

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Hà Minh Nguyệt

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO SULFIDE KIM LOẠI
CHUYỂN TIẾP (Co, Cu, Mn) ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN
CỰC SIÊU TỤ ĐIỆN**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

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

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: PGS. TS. Lê Trọng Lư, Viện Khoa học Vật liệu
2. Người hướng dẫn 2: GS. TS. Lê Anh Tuấn, Đại học Phenikaa

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

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

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, một loại linh kiện lưu trữ năng lượng mới là siêu tụ điện đã thu hút sự quan tâm đặc biệt từ các nhà khoa học cũng như cả giới công nghiệp do những tính chất ưu việt như: thời gian nạp/phóng siêu nhanh (vài phút đến mili giây), tuổi thọ dài (có thể đạt tới > 100.000 lần phóng/nạp), và có mật độ công suất cao (kWkg^{-1}). Những đặc điểm này làm cho siêu tụ điện trở thành linh kiện có thể bổ sung hoặc thay thế cho pin/ắc quy truyền thống trong các ứng dụng đòi hỏi thời gian nạp nhanh, cấp điện hoặc tiêu thụ điện với công suất cao biến thiên liên tục, hoặc trong các ứng dụng đòi hỏi độ ổn định phóng/nạp cao.

Tuy nhiên, so với các pin hoặc ắc quy truyền thống, siêu tụ điện vẫn chưa được ứng dụng rộng rãi trong thực tế do mật độ năng lượng riêng (specific energy density) còn rất thấp. Hiện nay, các siêu tụ điện có mật độ năng lượng riêng nằm trong khoảng $5 - 80 \text{ Whkg}^{-1}$ (các sản phẩm thương mại $\leq 10 \text{ Whkg}^{-1}$), nhỏ hơn rất nhiều so với các pin/ắc quy truyền thống hiện đang sử dụng phổ biến ($\approx 170 \text{ Whkg}^{-1}$), dẫn tới kích thước của các siêu tụ điện lớn hơn nhiều so với các pin/ắc quy ở cùng mức năng lượng tích trữ. Việc phát triển các siêu tụ điện với mật độ năng lượng cao hơn để tiệm cận với pin sạc hiện hành, trong khi vẫn giữ được những đặc điểm riêng vượt trội của chúng hiện tại đang là xu hướng nghiên cứu trên thế giới. Ngoài ra, chi phí chế tạo các vật liệu dùng làm điện cực cần phải giảm sâu để giảm giá thành siêu tụ điện.

Để tăng mật độ năng lượng của siêu tụ điện, cách phổ biến nhất là tăng điện dung riêng của vật liệu điện cực. Dựa theo cơ chế tích trữ năng lượng, điện dung riêng của vật liệu điện cực siêu tụ điện được phát triển theo hai hướng: (i) nghiên cứu tổng hợp các vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn nâng cao hiệu ứng điện dung lớp điện tích kép, (ii) nghiên cứu tổng hợp các vật liệu điện cực có thể tham gia phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch nhằm

cải thiện hiệu ứng giả điện dung. Xu hướng nghiên cứu gần đây là phát triển các hệ vật liệu lai ***kết hợp đồng thời*** cả hai hiệu ứng trên. Các hệ vật liệu này cần đáp ứng đồng thời hai yêu cầu: vật liệu có cấu trúc nano và thành phần nguyên tố gồm các nguyên tố đa hóa trị. Các vật liệu cấu trúc nano có diện tích tiếp xúc lớn hơn, quãng đường khuếch tán điện tích vào vật liệu ngắn hơn, từ đó tăng tốc các phản ứng trao đổi electron Faradaic. Từ những yêu cầu này, các hợp chất của kim loại chuyển tiếp (oxide, hydroxide, sulfide ...) với nhiều mức oxi hóa có thể linh hoạt chuyển đổi thuận nghịch và hình thái học đa dạng, dễ kiểm soát đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu trong và ngoài nước. Trong số các hợp chất của kim loại chuyển tiếp, các sulfide thể hiện các đặc tính điện hóa vượt trội nhờ độ dẫn điện và độ bền cơ học tốt hơn.

Từ những phân tích trên đây, luận án: ***“Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp (Co, Cu, Mn) định hướng ứng dụng làm điện cực siêu tụ điện”*** được thực hiện với các mục tiêu và nội dung như sau:

Mục tiêu của luận án

Chế tạo và đánh giá đặc trưng được các hệ vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp (Co, Cu, Mn)

Đánh giá được tính chất điện hóa của vật liệu chế tạo được khi sử dụng làm điện cực cho siêu tụ điện

Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất một số hệ vật liệu trên cơ sở sulfide kim loại chuyển tiếp.

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính năng tụ của các điện cực siêu tụ điện lai hóa từ các hệ vật liệu đã tổng hợp được.

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính năng của các mẫu siêu tụ điện từ các điện cực lai hóa đã chế tạo được.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng

Những năm gần đây, một loại linh kiện lưu trữ năng lượng mới là siêu tụ điện đã thu hút sự quan tâm đặc biệt từ các nhà khoa học cũng như cả giới công nghiệp do nhiều tính chất ưu việt. Dựa vào cơ chế tích trữ năng lượng, siêu tụ điện được chia làm hai loại chính: *Tụ điện điện hóa lớp kép* và *giả tụ điện*. Nhìn chung, siêu tụ điện EDLC có mật độ công suất lớn, trong khi đó mật độ năng lượng của giả tụ điện hóa lại cao hơn. Vì vậy xu hướng nghiên cứu hiện nay là kết hợp cả hai cơ chế tích trữ năng lượng này tạo thành *siêu tụ điện lai hóa*.

1.2. Vật liệu điện cực cho siêu tụ điện

Các vật liệu gốc carbon thường được sử dụng để làm điện cực cho EDLC, các hợp chất kim loại chuyển tiếp, polymer dẫn điện thường được sử dụng làm điện cực cho siêu tụ giả tụ điện hóa. Siêu tụ lai hóa sử dụng kết hợp vật liệu gốc carbon với polymer dẫn hoặc oxide kim loại làm điện cực.

1.3. Vật liệu điện cực trên cơ sở sulfide kim loại

Các kim loại chuyển tiếp có đa dạng hóa trị, các sulfide kim loại chuyển tiếp đa dạng về cấu trúc tinh thể, hình thái, hình dạng, kích thước và thành phần nguyên tố, vì vậy chúng trở thành đề tài nghiên cứu tiềm năng trong nhiều lĩnh vực, trong đó có ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở CoS

CoS được tổng hợp bằng hai quy trình: Thủy nhiệt một bước ở các khoảng thời gian khác nhau và trao đổi anion với hai nguồn lưu huỳnh khác

nhau. Các điện cực CoS/CNT được chế tạo bằng phương pháp in 3D trực tiếp trên đế graphite.

2.2.2. Chế tạo điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4

rGO được chế tạo bằng cách khử GO (tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến. Vật liệu composite $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ rGO và các muối vô cơ. Điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được chế tạo bằng phương pháp in 3D trực tiếp trên đế graphite kết hợp gel lạnh.

2.2.3. Chế tạo điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4

Chế tạo điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$

Vật liệu nano MnCo_2S_4 dạng tấm ($\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$) được tổng hợp bằng phương pháp phun nóng và biến tính bằng NOBF_4 để có thể tan tốt trong các dung môi phân cực. Mực in bao gồm $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ biến tính với NOBF_4 phân tán trong dung môi DMF và được in trên đế graphite.

Chế tạo điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Nano MnCo_2S_4 dạng cầu ($\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NPs}$) được tổng hợp bằng phương pháp phun nóng và biến tính bằng NOBF_4 để có thể tan tốt trong các dung môi phân cực. Mực in để chế tạo điện cực bao gồm nano $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NPs}$, rGO và PVP phân tán trong 10 mL DMF và được in trên đế graphite.

2.2.5. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện

Nguyên mẫu siêu tụ điện được chế tạo nhằm đánh giá khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4 .

2.3. Phương pháp đặc trưng tính chất

Các phương pháp đặc trưng tính chất bao gồm: *Phương pháp hiển vi điện tử, Phương pháp tán sắc năng lượng tia X, Phương pháp nhiễu xạ tia X, Phổ quang điện tử tia X, Phương pháp đo độ nhớt, Phân tích nhiệt trọng lượng.*

2.4. Các phương pháp điện hóa

Các phương pháp điện hóa bao gồm: *Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn, phương pháp phóng nạp dòng tĩnh, phổ tổng trở điện hóa*

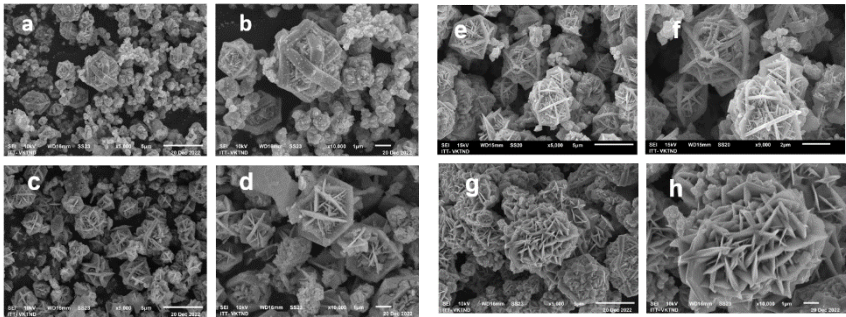
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu điện cực trên cơ sở CoS

3.1.1. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

3.1.1.1. Đặc trưng tính chất vật liệu CoS

Các ảnh SEM cho thấy quá trình phát triển hình thái tinh thể CoS phụ thuộc mạnh vào thời gian phản ứng.

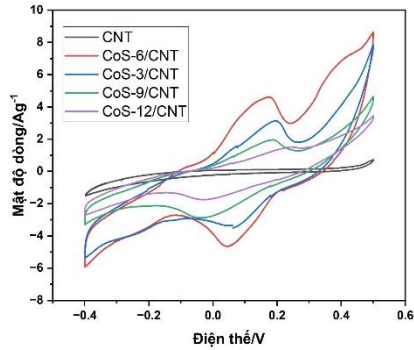


Hình 3.1. Ảnh SEM của vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian phản ứng khác nhau: 3 giờ (a, b), 6 giờ (c, d), 9 giờ (e, f), và 12 giờ (g, h)

Giản đồ XRD của CoS-3 và CoS-6 đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng với cấu trúc tinh thể của khoáng chất Jaipurite – CoS lục giác (JCPDS#65 – 3418), trong đó độ tinh thể hóa của CoS-6 tốt hơn CoS-3.

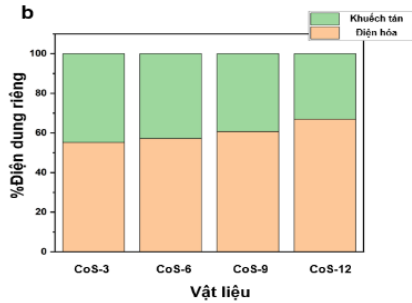
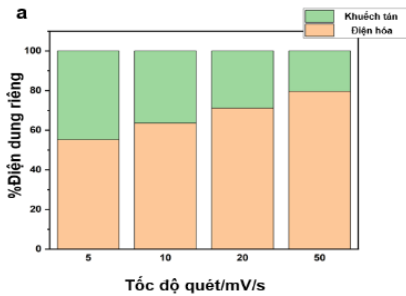
3.1.1.2. Khảo sát tính năng tự của điện cực CoS/CNT

Đường CV của cả bốn mẫu điện cực CoS/CNT đều bị biến dạng so với hình chữ nhật với các đỉnh oxy hóa khử này tương ứng với các quá trình chuyển hóa qua lại của các cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ và $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ trong dung dịch KOH 6M, trong đó điện dung riêng của CoS-6/CNT là lớn nhất.



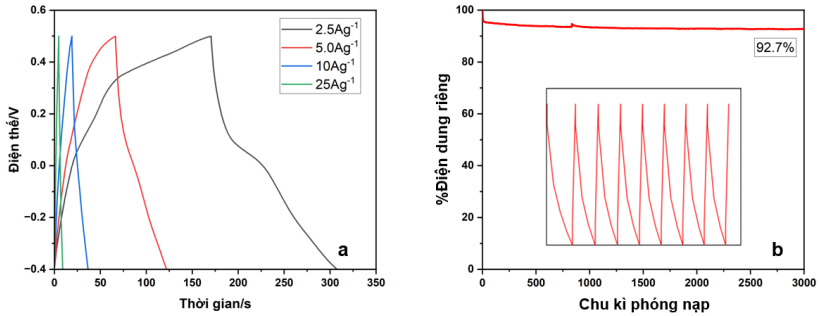
Hình 3.5. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}

Kết quả phân tích CV theo phương pháp Dunn cho thấy các điện cực CoS/CNT là điện cực lai hóa.



Hình 3.8. So sánh sự đóng góp của quá trình khuếch tán và quá trình điện hóa của điện cực CoS/CNT: (a) CoS-6/CNT ở các tốc độ quét khác nhau, (b) các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}

Kết quả CV cho thấy CoS-6/CNT có hiệu quả hoạt động điện hóa tốt nhất, vì vậy điện cực này được lựa chọn để tiến hành khảo sát độ bền phóng nạp. Điện dung riêng của điện cực CoS-6/CNT ở $2,5 \text{ Ag}^{-1}$ là $380,5 \text{ Fg}^{-1}$. Sau 3000 chu kỳ phóng nạp ở 50 Ag^{-1} , điện dung riêng của điện cực tuy có sự giảm nhanh ở những chu kỳ đầu nhưng sau đó ổn định và chỉ sụt giảm 7,3%.



Hình 3.9. Đường GCD của điện cực CoS-6/CNT ở các mật độ dòng khác nhau và độ bền phóng nạp của vật liệu sau 3000 chu kỳ

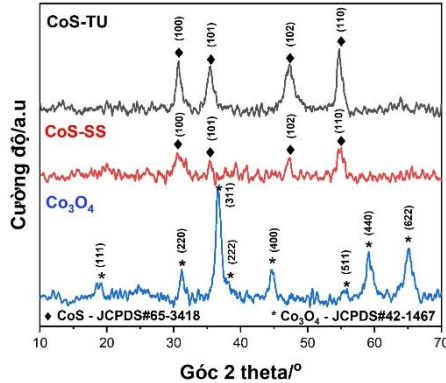
Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất Coulombic của điện cực CoS-6/CNT đạt giá trị cao nhất 87,8% ở những chu kỳ đầu tiên, nhanh chóng giảm xuống 85% rồi ổn định.

3.1.2. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion

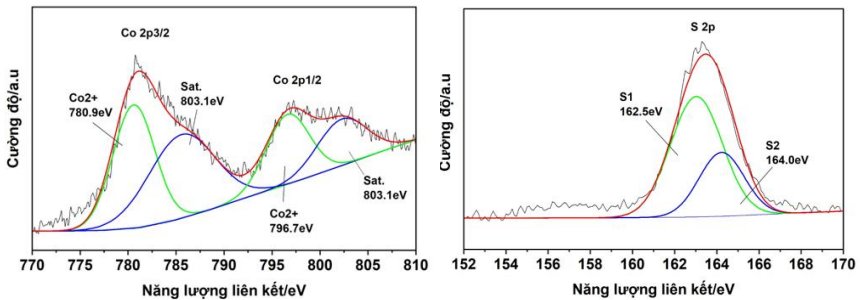
3.1.2.1. Đặc trưng tính chất vật liệu CoS

Sau phản ứng trao đổi anion, có thể thấy rõ đỉnh đặc trưng của nguyên tố lưu huỳnh ở cả hai vật liệu CoS-SS và CoS-TU. Quan sát giản đồ XRD cho thấy khung cobalt oxide có các đỉnh đặc trưng tương ứng của vật liệu Co_3O_4 . Giản đồ của CoS-SS và CoS-TU đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha CoS. Phổ XPS Co 2p được chia làm 4 đỉnh, trong đó đỉnh Co $2p_{3/2}$ và Co $2p_{1/2}$ có năng lượng liên kết tương ứng 780.9 và 796.7 eV, chứng minh sự tồn tại của Co^{2+} . Trong phổ XPS của S 2p, hai đỉnh vị trí S1 162.5 và S2

164.0 eV lần lượt tương ứng với ion S^{2-} và nguyên tử lưu huỳnh trong liên kết cộng hóa trị.



Hình 3.14. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU

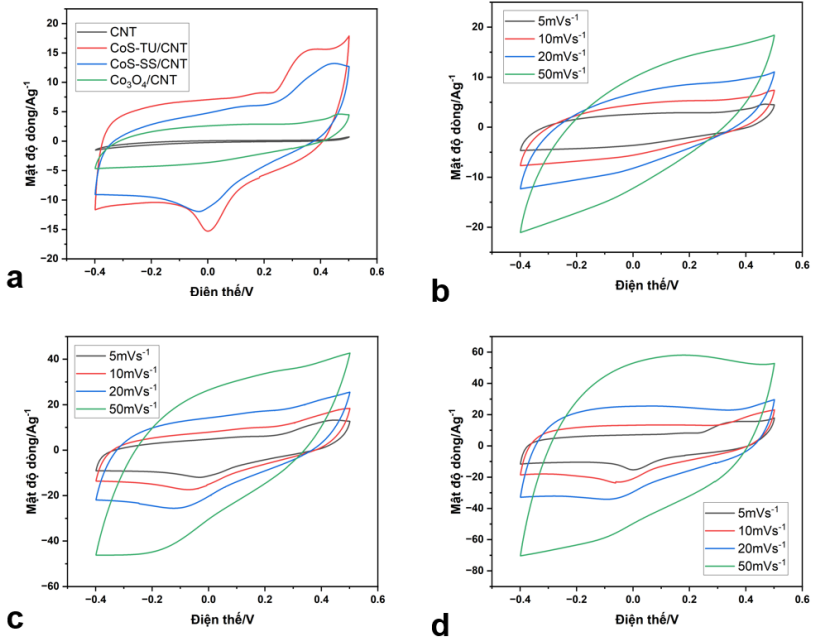


Hình 3.15. Phổ XPS của Co 2p và S 2p

3.1.2.2. Khảo sát tính năng tụ của điện cực CoS/CNT

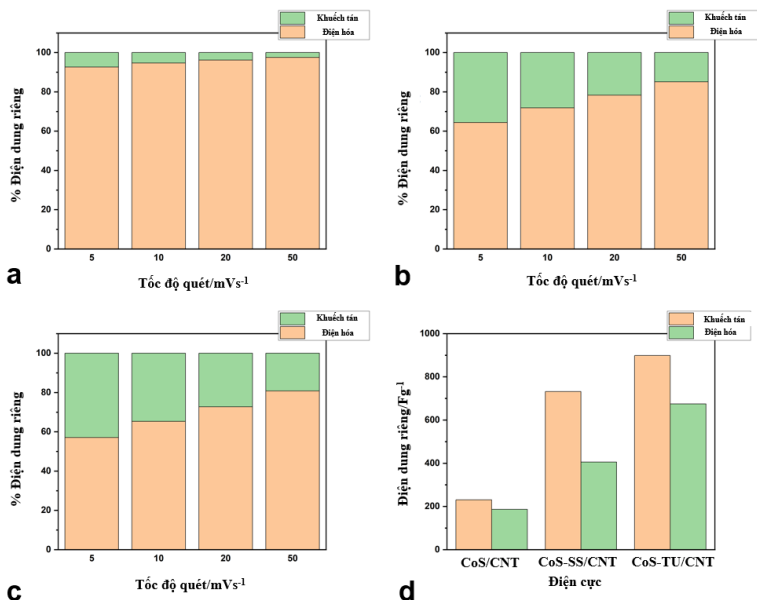
Diện tích đường CV của điện cực CNT rất nhỏ, không đáng kể so với diện tích đường CV của các điện cực khác. Điện dung riêng của các điện cực Co_3O_4/CNT , CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT lần lượt là 670, 1137 và

1573 Fg⁻¹. Như vậy, sự trao đổi anion đã giúp tăng hiệu quả hoạt động điện hóa của oxide tương ứng.



Hình 3.16. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của (a) các điện cực ở tốc độ quét 5 mVs⁻¹, và các điện cực ở các tốc độ quét khác nhau: (b) Co₃O₄/CNT, (c) CoS-SS/CNT và (d) CoS-TU/CNT

Nhìn chung, tất cả các vật liệu đều tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế. Quá trình điện hóa chủ yếu kiểm soát hành vi của điện cực Co₃O₄/CNT, sự đóng góp của quá trình khuếch tán rất thấp. Sau phản ứng trao đổi anion, tuy quá trình điện hóa vẫn chiếm ưu thế, sự đóng góp của quá trình khuếch tán của hai điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT đã tăng lên rõ rệt so với oxide. Hiệu quả tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế của điện cực CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion đều cao hơn CoS tổng hợp thủy nhiệt một bước.

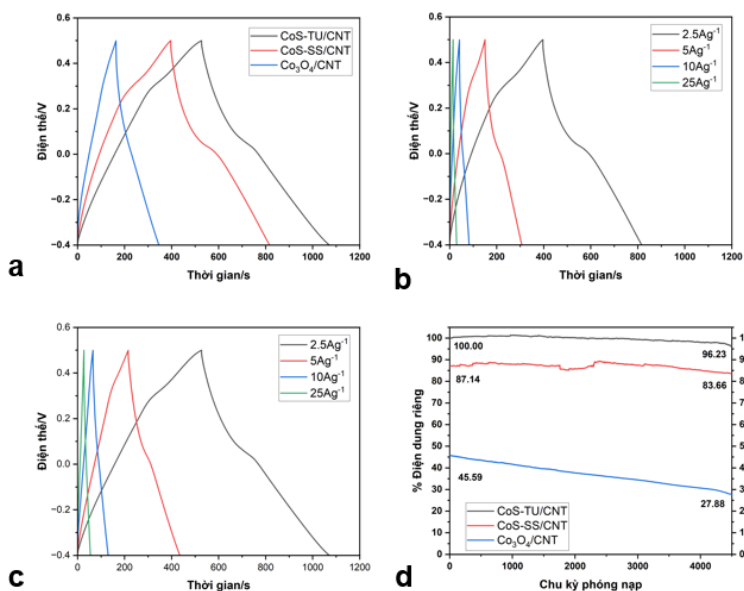


Hình 3.18. Đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của các điện cực: (a) Co_3O_4/CNT , (b) $CoS-SS/CNT$, (c) $CoS-TU/CNT$ và (d) so sánh điện dung riêng từng quá trình của các điện cực

Sau 5000 chu kỳ phóng nạp, điện dung riêng của điện cực Co_3O_4/CNT giảm nhanh, chỉ còn 61% so với giá trị ban đầu. Trong khi đó, điện dung riêng của $CoS-SS/CNT$ và $CoS-TU/CNT$ sau nhiều chu kỳ hoạt động điện hóa không giảm nhiều, đều đạt trên 96% giá trị ban đầu.

Phổ tổng trở của các điện cực được thực hiện trong dải tần số 100 kHz – 10 mHz. R_s của các điện cực Co_3O_4/CNT , $CoS-SS/CNT$ và $CoS-TU/CNT$ lần lượt là 1,32; 0,99 và 0,78 Ω .

Hiệu suất Coulombic của $CoS-SS/CNT$ và $CoS-TU/CNT$ ban đầu xấp xỉ bằng nhau (90,4 và 90,1%), nhưng trong 100 chu kỳ phóng nạp đầu tiên, $CoS-SS/CNT$ giảm nhanh hơn $CoS-TU/CNT$.



Hình 3.19. Đường GCD của các điện cực ở mật độ dòng $2,5 \text{ Ag}^{-1}$ (a), các điện cực ở các mật độ dòng khác nhau: (b) CoS-SS/CNT, (c) CoS-TU/CNT và (d) so sánh độ bền phóng nạp của các điện cực

3.2. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4

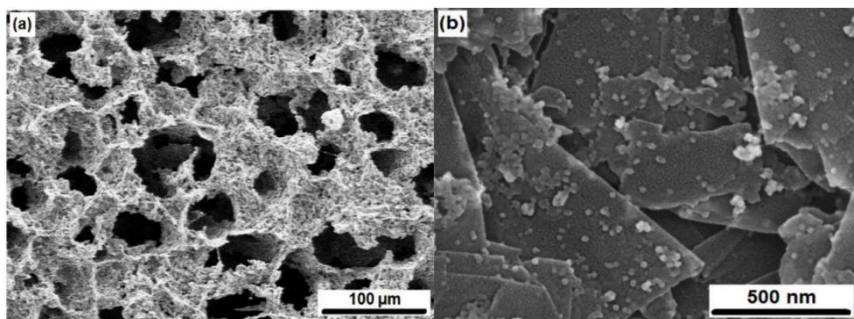
3.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Ảnh TEM và HR-TEM cho thấy CuCo_2S_4 là các hạt hình cầu kích thước trung bình 5 – 10 nm bám lên trên bề mặt rGO. Giải đồ XRD của vật liệu composite có các đỉnh nhiễu xạ của tinh thể CuCo_2S_4 .

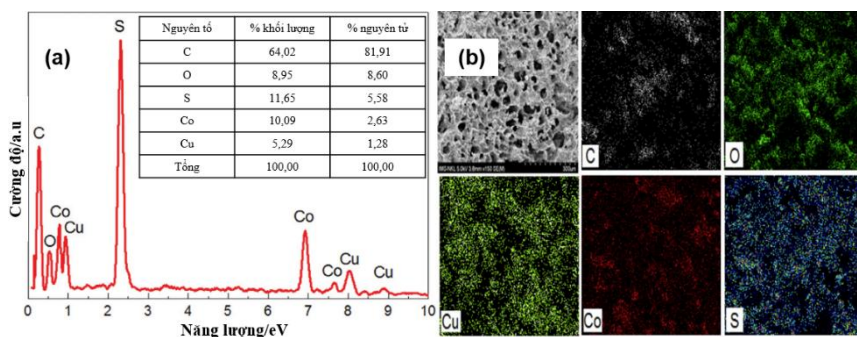
Điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có bề mặt xốp với các lỗ xốp kích thước đa dạng. Các khoảng trống được hình thành do sự xen lẫn rồi thăng hoa của phenol. Các lỗ xốp này làm tăng diện tích tiếp xúc giữa vật liệu và dung dịch điện ly, từ đó cải thiện khả năng trao đổi ion và tăng tốc các phản ứng trao đổi điện tử.

Phổ EDS đã chứng minh sự có mặt của các nguyên tố đồng, cobalt và sulfur trên điện cực. Tỷ lệ số lượng nguyên tử của các nguyên tố này là

1:2:4, tương ứng với CuCo_2S_4 cấu trúc spinel. Bản đồ EDX cho thấy các nguyên tố được phân bố đồng đều trong mẫu vật liệu.



Hình 3.24. Ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

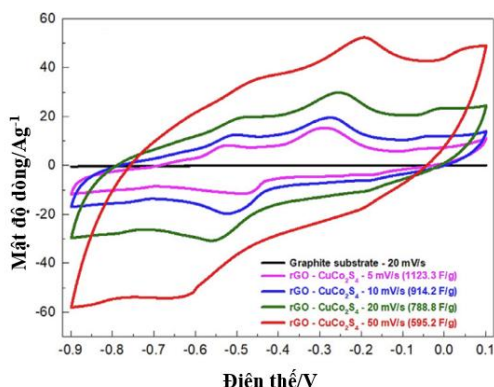


Hình 3.25. Phổ EDX (a) và bản đồ EDX (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

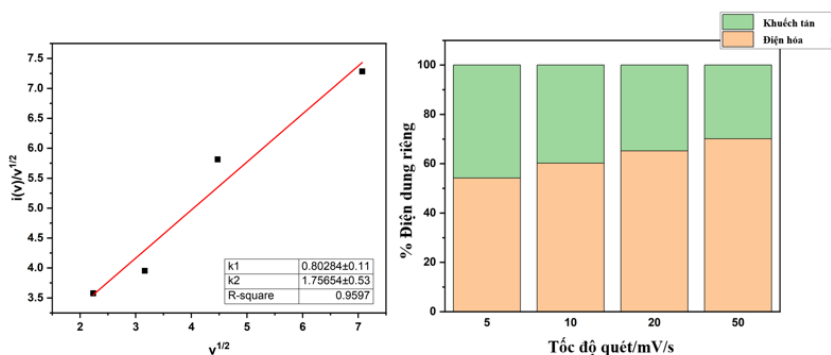
3.2.2. Khảo sát tính năng tụ của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Đường CV của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy rõ các đỉnh oxy hóa khử thuận nghịch. Các đỉnh oxy hóa khử này tương ứng với các quá trình chuyển hóa của các cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ và $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ trong môi trường kiềm. Hình dạng chung của đường CV gần với hình chữ nhật cho thấy hiệu ứng tụ điện lớp kép. Nghĩa là, vật liệu composite $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ là vật liệu lai có khả năng tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế. Không những thế, hình dạng của đường CV không thay đổi nhiều trong khi tốc độ quét tăng lên gấp 10 lần (từ 5 đến 50 mVs^{-1}). Điều này cho thấy vật liệu composite hoạt động ổn định kể

cả ở tốc độ quét cao. Điện dung riêng của vật liệu tính theo diện tích của đường CV là 1123 F/g^{-1} ở tốc độ quét 5 mVs^{-1} . Kể cả ở tốc độ quét rất nhanh 50 mVs^{-1} , sự đóng góp của quá trình khuếch tán đối với hành vi của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn lên đến gần 30%, cho thấy cấu trúc nano xốp của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đã giúp rút ngắn quãng đường khuếch tán của các ion trong dung dịch vào vật liệu điện cực.

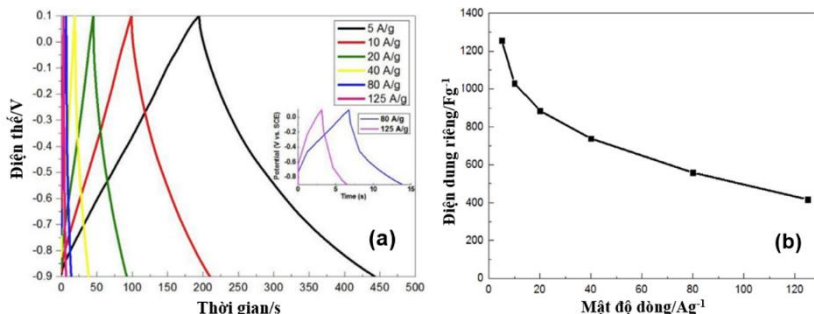


Hình 3.26. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$



Hình 3.27. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Khi mật độ dòng tăng 5 lần ($2 - 10 \text{ Ag}^{-1}$), $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong nghiên cứu này chỉ giảm 1,7 lần khi mật độ dòng tăng 8 lần ($5 - 40 \text{ Ag}^{-1}$). Các giá trị này cho thấy tốc độ nhanh của các phản ứng oxi hóa khử trên bề mặt điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.



Hình 3.28. Đường GCD (a) và giá trị điện dung riêng tính ở các mật độ dòng khác nhau (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

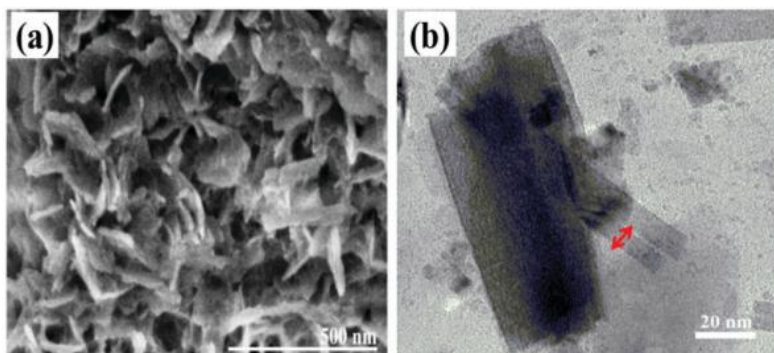
Điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sụt giảm 9% sau 20,000 chu kỳ phóng nạp. Hiệu suất Coulombic của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt gần tối đa (99.8%) ở những chu kỳ phóng nạp đầu và sụt giảm không đáng kể (còn 99.3%) sau 20000 chu kỳ phóng nạp.

3.3. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4

3.3.1. Vật liệu MnCo_2S_4 –NS

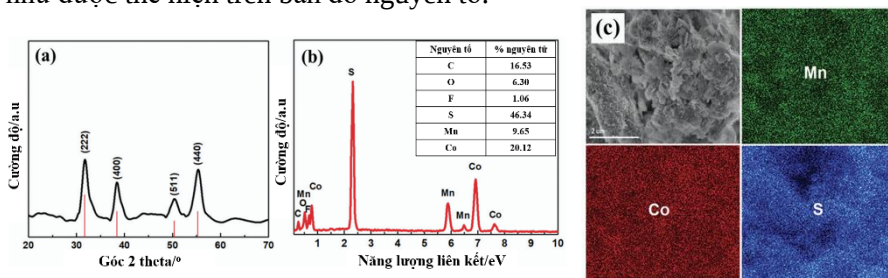
3.3.1.1. Phân tích hình thái và cấu trúc

Vật liệu có cấu trúc nano gồm các vật liệu có độ dày và chiều dài khoảng 10 nm và 80 – 100 nm tương ứng. Diện tích bề mặt BET của MnCo_2S_4 –NS là $127 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Hình 3.32. Ảnh (a) SEM và (b) TEM của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$

Kết quả phân tích XRD cho thấy các đỉnh ở góc 2-theta là $31,7^\circ$; $38,2^\circ$; $50,3^\circ$ và $55,3^\circ$ tương ứng với các mặt (222), (400), (511) và (440) của tinh thể spinel MnCo_2S_4 . Tỷ lệ số lượng nguyên tử của các nguyên tố Mn, Co, và S lần lượt là 9,65; 20,12 và 46,34 %, tương ứng với tỷ lệ trong công thức MnCo_2S_4 . Sự phân bố các nguyên tố chính (Mn, Co, S) khá đồng đều, như được thể hiện trên bản đồ nguyên tố.

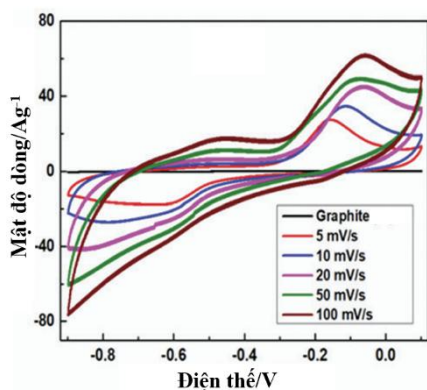


Hình 3.34. (a) Giản đồ XRD, (b) phổ EDX và (c) bản đồ nguyên tố của vật liệu nano $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$

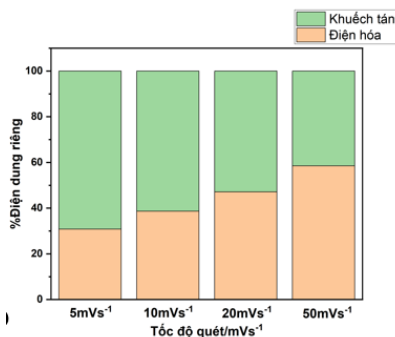
Sau 5000 chu kỳ phóng nạp cho vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ vẫn giữ được cấu trúc vật liệu nano xốp mặc dù bề mặt có xù xì hơn. Sự có mặt của các đỉnh Mn, Co, S cho thấy vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ vẫn được gắn kết với đế graphite sau nhiều chu kỳ phóng nạp mà không sử dụng chất kết dính.

3.3.1.2. Khảo sát tính năng tự

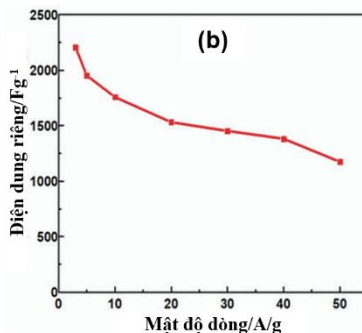
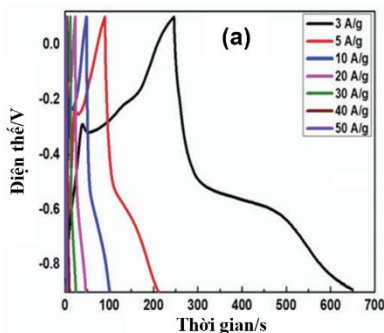
Đường CV của điện cực MnCo_2S_4 –NS xuất hiện cặp đỉnh oxy hóa khử tương ứng với các cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ và $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ trong môi trường KOH. Quá trình khuếch tán chủ yếu kiểm soát hành vi của điện cực MnCo_2S_4 –NS, nghĩa là cấu trúc tấm mỏng của vật liệu đã giúp sự khuếch tán các ion thuận lợi hơn, từ đó cải thiện hoạt động điện hóa của điện cực.



Hình 3.38. Đường CV điện cực MnCo_2S_4 –NS ở các tốc độ quét khác nhau



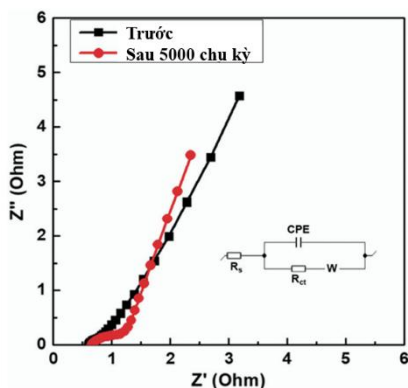
Hình 3.39. Sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực MnCo_2S_4 –NS



Hình 3.40. Đường GCD (a) và điện dung riêng của điện cực MnCo_2S_4 –NS ở các mật độ dòng khác nhau (b)

Điện dung riêng của điện cực MnCo_2S_4 –NS ở các mật độ dòng khác nhau giảm từ 2203,6 xuống 1173,4 Fg^{-1} khi mật độ dòng tăng từ 3 đến 50 Ag^{-1} . Sau 5000 chu kỳ, điện dung riêng của điện cực MnCo_2S_4 –NS giảm từ 1173,4 Fg^{-1} xuống 1092,6 Fg^{-1} , nghĩa là giá trị điện dung riêng còn lại đến 93% giá trị ban đầu.

Đồ thị Nyquist của điện cực MnCo_2S_4 –NS trước và sau 5000 chu kỳ phóng nạp có hình dạng tương tự nhau. Điện trở của dung dịch trong cả hai phổ tổng trở đều thấp, lần lượt là 0,62 Ω đối với điện cực MnCo_2S_4 –NS ban đầu và 0,65 Ω đối với điện cực MnCo_2S_4 –NS sau 5000 chu kỳ phóng nạp, nghĩa là MnCo_2S_4 –NS và đế graphite được gắn với nhau một cách chặt chẽ xuyên suốt thử nghiệm.



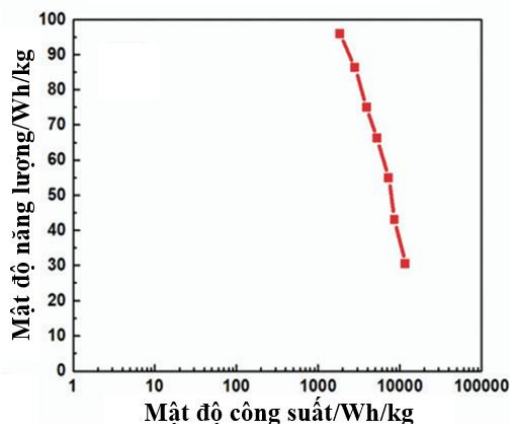
Hình 3.43. Đồ thị Nyquist trước và sau 5000 chu kỳ phóng nạp và sơ đồ mạch tương đương của điện cực MnCo_2S_4 –NS

3.3.1.3. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện

CV của siêu tụ điện có hình dạng bất đối xứng với các cặp đỉnh oxy hóa khử trong khoảng 1,1 – 1,2 và 1,5 – 1,7V. Khoảng thế hoạt động 1,7V là một khoảng thế khá rộng đối với siêu tụ điện, đóng góp vào mật độ năng lượng cao của thiết bị.

Điện dung riêng tính trên tổng khối lượng của điện cực âm và điện cực dương của siêu tụ điện lần lượt là 239, 215, 186, 165, 136, 107 và 76 Fg^{-1} ở các mật độ dòng 2, 3, 4, 6, 8 và 10 Ag^{-1} . Khả năng hoạt động ở mật độ dòng cao lên đến 10 Ag^{-1} cho thấy siêu tụ điện có khả năng chịu tải tốt và phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu công suất cao.

Đồ thị Ragone của siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{MnCo}_2\text{S}_4$ cho thấy khi mật độ năng lượng của thiết bị đạt giá trị lớn nhất là 96 Whkg^{-1} thì mật độ công suất là 1857 Whkg^{-1} , còn khi mật độ năng lượng giảm xuống 30 Whkg^{-1} thì mật độ công suất tương ứng là 11660 Whkg^{-1} .

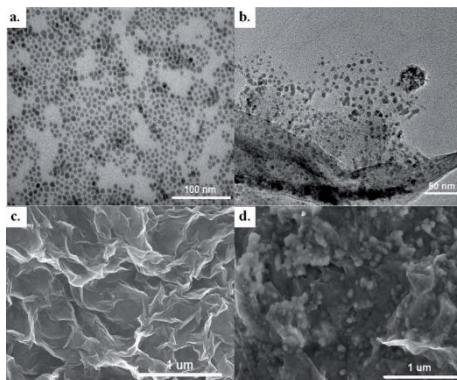


Hình 3.46. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$

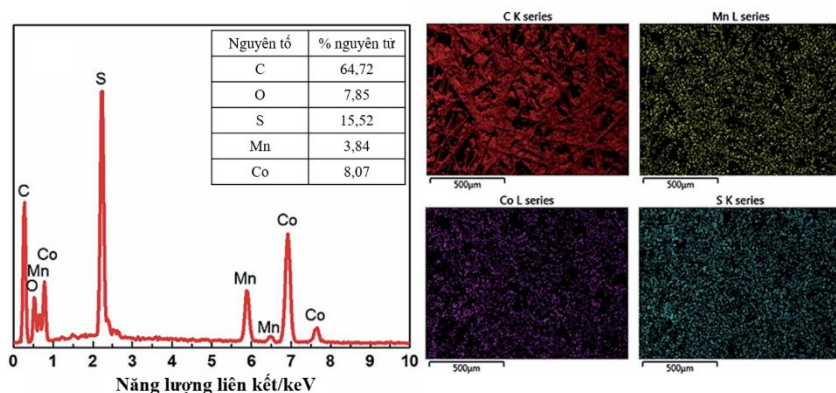
3.3.2. Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

3.3.2.1. Phân tích hình thái và cấu trúc

Ảnh TEM của các hạt nano $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NPs}$ cho thấy vật liệu có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 10 nm với độ đồng đều cao. Các tấm rGO rất mỏng, như các vật liệu lụa được gấp lại với nhau. Sau khi rung siêu âm, $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NPs}$ đã được dính lên các vật liệu rGO với mật độ tương đối lớn. Sự kết hợp giữa rGO và $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NPs}$ đã giúp tăng diện tích BET của vật liệu composite đến $836 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Hình 3.48. Ảnh TEM của (a) MnCo_2S_4 –NPs và (b) $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, ảnh SEM của (c) rGO và (d) $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$



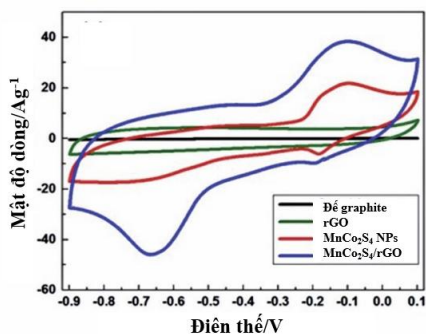
Hình 3.51. Thành phần nguyên tố và bản đồ nguyên tố của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Giải đồ XRD của MnCo_2S_4 –NPs xuất hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu này, giải đồ XRD của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy các đỉnh đặc trưng của MnCo_2S_4 –NPs và rGO độc lập, tuy nhiên cường độ tín hiệu so với hai mẫu vật liệu ban đầu này đều thấp hơn. Phân tích EDS và bản đồ của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Co, Mn, S, C và O, trong đó tỉ lệ số lượng nguyên tử của Co/Mn là 8,07/3,84, gần nhất với công thức MnCo_2S_4 . Các nguyên tố C, Mn, Co, và S được phân bố đồng đều trên

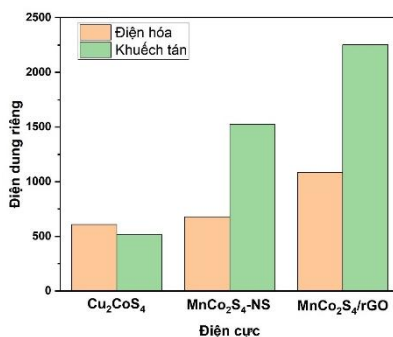
toàn bộ bề mặt điện cực, nghĩa là các hạt nano MnCo_2S_4 –NPs đã được phân bố đồng đều trên các lớp rGO và vật liệu composite này đã được phân tán tốt trong dung môi DMF.

3.3.2.2. Khảo sát tính năng tụ

Đường CV của MnCo_2S_4 –NPs có các đỉnh oxy hóa khử, chứng minh khả năng tích trữ năng lượng nhờ các phản ứng trao đổi điện tích thuận nghịch của các cặp ion $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ và $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Trong khi đó, đường CV của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vừa có dạng hình chữ nhật, vừa có các đỉnh oxy hóa khử rõ ràng. Đỉnh cathode của vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ còn cao hơn so với vật liệu MnCo_2S_4 –NPs ban đầu. Ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} , điện dung riêng của các vật liệu rGO, MnCo_2S_4 –NPs và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ lần lượt là 409, 2097 và 3339 Fg^{-1} . Điều này cho thấy sự kết hợp của MnCo_2S_4 –NPs và rGO không chỉ kế thừa các ưu điểm của vật liệu riêng lẻ, mà còn có sự hỗ trợ tăng cường lẫn nhau.



Hình 3.52. Đường CV của các điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4 –NPs ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}



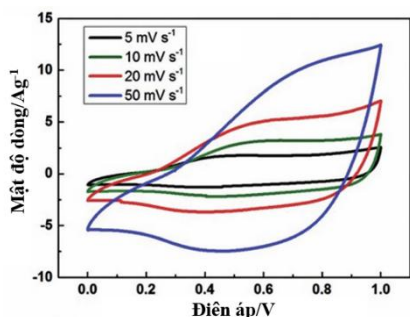
Hình 3.55. So sánh điện dung riêng của hai cơ chế tích trữ năng lượng của các điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4 và MnCo_2S_4 ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}

$\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ là điện cực lai hóa, trong đó quá trình khuếch tán chiếm ưu thế hơn so với quá trình điện hóa thuần túy tại bề mặt điện cực. Việc đưa rGO vào vật liệu MnCo_2S_4 làm tăng đáng kể đóng góp của cả hai cơ chế tích trữ năng lượng, gợi ý rằng rGO đã tạo ra mạng lưới dẫn điện và cấu trúc nano lý tưởng, tối ưu hóa sự vận chuyển ion và điện tử. Điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ lớn nhất là $3812,5 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng 2 Ag^{-1} . Sau 22000 chu kỳ, điện dung riêng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt 92,2% so với điện dung riêng ban đầu. Sau 22000 chu kỳ, hiệu suất Coulombic của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn đạt đến 93,1%. Sự sụt giảm hiệu suất Coulombic và giá trị những chu kỳ đầu vượt quá 100% được cho là do các chất hoạt động bề mặt của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

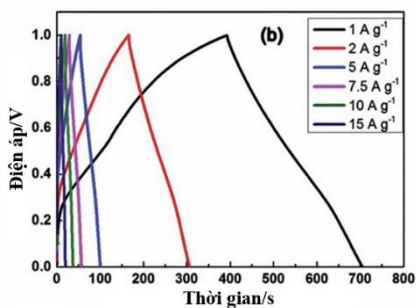
Tổng trở và điện trở chuyển điện tích của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ khá thấp, $R_s = 1,087\Omega$ và $R_{ct} = 0,025\Omega$. Sau 22000 chu kỳ, các giá trị này đều tăng lên nhưng vẫn thấp, $R_s = 1,172\Omega$ và $R_{ct} = 0,078\Omega$, một lần nữa khẳng định hoạt động điện hóa hiệu quả của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

3.3.2.3. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện

Điện dung riêng của siêu tụ điện lần lượt là 316,2; 288,7; 244,7; 222,6; 200,0 và $157,7 \text{ Fg}^{-1}$ ở các mật độ dòng 1; 2; 5; 7,5; 10 và 15 Ag^{-1} .



Hình 3.60. Đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$



Hình 3.61. Đường GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Mật độ năng lượng lớn nhất đạt $43,91 \text{ Whkg}^{-1}$, tương ứng với mật độ công suất là 505 Whkg^{-1} . Khi mật độ năng lượng xuống $21,9 \text{ Whkg}^{-1}$ thì mật độ công suất đạt lớn nhất là 8762 Whkg^{-1} .

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án đã tổng hợp thành công năm hệ vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp gồm. Từ các vật liệu này, các điện cực lai hóa đã được chế tạo bằng phương pháp in 3D trực tiếp, tạo nên cấu trúc nano liên kết tốt, độ dẫn điện cao và độ ổn định cơ học tốt. Các điện cực đều thể hiện cơ chế tích trữ năng lượng kết hợp giữa khuếch tán ion và phản ứng điện hóa Faradaic.

Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt một bước có cấu trúc nano tấm xếp lớp, độ tinh thể hóa cao và hình thái đồng đều. Điện cực CoS-3/CNT cho điện dung riêng lớn nhất là $380,5 \text{ Fg}^{-1}$ tại $2,5 \text{ A g}^{-1}$. Phương pháp trao đổi anion giúp cải thiện đáng kể hoạt tính điện hóa so với CoS tổng hợp thủy nhiệt. Các điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT đạt điện dung riêng 1236 và 1502 Fg^{-1} tại $2,5 \text{ A g}^{-1}$, duy trì trên 96% dung lượng sau 5000 chu kỳ.

Sự thăng hoa của phenol trong quá trình tổng hợp tạo nên cấu trúc xốp nano 3D của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, giúp tăng khả năng tiếp xúc giữa chất điện phân và bề mặt hoạt động, từ đó cải thiện rõ rệt hiệu suất điện hóa. Vật liệu đạt điện dung riêng 1257 Fg^{-1} tại 5 A g^{-1} , vẫn hoạt động ổn định ở 125 A g^{-1} , với hiệu suất Coulombic gần 100% và độ suy giảm điện dung không đáng kể sau 20.000 chu kỳ, chứng minh khả năng tích trữ năng lượng hiệu quả theo cả hai cơ chế khuếch tán và Faradaic.

Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ có cấu trúc tấm nano liên kết chặt chẽ với đế graphite mà không cần sử dụng chất kết dính. Sự tiếp xúc trực tiếp giữa vật liệu hoạt động và đế dẫn điện giúp tăng khả năng truyền dẫn điện tử, đồng thời nâng cao độ bền cơ học của điện cực. Điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ cho điện

dung riêng trên 2000 Fg^{-1} tại 2 A g^{-1} , duy trì hơn 90% dung lượng sau 10.000 chu kỳ.

Vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có cấu trúc nano kết hợp giữa các hạt MnCo_2S_4 và các tấm rGO cho hoạt tính điện hóa vượt trội. Sự tương tác hiệp đồng này giúp tăng hiệu quả tích trữ năng lượng của vật liệu composite so với hai thành phần đơn lẻ. Điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt điện dung riêng cực đại $3812,5 \text{ Fg}^{-1}$ tại 2 A g^{-1} , vẫn duy trì $1780,8 \text{ Fg}^{-1}$ ở 50 A g^{-1} , và chỉ sụt giảm 7,8% điện dung sau 22.000 chu kỳ.

Mẫu siêu tụ điện: Hai siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4//\text{MnCo}_2\text{S}_4$ và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}//\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đã được chế tạo thành công. Trong đó, mẫu sử dụng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho điện dung riêng $316,2 \text{ Fg}^{-1}$ tại 1 A g^{-1} , mật độ năng lượng $43,91 \text{ Wh kg}^{-1}$ và mật độ công suất 505 W kg^{-1} , cho thấy tiềm năng ứng dụng cao trong các siêu tụ điện năng lượng cao và công suất lớn.

KIẾN NGHỊ

1. Cần mở rộng nghiên cứu sang các hệ sulfide kim loại chuyển tiếp đa kim loại phức tạp hơn, đặc biệt là các tổ hợp có sự tham gia của ba hoặc nhiều nguyên tố, nhằm khai thác hiệu ứng hiệp đồng giữa các tâm oxy hóa – khử.
2. Việc tích hợp vật liệu sulfide với các vật liệu carbon tiên tiến khác như CNTs, graphene hoặc rGO có thể giúp hình thành các kiến trúc điện cực lai hóa bền vững hơn, có hiệu suất tích trữ năng lượng cao và độ bền chu kỳ dài hơn.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Tổng hợp thành công và nghiên cứu chi tiết đặc trưng cấu trúc – hình thái – tính năng điện hóa của các hệ vật liệu CoS , $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

2. Ứng dụng công nghệ in 3D trong chế tạo điện cực siêu tụ điện.

3. Chế tạo thành công hai mẫu siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4//\text{MnCo}_2\text{S}_4$ và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}//\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

4. Đề xuất và phân tích cơ chế hình thành vật liệu sulfide kim loại chuyển tiếp, đồng thời làm rõ sự đóng góp của hai cơ chế tích trữ năng lượng – khuếch tán ion và phản ứng điện hóa bề mặt – trong quá trình phóng nạp. Nghiên cứu cũng chỉ ra hiệu ứng hiệp đồng giữa pha sulfide kim loại và mạng rGO, giúp cải thiện khả năng dẫn điện, tăng mật độ tâm hoạt động và hạn chế hiện tượng kết tụ vật liệu, qua đó tối ưu hóa hiệu suất điện hóa của điện cực.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

1. **Ha M Nguyet**, Le TT Tam, Doan T Tung, Nguyen T Yen, Hoang T Dung, Ngo T Dung, Le A Tuan, Phan N Minh, Le T Lu, “*Facile synthesis of $MnCo_2S_4$ nanosheets as a binder-free electrode material for high performance supercapacitor applications*”, New Journal of Chemistry, 46, 29, 13996-14003, 2022, (SCIE, Q1, IF = 3.3).

2. Le Thi Thanh Tam, Doan Thanh Tung, **Ha Minh Nguyet**, Nguyen Thi Ngoc Linh, Ngo Thanh Dung, Nguyen Van Quynh, Nguyen Van Dang, Dimitra Vernardou, Top Khac Le, Le Anh Tuan, Phan Ngoc Minh, Le Trong Lu, “*High electrochemical performance of ink solution based on manganese cobalt sulfide/reduced graphene oxide nano-composites for supercapacitor electrode materials*”, RSC Advances, 12, 31, 20182-20190, 2022, (SCIE, Q1, IF = 3.9)

3. Doan Thanh Tung, Le Thi Thanh Tam, Hoang Tran Dung, Ngo Thanh Dung, Phan Ngoc Hong, **Ha Minh Nguyet**, Nguyen Van-Quynh, Nguyen Van Chuc, Vu Quoc Trung, Le Trong Lu, Phan Ngoc Minh, “*Freeze gelation 3D printing of $rGO-CuCo_2S_4$ nanocomposite for high-performance supercapacitor electrodes*”, Electrochimica Acta, 138992, 2021, (SCIE, Q1, IF = 7.3).