích cao hơn và phản ứng oxi hóa khử nhanh hơn.

Bảng 3.12 cho thấy hiệu suất Coulombic rất cao, ở mật độ dòng thấp đã đạt gần 100%; từ mật độ dòng từ 2 A/g trở lên hiệu suất Coulombic đều đạt 100%. Điều này cho thấy tính thuận nghịch của quá trình chèn/trích xuất ion K⁺ là rất tốt. Trên phổ GCD cho thấy gần như không có sự sụt thế nội trở. Các yếu tố này góp phần giải thích hiệu suất điện hoá của Ni_xCo_yHCF tốt hơn rất nhiều so với CeHCF hay PB.

Bảng 3.12. Hiệu suất Coulombic của Ni_xCo_yHCF khi lưu trữ K^+

Hiệu suất Coulombic (%)	Mật độ dòng (A/g)					
	0,5	1	2	3	4	5
NiHCF	97,6	98,8	100	100	100	100
Ni_1Co_2HCF	100	100	100	100	100	100
CoHCF	98,7	100	100	100	100	100



Hình 3.24. Điện dung riêng theo tốc độ quét (a); phổ EIS (b).

Biểu đồ Nyquist cho ba mẫu (hình 3.24 (b)) bao gồm một phần hình bán nguyệt nhỏ ở tần số cao, biểu thị điện trở truyền điện tích (R_{ct}), theo sau là một vùng tuyến tính ở tần số thấp hơn, biểu thị trở kháng Warburg liên quan đến sự khuếch tán ion [69-71]. NiHCF (hình vuông màu đen) có R_{ct} lớn nhất, nhưng trở kháng Warburg cũng đáng kể. Ngược lại, CoHCF (hình tam giác màu xanh) cho thấy R_{ct} thấp hơn, nhưng vùng Warburg ít nổi bật hơn, cho thấy các đặc tính khuếch tán ion được cải thiện so với NiHCF. Điều thú vị là biểu đồ Nyquist cho Ni_1Co_2HCF (hình tròn màu đỏ) cho thấy R_{ct} giảm so với CoHCF và trở kháng Warburg nhỏ hơn so với NiHCF. Dữ liệu EIS so sánh cho thấy việc kết hợp cả Co và Ni vào khung hexacyanoferrate đã cải thiện đáng kể hiệu suất điện hóa bằng cách giảm R_{ct} và tạo điều kiện cho quá trình vận chuyển ion. Sự cải thiện này có thể được quy cho hiệu ứng hiệp đồng của

các trung tâm Ni và Co hỗn hợp, có khả năng tạo ra các con đường hiệu quả hơn cho cả dẫn điện tử và ion.

Bảng 3.13. So sánh hiệu suất điện hoá của Ni_1Co_2HCF với các vật liệu trên cơ sở Ni- và Co- hexacyanoferrate ứng dụng trong tích trữ năng lượng điện hoá

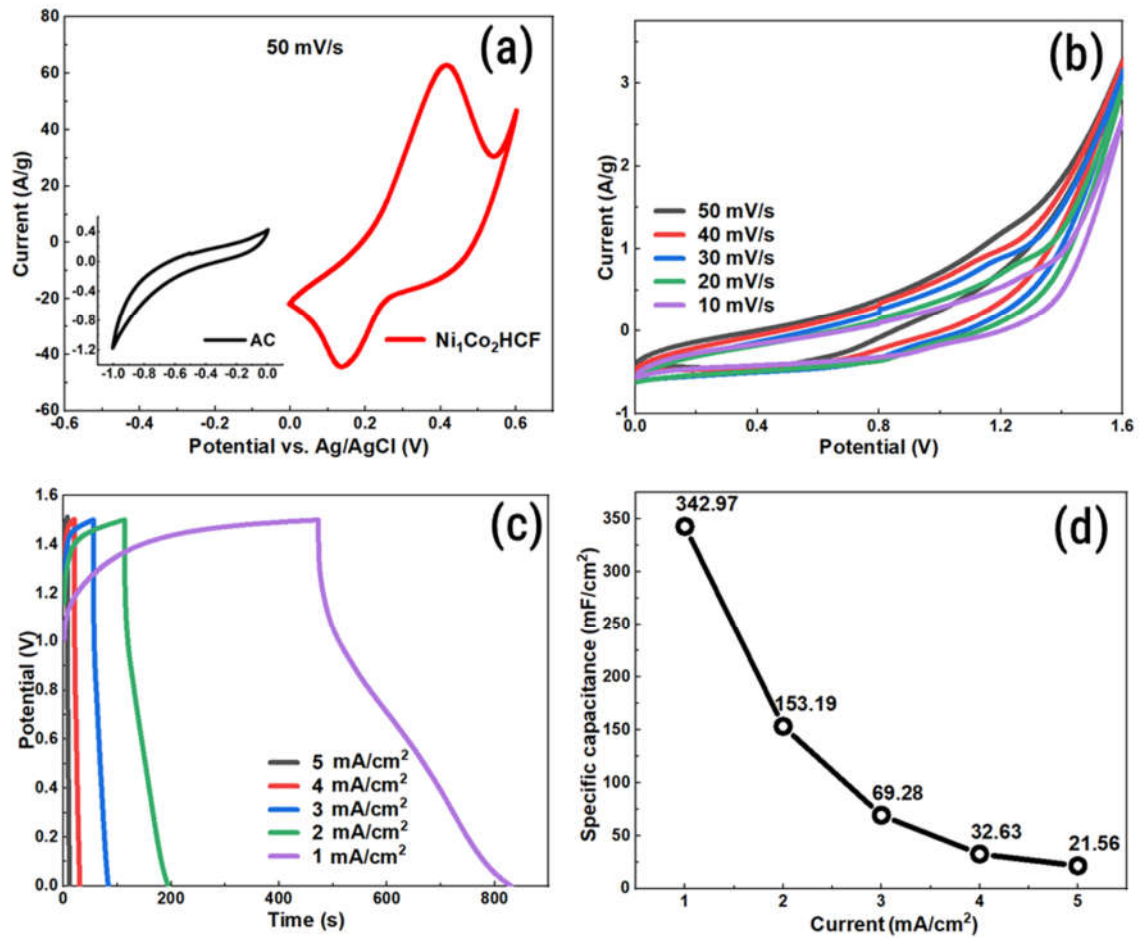
Vật liệu điện cực	Khoảng thế, chất điện li	C_s từ CV hoặc GCD	Độ bền điện hoá	TLT K
$Co^{II}HCF(III)$	0-0,6 V, 2 M KOH	370 F/g tại 5,0 A/g	95% (5000 chu kỳ tại 5 A/g)	[86]
$Mn^{II}HCF(II)$	0-0,6 V, 2 M KOH	485 F/g tại 1,0 A/g	92% (2000 chu kỳ tại 5 A/g)	[87]
Co-MnHCF(II)	0-6,0 V, 1 M KOH	350 F/g tại 1,0 A/g	80% (2000 chu kỳ tại 1 A/g)	[88]
Fe-CoHCF(II)	-0,1-0,5 V, 1 M KOH	560 F/g tại 1 A/g	86% (2000 chu kỳ tại 1 A/g)	[89]
$Ni^{II}Co^{II}HCF(III)$	0-0,8 V, 0,5 M Na_2SO_4	360 F/g tại 1,0 A/g	74% (1000 chu kỳ tại 0,2 A/g)	[90]
$Co^{II}HCF(III)$	0,1-0,7 V, 1,0 M Na_2SO_4	441 F/g tại 1,0 A/g	91% (6000 chu kỳ tại 1,0 A/g)	[91]
$Co^{II}HCF(III)$	0-1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	212 F/g tại 0,5 A/g	73,1% (3000 chu kỳ tại 10 A/g)	[92]
$Co^{II}HCF(III)$	-0,1-1,1 V, 0,5 M Na_2SO_4	250 F/g tại 5 mV/s	93,5% (5000 chu kỳ tại 100 mV/s)	[93]
$Co^{II}HCF(III)$	0-1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	288 F/g tại 0,5 A/g	93% (8000 chu kỳ tại 10 A/g)	[94]
$Co^{II}HCF(III)$	0-1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	298 F/g tại 1,0 A/g	94% (1000 chu kỳ tại 5 A/g)	[78]
$Co^{II}HCF(III)$	0,1-1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	284 F/g tại 1,0 A/g	92% (5000 chu kỳ tại 10 A/g)	[95]
$Co^{II}HCF(III)$	0-1 V, 1 M Na_2SO_4	347 F/g tại 5 mV/s	81,4% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$Ni^{II}HCF(III)$	0-1,0 V, 1,0 M Na_2SO_4	306 F/g tại 5 mV/s	74,2% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$Ni^{II}Co^{II}_2HCF(III)$	0-1,0 V, 1,0 M Na_2SO_4	466 F/g tại 5 mV/s	87,9% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$Co^{II}HCF(III)$	0-1,0 V	281,8 F/g tại 1,0 A/g	93% (5000 chu kỳ tại 5 A/g)	[97]

Vật liệu điện cực	Khoảng thế, chất điện li	C _s từ CV hoặc GCD	Độ bền điện hoá	TLT K
	0,5 M Na ₂ SO ₄			
Co ^{II} HCF(III)	0-0,8 V, 1,0 M Na ₂ SO ₄	431 F/g tại 1,0 A/g	87,3% (10000 chu kỳ tại 10 A/g)	[98]
Co ^{II} HCF(II)	0-1,0 V, 0,5 M Na ₂ SO ₄	320 F/g tại 0,5 A/g	83% (5000 chu kỳ tại 20 A/g)	[99]
Co ^{III} HCF(III)	-0,2-0,8 V, 1 M KNO ₃	180 F/g tại 10 mV/s	58% (1000 chu kỳ tại 1 A/g)	[77]
Co ^{II} HCF(III)	0-1,0 V, 0,5 M Na ₂ SO ₄	274 F/g tại 1,0 A/g	86% (5000 chu kỳ tại 1 A/g)	[100]
Ni ^{II} ₁ Co ^{II} ₂ HCF(III)	0-0,45 V, 2,0 M KOH	1068 F/g tại 1,0 A/g	87,7% (2000 chu kỳ tại 5 mA/cm ²)	Luận án này

Bảng 3.13. so sánh hiệu quả điện hoá qua giá trị C_s giữa một vài vật liệu điện cực trên cơ sở Ni- và Co- hexacyanoferrate sử dụng cho siêu tụ điện, trong đó vật liệu Ni₁Co₂HCF của luận án thể hiện ưu thế vượt trội về điện dung riêng cũng như độ ổn định. Tuy nhiên, khi sử dụng chất điện li là dung dịch KOH 2M thì cửa sổ thế làm việc lại tương đối thấp.

3.3.3. Đặc trưng điện hoá của siêu tụ điện tạo từ Ni_xCo_yHCF

Ni₁Co₂HCF được trộn cùng với AB và PVDF theo tỉ lệ khối lượng 80:10:10, một vài giọt NMP được sử dụng để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Sau đó hỗn hợp được phết lên bề mặt của tấm Ni foam trong vùng kích thước 3,5 x 4,0 cm² và sấy trong tủ sấy chân không ở 80 °C thời gian 5 tiếng. Điện cực này được sử dụng làm cathode. Khối lượng vật liệu hoạt động Ni₁Co₂HCF trên bề mặt điện cực là 6 – 7 mg/cm². Anode được chuẩn bị tương tự với carbon (AC) và PVDF theo tỉ lệ khối lượng 90:10. Anode và cathode electrode được ép chặt với nhau có vải ngăn ở giữa, nhúng ngập trong dung dịch KOH 2M.



Hình 3.25. (a) CV của AC và $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ ở 50 mV/s. Hiệu suất linh kiện: (b) CV; (c) GCD; (d) Sự phụ thuộc C_s vào mật độ dòng

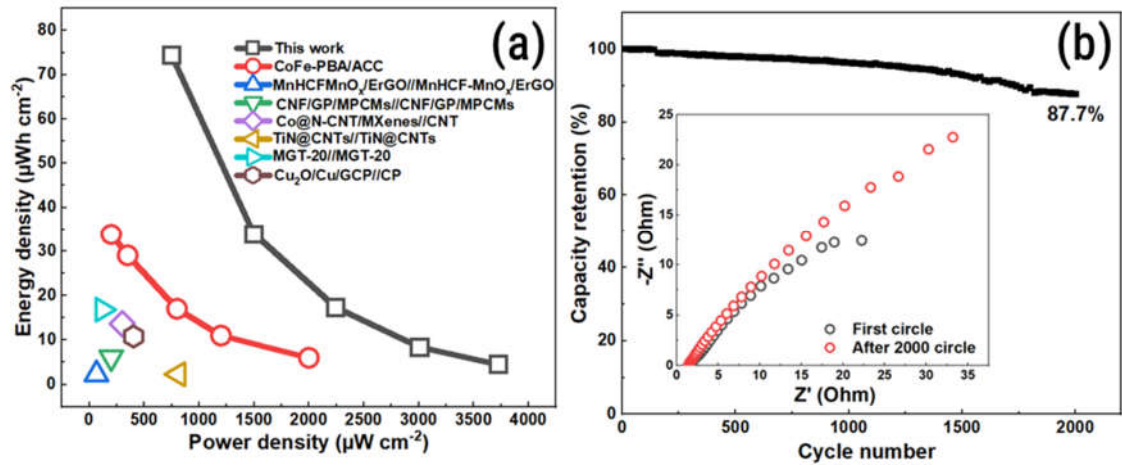
Đường CV của AC và $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ ở 50 mV/s (hình 3.25 (a)) biểu thị hành vi EDLC đặc trưng của vật liệu gốc carbon, và hành vi giả dung do các phản ứng Faradaic của $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$. Đường CV của linh kiện (hình 3.25 (b)) có hình dạng gần với hình chữ nhật, biểu 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 (d) biểu thị mối quan hệ giữa điện dung diện tích của linh kiện với mật độ dòng.

Bảng 3.14. Hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$

Hiệu suất Coulombic (%)	Mật độ dòng (mA/cm^2)				
	1	2	3	4	5
Siêu tụ điện	77,4	78,6	81,3	84,4	85,8

Bảng 3.14 cho thấy hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ tương đối cao (gần gấp 2 lần so với siêu tụ điện chế tạo từ PB). Điều này cho thấy $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ có sự tương thích tốt về tốc độ chèn và trích xuất ion K^+ với điện cực chế tạo từ carbon.

Mối quan hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất của linh kiện nguyên mẫu được mô tả trong các biểu đồ Ragone ở *hình 3.26 (a)* và *bảng 3.15*. Như đã thấy, linh kiện của luận án đạt được điện dung riêng theo diện 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 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 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.

Bảng 3.15. Hiệu quả điện hoá của thiết bị tạo từ vật liệu $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$

Mật độ dòng (mA.cm^{-2})	Điện dung riêng (mF.cm^{-2})	Mật độ năng lượng ($\mu\text{Wh.cm}^{-2}$)	Mật độ công suất ($\mu\text{W.cm}^{-2}$)
1,0	238,0	74,4	750
2,0	108,5	33,9	1500
3,0	55,5	17,3	2244
4,0	26,8	8,4	3009
5,0	14,5	4,5	3724

Tóm lại, luận án đã tổng hợp thành công các khối lập phương $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ hỗn hợp mới có hình thái và cấu trúc tinh thể đồng nhất. Các phép đo điện hóa cho thấy tính phù hợp của các khối lập phương $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ làm vật liệu điện cực loại giả tụ dạng xen kẽ cho siêu tụ điện lai sử dụng chất điện phân nước. Trong số các vật liệu tổng hợp, các khối lập phương $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ 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 $74,4 \mu\text{Wh/cm}^2$ ở mật độ công suất $750 \mu\text{W/cm}^2$ và $4,5 \mu\text{Wh/cm}^2$ ở mật độ công suất cao là $3724 \mu\text{W/cm}^2$. Linh kiện vẫn

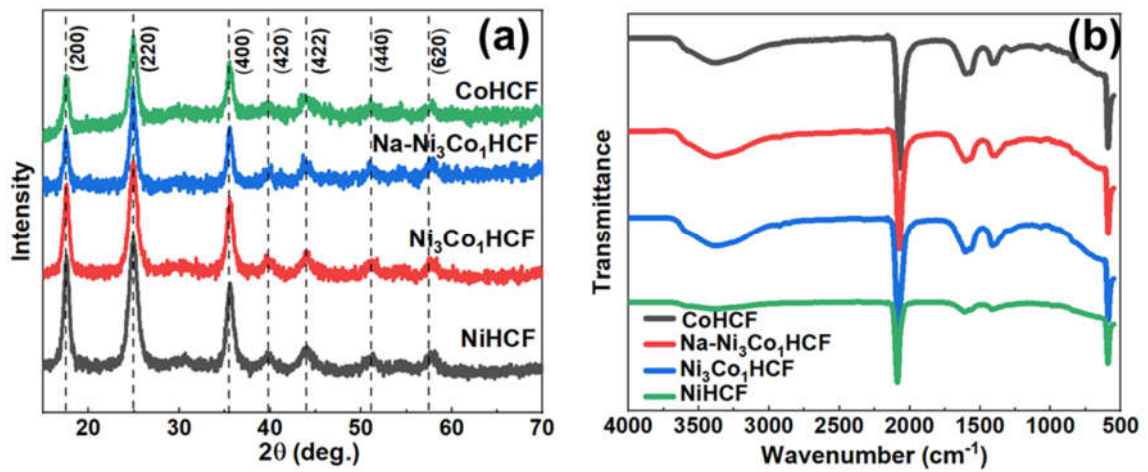
giữ được 87,7% công suất ban đầu sau 2000 chu kỳ ở mật độ dòng điện 5 mA/cm², cho thấy tính toàn vẹn về mặt cấu trúc và độ bền điện hóa mạnh mẽ của vật liệu Ni₁Co₂HCF. Hiệu suất điện hóa được cải thiện đáng kể của các khối lập phương Ni₁Co₂HCF là nhờ hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni và Co trong khuôn khổ hexacyanoferrate. Do đó, những phát hiện của luận án đã làm nổi bật tiềm năng đầy hứa hẹn của hexacyanoferrate kim loại hỗn hợp làm điện cực hiệu suất cao cho siêu tụ điện nước. Các nghiên cứu trong tương lai sẽ tập trung vào việc tối ưu hóa thành phần điện cực và khám phá các cấu hình lai khác để nâng cao hơn nữa hiệu suất và khả năng ứng dụng của các vật liệu này trong các hệ thống lưu trữ năng lượng thực tế.

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 Ni_xCo_yHCF giàu Na với việc tích trữ ion Na⁺

3.4.1. Đặc trưng tính chất của Ni_xCo_yHCF giàu Na

Hình 3.27 (a) là giản đồ XRD của NiHCF, CoHCF, Ni₃Co₁HCF, và Na-Ni₃Co₁HCF. Các mẫu đều thể hiện các đỉnh đặc trưng của cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) điển hình cho PBA. Với Ni₃Co₁HCF, các đỉnh ở 17,57, 24,91, 35,54, 39,52, 43,94, 51,75 và 58,34° tương ứng với các mặt mạng tinh thể (200), (220), (400), (420), (422), (440) và (620) (JCPDS số 86-0502) [101]. So sánh phổ đồ của Ni₃Co₁HCF và Na-Ni₃Co₁HCF, 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 Ni₃Co₁HCF, 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. Sự dịch chuyển nhẹ ở vị trí đỉnh và những thay đổi về cường độ đỉnh cho thấy sự biến dạng mạng tinh thể nhỏ hoặc những thay đổi về độ kết tinh do sự kết hợp Na⁺.



Hình 3.27. (a) Nhiễu xạ đồ XRD; (b) Phổ FTIR của NiHCF, CoHCF, Ni₃Co₁HCF, Na-Ni₃Co₁HCF

Từ giản đồ XRD tính được thông số mạng tinh thể a theo công thức 3.4, trong đó d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt mạng hkl , tính theo công thức Bragg: $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$. Với bức xạ Cu(K α) thì $\lambda = 1,54056$ (Å)

Bảng 3.16. Thông số mạng tinh thể của Ni₃Co₁HCF(II)

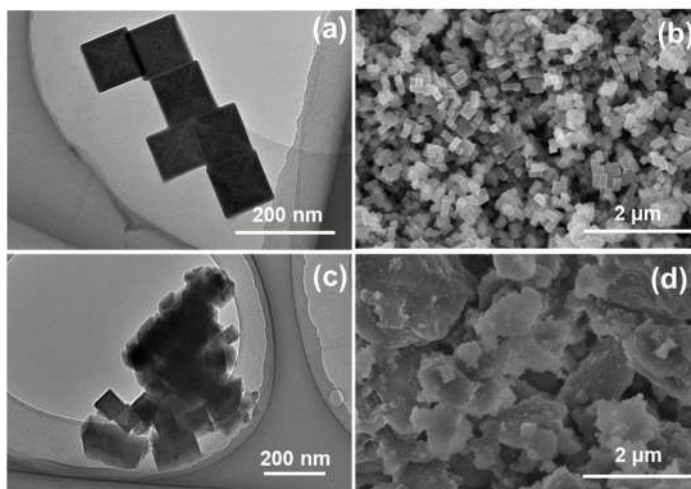
2θ (độ)	d_{hkl} (Å)	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	a (Å)
17,57	5,04350	200	4	10,09
24,91	3,57152	220	8	10,10
35,54	2,52388	400	16	10,10
39,52	2,27838	420	20	10,19
43,94	2,05890	422	24	10,09
51,75	1,76504	440	32	9,98
58,34	1,58038	620	40	10,00

Giá trị trung bình của kích thước ô mạng cơ bản là 10,08 Å. Thể tích trung bình của ô mạng cơ bản là $V = a^3 = 1,02 \text{ nm}^3$.

Khi so sánh với Ni_xCo_yHCF(III) ở phần 3.3 thì Ni_xCo_yHCF(II) ở phần này có các góc nhiễu xạ 2θ lớn hơn một chút ứng với từng đỉnh nhiễu xạ của các mặt mạng

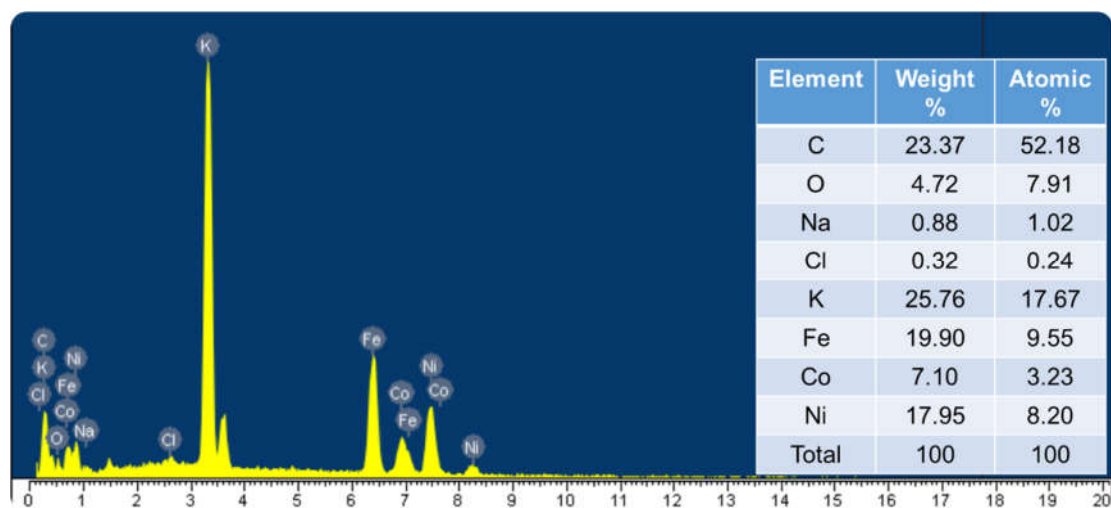
tinh thể, từ đó dẫn tới khoảng cách cách mạng nhỏ hơn, kích thước mạng tinh thể cũng nhỏ hơn (10,08 Å so với 10,18 Å). Điều này sẽ ảnh hưởng trực tiếp tới khả năng khuếch tán của các ion vào/ra khỏi mạng tinh thể, tác động tới hiệu suất điện hoá của vật liệu.

Hình 3.27 (b) hiển thị phổ FTIR của NiHCF, CoHCF, Ni₃Co₁HCF và Na-Ni₃Co₁HCF. Phổ cho thấy đỉnh hấp thụ mạnh nhất ở vùng số sóng $\sim 2100\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ là đặc trưng của dao động kéo giãn kéo dài ($\text{--C}\equiv\text{N}$) trong cấu trúc của hexacyanoferrate. Sự thay đổi rất nhỏ về số sóng và cường độ cho thấy sự thay đổi không đáng kể trong môi trường điện tử xung quanh các phối tử --CN gây ra bởi các kim loại (Ni, Co, Fe). Các đỉnh ở vùng số sóng thấp hơn ($600\text{--}610\text{ cm}^{-1}$) tương ứng với các dao động bậc cầu kim loại-cyanide-kim loại ($\text{M--C}\equiv\text{N--M'}$). Các dải rộng trong vùng $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ chỉ ra sự hiện diện của các phân tử nước hoặc nhóm hydroxyl liên kết trong cấu trúc [101, 102]. Các đỉnh quan sát được ở khoảng $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ có thể liên quan đến dao động uốn cong của H--O--H trong mạng tinh thể hoặc nước xen kẽ có trong cấu trúc. Na-Ni₃Co₁HCF cho thấy các đỉnh hấp thụ tương tự như Ni₃Co₁HCF, cho thấy sự kết hợp Na^+ không tạo ra các nhóm chức năng mới nhưng có thể làm thay đổi tương tác giữa các nhóm hiện có. Sự dịch chuyển nhẹ hoặc thay đổi cường độ đỉnh cho thấy những thay đổi trong môi trường liên kết do sự kết hợp Na^+ , có thể ảnh hưởng đến các đặc tính điện hóa của vật liệu.



Hình 3.28. Ảnh TEM, SEM của Ni₃Co₁HCF (a, b); Ảnh TEM, SEM của Na-Ni₃Co₁HCF (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. Ở đây, dung dịch Na^+ nồng độ cao có thể khiến cân bằng phân li của sodium citrate dịch chuyển theo hướng ngược lại. Do đó, nồng độ ion citrate sẽ giảm, khả năng tạo phức với Ni^{2+} và Co^{2+} sẽ giảm.

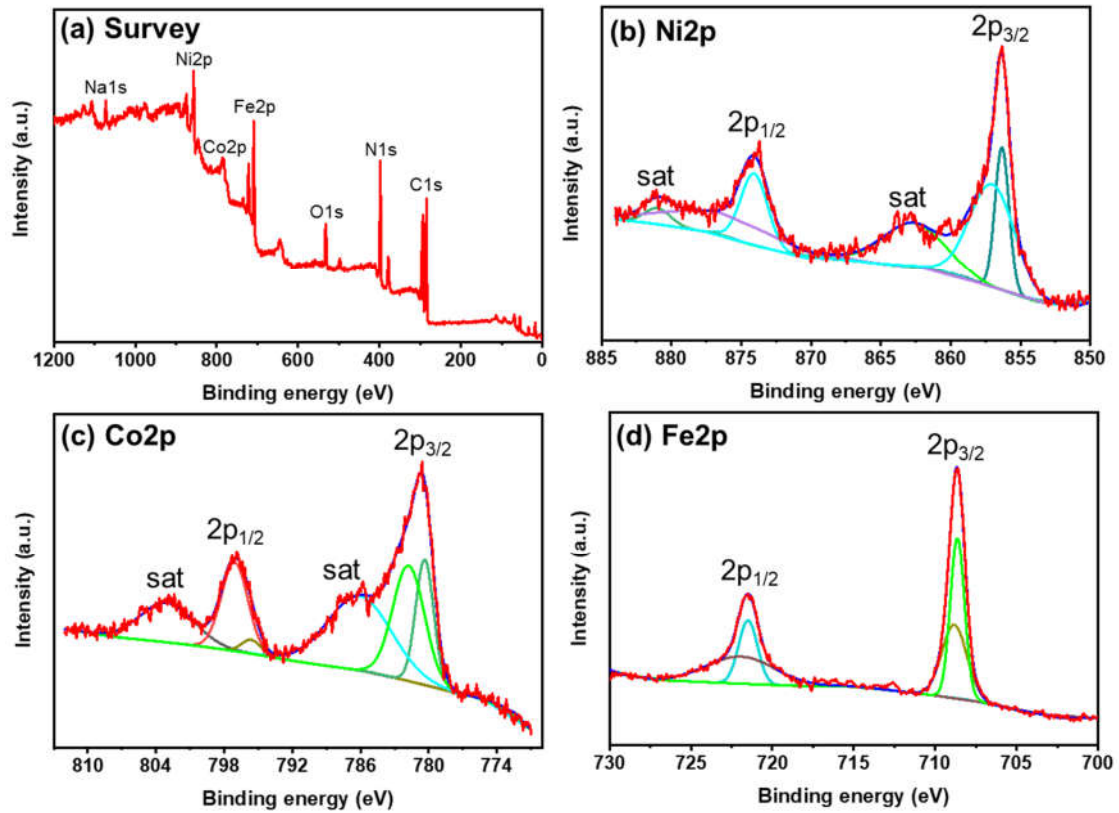


Hình 3.29. Phổ EDX của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$

Thành phần nguyên tố của mẫu $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ được phân tích bằng phương pháp quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDX). 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 (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. Phổ XPS quét hẹp của Ni 2p (hình 3.30 (b)) và Co 2p (hình 3.30 (c)) đều cho thấy hai đỉnh chính đối với trạng thái $2p^{1/2}$ ở năng lượng liên kết cao hơn (873,7 eV đối với Ni; 796,8 eV đối với Co) và trạng thái $2p^{3/2}$ ở năng lượng liên kết thấp hơn (856,3 eV đối với Ni; 780,6 eV đối với Co), được công nhận rộng rãi là do liên kết spin-quỹ đạo. Khoảng cách đỉnh là 17,4 eV đối với Ni và 16,2 eV đối với Co, cho thấy trạng thái ion 2p. Các đỉnh này được giải xoắn thêm để phân biệt các trạng thái ion Ni^{2+} (ở 856,3 và 874,1 eV), Ni^{3+} (857,0 và 876,5 eV), Co^{2+} (781,8 và 797,1 eV) và Co^{3+} (780,4 và 795,6 eV). Ngoài ra, các cấu hình XPS Ni 2p và Co 2p cũng thể hiện các đỉnh phụ, thể hiện rõ ràng về các trạng thái hóa trị chưa lấp đầy trong Ni và Co. Tương tự như vậy, phổ XPS quét hẹp của Fe 2p (hình 3.30 (d)) cho thấy các trạng thái Fe $2p^{3/2}$ (ở 708,7 eV) và Fe $2p^{1/2}$ (ở 721,5 eV) với khoảng cách đỉnh là 12,8 eV, cho thấy sự hiện diện của trạng thái ion Fe^{2+} .



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

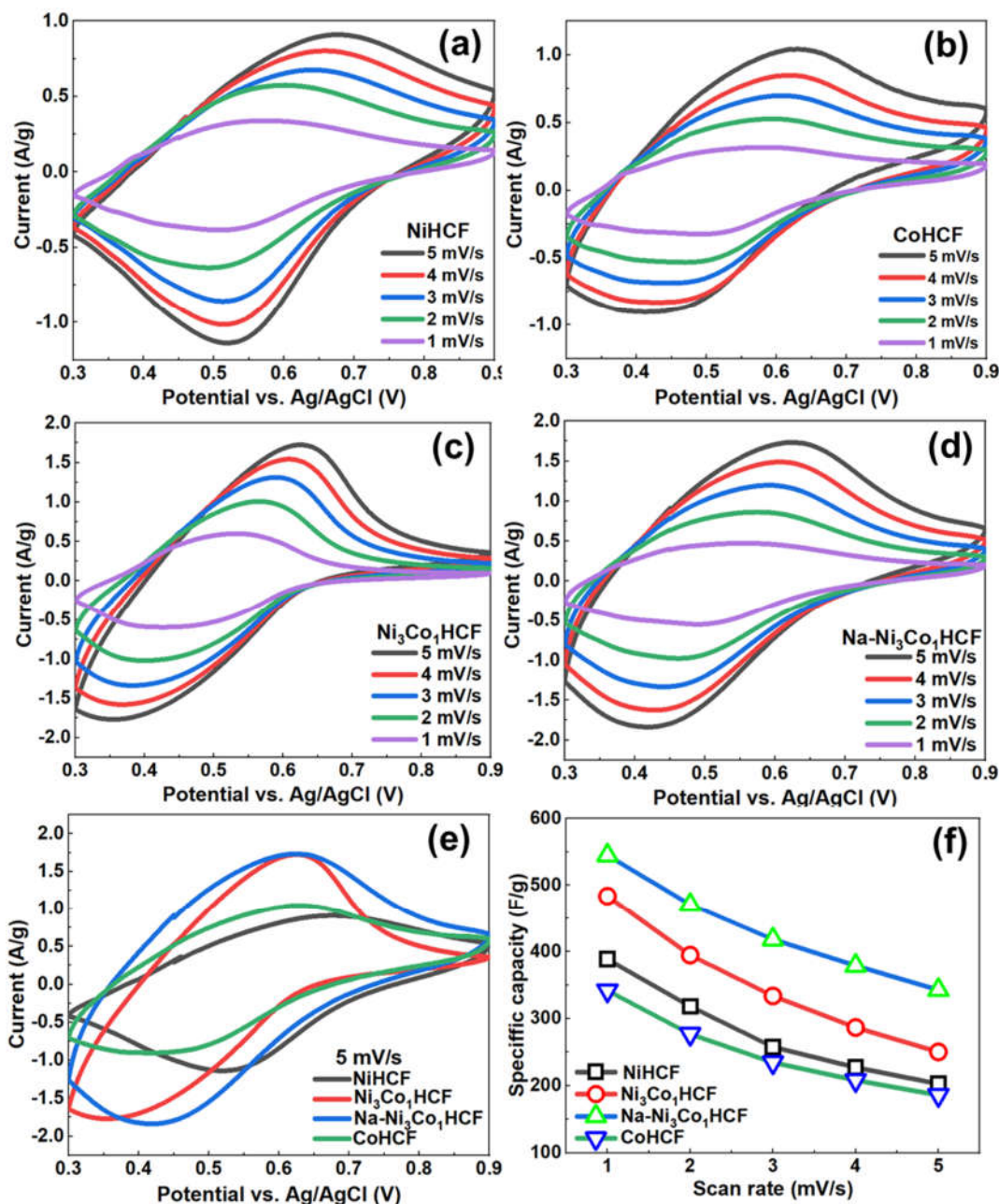
Từ các dữ liệu phân tích cấu trúc, khẳng định được đã tổng hợp thành công các vật liệu $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF(II)}$ và $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF(II)}$ có hình thái lập phương rõ nét, $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF(II)}$ có sự kết tụ nhiều hơn so với các mẫu $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ không làm giàu ion Na^+ khi điều chế. Tỷ lệ thành phần vật liệu điều chế được tương ứng với tỷ lệ tiền chất sử dụng, trạng thái số oxi hoá +2 của iron được bảo vệ thành công trong quá trình điều chế.

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

Các vật liệu hoạt động (NiHCF , CoHCF , $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$, $\text{Na-Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$), chất dẫn (AB) và chất kết dính (PVDF) được phối trộn theo tỷ lệ 80:10:10 về khối lượng, một vài giọt NMP được thêm vào để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Sau đó được phết lên tấm Ni foam (diện tích phủ là $1 \times 1 \text{ cm}^2$), sấy khô trong tủ sấy chân không ở 80°C thời gian 5 giờ. Khối lượng vật liệu hoạt động phủ lên điện cực là khoảng $2,5 \text{ mg/cm}^2$. Các phép đo điện hoá được thực hiện với dung dịch Na_2SO_4 1M. CV được đo trong khoảng thế 0,3 đến 0,9V, với các tốc độ quét chậm từ 1 tới 5 mV/s . GCD được đo với các mật độ dòng 0,5 đến $5,0 \text{ A/g}$ khoảng thế từ 0 đến 0,8 V. EIS được đo trong dải tần số từ 0,1 Hz đến 100 kHz tại hiệu điện thế 10 mV.

Phổ quét thế tuần hoàn CV của các vật liệu điều chế được thể hiện trong hình 3.31 (a-e). Như đã thấy, các đỉnh oxi 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 oxi hóa khử mở rộng và chồng chéo thu được được cho tất cả các mẫu, như đã quan sát trước đây [103-105]. 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 [103-105], tuy nhiên vẫn cần các nghiên cứu sâu hơn để có thêm hiểu biết sâu sắc về hoạt động điện hoá của cặp $\text{Co}^{2+/3+}$ trong phạm vi điện thế này. Do đó, hoạt tính oxi 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. Các đỉnh oxi hóa khử quan sát được trong tất cả các đồ thị CV tăng theo tốc độ quét, cho thấy phản ứng oxy hóa khử bị giới hạn bởi khuếch

tán [106], tương ứng với việc chen và loại bỏ các cation Na^+ vào hoặc ra khỏi mạng lưới [68].



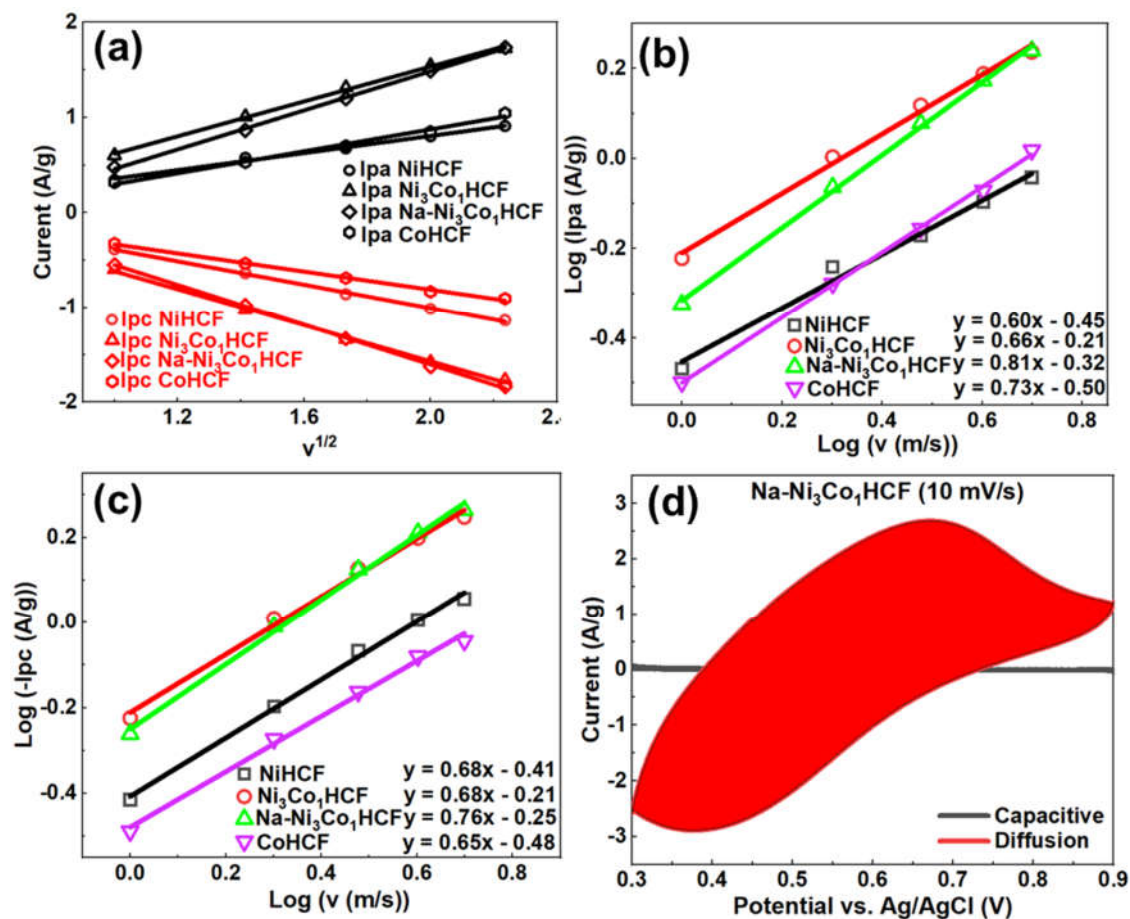
Hình 3.31. Các đường CV của NiHCF (a), CoHCF (b), $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (c), $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (d), và của tất cả vật liệu ở 5 mV s^{-1} (e); (f) C_s tính ở các tốc độ quét khác nhau.

Điều thú vị là đường cong CV của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (hình 3.31 (c)) cho thấy phản ứng dòng điện được tăng cường so với cả NiHCF và CoHCF, rõ ràng là do hiệu ứng hiệp đồng giữa hai trung tâm kim loại [71]. Đồng thời, các đỉnh oxi hóa khử của nó

trở nên hẹp hơn, cho thấy hành vi Faradaic nhiều hơn [106] kết quả từ sự kết hợp giữa các vị trí Ni và Co. Từ CV của $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCFs}$ với các tỉ lệ Ni:Co khác nhau ($\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{HCF}$, $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{HCF}$, $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$), thấy rằng $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ có điện dung riêng tốt nhất. Vì vậy, $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ được lựa chọn để thêm ion Na^+ vào. CV của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ (hình 3.31 (d)) cho thấy sự cải thiện đáng kể về cả dòng điện cực đại và độ rộng đỉnh, cho thấy hoạt động oxi hóa khử được tăng cường và động học nhanh hơn. So sánh trực tiếp tất cả các vật liệu ở 5 mV/s (hình 3.31 (e)) chỉ ra rằng diện tích của đường CV của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ lớn hơn nhiều so với diện tích của $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, NiHCF và CoHCF , thể hiện C_s lớn nhất. C_s của các vật liệu theo các tốc độ quét khác nhau (Hình 3.31 (f)) tăng theo thứ tự CoHCF , NiHCF , $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ và $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$, chứng minh rõ ràng tác động tích cực của việc kết hợp Na^+ vào việc cải thiện các đặc tính điện hóa của vật liệu thu được.

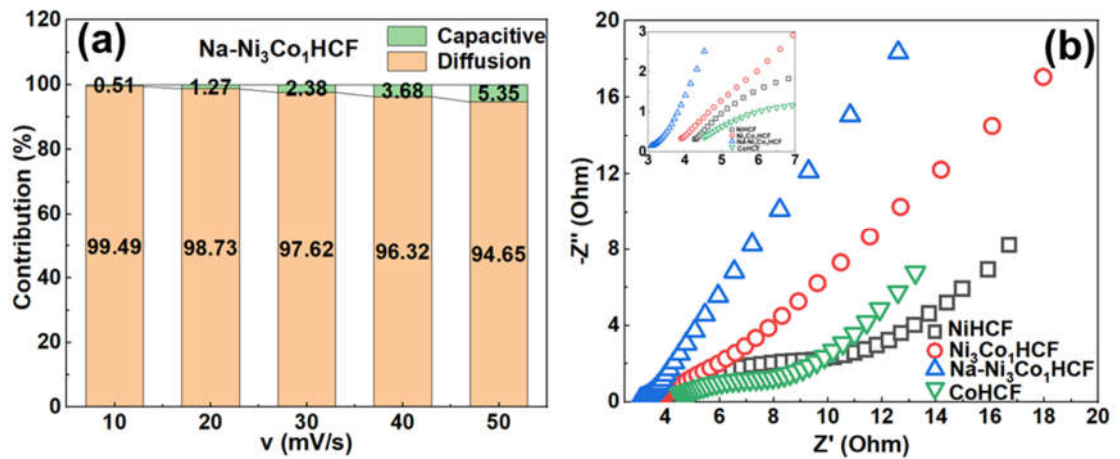
Biểu đồ Randles–Sevcik (Hình 3.32 (a)) biểu thị I_{pa} và I_{pc} theo $\nu^{1/2}$. Tất cả các mẫu đều cho thấy mối quan hệ tuyến tính với các giá trị R^2 hiệu chỉnh cao hơn 0,99, phản ánh hành vi điện hóa được kiểm soát bằng khuếch tán [84]. Trong khi $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ cho thấy sự tăng cường hiệp đồng của I_{pa} và I_{pc} khi so sánh với NiHCF và CoHCF , $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ thể hiện dòng I_{pa} và I_{pc} cao nhất trong số tất cả các vật liệu, xác nhận động học khuếch tán tăng cường do sự kết hợp Na^+ . Sự tách đỉnh tăng theo tốc độ quét có thể do điện trở tăng, do sự hạn chế truyền electron, hoặc do sự cản trở không gian của sự di chuyển chất điện li, các quá trình đảo ngược điện hoá chậm hoặc không đảo ngược [69-71].

Mặt khác, mối quan hệ giữa I và ν cũng thường được mô tả thông qua phương trình $I = a\nu^b$ hoặc $\log(I) = \log(a) + b\log(\nu)$ [85]. Trong đó, a và b được xác định từ các đồ thị $\log(I_{pa})$ và $\log(I_{pc})$ theo $\log(\nu)$ (Hình 3.32 b-c). Các giá trị b thu được là 0,56 và 0,58 (NiHCF), 0,65 và 0,62 (CoHCF), 0,60 và 0,58 ($\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$), 0,68 và 0,66 và ($\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$). Các giá trị này chỉ ra vai trò chủ đạo của các quá trình khuếch tán trong hành vi điện hóa của vật liệu tổng hợp, điều này cũng được minh họa trong hình 3.32 d và hình 3.33 (a).



Hình 3.32. (a) Biểu đồ Randles-Sevcik; (b) $\log(I_{pa})$ vs. $\log(v)$; (c) $\log(I_{pc})$ vs. $\log(v)$; (d) Đóng góp công suất

Phổ EIS của các vật liệu được tổng hợp được thể hiện trong hình 3.33 (b). Biểu đồ Nyquist tổng quan cho thấy tương tác trở kháng, trong đó phần thực của trở kháng ($-Z''$) được biểu diễn theo phần ảo (Z'). Đoạn chặn của biểu đồ Nyquist với trục thực trong vùng tần số cao biểu diễn điện trở truyền điện tích (CTR) và độ dốc ở tần số thấp hơn biểu diễn trở kháng Warburg, liên quan đến sự khuếch tán ion. Ở đây, trong số các mẫu, $Na-Ni_3Co_1HCF$ thể hiện CTR thấp nhất và sự khuếch tán ion cao nhất. Do đó, dữ liệu EIS hỗ trợ thêm cho kết quả CV và GCD, cho thấy sự kết hợp Na^+ làm tăng độ dẫn ion và giảm điện trở, góp phần cải thiện hiệu suất điện hóa.

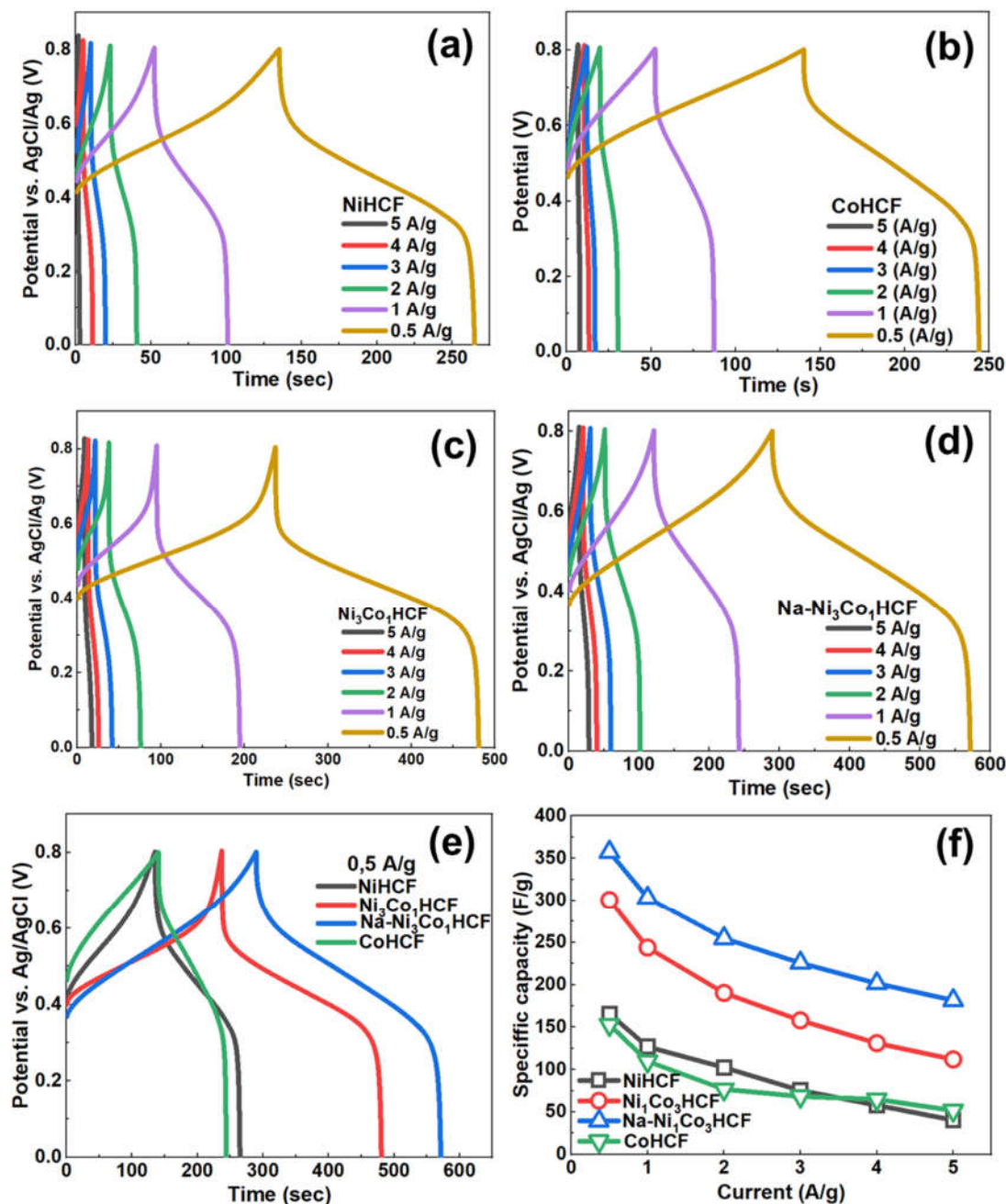


Hình 3.33. (a) Đóng góp công suất; (b) Biểu đồ Nyquist.

Hình 3.34 hiển thị kết quả GCD của các vật liệu đã tổng hợp đo ở các mật độ dòng từ 0,5 đến 5 A/g, cho thấy cấu hình nạp-xả điển hình của PBA, và chỉ ra rằng hành vi điện hóa của các vật liệu tổng hợp là tương tự nhau. 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⁺.

Bảng 3.17. Hiệu suất Coulombic của Ni_xCo_yHCF khi lưu trữ Na⁺

Hiệu suất Coulombic (%)	Mật độ dòng (A/g)					
	0,5	1	2	3	4	5
NiHCF	96,1	94,2	95,4	98,2	100	100
CoHCF	73,9	78,6	82,5	87,4	91,2	93,2
Ni ₃ Co ₁ HCF	98,2	99,4	100	100	100	100
Na-Ni ₃ Co ₁ HCF	97,5	98,2	100	100	100	100



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.

Từ dữ liệu *bảng 3.17* cho thấy hiệu suất Coulombic của các vật liệu Ni_xCo_yHCF khi lưu trữ ion Na⁺ đều rất cao. Các kết quả về hiệu suất Coulombic cũng góp phần giải thích về hiệu quả điện hoá của các vật liệu. CoHCF có hiệu suất Coulombic nhỏ nhất cũng tương ứng là vật liệu có hiệu quả điện hoá thấp nhất (*hình*

3.34 f). $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ và $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ là 2 vật liệu có hiệu quả điện hoá tốt nhất cũng tương ứng là 2 vật liệu có hiệu suất Coulombic lớn nhất (lớn hơn 97% ở mật độ dòng thấp, và đạt 100% ở các mật độ dòng cao).

Bảng 3.18. So sánh hiệu suất điện hoá của một số PBA trên cơ sở Ni, Co cho lưu trữ năng lượng

Vật liệu điện cực	Cửa sổ thế, Dung dịch điện li	C_s từ CV hoặc GCD	Độ ổn định	TLTK
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(II)}$	1,0 V, 1 M Na_2SO_4	470,5 F/g tại 1,0 A/g	88,6% (1000 chu kỳ tại 7 A/g)	[107]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(II)}$	1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	326 F/g tại 1,0 A/g	53,2% (5000 chu kỳ tại 4 A/g)	[108]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{HCF(II)}$	1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	253 F/g tại 1,0 A/g	88,6% (5000 chu kỳ tại 4 A/g)	[108]
$\text{Co}^{\text{II}}_{0.7}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.3}\text{HCF(II)}$	1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	406 F/g tại 1 A/g	81,9% (5000 chu kỳ tại 4 A/g)	[108]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	0,8 V, 0,5 M Na_2SO_4	360 F/g tại 1,0 A/g	74% (1000 chu kỳ tại 0,2 A/g)	[90]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	0,8 V, 1,0 M Na_2SO_4	441 F/g tại 1,0 A/g	91% (6000 chu kỳ tại 1,0 A/g)	[91]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	212 F/g tại 0,5 A/g	73,1% (3000 chu kỳ tại 10 A/g)	[92]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,2 V, 0,5 M Na_2SO_4	250 F/g tại 5 mV/s	93,5% (5000 chu kỳ tại 100 mV/s)	[93]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	288 F/g tại 0,5 A/g	93% (8000 chu kỳ tại 10 A/g)	[94]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 0,5 M Na_2SO_4	298 F/g tại 1,0 A/g	94% (1000 chu kỳ tại 5 A/g)	[78]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	0,9 V, 0,5 M Na_2SO_4	284 F/g tại 1,0 A/g	92% (5000 chu kỳ tại 10 A/g)	[95]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 1 M Na_2SO_4	347 F/g tại 5 mV/s	81,4% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 1,0 M Na_2SO_4	306 F/g tại 5 mV/s	74,2% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}_2\text{HCF(III)}$	1,0 V, 1,0 M Na_2SO_4	466 F/g tại 5 mV/s	87,9% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V 0,5 M Na_2SO_4	281,8 F/g tại 1,0 A/g	93% (5000 chu kỳ tại 5 A/g)	[97]

Vật liệu điện cực	Cửa sổ thế, Dung dịch điện li	C _s từ CV hoặc GCD	Độ ổn định	TLTK
Co ^{II} HCF(III)	0,8 V, 1,0 M Na ₂ SO ₄	431 F/g tại 1,0 A/g	87,3% (10000 chu kỳ tại 10 A/g)	[98]
Co ^{II} HCF(II)	1,0 V, 0,5 M Na ₂ SO ₄	88,9 mAh/g tại 0,5 A/g	83% (5000 chu kỳ tại 20 A/g)	[99]
Co ^{III} HCF(III)	1,0 V, 1 M KNO ₃	180 F/g tại 10 mV/s	58% (1000 chu kỳ tại 1 A/g)	[77]
Co ^{II} HCF(III)	1,0 V, 0,5 M Na ₂ SO ₄	274 F/g tại 1,0 A/g	86% (5000 chu kỳ tại 1 A/g)	[100]
Na- Ni ₃ Co ₁ HCF(II)	0,8 V, 1,0 M Na ₂ SO ₄	303,15 F/g tại 1,0 A/g	83,7% (2000 chu kỳ tại 5 mA/cm ²)	Luận án này

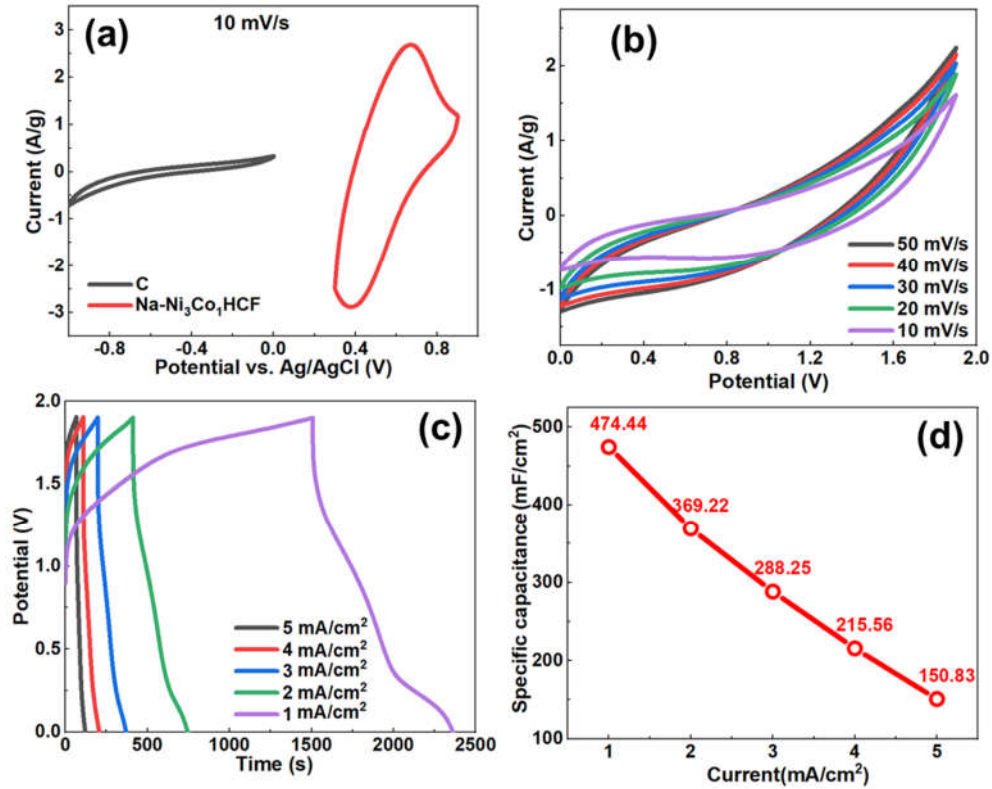
Bảng 3.18. so sánh hiệu suất điện hóa của một số PBA dựa trên Ni và Co, cho thấy vật liệu Na-Ni₃Co₁HCF của luận án cho hiệu suất điện hoá thuộc nhóm tốt nhất khi lưu trữ ion Na⁺. Có một quy luật quan trọng đó là vật liệu Ni_xCo_yHCF(II) cho hiệu suất điện hoá tốt hơn so với Ni_xCo_yHCF(III).

3.4.3. Đặc trưng điện hoá của siêu tụ điện tạo từ Ni_xCo_yHCF giàu Na

Vật liệu hoạt động (Na-Ni₃Co₁HCF), AB và PVDF được phối trộn theo tỉ lệ 80:10:10 về khối lượng, sử dụng NMP để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Cathode được chuẩn bị bằng cách phết hỗn hợp trên lên tấm Ni với diện tích phủ là 3,5 x 4 cm², sấy khô ở 80 °C thời gian 5h trong tủ sấy chân không. Khối lượng vật liệu Na-Ni₃Co₁HCF khoảng 6 – 7 mg/cm². Quá trình tương tự được sử dụng để chế tạo anode, sử dụng AC và PVDF với tỉ lệ 90:10 theo khối lượng. Anode và cathode được ép chặt vào nhau với tấm ngăn ở giữa, nhúng ngập trong dung dịch Na₂SO₄ 1 M.

Đường CV của than hoạt tính và Na-Ni₃Co₁HCF, đo ở 10 mV/s (Hình 3.35 (a)), than hoạt tính hiển thị đường cong CV gần như hình chữ nhật, đặc trưng cho hành vi EDLC điển hình của vật liệu gốc carbon [80]. Ngược lại, Na-Ni₃Co₁HCF thể hiện các đỉnh oxy hóa khử riêng biệt, biểu thị phản ứng Faradaic và hành vi giả dung [58]. 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 điện dung 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

Bảng 3.19. Hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ Na-Ni₃Co₁HCF

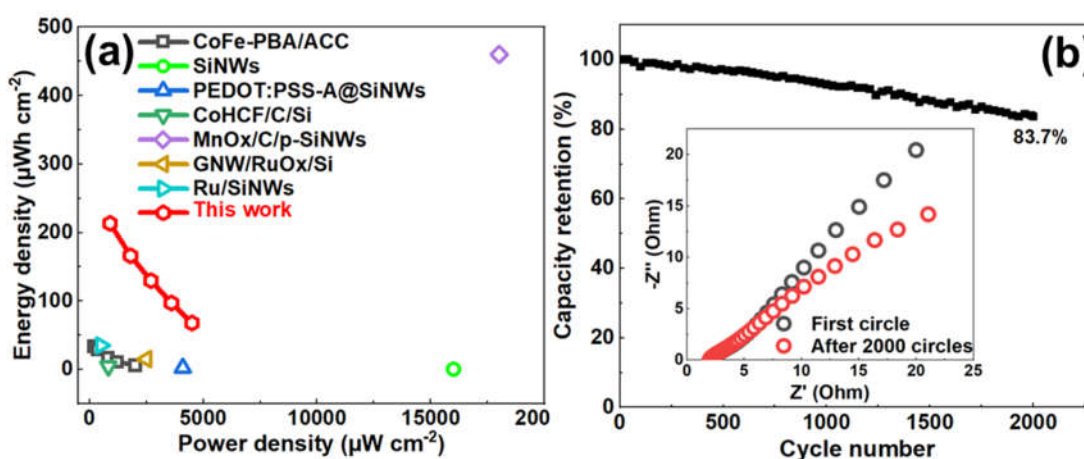
Hiệu suất Coulombic (%)	Mật độ dòng (mA/cm ²)				
	1	2	3	4	5
Siêu tụ điện	56,6	80,5	87,5	89,8	81,5

Các số liệu về hiệu suất Coulombic tương đối cao từ bảng 3.19 cho thấy tính tương thích của vật liệu điện cực Na-Ni₃Co₁HCF với vật liệu điện cực carbon trong việc lưu trữ ion Na⁺. Hiệu suất Coulombic cao chứng tỏ khả năng đảo ngược của ion

Na^+ trong quá trình chèn và trích xuất vào – ra khỏi mạng tinh thể của $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ là thuận lợi.

Biểu đồ Ragone trong *hình 3.36 (a)* mô tả mối quan hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất, cho thấy hiệu suất diện tích vượt trội của linh kiện của luận án so với các vật liệu được báo cáo gần đây [109]. Linh kiện này cung cấp mật độ năng lượng cao là $166,15 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ở mật độ công suất là $1800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. *Hình 3.36 (b)* minh họa độ ổn định chu kỳ của thiết bị được thử nghiệm ở dòng điện $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, trong đó thiết bị vẫn giữ được 83,7% công suất ban đầu sau 2000 chu kỳ, chứng tỏ độ ổn định và độ bền tuyệt vời trong thời gian dài. Sự suy giảm điện dung tối thiểu trong quá trình chu kỳ kéo dài là do vật liệu điện cực chắc chắn và môi trường điện hóa ổn định bên trong thiết bị.

Phổ EIS, được biểu diễn bằng biểu đồ Nyquist ở chu kỳ đầu và sau 2000 chu kỳ (hình chèn trong *hình 3.36 (b)*), cho thấy R_{ct} rất nhỏ và đường gần như thẳng ở 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. Nhìn chung, EIS vẫn không thay đổi nhiều, xác nhận độ ổn định và độ tin cậy tuyệt vời của thiết bị trong quá trình tuần hoàn kéo dài. Các đặc tính điện hóa này cho thấy hiệu suất cân bằng tốt với mật độ năng lượng và công suất cao, độ ổn định tuần hoàn tốt.

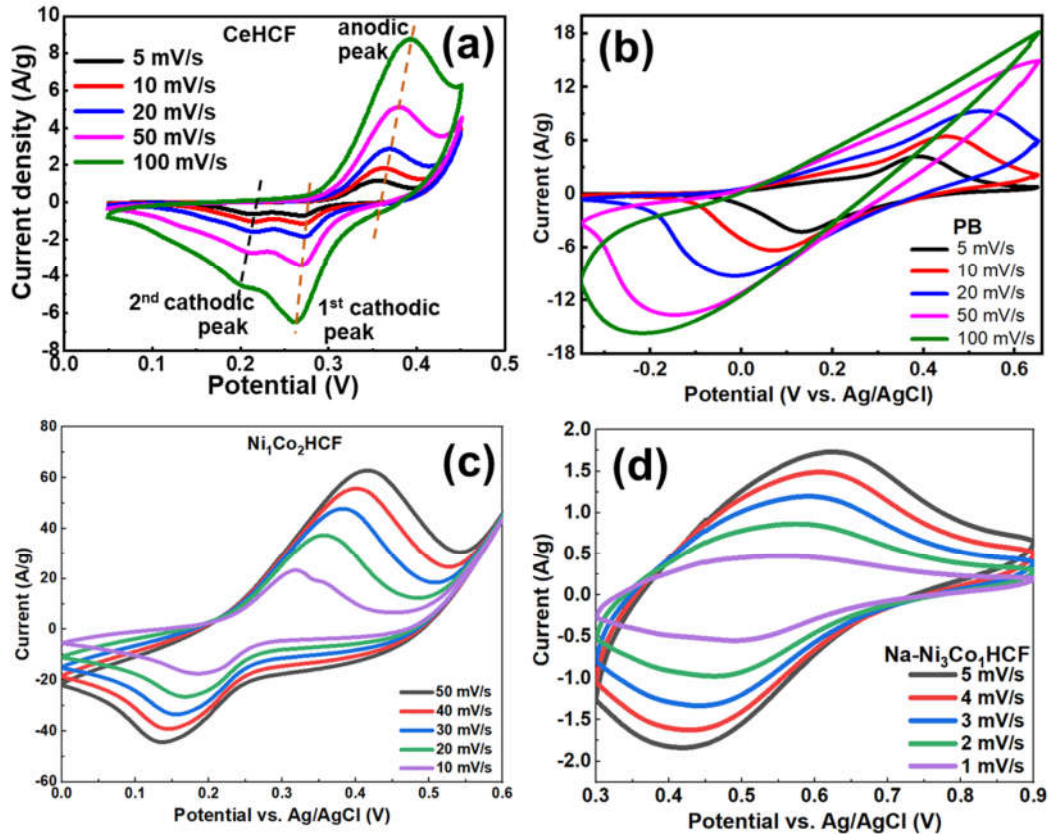


Hình 3.36 (a) Biểu đồ Ragone; (b) Độ ổn định chu kỳ ở dòng điện $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Hình chèn: Phổ EIS ở chu kỳ đầu tiên và sau 2000 chu kỳ.

Tóm lại, luận án 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 ấn tượng là 303,15 F/g ở mật độ dòng điện là 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 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 mạnh mẽ của nó. Do đó, những phát hiện của luận án làm nổi bật việc kết hợp Na^+ 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.

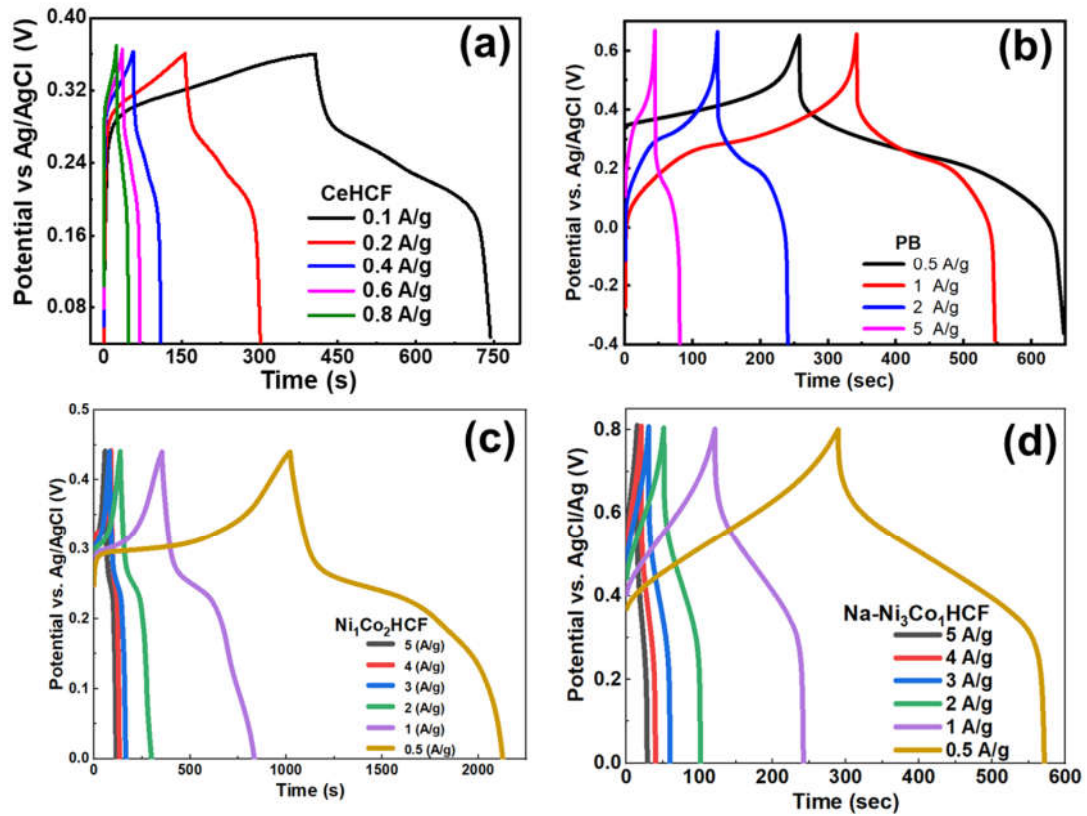
Việc kết hợp các kim loại chuyển tiếp khác vào mạng tinh thể HCF cho thấy hiệu quả điện hoá cao hơn rất nhiều so với PB gốc khi lưu trữ ion K^+ và Na^+ . Tiếp theo xu hướng đó, luận án phát triển hệ vật liệu kết hợp nhiều kim loại chuyển tiếp vào mạng tinh thể HCF, các hệ vật liệu đó được gọi là high entropy hexacyanoferrate (HEHCF).

3.5. So sánh các hệ vật liệu đã nghiên cứu trong luận án



Hình 3.37. Phổ CV của các vật liệu nghiên cứu trong luận án: (a) CeHCF; (b) PB; (c) $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ và (d) $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$.

Từ việc so sánh cơ chế hoạt động điện hoá của các loại vật liệu đã nghiên cứu (hình 3.37) cho thấy: (i) vật liệu không có tính thuận nghịch điện hoá tốt (CeHCF) sẽ không cho hiệu suất điện hoá lưu trữ ion kim loại kiềm M^+ tốt; (ii) PB và HEHCF có tính thuận nghịch tương đối tốt nhưng đỉnh oxy hoá khử không rõ ràng (các phản ứng faradaic không chiếm ưu thế) nên hiệu quả điện hoá cũng chưa thực sự cao; (iii) $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ và $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ có quá trình phản ứng faradaic thuận lợi hơn (đỉnh oxy hoá khử rõ ràng hơn), tính thuận nghịch tốt nên sẽ cho hiệu suất điện hoá cao nhất.



Hình 3.38. Phổ GCD của các vật liệu nghiên cứu trong luận án: (a) CeHCF; (b) PB; (c) $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ và (d) $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$.

Dữ liệu phổ GCD kết hợp cùng với các kết quả CV cho thấy rõ ràng cơ chế hoạt động của các vật liệu điều chế được khi ứng dụng làm vật liệu điện cực với các hệ dung dịch chất điện li dung môi nước là giả tụ dạng xen kẽ. Trên giản đồ CV thể hiện rõ các đỉnh oxi hoá khử do xảy ra các phản ứng faradaic, nhưng các đỉnh không sắc nét như các đỉnh oxi hoá khử của các vật liệu pin điện hoá, đồng thời sự phân tách các đỉnh oxi hoá – khử xảy ra ở khoảng điện thế nhỏ cho thấy không có sự chuyển pha hoặc tạo thành các liên kết hoá học mới. Giản đồ GCD ở các mật độ dòng cao, các quá trình chèn/trích xuất ion kim loại kiềm M^+ xảy ra nhanh, các đường mô tả quá trình nạp và quá trình xả tương đối tuyến tính và đối xứng chứng tỏ quá trình khuếch tán và bề mặt chiếm ưu thế. Ở các mật độ dòng nhỏ hơn, trên phổ GCD chia thành hai phần tương đối rõ rệt: phần phía trên ứng với vùng điện thế cao đường nạp và xả tạo thành dạng tam giác tương đối đối xứng ứng với các quá trình bề mặt và khuếch tán, phần phía dưới - điện thế thấp có vùng điện thế ổn định ứng với các quá

trình faradaic. Điều này một lần nữa khẳng định cơ chế làm việc của các vật liệu gốc HCF là giả tụ dạng xen kẽ.

KẾT LUẬN

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 ly 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 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 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).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Li, W.J., et al., *Chemical properties, structural properties, and energy storage applications of Prussian blue analogues*. 2019. 15(32): p. 1900470.
2. Shukla, M., et al., *A review on tunable multi-functional Prussian blue nanoparticles; their promising biological applications & future directions*. 2023. 496: p. 215414.
3. Kraft, A.J.C., *What a chemistry student should know about the history of Prussian blue*. 2018. 4(4): p. 16.
4. Ludi, A. and H.U. Güdel, *Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides*, in *Inorganic chemistry*. 2005, Springer. p. 1-21.
5. Gao, Y., et al., *Towards Defect-Free Prussian Blue-Based Battery Electrodes*. 2023: p. 169886.
6. Zhou, A., et al., *Hexacyanoferrate-type Prussian blue analogs: principles and advances toward high-performance sodium and potassium ion batteries*. 2021. 11(2): p. 2000943.
7. Lee, H., et al., *Sodium zinc hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for sodium ion batteries*. *Chemical Communications*, 2012. 48(67): p. 8416-8418.
8. Xie, B., et al., *Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries*. 2022. 460: p. 214478.
9. Ito, A., M. Suenaga, and K.J.T.J.o.C.P. Ono, *Mössbauer study of soluble Prussian blue, insoluble Prussian blue, and Turnbull's blue*. 1968. 48(8): p. 3597-3599.
10. Jiang, M., et al., *Prussian blue and its analogues for aqueous energy storage: From fundamentals to advanced devices*. 2022. 50: p. 618-640.
11. Bie, X., et al., *Synthesis and electrochemical properties of Na-rich Prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2018. 378: p. 322-330.
12. Lee, J.H., et al., *Metal-organic framework cathodes based on a vanadium hexacyanoferrate Prussian blue analogue for high-performance aqueous rechargeable batteries*. *Advanced Energy Materials*, 2017. 7(2): p. 1601491.
13. Liu, Y., et al., *Sodium storage in Na-rich $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanocubes*. *Nano Energy*, 2015. 12: p. 386-393.
14. Wu, X., et al., *Highly crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries*. *ACS applied materials & interfaces*, 2016. 8(8): p. 5393-5399.
15. Liu, R., et al., *Controllable synthesis of nickel-cobalt-doped Prussian blue analogs for capacitive desalination*. *Electrochimica Acta*, 2023. 442: p. 141815.
16. You, Y., et al., *High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries*. 2014. 7(5): p. 1643-1647.

17. Li, W.-J., et al., *Facile method to synthesize Na-enriched $\text{Na}_{1+x}\text{FeFe}(\text{CN})_6$ frameworks as cathode with superior electrochemical performance for sodium-ion batteries*. 2015. 27(6): p. 1997-2003.
18. Qu, F., et al., *Preparation and characterization of Prussian blue nanowire array and bioapplication for glucose biosensing*. 2007. 605(1): p. 28-33.
19. He, X. and X.J.J.o.E.S. Zhang, *A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials*. 2022. 56: p. 106023.
20. Patel, K.K., et al., *Evolution and recent developments of high performance electrode material for supercapacitors: A review*. 2021. 44: p. 103366.
21. Pramitha, A. and Y.J.J.o.E.S. Raviprakash, *Recent developments and viable approaches for high-performance supercapacitors using transition metal-based electrode materials*. 2022. 49: p. 104120.
22. Lu, K., et al., *An advanced aqueous sodium-ion supercapacitor with a manganous hexacyanoferrate cathode and a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ anode*. 2015. 3(31): p. 16013-16019.
23. Wang, J.-G., et al., *Cation exchange formation of prussian blue analogue submicroboxes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors*. 2017. 39: p. 647-653.
24. Zhao, F., et al., *Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material*. 2014. 6(14): p. 11007-11012.
25. Yang, Y., et al., *Controllable synthesis of coaxial nickel hexacyanoferrate/carbon nanotube nanocables as advanced supercapacitors materials*. 2015. 167: p. 364-371.
26. Díaz, P., et al., *Enhancing energy density of carbon-based supercapacitors using Prussian Blue modified positive electrodes*. 2016. 212: p. 848-855.
27. Zhang, X., et al., *A novel cobalt hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: spontaneous assembly synthesis and application as electrode materials with significantly improved capacitance for supercapacitors*. 2018. 259: p. 793-802.
28. Zhang, X., et al., *Manganese hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: facile synthesis, characterization and application to high performance supercapacitors*. 2018. 276: p. 92-101.
29. Zhang, M., et al., *Interlocked graphene–Prussian blue hybrid composites enable multifunctional electrochemical applications*. 2017. 89: p. 570-577.
30. Xu, P., et al., *$\text{K}_2.25\text{Ni}_0.55\text{Co}_0.37\text{Fe}(\text{CN})_6$ nanoparticle connected by cross-linked carbon nanotubes conductive skeletons for high-performance energy storage*. 2017. 328: p. 834-843.
31. Yang, Y., et al., *In situ co-deposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on the reduced graphene oxides for supercapacitors*. 2015. 84: p. 174-184.

32. Wang, S.-C., et al., *The interlocked in situ fabrication of graphene@ prussian blue nanocomposite as high-performance supercapacitor*. 2018. 47(37): p. 13126-13134.
33. Qiu, X., et al., *Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors and sodium ion batteries*. 2018. 434: p. 1285-1292.
34. Qiu, X., et al., *The application of nickel hexacyanoferrate/hexadecyl trimethyl ammonium bromide/graphene nanocomposites synthesized by reverse microemulsion in supercapacitors*. 2016. 506: p. 670-677.
35. Wang, J.-G., et al., *Facile synthesis of cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposites for high-performance supercapacitor*. 2017. 235: p. 114-121.
36. Yang, T., et al., *Tailored manganese hexacyanoferrate/graphene oxide nanocomposites: One-pot facile synthesis and favorable capacitance behavior for supercapacitors*. 2020. 31(3): p. 2720-2728.
37. Xu, S., et al. *A Three Dimensional Conductive Matrix of Activated Carbon Coated Copper-Cobalt Prussian Blue Material for Sodium Ion Supercapacitors*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. IOP Publishing.
38. Wang, Q., et al., *Prussian-blue-doped super-activated carbon as a high performance supercapacitor electrode material*. 2016. 11(7): p. 5679-5690.
39. Wang, Y., Q.J.A.a.m. Chen, and interfaces, *Dual-layer-structured nickel hexacyanoferrate/MnO₂ composite as a high-energy supercapacitive material based on the complementarity and interlayer concentration enhancement effect*. 2014. 6(9): p. 6196-6201.
40. Wang, Y., et al., *Manganese hexacyanoferrate/MnO₂ composite nanostructures as a cathode material for supercapacitors*. 2013. 1(7): p. 2621-2630.
41. Rawool, C.R., et al., *High energy density supercapacitive material based on a ternary hybrid nanocomposite of cobalt hexacyanoferrate/carbon nanofibers/polypyrrole*. 2018. 268: p. 411-423.
42. Shiri, L., N. Sattarahmady, and H.J.J.o.E.C. Heli, *Iron oxyhydroxide@ cobalt hexacyanoferrate coaxial nanostructure: Synthesis, characterization and pseudocapacitive behavior*. 2014. 719: p. 143-149.
43. Zou, Y., et al., *One-pot synthesis of ternary polypyrrole-Prussian-blue-graphene-oxide hybrid composite as electrode material for high-performance supercapacitors*. 2016. 188: p. 126-134.
44. Wu, M.-S., L.-J. Lyu, and J.-H.J.J.o.P.S. Syu, *Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors*. 2015. 297: p. 75-82.
45. Muthusamy, S., et al., *Enhanced specific capacitance of a novel ternary polypyrrole incorporated with prussian blue and mesoporous carbon black for high performance supercapacitor applications*. 2019. 120: p. 110587.

46. Kazazi, M. and M.J.J.o.P.S. Faryabi, *Electrochemically anchored manganese hexacyanoferrate nanocubes on three-dimensional porous graphene scaffold: towards a potential application in high-performance asymmetric supercapacitors*. 2020. 449: p. 227510.
47. Wang, Y., et al., *One-step electrodeposition of polyaniline/nickel hexacyanoferrate/sulfonated carbon nanotubes interconnected composite films for supercapacitor*. 2015. 19(10): p. 3157-3168.
48. Lu, K., et al., *Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and MoO₃ thin films grown on carbon fiber cloth for efficient flexible hybrid supercapacitor*. 2017. 370: p. 98-105.
49. Ma, X., et al., *In situ unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on flexible carbon fibers for supercapacitor working in neutral electrolyte*. 2017. 695: p. 294-301.
50. Zhang, G., et al., *A high over-potential binder-free electrode constructed of Prussian blue and MnO₂ for high performance aqueous supercapacitors*. 2019. 12(5): p. 1061-1069.
51. Maier, M., et al., *Binder-free polyaniline interconnected metal hexacyanoferrates nanocomposites (Metal= Ni, Co) on carbon fibers for flexible supercapacitors*. 2017. 28(23): p. 17405-17413.
52. Wu, X., et al., *Single-crystal FeFe(CN)₆ nanoparticles: a high capacity and high rate cathode for Na-ion batteries*. 2013. 1(35): p. 10130-10134.
53. Qin, M., et al., *Highly crystallized Prussian blue with enhanced kinetics for highly efficient sodium storage*. 2021. 13(3): p. 3999-4007.
54. Chen, J., K. Huang, and S.J.E.C. Liu, *Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes*. 2008. 10(12): p. 1851-1855.
55. Xu, Y., et al., *In situ FTIR-assisted synthesis of nickel hexacyanoferrate cathodes for long-life sodium-ion batteries*. 2019. 11(33): p. 29985-29992.
56. Kim, J., et al., *Effect of valence state of cobalt in cobalt hexacyanoferrate coprecipitated at different temperatures on electrochemical behavior*. 2022. 46(15): p. 22717-22729.
57. Song, Z., et al., *Cobalt hexacyanoferrate/MnO₂ nanocomposite for asymmetrical supercapacitors with enhanced electrochemical performance and its charge storage mechanism*. 2020. 465: p. 228266.
58. Yin, X., et al., *Self-templating synthesis of cobalt hexacyanoferrate hollow structures with superior performance for Na-ion hybrid supercapacitors*. 2018. 10(35): p. 29496-29504.
59. Zhang, Z., J.-G. Wang, and B.J.N. Wei, *Facile synthesis of mesoporous cobalt hexacyanoferrate nanocubes for high-performance supercapacitors*. 2017. 7(8): p. 228.
60. Yue, Y., et al., *Hierarchically superstructured prussian blue analogues: spontaneous assembly synthesis and applications as pseudocapacitive materials*. 2015. 8(1): p. 177-183.

61. Nguyễn Trọng Điệp, N.H.H., *Nghiên cứu điều chế viên nén TX01 chứa ferric hexacyanoferrat dùng điều trị nhiễm độc thallium và cesium phóng xạ*. Tạp chí Y - Dược học Quân sự, 2021. Số 4 - 2021: p. 16 - 20.
62. Nguyễn Đình Trung, L.V.T.A., Trương Đông Phương, *Ứng dụng đồng hexacyanoferrate (II) để loại bỏ ion cesi và srontri ra khỏi dung dịch nước*. Tạp chí khoa học trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh, 2022. 19: p. 466 - 480.
63. Xie, J., et al., *Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions*. 2018. 401: p. 213-223.
64. Feng, L.-D., et al., *Electrochemical synthesis for flowerlike and fusiform christmas-tree-like cerium hexacyanoferrate (II)*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(20): p. 8743-8749.
65. Gallagher, P.K. and B. Prescott, *Further studies of the thermal decomposition of europium hexacyanoferrate (III) and ammonium europium hexacyanoferrate (II)*. Inorganic Chemistry, 1970. 9(11): p. 2510-2512.
66. Wi-Afedzi, T., et al., *Copper hexacyanoferrate nanocrystal as a highly efficient non-noble metal catalyst for reduction of 4-nitrophenol in water*. Science of the Total Environment, 2020. 703: p. 134781.
67. Wi-Afedzi, T., et al., *A comparative study of hexacyanoferrate-based Prussian blue analogue nanocrystals for catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol*. Separation Purification Technology, 2019. 218: p. 138-145.
68. Yang, Y., et al., *Prussian blue and its analogues as cathode materials for Na-, K-, Mg-, Ca-, Zn-and Al-ion batteries*. Nano Energy, 2022: p. 107424.
69. Thu, T.V., et al., *Graphene-MnFe₂O₄-polypyrrole ternary hybrids with synergistic effect for supercapacitor electrode*. Electrochimica Acta, 2019. 314: p. 151-160.
70. Van Nguyen, T., et al., *One-step solvothermal synthesis of mixed nickel-cobalt sulfides as high-performance supercapacitor electrode materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 831: p. 154921.
71. Van Nguyen, T., et al., *Facile synthesis of Mn-doped NiCo₂O₄ nanoparticles with enhanced electrochemical performance for a battery-type supercapacitor electrode*. Dalton Transactions, 2020. 49(20): p. 6718-6729.
72. Kim, T., et al., *Applications of voltammetry in lithium ion battery research*. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2020. 11(1): p. 14-25.
73. Mathis, T.S., et al., *Energy storage data reporting in perspective - Guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems*. Advanced Energy Materials, 2019. 9(39): p. 1902007.
74. Yang, X. and A.L. Rogach, *Electrochemical techniques in battery research: a tutorial for nonelectrochemists*. Advanced Energy Materials, 2019. 9(25): p. 1900747.
75. Wang, W., et al., *Effect of Eliminating Water in Prussian Blue Cathode for Sodium-Ion Batteries*. Advanced Functional Materials, 2022. 32(25): p. 2111727.

76. Thieu, Q.Q.V., et al., *Enhancing electrochemical performance of sodium Prussian blue cathodes for sodium-ion batteries via optimizing alkyl carbonate electrolytes*. *Ceramics International*, 2021. 47(21): p. 30164-30171.
77. Luo, M., et al., *A novel interlocked Prussian blue/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015. 19: p. 1621-1631.
78. Lu, K., et al., *High-energy cobalt hexacyanoferrate and carbon micro-spheres aqueous sodium-ion capacitors*. *Journal of Power Sources*, 2016. 303: p. 347-353.
79. Chen, J., K. Huang, and S. Liu, *Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes*. *Electrochemistry communications*, 2008. 10(12): p. 1851-1855.
80. Zhang, X., et al., *Manganese hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: facile synthesis, characterization and application to high performance supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2018. 276: p. 92-101.
81. Yimtrakarn, T., et al., *Mn-Fe Prussian blue analogue as low-cost robust cathode for non-aqueous Zn-ion batteries*. 2023. 34: p. 105231.
82. Chen, R., et al., *Chemical inhibition method to synthesize highly crystalline Prussian blue analogs for sodium-ion battery cathodes*. 2016. 8(46): p. 31669-31676.
83. Liu, R., et al., *Controllable synthesis of nickel–cobalt-doped Prussian blue analogs for capacitive desalination*. 2023. 442: p. 141815.
84. Xie, J., et al., *Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions*. *Journal of Power Sources*, 2018. 401: p. 213-223.
85. Xu, Y., et al., *Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries*. *Nature Communications*, 2018. 9(1): p. 1720.
86. Subramani, K., et al., *All-solid-state asymmetric supercapacitors based on cobalt hexacyanoferrate-derived CoS and activated carbon*. 2017. 7(11): p. 6648-6659.
87. Yang, Y.J., et al., *In situ hydrothermal growth of manganese hexacyanoferrate with Ni foam as the sacrificing template for high-performance asymmetrical supercapacitor*. 2022. 28(6): p. 2957-2966.
88. Venugopal, N.K.A. and J.J.J.o.P.S. Joseph, *Electrochemically formed 3D hierarchical thin films of cobalt–manganese (Co–Mn) hexacyanoferrate hybrids for electrochemical applications*. 2016. 305: p. 249-258.
89. Mathi, S., et al., *Enhanced Supercapacitor Performance with Mixed-Valence Fe-Co Hexacyanoferrate Nanostructures as Stable, High-Efficiency Electrode Materials*. 2025: p. 146435.
90. Qiu, X., et al., *Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors and sodium ion batteries*. *Applied Surface Science*, 2018. 434: p. 1285-1292.

91. Song, Z., et al., *Microporous/mesoporous cobalt hexacyanoferrate nanocubes for long-cycle life asymmetric supercapacitors*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. 29(17): p. 14897-14905.
92. Zhang, Z.Y., J.G. Wang, and B.Q. Wei, *Facile synthesis of Mesoporous cobalt Hexacyanoferrate Nanocubes for High-Performance Supercapacitors*. Nanomaterials, 2017. 7(8): p. 9.
93. Zhao, F., et al., *Cobalt Hexacyanoferrate Nanoparticles as a High-Rate and Ultra-Stable Supercapacitor Electrode Material*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. 6(14): p. 11007-11012.
94. Wang, J.-G., et al., *Cation exchange formation of prussian blue analogue submicroboxes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors*. Nano Energy, 2017. 39: p. 647-653.
95. Yin, X., et al., *Self-Templating Synthesis of Cobalt Hexacyanoferrate Hollow Structures with Superior Performance for Na-Ion Hybrid Supercapacitors*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. 10(35): p. 29496-29504.
96. Qiu, Y., et al., *Ni-doped cobalt hexacyanoferrate microcubes as battery-type electrodes for aqueous electrolyte-based electrochemical supercapacitors*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. 806: p. 1315-1322.
97. Yin, X., et al., *General formation of Prussian blue analogue microtubes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors*. Science China Materials, 2020. 63(5): p. 739-747.
98. Liang, J., et al., *All-printed solid-state supercapacitors with versatile shapes and superior flexibility for wearable energy storage*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. 7(26): p. 15960-15968.
99. Ren, L., et al., *Metal-organic-framework-derived hollow polyhedrons of prussian blue analogues for high power grid-scale energy storage*. Electrochimica Acta, 2019. 321.
100. Song, Z., et al., *Cobalt hexacyanoferrate/MnO₂ nanocomposite for asymmetrical supercapacitors with enhanced electrochemical performance and its charge storage mechanism*. Journal of Power Sources, 2020. 465: p. 228266.
101. Kim, J., et al., *Effect of valence state of cobalt in cobalt hexacyanoferrate coprecipitated at different temperatures on electrochemical behavior*. International Journal of Energy Research, 2022. 46(15): p. 22717-22729.
102. Bommireddy, P.R., et al., *Binder-free Co–Ni hexacyanoferrate as a battery-type electrode material for hybrid supercapacitors*. Ceramics International, 2022. 48(8): p. 11849-11857.
103. Naskar, P., et al., *Prussian blue analogues with Na₂Ni_xCo_yMn_zFe(CN)₆-multimetallic structures as positive and hydrogen vanadate as negative electrodes in aqueous Na-ion batteries for solar energy storage applications*. Energy Advances, 2024. 3(6): p. 1401-1413.
104. Pasta, M., et al., *Manganese–cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. 4(11): p. 4211-4223.

105. Hung, T.F., et al., *Combined Experimental and Computational Studies of a $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}(\text{CN})_6$ Cathode with Tunable Potential for Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries*. Chemistry–A European Journal, 2015. 21(44): p. 15686-15691.
106. Schoetz, T., et al., *Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: a tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems*. Electrochimica Acta, 2022. 412: p. 140072.
107. Khan, A., et al., *Cobalt/cerium-based ternary Prussian blue analogs as battery type electrode for supercapacitor applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. 964: p. 171303.
108. Fu, X., et al., *Facile synthesis of cryogenically controlled cobalt-nickel-based Prussian blue analogues for high-performance symmetric supercapacitors*. Journal of Alloys and Compounds, 2024. 992: p. 174606.
109. Jiang, K., et al., *High mass loading and additive-free prussian blue analogue based flexible electrodes for Na-ion supercapacitors*. Journal of Colloid and Interface Science, 2023. 650: p. 490-497.
110. Shi, F., et al., *Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors*. 2014. 4(79): p. 41910-41921.
111. Huang, H. and M.J.N. Niederberger, *Towards fast-charging technologies in Li^+/Na^+ storage: from the perspectives of pseudocapacitive materials and non-aqueous hybrid capacitors*. 2019. 11(41): p. 19225-19240.