

**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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

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

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

Lê Trọng Lư

Lê Anh Tuấn

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án:” Nghiên cứu chế tạo các vật liệu xốp ứng dụng 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

Tác giả luận án

Hà Minh Nguyệt

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi muốn gửi lời tri ân chân thành đến PGS. TS. Lê Trọng Lư, GS.TS. Lê Anh Tuấn, PGS. TS Nguyễn Tuấn Dung vì các thầy cô đã luôn tận tâm hướng dẫn và chỉ bảo tôi trong quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến ban lãnh đạo Viện và đồng nghiệp tại Viện Khoa học Vật liệu, cùng những cán bộ ở Học viện Khoa học và Công nghệ, vì đã quan tâm và hỗ trợ tôi trong quá trình hoàn thiện luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, phòng Đào tạo và các phòng chức năng của Học viện đã quan tâm và tạo điều kiện cho tôi trong thời gian học tập và nghiên cứu hoàn thiện luận án.

Tôi muốn chân thành gửi lời cảm ơn đến gia đình, bạn bè và đồng nghiệp, những người luôn động viên, giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình nghiên cứu của tôi.

Mặc dù tôi đã cố gắng hết sức, nhưng do thời gian hạn chế và khả năng, kinh nghiệm nghiên cứu còn hạn chế, nên luận án của tôi còn tồn tại một số thiếu sót. Tôi rất mong nhận được ý kiến góp ý và chỉ bảo từ các nhà khoa học, giáo viên, đồng nghiệp, để luận án của tôi được hoàn thiện và nâng cao chất lượng hơn.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả luận án

Hà Minh Nguyệt

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC CÁC BẢNG	vi
DANH MỤC CÁC HÌNH	vii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng	4
1.1.1. Pin	4
1.1.2. Tụ điện	5
1.2. Vật liệu điện cực cho siêu tụ điện	8
1.2.1. Vật liệu siêu tụ điện hóa lớp kép	8
1.2.2. Vật liệu siêu tụ giả điện dung	14
1.2.3. Vật liệu siêu tụ điện lai hóa	22
1.3. Vật liệu điện cực trên cơ sở sulfide kim loại	28
1.3.1. Sulfide kim loại	28
1.3.2. Sulfide kim loại lai hóa	33
CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	37
2.1. Nguyên liệu và hóa chất	37
2.2. Thực nghiệm	38
2.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở CoS	38
2.2.2. Chế tạo điện cực trên cơ sở CuCo ₂ S ₄	39
2.2.3. Chế tạo điện cực trên cơ sở MnCo ₂ S ₄	40
2.2.4. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện	42
2.3. Phương pháp đặc trưng tính chất	42
2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử	42
2.3.2. Phương pháp tán sắc năng lượng tia X	43

<i>2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X</i>	43
<i>2.3.4. Phổ quang điện tử tia X</i>	44
<i>2.3.5. Phương pháp đo độ nhớt</i>	44
<i>2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng</i>	44
<i>2.3.6. Các phương pháp điện hóa</i>	45
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	49
3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu điện cực trên cơ sở CoS	49
<i>3.1.1. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt</i>	49
<i>3.1.2. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion</i>	61
3.2. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu trên cơ sở CuCo_2S_4	73
<i>3.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$</i>	74
<i>3.2.2. Khảo sát tính chất tụ</i>	76
3.3. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu trên cơ sở MnCo_2S_4	82
<i>3.3.1. Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4 - \text{NS}$</i>	82
<i>3.3.2. Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$</i>	96
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	112
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	114
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	115
TÀI LIỆU THAM KHẢO	116
PHỤ LỤC	131

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AFM	Atomic force microscope	Kính hiển vi lực nguyên tử
CNT	Carbon nanotube	Ống nano Carbon
CV	Cyclic voltammetry	Quét thế vòng tuần hoàn
Co(acac) ₂	Cobalt acetylacetonate	
DDT	1-dodecanethiol	
DMF	dimethylformamide	
GCD	Galvanostatic charge – discharge	Phóng nạp dòng tĩnh
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
EIS	Electrochemical Impedancespectroscopy	Phổ tổng trở
Mn(acac) ₂	Manganese acetylacetonate	
ODE	1-octadecene	
PVP	Polyvinyl pyrrolidone	
rGO	Reduced graphene oxide	Graphene oxide dạng khử
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SS	Sodium sulfide	
TEM	Transmission electron microscope	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TU	Thiourea	
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Quang phổ quang điện tử tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Thành phần nguyên tử mỗi nguyên tố trong các vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian phản ứng khác nhau	51
Bảng 3.2. Điện dung riêng của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	53
Bảng 3.3. Đóng góp của quá trình trao đổi điện tử bề mặt và quá trình khuếch tán của vật liệu CoS-6/CNT	57
Bảng 3.4. Đóng góp của quá trình trao đổi điện tử bề mặt và quá trình khuếch tán của các vật liệu CoS/CNT ở cùng tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	57
Bảng 3.5. Giá trị các thành phần của mạch tương đương của điện cực CoS/CNT	60
Bảng 3.6. Đóng góp của quá trình khuếch tán của các điện cực ở tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	69
Bảng 3.7. Đóng góp của quá trình trao đổi điện tử trên bề mặt và quá trình khuếch tán của vật liệu CuCo ₂ S ₄ /rGO ở các tốc độ quét khác nhau	78
Bảng 3.8. Đóng góp của quá trình trao đổi điện tử trên bề mặt và quá trình khuếch tán của điện cực MnCo ₂ S ₄ –NS ở các tốc độ quét khác nhau	89
Bảng 3.9. Đóng góp của quá trình trao đổi điện tử bề mặt và quá trình khuếch tán của điện cực MnCo ₂ S ₄ /rGO ở các tốc độ quét khác nhau	102

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Nguyên lý hoạt động của pin Lithium	5
Hình 1.2. Cơ chế tích điện của siêu tụ điện EDLC	6
Hình 1.3. Các dạng phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch của giả tụ điện hóa	7
Hình 1.4. Biểu đồ Ragone so sánh mật độ năng lượng và mật độ công suất của các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng	8
Hình 1.5. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (a) và đường GCD ở mật độ dòng 0.5 Ag^{-1} của điện cực CNT	10
Hình 1.6. Ảnh SEM của CNT rời (a) và CNT thẳng đứng (b), ảnh minh họa sự khuếch tán của các ion trong điện cực chế tạo từ CNT tối và CNT thẳng đứng	11
Hình 1.7. Sự hình thành các dạng vật liệu carbon từ graphene	12
Hình 1.8. Tổng hợp graphene từ graphite bằng phương pháp hóa học	13
Hình 1.9. So sánh graphene và graphene xốp	14
Hình 1.10. Cấu trúc LDHs	18
Hình 1.11. Đường CV của điện cực Co_3S_4 ở các tốc độ quét khác nhau (a), so sánh đường CV của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng tốc độ quét (b), đường GCD của điện cực Co_3S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (c), so sánh đường GCD của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng mật độ dòng.	19
Hình 1.12. Mô phỏng sự hình thành các cấu trúc khác nhau của vật liệu CoS_2 (a), ảnh SEM và TEM của vật liệu CoS_2 hình cầu rỗng (b-f), đường CV (g), điện dung riêng ở các mật độ dòng khác nhau (h) và độ bền phóng nạp (i) của các vật liệu CoS_2	20
Hình 1.13. Sơ đồ chế tạo vật liệu composite ZCS/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ trực tiếp trên đế Ni xốp (a), nguyên mẫu siêu tụ điện đối xứng (b), đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (c), đường GCD ở các mật độ dòng khác nhau (d), độ bền phóng nạp và hiệu suất Coulombic (sau 10000 chu kỳ) (e) của siêu tụ điện, hình ảnh siêu tụ điện trong mạch điện (f)	22

Hình 1.14. Tổng hợp vật liệu composite $\text{VO}(\text{OH})_2/\text{CNT}$	24
Hình 1.15. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của vật liệu MoS_2 (a) và MoS_2/rGO (b), mối liên hệ giữa i_p và $v^{1/2}$ của vật liệu MoS_2 (c), bảng so sánh i_p của các vật liệu và để Ni xốp ở cùng tốc độ quét	27
Hình 1.16. Mô tả sự hình thành và phát triển cấu trúc nhiều vỏ rỗng của vật liệu NiCo_2S_4	30
Hình 1.17. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$, (c) điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ ở các mật độ dòng khác nhau và (d) đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}/\text{Carbon}$ hoạt tính khi so sánh với các thiết bị tích trữ năng lượng khác	31
Hình 1.18. Sơ đồ tổng hợp vật liệu MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 (k), ảnh FESEM của tiền chất Mn-Co (l), MnCo_2O_4 (m) và MnCo_2S_4 (n), so sánh điện dung riêng của điện cực MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (o) và điện dung riêng của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{Carbon}$ hoạt tính ở các mật độ dòng khác nhau (p)	32
Hình 1.19. Quy trình tổng hợp $\text{C}@\text{MoS}_2$ (f), ảnh FESEM và TEM của $\text{C}@\text{MoS}_2$ (g, h)	34
Hình 1.20. Quy trình tổng hợp $\text{GO}/\text{Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$	36
Hình 2.1. Mô hình máy in 3D và các điện cực chế tạo bằng phương pháp in trực tiếp	39
Hình 2.2. Quy trình tổng hợp và chế tạo điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	40
Hình 2.3. Quy trình tổng hợp và chế tạo mực in $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$	41
Hình 2.4. Quy trình tổng hợp và chế tạo nguyên mẫu siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	42
Hình 2.5. Hệ ba điện cực trong khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu siêu tụ điện	45
Hình 2.6. Phương pháp Dunn	46
Hình 3.1. Ảnh SEM vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian khác nhau	50
Hình 3.2. Phổ EDX của CoS-3	52

Hình 3.3. Phổ EDX của CoS tổng hợp ở các thời gian khác nhau	131
Hình 3.4. Giảm đồ XRD của CoS-6	52
Hình 3.5. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}	54
Hình 3.6. Đường CV trong dung dịch KOH 6M ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực CoS/CNT	55
Hình 3.7. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực CoS/CNT	56
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}	57
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	58
Hình 3.10. Hiệu suất Coulombic của điện cực CoS-6/CNT	58
Hình 3.11. Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực CoS/CNT	60
Hình 3.12. Ảnh SEM của các vật liệu: Co-Urea, Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU	62
Hình 3.13. Phổ tán xạ năng lượng tia X của các vật liệu: Co-Urea, Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU	64
Hình 3.14. Phổ nhiễu xạ tia X của các vật liệu: Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU	65
Hình 3.15. Phổ XPS của Co 2p và S 2p	65
Hình 3.16. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} , và các điện cực ở các tốc độ quét khác nhau	67
Hình 3.17. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT	68
Hình 3.18. Đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của các điện cực: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, (b) CoS-SS/CNT, (c) CoS-TU/CNT và (d) so sánh điện dung riêng từng quá trình của các điện cực	69
Hình 3.19. Đường GCD của các điện cực ở mật độ dòng 2.5 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	70

Hình 3.20. Phổ tổng trở và mạch đương đương của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-}/\text{CNT}$	71
Hình 3.21. Hiệu suất Coulombic của các điện : (a) $\text{CoS-3}/\text{CNT}$, (b) $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$	72
Hình 3.22. Ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	74
Hình 3.23. Giảm đồ XRD của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	75
Hình 3.24. Ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	75
Hình 3.25. Phổ EDX (a) và bản đồ EDX (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	76
Hình 3.26. Đường CV trong dung dịch KOH 6M ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	77
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 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	78
Hình 3.28. Đường GCD (a) và giá trị điện dung riêng tính ở các mật độ dòng khác nhau (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	79
Hình 3.29. Độ bền phóng nạp của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	79
Hình 3.30. Hiệu suất Coulombic của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong 20000 chu kỳ phóng nạp	80
Hình 3.31. Đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	81
Hình 3.32. Ảnh SEM và TEM của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$	83
Hình 3.33. Đồ thị BET của $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$	83
Hình 3.34. (a) Quang phổ nhiễu xạ tia X, (b) thành phần nguyên tố và (c) bản đồ nguyên tố của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$	84
Hình 3.35. Giảm đồ TGA của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ trước và sau khi biến tính với NOBF_4	85
Hình 3.36. Thế zeta của $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ đã biến tính trong dung môi DMF	86
Hình 3.37. (a)-(b) Ảnh SEM và (c) Phổ tán sắc năng lượng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ sau 5000 chu kỳ phóng nạp	86

Hình 3.38. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của điện cực MnCo_2S_4 –NS ở các tốc độ quét khác nhau	88
Hình 3.39. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ (a) và sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực MnCo_2S_4 –NS	89
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)	89
Hình 3.41. Độ bền phóng nạp của điện cực MnCo_2S_4 –NS	90
Hình 3.42. Hiệu suất Coulombic của điện cực MnCo_2S_4 –NS	91
Hình 3.43. Đồ thị Nyquist trước và sau 5000 vòng phóng nạp và sơ đồ mạch tương đương của điện cực MnCo_2S_4 –NS	93
Hình 3.44. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS ở các tốc độ quét khác nhau	94
Hình 3.45. Đường GCD của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS ở các mật độ dòng khác nhau	95
Hình 3.46. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS	95
Hình 3.47. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện đối xứng	96
Hình 3.48. Ảnh TEM của (a) các hạt nano MnCo_2S_4 dạng cầu và (b) vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, ảnh SEM của (c) rGO và (d) $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	97
Hình 3.49. Đồ thị BET của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	98
Hình 3.50. Giản đồ XRD của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	98
Hình 3.51. Thành phần nguyên tố và bản đồ nguyên tố của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	99
Hình 3.52. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4 –NPs ở tốc độ quét 6mVs^{-1}	100
Hình 3.53. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau	101
Hình 3.54. Sự phụ thuộc $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và đóng góp của mỗi quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	101
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	102

Hình 3.56. (a) đường GCD của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ và (b) điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau	103
Hình 3.57. (a) Độ bền phóng nạp và (b) đường CV của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4 - \text{NPs}/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp	104
Hình 3.58. Hiệu suất Coulombic của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	105
Hình 3.59. (a) Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, (b) so sánh phổ tổng trở và các thông số mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp	106
Hình 3.60. Đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	107
Hình 3.61. Đường GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	108
Hình 3.62. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	108
Hình 3.63. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	109

MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, 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}) [1]. 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 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 [2].

Để tăng mật độ năng lượng của siêu tụ điện, cách phổ biến nhất là tăng điện dung riêng của vật liệu điện cực [1]. 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 (EDLC), (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 [3], [4]. Các vật liệu nền carbon (Carbon ống nano – CNT, graphen, graphene oxide – GO, graphene oxide dạng khử - rGO...) được nghiên cứu đầu tiên cho ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện EDLC nhờ diện tích bề mặt riêng tương đối lớn, bền hóa học, dẫn điện tốt, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm cho thấy diện tích bề mặt hiệu dụng của vật liệu nền carbon thấp hơn so với kì vọng với điện dung riêng của các điện cực nằm trong khoảng $100\text{-}300 \text{ Fg}^{-1}$ [5]. Trong khi đó, các điện cực giả tụ điện hóa từ các hợp chất của kim loại chuyển tiếp (oxide, hydroxide, sulfide ...) và polymer dẫn thường có điện dung riêng vượt trội. Các sulfide kim loại chuyển tiếp thể hiện các đặc tính điện hóa vượt trội nhờ độ dẫn điện so với oxide và hydroxide, và độ bền cơ học tốt hơn so với polymer dẫn [4].

Các sulfide kim loại có nhiều mức oxi hóa có thể linh hoạt chuyển đổi thuận nghịch, hình thái đa dạng và dễ kiểm soát nhờ điều kiện hoặc phương pháp tổng hợp.

Trong các kim loại chuyển tiếp, Cobalt (Co) có độ phổ biến lớn nhất, các muối đồng (Cu) có giá thành rẻ, và các hợp chất của Manganese (Mn) có điện dung riêng nổi bật [3]. Vì vậy, sulfide kim loại chứa Co, Cu, và Mn rất tiềm năng để phát triển nghiên cứu.

Về công nghệ chế tạo vật liệu, các sulfide cấu trúc nano có diện tích tiếp xúc lớn hơn dạng khối, rút ngắn quãng đường khuếch tán ion vào vật liệu, từ đó tăng tốc các phản ứng trao đổi electron Faradaic.

Xu hướng nghiên cứu gần đây là phát triển các hệ vật liệu nano composite kết hợp vật liệu nền carbon và sulfide kim loại, ứng dụng làm điện cực lai hóa ***kết hợp đồng thời*** hai cơ chế tích trữ năng lượng [6]. Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã chế tạo thành công các vật liệu composite như TiO_2/CNT , Cu/CNT , $\text{Cu}/\text{Graphene}$, ferrite/ Graphene ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện. Các vật liệu composite này đã cho thấy khả năng tận dụng các ưu điểm và khắc phục hạn chế của từng thành phần riêng rẽ.

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

- Tổng hợp và đánh giá đặc trưng tính chất các hệ vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp (Co, Cu, Mn)
- Khảo sát tính năng tụ của các điện cực chế tạo từ các vật liệu nano sulfide tổng hợp được.
- Nghiên cứu và phân tích mối quan hệ giữa hình thái, thành phần hóa học của vật liệu điện cực và cơ chế tích trữ năng lượng của điện cực lai hóa

Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu nano CoS , CuCo_2S_4 , MnCo_2S_4
- Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất điện hóa các điện cực trên cơ sở CoS , CuCo_2S_4 , MnCo_2S_4
- Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất điện hóa của các mẫu siêu tụ điện đối xứng trên cơ sở MnCo_2S_4

- Nghiên cứu phân tích sự ảnh hưởng của hình thái, thành phần hóa học của vật liệu điện cực đến tính chất điện hóa của điện cực và sự đóng góp của mỗi quá trình tích trữ năng lượng của điện cực lai hóa

Phương pháp nghiên cứu

Luận án kết hợp các phương pháp:

- Nghiên cứu tài liệu
- Thực nghiệm: tổng hợp vật liệu, chế tạo điện cực, đặc trưng tính chất lí hóa, đặc trưng tính chất điện hóa
- Tính toán lý thuyết: điện dung riêng, độ bền phóng nạp, sự đóng góp của mỗi quá trình tích trữ năng lượng, hiệu suất Coulombic
- Mô phỏng: mô hình mạch tương đương, mẫu siêu tụ điện

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

- Ở góc độ khoa học, luận án góp phần thúc đẩy một hướng nghiên cứu về vật liệu composite sulfide kim loại chuyển tiếp và vật liệu nền carbon ứng dụng làm điện cực siêu tụ điện lai hóa hiệu năng cao. Luận án cũng góp phần làm sáng tỏ mối quan hệ giữa thành phần hóa học, hình thái, cấu trúc và cơ chế tích trữ năng lượng của vật liệu điện cực.
- Ở góc độ thực tiễn, luận án xây dựng được quy trình tổng hợp vật liệu sulfide kim loại chuyển tiếp, chế tạo điện cực lai hóa và siêu tụ điện bằng phương pháp in 3D.

Bố cục của luận án

- **Chương 1:** Tổng hợp cơ sở lý thuyết về thiết bị tích trữ năng lượng; trình bày các loại vật liệu điện cực, bao gồm điện cực EDLC, điện cực giả tụ điện hóa, và điện cực lai hóa; phân tích các công trình đã công bố về sulfide kim loại chuyển tiếp đơn và đa kim loại, đặc biệt là Co, Cu và Mn, cùng các xu hướng tổng hợp và tối ưu hình thái cấu trúc vật liệu; nhấn mạnh định hướng phát triển vật liệu composite sulfide kim loại – vật liệu nền carbon cho siêu tụ điện hiệu năng cao.
- **Chương 2:** Trình bày quy trình tổng hợp vật liệu, chế tạo điện cực và siêu tụ điện đối xứng; nêu các phương pháp đặc trưng tính chất và khảo sát tính năng tụ đã được sử dụng trong nghiên cứu; đưa ra các công thức tính toán điện dung riêng,

sự đóng góp của mỗi quá trình tích trữ năng lượng, hiệu suất Coulombic, mật độ năng lượng và mật độ công suất.

- **Chương 3:** Trình bày kết quả tổng hợp và đặc trưng tính chất các vật liệu ; phân tích ảnh hưởng của thành phần hóa học, hình thái cấu trúc đến tính năng tụ; so sánh hiệu suất điện cực của các mẫu và lựa chọn vật liệu tối ưu để chế tạo mẫu siêu tụ điện; phân tích cơ chế tích trữ năng lượng và vai trò của các thành phần vật liệu trong điện cực lai hóa thông qua phương pháp Dunn và mô hình mạch tương đương.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng

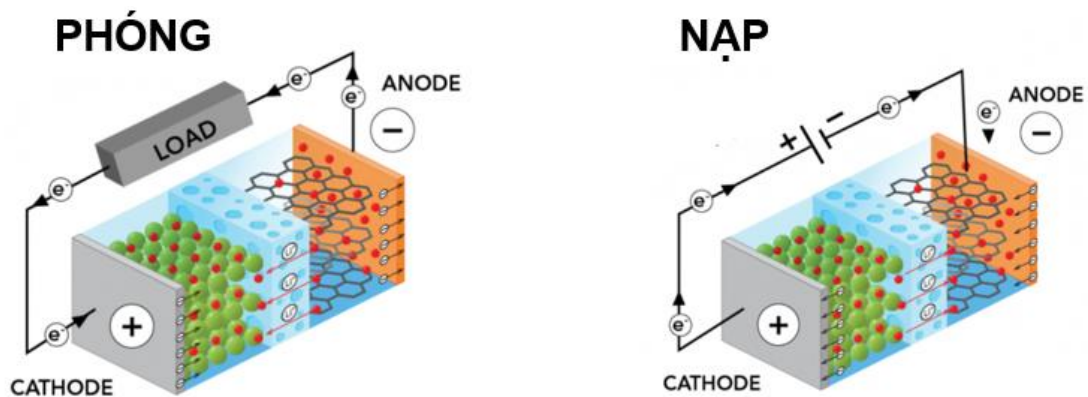
Trong công cuộc giải quyết khủng hoảng năng lượng và ô nhiễm môi trường do khai thác, sử dụng năng lượng hóa thạch, vấn đề bức thiết là phát triển các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng do các nguồn năng lượng tái tạo (gió, mặt trời, sinh khối ...) không có khả năng cung cấp năng lượng liên tục, cũng như lượng cấp năng lượng biến động phụ thuộc vào các yếu tố tự nhiên. Các linh kiện, thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng được sử dụng phổ biến hiện nay như là pin, tụ điện ... 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.

1.1.1. Pin

Pin là một thiết bị chuyển hóa năng lượng hóa học thành điện năng nhờ các phản ứng oxi hóa khử. Hệ thống pin sạc dựa trên các phản ứng thuận nghịch, chuyển điện tích từ một vật liệu sang vật liệu khác thông qua mạch điện [1]. Năng lượng tối đa mà pin có thể cung cấp phụ thuộc vào loại vật liệu điện cực và lượng vật liệu. Tuy nhiên, năng lượng thực sự của pin chỉ là một phần năng lượng lý thuyết, kể cả khi được hoạt động trong điều kiện gần như lý tưởng, năng lượng thực của pin chỉ bằng 25-35% tính toán lý thuyết [2].

Pin sạc Li-ion, Na-ion là pin thế hệ mới, có khả năng đáp ứng làm nguồn điện dự phòng trong các hệ thống năng lượng lớn. Các loại pin thông thường có mật độ năng lượng khoảng 50 – 100 Whkg⁻¹, còn các loại pin Lithium lên đến 260 -270

Whkg⁻¹ [3]. Vật liệu làm điện cực dương thường là LiCoO₂, LiMnO₄ ..., còn điện cực âm là graphene hoặc các vật liệu gốc carbon khác. Khi sạc pin, các nguyên tử Li sẽ tách khỏi vật liệu điện cực dương tạo thành các ion Li⁺ và di chuyển về phía điện cực âm, sau đó được xen cài vào các lớp graphene. Trong quy trình xả, các ion Li⁺ tách từ cực âm, qua dung dịch điện ly, sang cực dương và tham gia phản ứng với cobalt oxide hoặc manganese oxide. Đồng thời với mỗi ion Li⁺ di chuyển từ cực âm sang cực dương, một electron cũng di chuyển từ cực âm sang cực dương và sinh ra dòng điện, tạo ra cân bằng điện tích giữa hai cực (Hình 1.1) [1]. Pin Lithium có mật độ năng lượng cao do các nguyên tử/ion Lithium có kích thước nhỏ, thuận lợi cho quá trình di chuyển cũng như xen cài, và trọng lượng nhẹ, tích trữ năng lượng lớn trên một đơn vị khối lượng [3]. Do đó, pin Lithium phù hợp sử dụng cho các thiết bị di động, cầm tay. Mặc dù vậy, do nguyên lý hoạt động của loại pin này dựa trên sự xen cài của các ion Li⁺, Na⁺ vào cấu trúc của vật liệu điện cực với tốc độ tương đối chậm, khả năng phóng-nạp của pin ở mật độ dòng thấp [4].



Hình 1.1. Nguyên lý hoạt động của pin Lithium [3]

1.1.2. Tụ điện

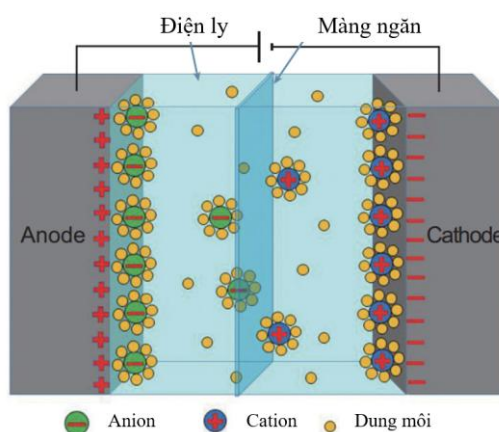
Tụ điện là một thiết bị lưu trữ năng lượng tạo bởi hai điện cực được ngăn cách bởi chất điện môi. Khi có sự chênh lệch điện thế, tại hai bề mặt điện cực sẽ xuất hiện điện tích cùng cường độ nhưng trái dấu nhau, tạo ra khả năng lưu trữ năng lượng điện trường của tụ điện. Sự chênh lệch điện thế làm cho sự lưu trữ điện tích bị chậm pha so với điện áp tạo nên trở kháng của mạch điện xoay chiều. Tụ điện thường được dùng kết hợp với các điện trở trong các mạch điện tử bởi có khả năng lưu trữ năng lượng điện trong một khoảng thời gian nhất định. Đồng thời tụ điện cũng được sử

dụng trong các nguồn xoay chiều, hay trong các mạch lọc bởi chức năng của tụ nói một cách đơn giản đó là tụ ngăn mạch (cho dòng điện đi qua) đối với dòng điện xoay chiều và hở mạch đối với dòng điện một chiều [5]. Tụ điện có ưu điểm có thể tích trữ và giải phóng năng lượng nhanh chóng, tuy nhiên so với pin, tụ điện có **điện dung thấp** hơn nhiều và chỉ có thể tích trữ một lượng năng lượng nhất định. Thêm vào đó, tụ điện **không lưu trữ điện tích được lâu**. Khi tụ đã được nạp năng lượng một thời gian, điện thế bắt đầu sụt giảm. Các siêu tụ điện đã được phát triển nhằm cải thiện các nhược điểm này của tụ điện [3].

Siêu tụ điện có vai trò cầu nối giữa tụ điện thường và pin sạc. So với tụ điện thường, siêu tụ điện có thể tích trữ gấp 10 đến 100 lần năng lượng trên mỗi đơn vị thể tích hoặc khối lượng; so với pin, siêu tụ điện có tốc độ nạp và xả lớn hơn rất nhiều. Tuổi thọ của siêu tụ điện cũng cao hơn nhiều so với pin. Các nghiên cứu chỉ ra cho thấy siêu tụ điện có thể duy trì > 90 % giá trị điện dung ban đầu của chúng sau vài 20.000-50.000 chu kỳ phóng/nạp, trong khi các pin sạc hiện đang sử dụng giảm còn khoảng 70 % giá trị năng lượng ban đầu chỉ sau vài nghìn lần phóng/nạp [5].

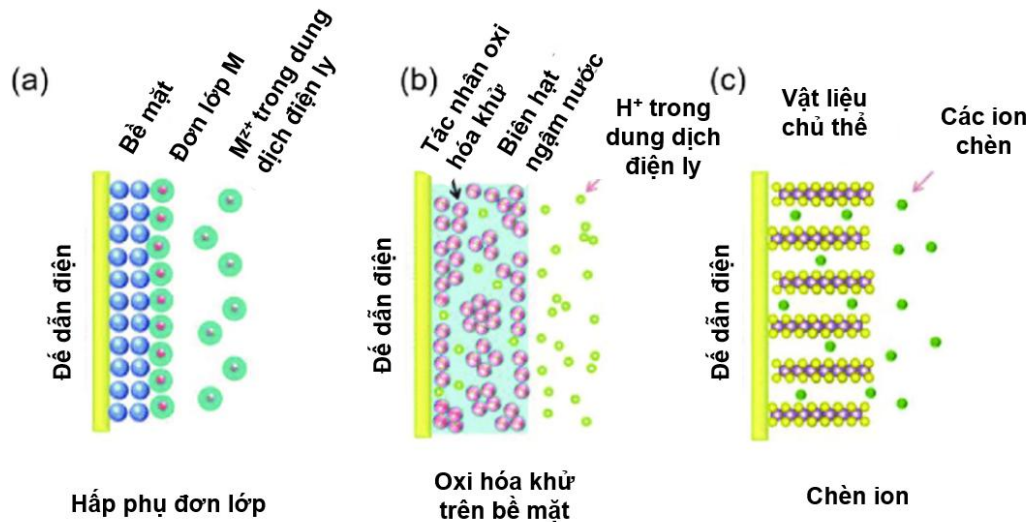
Dựa vào cơ chế tích trữ năng lượng, siêu tụ điện được chia làm hai loại chính:

Tụ điện điện hóa lớp kép (Electrochemical double layers capacitor – EDLC) lưu trữ năng lượng dựa trên nguyên lý hấp phụ - giải hấp vật lý các hạt mang điện từ dung dịch điện ly trên bề mặt của vật liệu điện cực. Khi áp điện thế, điện tích tích tụ trên bề mặt điện cực. Các ion trong dung dịch điện ly với điện tích trái dấu đi qua lớp phân cách vào các lỗ của điện cực trái dấu, do đó tạo ra lớp kép điện tích ở mỗi điện cực. Khi điện tích bề mặt lớn, quãng đường phân tán của các ion đến điện cực giảm, EDLC sẽ có mật độ năng lượng cao hơn hẳn tụ thông thường [5], [6] (Hình 1.2).



Hình 1.2. Cơ chế tích điện của siêu tụ điện EDLC [6]

Giả tụ điện (Pseudocapacitor) lưu trữ năng lượng dựa trên phản ứng điện hóa thuận nghịch trên bề mặt vật liệu điện cực. Hình 1.3 biểu diễn các dạng phản ứng oxy hóa khử thuận nghịch khác nhau tạo nên tính chất của giả tụ điện hóa. Quá trình tích trữ năng lượng Faradaic này cho phép giả tụ điện đạt được điện dung và mật độ năng lượng cao hơn hẳn so với EDLC. Tuy nhiên, do có sự trao đổi điện tích giữa chất điện ly và điện cực dẫn đến sự biến đổi thành phần nguyên tố của vật liệu điện cực, giả tụ điện kém bền hơn EDLC. Nếu EDLC có thể duy trì hoạt động tốt sau 10^6 chu kỳ phóng nạp, thì các giả tụ điện thường bị giới hạn ở khoảng 10^3 chu kỳ [7], [8].

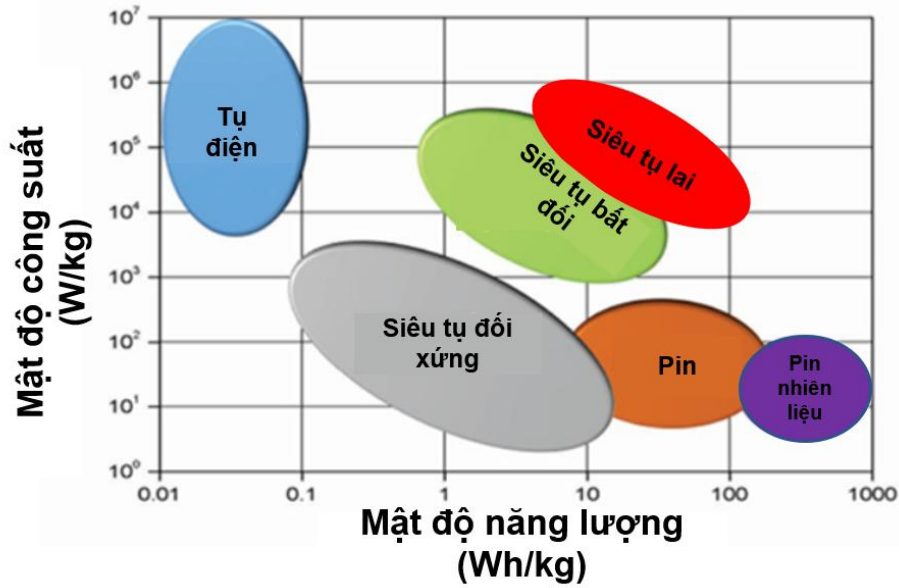


Hình 1.3. Các dạng phản ứng oxy hóa khử thuận nghịch của giả tụ điện hóa [7]

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. Biểu đồ Ragone (Hình 1.4) cho thấy sự tương quan giữa mật độ công suất và mật độ năng lượng của các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng, trong đó có 3 loại siêu tụ điện [5].

Siêu tụ điện lai hóa được chia thành 3 loại chính dựa trên cấu trúc của điện cực: Siêu tụ composite, siêu tụ bất đối xứng và siêu tụ dạng pin [8]. Siêu tụ sử dụng điện cực composite kết hợp vật liệu EDLC và giả tụ điện giúp điện cực tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế và hạn chế nhược điểm của mỗi loại riêng biệt. Siêu tụ lai bất đối xứng được tạo nên từ một điện cực EDLC và một điện cực giả tụ điện, từ đó cải thiện điện dung riêng của siêu tụ EDLC và độ bền của siêu tụ giả điện dung. Siêu

tụ dạng pin cũng có hai điện cực khác nhau, một điện cực pin và một điện cực siêu tụ nhằm nâng cao mật độ năng lượng của siêu tụ điện tiếp cận pin sạc.



Hình 1.4. Giản đồ Ragone so sánh mật độ năng lượng và mật độ công suất của các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng [5]

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.

1.2.1. Vật liệu siêu tụ điện hóa lớp kép

1.2.1.1. Carbon hoạt tính

Carbon hoạt tính là vật liệu quan trọng và phổ biến để chế tạo các điện cực siêu tụ điện nhờ có ưu điểm bề mặt riêng lớn và giá thành hợp lý. Carbon hoạt tính có thể được chế tạo khá dễ dàng từ các tiền chất hữu cơ giàu carbon từ các nguồn tái tạo tự nhiên như gỗ, vỏ dừa, nhiên liệu hóa thạch, hoặc từ các dẫn xuất của chúng như than cốc [9]. Quá trình hoạt hóa vật lý hoặc hóa học thường được thực hiện để hình thành mạng lưới xốp và đạt được diện tích bề mặt riêng cao [10]. Diện tích bề mặt riêng lý thuyết của carbon hoạt tính là $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tuy nhiên diện tích bề mặt làm việc được báo cáo trong các tài liệu thường trong khoảng từ 1000 đến $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Hầu hết các thiết bị thương mại hiện có sử dụng carbon hoạt tính làm vật liệu điện cực hoạt động ở điện áp 2,7 V với điện dung riêng từ 100 đến 120 Fg^{-1} [11], [12].

Nếu carbon hoạt tính có các mao quản vi mô với kích thước nhỏ hơn 2 nm, các ion điện ly sẽ khó tiếp cận bề mặt hoạt động, làm giảm diện tích bề mặt hiệu dụng [13]. Carbon hoạt tính mao quản trung bình với đường kính lớn hơn (2–50 nm) có thể tăng diện tích bề mặt hiệu dụng, quãng đường khuếch tán ion nhanh và mật độ công suất cao. Tuy nhiên, điện dung riêng thể tích, mật độ năng lượng và mật độ công suất của các điện cực carbon hoạt tính mao quản trung bình có thể bị ảnh hưởng trực tiếp bởi kích thước và hàm lượng mao quản trung bình. Số lượng mao quản trung bình và vi mao quản cần được cân bằng để lưu trữ năng lượng điện hóa hiệu quả [14].

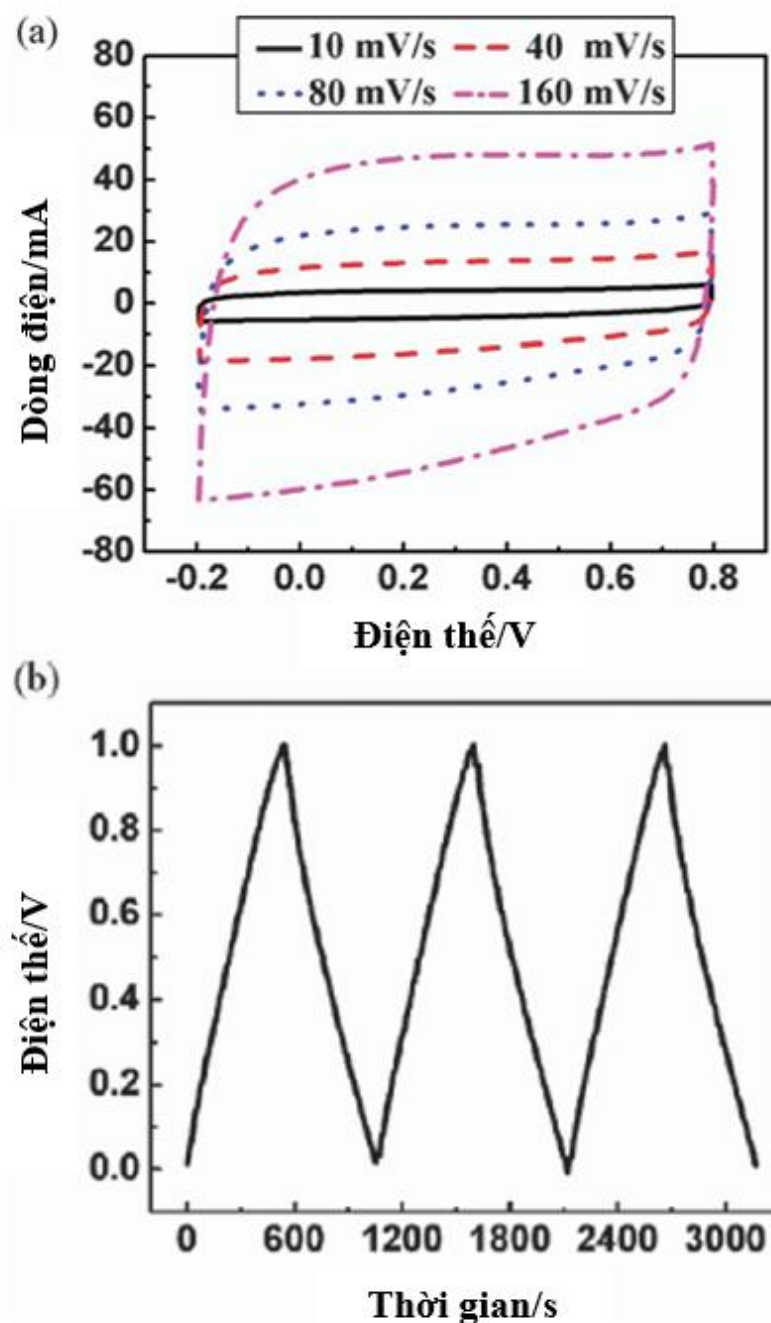
1.2.1.2. Carbon ống nano (CNT)

Kể từ khi được phát hiện, CNT đã nhanh chóng thu hút sự quan tâm mạnh mẽ và được coi thành viên tiềm năng của các vật liệu điện hóa mới. CNT được phát triển bằng cách phân hủy hóa học các hydrocacbon khác nhau, với các điều kiện khác nhau, và thu được các cấu trúc nano khác nhau: CNT đơn vách (Single-walled CNT) và CNT đa vách (Multi-walled CNT). Cả hai loại này đều có độ dẫn điện cao và diện tích bề mặt riêng lớn, rất phù hợp cho điện cực siêu tụ điện. Tuy nhiên độ tinh khiết và hình thái của vật liệu ảnh hưởng mạnh mẽ đến điện dung riêng của điện cực.

Diện tích bề mặt riêng của CNT tinh khiết được báo cáo nằm trong khoảng từ 120 đến 500 m^2g^{-1} với điện dung riêng dao động từ 2 Fg^{-1} đến 200 Fg^{-1} [13]. Khi sử dụng SWCNT làm vật liệu điện cực, điện dung riêng, mật độ công suất và mật độ năng lượng lần lượt lên tới 180 Fg^{-1} , 20 kWkg^{-1} và 7 Whkg^{-1} [15]. Diện tích bề mặt riêng có thể được tăng cường bằng cách hoạt hóa CNT. Ví dụ, Pan và cộng sự đã cải thiện diện tích bề mặt riêng của SWNTs từ 46.8 m^2g^{-1} lên 109.4 m^2g^{-1} bằng phương pháp điện hóa, dẫn đến tăng điện dung riêng lên gấp ba lần [16]. Hata và cộng sự thu được SWCNT có độ tinh khiết cao với diện tích bề mặt riêng 1300 m^2g^{-1} với mật độ năng lượng cao tới 94 Whkg^{-1} (hoặc 47 WhL^{-1}) và mật độ công suất lên tới 210 kWkg^{-1} (hoặc 105 kWL^{-1}) khi sử dụng chất điện ly hữu cơ để đảm bảo điện áp cao 4V [17].

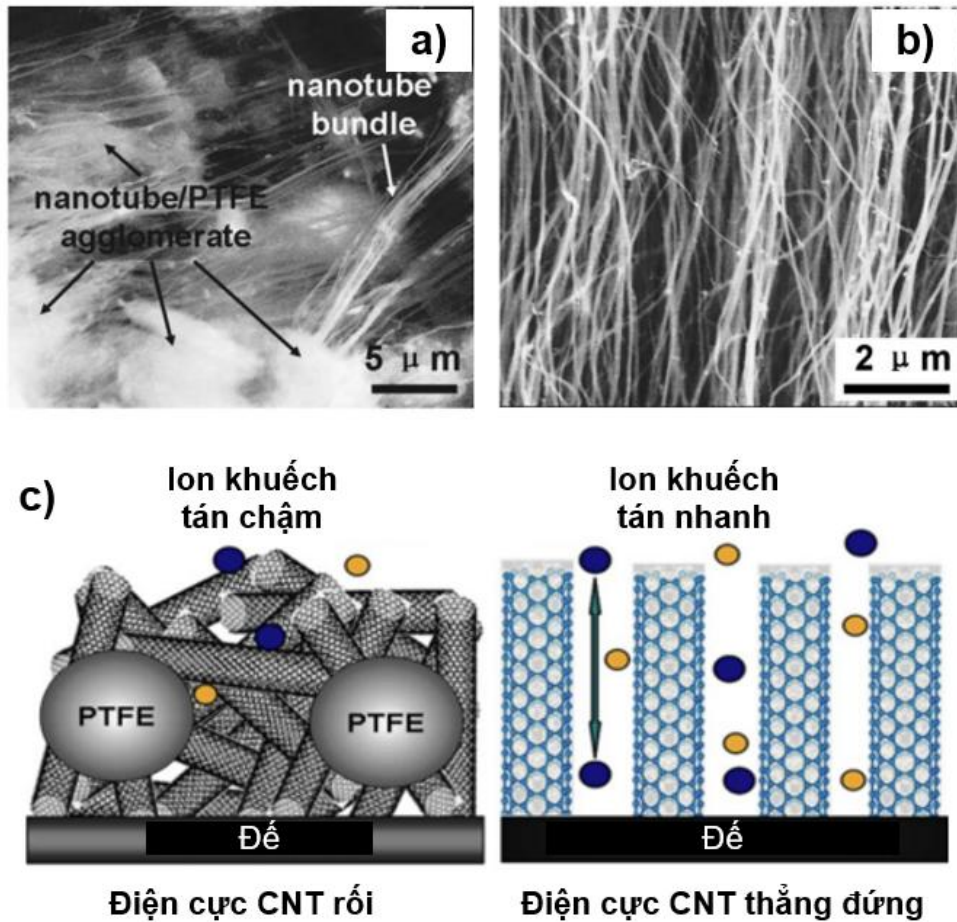
Đường kính CNT đóng vai trò then chốt trong việc kiểm soát diện tích bề mặt bên trong. Theo báo cáo, diện tích bề mặt riêng của MWCNT có đường kính ngoài 10~20 nm và đường kính trong 2~5 nm dao động từ 128 đến 411 m^2g^{-1} khi đường

kính tăng lên, và MWNT thể hiện điện dung riêng cao nhất là 80 Fg^{-1} trong chất điện phân 6M KOH [18]. Cho đến nay, nhiều EDLC dựa trên CNT tinh khiết đã được báo cáo cho thấy khả năng hoạt động ở tốc độ cao và độ ổn định chu kỳ, cùng với đường CV hình chữ nhật và đường GCD hình tam giác đối xứng, cho thấy hiệu suất cao trong việc lưu trữ điện tích (Hình 1.5) [19].



Hình 1.5. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (a) và đường GCD ở mật độ dòng $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ của điện cực CNT [19]

Các CNT mọc định hướng chế tạo bằng CVD có ưu điểm hơn hẳn so với CNT bất định hướng. Hình 1.6 biểu diễn ảnh SEM và ảnh minh họa sự khuếch tán của các ion trong điện cực chế tạo từ CNT định hướng và CNT bất định hướng [20], [21].

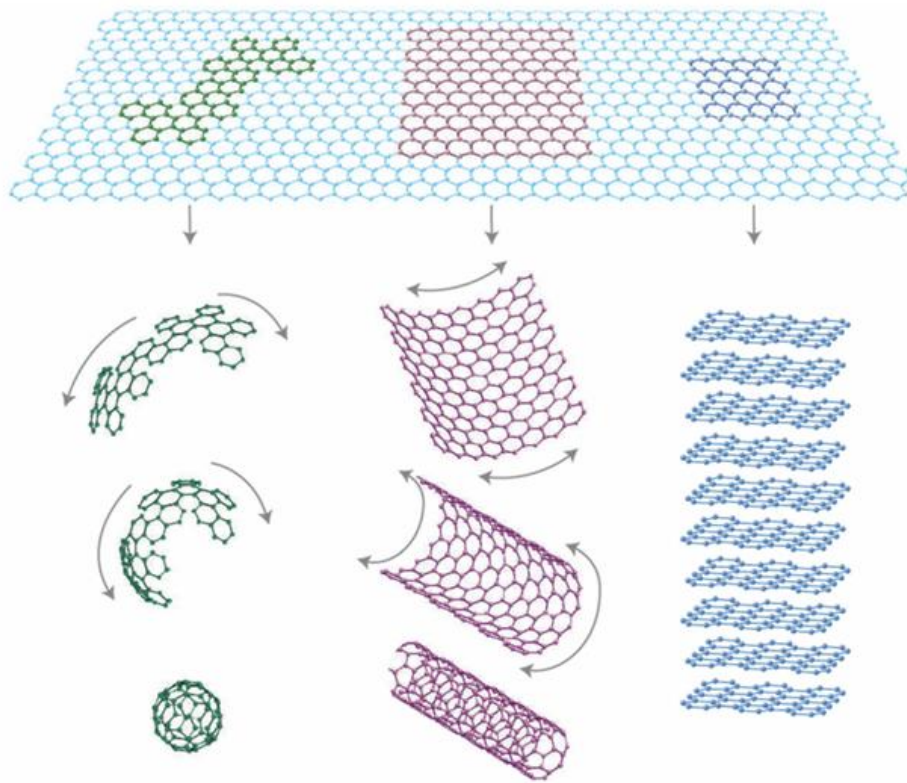


Hình 1.6. Ảnh SEM của CNT rời (a) và CNT thẳng đứng (b), ảnh minh họa sự khuếch tán của các ion trong điện cực chế tạo từ CNT tối và CNT thẳng đứng [20]

Do đặc tính kỵ nước của CNT, điện dung riêng của bột CNT tinh khiết thấp, trong khoảng $20\text{--}80\text{ Fg}^{-1}$. Các phương pháp xử lý oxy hóa có thể khắc phục yếu điểm này, điện dung riêng tăng đến 130 Fg^{-1} [22]. Beidaghi và cs. đã tiến hành oxy hóa MWCNT bằng acid sulfuric, điện dung riêng thu được là 102 Fg^{-1} ở 1 Hz với mật độ công suất hơn 8 kWkg^{-1} . Hướng nghiên cứu pha tạp dị nguyên tử (Heteroatom doping) cũng được chứng minh là một giải pháp quan trọng và hiệu quả để cải thiện độ dẫn điện và tăng lượng tâm hoạt động trên CNT. Zhang và cs. đã điều chế các hạt hình cầu dựa trên CNT pha tạp N bằng phương pháp bay hơi được hỗ trợ nhũ hóa hexadecane, sau đó là pha tạp N bằng melamine [23]. Điện dung riêng 215 Fg^{-1} đã đạt được ở mật độ dòng điện $0,2\text{ Ag}^{-1}$ — tăng 3.1 lần so với CNT nguyên bản.

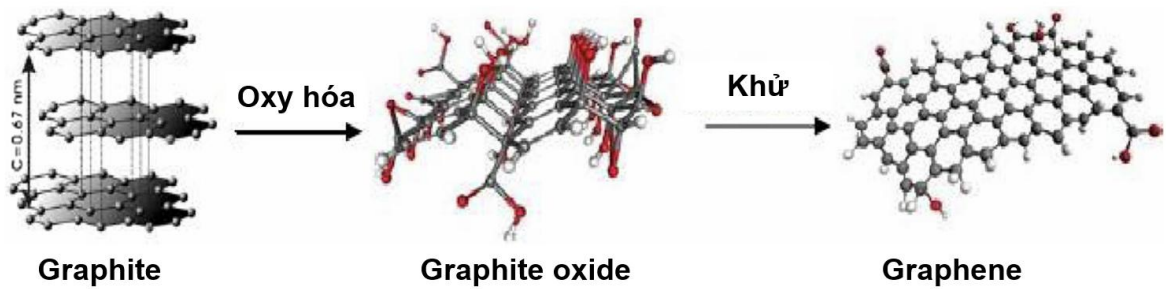
1.2.1.3. Graphene

Graphene là nhóm vật liệu carbon hai chiều (2D) bao gồm một lớp nguyên tử carbon duy nhất được sắp xếp theo cấu trúc mạng tinh thể lục giác, tương tự như một tấm lưới tổ ong. Về cơ bản, graphene có thể được coi là khối xây dựng cơ bản của các dạng carbon khác như than chì (graphite, là chồng của nhiều lớp graphene), carbon nano ống (ống cuộn từ graphene), và fullerene (quả cầu từ graphene) (Hình 1.7). Các tấm graphene 2D dày một nguyên tử cho thấy các đặc tính điện và các đặc tính khác tương tự như CNT, nhưng với diện tích bề mặt riêng thậm chí còn lớn hơn [24], do đó graphene cũng đã được nghiên cứu rộng rãi làm vật liệu điện cực EDLC.



Hình 1.7. Sự hình thành các dạng vật liệu carbon từ graphene [24]

Phương pháp truyền thống để thu được graphene từ graphite là phương pháp Hummer hoặc Hummer cải tiến. Trước tiên, graphite bị oxy hóa thành graphite oxide (GO), sau đó GO được bóc tách hoàn toàn bằng phương pháp siêu âm [25]. Khử GO bằng dung dịch hydrazine hoặc các chất khử khác để thu được graphene. Quy trình tổng hợp graphene từ graphite được mô tả trong hình 1.8.



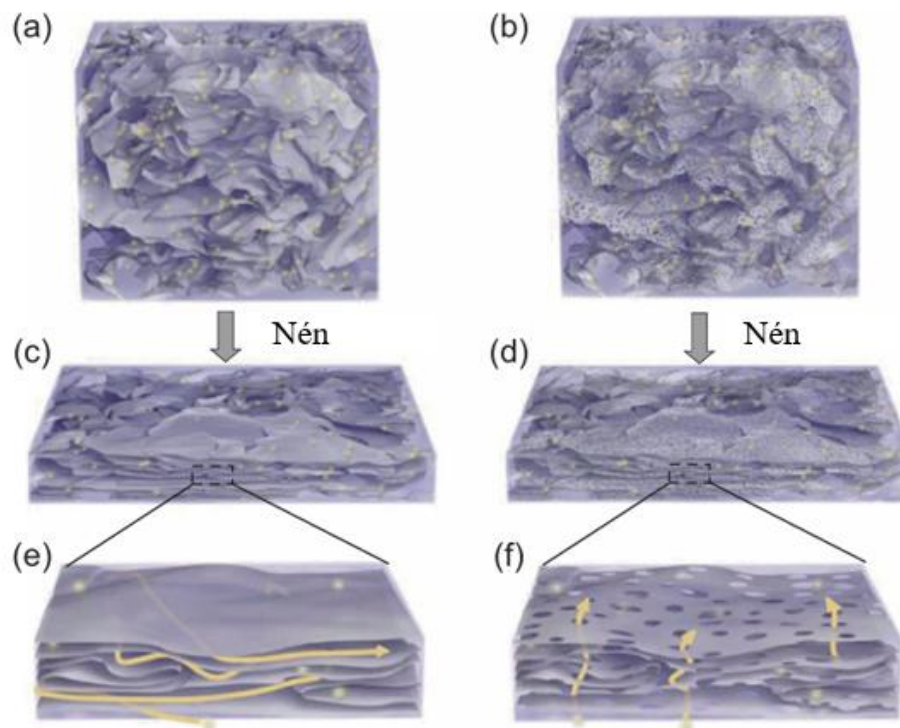
Hình 1.8. Tổng hợp graphene từ graphite bằng phương pháp hóa học [25]

Các kết quả thực nghiệm cho thấy siêu tụ điện làm từ graphene có điện dung riêng nằm trong khoảng $120\text{--}900\text{ Fg}^{-1}$ [24]. Giá trị này dù đã được cải thiện so với các vật liệu carbon khác tuy nhiên vẫn thấp hơn kỳ vọng, điều này được lý giải là do diện tích bề mặt hiệu dụng của graphene trên thực tế nhỏ hơn nhiều diện tích bề mặt tính toán lý thuyết do sự tái kết hợp do tương tác Van der Waals giữa các lớp graphene khi sử dụng làm điện cực siêu tụ điện [26].

GO sau khi đưa về graphene oxide dạng khử (rGO) có thể được sử dụng làm vật liệu điện cực EDLC. Thông thường, đối với các điện cực rGO và graphene các ion điện giải chỉ có thể truyền điện tích giữa các tấm, điều này dẫn đến đường chuyển ion dài hơn nhiều so với việc di chuyển trong tấm graphene (Hình 1.9). Để giải quyết vấn đề này, Xu và cộng sự đã tổng hợp các tấm graphene xếp, cho phép các ion đi qua các lỗ xếp với đường dẫn ion giảm thiểu trong khi vẫn duy trì hiệu quả vận chuyển điện tử [27]. Kết quả là, điện cực graphene xếp có điện dung riêng theo trọng lượng và theo thể tích đều cao, lần lượt là 298 Fg^{-1} và 212 Fcm^{-3} . Hơn nữa, mật độ năng lượng cho một siêu tụ điện được đóng gói hoàn chỉnh đạt tới 35 Whkg^{-1} (49 WhL^{-1}), đủ để thu hẹp khoảng cách giữa siêu tụ điện và pin.

Tương tự như CNT, hoạt hóa bề mặt cũng có thể được sử dụng để cải thiện điện dung riêng của điện cực graphene mà không làm giảm đến độ dẫn điện. Đặc biệt, Ruoff và cộng sự đã thu được diện tích bề mặt riêng được cải thiện đáng kể lên đến $3100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bằng cách hoạt hóa GO đã bóc tách bằng KOH [28]. Giá trị này thậm chí còn cao hơn bề mặt riêng tính toán theo lý thuyết của graphene đơn lớp ($2630\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), có thể là do sự có mặt của mạng lưới 3D chứa các lỗ xếp kích thước $1\sim 10\text{ nm}$. Nhóm nghiên cứu này trong một công bố sau đó đã hoạt hóa bề mặt màng rGO và đạt được điện dung riêng 120 Fg^{-1} ở mật độ dòng điện cao 10 Ag^{-1} với mật độ năng lượng và mật độ công suất tương ứng là 26 Whkg^{-1} và 500 kWkg^{-1} [29].

Pha tạp dị nguyên tử cũng có thể cải thiện các đặc tính điện hóa của graphene. Jeong và cộng sự đã tổng hợp graphene pha tạp N thông qua một quá trình plasma đơn giản [30], tạo ra vật liệu điện cực có điện dung riêng 280 Fg^{-1} , cao gấp bốn lần so với graphene không pha tạp, đồng thời mật độ công suất tăng, đạt $8 \times 10^5 \text{ Wkg}^{-1}$ và mật độ năng lượng đạt 48 Whkg^{-1} . Graphene pha tạp N cũng có thể được tổng hợp thông qua quá trình khử thủy nhiệt GO bằng hợp chất chứa nitrogen. Khung graphene 3D pha tạp N thu được có mật độ rất thấp 2.1 mgcm^{-3} với điện dung riêng cao 484 Fg^{-1} trong chất điện phân 1 M LiClO_4 và duy trì điện dung 415 Fg^{-1} sau 1000 chu kỳ ở mật độ dòng điện cao 100 Ag^{-1} [31].



Hình 1.9. So sánh graphene và graphene xốp: Cấu trúc vĩ mô của graphene (a) và graphene xốp (b), cấu trúc màng nén của graphene (c) và graphene xốp (d), sự khuếch tán các ion giữa các tấm graphene (e) và graphene dạng xốp (f) [27]

1.2.2. Vật liệu siêu tụ giả điện dung

1.2.2.1. Polymer dẫn điện

Polymer dẫn điện (CP) là một nhóm vật liệu polymer hữu cơ độc đáo, với khả năng dẫn điện có thể tương đương với kim loại. Đặc tính này bắt nguồn từ cấu trúc phân tử của chúng, với sự hiện diện của các liên kết đôi liên hợp dọc theo mạch

polymer. Hệ thống điện tử bất định xứ này cho phép các điện tử di chuyển tự do hơn. Các nghiên cứu ứng dụng CP để chế tạo tạo điện cực cho siêu tụ điện đã cho thấy vật liệu có điện dung và độ dẫn điện khá cao, điện trở mạch tương đương thấp [32].

Các CP được nghiên cứu ứng dụng làm điện cực trong siêu tụ điện phổ biến nhất là polyaniline (PANI) [33], polypyrrole (PPy) [34], polythiophene (PTh) [35] và các dẫn xuất tương ứng của chúng. Đặc tính của CP là dẫn điện tốt ở trạng thái oxi hóa và không dẫn điện ở trạng thái khử, do đó chúng thường được sử dụng làm điện cực dương. Màng poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) (PEDOT) vô định hình được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng điện hóa có độ xốp cao đã được chỉ ra có điện dung riêng lớn, khoảng 990 Fg^{-1} , và có độ ổn định cao khá tốt [36].

Tuy nhiên, sự co giãn mạnh của mạch CP trong quá trình doping/de-doping dẫn đến suy giảm nhanh chóng cơ tính của vật liệu học của điện cực và làm giảm hiệu suất điện hóa. Điện cực trên cơ sở CP thường bị suy giảm tính chất điện đáng kể trong vòng chưa đầy một nghìn chu kỳ. Ví dụ, siêu tụ điện sử dụng PPy có điện dung ban đầu 120 Fg^{-1} bị suy giảm khoảng 50% sau 1000 chu kỳ phóng nạp ở mật độ dòng 2 mAcm^{-2} . Điện dung riêng của điện cực poly(3-methyl thiophene) (PMeT) có thể giảm 16,2% trong 200 chu kỳ phóng nạp đầu tiên [37].

1.2.2.2. Hợp chất kim loại chuyển tiếp

Kim loại chuyển tiếp là một nhóm các nguyên tố hóa học nằm ở khối d và f trong bảng tuần hoàn (nhóm B), nổi bật với khả năng tồn tại ở nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau. Đặc điểm này cho phép chúng dễ dàng tham gia vào các phản ứng oxy hóa-khử và tạo phức chất, mang lại tính linh hoạt cao trong hóa học.

Các oxide kim loại chuyển tiếp (Ni [38], Co [39], Fe [40], Mn [41], v.v.) được nghiên cứu rộng rãi trong ứng dụng làm điện cực giả tụ điện hóa nhờ khả năng tham gia phản ứng oxy hóa khử Faraday thuận nghịch, dẫn đến điện dung riêng cao hơn so với vật liệu carbon dựa trên cơ chế tích trữ điện tích lớp kép [42]. Mặc dù các oxide kim loại chuyển tiếp thể hiện hoạt tính điện hóa tốt, nhưng độ dẫn điện của chúng thường thấp, dẫn đến giá trị điện dung riêng thực tế đạt được thường thấp hơn nhiều so với tính toán lý thuyết [43]. Gần đây, nhiều hướng nghiên cứu biến tính oxide kim loại chuyển tiếp với các chất dẫn điện như carbon, polymer dẫn điện) [44], pha tạp kim loại để tăng độ dẫn điện và hoạt tính oxy hóa khử [45], [46]. Qiu và cộng sự đã chế tạo điện cực nano lai hóa Au/MnO_x, màng thể hiện những ưu điểm vượt trội, tăng

cường sự di chuyển của proton, đạt được điện dung riêng tới $840,3 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng 2 Ag^{-1} .

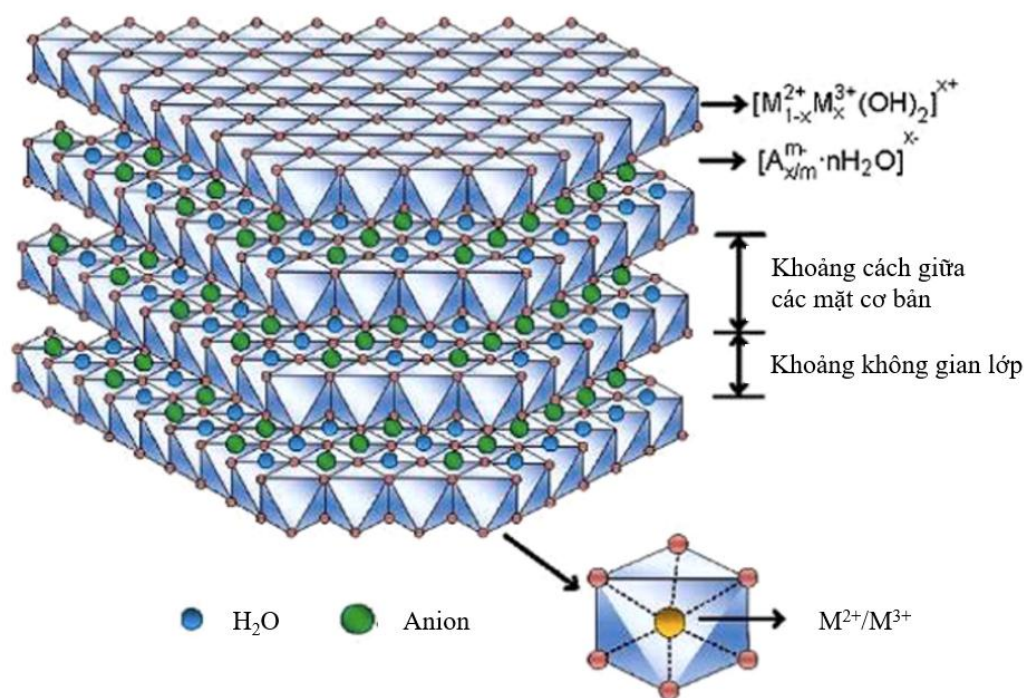
Các công bố gần đây cũng chỉ ra rằng vật liệu oxide đa kim loại dạng $\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_z$ với M/N là Zn, Ni, Mn, Co, hoặc Cu có điện dung riêng cao do độ dẫn điện tốt hơn và nhiều vị trí oxy hóa khử hoạt động hơn, cũng như độ bền cơ học và nhiệt tốt hơn so với các oxide đơn kim loại tương ứng [47], [48]. Ensafti và cộng sự đã tổng hợp các quả cầu nano rỗng CuCo_2O_4 hình củ hành (ON-CCO) có nguồn gốc từ khung hữu cơ-kim loại với diện tích bề mặt $63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ và hơn sáu lớp vỏ mỏng [49]. Điện cực ON-CCO thể hiện hiệu suất điện hóa mong muốn với các phản ứng thuận nghịch, động học nhanh, điện trở trong thấp và điện dung riêng cực cao. Gần đây nhất, Chu và cộng sự đã báo cáo NiCo_2O_4 pha tạp phosphorus (P-NCO) với nhiều lỗ trống oxy được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp phosphate hóa trong lò ống [50]. Cấu trúc mới lạ của P-NCO với độ dẫn điện được cải thiện đáng kể cho thấy điện dung riêng cao $2747,8 \text{ Fg}^{-1}$ ở 1 Ag^{-1} .

Các hydroxide kim loại chuyển tiếp với cấu trúc lớp và điện dung riêng lý thuyết cao, cũng là vật liệu điện cực tiềm năng của siêu tụ điện, điển hình bao gồm cobalt hydroxide ($\text{Co}(\text{OH})_2$), nikel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), và hydroxide lớp kép (LDHs) [51]. LDHs chủ yếu bao gồm M^{2+} hoặc M^{3+} đại diện cho các ion kim loại chuyển tiếp hóa trị hai và hóa trị ba tương ứng (như Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) tạo thành điện tích dương trong vật liệu, còn lớp trung gian là các anion (như Cl^- , NO_3^-) và phân tử nước đóng vai trò cân bằng điện tích (Hình 1.10). Cấu trúc được ổn định nhờ mạng lưới liên kết hydrogen giữa các phân tử nước, anion và các lớp hydroxyl cũng như lực tĩnh điện giữa các anion và các lớp hydroxyl [52]. Cấu trúc độc đáo này có lợi cho khả năng điều chỉnh các ion kim loại chuyển tiếp đa hóa trị trong lớp chủ và khả năng trao đổi anion trong lớp xen kẽ.

Để cải thiện độ dẫn điện, tính ổn định của cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu LDHs, một số công trình đã tập trung vào việc kết hợp LDHs với các chất dẫn điện để tạo thành vật liệu composite. Wang và cộng sự [53] đã tổng hợp thành công vật liệu composite NiAl-LDH với cấu trúc xếp giống cánh hoa. Quá trình điều chế bao gồm sự hình thành pha mới NiOOH làm nguồn Ni, được phủ tại chỗ lên đế Ni xếp và sau đó chuyển đổi NiOOH thành NiAl-LDH. Đế Ni xếp với cấu trúc mạng 3D không chỉ cung cấp một chất nền để cố định lớp LDH, mà còn cải thiện tổng thể

quá trình vận chuyển ion và electron. Hơn nữa, phương pháp phát triển tại chỗ đã tránh được sự kết tụ của NiAl-LDH trong quá trình phát triển và tăng cường tiếp xúc giữa NiAl-LDH và đế Ni xốp. Vật liệu composite chế tạo được thể hiện điện dung riêng cao 795 Fg^{-1} ở mật độ dòng $0,5 \text{ Ag}^{-1}$, và điện dung riêng chỉ suy giảm 20% sau 1000 chu kỳ phóng nạp ở mật độ dòng $2,5 \text{ Ag}^{-1}$.

Để cải thiện hơn nữa hiệu suất siêu tụ, các hạt nano NiCo-LDH/đế Ni xốp với cấu trúc rỗng ba chiều đã được chế tạo sử dụng bằng phương pháp khung kim loại – hữu cơ Co-MOF làm khuôn mẫu [54]. Đầu tiên Co-MOF được phát triển tại chỗ trên đế Ni xốp và sau đó chuyển đổi thành hạt nano NiCo-LDH. Điện cực NiCo-LDH/NF có điện dung lượng riêng cao, 2148 Fg^{-1} ở 1 Ag^{-1} và độ ổn định tốt (điện dung riêng đạt 82% sau 1000 chu kỳ phóng nạp ở 3 Ag^{-1}).



Hình 1.10. Cấu trúc LDHs [52]

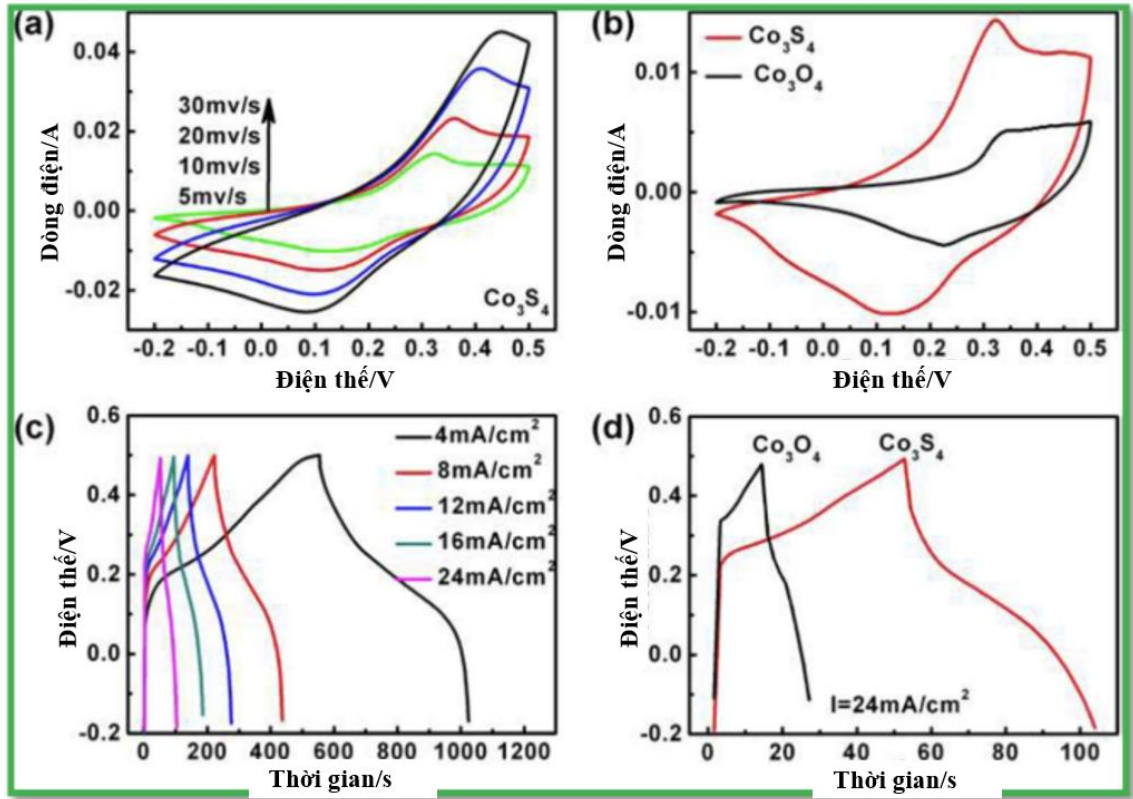
Sulfide kim loại chuyển tiếp được quan tâm nghiên cứu rất mạnh mẽ thời gian gần đây [55] [56], chúng thường được chia thành hai loại:

i) M_xS_y không có cấu trúc lớp ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{v.v.}$): là các liên kết cộng hóa trị ba chiều, trong đó các nguyên tử kim loại được liên kết bát diện với các nguyên tử lưu huỳnh liền kề. M_xS_y sở hữu các phản ứng oxy hóa khử nhiều electron, do đó thường thể hiện dung lượng cao. Sulfide kim loại nhóm này thu hút sự chú ý nghiên cứu nhờ có giá thành hợp lý, nguyên liệu sẵn có và thân thiện với môi trường.

ii) MS_2 cấu trúc lớp ($M = Mo, W$): bao gồm ba lớp nguyên tử (S-M-S), trong đó một lớp kim loại liên kết với hai lớp lưu huỳnh, và các lớp riêng lẻ được liên kết bởi các lực van der Waals tương đối yếu. Theo liên kết và cấu hình, MS_2 được phân loại thành ba pha: 1T, 2H và 3R (trong đó chữ số biểu thị số lớp trong ô đơn vị và chữ cái tương ứng là tứ giác, lục giác và hình thoi). MS_2 dạng lớp có thể được bóc tách thành các lớp đơn lẻ, thậm chí thể hiện độ dẫn điện tương tự kim loại. Đặc biệt, độ dẫn điện của pha 1T cao hơn nhiều so với pha 2H, giúp nó có tính cạnh tranh hơn trong các ứng dụng điện hóa. Các MS_2 có cấu trúc lớp sở hữu diện tích bề mặt lớn và mật độ cao các vị trí hoạt động dọc theo các cạnh do khe hở năng lượng đáng kể, điều này khiến chúng trở thành vật liệu điện cực đầy hứa hẹn cho siêu tụ điện bất đối xứng.

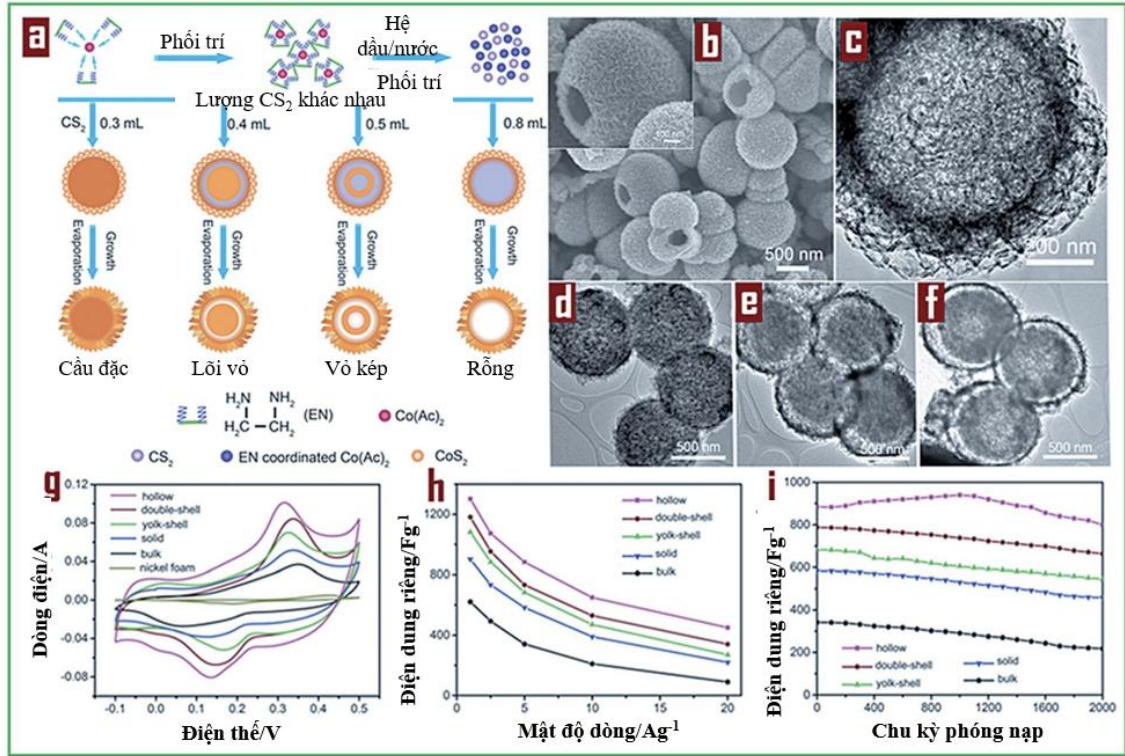
Acerce và cộng sự đã chế tạo tấm nano 1T-MoS₂ bằng phương pháp tách lớp hóa học từ bột MoS₂ [57]. Điện dung riêng lớn nhất của vật liệu là khoảng $\sim 700 \text{ Fcm}^{-3}$ khi được phân tích trong các môi trường điện ly khác nhau. Các tác giả cũng chỉ ra rằng pha 1T dẫn điện cao hơn 107 lần so với pha 2H, thể hiện tính chất kim loại thay vì hành vi bán dẫn. Hơn nữa, điện cực 1T-MoS₂ thể hiện điện áp hoạt động 3,5V trong chất điện ly hữu cơ và độ bền đạt tới 95% sau 5000 chu kỳ phóng nạp ở mật độ dòng 2 Ag^{-1} .

Nhìn chung, sulfide kim loại chuyển tiếp thuộc cả hai loại trên đều có độ dẫn điện tốt hơn so với oxide và hydroxide tương ứng. Đồng thời, sulfide thường thể hiện hoạt tính điện hóa ấn tượng nhờ trạng thái hóa trị phức tạp hơn và kích thước mạng tinh thể lớn hơn. Về độ ổn định nhiệt và độ bền cơ học, sulfide cũng vượt trội hơn nhiều vật liệu điện cực khác. Điều này chủ yếu là do nguyên tử lưu huỳnh trong sulfide có độ âm điện thấp hơn và kích thước lớn hơn oxygen, dẫn đến cấu trúc pha linh hoạt, có thể tạo điều kiện thuận lợi cho sự truyền electron và tăng cường hiệu suất điện hóa [56]. Chen và cộng sự đã chế tạo một siêu tụ điện hiệu suất cao sử dụng các mảng tấm nano Co₃S₄ trên đế Ni xốp làm điện cực [58]. Vật liệu này được điều chế bằng phản ứng trao đổi anion từ các hạt nano Co₃O₄. Các tác giả đã so sánh hiệu suất điện hóa của Co₃S₄ với vật liệu oxide kim loại tương ứng, kết quả cho thấy dung lượng riêng và độ bền phóng nạp của điện cực Co₃S₄ cao hơn 4,1 lần so với Co₃O₄ (Hình 1.11), và đạt được dung lượng điện tích tối đa là $1,81 \text{ Fcm}^{-2}$ ở mật độ dòng 24 mAcm^{-2} .



Hình 1.11. Đường CV của điện cực Co_3S_4 ở các tốc độ quét khác nhau (a), so sánh đường CV của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng tốc độ quét (b), đường GCD của điện cực Co_3S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (c), so sánh đường GCD của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng mật độ dòng [58]

Để đạt được điện tích bề mặt hoạt động cao hơn nhằm tăng cường dung lượng, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc điều chỉnh hình thái của các sulfide. Peng và các cộng sự đã tổng hợp thành công các vật liệu CoS_2 với hình thái khác nhau bằng việc điều chỉnh điều kiện phản ứng thủy nhiệt [59]. Sự tương tác giữa các nồng độ khác nhau của tiền chất CS_2 và chất hoạt động bề mặt ethylenediamine tạo ra nhiều hình thái khác nhau: cấu trúc nano đặc, vỏ-lòng, vỏ kép và rỗng (Hình 1.12 a-f). Các đường cong CV (tốc độ quét: 30 mVs^{-1}) của các mẫu CoS_2 khác nhau đều cho thấy các đặc tính giả điện dung điển hình, liên quan đến sự thay đổi của cặp oxy hóa-khử $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (Hình 1.12 g). Vì vậy, điện dung riêng của các vật liệu này phụ thuộc vào tốc độ các phản ứng trao đổi điện tử. CoS_2 với cấu trúc nano rỗng có thể cung cấp dung lượng riêng lần lượt là 1301, 1073, 883, 650 và 450 Fg^{-1} ở mật độ dòng 1; 2,5; 5; 10 và 20 Ag^{-1} (Hình 1.12 h), vượt trội so với các hạt CoS_2 khác. Mặt khác, CoS_2 nano rỗng có tính ổn định tốt hơn rõ rệt so với các loại khác.



Hình 1.12. Mô phỏng sự hình thành các cấu trúc khác nhau của vật liệu CoS₂ (a), ảnh SEM và TEM của vật liệu CoS₂ hình cầu rỗng (b-f), đường CV (g), điện dung riêng ở các mật độ dòng khác nhau (h) và độ bền phóng nạp (i) của các vật liệu CoS₂ [59]

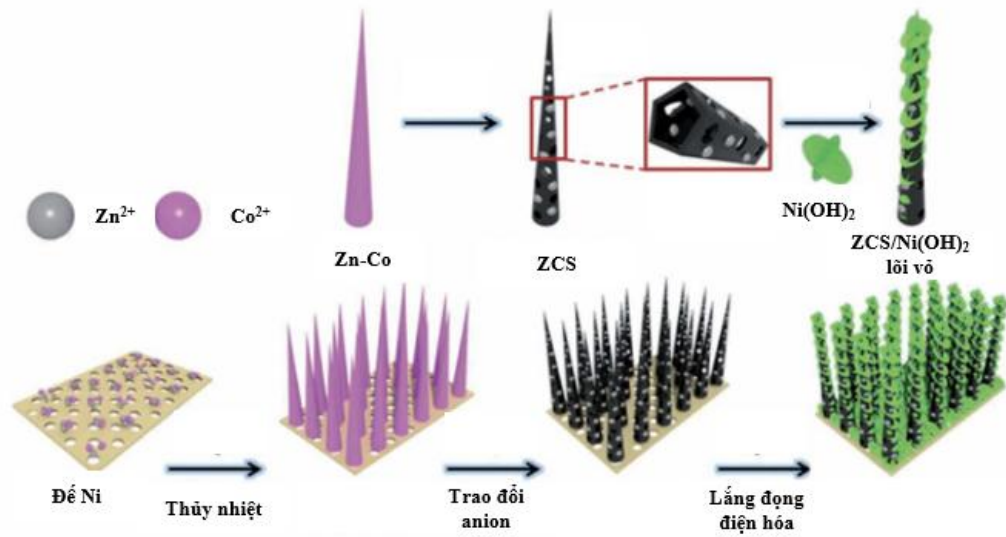
Ngoài việc có nhiều tâm hoạt động dễ tiếp cận, cấu trúc rỗng còn hạn chế sự giãn nở thể tích của vật liệu trong quá trình trao đổi điện tử, và từ đó tăng độ bền phóng nạp. Với mục tiêu thiết kế cấu trúc rỗng, nhiều sulfide kim loại được chế tạo từ các tiền chất oxide/hydroxide tương ứng bằng cách áp dụng phương pháp thủy nhiệt sau đó là trao đổi anion, dựa trên cơ chế của hiệu ứng Kirkendall, cho phép tạo ra các hình thái có thể điều chỉnh như hình cầu, thanh, tấm, và hình hoa [60]-[63]. Hiệu ứng Kirkendall là một hiện tượng nổi tiếng xuất phát từ quá trình khuếch tán lẫn nhau của các thành phần hóa học qua một giao diện, đặc trưng bởi sự khác biệt trong hệ số khuếch tán nguyên tử của các thành phần hóa học. Do tốc độ khuếch tán không cân bằng giữa hai thành phần hóa học, các lỗ trống sẽ được hình thành gần giao diện của thành phần khuếch tán nhanh hơn, dẫn đến sự thay đổi vị trí của giao diện ban đầu trong quá trình khuếch tán. Các lỗ trống này dần dần tập hợp lại để tạo thành các hốc rỗng và cuối cùng phát triển thành một cấu trúc rỗng [64], [65].

Tương tự oxide và hydroxide, sulfide đa kim loại thể hiện hiệu suất điện hóa cao hơn các đơn kim loại thành phần, điển hình như sulfide Zn-Co [66], sulfide Co-Ni [67], FeCo_2S_4 [68], CuCo_2S_4 [69] và NiFeS_2 [70]. Ngoài ra, hai sulfide khác nhau cũng có thể kết hợp để tạo thành vật liệu điện cực với cấu trúc lõi-vỏ. Ma và cộng sự đã chế tạo các ống nano $\text{CoMoS}_4@\text{Ni-Co-S}$ rỗng lõi-vỏ trên vải carbon, trong đó các ống nano CoMoS_4 đóng vai trò là lõi và các tấm nano sulfide nikel cobalt hoạt tính cao được sử dụng làm vỏ [71]. Trong vật liệu cấu trúc lõi-vỏ, nhiều kim loại khác nhau cung cấp hoạt tính oxy hóa khử cao hơn dựa trên các trạng thái hóa trị oxy hóa khác nhau, đặc biệt đối với Mo, có thể thể hiện trạng thái oxy hóa cao nhất (Mo^{6+}) và hoạt động mạnh hơn. Các tấm Ni-Co-S được căn chỉnh xung quanh các ống thanh nano rỗng CoMoS_4 phơi bày nhiều vị trí điện hóa hoạt động cho phản ứng thuận nghịch nhanh chóng. Đồng thời, cấu trúc lõi-vỏ của các ống nano $\text{CoMoS}_4@\text{Ni-Co-S}$ góp phần vào sự tiếp xúc chặt chẽ điện cực/chất điện ly và tránh sự kết tụ của Ni-Co-S. Do đó, điện cực ống nano $\text{CoMoS}_4@\text{Ni-Co-S}$ 3D đã cho thấy giá trị điện dung riêng đáng chú ý ($2208,5 \text{ Fg}^{-1}$ ở 1 Ag^{-1}).

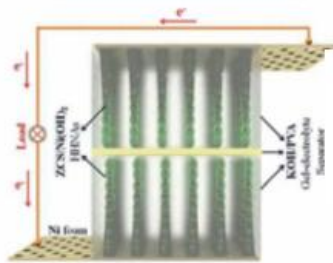
Một số composite kim loại chuyển tiếp được phát triển ngay trên các đế dẫn điện. Chẳng hạn, Meng đã chế tạo kẽm coban sulfide (ZCS) dạng ống nano rỗng được bọc bằng các hạt nano $\text{Ni}(\text{OH})_2$ để làm điện cực hiệu suất cao [72]. Sơ đồ chế tạo vật liệu được mô tả trong hình 1.13. ZCS có mặt cắt ngang hình ngũ giác đều và bề mặt thô ráp, tạo điều kiện thuận lợi cho việc lắng đọng các hạt nano $\text{Ni}(\text{OH})_2$ đan xen với độ dày 7,5 nm (bọc các ống nano rỗng ZCS), trong khi các ống được tách biệt tốt và các hạt đan xen cũng duy trì một khoảng cách nhất định với nhau. Điện cực ZCS/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ xấp xỉ thể hiện điện dung riêng 2156 Fg^{-1} và độ bền phóng nạp 94% sau 3000 chu kỳ. Siêu tụ điện đối xứng lắp ráp từ điện cực này đạt được mật độ năng lượng cao $74,93 \text{ Whkg}^{-1}$ và thể hiện độ bền vượt trội (trên 10 000 chu kỳ).

Sulfide kim loại cũng có một số hạn chế. Việc giãn nở thể tích và sự sụp đổ của các cấu trúc trong quá trình trao đổi điện tử ảnh hưởng đến độ bền phóng nạp và tốc độ hoạt động điện hóa của thiết bị trong thực tiễn. Vì vậy, các cấu trúc và hình thái mới của sulfide kim loại vẫn đang tiếp tục được nghiên cứu nhằm khắc phục các hạn chế đó. Một trong các chiến lược tổng hợp vật liệu điện cực trên cơ sở sulfide kim loại tiên tiến là kết hợp sulfide kim loại với các vật liệu nền carbon, nhằm khai thác sự hỗ trợ qua lại lẫn nhau của hai loại vật liệu.

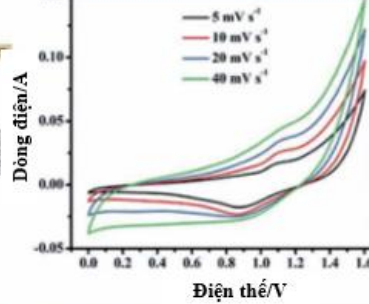
(a)



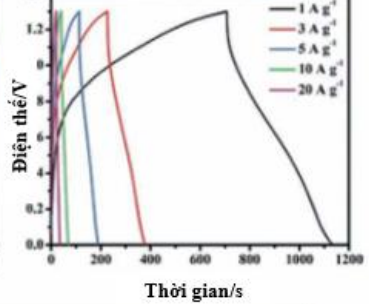
(b)



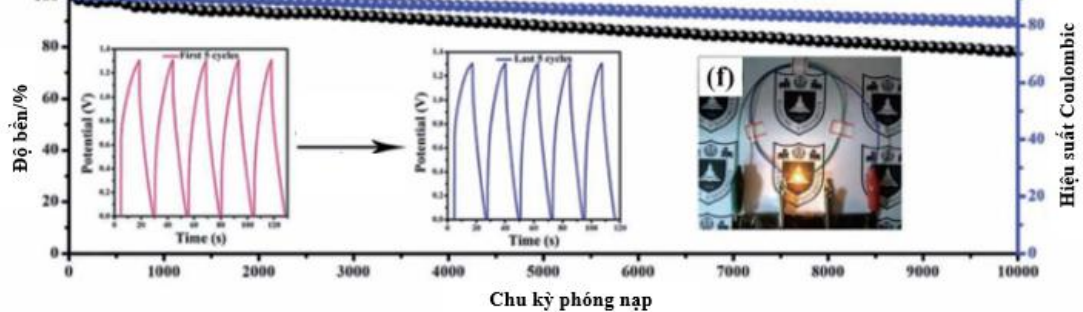
(c)



(d)



(e)



Hình 1.13. Sơ đồ chế tạo vật liệu composite ZCS/Ni(OH)₂ trực tiếp trên đế Ni xốp (a), nguyên mẫu siêu tụ điện đối xứng (b), đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (c), đường GCD ở các mật độ dòng khác nhau (d), độ bền phóng nạp và hiệu suất Coulombic (sau 10000 chu kỳ) (e) của siêu tụ điện, hình ảnh siêu tụ điện trong mạch điện (f) [72]

1.2.3. Vật liệu siêu tụ điện lai hóa

Với nỗ lực cải thiện mật độ năng lượng của siêu tụ điện, việc nghiên cứu tạo ra các vật liệu lai/composite là xu hướng mới hiện nay. Việc kết hợp giữa vật liệu nền carbon (graphene, graphene oxide, CNTs,...) và CP hoặc/và hợp chất kim loại chuyển

tiếp có thể mang lại hiệu quả cao thông qua việc cải thiện diện tích bề mặt riêng hiệu dụng, nâng cao độ dẫn điện, kéo dài tuổi thọ làm việc, và như vậy vật liệu composite có thể khắc phục những hạn chế của từng thành phần riêng rẽ.

Bai và cộng sự đã tổng hợp vật liệu tổ hợp PEDOT phủ trên điện cực MWCNT thông qua quá trình trùng hợp, kết quả cho thấy mật độ năng lượng của điện cực lai hóa tăng lên gấp bốn lần so với điện cực MWCNT, đạt $11,3 \text{ Whkg}^{-1}$ [73]. Tương tự, các điện cực composite polypyrrole (PPy)/CNT cũng đã được tổng hợp và đạt điện dung riêng 165 Fg^{-1} trong dung dịch KCl 1 M [74]. So với PEDOT và PPy, PANI có điện dung riêng lý thuyết cao hơn [75], màng composite PANI/SWCNT được tổng hợp thông qua quá trình trùng hợp điện hóa tại chỗ cũng đạt được giá trị điện dung riêng cao hơn ($501,8 \text{ Fg}^{-1}$) [76].

Các vật liệu composite PANI/GO đã được tổng hợp thông qua quá trình trùng hợp aniline thành PANI trực tiếp trên GO [77]. Tùy thuộc vào tỷ lệ khối lượng PANI trên GO, hiệu suất của điện cực PANI/GO thay đổi và điện dung riêng cao nhất 746 Fg^{-1} đã đạt được với tỷ lệ khối lượng PANI/GO là 200/1. Tuy nhiên điện cực composite PANI/GO có độ ổn định điện hóa rất kém, tương tự như điện cực PANI thuần, chỉ giữ được 20% sau 500 chu kỳ. Độ ổn định phóng-nạp tăng lên khi tăng tỷ lệ GO trong vật liệu composite PANI/GO, và có thể giữ được 73% ở tỷ lệ PANI/GO là 23/1. Bằng cách phát triển các dây nano PANI định hướng thẳng đứng trên chất nền GO [78], hình thái của PANI và tỷ lệ khối lượng PANI trên GO có thể được kiểm soát tốt để tạo ra điện dung riêng cao tới 555 Fg^{-1} trong 1 M H_2SO_4 ở 0,2 A/g với độ bền phóng nạp 92% sau 2000 chu kỳ ở 1 Ag^{-1} . Trong một nghiên cứu khác, Yan và cộng sự đã tổng hợp vật liệu composite PANI/graphene với các hạt nano PANI (2 nm) được phân bố đều trên các tấm graphene [79]. Trong công trình này, graphene không chỉ đóng vai trò là vật liệu hỗ trợ cung cấp các vị trí hoạt động cho sự hình thành màng PANI, mà còn cung cấp đường truyền electron tốt hơn, dẫn đến điện dung riêng rất cao, 1046 Fg^{-1} trong 6 M KOH ở tốc độ quét 1 mVs^{-1} , mật độ năng lượng 39 Whkg^{-1} và mật độ công suất 70 kWkg^{-1} .

Trong các điện cực composite oxide kim loại và CNT, CNT không chỉ mang lại độ dẫn điện cao và diện tích bề mặt riêng lớn để tải hiệu quả các vật liệu hoạt động, mà còn hạn chế hiệu quả sự thay đổi thể tích của các oxide hoặc hydroxide kim loại do quá trình phóng nạp theo chu kỳ [80]. Vì RuO_2 có ba trạng thái oxy hóa và cửa sổ

điện thể hoạt động rộng, RuO_2/CNT đã trở thành vật liệu điện cực composite điển hình cho giả tụ điện. Điện dung riêng của RuO_2 với diện tích bề mặt lớn có thể đạt tới 1170 Fg^{-1} trong chất điện ly H_2SO_4 0,5 M [81]. Reddy và cộng sự đã tổng hợp các vật liệu composite RuO_2/CNT , TiO_2/CNT , SnO_2/CNT bằng cách khử hóa học các muối tương ứng để chức năng hóa CNT, điện dung cao nhất đạt được là 160 Fg^{-1} đối với TiO_2/CNT [82]. Mặt khác, MnO_2 sở hữu điện dung riêng lý thuyết cao 1370 Fg^{-1} và đã được lắng đọng điện hóa lên các mảng CNT được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học, điện dung riêng thu được là 642 Fg^{-1} trong chất điện ly Na_2SO_4 0,2 M. Độ bền phóng nạp của các điện cực MnO_2/CNT rất ấn tượng, lên đến 10.000 chu kỳ [83].

Mạng lưới các ống nano có thể cho phép các ion khuếch tán dễ dàng đến bề mặt hoạt động của các thành phần composite và làm giảm điện trở nối tiếp tương đương (R_s) và do đó làm tăng mật độ công suất. Hình 1.14 mô tả sự xen kẽ của $\text{VO}(\text{OH})_2$ và CNT, cho phép lý giải hiệu quả kết hợp các thành phần trong vật liệu lai. Vật liệu $\text{VO}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ có điện dung riêng 256 Fg^{-1} ở mật độ dòng $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ trong khoảng thế rộng $-0,8 - 1,2 \text{ V}$, mật độ năng lượng và mật độ công suất lần lượt là $32,08$ và $63,65 \text{ Wkg}^{-1}$. Điện cực vẫn giữ được 90% điện dung riêng sau 3000 chu kỳ phóng nạp [84].



Hình 1.14. Tổng hợp vật liệu composite $\text{VO}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ [84]

Tương tự, Zang và cộng sự [85] đã báo cáo một cách tiếp cận tuyệt vời khi phủ TiS_2 lên CNT thẳng đứng để sản xuất các điện cực composite TiS_2/CNT cho siêu tụ điện bất đối xứng. Các điện cực được chế tạo có giá trị điện dung riêng tốt, 195 Fg^{-1} và độ bền 95% sau 10000 chu kỳ phóng nạp. Các tính năng tiên tiến của điện cực TiS_2/CNT được cho là do diện tích bề mặt lớn hơn, độ dẫn điện tốt hơn và độ bền cơ học được cải thiện nhờ sự kết hợp hai thành phần sulfide và CNT.

Sun và cộng sự [86] đã điều chế MoS_{2-x} trên bề mặt CNTs trên lưới Ni bằng phương pháp lắng đọng laser xung (PLD). Kết quả khảo sát tính năng tụ cho thấy các hiệu suất điện hóa tốt của vật liệu tổng hợp $\text{MoS}_{2-x}@\text{CNT}$. Độ dẫn điện vượt trội của $\text{MoS}_{2-x}@\text{CNT}$ được xác nhận dựa trên dải năng lượng hẹp hơn là 28 MeV so với $\text{MoS}_2@\text{CNT}$ là 48 MeV. Ngoài ra, mật độ electron của các trạng thái cho thấy khuyết tật lưu huỳnh (S vacancy) có thể tạo ra các mức khuyết tật nhận electron/cho lỗ trống sâu đối với vật liệu MoS_2 đơn lớp, giúp bẫy electron và tăng cường độ linh động của electron. Chính hiệu ứng hiệp đồng của khuyết tật lưu huỳnh và cấu tạo điện cực không chất kết dính đã giúp điện cực $\text{MoS}_{2-x}@\text{CNTs}/\text{Ni}$ thể hiện hiệu suất điện hóa tốt. Cụ thể, siêu tụ điện bất đối xứng $\text{MoS}_{2-x}@\text{CNTs}/\text{Ni} // \text{CC}@\text{CNTs}$ đã thể hiện mật độ năng lượng cao là 63 Whkg^{-1} ở 850 Wkg^{-1} và mật độ công suất ấn tượng là $25,5 \text{ kWkg}^{-1}$ ở $44,2 \text{ Whkg}^{-1}$.

Với diện tích bề mặt riêng lớn, độ dẫn điện, độ ổn định hóa học và độ bền cơ học vượt trội, graphene hay GO và rGO đã được nghiên cứu rộng rãi như một thành phần của vật liệu điện cực cho siêu tụ điện. Khi lai hóa với sulfide kim loại, graphene, GO và rGO có thể thúc đẩy quá trình truyền electron và cung cấp diện tích bề mặt lớn, từ đó cải thiện hoạt tính điện hóa. Braig và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu nano MoS_2 hình hoa và vật liệu lai nano MoS_2/rGO [87]. Điện dung của điện cực chế tạo từ hai vật liệu này với đế Ni xốp là 297 Fg^{-1} (MoS_2) và 850 Fg^{-1} (MoS_2/rGO) ở mật độ dòng 1 Ag^{-1} . Điện dung riêng được bảo toàn 95,3% sau hơn 10000 chu kỳ ở mật độ dòng 2 Ag^{-1} . Các phép đo CV của các điện cực được trình bày trong hình 1.15. Từ phép đo CV, có thể thấy rằng cấu trúc MoS_2/rGO đạt được giá trị dòng điện lớn hơn và cửa sổ thế tốt hơn. Quá trình khuếch tán cũng đã được xác định bằng mối quan hệ phi tuyến tính giữa tốc độ quét và dòng đỉnh trong hình 1.15c Theo đó, điện dung riêng của vật liệu lai cao hơn đáng kể so với các vật liệu đơn lẻ tương ứng.

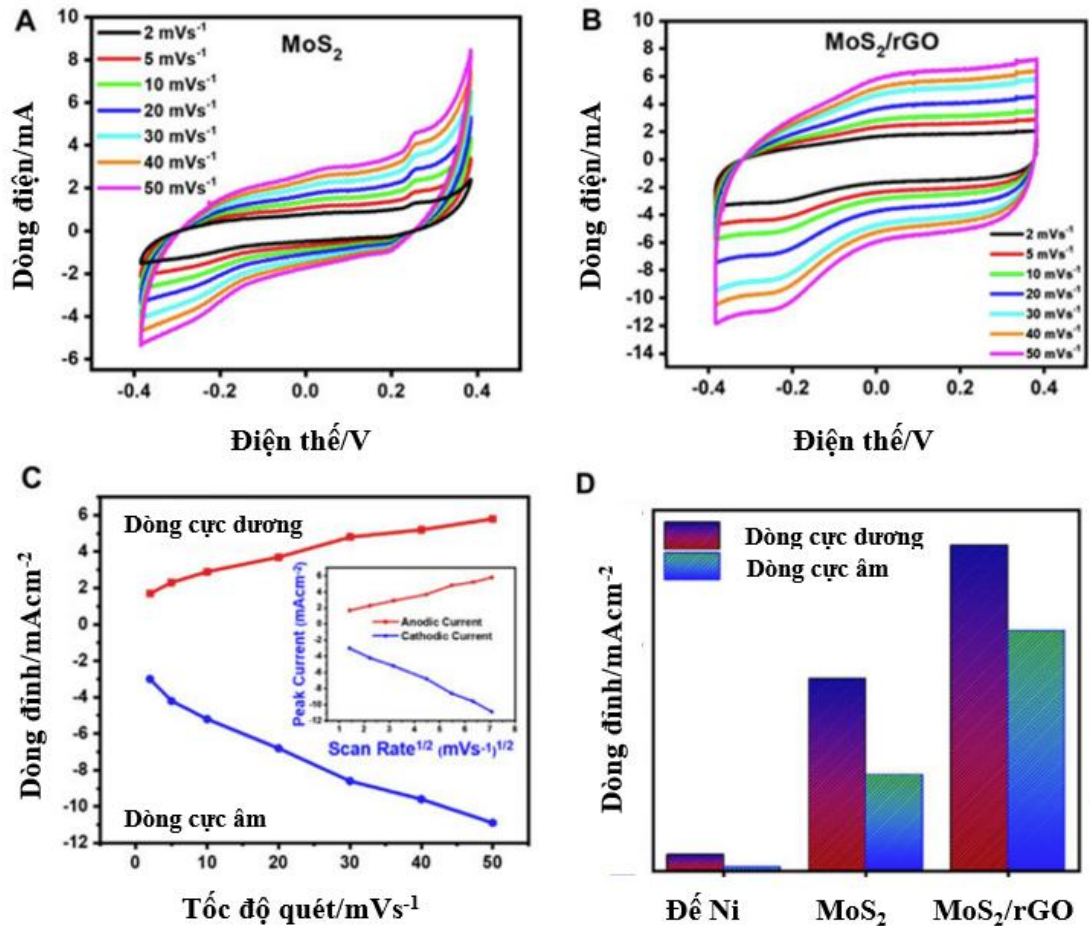
Tương tự, màng composite rGO/Ni₃S₂/Ni xốp với cấu trúc mạng dẫn điện mở và xốp đã được tổng hợp thông qua quy trình thủy nhiệt [88]. Vật liệu composite rGO/Ni₃S₂ được phát triển tại chỗ trên đế Ni xốp, giúp giảm thiểu sự kết tụ của các tấm graphene riêng lẻ, đồng thời tăng cường độ bám dính và độ dẫn điện giữa vật liệu hoạt động, graphene, và đế Ni trong toàn bộ điện cực. Đồng thời, hình thái/cấu trúc nano được xác định rõ ràng với diện tích bề mặt cao và phân bố kích thước lỗ xốp phù hợp của vật liệu composite có thể thúc đẩy hiệu suất điện hóa tổng thể bằng cách điều chỉnh thành phần cũng như nhiệt độ thủy nhiệt một cách thích hợp. Lượng lưu huỳnh thêm vào dao động từ 16 đến 32 mg, và nhiệt độ thủy nhiệt đã được nghiên cứu ở các mức 150, 180 và 210 °C. Vật liệu composite thu được có diện tích bề mặt riêng lớn và đặc tính xốp cao, thuận lợi cho việc đạt được hiệu suất điện dung cao và tuổi thọ chu kỳ dài tốt. Điện dung riêng của điện cực là 7440 mFcm⁻² ở mật độ dòng 10 mAcm⁻², và đạt 90.98% điện dung riêng ban đầu sau 1000 chu kỳ phóng nạp.

Các tấm nano rGO-MoS₂-WS₂ đã được tổng hợp thành công thông qua một phương pháp hóa học đơn giản [89]. Điện cực rGO-MoS₂-WS₂ thể hiện giá trị điện dung riêng là 365 Fg⁻¹ ở mật độ dòng điện 1 Ag⁻¹. Siêu tụ điện bất đối xứng được chế tạo từ điện cực rGO-MoS₂-WS₂ và điện cực rGO duy trì 70% điện dung riêng sau 3000 chu kỳ phóng nạp. Vật liệu NiS₂/MoS₂ pha hỗn hợp phân tán trên các tấm rGO được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi hai bước [90]. Điện cực chế tạo từ vật liệu này có hiệu suất điện hóa cao, giá trị điện dung riêng cực lớn là 2379 Fg⁻¹ ở mật độ dòng điện 1 Ag⁻¹, độ bền phóng nạp 60,7% ở 100 Ag⁻¹. Hiệu suất hóa học vượt trội của các điện cực có thể là do hiệu ứng hiệp đồng mạnh mẽ với đủ các vị trí tiếp xúc của vật liệu composite của graphene.

Về composite của sulfide đa kim loại, Uwamahoro và các cộng sự đã tổng hợp thành công Mn-Ni-Co-S kết hợp rGO trên đế Ni bằng phương pháp điện hóa. Điện dung riêng của điện cực đạt 1302 Fg⁻¹ ở mật độ dòng 0,5Ag⁻¹, mật độ công suất 562,47 Wkg⁻¹ và mật độ năng lượng 103,62 Whkg⁻¹. Nhờ kết hợp với rGO, độ bền của điện cực lên đến 98% sau 5000 chu kỳ phóng nạp [91].

Vật liệu GO/Ni₂ZnS₄@NiCo₂S₄, với cấu trúc lõi-vỏ hình nấm trắng, đã được tạo ra bằng phương pháp carbon hóa ở nhiệt độ cao và lưu hóa thủy nhiệt [92]. Các kết quả thực nghiệm đã chứng minh rằng sự kết hợp của hai quá trình này giúp tạo ra vật liệu composite với nhiều vị trí hoạt động và độ dẫn điện cao. Ngoài việc tăng

cường hoạt tính điện hóa, việc bổ sung GO tạo ra một cấu trúc phân lớp xốp, lỏng lẻo, giúp tăng cường hiệu suất điện hóa và khả năng vận chuyển điện tử. Với cấu trúc lõi-vỏ, $\text{Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ tạo ra nhiều vị trí hoạt động và kênh vận chuyển ion hơn. Điện cực $\text{GO}/\text{Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ tham gia các phản ứng Faradaic thuận nghịch với tốc độ cao, điện dung riêng lên đến $1902,5 \text{ Fg}^{-1}$ sau 5000 chu kỳ ở mật độ dòng 1 Ag^{-1} . Ở mật độ công suất 750 Wkg^{-1} , siêu tụ điện bất đối xứng được tạo thành từ cathode carbon và anode $\text{GO}/\text{Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ có mật độ năng lượng tối đa $168,7 \text{ Whkg}^{-1}$.



Hình 1.15. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của vật liệu MoS_2 (a) và MoS_2/rGO (b), mối liên hệ giữa i_p và $v^{1/2}$ của vật liệu MoS_2 (c), bảng so sánh i_p của các vật liệu và đế Ni xốp ở cùng tốc độ quét [87]

Jinetal đã tổng hợp thành công vật liệu composite Ni-Co-S/Graphene với quy trình lần lượt như sau [93]: Trước tiên, phân tách graphite để tạo graphene bằng phương pháp điện hóa học. Sau đó, các muối Co và Ni được hòa vào dung dịch phân tán graphene và tiến hành thủy nhiệt để tạo thành tiền chất Ni-Co/Graphene. Cuối cùng, tiền chất Ni-Co/Graphene được chuyển hóa thành composite Ni-Co-

S/Graphene nhờ phản ứng trao đổi anion. Kết quả thực nghiệm đã chỉ ra rằng, khi các thanh nano Ni-Co-S được hình thành trên tấm graphene. Cấu trúc được vật liệu điện cực được thiết kế tốt có thể cung cấp một số lượng lớn các vị trí hoạt động cho phản ứng Faraday cũng như một kênh vận chuyển điện tử/ion hiệu quả hơn trong quá trình phóng nạp. Đặc biệt, việc phát triển các thanh nano Ni-Co-S trên tấm graphene cũng giúp hạn chế sự kết tụ thông thường của vật liệu này. Điện cực Ni-Co-S/G thể hiện điện dung riêng cao $1579,68 \text{ Fg}^{-1}$ ở 1 Ag^{-1} , hiệu suất tốc độ vượt trội với 1240 Fg^{-1} ở 20 Ag^{-1} và độ bền phóng nạp tuyệt vời là 91,5% sau 5000 chu kỳ ở 5 Ag^{-1} . Siêu tụ điện bất đối xứng được chế tạo bằng carbon hoạt tính thương mại (điện cực dương) và Ni-Co-S/Graphene (điện cực âm) có mật độ năng lượng $75,3 \text{ Whkg}^{-1}$ và mật độ công suất tương ứng là 1125 Wkg^{-1} .

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.

1.3.1. Sulfide kim loại

Cấu trúc và đặc tính của vật liệu chịu ảnh hưởng sâu sắc bởi các quy trình tổng hợp. Các nhà nghiên cứu đã phát triển nhiều phương pháp tổng hợp khác nhau để tổng hợp sulfide kim loại chuyển tiếp, bao gồm đồng kết tủa, lắng đọng điện hóa, thủy/dung môi nhiệt và phương pháp tự làm khuôn. Các phương pháp này tiến hành trong dung dịch được sử dụng rộng rãi hơn so với các phương pháp tổng hợp ở trạng thái rắn, do có khả năng kiểm soát cao hơn, quá trình xử lý đơn giản hơn và dễ sản xuất quy mô công nghiệp hơn [94].

Theo nghiên cứu của Lei và cộng sự, CoS_2 và NiS_2 mao quản trung bình và các sulfide lưỡng kim của chúng đã được tổng hợp bằng quy trình sulfide hóa pha rắn, các sản phẩm thu được sở hữu cấu trúc mao quản trung bình 3D [95], đặc biệt phù hợp với các ứng dụng siêu tụ điện vì các kênh mao quản đồng nhất và liên kết giúp tăng cường khả năng tiếp cận ion, tăng diện tích bề mặt và tạo ra các kênh vận chuyển ion nhanh chóng và trực tiếp. Hiệu suất điện hóa cao hơn đáng kể do các mao quản đã làm tăng tốc độ di chuyển vào và ra của ion đến và từ dung dịch điện ly, đây

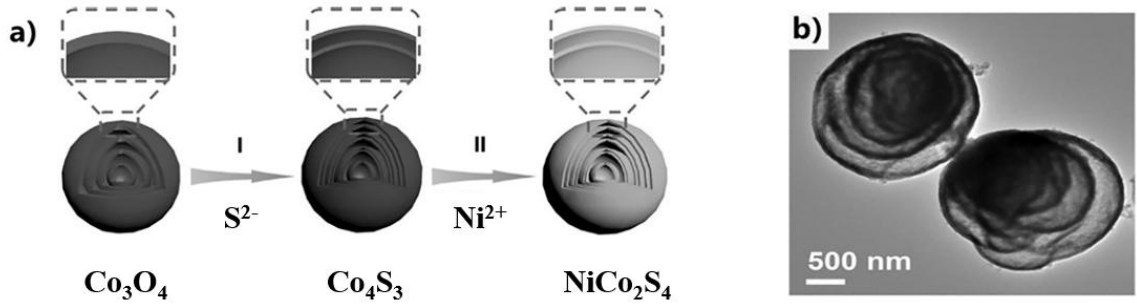
là yếu tố then chốt trong việc phát triển vật liệu có điện dung riêng cao và độ bền phóng nạp tốt. Ngoài ra, cấu trúc vô định hình bên trong các sulfide mao quản trung bình đã được cải thiện để duy trì độ ổn định cơ học và độ dẫn điện hóa, do đó nâng cao hiệu suất điện hóa. Các sulfide đa kim loại cho thấy hiệu ứng đồng hiệp, trong đó sự kết hợp của các ion kim loại trong môi trường của các sulfide có thể tăng cường đáng kể hoạt tính điện dung bằng cách tăng số lượng các vị trí oxy hóa khử hoạt động so với các sulfide kim loại độc lập.

Trong một nghiên cứu khác, Dakshana và cộng sự [96] đã tổng hợp hạt nano CuCo_2S_4 (NPs) thông qua quy trình thủy nhiệt một bước sử dụng hai nguồn lưu huỳnh khác nhau là thiourea (TU) và thioacetamide (TAA). Kết quả cho thấy TU- CuCo_2S_4 có dạng hạt nano hình cầu định hướng ngẫu nhiên với bề mặt dày trong khi TAA- CuCo_2S_4 là các hạt nano hình lục giác tương đối đồng đều. Do đó, điện cực TAA- CuCo_2S_4 có giá trị dung lượng riêng và độ ổn định hấp dẫn hơn so với TU- CuCo_2S_4 .

Cũng áp dụng quy trình tổng hợp nhiệt dung môi, Zhang và cộng sự [97] nghiên cứu tỷ lệ dung môi cần thiết để chế tạo thành công một loạt NiCo_2S_4 có cấu trúc nano. Khi được ứng dụng làm vật liệu điện cực, cấu trúc vi mô dạng ống cho thấy điện dung riêng lớn hơn (1048 Fg^{-1} ở 3 Ag^{-1}) do tương tác hiệu quả của vật liệu hoạt động ở dạng ống với chất điện ly. Việc cải thiện đặc tính điện hóa của điện cực trên cơ sở sulfide có thể thực hiện được thông qua kiểm soát hình thái.

Nhằm tăng cường diện tích hoạt động, tốc độ trao đổi điện tử và hạn chế sự giãn nở thể tích của các sulfide kim loại, nhiều nghiên cứu tập trung thiết kế các khuyết tật và lỗ trống bên trong các cấu trúc thông thường. Các phương pháp thiết kế phổ biến bao gồm khung cơ kim (MOF), phản ứng trao đổi ion (cation, anion) kết hợp với các điều kiện thủy nhiệt hoặc nhiệt dung môi. Guan và cộng sự [98] đã tổng hợp vật liệu NiCo_2S_4 dạng củ hành với cấu trúc vỏ rỗng được tổng hợp thông qua chiến lược trao đổi ion tuần tự. Toàn bộ quy trình điều chế cấu trúc này được thể hiện trong hình 1.16a. Các hạt Co_3O_4 dạng củ hành được chuyển đổi thành Co_4S_3 thông qua phản ứng trao đổi anion giữa ion O^{2-} và ion S^{2-} , sau đó Co_4S_3 tiếp tục được chuyển đổi thành các hạt NiCo_2S_4 thông qua phản ứng trao đổi cation với ion Ni^{2+} . Như được mô tả trong hình 1.16b, vật liệu vẫn giữ được cấu trúc nhiều vỏ và mỗi vỏ đều rỗng. Nhờ cấu trúc khéo léo này, vật liệu đạt được độ ổn định phóng/nạp vượt trội, với khả năng giữ 87% dung lượng ban đầu sau 10.000 chu kỳ ở mật độ dòng 10 Ag^{-1} . NiCo_2S_4

dạng củ hành//carbon hoạt tính đã thể hiện mật độ năng lượng cao là $42,7 \text{ Whkg}^{-1}$ ở mật độ công suất 1583 Wkg^{-1} .



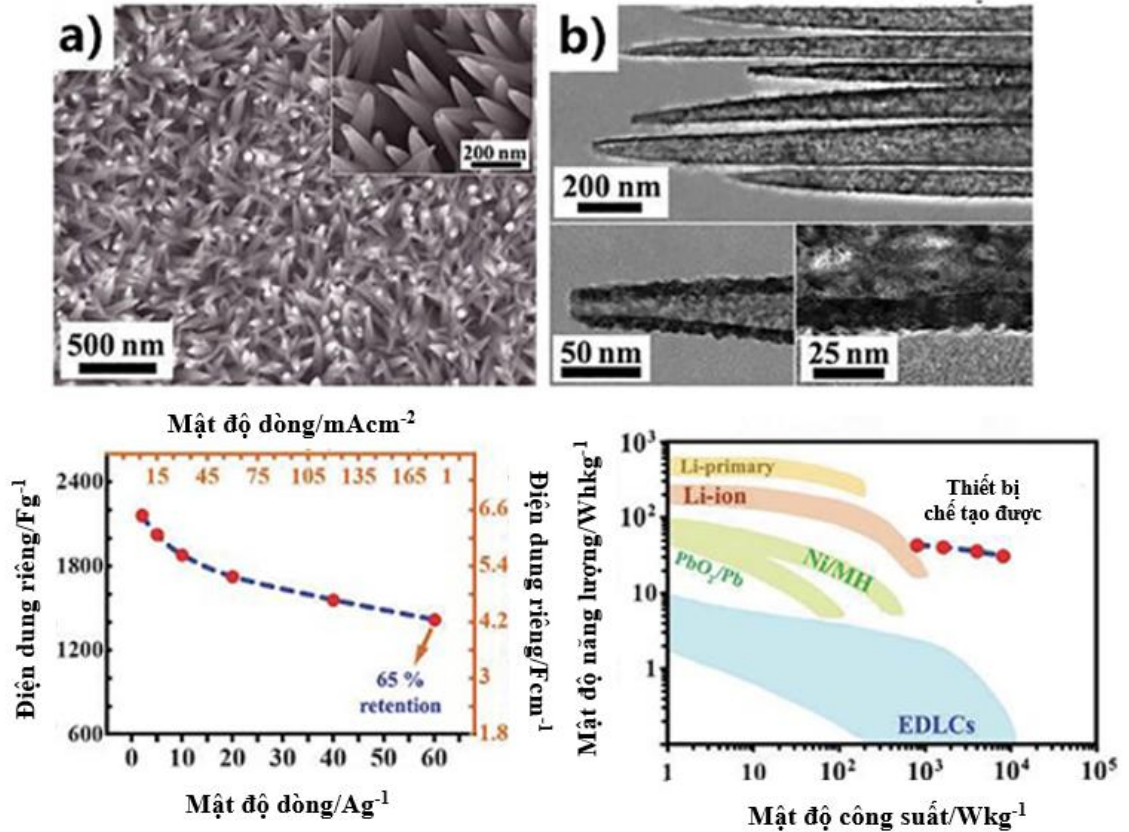
Hình 1.16. Mô tả sự hình thành và phát triển cấu trúc nhiều vỏ rỗng của vật liệu NiCo_2S_4 [98]

Phương pháp chế tạo điện cực truyền thống là trộn các vật liệu điện cực với chất dẫn điện (CNT, graphene) và chất kết dính (PVP, PVA) rồi phủ lên các đế dẫn điện. Phương pháp này tuy đơn giản, nhưng sự có mặt của chất kết dính thường làm giảm độ dẫn điện của lớp phủ điện cực, từ đó giảm hiệu suất điện hóa của điện cực và siêu tụ điện. Vì vậy, nhiều nhóm nghiên cứu đã lựa chọn phương pháp phát triển vật liệu điện cực trực tiếp trên các đế dẫn điện. Sự liên kết chặt chẽ giữa vật liệu điện cực và đế dẫn điện không chỉ nâng cao hiệu suất hoạt động, mà còn tăng độ bền phóng nạp của điện cực.

Moosavifard và các cộng sự [99] đã điều chế các hạt nano hình kim rỗng CuCo_2S_4 ($\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$), hình thái của chúng được thể hiện trong hình 1.17a, b. Một lượng lớn CuCo_2S_4 dạng kim với cấu trúc bên trong rỗng và thành xốp đã được phát triển đồng đều trên đế Ni xốp. Đáng chú ý, điện cực không chất kết dính chúng tỏ hiệu suất tốc độ tốt với khả năng giữ dung lượng 65% ở 60 Ag^{-1} (Hình 1.17c). $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ //carbon hoạt tính đạt được mật độ năng lượng thuận lợi là $44,1 \text{ Whkg}^{-1}$ ở 800 Wkg^{-1} (Hình 1.17d).

Các tấm nano siêu mỏng CoNi_2S_4 ($\text{r-CoNi}_2\text{S}_4$) đồng nhất với các lỗ trống lưu huỳnh đã được tạo ra thành công trên đế Ni xốp để tạo thành vật liệu composite cấu trúc mạng mở 3D bằng phương pháp thủy nhiệt một bước [100]. Quá trình tổng hợp như sau: CoNi_2S_4 được phát triển tại chỗ trên bề mặt đế Ni xốp và sau đó chuyển đổi thành $\text{r-CoNi}_2\text{S}_4$ thông qua quy trình khử dung dịch. $\text{r-CoNi}_2\text{S}_4$, làm vật liệu điện cực cho SCs, mang lại điện dung riêng cao $1918,9 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng 1 Ag^{-1} , cao hơn

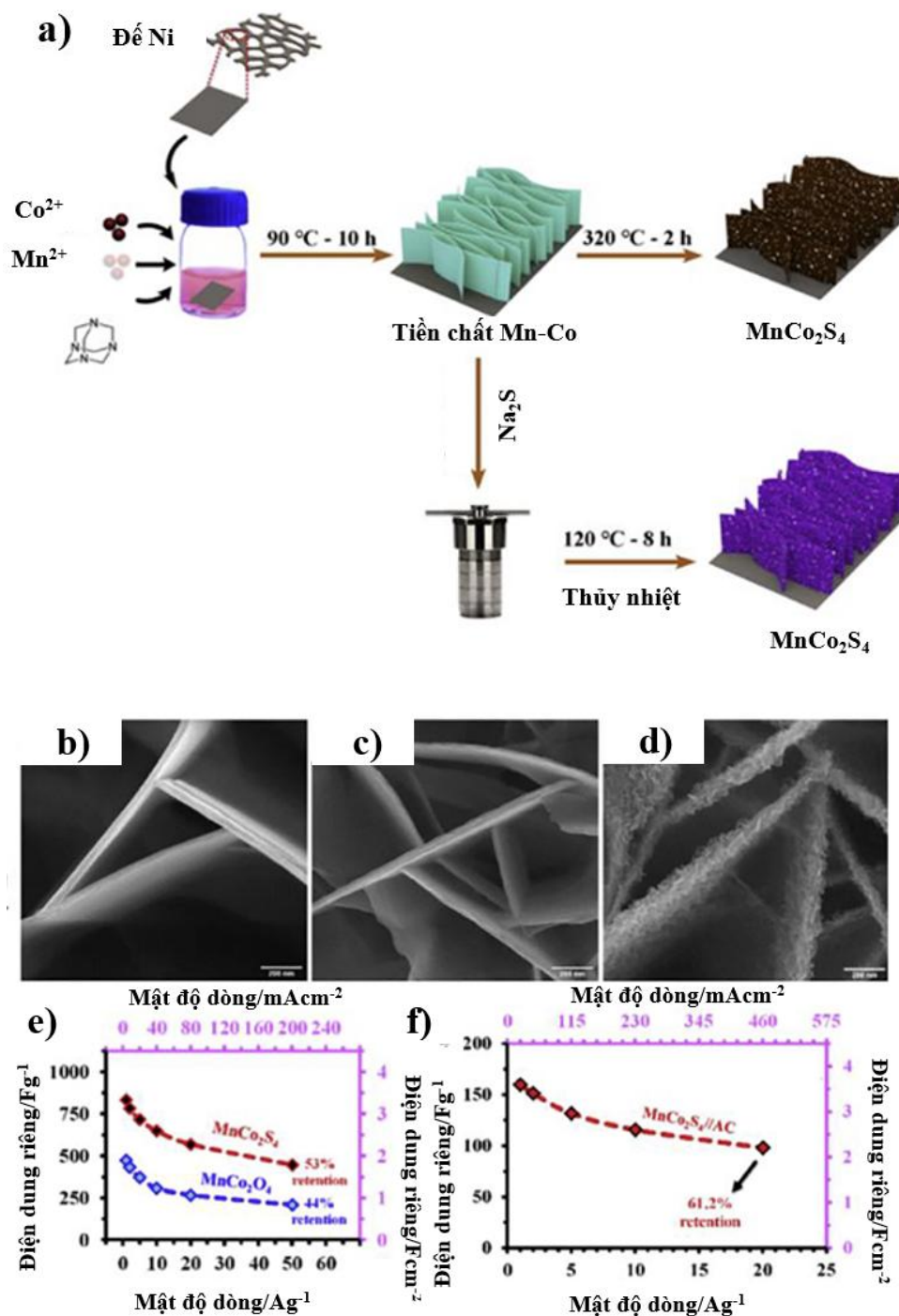
nhieu so với điện cực CoNi_2S_4 (1226 Fg^{-1}), cùng khả năng chịu tải vượt trội (1688 Fg^{-1} ở 20 Ag^{-1}) và độ ổn định chu kỳ cao. Điều này được cho là do sự hình thành các lỗ trống lưu huỳnh và cấu trúc nano siêu mỏng, làm tăng các vị trí hoạt động trên bề mặt của các cấu trúc nano, giảm năng lượng tự do Gibbs của phản ứng bề mặt, và rút ngắn khoảng cách truyền ion và electron, dẫn đến việc sử dụng điện tích bề mặt điện hóa cao hơn và phản ứng oxy hóa khử nhanh.



Hình 1.17. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$, (c) điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ ở các mật độ dòng khác nhau và (d) đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ //Carbon hoạt tính khi so sánh với các thiết bị tích trữ năng lượng khác [99]

Kỹ thuật bề mặt đã được sử dụng rộng rãi để tạo ra các MOF kim loại cho sự phát triển tại chỗ của sulfide sắt molybdenum trên đế Ni xốp ($\text{Fe-MoS}_2\text{@Ni}$ xốp) [101]. Các siêu tụ điện hiệu suất cao được thể hiện bởi cấu trúc đổi mới của điện cực tổng hợp. Trong chất điện ly KOH 6 M dạng nước, điện cực $\text{Fe-MoS}_2\text{@Ni}$ xốp thể hiện dung lượng điện tích 3565 mCcm^{-2} ở mật độ dòng 4 mAcmm^{-2} và duy trì 89% dung lượng sau 5000 chu kỳ. Ngoài ra, một siêu tụ điện lai đã được chế tạo bằng cách sử dụng $\text{Fe-MoS}_2\text{@Ni}$ xốp và O, N, S@carbon hoạt tính làm điện cực dương và âm.

Siêu tụ điện lai có dung lượng riêng cao 60 mAhg^{-1} ở 1 Ag^{-1} , năng lượng riêng $49,4 \text{ Whkg}^{-1}$ ở 827 Wkg^{-1} , và năng lượng riêng $10,2 \text{ Whkg}^{-1}$ ở $13,42 \text{ kWkg}^{-1}$. Ngoài ra, thiết bị này đã chứng minh độ ổn định chu kỳ $\sim 91\%$ trong hơn 10.000 chu kỳ nạp/xả. Cách tiếp cận thiết kế điện cực mở ra các ứng dụng siêu tụ điện loại pin.



Hình 1.18. Sơ đồ tổng hợp vật liệu MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 (a), ảnh FESEM của tiền chất Mn-Co (b), MnCo_2O_4 (c) và MnCo_2S_4 (d), so sánh điện dung riêng của điện cực MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (e) và điện dung riêng của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{Carbon}$ hoạt tính ở các mật độ dòng khác nhau (f) [102]

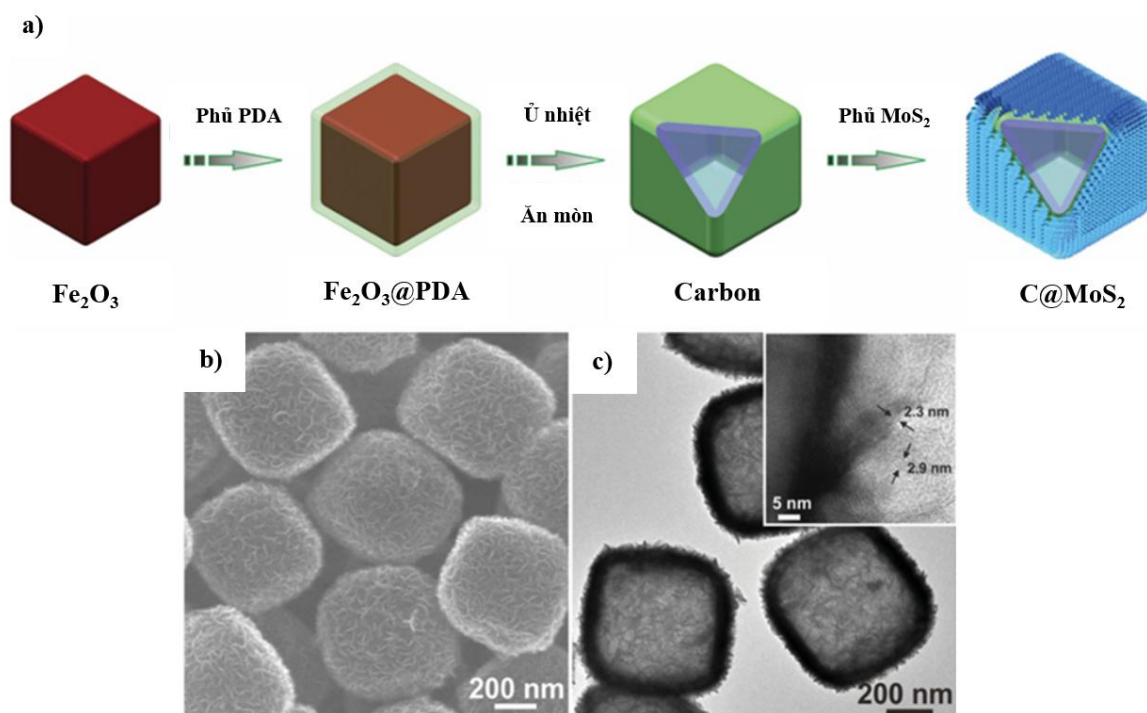
Gần đây hơn, Abbasi và cộng sự [102] đã chế tạo các tấm nano MnCo_2S_4 dạng khe núi trực tiếp trên đế Ni xốp, và quy trình tổng hợp được mô tả sơ đồ trong hình 1.18a. Hình 1.18b, c, d cho thấy hình ảnh FESEM của tiền chất Mn-Co, MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 . Có thể thấy rằng các tấm nano MnCo_2O_4 trở nên mỏng hơn với độ dày trung bình 20–40 nm sau khi xử lý nung. Ngược lại, các tấm nano MnCo_2S_4 trở nên thô hơn, dẫn đến sự hình thành cấu trúc dạng khe núi, có thể cung cấp diện tích tiếp xúc đáng kể giữa vật liệu điện cực và các ion điện giải. Khi được thử nghiệm làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng, MnCo_2S_4 thể hiện hiệu suất tốc độ và độ ổn định chu kỳ tốt hơn. Như thể hiện trong hình 1.18e, khi mật độ dòng tăng từ 1 Ag^{-1} lên 50 Ag^{-1} , điện cực MnCo_2S_4 duy trì khoảng 53% dung lượng riêng ban đầu, trong khi MnCo_2O_4 thể hiện khả năng giữ lại 44%. Nhờ thiết kế cấu trúc hợp lý, siêu tụ điện MnCo_2S_4 /Carbon hoạt tính được lắp ráp sau đó đã mang lại dung lượng ấn tượng và khả năng giữ lại 61,2% ở 20 Ag^{-1} , và kết quả được thể hiện trong hình 1.18f. Thiết bị này cũng đạt được mật độ năng lượng tối đa là 57 Whkg^{-1} tương ứng với mật độ công suất 1000 Wkg^{-1} , cho thấy đây là vật liệu điện cực đầy hứa hẹn cho lưu trữ năng lượng điện hóa.

1.3.2. Sulfide kim loại lai hóa

CNT được sử dụng rộng rãi để xây dựng các vật liệu lai với sulfide kim loại dạng ống cho siêu tụ điện [103]. Bắt đầu từ cấu trúc lõi vỏ kép $\text{CNT@SiO}_2\text{@silicate}$ kim loại làm tiền chất, các ống rỗng 1D $\text{CNT@Ni}_3\text{S}_2$ và CNT@CuS có thể được xây dựng bằng quy trình chuyển đổi hóa học trong dung dịch Na_2S [104], [105]. Các cấu trúc 1D độc đáo được hỗ trợ bởi CNT này với diện tích bề mặt cao mang lại cho các vật liệu nano composite độ dẫn điện và động học khuếch tán được cải thiện. Hơn nữa, các khối xây dựng kích thước nano gắn kết chặt chẽ này đảm bảo độ ổn định và tính toàn vẹn tốt để cải thiện tuổi thọ chu kỳ. Nhờ cấu hình thuận lợi của các phiên nano siêu mỏng hoặc kim nano siêu mịn trên CNT, các vật liệu lai đã điều chế cho thấy hoạt tính điện hóa tốt cho siêu tụ điện. Đặc biệt, vật liệu composite CNTs@CuS thể hiện độ ổn định chu kỳ tuyệt vời với sự suy giảm điện dung không đáng kể sau 1000 chu kỳ ở tốc độ dòng điện $2,9 \text{ Ag}^{-1}$.

Ngoài CNT, các vật liệu carbon rỗng khác với các hình thái khác nhau (hình cầu, lồng, viên nang, v.v.) cũng có thể được sử dụng làm chất nền để chế tạo các vật liệu nano composite. Gần đây, nhóm nghiên cứu của David Lou đã báo cáo về việc

thiết kế và tổng hợp một kiến trúc nano phiên trên hộp độc đáo bằng cách lắp ráp các phiên nano MoS₂ siêu mỏng trên vỏ carbon pha tạp N (ký hiệu là C@MoS₂) [106]. Hình 1.19a minh họa quy trình tổng hợp nhiều bước cho các hộp nano C@MoS₂. Như được thể hiện bởi hình ảnh FESEM và TEM, bề mặt của hộp nano carbon được phủ đều một lớp MoS₂ được lắp ráp ngẫu nhiên bởi các phiên nano (Hình 1.19b, c). Hơn nữa, hình ảnh TEM độ phân giải cao cho thấy tính chất siêu mỏng của phiên nano MoS₂, chỉ bao gồm ba đến năm lớp (chèn trong hình 1.19c). Các hộp nano carbon pha tạp N giúp vật liệu nano composite có độ dẫn điện tương đối cao. Hơn nữa, các khối cơ bản có kích thước nano siêu mỏng và cấu trúc rỗng được kỳ vọng sẽ thích ứng với sự thay đổi thể tích lớn trong quá trình chu kỳ lắp lại. Các phiên nano MoS₂ siêu mỏng có thể tăng diện tích tiếp xúc của giao diện điện cực và chất điện phân và giảm hiệu quả chiều dài khuếch tán của electron và ion. Kết quả là, các hộp nano C@MoS₂ này thể hiện dung lượng riêng cao khoảng 1000 mAhg⁻¹, độ ổn định chu kỳ tuyệt vời và hiệu suất tốc độ vượt trội khi được đánh giá là vật liệu anot. Đáng chú ý, dung lượng cao 952 mAhg⁻¹ vẫn có thể được cung cấp ở tốc độ dòng điện 400 mA g⁻¹ sau 200 chu kỳ và hiệu suất Coulombic gần như 100% trong suốt quá trình chu kỳ.



Hình 1.19. Quy trình tổng hợp C@MoS₂ (a), ảnh FESEM, TEM của C@MoS₂ (b, c)

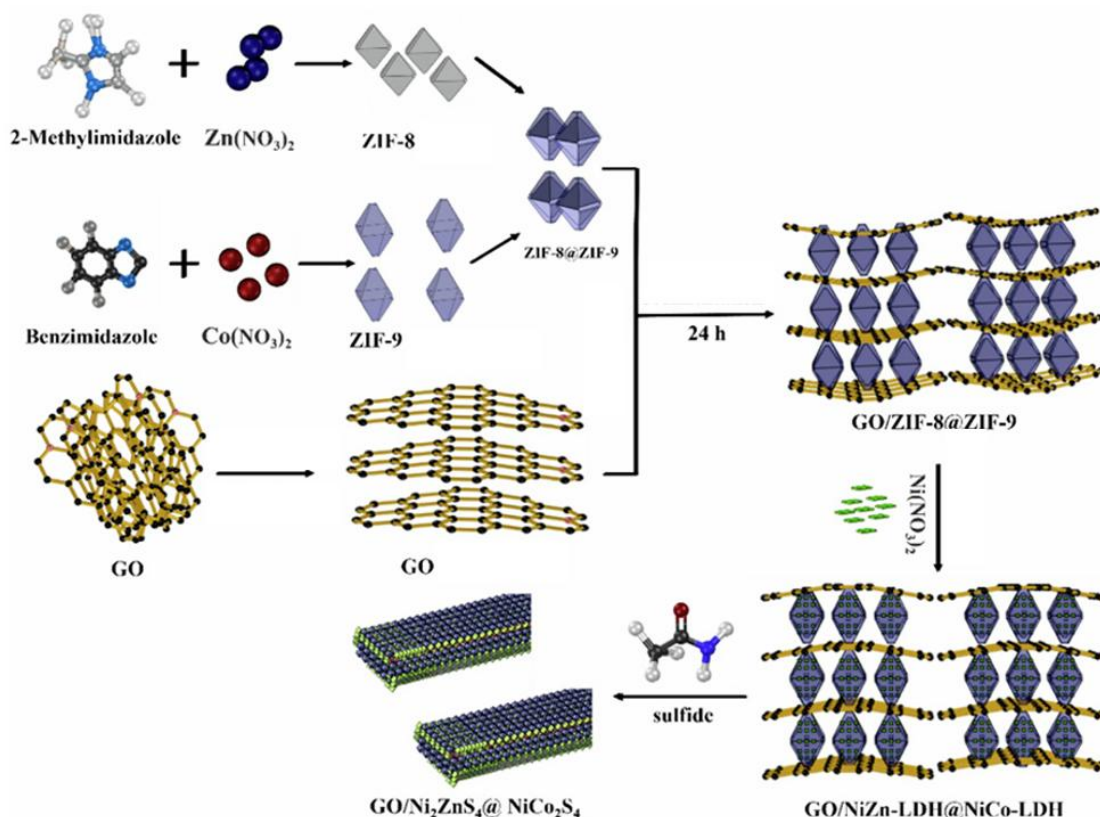
Nhìn chung, có hai phương pháp để tạo ra vật liệu nano tổng hợp từ siêu tụ điện và graphene: phát triển siêu tụ điện tại chỗ trên graphene và phát triển lớp graphene bên ngoài trên siêu tụ điện. Ví dụ, Jiao và cộng sự đã báo cáo một phương pháp hai bước đơn giản để tổng hợp một vật liệu nano tổng hợp mới gồm các cầu nano rỗng Co_3S_4 trên rGO [107]. $\text{Co}(\text{OH})_2$ cấu trúc cầu rỗng đầu tiên được phát triển trên GO thông qua tương tác giữa Co^{2+} và các nhóm chức năng trên bề mặt các tấm GO. Sau khi trộn với dung dịch Na_2S , các cầu đặc $\text{Co}(\text{OH})_2$ được chuyển đổi thành các cầu nano rỗng Co_3S_4 thông qua phản ứng trao đổi anion giữa OH^- và S^{2-} , kèm theo sự khử các tấm GO thành rGO. Điện dung phóng điện riêng cao $675,9 \text{ Fg}^{-1}$ và $521,7 \text{ Fg}^{-1}$ lần lượt đạt được bởi vật liệu nano tổng hợp $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{rGO}$ đã điều chế ở mật độ dòng điện 0,5 và 5 Ag^{-1} . Các đặc tính điện hóa tuyệt vời có thể được quy cho sự tương tác mạnh mẽ giữa các cầu nano rỗng Co_3S_4 và chất nền rGO.

Cui và các cộng sự đã kết hợp MOF và các phản ứng trao đổi ion để tạo thành vật liệu lai $\text{GO}/\text{Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ cấu trúc lõi vỏ [92]. Trước tiên, ZIF-9 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Sau đó, ZIF-9 được thêm vào hệ phản ứng của 2-MI và $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cùng với GO để tạo thành vật liệu tổ hợp $\text{GO}/\text{ZIF-8}@\text{ZIF-9}$. Tiếp theo, thông qua quá trình ăn mòn bằng $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mà trong đó Ni^{2+} đã đồng thời phản ứng với OH^- và thay thế một phần Zn^{2+} và Co^{2+} . Các ion Zn^{2+} và Co^{2+} tự do cùng một phần ion Ni^{2+} trên ZIF-8 và ZIF-9 tạo ra $\text{NiZn-LDH}@\text{NiCo-LDH}$. Cuối cùng, sau phản ứng trao đổi anion, vật liệu $\text{GO}/\text{Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ đã được hình thành. Quy trình tổng hợp này được biểu diễn trong hình 1.20.

Li và cộng sự đã tổng hợp Co-MOF bằng phương pháp nhiệt dung môi với tiền chất $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 2-methylimidazole trong methanol. Việc điều chế Co-C đòi hỏi phải carbon hóa và ủ Co-MOF trong khí quyển nitrogen trong 3 giờ, với nhiệt độ nung được điều chỉnh khi cần thiết để thay đổi hình thái của mẫu [108]. Vật liệu Co-C@NiCoB cũng được tổng hợp theo quy trình tương tự từ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và NaBH_4 . Ảnh TEM cho thấy vật liệu có cấu trúc lõi vỏ, và cấu trúc này giúp điện cực Co-C@NiCoB hoạt động điện hóa hiệu quả trong 10000 vòng phóng nạp.

Graphite cung cấp khả năng hỗ trợ vật lý tốt và kênh vận chuyển điện tích trong siêu tụ điện. Các sulfide kim loại chuyển tiếp có diện tích bề mặt riêng lớn và hoạt tính điện hóa tuyệt vời, cả hai yếu tố này đều được kỳ vọng sẽ cải thiện điện

dung và độ ổn định chu kỳ. Sự kết hợp của các vật liệu này có thể tận dụng tối đa tính dẫn điện của graphite và các đặc tính lưu trữ năng lượng của sulfide kim loại chuyển tiếp, nhờ đó cải thiện hiệu suất của siêu tụ điện.



Hình 1.20. Quy trình tổng hợp GO/Ni₂ZnS₄@NiCo₂S₄ [92]

Zhao và cộng sự đã hấp phụ các tiền chất Ni và Co lên bề mặt các tấm GO, rồi tiến hành nhiệt dung môi với thiourea (TU) để thu được vật liệu lai NiCo₂S₄@rGO [109]. Ở nhiệt độ cao, TU vừa đóng vai trò nguồn S vừa là chất khử. Cấu trúc vật liệu tạo thành gồm các hạt NiCo₂S₄ phân tán trên bề mặt và xen kẽ giữa các tấm rGO. Bằng cách thay đổi tỉ lệ tiền chất, các tác giả đã tạo thành các vật liệu lai khác nhau, trong đó vật liệu NiCo₂S₄-0.5@rGO có dung lượng riêng cao nhất là 2418 Fg⁻¹. Siêu tụ điện không đối xứng, khi được cấu tạo thành một thiết bị, có mật độ công suất 411 Wkg⁻¹ và mật độ năng lượng 34,1 Whkg⁻¹ với cửa sổ thế làm việc trong môi trường điện ly nước được lên đến 1,6 V.

Nhóm nghiên cứu của Song cũng sử dụng quy trình tương tự để tổng hợp các vật liệu CoNiS-GO với thioacetamide là nguồn cung cấp lưu huỳnh và hàm lượng GO khác nhau [110]. Thủy nhiệt các tiền chất của Ni, Sn, Mn và GO với thioacetamide khi có mặt để Ni xấp, vật liệu NiS-SnS pha tạp Mn@rGO đã phát triển

ngay trên bề mặt đế Ni, tạo thành điện cực siêu tụ điện không chất kết dính. Điện cực NiS-SnS pha tạp Mn hoạt động trong khoảng cửa sổ thế 0 – 0,6V, trong khi khoảng này đối với điện cực NiS-SnS pha tạp Mn@rGO là -0,85 – 0V [111].

Từ nghiên cứu tổng quan cho thấy, vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp là một hướng nghiên cứu có tiềm năng lớn trong lĩnh vực chế tạo điện cực cho siêu tụ điện. Nhờ sở hữu độ dẫn điện cao, khả năng tham gia phản ứng oxi hóa – khử đa electron, cấu trúc tinh thể linh hoạt và hình thái đa dạng, các sulfide kim loại có thể tạo ra mật độ năng lượng và công suất vượt trội so với nhiều vật liệu điện cực truyền thống. Đặc biệt, khi kết hợp với vật liệu carbon dẫn điện như graphene, rGO hoặc CNT, chúng tạo nên các điện cực lai hóa vừa khai thác được ưu điểm của từng thành phần, vừa khắc phục được hạn chế riêng lẻ về độ bền và điện dung, mở ra triển vọng ứng dụng thực tế cho các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu năng cao. Trên cơ sở đó, luận án tập trung nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất các sulfide kim loại chuyển tiếp CoS, CuCo₂S₄ và MnCo₂S₄ cấu trúc nano, chế tạo và khảo sát tính năng tụ của các điện cực trên cơ sở sulfide kim loại đã tổng hợp được, phân tích cơ chế tích trữ năng lượng của điện cực lai hóa.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

- Các muối kim loại chuyển tiếp, bao gồm cobalt nitrat hexahydrate Co(NO₃)₂, manganese acetylacetonate Mn(acac)₃ 90%, cobalt acetylacetonate Co(acac)₃ 99%, manganese (II) chloride tetrahydrate MnCl₂·4H₂O 99%, đồng (II) chloride dihydrate CuCl₂·2H₂O 99%, cobalt (II) chloride hexahydrate CoCl₂·6H₂O 99% (Sigma-Aldrich) sử dụng trong tổng hợp vật liệu sulfide

- Urea CO(NH₂)₂ và thioure SC(NH₂)₂ (Sigma-Aldrich) sử dụng trong tổng hợp oxide và sulfide kim loại chuyển tiếp

- Bột graphite (kích thước hạt 1 μm, độ sạch 99%), KMnO₄ 99.5%, H₂SO₄ 98%, H₂O₂ 30%, HCl 36,5%, ascorbic acid 99% sử dụng để tổng hợp graphene oxide và graphene oxide dạng khử

- Nitrosonium tetrafluoroborate (NOBF₄) 95% (Merck) sử dụng để chuyển pha hạt nano từ dung môi hữu cơ sang dung môi nước

- Các dung môi hữu cơ ethylene glycol $C_2H_4(OH)_2$, 1-dodecanethiol 98% (DDT), 1-octadecene (ODE), dimethylformamide 99% (DMF), ethanol, hexane, metanol loại tinh khiết của Merck sử dụng trong tổng hợp vật liệu

- Polyvinyl pyrrolidone (PVP), $M_w = 10.000$, của Sigma-Aldrich sử dụng làm chất kết dính

- Phenol tinh khiết của Sigma-Aldrich sử dụng làm dung môi chế tạo điện cực

- Xanthan gum sử dụng làm chất tạo gel trong chế tạo mực in điện cực (Sigma-Aldrich)

- Carbon nano ống (CNT), độ tinh khiết $>99,7\%$, đường kính $0,75 - 3$ nm, chiều dài $1 - 50$ μm , sử dụng làm tăng độ dẫn của vật liệu điện cực (Công nghệ năng lượng mới Xiamen TOB, Trung Quốc)

- Giấy graphite sử dụng làm đế in điện cực (Công nghệ năng lượng mới Xiamen TOB, Trung Quốc)

- KOH (Sigma-Aldrich) sử dụng làm chất điện ly

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở CoS

Tổng hợp CoS theo quy trình thủy nhiệt một bước

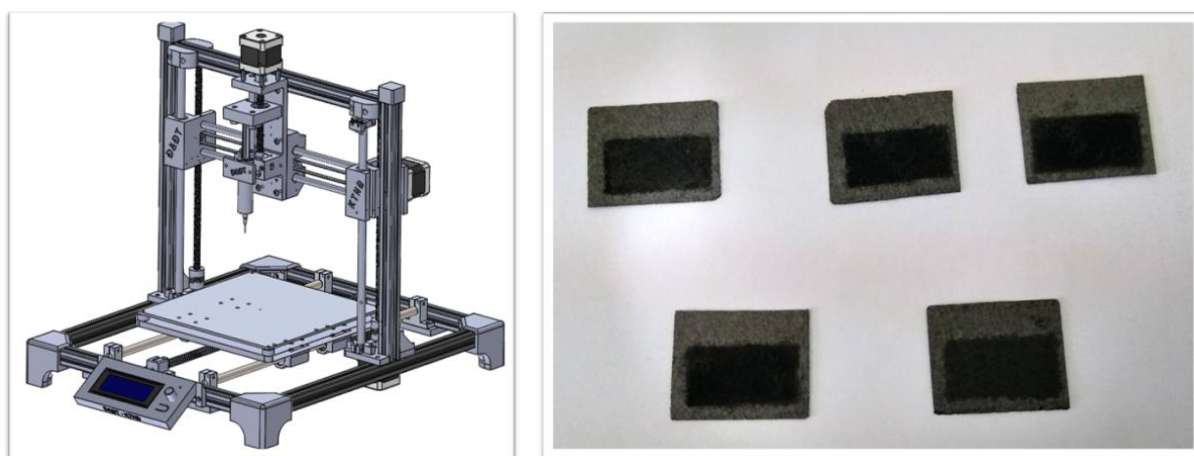
Chuẩn bị 80 mL dung dịch $Co(NO_3)_2$ nồng độ 1 mM và thioure 5 mM trong nước, cho vào autoclave và tiến hành thủy nhiệt ở $180^\circ C$ với các khoảng thời gian khác nhau (3, 6, 9 và 12 giờ). CoS tạo thành được rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy trong tủ sấy chân không ở $60^\circ C$ trong 24 giờ. Sản phẩm được kí hiệu lần lượt là CoS-3, CoS-6, CoS-9 và CoS-12.

Tổng hợp CoS theo quy trình trao đổi anion

Tiến hành thủy nhiệt 80 mL dung dịch hỗn hợp $Co(NO_3)_2$ (1 mM) và ure (5 mM) ở $160^\circ C$ trong 9 giờ, thu được chất rắn Co-Urea. Sau đó, Co-Urea được nung ở $500^\circ C$ trong 3 giờ tạo thành cobalt oxide Co_3O_4 . Phân tán 0,5 g Co_3O_4 trong 80 mL dung dịch chứa nguồn lưu huỳnh (sodium sulfide-SS hoặc thioure-TU) 10 mM rồi thủy nhiệt ở $180^\circ C$ trong 8 giờ để phản ứng trao đổi anion diễn ra. Sản phẩm CoS-SS và CoS-TU thu được sau khi lọc rửa nhiều lần được sấy trong tủ sấy chân không ở $60^\circ C$ trong 24 giờ.

Chế tạo điện cực CoS/CNT

Hòa 50 mg hỗn hợp CoS và CNT với tỉ lệ khối lượng 1:1 vào 10 mL dung dịch hỗn hợp Xanthan gum 5 mgmL⁻¹ và PVP 5 mgmL⁻¹. Khuấy đều dung dịch trong 5 giờ tạo thành mực in, sau đó tiến hành in trực tiếp lên tấm graphite kích thước 20×10 mm (Hình 2.1). Sấy khô điện cực ở 65°C trong tủ sấy chân không trong 6 giờ. Sau khi sấy, khối lượng lớp phủ CoS/CNT là 1±0,002 mg. Điện cực CNT được chế tạo theo quy trình tương tự nhằm mục đích so sánh với các điện cực CoS. Máy in phun 3D sử dụng trong luận án do phòng Kỹ thuật Điện, Điện tử (Viện Kỹ thuật Nhiệt đới) thiết kế và lắp ráp.



Hình 2.1. Mô hình máy in 3D (trái) và các điện cực in CoS/CNT (phải)

2.2.2. Chế tạo điện cực trên cơ sở CuCo₂S₄

Tổng hợp CuCo₂S₄/rGO

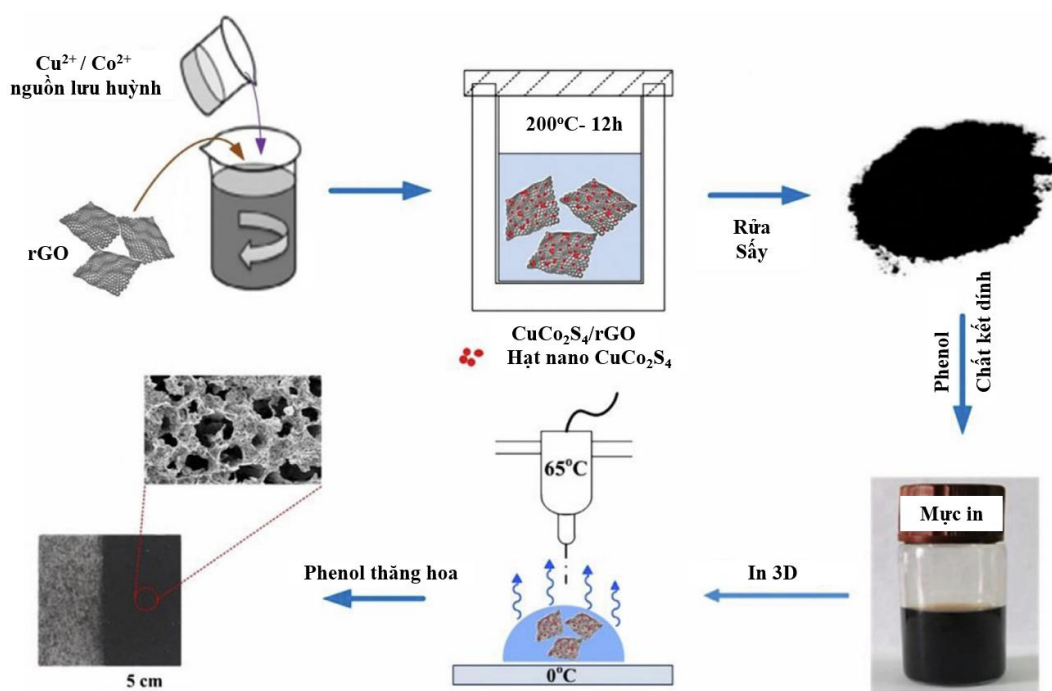
rGO được chế tạo bằng cách khử GO (tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến [112]) sử dụng ascorbic acid theo quy trình sau: trộn 50 mL dung dịch GO 0,1 mg/mL với 50 mL ascorbic acid 0,1 M, khuấy và gia nhiệt hỗn hợp tới 70°C, giữ ở nhiệt độ này trong 30 phút, thu hồi rGO bằng thiết bị ly tâm.

Phân tán 150 mg rGO trong 40 mL nước cất và rung siêu âm trong 1 giờ, tạo thành dung dịch A. Dung dịch B bao gồm CuCl₂.2H₂O 25 mM, CoCl₂.6H₂O 50 mM và thioure 1,25 M. 40 mL. Cho từ từ 40 mL dung dịch B vào dung dịch A, khuấy liên tục trong 1 giờ. Tiến hành thủy nhiệt hỗn hợp ở 200°C trong 12 giờ tạo thành CuCo₂S₄/rGO. Sản phẩm được rửa nhiều lần với nước cất và tách khỏi chất dư bằng ly tâm rồi sấy trong tủ sấy chân không ở 60°C trong 24 giờ.

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

Điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được chế tạo bằng phương pháp in phun 3D. Mực in bao gồm 5 mg hỗn hợp $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ (80% k.l.) và PVP (20% k.l.) phân tán trong 10 mL phenol ở 60°C trên máy khuấy từ gia nhiệt. Syringe của máy in được gia nhiệt đến 65°C để tránh đông mực, bề mặt bàn in được đặt ở 0°C . Như vậy ngay sau khi mực được in từ syringe lên tấm graphite đặt trên bàn in, lớp phủ với thành phần phenol hóa rắn sẽ được định hình, sau đó được giữ ở nhiệt độ phòng cho đến khi phenol thăng hóa hết. Lớp phủ $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ thu được có kích thước $2 \times 1 \times 0,02$ (cm) và khối lượng 0,5 mg.

Quy trình tổng hợp và chế tạo điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được mô tả trong hình 2.2.



Hình 2.2. Quy trình chế tạo điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

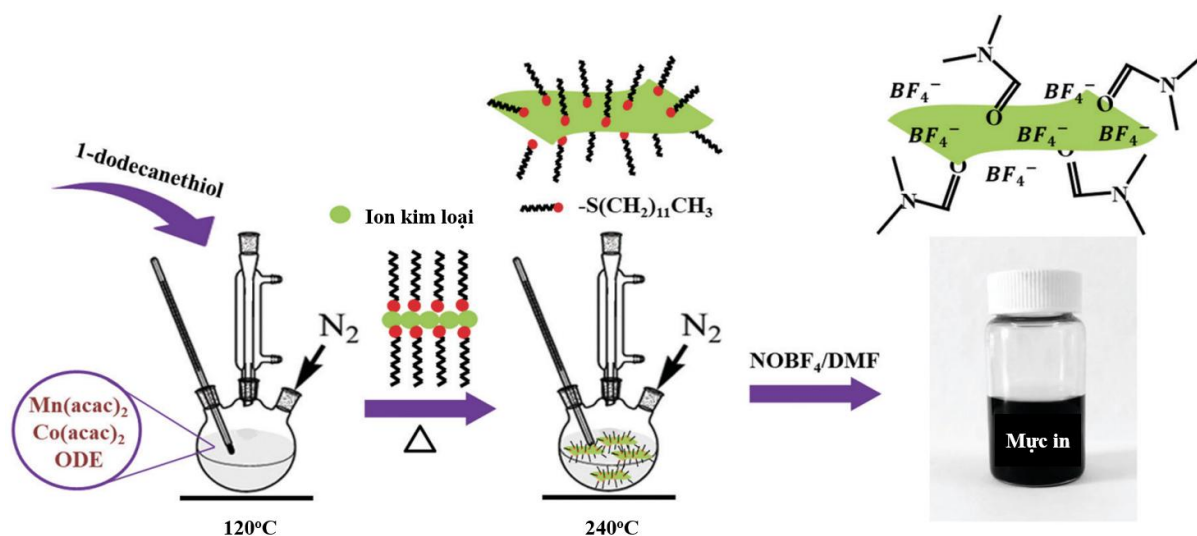
2.2.3. Chế tạo điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4

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 như trong các công bố trước đây của nhóm PGS.TS. Lê Trọng Lư [113], [114]. Cụ thể, 2 mmol $\text{Mn}(\text{acac})_2$ và 4 mmol $\text{Co}(\text{acac})_2$ được hòa vào trong 30 mL ODE trong bình tròn 3 cổ, sục khí nitrogen vào dung dịch hỗn hợp trong vòng 30 phút. Bình phản ứng được gia nhiệt đến 120°C , cho nhanh 10 mmol DDT vào. Hỗn

hợp phản ứng được khuấy liên tục và duy trì ở 240°C trong 30 phút, rồi để nguội đến nhiệt độ phòng. Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ được rửa nhiều lần với hỗn hợp etanol và hexane. Cuối cùng, $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ được biến tính bằng NOBF_4 để có thể tan tốt trong các dung môi phân cực. 5 mg $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ biến tính với NOBF_4 được phân tán trong 10 mL dung môi DMF tạo thành dung dịch mực in. Tiến hành in lên đế graphite tạo thành lớp phủ MnCo_2S_4 kích thước 2×1 (cm) và sấy khô ở 100°C trong 4 giờ.

Quy trình chế tạo vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ được thể hiện trong hình 2.3.



Hình 2.3. Quy trình tổng hợp và chế tạo mực in $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$

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. 2 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 4 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hòa vào trong 30 mL ODE trong bình tròn 3 cổ, sục khí nitrogen vào dung dịch hỗn hợp trong vòng 30 phút. Bình phản ứng được gia nhiệt đến 140°C, cho nhanh 6 mmol DDT vào. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục và duy trì ở 290°C trong 60 phút. Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NPs}$ được rửa nhiều lần với hỗn hợp etanol và hexane rồi quay ly tâm trong 5 phút với tốc độ 10.000 rpm. Cuối cùng, $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NPs}$ được 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 10 mg hỗn hợp nano $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NPs}$, rGO và PVP, theo tỉ lệ khối lượng 45:45:10, phân tán trong 10 mL DMF. Tiến hành in 3D trên tấm graphite kích thước 2×1 (cm), khối lượng lớp phủ $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sau khi sấy

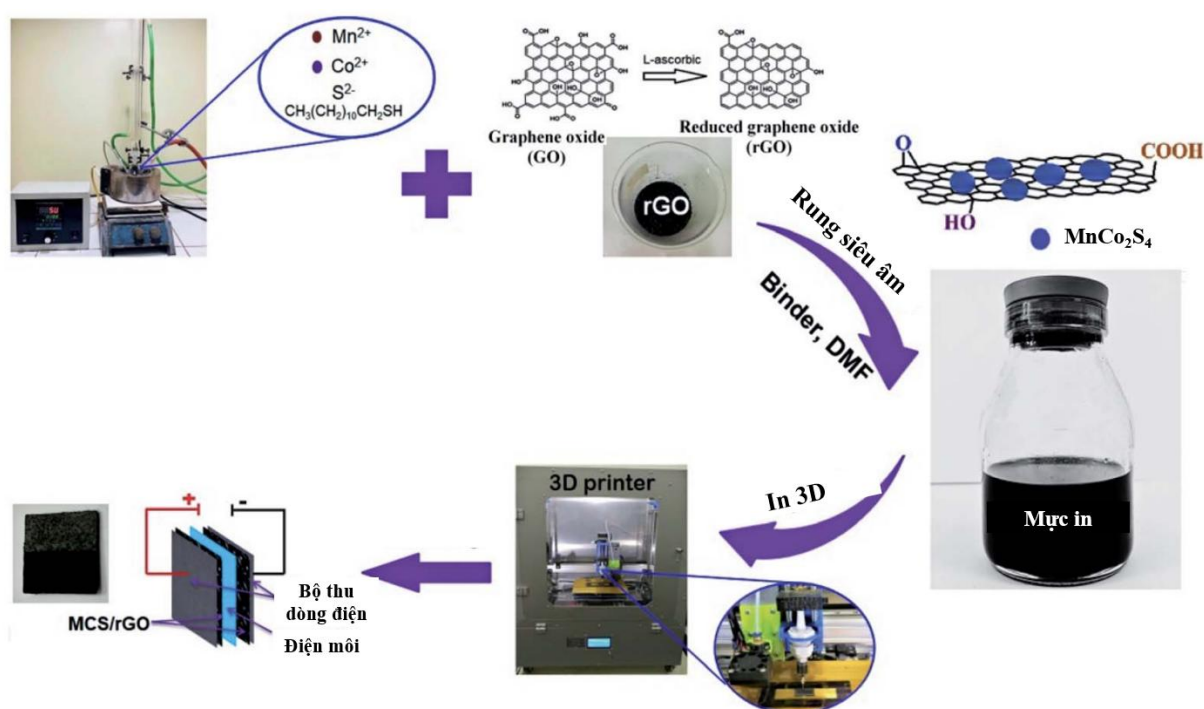
khô đạt 0,5 mg. Điện cực MnCo_2S_4 –NPs cũng được chế tạo theo quy trình tương tự để đối chứng.

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 :

- **Siêu tụ điện** gồm hai điện cực MnCo_2S_4 –NS.
- **Siêu tụ điện** gồm hai điện cực composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Cả hai siêu tụ điện đều sử dụng vách ngăn cellulose và dung dịch điện ly KOH 6M. Quy trình chế tạo siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được thể hiện trong hình 2.4.



Hình 2.4. Quy trình tổng hợp và chế tạo nguyên mẫu siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

2.3. Phương pháp đặc trưng tính chất

2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử

Kính hiển vi điện tử (Electron Microscope – EM) là một thiết bị sử dụng chùm electron để tạo ra hình ảnh của mẫu vật. Thiết bị này có khả năng phóng đại cao hơn và khả năng phân giải lớn hơn rất nhiều so với kính hiển vi quang học. EM có hai loại chính là kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission electron microscope - TEM) và kính hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscope - SEM). SEM cung cấp thông tin về bề mặt của mẫu và thành phần của nó còn TEM cung cấp thông tin

có giá trị về cấu trúc bên trong của mẫu, chẳng hạn như cấu trúc tinh thể, hình thái và thông tin trạng thái ứng suất.

Trong nghiên cứu này, hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét X Hitachi S-4800, cấu trúc vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010-JOEL (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNV.

2.3.2. Phương pháp tán sắc năng lượng tia X

Khi chùm tia điện tử được chiếu vào một điểm chọn lọc của mẫu, electron trong nguyên tử bị doping nhảy lên trạng thái năng lượng cao hơn. Trạng thái năng lượng cao hơn này không bền, rất nhanh trở về trạng thái ban đầu và phát ra một photon ứng với năng lượng chênh lệch của hai mức năng lượng ($\Delta E = h\nu$) và đặc trưng cho từng nguyên tố. Cường độ bức xạ phát ra phụ thuộc vào hàm lượng của nguyên tố trong mẫu. Bằng cách phân tích các bước sóng và cường độ bức xạ, phổ tán sắc năng lượng tia X giúp xác định thành phần nguyên tố và hàm lượng nguyên tố có trong một điểm phân tích. Kỹ thuật phân tích này được gọi là phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy dispersive X-ray spectroscopy – EDX). Có nhiều thiết bị phân tích EDX nhưng chủ yếu EDX được phát triển trong các kính hiển vi điện tử, ở đó các phép phân tích đều được thực hiện nhờ các chùm tia điện tử có năng lượng cao và được thu hẹp nhờ các thấu kính.

Nghiên cứu này thu phổ EDX từ thiết bị tích hợp với kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNV.

2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (X ray diffraction – XRD) là một kỹ thuật phân tích quan trọng cho phép xác định cấu trúc tinh thể và thành phần pha của vật liệu rắn. Trong nhiễu xạ bột, mẫu vật liệu bột được trải trên đế phẳng dưới dạng lớp mỏng cỡ vài mg. Tia X được chiếu tới mẫu và cường độ tia nhiễu xạ được thu lại bằng detector. Khi mẫu được quay với tốc độ θ thì detector quay với tốc độ 2θ , từ đó vẽ ra được giản đồ nhiễu xạ của mẫu. Sự kết hợp giản đồ nhiễu xạ và phương trình Wulff – Bragg cho phép suy ra cấu trúc và thông số mạng của từng pha chứa trong mẫu bột, cũng như xác định sự phân bố và vị trí nguyên tử trong tinh thể.

Pha tinh thể của các vật liệu trong nghiên cứu này được xác định bằng nhiễu xạ tia X trên máy D8 Advance Bruker (Đức) tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên (Đại học Quốc gia Hà Nội) với bức xạ CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) hoạt động ở điện áp 35 kV và cường độ 25 mA, góc quét 2θ từ 10° ÷ 70° .

2.3.4. Phổ quang điện tử tia X

Năng lượng liên kết của điện tử trong nguyên tử phụ thuộc vào loại nguyên tử và môi trường hóa học xung quanh và được xác định nhờ động năng của các quang điện tử. Thiết bị XPS thu lại và phân tích các năng lượng này. Phổ XPS biểu diễn số lượng electron được phát hiện và năng lượng liên kết của chúng. Các đỉnh đặc trưng trong phổ XPS tương ứng với cấu hình electron của các electron có trong nguyên tử. Số lượng các electron phát hiện được trong mỗi đỉnh đặc trưng tỉ lệ với lượng nguyên tử nguyên tố đó có trong vùng chiếu tia. Vì vậy, phổ quang điện tử tia X là một kỹ thuật quang phổ định lượng giúp phân tích thành phần nguyên tố, công thức thực nghiệm, trạng thái hóa học và trạng thái hóa trị của các nguyên tố.

Kết quả phân tích năng lượng liên kết của nghiên cứu này thu được từ máy quang phổ tán sắc năng lượng JPS-9030 (JOEL, Nhật Bản) tại công ty Samsung.

2.3.5. Phương pháp đo độ nhớt

Thế zeta là phép đo mức độ của lực đẩy tĩnh điện hoặc điện tích ở lớp bao xung quanh một hạt lơ lửng và là một trong những thông số cơ bản đánh giá độ ổn định của một hệ phân tán. Khi giá trị thế zeta gần bằng zero, các lực này rất yếu và hệ phân tán trở nên không ổn định, hạt có khuynh hướng kết dính lại nhau. Mặt khác, khi thế zeta âm hay dương trong khoảng ($\pm 30 \text{ mV}$), thì đó sẽ là một hệ ổn định tĩnh điện, tại đây hạt sẽ không bao giờ kết dính lại với nhau.

Luận án đã sử dụng máy đo điện thế zeta Zetasizer Nano XS (ZEN 3600, Anh Quốc) đặt tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới để đánh giá độ ổn định của dung dịch hạt nano MnCo₂S₄-NS trong dung môi DMF với nồng độ 0,5 mg/mL.

2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng

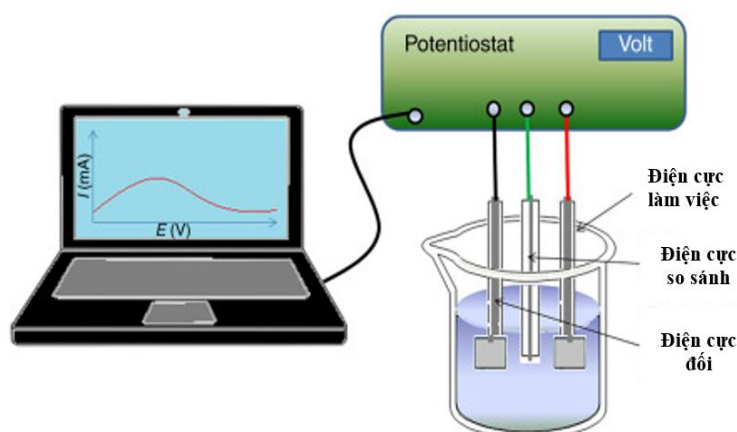
Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) là phương pháp được sử dụng để xác định sự thay đổi khối lượng của mẫu theo nhiệt độ hoặc thời gian, qua đó đánh giá độ ổn định nhiệt, hàm lượng tạp chất hoặc dung môi, và quá trình phân hủy vật liệu. Kết

qua TGA cho phép xác định các giai đoạn mất khối lượng tương ứng với sự bay hơi dung môi, phân hủy hữu cơ hoặc chuyển pha của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, phổ TGA của mẫu được ghi lại bằng thiết bị TGA 209F (Netzsch, Đức) với tốc độ gia nhiệt $10\text{ }^{\circ}\text{C/phút}$ trong môi trường nitơ (N_2) nhằm tránh quá trình oxi hóa.

2.3.7. Các phương pháp điện hóa

Nghiên cứu này sử dụng hệ ba điện cực để khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu và điện cực siêu tụ điện. Ba điện cực này bao gồm: Điện cực làm việc, điện cực Calomel làm điện cực so sánh, và điện cực Platinum làm điện cực đối (Hình 2.5). Hệ khảo sát mẫu siêu tụ điện được lắp đặt tương tự, với hai cực của siêu tụ điện và điện cực Calomel. Trong tất cả các thí nghiệm, dung dịch KOH 6M được sử dụng làm dung dịch điện ly.



Hình 2.5. Hệ ba điện cực trong khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu siêu tụ điện

Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn

Kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn dùng để khảo sát các quá trình oxi hóa khử, phân tích các phản ứng điện hóa giữa các ion và các nguyên tử trên bề mặt điện cực, phân tích các phản ứng trao đổi điện tích giữa các ion trong dung dịch điện ly và electron trên bề mặt điện cực, tìm hiểu các phản ứng trung gian và định tính cơ chế phản ứng điện cực. Vì vậy kỹ thuật này đặc biệt phù hợp để nghiên cứu cơ chế tích trữ năng lượng của siêu tụ điện.

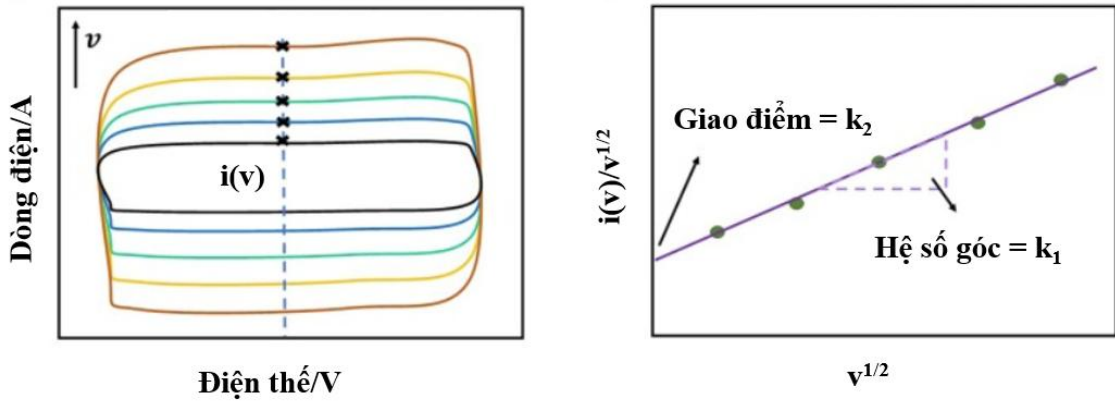
Theo Dunn và các cộng sự, dòng điện đỉnh được quan sát tại một điện thế không đổi có thể được quy cho hai cơ chế riêng biệt: Quá trình điện dung và quá trình khuếch tán (Hình 2.6). Vì dòng điện bị kiểm soát bởi sự khuếch tán phải là một hàm

của $v^{1/2}$ đối với điện cực phẳng và dòng điện bị kiểm soát bởi điện dung là một hàm của v , mối quan hệ giữa dòng điện tại một điện thế cố định được biểu diễn trong phương trình:

$$i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (2.1)$$

$$i(v)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (2.2)$$

Trong đó k_1 và k_2 lần lượt biểu diễn hệ số các quá trình điện dung và quá trình khuếch tán. Để xác định các giá trị k_1 và k_2 , nghiên cứu này đã xác định giá trị $i(v)$ tại điện thế cố định từ đường CV ở các tốc độ quét khác nhau. Từ đó, biểu diễn sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ thì k_1 là hệ số góc của đồ thị và k_2 là giao điểm của đồ thị với trục y [115].



Hình 2.6. Phương pháp Dunn [115]

Điện dung riêng C_s của điện cực được tính từ số liệu CV [116] theo phương trình sau:

$$C_s = \frac{1}{2 \times m \times v \times \Delta V} \int_{v_0}^v I(V) dV \quad (2.3)$$

Ở tốc độ quét thấp hơn, thời gian để các ion điện ly được hấp thụ/giải hấp trên bề mặt điện cực lâu hơn, giá trị C_s do đó cao hơn.

Phương pháp phóng nạp dòng tĩnh

Kỹ thuật phóng nạp dòng tĩnh (Galvanostatic charging – discharging – GCD) áp đặt dòng điện cố định và đo sự thay đổi điện thế theo thời gian hoặc theo dung lượng. Kết quả đo GCD cho phép tính toán điện dung riêng C_{CD} , mật độ năng lượng, và mật độ công suất [116] theo các phương trình sau:

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (2.4)$$

Trong đó: I , Δt , ΔV , m lần lượt là dòng xả (A), thời gian xả (s), cửa số thế (V), và khối lượng vật liệu điện cực (g).

$$E = \frac{1}{2} C_s (\Delta V)^2 \quad \text{và} \quad P = \frac{I \times \Delta V}{m} \quad (2.5)$$

Với ΔV là cửa số thế, C_s là điện dung riêng, I là dòng điện không đổi, m là khối lượng của siêu tụ điện, E là mật độ năng lượng riêng được ghi ở đơn vị Whkg^{-1} , và P là mật độ công suất riêng được ghi ở đơn vị Wkg^{-1} . Như vậy, mật độ dòng càng cao, mật độ năng lượng tăng nhưng mật độ công suất giảm.

Kỹ thuật đo GCD còn được sử dụng để xác định tuổi thọ của siêu tụ điện, cụ thể là theo dõi khả năng duy trì điện dung sau nhiều chu kỳ phóng nạp.

Hiệu suất Coulombic là thước đo mức độ chuyển điện tử trong các thiết bị, cho biết bao nhiêu % năng lượng tích trữ trong thiết bị được chuyển hóa và giải phóng. Đánh giá được hiệu suất này, các nhà nghiên cứu có thể tiếp tục tìm kiếm các phương thức nâng cao hiệu quả hoạt động của điện cực và vật liệu điện cực [117]. Từ kết quả GCD trong nhiều chu kỳ phóng nạp, hiệu suất Coulombic được tính theo công thức sau:

$$\eta = t_D/t_C \times 100 \% \quad (2.6)$$

Trong đó, η là hiệu suất Coulombic, t_D là thời gian phóng và t_C là thời gian nạp ở cùng mật độ dòng.

Đối với các điện cực siêu tụ điện tích trữ năng lượng dựa trên các phản ứng Faradaic hoặc các điện cực EDLC mà có các quá trình suy thoái, đường phóng nạp dòng tĩnh không tuyến tính. Hiệu suất Coulombic cần được tính theo tỉ lệ năng lượng phóng và nạp [117]:

$$\eta_E = E_D/E_C \times 100 \% \quad (2.7)$$

Trong đó, η_E là hiệu suất năng lượng, E_D và E_C lần lượt là năng lượng phóng và nạp trong cùng một chu kỳ khảo sát. Giá trị năng lượng này bằng diện tích đường phóng hoặc đường nạp.

Phổ tổng trở điện hóa

EIS dựa trên sự nhiễu loạn của một hệ thống điện hóa ở trạng thái cân bằng, thông qua việc áp tín hiệu hình sin (điện áp xoay chiều hoặc điện áp một chiều) trên một dải tần số rộng và theo dõi phản ứng của hệ thống (dòng điện hoặc điện áp tương

ứng) đối với nhiễu loạn được áp dụng đó. Sự lệch pha và tổng trở cho phép phân tích sự khuếch tán, động học, tích điện lớp kép, phản ứng Faradaic của hệ điện hóa [118].

Trong nghiên cứu này, EIS được biểu diễn bằng đồ thị Nyquist. Giao điểm của đồ thị Nyquist và trục x cho biết giá trị điện trở chất điện ly trong dung dịch hoặc điện trở mạch tương đương (hay còn gọi là điện trở trong – tổng trở của chất điện ly, điện cực và điện trở tiếp điểm giữa điện cực và bộ thu dòng điện). Đường kính của cung bán nguyệt ở vùng tần số cao tương ứng với điện trở chuyển điện tích. Giá trị điện trở chuyển điện tích cho biết cơ chế trao đổi điện tích diễn ra nhanh hay chậm. Hiện tượng chuyển điện tích trên giao diện điện cực – chất điện ly có thể xảy ra khi cung bán nguyệt mở rộng từ vùng tần số cao đến trung bình. Đường thẳng góc 45° ở vùng tần số trung bình cung cấp thông tin về giới hạn vận chuyển ion trong điện cực xốp, giới hạn vận chuyển ion trong dung dịch điện ly, hoặc quãng đường vận chuyển ion từ dung dịch điện ly đến điện cực xốp không đồng nhất (do kích thước các lỗ xốp của điện cực không đồng nhất). Đường thẳng góc 90° ở vùng tần số thấp cho thấy sự hình thành lớp tích điện kép ở giao diện điện cực và chất điện ly [119].

Phương pháp phổ biến để phân tích phổ tổng trở là sử dụng sơ đồ mạch tương đương, trong đó hoạt động điện hóa của một điện cực được thể hiện bằng một mạch điện. Các thành phần trong sơ đồ mạch tương đương cũng chính là các thành phần mạch điện thông thường như là điện trở, tụ điện, cuộn cảm [120].

Trong nghiên cứu này, các kỹ thuật phân tích tính chất điện hóa bao gồm quét thế vòng tuần hoàn (CV), phóng nạp dòng tĩnh (GCD) và tổng trở (EIS) được trên máy Biologic VSP-300 (Pháp) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

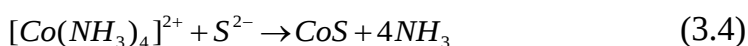
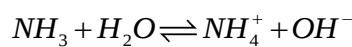
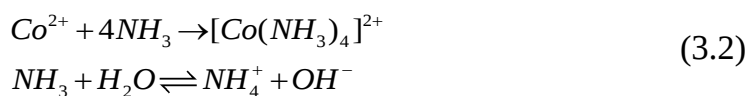
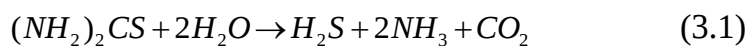
Trong luận án này, CoS được tổng hợp theo hai quy trình, quy trình thủy nhiệt một bước và quy trình trao đổi anion. Các tính chất của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp: SEM, EDX, XRD, XPS. Điện cực siêu tụ điện được chế tạo từ các vật liệu CoS đã tổng hợp và CNT bằng phương pháp in phun 3D. Tính chất điện hóa của điện cực được khảo sát bằng các phương pháp CV, GCD, EIS.

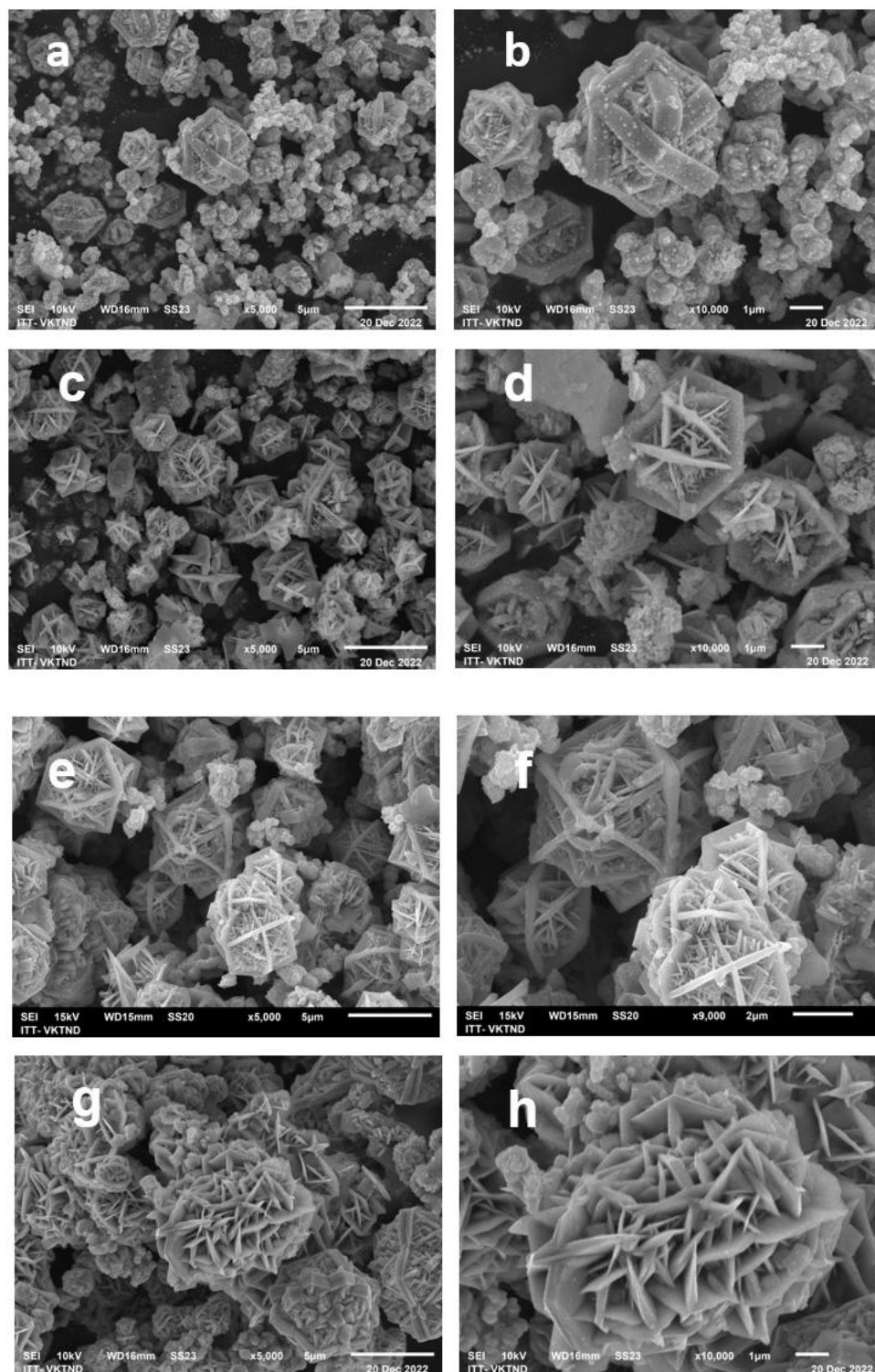
3.1.1. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

3.1.1.1. Đặc trưng tính chất vật liệu CoS

Hình thái cấu trúc các vật liệu CoS tổng hợp ở các thời gian khác nhau được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), kết quả trình bày trên hình 3.1. Các ảnh SEM cho thấy quá trình phát triển hình thái tinh thể CoS phụ thuộc mạnh vào thời gian phản ứng. Kích thước hạt phát triển lớn hơn khi kéo dài thời gian tổng hợp. Hạt CoS-3 (Hình 3.1a, b) có dạng tinh thể khối đa diện, kích thước micro, hình thái không đồng đều, bề mặt còn khá trơn nhẵn. Ở một số hạt CoS-3, một số thanh nano mọc trên bề mặt và đan xen với nhau. Sau 6 giờ, các hạt CoS-6 (Hình 3.1c, d) có cấu trúc xốp và hình thái đồng đều hơn so với CoS-3, bên trong chứa nhiều tấm nano mảnh mọc song song hoặc chéo nhau. Khi kéo dài thời gian phản ứng đến 9 giờ (Hình 3.1 e, f), mật độ các tấm nano tăng mạnh, phủ kín gần như toàn bộ bề mặt hạt. Cuối cùng, CoS-12 (Hình 3.1g, h) đã phát triển thành các tinh thể đa diện lớn bao gồm các tấm nano mọc hướng ra ngoài dày đặc và sắc nhọn.

Sự hình thành và phát triển vật liệu có thể được giải thích bằng cơ chế Ostwald ripening. Nhiệt độ và áp suất cao thúc đẩy sự phân hủy của thioure, giải phóng các ion S^{2-} . Ion S^{2-} kết hợp với các ion Co^{2+} tạo thành CoS. Chuỗi phản ứng tạo thành tinh thể CoS như sau [121]:





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)

Sự hình thành các hạt tinh thể nhỏ xảy ra trong dung dịch siêu bão hòa và sau đó là sự phát triển tinh thể. Bề mặt của các mầm tinh thể này cung cấp nhiều vị trí có năng lượng cao để các hạt phát triển các góc cạnh [122]. Các phân tử thioure chưa bị nhiệt phân có thể đóng vai trò điều hướng sự phát triển hạt vật liệu bằng cách tạo các

liên kết phối trí giữa nguyên tử Co trên bề mặt CoS, khiến CoS có xu hướng phát triển thành các tấm 2D trên cơ sở khối đa diện ban đầu. Theo định luật Gibbs – Thomson, độ tan của các hạt có kích thước lớn nhỏ hơn độ tan của các hạt có kích thước nhỏ hơn, vì vậy theo thời gian tổng hợp, các hạt vật liệu sẽ lớn dần [121].

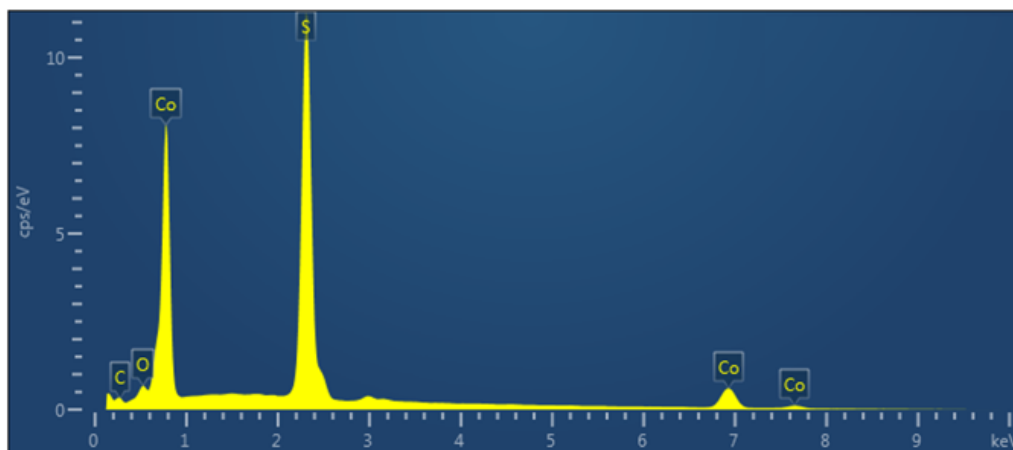
Thành phần nguyên tố của các vật liệu CoS được phân tích bằng thiết bị tán sắc năng lượng tia X tích hợp với kính hiển vi điện tử quét. Hình 3.2 biểu diễn phổ EDX của CoS-3, hình 3.3 (Phụ lục) biểu diễn phổ EDX của CoS-6÷12 và bảng 3.1 liệt kê tỉ lệ nguyên tử các nguyên tố của các mẫu CoS tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau. Các phổ EDX đều cho thấy đỉnh đặc trưng của nguyên tố Co và S, ngoài ra còn có C và O. Hàm lượng O tăng dần cùng thời gian phản ứng, cho thấy có khả năng CoS bị oxy hóa ở nhiệt độ cao. Thời gian tổng hợp càng dài, hàm lượng O càng cao. Lượng C được phát hiện có thể là tín hiệu của nền hoặc sự phân hủy và bay hơi không hoàn toàn của các phân tử thiourea trên bề mặt hạt.

Bảng 3.1. Thành phần nguyên tử mỗi nguyên tố trong các vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian phản ứng khác nhau

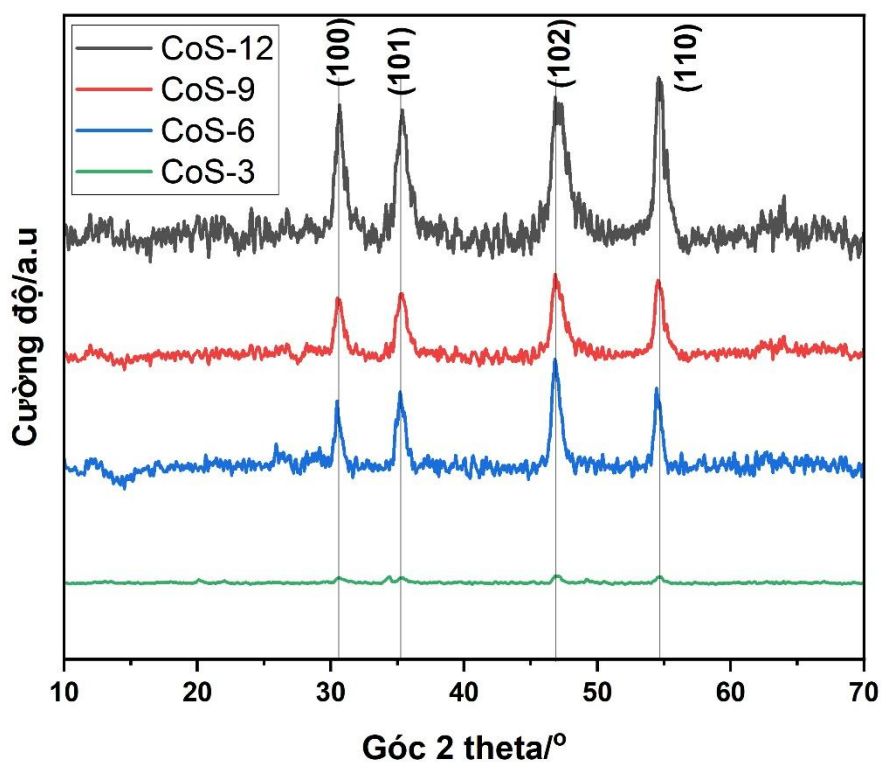
Nguyên tố	Tỉ lệ nguyên tử (%)			
	CoS-3	CoS-6	CoS-9	CoS-12
S	44,0	43,2	42,6	42,1
Co	47,3	44,1	41,8	41,3
C	5,6	7,6	8,8	7,6
O	3,1	5,1	6,8	9,0

Giản đồ XRD của vật liệu tổng hợp ở các thời gian khác nhau được trình bày trên hình 3.4. Giản đồ XRD của các mẫu đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng ở vị trí 30.6° , 35.3° , 46.9° và 54.4° tương ứng với các mặt (100), (101), (102) và (110), phù hợp với cấu trúc tinh thể của khoáng chất Jaipurite – CoS lục giác (JCPDS#65 – 3418). Việc không quan sát thêm bất kỳ đỉnh phụ nào của các pha cobalt oxide hoặc các sulfide khác chứng tỏ quy trình tổng hợp đã tạo ra vật liệu CoS có độ tinh khiết pha cao. Cường độ đỉnh nhiễu xạ tăng dần theo thứ tự $\text{CoS-3} < \text{CoS-6} < \text{CoS-9} < \text{CoS-12}$, đồng thời độ sắc nét của đỉnh cũng được cải thiện rõ rệt, phản ánh mức độ kết tinh tăng lên khi điều kiện tổng hợp được kéo dài hoặc gia tăng. Ngược lại, mẫu

CoS-3 thể hiện các đỉnh rộng và cường độ thấp, đặc trưng cho kích thước tinh thể nhỏ và mức độ trật tự mạng thấp, cho thấy quá trình tạo mầm–phát triển hạt bị giới hạn về động học trong điều kiện tổng hợp ngắn nhất. Đáng chú ý, vị trí các đỉnh hầu như không thay đổi giữa các mẫu, chứng tỏ thông số mạng của CoS được duy trì ổn định và không có biến dạng mạng hoặc thay đổi thành phần đáng kể trong suốt quá trình tổng hợp. Đây là cơ sở quan trọng để lý giải sự khác biệt về tính chất điện hóa giữa các mẫu trong các phân phân tích tiếp theo.



Hình 3.2. Phổ EDX của CoS-3



Hình 3.4. Giản đồ XRD của CoS tổng hợp ở các thời gian tổng hợp khác nhau

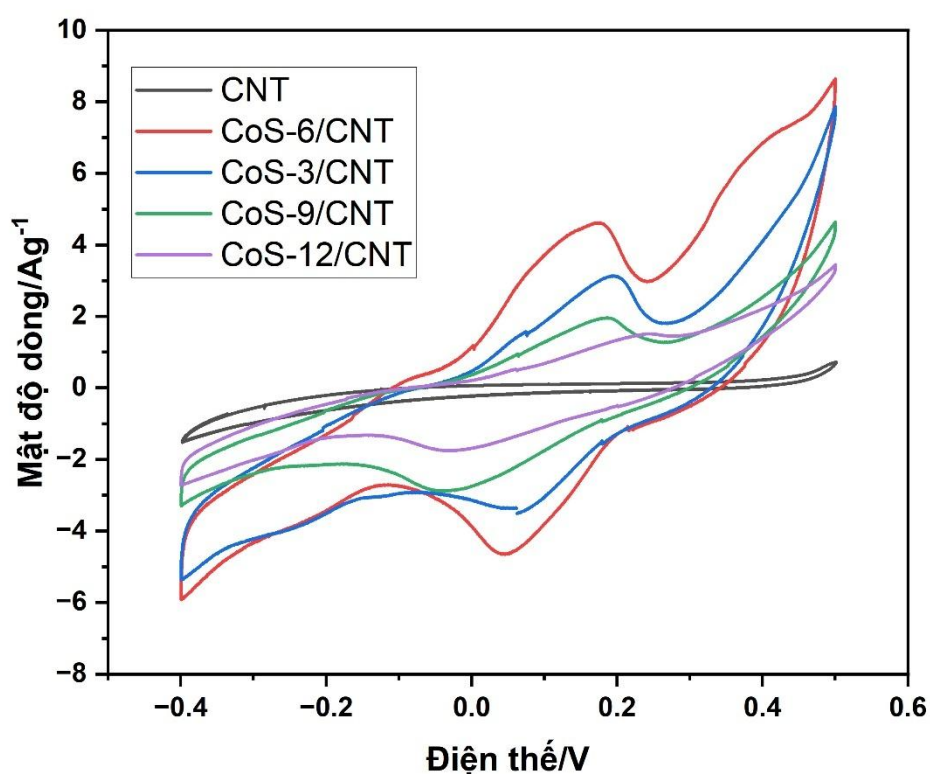
3.1.1.2. Khảo sát tính năng tụ của điện cực CoS/CNT

Mực in được chế tạo từ CoS và CNT theo tỉ lệ khối lượng 1:1 được phân tán trong nước chứa chất tạo gel xathan gum và chất kết dính PVP. Các điện cực CoS/CNT được chế tạo bằng phương pháp in 3D trực tiếp trên các tấm graphite (mục 2.2.1). Tính chất điện hóa của điện cực được khảo sát sử dụng bình điện hóa ba điện cực trong dung dịch điện ly KOH 6M.

Đường CV của các điện cực CNT và CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mV/s trong khoảng thế $-0.4 - 0.6$ V (so với điện cực SCE) được biểu diễn trong hình 3.5. Đường CV của điện cực CNT có dạng hình elip đối xứng, đặc trưng cho hành vi điện dung lớp kép. Diện tích đường CV của điện cực CNT rất nhỏ so với các điện cực CoS/CNT, gợi ý rằng sự đóng góp của CNT vào điện dung riêng của các điện cực CoS/CNT là không đáng kể. Đường CV của cả bốn mẫu điện cực CoS/CNT đều bị biến dạng so với hình chữ nhật của các vật liệu tích điện lớp kép với các đỉnh oxi hóa khử rõ rệt. Các đỉnh oxi 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. Bảng 3.2 cho thấy điện dung riêng của các điện cực ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} , trong đó điện dung riêng của CoS-6/CNT là lớn nhất. Kết quả này được cho là do độ kết tinh của vật liệu CoS-6 tốt hơn so với CoS-3. Ngoài ra, mặc dù kích thước CoS-6 lớn hơn so với CoS-3 nhưng trên bề mặt hạt lại hình thành cấu trúc xốp rỗng rõ ràng. So sánh về kích thước của CoS-6÷12, kích thước của CoS-6 là nhỏ nhất. Vì vậy, kết quả này gợi ý rằng hình thái, kích thước và độ kết tinh của CoS-6 là thuận lợi nhất đối với hoạt động điện hóa.

Bảng 3.2. Điện dung riêng của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}

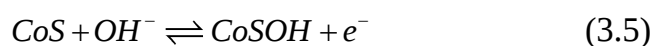
Điện cực	Điện dung riêng (Fg^{-1})
CoS-3/CNT	287,3
CoS-6/CNT	416,7
CoS-9/CNT	187,3
CoS-12/CNT	128,8



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

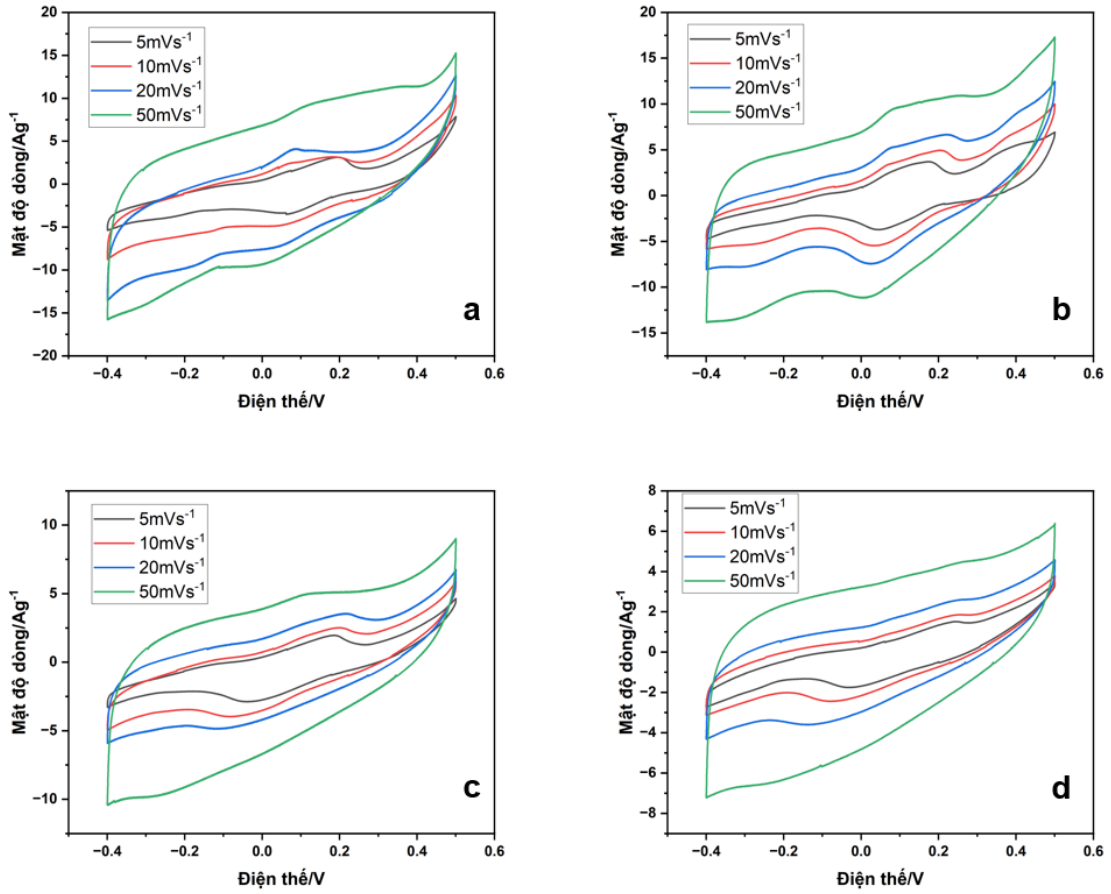
Hình 3.6 cho thấy kết quả CV của các điện cực CoS/CNT ở các tốc độ quét từ 5 mVs^{-1} đến 50 mVs^{-1} . Khi tốc độ quét tăng lên, đỉnh anode chuyển dịch dần về phía điện thế dương hơn, đồng thời với sự dịch chuyển về hướng âm điện hơn của đỉnh cathode. Ở tốc độ quét càng cao, hình dạng đường CV càng tiệm cận với hình chữ nhật. Tuy vậy, kể cả ở tốc độ quét 50 mV/s vẫn có thể quan sát thấy các đỉnh oxi hóa khử ở tất cả các mẫu khảo sát.

Phương trình phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch diễn ra trên bề mặt vật liệu CoS như sau:



Phản ứng oxi hóa khử diễn ra trên bề mặt vật liệu, vì vậy diện tích bề mặt càng lớn thì hiệu quả tích trữ năng lượng càng cao. Mặc dù CoS-3 có kích thước chung nhỏ hơn, nhưng CoS-6 có cấu trúc nano với các tấm 2D mỏng hơn. Khảo sát tính chất điện hóa cho thấy điện cực CoS-6/CNT tích trữ năng lượng hiệu quả nhất, nghĩa là

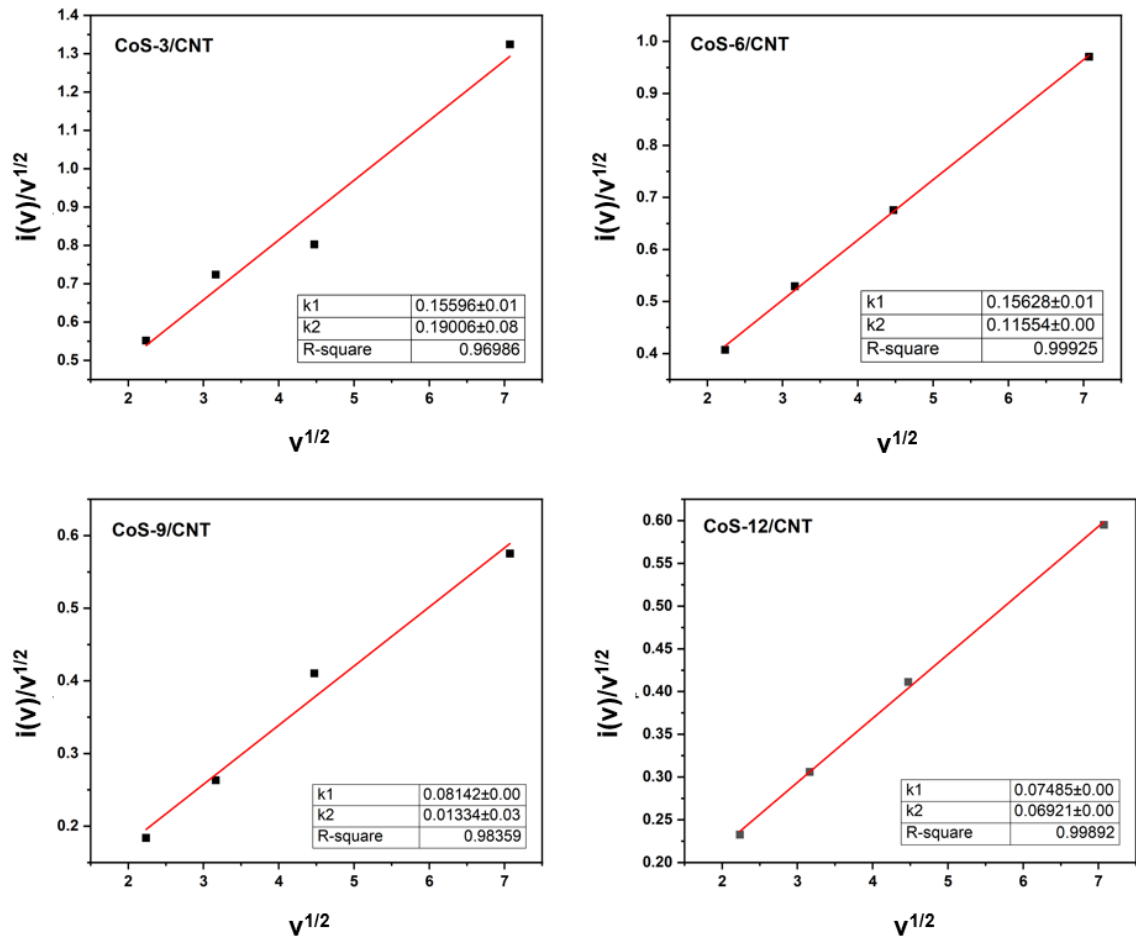
các tấm 2D của CoS-6 đã rút ngắn quãng đường khuếch tán của các ion trong dung dịch điện ly so với kích thước nhỏ của CoS-3.



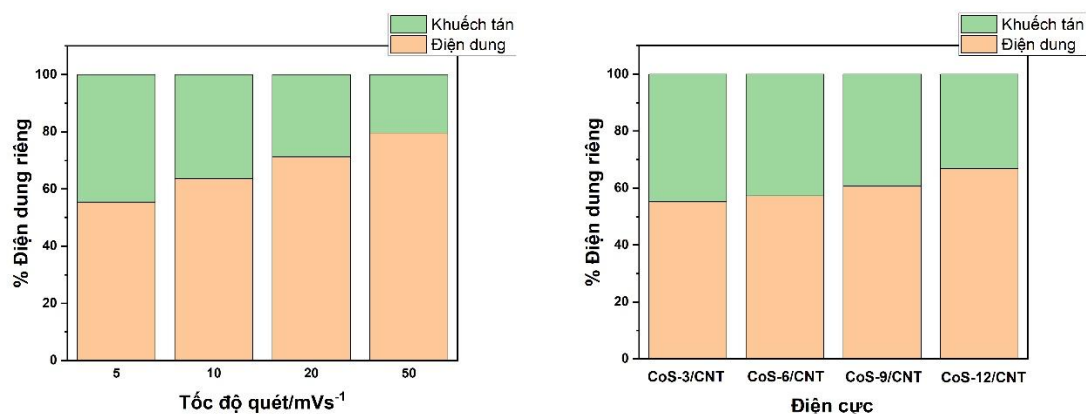
Hình 3.6. Đường CV trong dung dịch KOH 6M ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực: (a) CoS-3/CNT, (b) CoS-6/CNT, (c) CoS-9/CNT và (d) CoS-12/CNT

Từ đường CV ở các tốc độ quét từ 5 đến 50 mVs⁻¹ của các mẫu điện cực CoS/CNT, xác định được giá trị $i(v)$ tại điện thế cố định 0,0 V và biểu diễn sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$, kết quả trình bày trong hình 3.7. Hệ số k_1 và k_2 của dòng điện dung và dòng khuếch tán được xác định từ đồ thị này, từ đó phân tích đóng góp của quá trình trao điện dung và quá trình khuếch tán của mỗi điện cực, kết quả biểu diễn trên hình 3.8a và bảng 3.3 [115]. Ở tốc độ quét 5 mVs⁻¹, sự đóng góp của cả hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực CoS-6 tương đối cân bằng nhau, nghĩa là CoS-6/CNT tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế. Khi tốc độ quét tăng dần, đóng góp của quá trình khuếch tán giảm dần. Tốc độ quét quá nhanh khiến các ion trong dung dịch chưa kịp khuếch tán và trao đổi điện tử với các hạt CoS trên bề mặt vật

liệu [115]. Hình 3.8b và bảng 3.4 so sánh đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của các điện cực CoS/CNT ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} . Tỷ lệ đóng góp của hai quá trình đối với điện cực CoS-3/CNT và CoS-6/CNT gần bằng nhau. Điện dung riêng của quá trình khuếch tán của điện cực CoS-3/CNT và CoS-6/CNT được tính từ điện dung riêng của điện cực và tỷ lệ đóng góp, giá trị lần lượt là $128,6$ và $178,4 \text{ Fg}^{-1}$. Kết quả này cho thấy cấu trúc nano của CoS-6 giúp tăng hiệu quả tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế so với CoS-3, trong đó quá trình trao đổi điện tử được cải thiện nhiều hơn so với quá trình khuếch tán. Điện dung riêng và sự đóng góp của quá trình khuếch tán giảm dần từ CoS-6 đến CoS-12 do sự kết tụ của các hạt đã làm giảm diện tích bề mặt và hiệu quả tích trữ năng lượng của vật liệu điện cực.



Hình 3.7. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực CoS/CNT



Hình 3.8. So sánh sự đóng góp của quá trình khuếch tán và quá trình điện dung 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

Bảng 3.3. Đóng góp của quá trình điện dung và quá trình khuếch tán của điện cực CoS-6/CNT

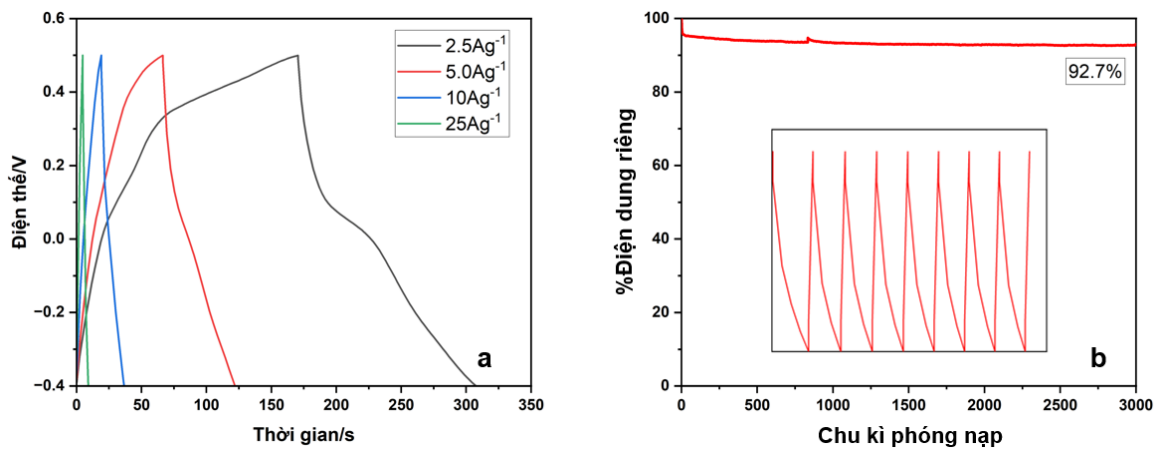
Tốc độ quét (mVs ⁻¹)	Đóng góp của quá trình điện dung (%)	Đóng góp của quá trình khuếch tán (%)
5	55,25	44,75
10	63,58	36,42
20	71,18	28,82
50	79,61	20,39

Bảng 3.4. Đóng góp của quá trình điện dung và quá trình khuếch tán của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs⁻¹

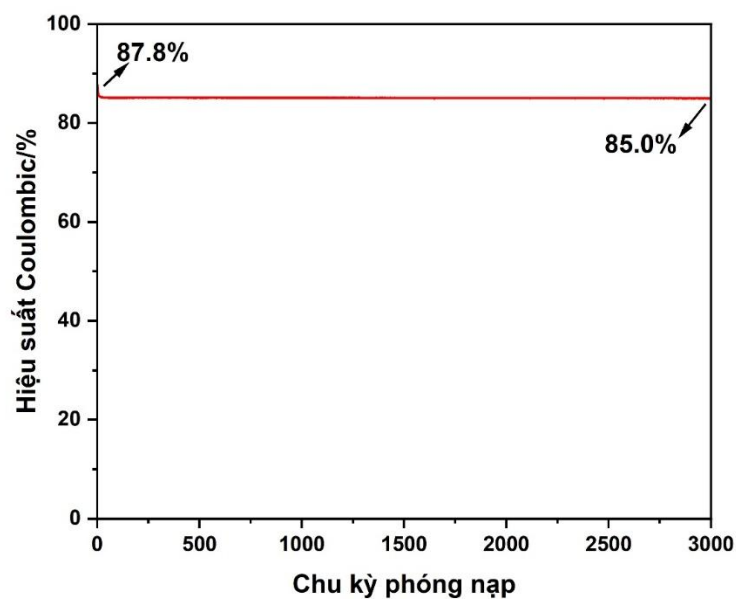
Điện cực	Đóng góp của quá trình điện dung (%)	Đóng góp của quá trình khuếch tán (%)
CoS-3/CNT	55,25	44,75
CoS-6/CNT	57,18	42,82
CoS-9/CNT	60,63	39,37
CoS-12/CNT	66,84	33,16

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. Hình 3.9

biểu diễn đường GCD và độ bền phóng nạp của điện cực CoS-6/CNT trong khoảng thế $-0,4 - 0,6\text{V}$ ở các mật độ dòng từ $2,5 - 25\text{ Ag}^{-1}$. Sự biến dạng của đường GCD (Hình 3.9a) so với hình tam giác lý tưởng của vật liệu EDLC chứng minh sự tham gia của cơ chế tích trữ năng lượng giả tụ điện hóa, phù hợp với kết quả phân tích CV. Điện dung riêng của điện cực CoS-6/CNT ở $2,5\text{ Ag}^{-1}$ là $380,5\text{ Fg}^{-1}$. Điện dung riêng của vật liệu giảm dần theo chiều tăng mật độ dòng, cụ thể, điện dung riêng của điện cực này ở 5, 10, 25 A/g lần lượt là 316,7; 280,6 và $180,4\text{ Fg}^{-1}$. 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 3.9b).



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



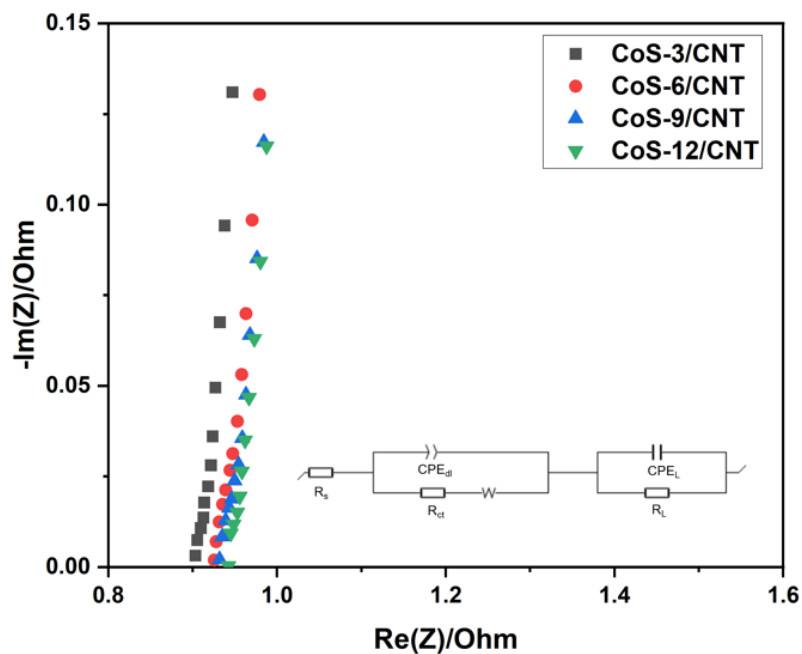
Hình 3.10. Hiệu suất Coulombic của điện cực CoS-6/CNT

Hiệu suất Coulombic là tỷ lệ giữa dung lượng phóng điện sau khi sạc đầy và dung lượng sạc của cùng chu kỳ [117]. Hình 3.10 biểu diễn hiệu suất Coulombic của điện cực CoS-6/CNT sau 3000 chu kỳ phóng nạp ở mật độ dòng 50Ag^{-1} . Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất Coulombic đạt giá trị cao nhất 87,8% ở những chu kỳ đầu tiên, nhanh chóng giảm xuống 85% rồi ổn định. Hiệu suất Coulombic nhỏ hơn 100% do nội trở tiêu hao một phần năng lượng phóng. Do sự phân hủy chất điện giải, sự lão hóa vật liệu, nhiệt độ môi trường và các tốc độ dòng điện nạp-phóng khác nhau, hiệu suất Coulombic thường giảm theo chu kỳ phóng nạp [123].

Phổ tổng trở điện hóa cung cấp cái nhìn sâu sắc về các quá trình động học và các thành phần trở kháng khác nhau của điện cực. R_s thể hiện tổng trở nội bao gồm điện trở của vật liệu hoạt tính, chất dẫn điện, chất điện ly và tiếp xúc điện cực – dòng dẫn. R_s càng nhỏ, chứng tỏ khả năng truyền tải ion và electron càng nhanh. C_{dl} , điện dung lớp kép, liên quan đến sự tích tụ ion trên bề mặt điện cực ở giao diện điện cực – dung dịch điện ly. C_L , điện dung Faraday, biểu thị phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch xảy ra trên bề mặt hoặc gần bề mặt vật liệu. Khi tốc độ phản ứng nhanh thì giá trị C_L sẽ càng lớn và đặc trưng cho vật liệu giả tụ điện hóa. Khi điện cực có bề mặt không đồng nhất hoặc có hiện tượng khuếch tán phức tạp, thành phần pha không đổi (CPE) sẽ được sử dụng thay thế cho tụ điện thông thường với a_L là hệ số phi tuyến. R_{ct} là trở kháng phản ứng oxi hóa khử tại giao diện điện cực – chất điện ly. Khi giá trị R_{ct} nhỏ thì nghĩa là phản ứng xảy ra nhanh, có tính thuận nghịch cao. Trở Warburg thể hiện hiện tượng khuếch tán ion trong lỗ xốp và tốc độ khi các ion di chuyển vào vùng hoạt tính sâu bên trong. R_L đại diện cho hiện tượng tự phóng điện của siêu tụ, thường có vị trí song song với điện dung. Vì vậy, R_L càng lớn, dòng rò rỉ càng nhỏ, siêu tụ giữ điện tốt hơn.

Phổ tổng trở của các điện cực CoS/CNT được thực hiện trong dải tần số 100 kHz – 10 mHz, đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của các điện cực CoS/CNT được biểu diễn trong hình 3.11. Nhìn chung, các mẫu đều có tổng trở thấp ($\leq 1,00\ \Omega$). Giá trị các thành phần của mạch được thể hiện trong bảng 3.5. Nhìn chung, điện trở chuyển điện tích R_{ct} , điện trở dung dịch điện ly R_s và trở Warburg đều khá thấp, cho thấy các ion được khuếch tán một cách thuận lợi đến bề mặt điện cực. Giá trị CPE_{dl} , CPE_L nhỏ cho thấy đặc tính điện dung lý tưởng hơn, đặc biệt ở tần số cao hơn. Hệ số phi tuyến gần 1 cho thấy chứng năng chính của thành phần mạch này là lưu trữ

điện tích chứ không phải điện trở ($a_L = 0$). Hệ số phi tuyến nằm trong khoảng 0,5 – 1 là phạm vi phổ biến nhất đối với CPE trong các hệ thống điện hóa, mô tả hành vi trung gian giữa quá trình khuếch tán ($a_L = 0,5$) và lưu trữ điện tích ($a_L = 1$)



Hình 3.11. Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của các điện cực CoS/CNT

Bảng 3.5. Giá trị các thành phần của mạch tương đương của điện cực CoS/CNT

Điện cực	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE_{dl} (F)	W ($\Omega s^{-1/2}$)	a_L	R_L ($M\Omega$)	CPE_L (F)
CoS-3/CNT	0,90	0,99	0,08 F	22,92	0,86	8,76	0,18
CoS-6/CNT	0,92	0,98	0,08	22,80	0,86	8,73	0,16
CoS-9/CNT	0,93	0,98	0,08	22,97	0,87	8,75	0,17
CoS-12/CNT	0,94	1,00	0,08	23,01	0,87	8,77	0,17

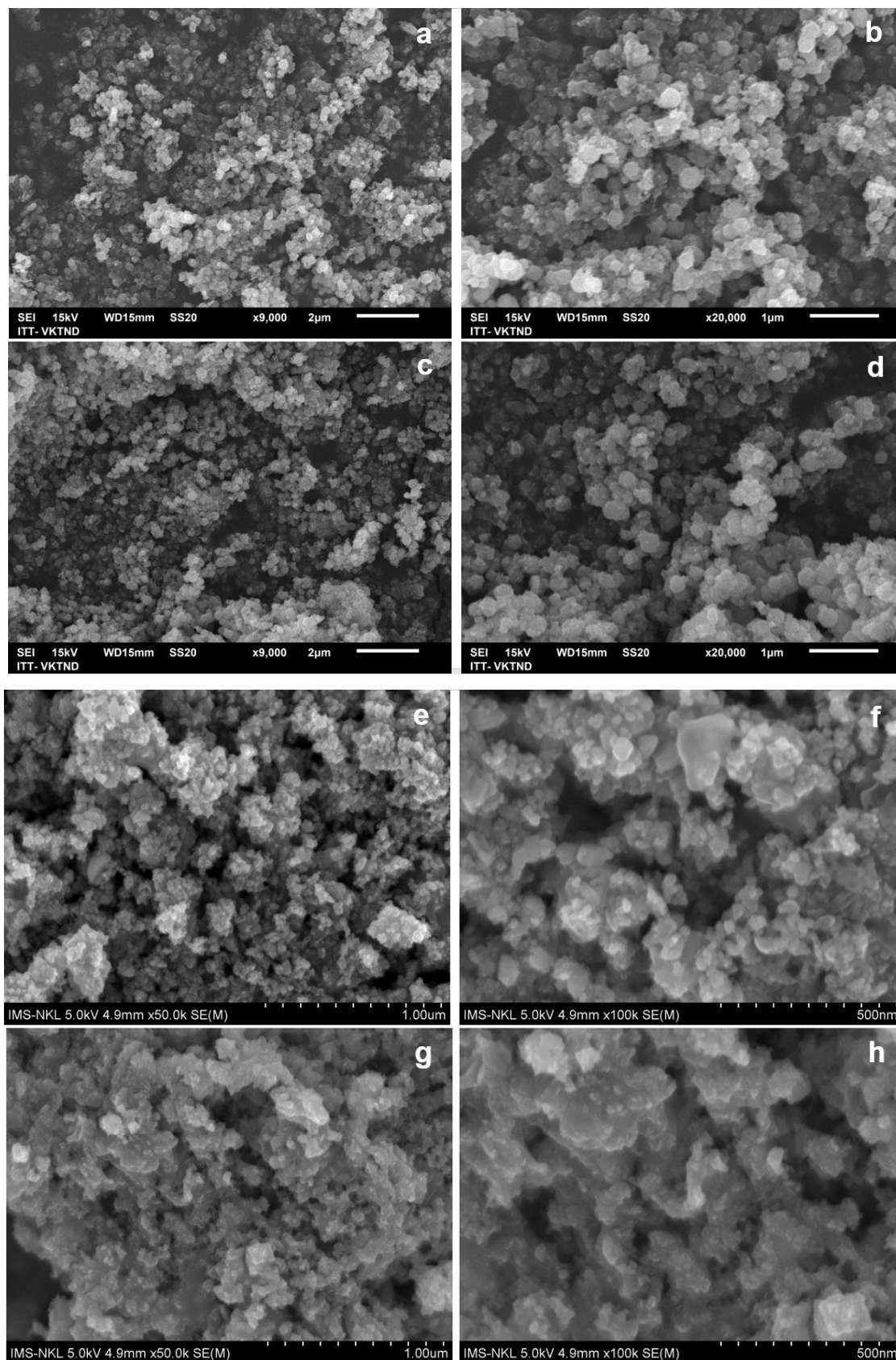
3.1.2. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion

3.1.2.1. Đặc trưng tính chất vật liệu CoS

Ảnh SEM của chất trung gian Co-Urea, các hạt Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU được thể hiện trong hình 3.12. Ảnh SEM của Co-Urea (Hình 3.12a, b) cho thấy vật liệu gồm các hạt nano kết tụ mạnh, tạo thành khối xốp. Kích thước hạt sơ cấp ước chừng 50-100 nm và tương đối đồng đều với hình dạng cầu. Về tổng thể, Co-Urea có bề mặt xù xì, chen giữa các khối hạt sơ cấp là các lỗ trống, gợi ý rằng các ion có thể len qua các lỗ trống này để tiếp cận bề mặt bên trong vật liệu. Sau khi phân hủy nhiệt, cấu trúc vật liệu và hình dạng các hạt sơ cấp của vật liệu Co_3O_4 (Hình 3.12c, d) hầu như không thay đổi so với Co-Urea. Hình 3.12e, f cho thấy CoS-SS vẫn giữ cấu trúc hạt nano kết tụ tương tự oxide, tuy nhiên bề mặt hạt trở nên thô ráp hơn, xuất hiện nhiều góc cạnh và lỗ rỗng nhỏ. Sự phân tán đồng đều cho thấy phản ứng trao đổi anion diễn ra đồng nhất trong khối vật liệu. Ở độ phóng đại 100k có thể thấy mạng lưới hạt xốp liên kết nhẹ, gợi ý sự hình thành cấu trúc trung bình xốp. Từ hình 3.12g, h có thể thấy vật liệu CoS-TU có độ kết tụ cao hơn, hạt sơ cấp phòng to hơn, và bề mặt mịn hơn so với CoS-SS. Ở cả hai vật liệu CoS-SS và CoS-TU xuất hiện một số vùng có hiện tượng thiêu kết nhẹ. Bản chất của quá trình thiêu kết này là do ở nhiệt độ cao, các nguyên tử trên bề mặt các hạt sơ cấp khuếch tán và di chuyển sang vị trí tiếp xúc với hạt khác, khiến các hạt dính lại. Quá trình thiêu kết từng phần này tuy có thể làm giảm diện tích bề mặt riêng nhưng lại giúp tăng độ bền cơ học của vật liệu.

Một nguyên nhân khác dẫn đến sự thiêu kết từng phần của vật liệu trong quá trình trao đổi anion là sự chênh lệch về tốc độ khuếch tán của cation và anion: Do kích thước của các cation cobalt nhỏ hơn kích thước của các anion lưu huỳnh, tốc độ khuếch tán ra ngoài của các cation nhanh hơn so với tốc độ khuếch tán vào trong của các anion. Điều này khiến kích thước hạt sơ cấp phòng dần lên. Vì các hạt sơ cấp đang kết tụ, các ion của hạt này có thể khuếch tán vào trong hạt liền kề. Nguồn S^{2-} của Na_2S là do sự phân ly hoàn toàn của muối này trong dung dịch, còn nguồn S^{2-} của thioure là do sự phân hủy của hợp chất này ở nhiệt độ cao. Sự khác biệt về bản chất của hai nguồn lưu huỳnh dẫn đến nồng độ S^{2-} trong quá trình trao đổi anion khác nhau. Nồng độ S^{2-} khi sử dụng thioure thấp hơn khi sử dụng Na_2S , làm chậm quá trình khuếch tán của các anion này vào trong vật liệu Co_3O_4 ban đầu. Trong khi đó,

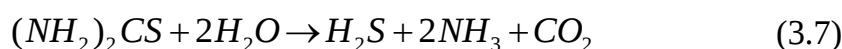
tốc độ khuếch tán của các cation ở cùng nồng độ và điều kiện phản ứng là như nhau, vì vậy mức độ thiêu kết của CoS-TU lớn hơn CoS-SS.



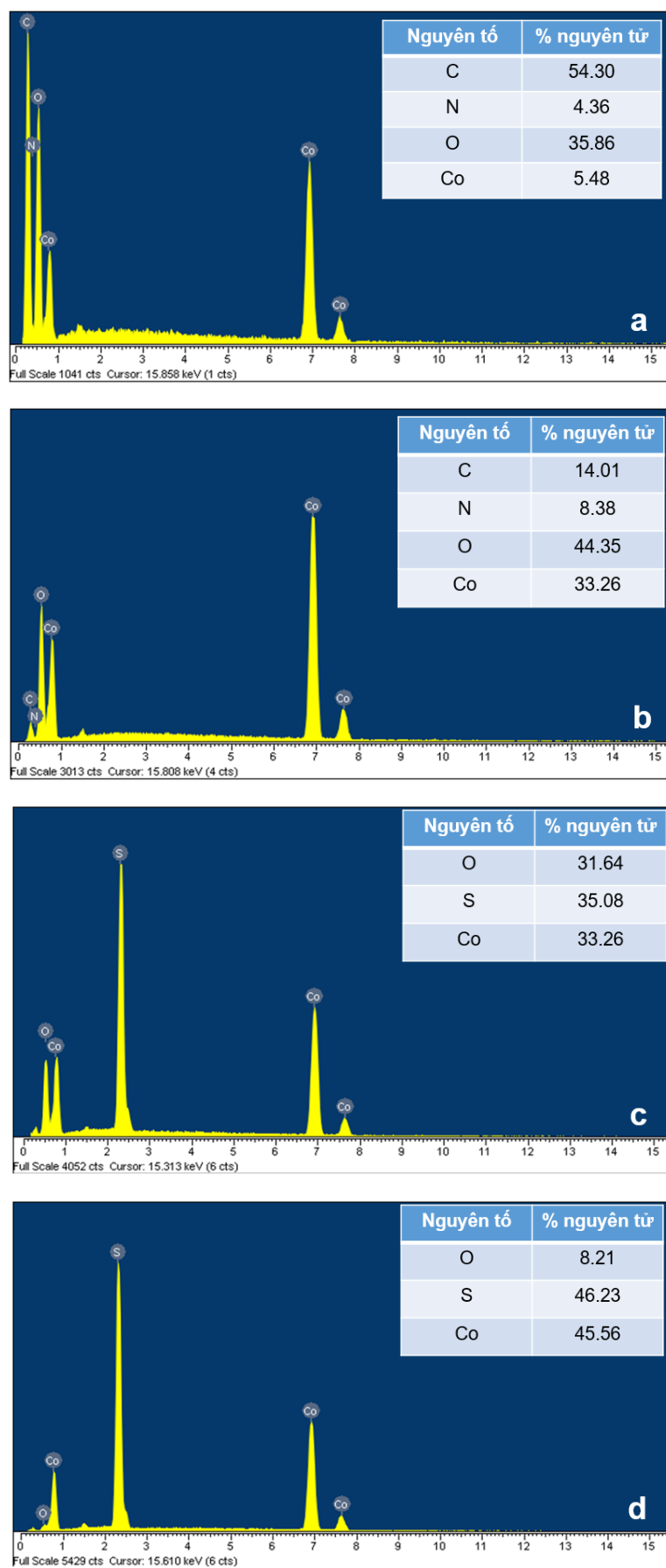
Hình 3.12. Ảnh SEM của các vật liệu: Co-Urea (a, b), Co₃O₄ (c, d), CoS-SS (e, f) và CoS-TU (g, h)

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX của các vật liệu được thể hiện trong hình 3.13. Vật liệu Co-Urea là vật liệu khung cơ kim, vì vậy hàm lượng C và O cao (Hình 3.13a). Một lượng N nhỏ trong Co-Urea có thể là do sự hấp phụ NH_3 (sản phẩm phân hủy của urea) trên bề mặt vật liệu. Sau quá trình phân hủy ở nhiệt độ cao, hàm lượng C đã giảm đáng kể, hàm lượng O cao và không còn thành phần N. Quan sát phổ EDX của CoS-SS và CoS-TU (Hình 3.13c, d) có thể thấy rõ đỉnh đặc trưng của nguyên tố lưu huỳnh, cho thấy phản ứng trao đổi anion đã diễn ra thành công. Hàm lượng O trong CoS-SS vẫn còn rất cao, trong khi thành phần của nguyên tố này trong CoS-TU không đáng kể, gợi ý rằng CoS-SS có thể vẫn lẫn tạp chất khác hoặc không đơn pha.

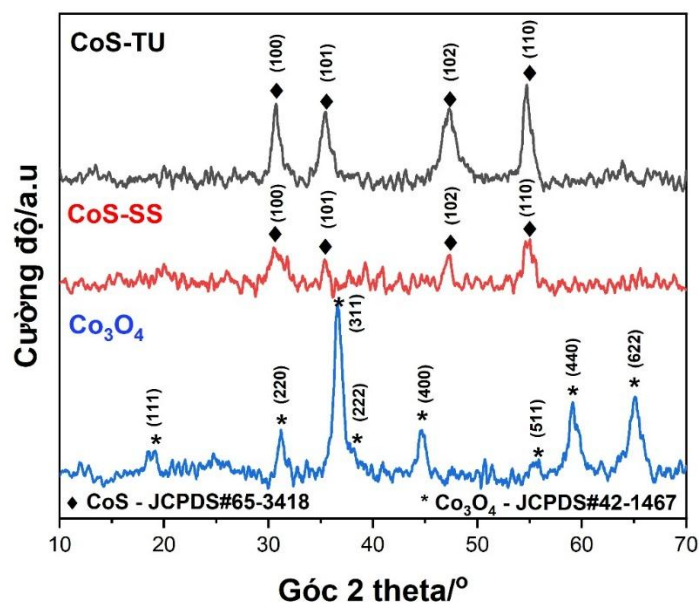
Ở nhiệt độ và áp suất cao, thiourea phân hủy để giải phóng ion sulfide. Ion sulfide vừa đóng vai trò thay thế oxide ion trong mạng lưới Co_3O_4 mà còn khử Co^{3+} thành Co^{2+} . Sự hình thành CoS từ Co_3O_4 được biểu diễn bằng hai phương trình dưới đây [124]:



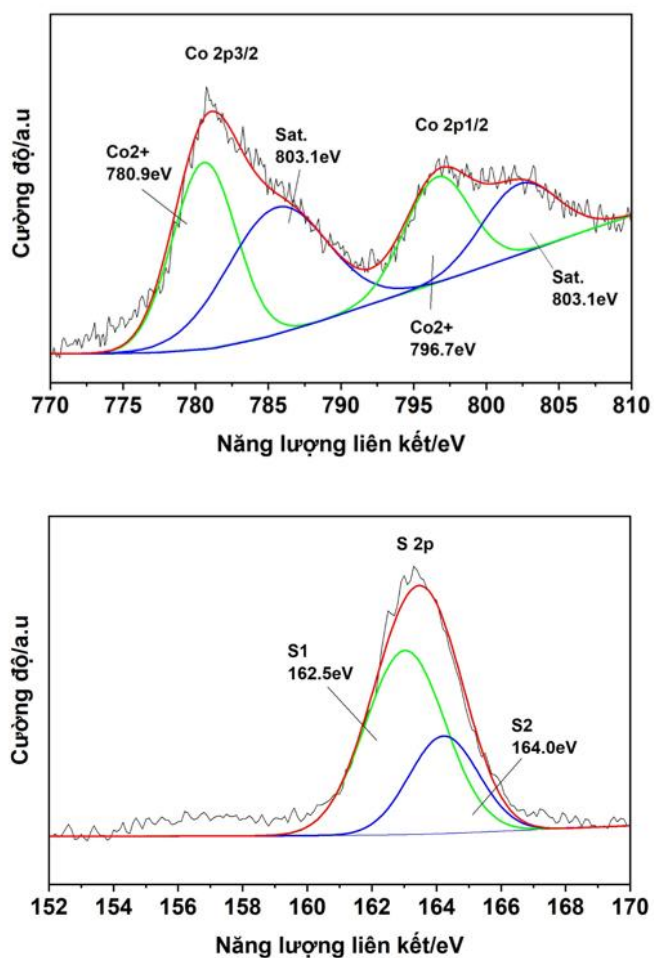
Hình 3.15 trình bày phổ XPS được sử dụng để xác nhận trạng thái oxi hóa của Co 2p và S 2p trong vật liệu CoS-TU. Phổ XPS Co 2p được chia làm 4 đỉnh, trong đó đỉnh Co 2p_{3/2} và Co 2p_{1/2} có năng lượng liên kết tương ứng 780,9 và 796,7 eV, chứng minh sự tồn tại của Co^{2+} . Hai đỉnh còn lại là của Satellite, và không có đỉnh nào cho thấy sự có mặt của Co^{3+} . 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. Hai trạng thái liên kết cùng tồn tại này là do sự chênh lệch độ âm điện không quá lớn giữa cobalt và lưu huỳnh ($\chi \text{ S} = 2,6$, $\chi \text{ Co} = 1,8$).



Hình 3.13. Phổ EDX của các vật liệu: (a) Co-Urea, (b) Co_3O_4 , (c) CoS-SS và (d) CoS-TU



Hình 3.14. Giảm nhiễu xạ tia X của các vật liệu Co₃O₄, CoS-SS và CoS-TU



Hình 3.15. Phổ XPS của Co 2p và S 2p

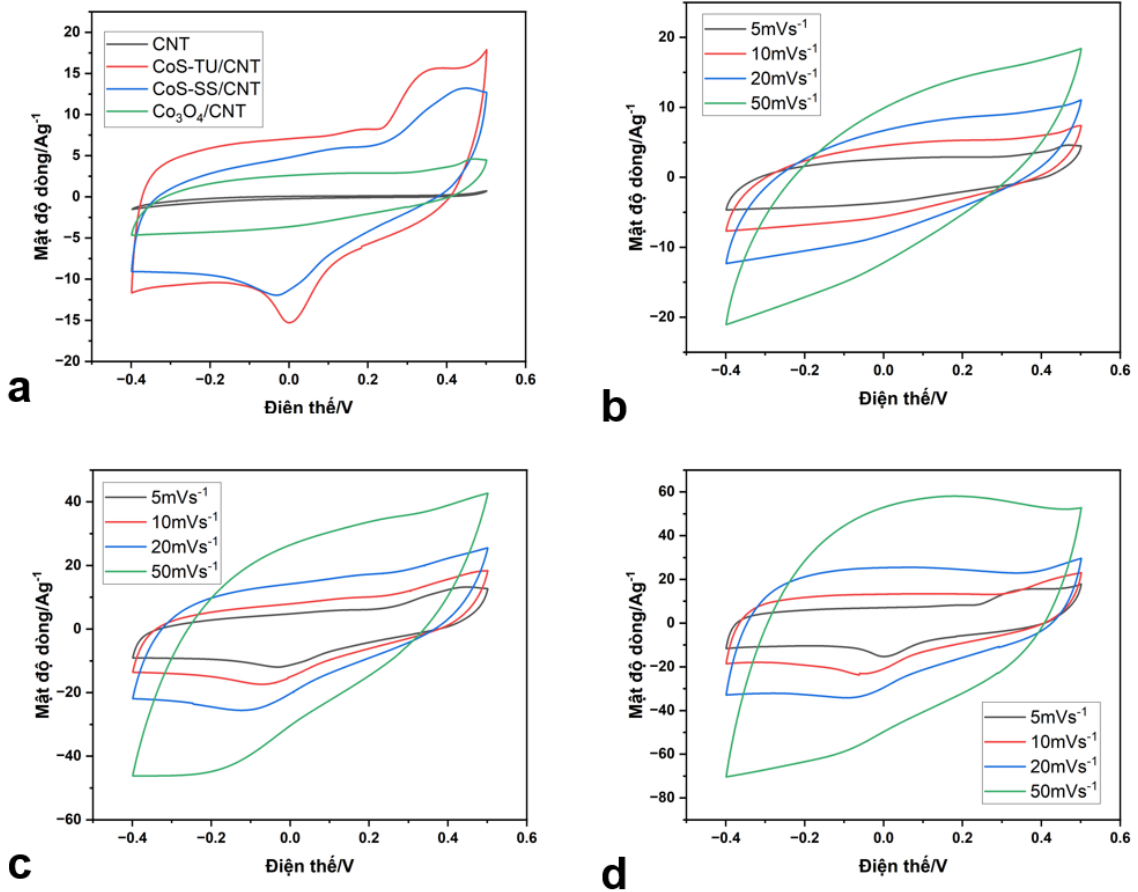
Các kết quả phân tích EDX, XRD và XPS cho thấy quá trình tổng hợp Co_3O_4 và lưu huỳnh hóa tạo CoS đã diễn ra thành công.

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

Các vật liệu đã tổng hợp được phân tán cùng CNT trong dung dịch mực in, điện cực được chế tạo bằng phương pháp in 3D trực tiếp trên đế graphite. Hoạt động điện hóa của các điện cực được khảo sát bằng hệ ba điện cực trong dung dịch KOH 6M.

Kết quả khảo sát tính chất điện hóa của điện cực bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn được trình bày trong hình 3.16. Cụ thể, hình 3.16a biểu diễn đường CV trong khoảng thế $-0,4 - 0,6\text{V}$ của các điện cực CNT, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ khi quét ở cùng tốc độ 5 mVs^{-1} , các hình 3.16b, c, d lần lượt biểu diễn đường CV của các điện cực này ở các tốc độ quét khác nhau từ 5 đến 50 mVs^{-1} . Diện tích đường CV của điện cực CNT rất nhỏ, không đáng kể so với diện tích đường CV của các điện cực khác. Các đường CV của $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ đều có dạng đường cong với các cặp đỉnh oxi hóa khử, chứng tỏ các điện cực có khả năng tích trữ năng lượng theo cơ chế giả tụ điện hóa. Quan sát đường CV, nhận thấy diện tích đường CV của $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ là nhỏ nhất, nghĩa là điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ có hoạt tính điện hóa kém hơn so với hai điện cực CoS/CNT . Điện cực từ sulfide có đỉnh oxi hóa dịch sang điện thế dương hơn và đỉnh khử sang điện thế âm hơn, cho thấy sulfide có phản ứng oxi hóa khử mạnh hơn. So sánh hai mẫu điện cực từ CoS , đỉnh $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ lệch xa hơn và cường độ lớn hơn, gợi ý rằng điện cực này có nhiều điểm hoạt động điện hóa hơn. Điện dung riêng của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ 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. Nguyên nhân được cho là khả năng dẫn điện của oxide kém hơn so với sulfide, hạn chế khả năng trao đổi điện tử của oxide với các ion trong dung dịch điện ly. Sử dụng TU làm nguồn cấp lưu huỳnh cho phản ứng trao đổi anion tốt hơn Na_2S .

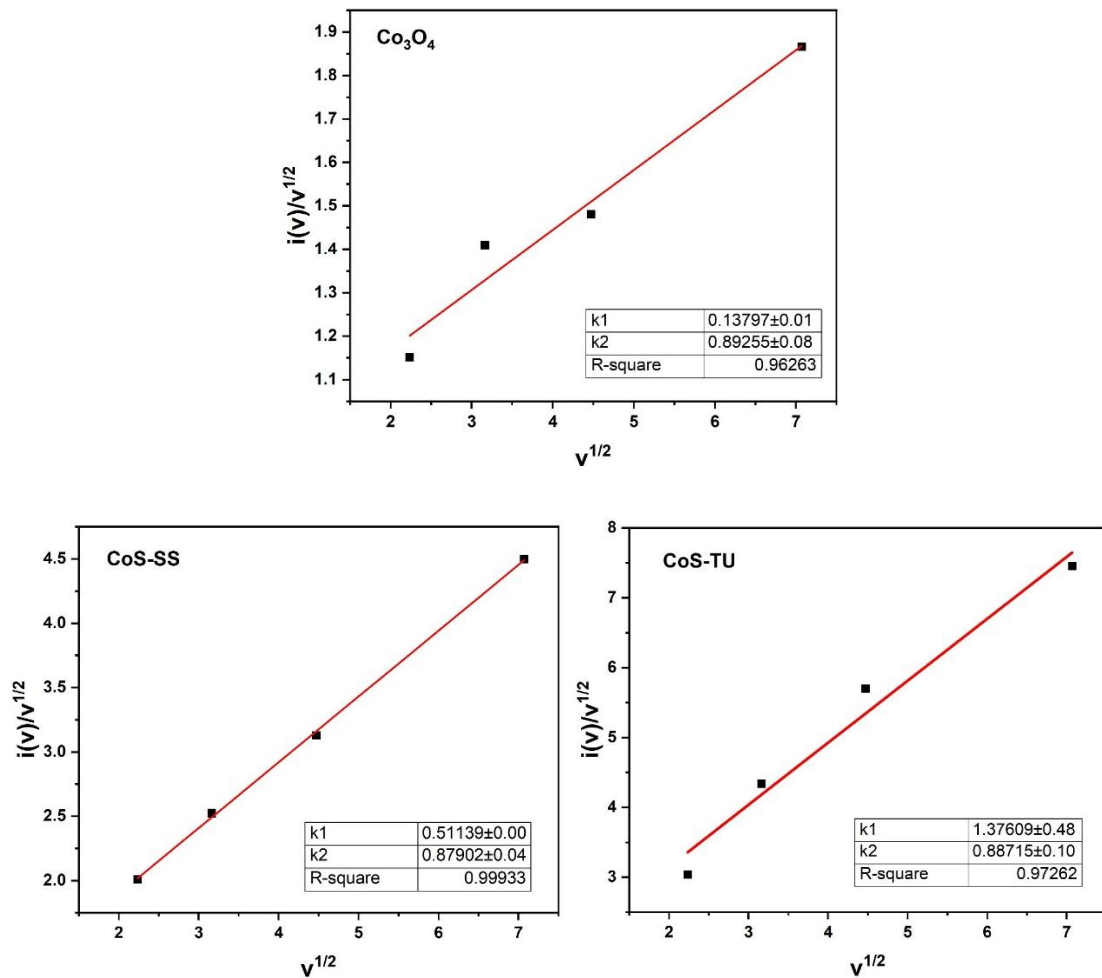
Vị trí cặp đỉnh oxi hóa khử của các điện cực từ CoS-TU và CoS-CNT gần với vị trí cặp đỉnh của các điện cực từ CoS thủy nhiệt một bước, gợi ý sự tương đồng về trạng thái điện hóa bề mặt. Tuy nhiên, vị trí đỉnh oxi hóa khử của vật liệu cũng chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố khác như kích thước hạt, độ kết tinh.



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) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, (c) $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và (d) $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$

Sự đóng góp của các quá trình điện dung và khuếch tán được đánh giá theo phương pháp Dunn [115]. Dòng điện $i(v)$ tại điện thế cố định 0,0V được xác định từ đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực CoS/CNT . Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$, giá trị k_1 và k_2 được thể hiện trong hình 3.17. Kết quả phân tích đóng góp của quá trình điện dung và quá trình khuếch tán của các điện cực được trình bày trong hình 3.18. Nhìn chung, tất cả các vật liệu đều tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế. Khi tốc độ quét tăng lên, đóng góp của quá trình điện dung tăng và đóng góp của quá trình khuếch tán giảm. Quan sát hình 3.18a, có thể thấy quá trình điện dung chủ yếu kiểm soát hành vi của điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, sự đóng góp của quá trình khuếch tán rất thấp. Hình 3.18b, c và bảng 3.6 cho thấy sau phản ứng trao đổi anion, tuy quá trình điện dung vẫn chiếm ưu thế, sự đóng góp của quá trình khuếch tán của hai điện cực $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ đã tăng lên rõ rệt so với oxide. Điện cực $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ có

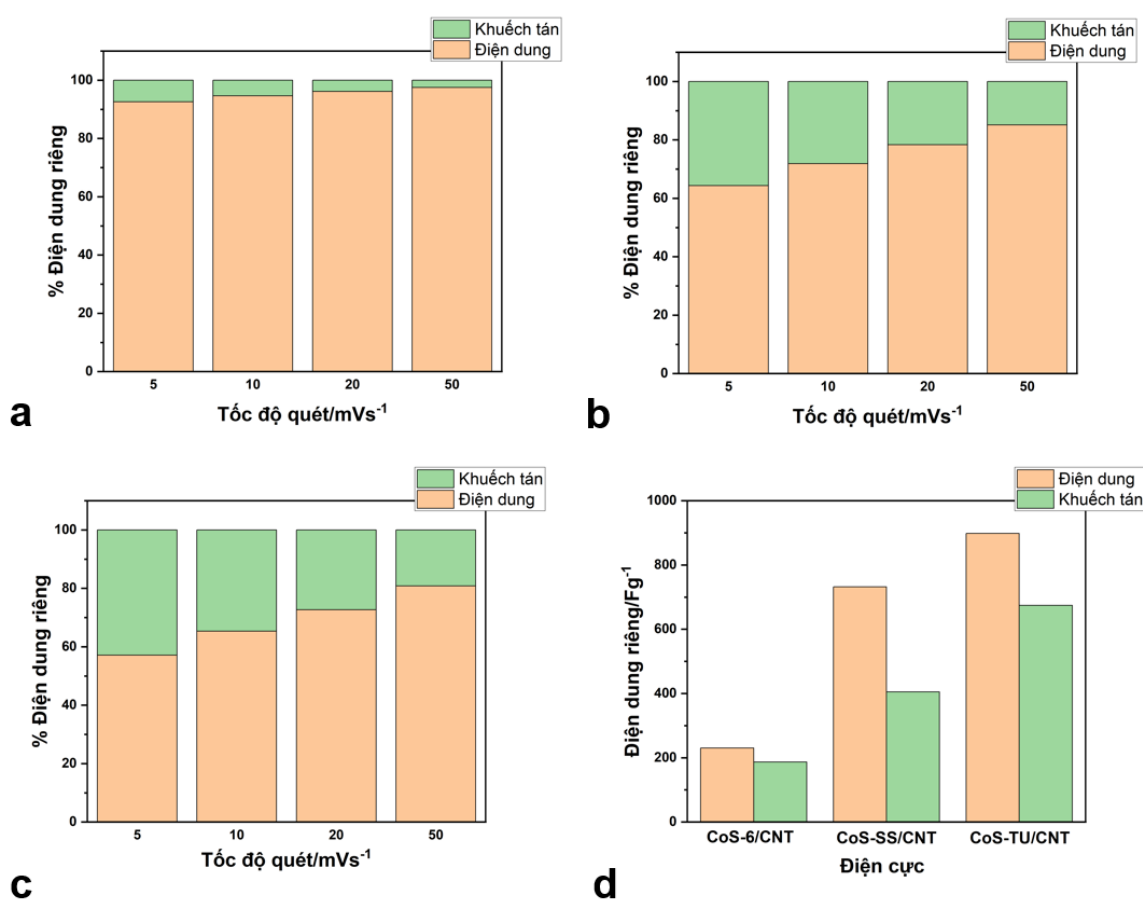
% đóng góp của quá trình khuếch tán cao hơn so với điện cực CoS-SS/CNT. Hình 3.18d so sánh điện dung riêng của từng quá trình của ba điện cực CoS-3/CNT, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} . Kết quả so sánh cho thấy hiệu quả tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế của điện cực CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion đều cao hơn CoS tổng hợp thủy nhiệt một bước. Nghĩa là, phản ứng trao đổi anion đã làm tăng hiệu quả hoạt động điện hóa theo cả hai cơ chế, trong đó hiệu quả trao đổi điện tử bề mặt tăng nhanh hơn so với hiệu quả khuếch tán.



Hình 3.17. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$

Bảng 3.6. Đóng góp của quá trình khuếch tán của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}

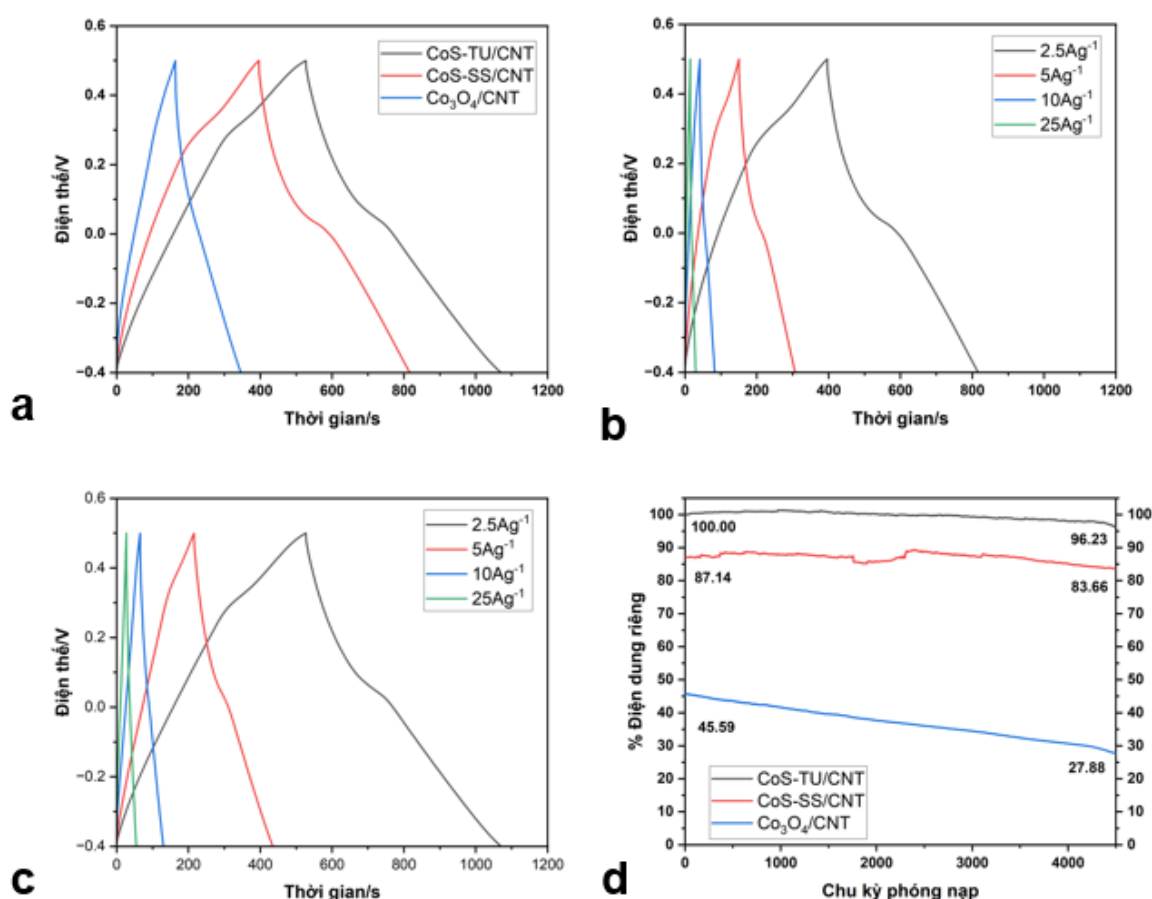
Vật liệu	Đóng góp của quá trình khuếch tán (%)	Điện dung riêng của quá trình khuếch tán (Fg^{-1})
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$	7,38	49,45
$\text{CoS-SS}/\text{CNT}$	35,63	405,11
$\text{CoS-TU}/\text{CNT}$	42,88	674,50



Hình 3.18. Đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của các điện cực: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, (b) $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$, (c) $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ và (d) so sánh điện dung riêng từng quá trình của các điện cực

Kết quả khảo sát GCD trong khoảng thế $-0,4 - 0,6\text{V}$ của các điện cực được trình bày trong hình 3.19. Hình 3.19a so sánh đường phóng nạp dòng tĩnh của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ ở cùng mật độ dòng 2.5Ag^{-1} , trong đó sự biến dạng so với hình tam giác cân của điện cực CoS rõ rệt hơn so với Co_3O_4 . Hình dạng đường GCD của $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ tương đồng, tuy

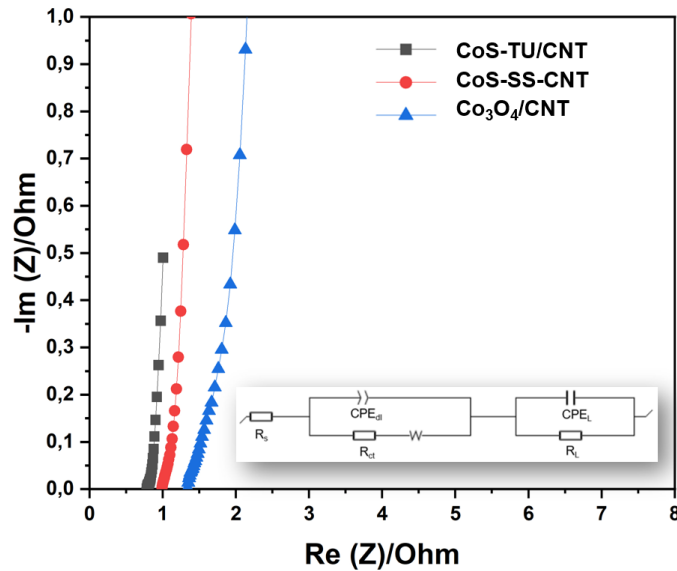
nhiên thời gian phóng của CoS-TU/CNT dài hơn. Điện dung riêng của CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT tính theo thời gian phóng ở mật độ dòng $2,5\text{Ag}^{-1}$ lần lượt là 1502 và 1236 Fg^{-1} . Hình 3.19b, c cho thấy đường GCD của CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT ở các mật độ dòng khác nhau. Độ bền của các điện cực được tiến hành ở mật độ dòng 25 Ag^{-1} . Sau 5000 chu kỳ phóng nạp, điện dung riêng của điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 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 (Hình 3.19d). Độ bền phóng nạp của điện cực chứa CoS tổng hợp bằng phản ứng trao đổi anion nhìn chung tốt hơn so với vật liệu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt một bước. Điều này cho thấy quá trình lưu huỳnh hóa đã giúp cải thiện các tính chất điện hóa của vật liệu.



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

Phổ tổng trở của các điện cực được thực hiện trong dải tần số $100\text{ kHz} - 10\text{ mHz}$. Hình 3.20 biểu diễn bằng đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của các

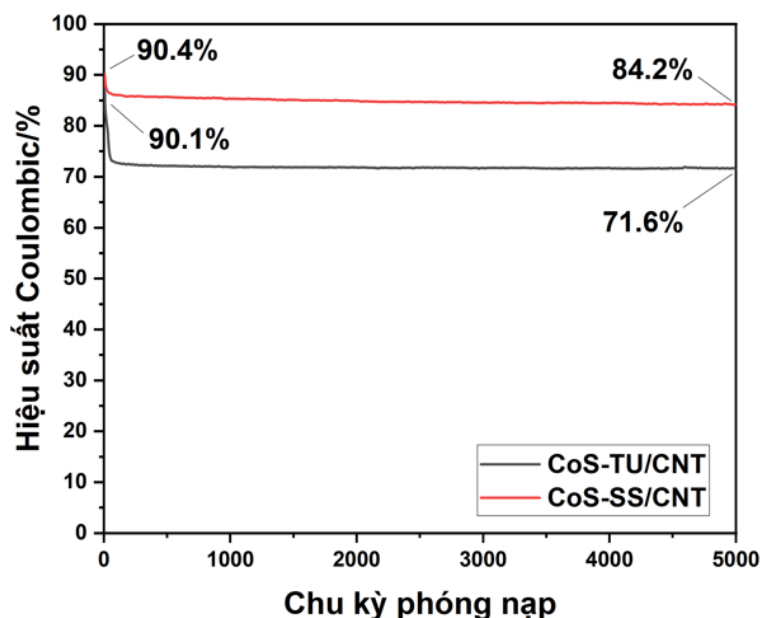
điện cực. Hình dáng đồ thị Nyquist và các thành phần mạch tương đương của điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT tương tự CoS/CNT. R_s của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT lần lượt là 1,32; 0,99 và 0,78 Ω . Nguồn gốc của phần tử pha không đổi được cho là do độ nhám của bề mặt điện cực, từ đó dẫn đến sự phân bố không đồng đều các tính chất như là điện trở dung dịch, điện dung giao thoa, mật độ dòng điện ... Trở Warburg cung cấp thông tin về mức độ thuận lợi khi các ion khuếch tán vào bề mặt điện cực làm việc. CPE_{dl} mắc song song với R_{ct} và W cho thấy dòng điện được tách thành hai phần, dòng điện sạc lớp kép và dòng điện Faradaic. Khi động học của hệ phản ứng diễn ra thuận lợi, dòng điện bị giới hạn bởi hiện tượng chuyển khối nên vùng bán nguyệt ở vùng tần số trung không rõ ràng. Giá trị của R_L rất lớn ($M\Omega$) cho biết hầu như toàn bộ dòng điện đều đi qua CPE_L .



Hình 3.20. Phổ EIS và sơ đồ mạch đương đương của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT

Hình 3.21 biểu diễn hiệu suất Coulombic của các điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT. 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. Sau 5000 chu kỳ phóng nạp, giá trị hiệu suất Coulombic của CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT còn lại tương ứng là 71,6 và 84,2%. Hiệu suất thấp hơn 100% của các điện cực này được cho là do sự xuất hiện của R_L trong sơ đồ mạch tương đương. Nhờ cấu trúc nano, CNT và các vật liệu CoS có thể đã lưu giữ các ion kim loại và hydroxide trong dung dịch điện ly. Trong những chu

kỳ đầu tiên, các ion này đã tham gia một số phản ứng phụ, dẫn đến tăng giá trị hiệu suất Coulombic. Hiệu suất Coulombic của điện cực thực tế thấp hơn, vì vậy sau khi các phản ứng phụ kết thúc, giá trị hiệu suất cũng giảm nhanh rồi ổn định [125]. Cùng sử dụng CNT làm chất dẫn điện, các giá trị này cho thấy vật liệu CoS-TU hoạt động điện hóa hiệu quả hơn.



Hình 3.21. Hiệu suất Coulombic của các điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT

Hạn chế của các vật liệu CoS tổng hợp được trong nghiên cứu này là do sự kết tinh thành hạt kích thước lớn của CoS thủy nhiệt một bước và sự thiêu kết của CoS-SS, CoS-TU trao đổi anion. Các vật liệu CoS khó hòa trộn đồng đều với CNT, nên tuy tổng trở của điện cực thấp, hoạt động điện hóa vẫn không thực sự hiệu quả, hiệu suất Coulombic giảm nhanh trong những chu kỳ phóng nạp đầu tiên. Để khắc phục hạn chế này, vật liệu tổng hợp cần có kích thước nhỏ hơn, hòa trộn tốt hơn với thành phần dẫn điện. Ngoài ra, độ xốp của điện cực cũng cần được cải thiện. Việc đưa thêm một nguyên tố vào CoS giúp vật liệu có thêm các phản ứng trao đổi điện tử, tăng cường hoạt động điện hóa. Trong số các nguyên tố kim loại chuyển tiếp, đồng có độ phổ biến cao và giá thành thấp, hứa hẹn một sự kết hợp tiềm năng với cobalt.

Tóm tắt kết quả phần 3.1:

Trong phần này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu CoS theo hai quy trình thủy nhiệt một bước và trao đổi anion. Điện cực siêu tụ điện được chế tạo từ các vật liệu tổng hợp được và CNT bằng phương pháp in trực tiếp trên đế graphite. Khảo

sát đặc tính điện hóa của các điện cực, bao gồm các phương pháp CV, GCD, EIS, được thực hiện với hệ ba điện cực trong dung dịch KOH 6M và khoảng thế -0,4 – 0,6V.

Trong số các điện cực CoS/CNT mà trong đó CoS được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt một bước, điện cực CoS-6/CNT thể hiện hoạt động điện hóa hiệu quả hơn các vật liệu tổng hợp cùng quy trình. Điện cực này không chỉ đạt được giá trị điện dung riêng tốt mà còn thể hiện độ bền phóng nạp tương đối tốt. Cụ thể, điện cực CoS-6/CNT đạt $380,5 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng $2,5 \text{ Ag}^{-1}$. Điện dung riêng giảm khi mật độ dòng tăng (lần lượt là 316,7; 280,6 và $180,4 \text{ Fg}^{-1}$ ở 5, 10 và 25 Ag^{-1}). Độ bền phóng nạp của điện cực CoS/CNT khá tốt. Sau 3000 chu kỳ phóng nạp ở 50 Ag^{-1} , điện dung riêng của điện cực chỉ sụt giảm 7,3%.

CoS được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion sử dụng hai nguồn lưu huỳnh là thiourea và sodium sulfide. Các điện cực được chế tạo từ Co_3O_4 và hai loại CoS tổng hợp được. Trong đó, các điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT đã thể hiện điện dung riêng cao hơn đáng kể, lần lượt là 1502 và 1236 Fg^{-1} ở mật độ dòng $2,5 \text{ Ag}^{-1}$ nhờ phản ứng trao đổi anion. Trong khi điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ chỉ còn 61% điện dung ban đầu sau 5000 chu kỳ, thì điện dung riêng của CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT đều duy trì trên 96% giá trị ban đầu sau cùng số chu kỳ hoạt động điện hóa. Kết quả này khẳng định rằng quá trình lưu huỳnh hóa thông qua phản ứng trao đổi anion đã đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện đáng kể các tính chất điện hóa của vật liệu cobalt sulfide, đặc biệt là độ bền phóng nạp, so với phương pháp thủy nhiệt một bước.

Các điện cực lai hóa CoS/CNT tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế tích điện lớp kép và giả tụ điện hóa. Trong đó, quá trình chính kiểm soát hành vi điện cực là quá trình điện dung. Phương pháp trao đổi anion đã giúp cải thiện quá trình khuếch tán của hai điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT.

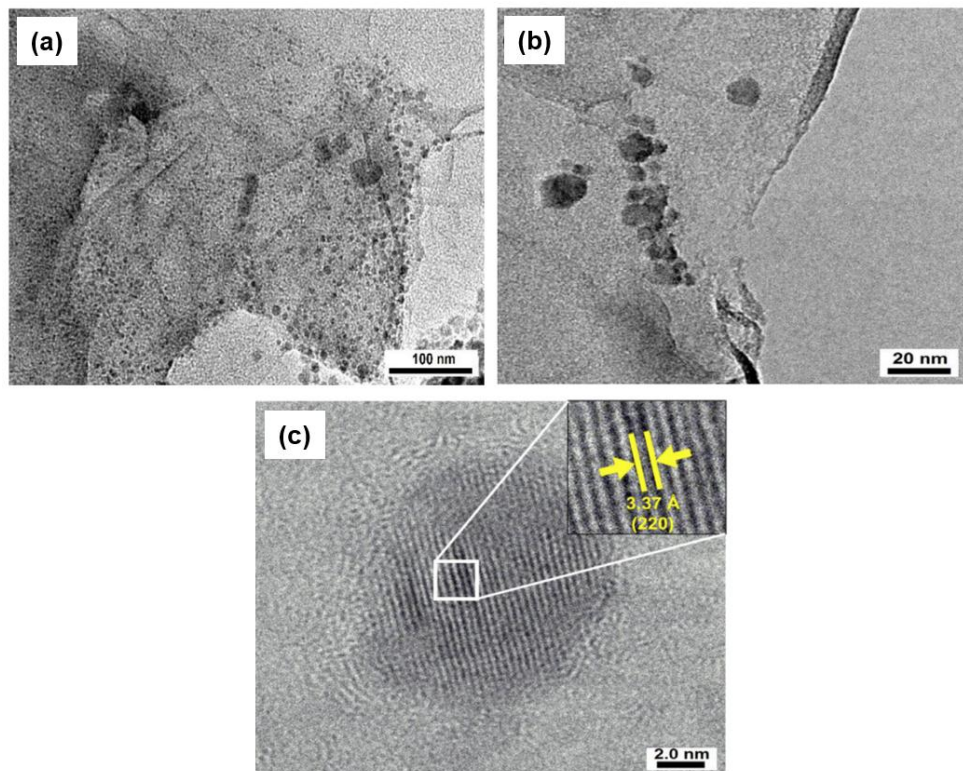
3.2. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4

Phần này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu CuCo_2S_4 kết hợp rGO. Điện cực siêu tụ điện được chế tạo bằng cách phủ một lớp vật liệu kích thước $2 \times 1 \text{ cm}$ lên đế graphite. Luận án đã sử dụng các phương pháp đặc trưng tính chất bao gồm AFM, SEM, TEM, EDX, bản đồ EDX, XRD để nghiên cứu vật liệu, sử dụng các

phương pháp điện hóa để khảo sát điện cực, sử dụng phương pháp Dunn và sơ đồ mạch tương đương để phân tích cơ chế tích điện.

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

Hình thái của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Hình 3.22 biểu diễn ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Các hình ảnh này cho thấy CuCo_2S_4 là các hạt hình cầu kích thước trung bình 5 – 10 nm bám lên trên bề mặt rGO. Ảnh phân giải cao cho thấy mạng lưới tinh thể của hạt nano với khoảng cách $d = 3.37 \text{ \AA}$ của mặt tinh thể (220).

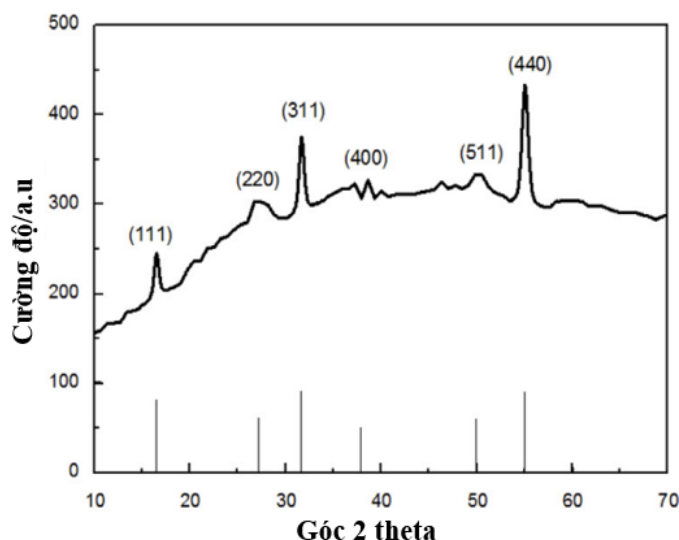


Hình 3.22. Ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Giản đồ XRD của vật liệu composite được thể hiện trong hình 3.23. Các đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ bao gồm 16.5° , 26.7° , 31.5° , 37.9° , 49.9° và 55.0° tương ứng với các mặt (111), (220), (311), (400), (511) và (440) của tinh thể CuCo_2S_4 . Trong khi đó, đỉnh nhiễu xạ của rGO ở khoảng 25° thì không được thể hiện rõ. Hiện tượng này có thể là do đỉnh nhiễu xạ mặt (220) của CuCo_2S_4 đã ảnh hưởng đến đỉnh nhiễu xạ của rGO [126].

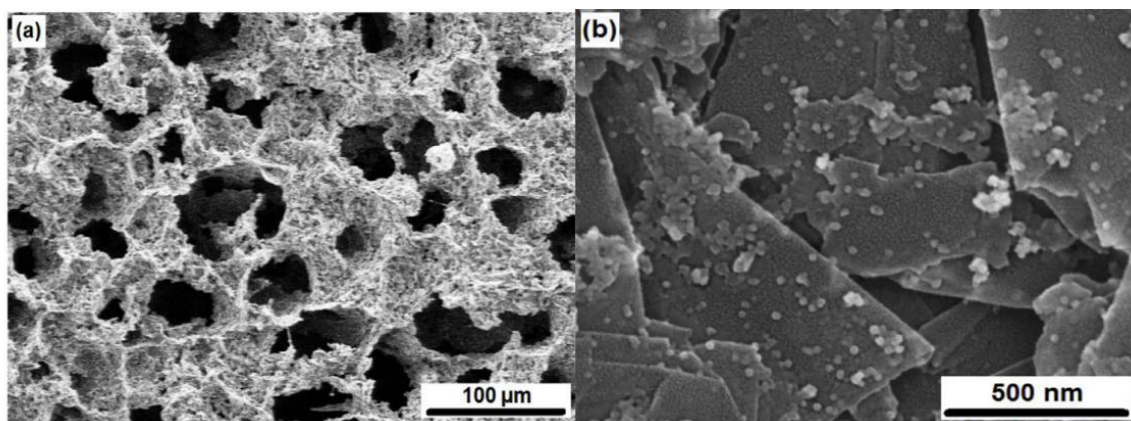
Vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được phân tán trong phenol tạo thành dung dịch mực in. Điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được chế tạo bằng phương pháp in 3D trực tiếp và làm bay hơi dung môi phenol. Hình thái của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được quan sát bằng

kính hiển vi điện tử quét, kết quả được trình bày trong hình 3.24. Quan sát ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các độ phóng đại khác nhau có thể thấy được điện cực này 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. Ảnh SEM ở độ khuếch đại cao hơn cho thấy lớp phủ điện cực gồm các tấm rGO với các hạt nano CuCo_2S_4 phân tán trên bề mặt.

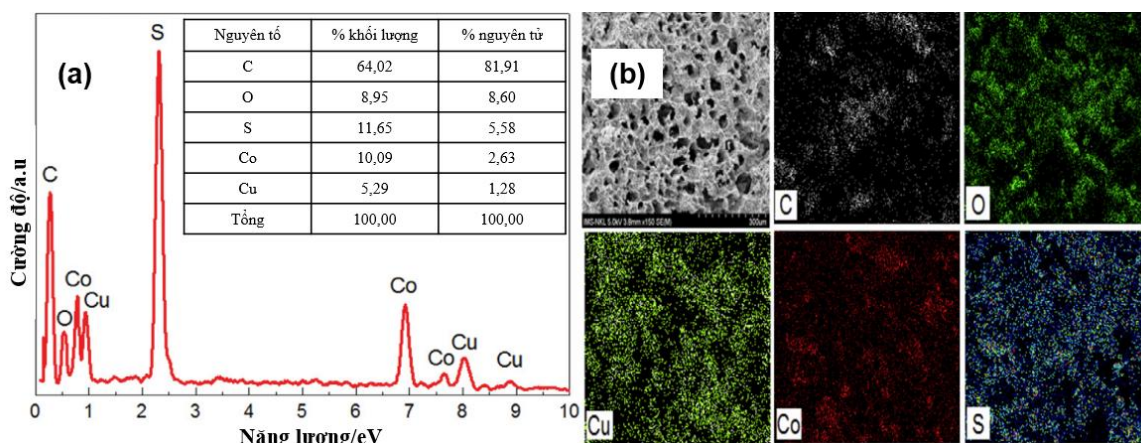


Hình 3.23. Giải đồ XRD của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Thành phần nguyên tố và sự phân bố các nguyên tố trên điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được xác nhận bằng phổ EDX và bản đồ EDX, kết quả trình bày trong hình 3.25. 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 3.5b).



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

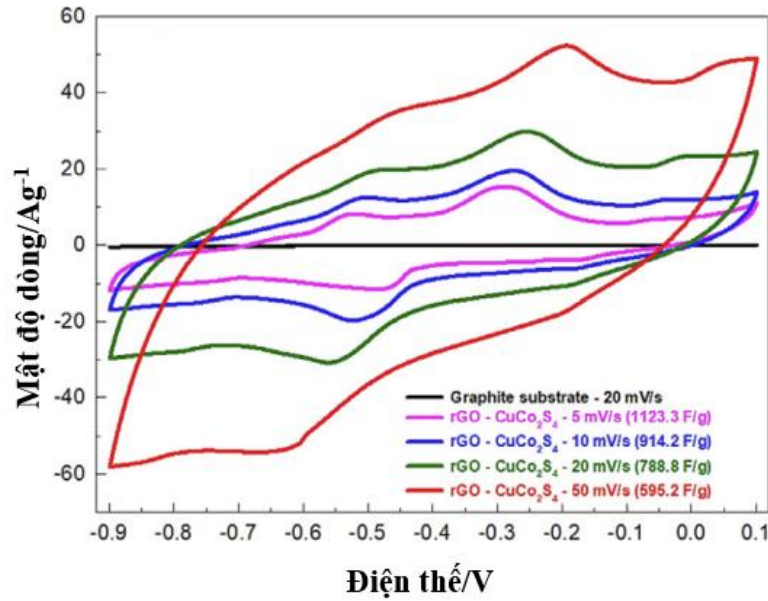


Hình 3.25. Phổ EDX (a) và bản đồ EDX (b) của điện cực CuCo₂S₄/rGO

3.2.2. Khảo sát tính năng tụ của điện cực CuCo₂S₄/rGO

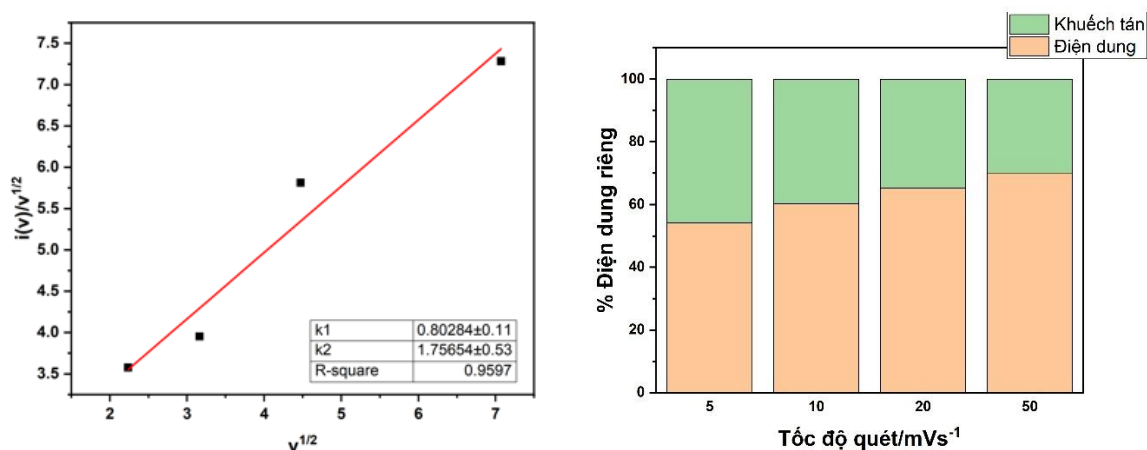
Hành vi điện hóa của điện cực CuCo₂S₄/rGO được khảo sát bằng các phương pháp CV, GCD và EIS sử dụng hệ 3 điện cực trong dung dịch điện ly KOH 6M và khoảng thế $-0.9 - +0.1$ V so với điện cực Calomel.

Hình 3.26 biểu diễn các đường CV của đế graphite ở 20 mVs^{-1} và điện cực CuCo₂S₄/rGO ở các tốc độ quét khác nhau. Có thể thấy rằng sự đóng góp điện dung của đế graphite không đáng kể. Trong khi đó, đường CV của điện cực CuCo₂S₄/rGO cho thấy rõ các đỉnh oxi hóa khử thuận nghịch. Các đỉnh oxi 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 CuCo₂S₄/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 Fg^{-1} ở tốc độ quét 5 mVs^{-1} . So với vật liệu cobalt ferrite được tổng hợp theo phương pháp tương tự và chế tạo điện cực theo cách truyền thống, điện cực CuCo₂S₄/rGO có điện dung riêng cao hơn hẳn [113]. Để đạt được giá trị điện dung riêng cao như vậy, vật liệu điện cực cần phải xấp giúp các ion trong dung dịch điện ly có thể dễ dàng thâm nhập và trao đổi điện tích.



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

Mối liên hệ giữa i và v thường được mô tả theo phương trình: $i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$, trong đó $k_1 v$ thể hiện sự đóng góp của quá trình điện dung và $k_2 v^{1/2}$ thể hiện sự đóng góp của quá trình khuếch tán. Các giá trị k_1 và k_2 lần lượt là hệ số góc và giao điểm với trục y của đồ thị $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ [115]. Với điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, các giá trị $i(v)$ được xác định ở điện thế cố định -0.2V khi tốc độ quét tăng dần từ $5 - 50 \text{ mVs}^{-1}$. Đồ thị biểu diễn $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ và phân tích đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng được trình bày trong hình 3.27 và bảng 3.7. Kết quả cho thấy điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có khả năng tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế. Ở tốc độ quét 5mVs^{-1} , sự đóng góp của hai quá trình điện dung và khuếch tán là tương đương nhau, lần lượt là $54,17\%$ và $45,83\%$. Khi tốc độ quét tăng lên, điện thế thay đổi nhanh, khiến phản ứng điện hóa diễn ra đột ngột, quá trình khuếch tán không kịp cung cấp chất phản ứng từ khối dung dịch sâu hơn đến bề mặt, do đó sự đóng góp của quá trình khuếch tán giảm xuống. Tuy nhiên, 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. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

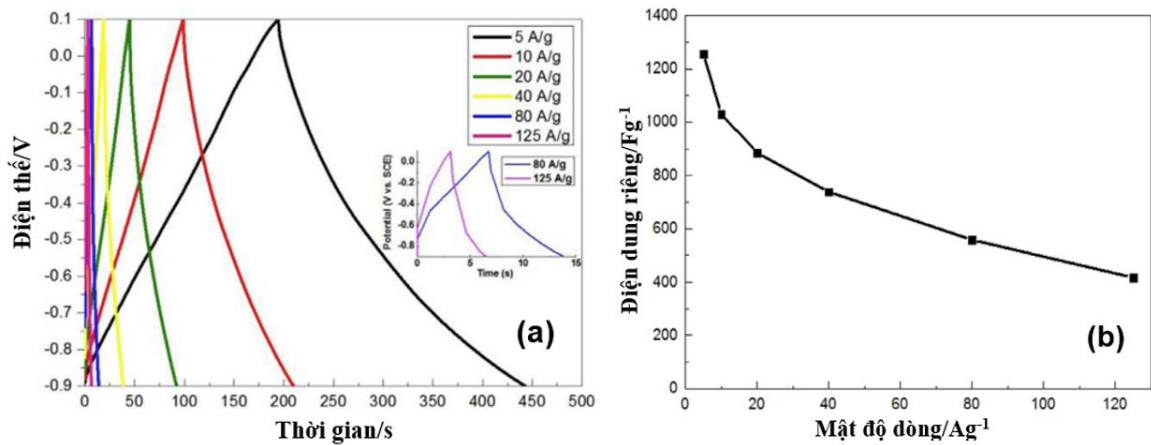


Hình 3.27. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Bảng 3.7. Đóng góp của quá trình trao đổi điện tử trên bề mặt và quá trình khuếch tán của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau

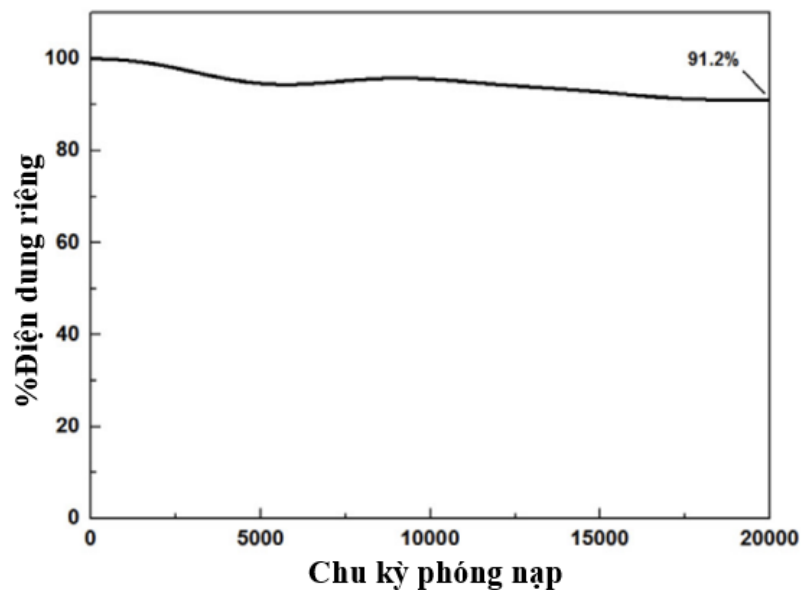
Tốc độ quét (mVs ⁻¹)	Đóng góp của quá trình điện dung (%)	Đóng góp của quá trình khuếch tán (%)
5	54,17	45,83
10	60,24	39,76
20	65,17	34,83
50	70,08	29,92

Hình 3.28 biểu diễn đường GCD và điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong khoảng thế -0,9 – 0,1V ở các mật độ dòng 5 – 125 Ag^{-1} . Các đường GCD đều bị biến dạng so với hình tam giác với một đoạn sụt thế nhỏ. Điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ giảm khi mật độ dòng tăng từ 5 đến 125 Ag^{-1} do độ sụt thế tăng dần. Kể cả như vậy, điện dung riêng của điện cực ở mật độ dòng cao 125 Ag^{-1} vẫn khá tốt, 417 Fg^{-1} . Ngoài ra, khi so sánh với các vật liệu khác như NiCo_2S_4 với điện dung riêng giảm 2,0 lần khi mật độ dòng tăng 5 lần (2 – 10 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 Ag^{-1}). Các giá trị này cho thấy tốc độ nhanh của các phản ứng oxi hóa khử trên bề mặt điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.



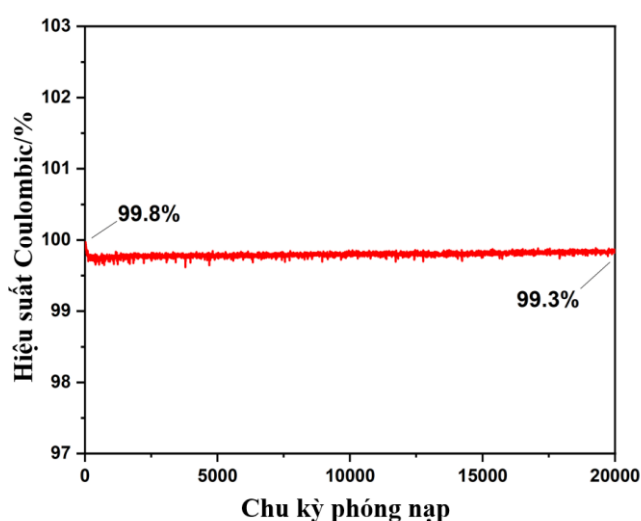
Hình 3.28. Đường GCD (a) và giá trị điện dung riêng tính ở các mật độ dòng khác nhau (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Độ bền của điện cực được thử nghiệm ở mật độ dòng 125 Ag^{-1} , kết quả được biểu diễn trong hình 3.29. Kết quả chỉ ra rằng điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sụt giảm 9% sau 20,000 chu kỳ phóng nạp. Độ bền này tương đương với các vật liệu nền carbon [6], [7] và cao hơn hẳn so với các sulfide kim loại [55], [56]. Thông thường, các sulfide kim loại có độ bền thấp (dưới 10,000 chu kỳ phóng nạp) và hoạt động ở mật độ dòng thấp (dưới 50 Ag^{-1}) do độ dẫn điện kém và diện tích bề mặt không đủ lớn, khiến các ion trong dung dịch điện không kịp trao điện tử với điện cực. Việc kết hợp CuCo_2S_4 và rGO với bề mặt xốp như đã quan sát qua ảnh SEM và TEM đã giúp điện cực composite khắc phục được các nhược điểm phổ biến.



Hình 3.29. Độ bền phóng nạp của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

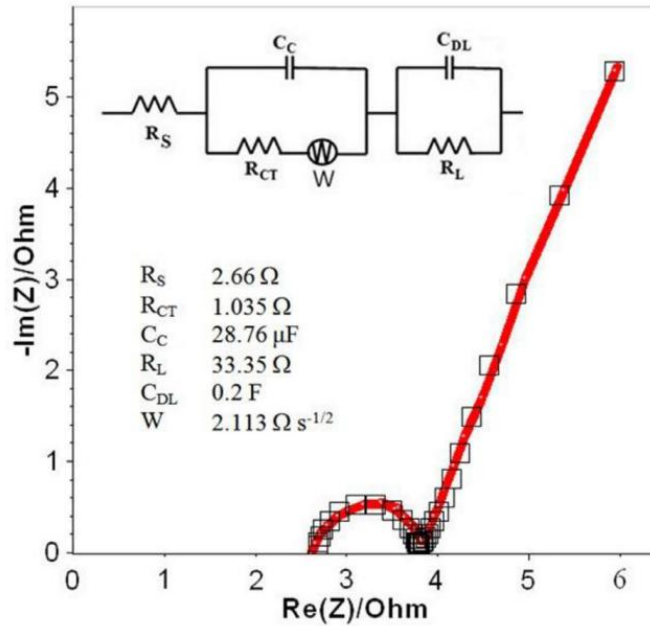
Đối với các điện cực siêu tụ điện tích trữ năng lượng dựa trên các phản ứng Faradaic hoặc các điện cực EDLC mà có các quá trình suy thoái, đường phóng nạp dòng tĩnh không tuyến tính. Hiệu suất Coulombic cần được tính theo tỉ lệ năng lượng phóng và nạp [117]. Hình 3.30 cho thấy hiệu suất Coulombic của 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. Hiệu suất Coulombic càng gần 100% chứng minh các phản ứng hóa học diễn ra thuận nghịch, hệ thống điện hóa ổn định là điều kiện tiên quyết để điện cực siêu tụ điện đạt được độ bền phóng nạp cao.



Hình 3.30. Hiệu suất Coulombic của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong 20000 chu kỳ phóng nạp

Đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được biểu diễn trên hình 3.31, trong đó R_s là điện trở tương đương, R_{ct} là điện trở gây ra do các phản ứng oxi hóa khử trên giao diện điện cực/ dung dịch điện ly, R_L là điện trở leakage, C_{DL} là điện dung lớp kép, C_c là điện dung giao diện tiếp xúc giữa chất hoạt động và đế graphite, và W là trở Warburg đại diện cho sự khuếch tán ion của dung dịch điện ly. Trên đồ thị Nyquist, cung bán nguyệt ở vùng tần số cao và đường thẳng ở vùng tần số thấp cho biết thông tin về quá trình trao đổi điện tích và sự khuếch tán ion. Tổng trở mạch tương đương ESR được xác định nhờ điểm giao giữa cung bán nguyệt và trục trở thực. Giá trị này bằng $2,6 \, \Omega$, tương đương $1,3 \, \Omega \text{cm}^{-2}$. Điện trở chuyển điện tích R_{ct} và trở Warburg đều khá nhỏ, lần lượt bằng $0,5 \, \Omega \text{cm}^{-2}$ và $2,11 \, \Omega \text{s}^{-1/2}$. Điện trở chuyển điện tích và trở Warburg nhỏ như vậy chứng minh sự khuếch

tán các ion vào điện cực và sự trao đổi điện tử giữa các ion này với điện cực diễn ra thuận lợi. Nhờ đó, hai chiều của phản ứng oxi hóa thuận nghịch đều có thể xảy ra liên tục và nhanh chóng. Bên cạnh ưu điểm của các lỗ trống tạo ra do sự thăng hoa của phenol giúp rút ngắn quãng đường khuếch tán của các ion, thì độ xốp của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cũng có hạn chế. Đó là khiến bề mặt lớp phủ điện cực không đồng nhất ở tất cả các vị trí và tạo ra R_L [127].



Hình 3.31. Đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Nhìn chung, tổng trở của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cao hơn so với các điện cực cobalt sulfide, việc này là do khả năng dẫn điện của rGO kém hơn so với CNT. Đổi lại, rGO phân tán tốt hơn trong các dung môi, vì vậy có thể hòa trộn đồng đều hơn với sulfide kim loại chuyển tiếp. Sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có các thành phần và cách sắp xếp tương tự các điện cực cobalt sulfide, nhưng vị trí của các thành phần pha không đổi CPE_L và CPE_{DL} đã được thay thế bằng các tụ điện C_C và C_{DL} . Sự thay thế này cho thấy hoạt động của các thành phần mạch tương đương đã được tối ưu hóa. Kết quả này phù hợp với giá trị hiệu suất Coulombic lên đến gần 100% của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong 20000 chu kỳ phóng nạp.

Tóm tắt kết quả phần 3.2:

Trong phần này, chúng tôi đã trình bày và đánh giá chi tiết vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ứng dụng trong điện cực siêu tụ điện. Kết quả cho thấy, điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt được điện dung riêng khá tốt so với các vật liệu đã công bố, hoạt

động ổn định trong khoảng thế tương đối rộng từ -0.9 đến 0.1 V. Phân tích phổ tổng trở điện hóa đã xác nhận rằng điện cực này sở hữu nội trở thấp, cùng với khả năng khuếch tán ion và trao đổi điện tử nhanh chóng, góp phần vào hiệu suất điện hóa vượt trội.

Điểm nổi bật của vật liệu composite $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ chính là độ bền chu kỳ xuất sắc, duy trì trên 90% điện dung ban đầu và đạt hiệu suất Coulombic gần như tối đa trong suốt 20000 chu kỳ phóng nạp ở mật độ dòng cao. Lợi thế vượt trội này được lý giải là nhờ vào sự kết hợp tăng cường giữa các hạt nano CuCo_2S_4 và các tấm graphene khử (rGO), tạo ra một cấu trúc vật liệu ổn định và tối ưu cho quá trình tích trữ năng lượng. Phân tích sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy các thành phần và cách sắp xếp tương tự như các điện cực CoS/CNT , tuy nhiên, vị trí của các thành phần pha không đổi CPE_L và CPE_{DL} đã được thay thế bằng các tụ điện C_C và C_{DL} . Sự thay thế này cho thấy hoạt động của các thành phần mạch tương đương đã được tối ưu hóa, phản ánh hiệu suất điện hóa vượt trội của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

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

Luận án tiến hành tổng hợp và đặc trưng tính chất của ba loại điện cực:

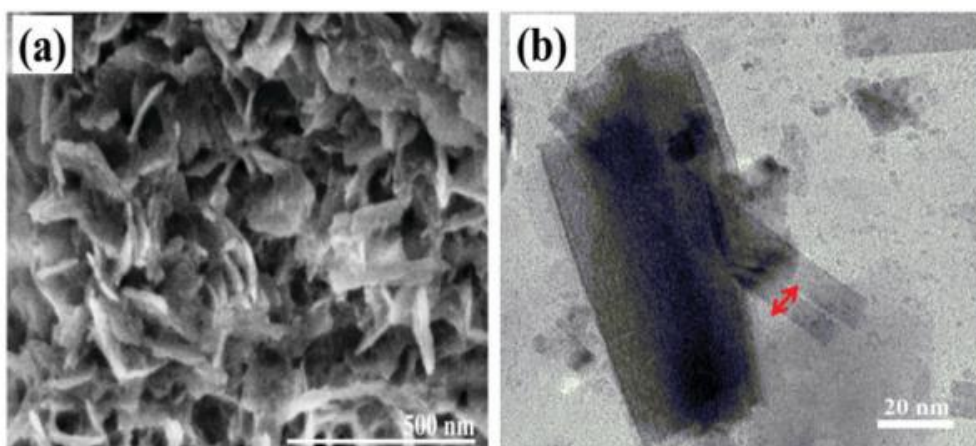
- (i) các tấm nano MnCo_2S_4 –NS bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ với các tiền chất là muối acetylacetonate của manganese và cobalt
- (ii) các hạt nano MnCo_2S_4 –NPs bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ với các tiền chất là muối vô cơ của manganese và cobalt
- (iii) vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được tạo nên từ MnCo_2S_4 –NPs phân tán trên rGO.

Bằng phương pháp in 3D, các điện cực siêu tụ điện đã được chế tạo sử dụng vật liệu trên cơ sở MnCo_2S_4 . Tính chất của vật liệu và điện cực được khảo sát nhằm đánh giá hiệu quả ứng dụng trong siêu tụ điện.

3.3.1. Vật liệu MnCo_2S_4 –NS

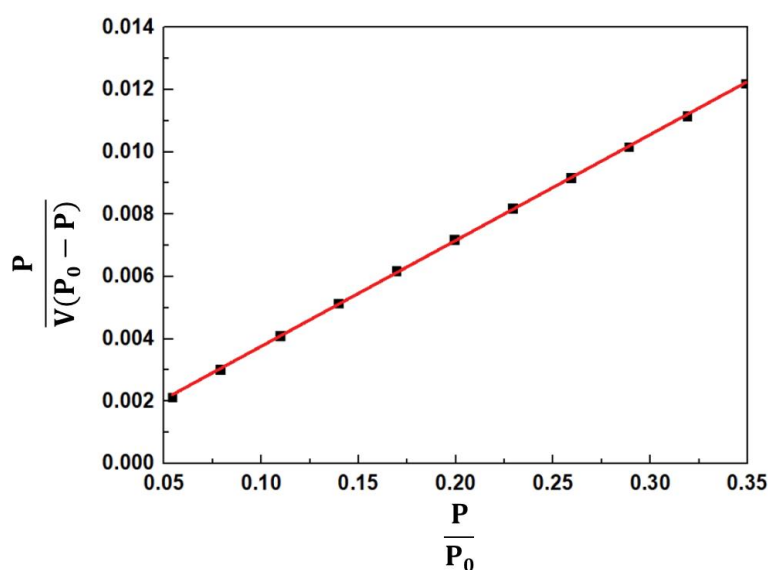
3.3.1.1. Phân tích hình thái và cấu trúc

Hình thái của vật liệu MnCo_2S_4 –NS đã được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét và kính hiển vi điện tử truyền qua, ảnh SEM và TEM được trình bày trong hình 3.32. Các hình ảnh này cho thấy 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.



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

Hình 3.33 biểu diễn đồ thị BET $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$. Tính toán từ đồ thị BET cho thấy diện tích bề mặt của $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ là $127\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Giá trị này cho thấy sự thuận tiện khi trao đổi điện tích giữa vật liệu hoạt động và dung dịch điện ly.

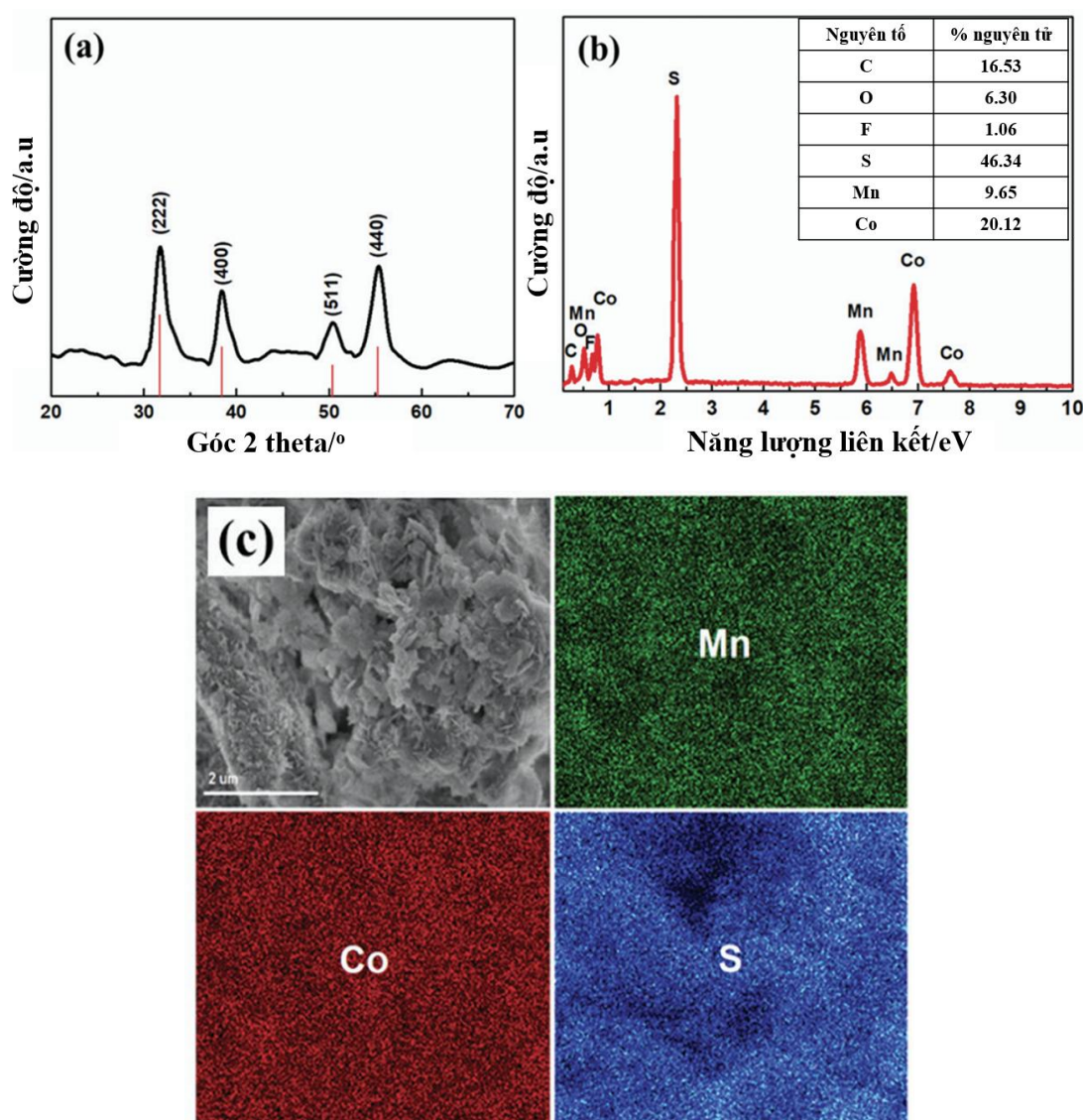


Hình 3.33. Đồ thị BET của $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$

Các hạt $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ được hình thành do sự phân hủy nhiệt của các tiền chất $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_2$ và DDT. Trong phản ứng ở giai đoạn này, 1-DDT phản ứng với các ion Mn^{2+} và Co^{2+} để tạo thành thiolate kim loại, sau đó các thiolate này phân hủy để tạo thành $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ [128]. Như vậy, 1-DDT vừa là nguồn lưu huỳnh vừa là chất hoạt động bề mặt bao bọc lấy hạt tạo thành.

Kết quả phân tích XRD và EDX của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ được thể hiện trong hình 3.34. Hình 3.34a 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

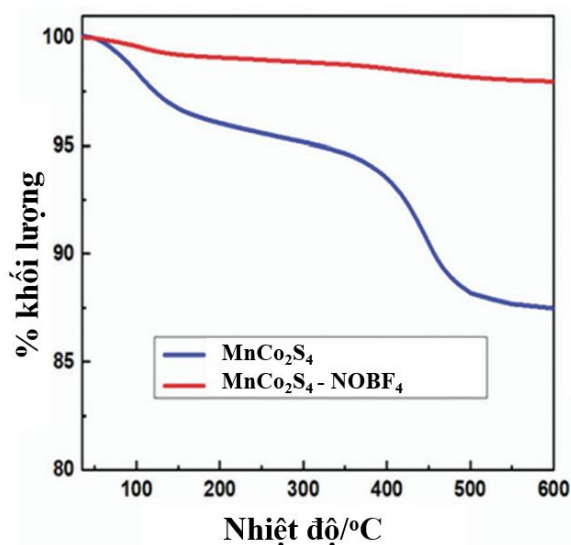
(theo JCPDS # 73 – 1703). Không có các đỉnh nhiễu xuất hiện, chứng tỏ độ tinh khiết của vật liệu MnCo_2S_4 –NS. Thành phần nguyên tố của vật liệu MnCo_2S_4 –NS đã được khảo sát, kết quả được thể hiện trong hình 3.34b. Cụ thể, % về số lượng nguyên tử của các nguyên tố Mn, Co, và S lần lượt là 9,65; 20,12 và 46,34 %, tương ứng với tỉ lệ trong công thức MnCo_2S_4 . Thành phần nguyên tố C và F là do các phân tử DDT và NOBF_4 bám trên bề mặt vật liệu MnCo_2S_4 –NS. Một lượng nhỏ nguyên tố O xuất hiện vì vật liệu được đặt trong không khí và có khả năng đã hấp phụ khí O_2 vào trong các lỗ xốp. Sự phân bố các nguyên tố chính (Mn, Co, S) khá đồng đều, như được thể hiện trên bản đồ nguyên tố (Hình 3.34c). Nghĩa là, trong các tinh thể MnCo_2S_4 –NS, các nguyên tử của các nguyên tố này đã liên kết với nhau theo đúng tỉ lệ.



Hình 3.34. (a) Quang phổ nhiễu xạ tia X, (b) thành phần nguyên tố và (c) bản đồ nguyên tố của vật liệu nano MnCo_2S_4 –NS

Sự bao bọc của lượng dư 1-DDT kiểm soát sự phát triển của các tinh thể MnCo_2S_4 –NS, do các phân tử 1-DDT liên kết chặt chẽ với các mặt nhất định của tinh thể bằng các liên kết giữa nhóm thiol và các ion Mn, Co. Các vật liệu nano MnCo_2S_4 –NS kỵ nước được biến tính bằng NOBF_4 bằng phản ứng trao đổi phối tử, giúp vật liệu tạo thành có thể phân tán trong các dung môi phân cực, mà trong trường hợp này là DMF.

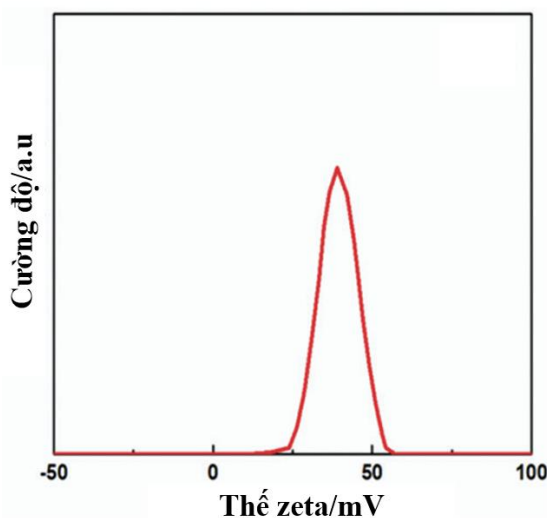
Hình 3.35 biểu diễn giản đồ TGA của vật liệu nano MnCo_2S_4 –NS trước và sau khi biến tính bằng NOBF_4 . Quá trình xử lý nhiệt diễn ra trong khoảng 25 – 600°C trong khí quyển nitrogen. Trên giản đồ này, sự giảm dần khối lượng (khoảng 2,5%) khi nhiệt độ tăng dần đến 100°C được cho là do mất đi lượng NOBF_4 trên bề mặt MnCo_2S_4 –NS. Hàm lượng % NOBF_4 như vậy khá nhỏ so với lượng 1-DDT bao phủ vật liệu chưa biến tính (13%). Điều này là do khối lượng phân tử NOBF_4 (116 g mol^{-1}) khá nhỏ so với các phối tử DDT (202 g mol^{-1}) và mật độ bao phủ của NOBF_4 xung quanh các hạt MnCo_2S_4 –NS cũng thấp hơn DDT.



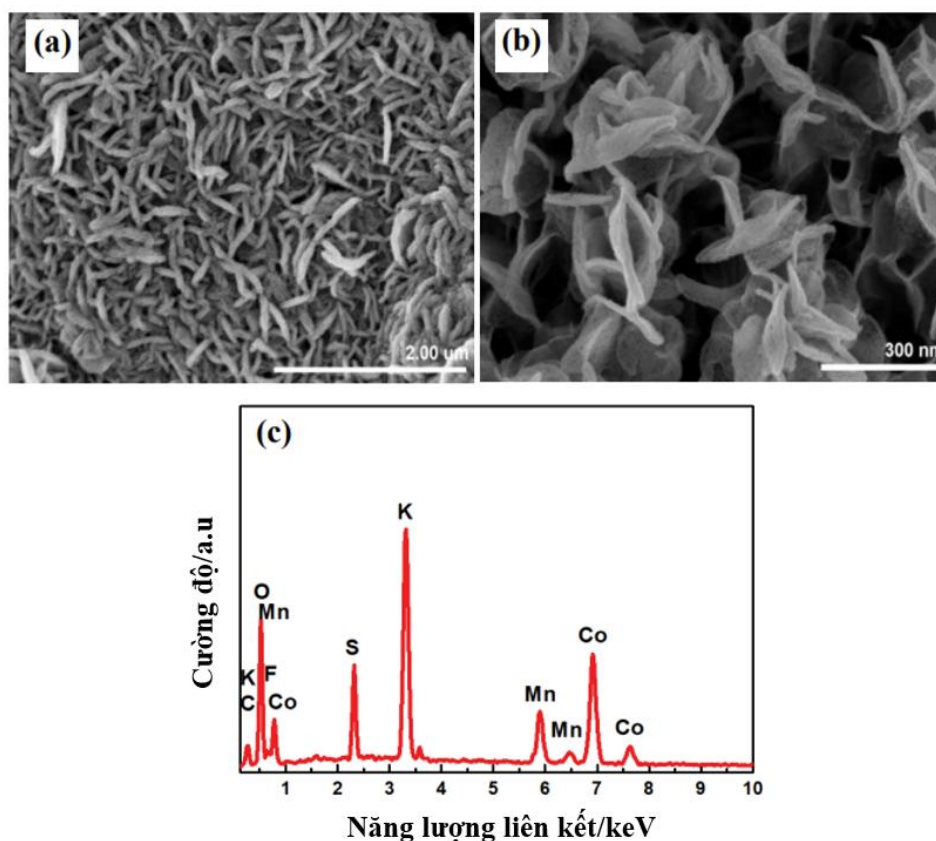
Hình 3.35. Giản đồ TGA của vật liệu MnCo_2S_4 –NS trước và sau khi biến tính với NOBF_4

Thế zeta được sử dụng để đánh giá khả năng phân tán của các hạt trong một dung môi nhất định. Kết quả đo thế zeta của MnCo_2S_4 –NS đã biến tính bằng NOBF_4 trong dung môi DMF ở nồng độ tạo mực in được thể hiện trong hình 3.36. Giá trị đo được là 39 mV, cho thấy vật liệu tổng hợp được sau khi biến tính có khả năng phân tán tốt trong các dung môi phân cực. Cấu trúc vật liệu mỏng giúp MnCo_2S_4 –NS có năng lượng tự do bề mặt lớn, cho phép chúng cố định trên bề mặt điện cực mà không

cần chất kết dính. Thực tế, MnCo_2S_4 –NS có thể bám trên vật liệu đế graphite chỉ sau 1 phút rung siêu âm và không bị tách ra sau 5000 chu kỳ phóng nạp.



Hình 3.36. Thế zeta của MnCo_2S_4 –NS đã biến tính trong dung môi DMF



Hình 3.37. (a)-(b) Ảnh SEM và (c) Phổ EDX của điện cực MnCo_2S_4 –NS sau 5000 chu kỳ phóng nạp

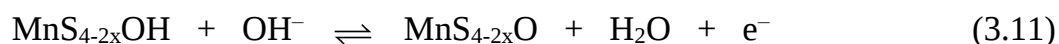
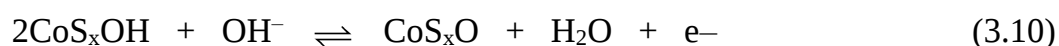
Hình ảnh SEM và phân tích EDX của điện cực MnCo_2S_4 –NS sau nhiều chu kỳ phóng nạp được biểu diễn trong hình 3.37. Sau 5000 chu kỳ phóng nạp cho vật liệu MnCo_2S_4 –NS vẫn giữ được cấu trúc vật liệu nano xốp mặc dù bề mặt có xù xì

hơn. Sự có mặt của các đỉnh Mn, Co, S cho thấy vật liệu MnCo_2S_4 –NS vẫn được gắn kết với đế graphite sau nhiều chu kỳ phóng nạp mà không sử dụng chất kết dính. So với phổ EDX của điện cực ban đầu (Hình 3.34b), cường độ của đỉnh O và K tăng lên, trong khi các đỉnh của Co, Mn và S giảm xuống. Cường độ của đỉnh K gợi ý rằng ion K^+ đã bị giữ lại trên bề mặt điện cực sau các chu kỳ phóng nạp, một dấu hiệu của quá trình hấp phụ hoặc xen cài. Cường độ của đỉnh O cho thấy sự oxi hóa bề mặt sulfide (phương trình 3.9 – 3.11), tương ứng với sự suy giảm của đỉnh S. Tỷ lệ nguyên tử các nguyên tố Mn:Co:S sau nhiều chu kỳ phóng nạp xấp xỉ 1: 2,0 : 3,0.

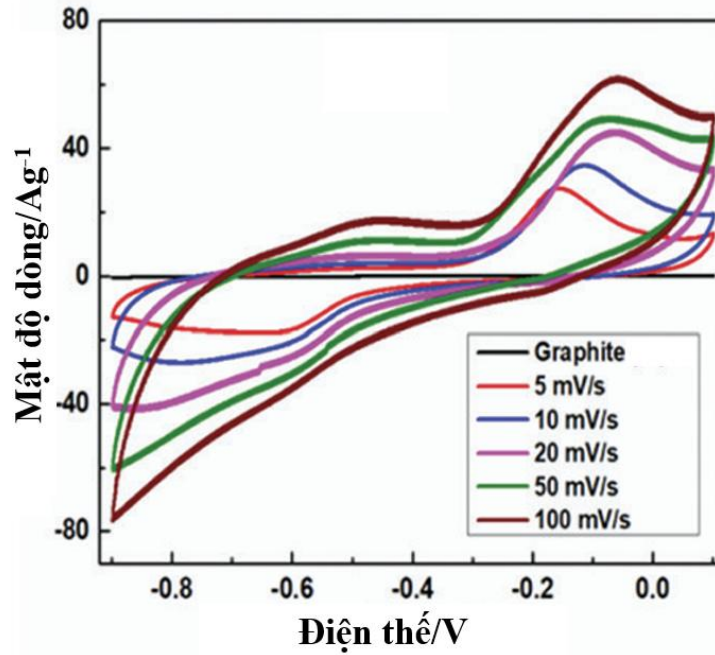
3.3.1.2. Khảo sát tính năng tự

Các tính chất điện hóa của điện cực MnCo_2S_4 –NS được đánh giá thông qua các kỹ thuật CV, GCD, EIS trong hệ ba điện cực với dung dịch điện ly KOH 6M. Hình 3.38 biểu diễn đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (từ 5 đến 100 mVs^{-1}) trong khoảng thế -0.9 đến $+0.1 \text{ V}$ của đế graphite và điện cực MnCo_2S_4 –NS. Có thể thấy, hoạt động điện dung của vật liệu graphite không đáng kể so với điện cực MnCo_2S_4 –NS ở cùng tốc độ quét 20 mVs^{-1} . Đường CV của điện cực MnCo_2S_4 –NS xuất hiện cặp đỉnh oxi hóa khử, chứng tỏ vật liệu có khả năng tích trữ năng lượng theo cơ chế giả tự điện hóa. Các cặp đỉnh oxi hóa khử thuận nghịch này tương ứng với các cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ và $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ trong môi trường KOH. Ở tốc độ quét thấp (5 mVs^{-1}), đỉnh anot xuất hiện ở khoảng -0.16 V tương ứng với quá trình oxi hóa Co(II) và Mn(II) thành Co(III) và Mn(III) , trong khi đó đỉnh catot xuất hiện ở khoảng -0.60 V tương ứng với quá trình khử từ Co(III) và Mn(III) về Co(II) và Mn(II) .

Phương trình oxi hóa khử thuận nghịch được biểu diễn dưới đây.



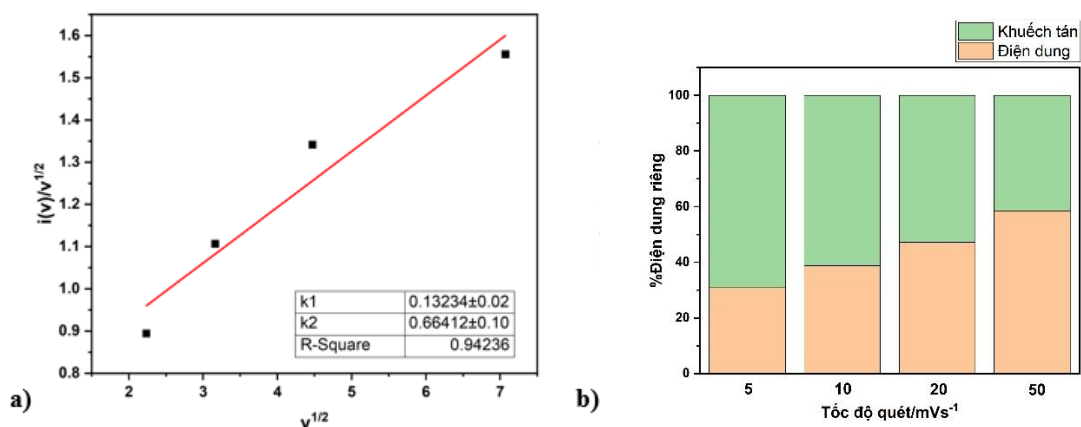
Khi tốc độ quét tăng dần từ 5 đến 100 mVs^{-1} , đỉnh anode dịch chuyển dần sang khoảng thế dương hơn còn đỉnh cathode dịch chuyển dần sang khoảng thế âm hơn. Nguyên nhân là do điện trở phân tán bên trong các vật liệu giả tự điện hóa. Hình dáng đường CV gần như không thay đổi ở tốc độ quét 100 mVs^{-1} , cho thấy khả năng hoạt động điện hóa tốt của vật liệu ở tốc độ quét cao.



Hình 3.38. Đường CV điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ở các tốc độ quét khác nhau

Mối liên hệ giữa i và v thường được mô tả theo phương trình: $i(v) = k_1v + k_2v^{1/2}$, trong đó k_1v thể hiện sự đóng góp của quá trình điện dung và $k_2v^{1/2}$ thể hiện sự đóng góp của quá trình khuếch tán. Các giá trị k_1 và k_2 lần lượt là hệ số góc và giao điểm với trục y của đồ thị $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ [115]. Với điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$, các giá trị $i(v)$ được xác định ở điện thế cố định -0.4V khi tốc độ quét tăng dần từ $5\text{-}50\text{ mVs}^{-1}$. Đồ thị biểu diễn $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ và phân tích đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng được trình bày trong hình 3.39 và bảng 3.8. Có thể thấy quá trình khuếch tán chủ yếu kiểm soát hành vi của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$, 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.

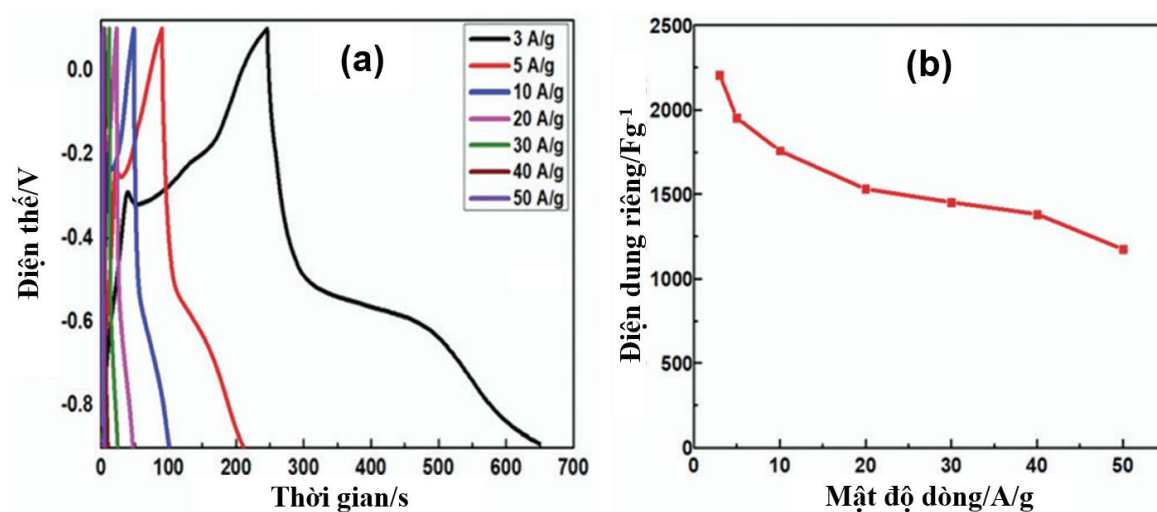
Kết quả đo phóng nạp dòng tĩnh trong khoảng -0.9 và $+0.1\text{ V}$ của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ở các mật độ dòng $3\text{--}50\text{ Ag}^{-1}$ được biểu diễn trong hình 3.40. Ở mật độ dòng thấp, đường phóng có hiện tượng sụt thế nhanh do điện trở trong và sụt thế chậm do các phản ứng oxi hóa khử. Điện dung riêng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ở các mật độ dòng khác nhau giảm từ $2203,6$ xuống $1173,4\text{ Fg}^{-1}$ khi mật độ dòng tăng từ 3 đến 50 Ag^{-1} . Sự giảm điện dung riêng của các vật liệu tích trữ năng lượng theo cơ chế giả tụ điện hóa là do các phản ứng oxi hóa thường diễn ra chậm ở mật độ dòng cao [129].



Hình 3.39. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ (a) và sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$

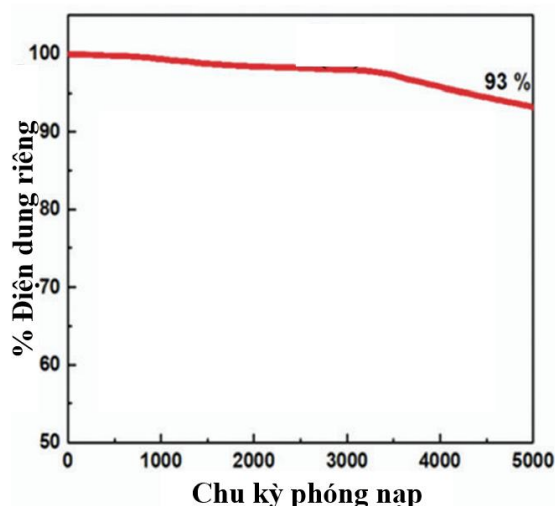
Bảng 3.8. Đóng góp của quá trình trao đổi điện tử trên bề mặt và quá trình khuếch tán của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ ở các tốc độ quét khác nhau

Tốc độ quét (mVs^{-1})	Đóng góp của quá trình điện dung (%)	Đóng góp của quá trình khuếch tán (%)
5	30,82	69,18
10	38,66	61,34
20	47,12	52,88
50	58,49	39,60



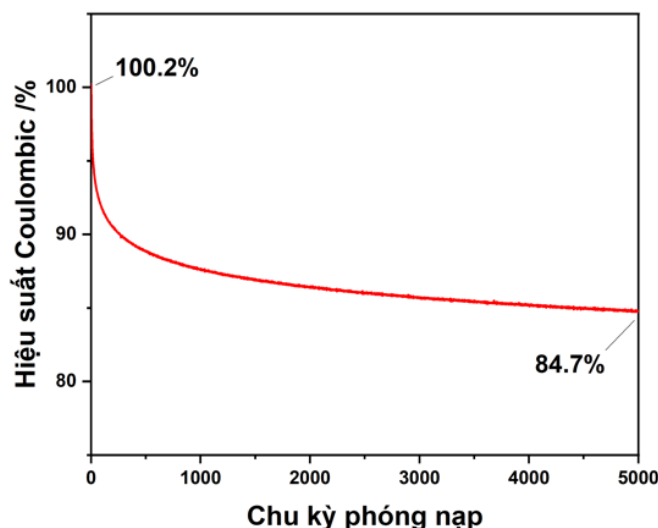
Hình 3.40. Đường GCD (a) và điện dung riêng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ ở các mật độ dòng khác nhau (b)

Trong nghiên cứu này, độ bền phóng nạp của điện cực MnCo_2S_4 –NS được thử nghiệm ở mật độ dòng 50 Ag^{-1} , kết quả được biểu diễn trong hình 3.41. Sau 5000 chu kỳ, điện dung riêng của điện cực MnCo_2S_4 –NS giảm từ $1173,4 \text{ Fg}^{-1}$ xuống $1092,6 \text{ Fg}^{-1}$, nghĩa là giá trị điện dung riêng còn lại đến 93% giá trị ban đầu. Kết hợp với hình ảnh SEM và phân tích EDX của điện cực MnCo_2S_4 –NS sau 5000 chu kỳ phóng nạp cho vật liệu MnCo_2S_4 –NS ở trên, có thể thấy đây là vật liệu tiềm năng cho siêu tụ điện.



Hình 3.41. Độ bền phóng nạp của điện cực MnCo_2S_4 –NS

Hình 3.42 biểu diễn hiệu suất Coulombic qua nhiều chu kỳ phóng nạp. Ở những chu kỳ phóng nạp đầu tiên, hiệu suất Coulombic của MnCo_2S_4 –NS hơi lớn hơn 100%, sau đó giảm dần xuống 84,7% sau 5000 chu kỳ. Hiệu suất Coulombic có thể lớn hơn 100% là do một số phản ứng phụ. Nghiên cứu của Guha cho thấy các ion kim loại kiềm bị giữ lại trong ma trận carbon (trong thí nghiệm này là đế graphite) và tham gia các phản ứng phụ, dẫn đến hiệu suất Coulombic lên đến hơn 115% [125]. Các chất hoạt động bề mặt của MnCo_2S_4 –NS cũng có thể là nguyên nhân của hiện tượng này. Hiệu suất Coulombic bị sụt giảm được cho là do các hạt MnCo_2S_4 –NS trên bề mặt điện cực bị phân tán trong dung môi phân cực của dung dịch điện ly. Theo quy trình chế tạo điện cực, vật liệu MnCo_2S_4 –NS bám trên đế graphite dẫn điện mà không có chất kết dính.



Hình 3.42. Hiệu suất Coulombic của điện cực MnCo_2S_4 –NS

Các nghiên cứu gần đây về vật liệu MnCo_2S_4 ứng dụng cho siêu tụ điện đều hướng tới việc tối ưu hóa cấu trúc nano và phối hợp pha nhằm nâng cao hiệu suất điện hóa. Huang và cộng sự [129] tổng hợp vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{FeCo}_2\text{S}_4$ dạng “lollipop” trên nền carbon rỗng, cho điện dung riêng đạt 1550 Fg^{-1} tại 1 Ag^{-1} và độ bền 91,3% sau 5000 chu kỳ; hiệu suất Coulombic duy trì ổn định gần 100%, phản ánh cơ chế tích trữ năng lượng chủ yếu dựa trên phản ứng oxi hóa – khử Faradaic của các ion kim loại chuyển tiếp. Anjana và cộng sự [130] chế tạo MnCo_2S_4 hình hoa nano trực tiếp trên bột nikel, thu được điện dung riêng 2015 Fg^{-1} tại 1 Ag^{-1} và độ bền 87% sau 10.000 chu kỳ, với đóng góp Faradaic chiếm khoảng 70% tổng dung lượng, cho thấy khả năng khuếch tán ion tương đối tốt nhưng vẫn phụ thuộc vào cấu trúc ba chiều của điện cực. Kong và cộng sự [131] báo cáo $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{Ni-Co-S}$ có điện dung riêng 1850 Fg^{-1} tại 2 Ag^{-1} và hiệu suất Coulombic 96%, trong đó quá trình khuếch tán chiếm 45–50%, chứng minh sự kết hợp hiệu quả giữa hai cơ chế lưu trữ năng lượng. Trong khi đó, Vijayakumar và cộng sự [138] phát triển cấu trúc lõi–vỏ $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{MnCo}_2\text{S}_4$, đạt điện dung riêng 1782 Fg^{-1} tại 2 Ag^{-1} , duy trì 92% dung lượng sau 8000 chu kỳ, thể hiện tính ổn định điện hóa tốt nhưng yêu cầu quy trình tổng hợp nhiều bước.

So sánh với các công trình trên, vật liệu MnCo_2S_4 -NS trong luận án có điện dung riêng trên 2000 Fg^{-1} tại 2 Ag^{-1} và duy trì hơn 90% dung lượng sau 10.000 chu kỳ, đạt hiệu suất Coulombic xấp xỉ 100%. Phân tích theo phương pháp Dunn cho thấy đóng góp của quá trình bề mặt chiếm khoảng 58–62%, còn lại là quá trình khuếch tán ion trong khối vật liệu, phản ánh sự cân bằng giữa hai cơ chế tích trữ năng lượng. So

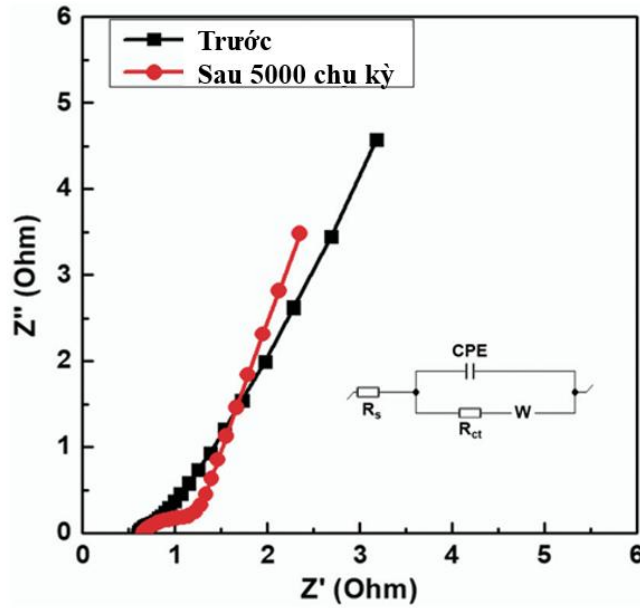
với các mẫu composite phức tạp được báo cáo, điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ đạt giá trị điện dung và độ bền tương đương hoặc cao hơn, đồng thời có ưu điểm nổi bật là liên kết trực tiếp với đế graphite mà không cần chất kết dính, giúp giảm điện trở tiếp xúc và cải thiện tốc độ trao đổi điện tử. Do đó, vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ thể hiện hiệu suất điện hóa toàn diện hơn, đồng thời có quy trình tổng hợp đơn giản, ổn định và dễ mở rộng, khẳng định tính ưu việt và tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu này trong các thiết bị siêu tụ điện hiệu suất cao.

Phổ tổng trở của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ trước và sau 5000 chu kỳ phóng nạp được đo trong khoảng tần số 10 mHz đến 100 kHz. Hình 3.43 biểu diễn đồ thị Nyquist tương ứng với phổ tổng trở của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ trước và sau thử nghiệm độ bền cùng sơ đồ mạch tương đương. Đồ thị Nyquist của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ trước và sau 5000 chu kỳ phóng nạp có hình dạng tương tự nhau: Điểm giao giữa đồ thị Nyquist và trục x cho biết thông tin về điện trở dung dịch R_s , cung bán cầu ở vùng tần số cao tương ứng với điện trở chuyển điện tích R_{ct} , đường thẳng ở vùng tần số thấp là điện trở khuếch tán ion Warburg. Điện trở của dung dịch trong cả hai phổ tổng trở đều thấp, lần lượt là 0,62 Ω đối với điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ban đầu và 0,65 Ω đối với điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ sau 5000 chu kỳ phóng nạp, nghĩa là $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ và đế graphite được gắn với nhau một cách chặt chẽ xuyên suốt thử nghiệm. Đồ thị Nyquist của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ sau nhiều chu kỳ phóng nạp có cung bán cầu ở vùng tần số cao lớn hơn, điện trở chuyển điện tích của điện cực trước và sau nhiều chu kỳ phóng nạp tăng lên đáng kể, từ 0,15 Ω lên 0,50 Ω . Đường thẳng ở vùng tần số thấp của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ sau thí nghiệm độ bền có độ dốc lớn hơn so với điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ban đầu, cho thấy tốc độ khuếch tán của các ion chất điện ly vào điện cực nhanh hơn. Hiện tượng này có thể là do sự xói mòn của cấu trúc nano qua nhiều chu kỳ trao đổi điện tích, như đã được quan sát trên ảnh SEM.

Hoạt động điện dung hiệu quả của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ nhờ các yếu tố sau đây:

- (i) Diện tích bề mặt lớn của các vật liệu MnCo_2S_4 mỏng giúp quá trình trao đổi điện tích giữa vật liệu và chất điện ly trở nên thuận lợi hơn
- (ii) Sự đa dạng các trạng thái oxi hóa của Mn và Co, cùng với sự kết hợp tăng cường giữa chúng đã cải thiện độ dẫn và các phản ứng điện hóa của vật liệu

(iii) Thiết kế điện cực không dùng chất kết dính làm giảm đáng kể điện trở ở bề mặt giao diện giữa chất hoạt động điện hóa MnCo_2S_4 –NS và đế graphite.



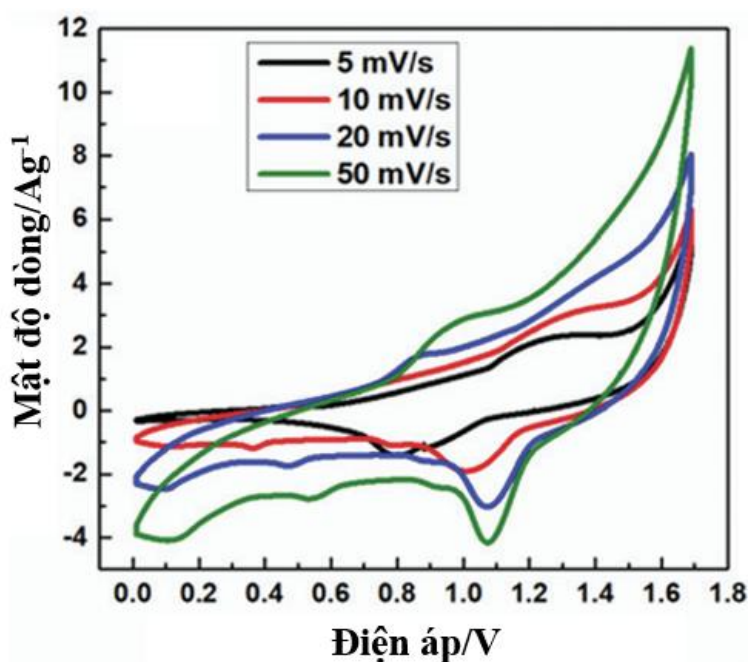
Hình 3.43. Đồ thị Nyquist trước và sau 5000 chu kỳ phóng nạp và sơ đồ mạch tương đương của điện cực MnCo_2S_4 –NS

3.3.1.3. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện

Nhằm đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu MnCo_2S_4 –NS trong thực tế, siêu tụ điện được thiết kế gồm 2 điện cực MnCo_2S_4 –NS đối xứng cách nhau một lớp giấy cellulose và trong môi trường điện ly KOH 6M. Các phép đo CV, GCD, và EIS được tiến hành trong hệ hai điện cực.

Hình 3.44 biểu diễn đường CV của siêu tụ điện khi tốc độ quét tăng dần từ 5 – 50 mVs^{-1} . 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. Khi tốc độ quét tăng, sự phân tích giữa các cặp đỉnh lớn hơn, cho thấy có sự gia tăng phân cực hóa điện trở hoặc kiểm soát động học, nghĩa là hoạt động giả tụ điện hóa không đủ nhanh để theo kịp tốc độ quét thế. Mặc dù bị mở rộng và dịch chuyển, hình dạng cơ bản của đường CV vẫn được giữ nguyên. Điều này ngụ ý rằng siêu tụ điện có động học phản ứng khá tốt, có tiềm năng duy trì hoạt động điện hóa ngay cả ở tốc độ phóng nạp nhanh. Diện tích dưới các đường CV đại diện cho dung lượng điện tích lưu trữ tăng đáng kể khi tốc độ quét tăng, cho thấy siêu tụ điện có dung lượng cao. 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.

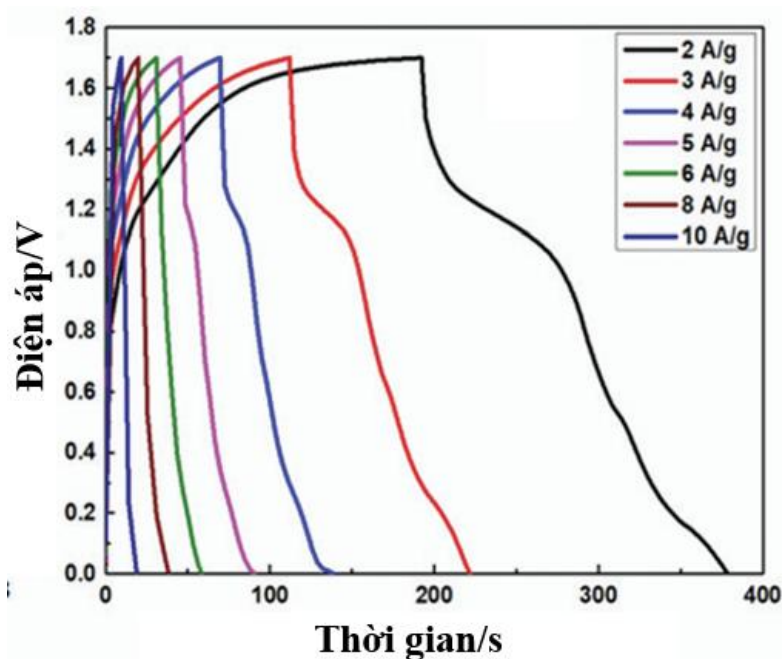
Hình 3.45 trình bày đường GCD của siêu tụ điện ở các mật độ dòng khác nhau. Đường GCD không phải hình tam giác đối xứng hoàn hảo, mà cho thấy một đoạn phi tuyến tính đáng kể, đặc biệt là ở mật độ dòng thấp (2Ag^{-1}), với độ dốc thay đổi. Điều này khẳng định cơ chế tích trữ năng lượng có sự đóng góp của các phản ứng Faraday, tương tự như kết quả phân tích CV. 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. Đường phóng và nạp ở mỗi tốc độ dòng điện gần như đối xứng theo trục thời gian, nghĩa là thời gian phóng gần bằng thời gian nạp, gợi ý rằng thiết bị có hiệu suất Coulombic cao, sự mất mát điện tích trong mỗi chu kì không đáng kể.



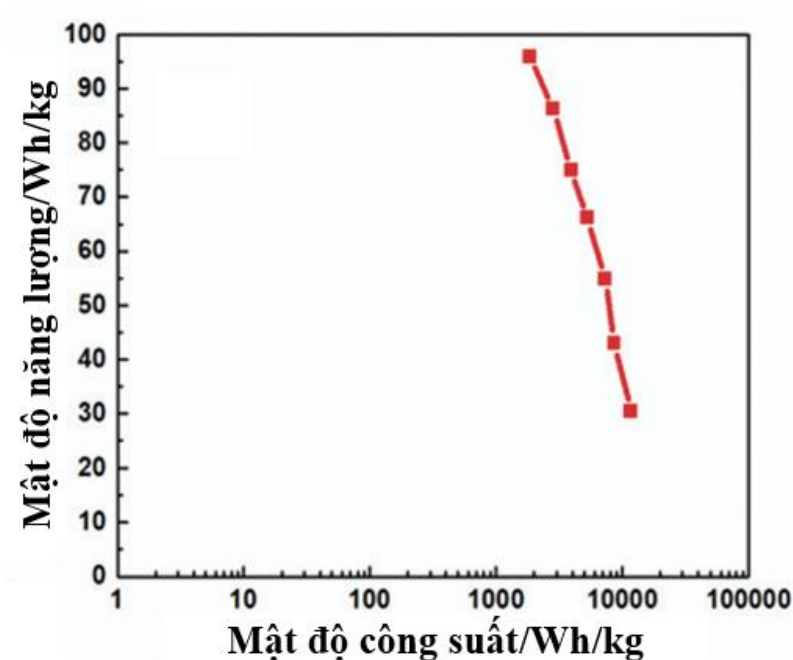
Hình 3.44. Đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ở các tốc độ quét khác nhau

Đồ thị Ragone là công cụ để đánh giá hiệu suất của các thiết bị lưu trữ năng lượng bằng cách biểu diễn mối quan hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{MnCo}_2\text{S}_4$ được trình bày trong hình 3.46. 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} . Mật độ công suất cao khẳng định khả năng phóng nạp nhanh chóng của siêu tụ điện. Khi so sánh với các siêu tụ điện

thương mại như Maxwell hoặc Skeleton Technologies, vốn có mật độ năng lượng chỉ khoảng $4\text{--}10\text{ Whkg}^{-1}$ và mật độ công suất tối đa khoảng $10\,000\text{--}20\,000\text{ Wkg}^{-1}$, mẫu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ thể hiện mật độ năng lượng cao hơn gấp 8–15 lần trong khi vẫn duy trì được công suất tương đương. So với các siêu tụ điện lai thương mại (Li-ion capacitors) có năng lượng khoảng $20\text{--}30\text{ Whkg}^{-1}$, giá trị đạt được của mẫu nghiên cứu cũng vượt trội rõ rệt.

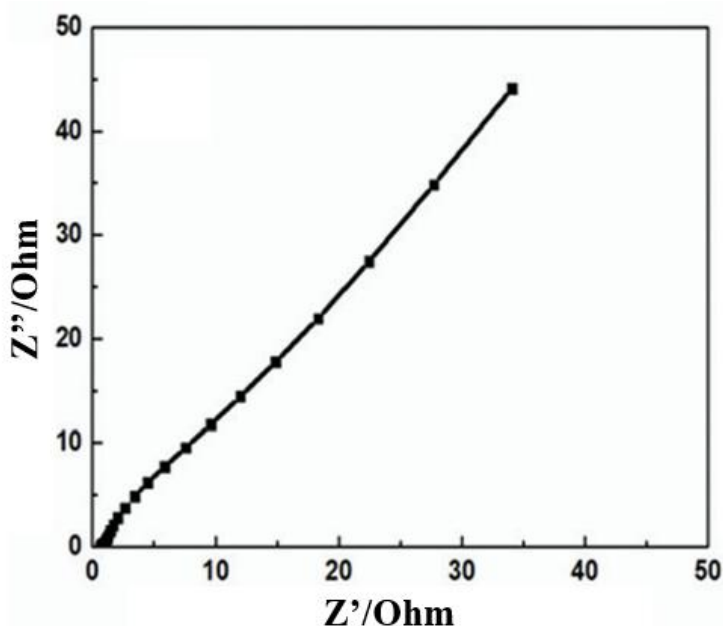


Hình 3.45. Đường GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ở các mật độ dòng khác nhau



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

Phổ tổng trở của siêu tụ điện được thực hiện trong khoảng tần số 10 mHz và 100 kHz, đồ thị Nyquist được trình bày trên hình 3.47. R_s của siêu tụ điện rất nhỏ, cho thấy thiết bị có độ dẫn tốt và tổn thất công suất tối thiểu ở tần số cao. Ở vùng tần số trung bình, đồ thị không có vòng bán nguyệt rõ rệt, gợi ý rằng quá trình chuyển điện tích diễn ra rất nhanh trên bề mặt điện cực. Ở vùng tần số thấp, đồ thị trở thành đường thẳng và dốc, cho thấy khả năng lưu trữ và giải phóng điện tích hiệu quả.



Hình 3.47. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện đối xứng

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

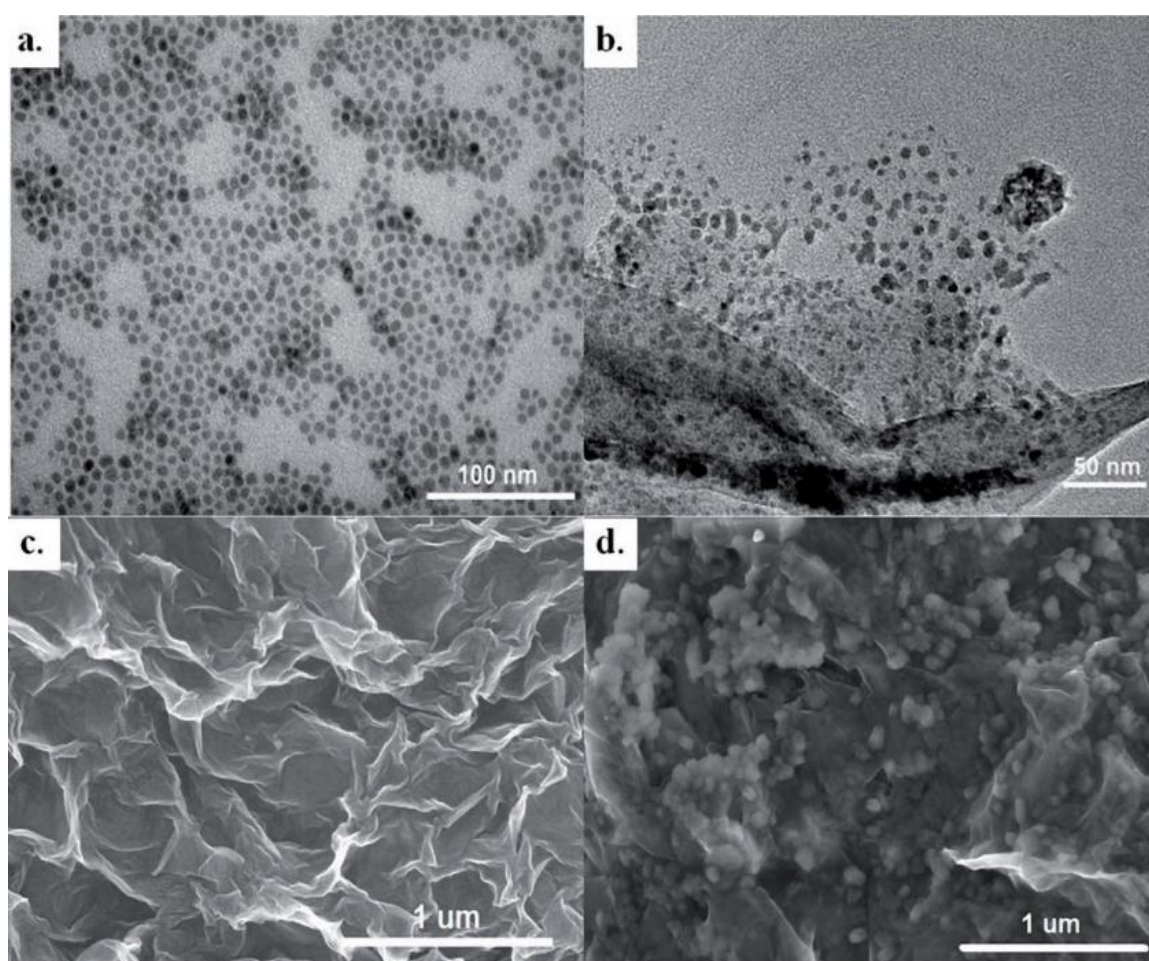
3.3.2.1. Phân tích hình thái và cấu trúc

Hình 3.48 biểu diễn ảnh SEM và TEM của vật liệu nano MnCo_2S_4 –NPs và composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Ảnh TEM của các hạt nano MnCo_2S_4 –NPs cho thấy vật liệu có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 10 nm với độ đồng đều cao. Điều này sẽ giúp các hạt nano có diện tích bề mặt lớn và dễ dàng phân tán cùng rGO trong dung môi DMF. Các tấm rGO rất mỏng, như các vật liệu lụa được gấp lại với nhau. Sau khi rung siêu âm, MnCo_2S_4 –NPs đã được dính lên các vật liệu rGO với mật độ tương đối lớn. Sự phân tán của các hạt nano MnCo_2S_4 –NPs giúp các vật liệu rGO không bị kết dính nhưng lại đan xen với nhau.

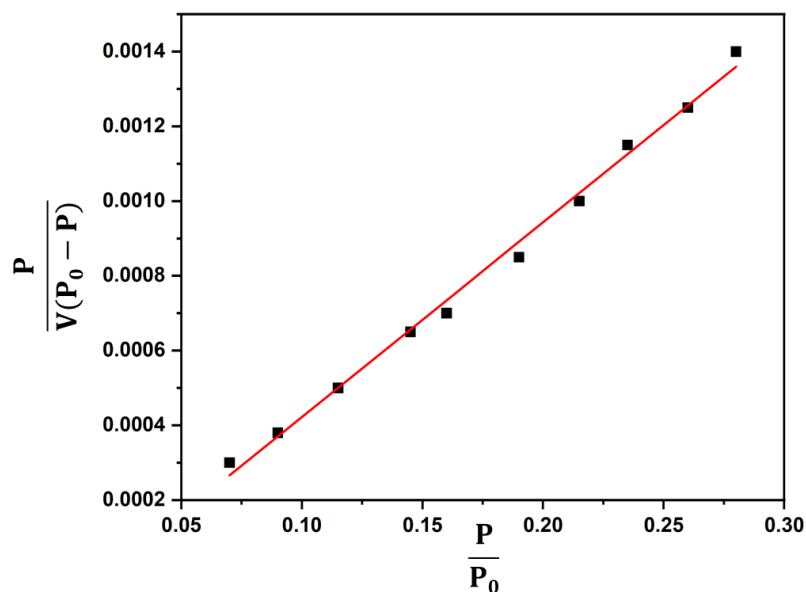
Hình 3.49 biểu diễn đồ thị BET của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Sự kết hợp giữa rGO và MnCo_2S_4 –NPs đã giúp tăng diện tích BET của vật liệu composite đến 836

m^2g^{-1} . Dự đoán cấu trúc này sẽ giúp tăng tương tác giữa dung dịch điện ly và bề mặt vật liệu, từ đó tăng tốc độ phản ứng oxi hóa khử ở mật độ dòng cao.

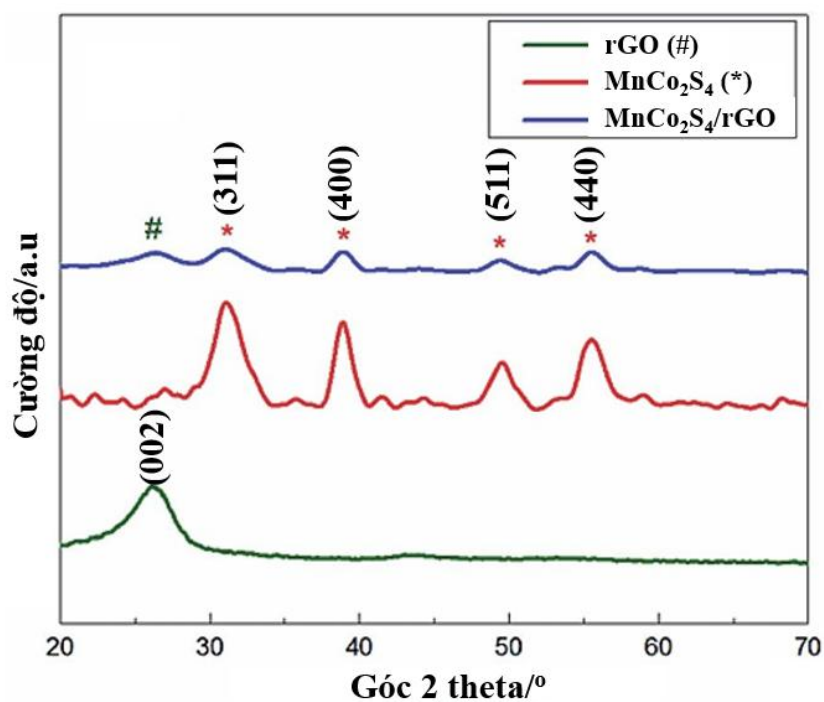
Hình 3.50 biểu diễn kết quả phân tích XRD và EDS của MnCo_2S_4 –NPs, và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Đối với rGO, chỉ xuất hiện một đỉnh duy nhất ở góc $2\theta = 26,5^\circ$ đặc trưng của graphene, chứng tỏ GO đã được khử thành công tạo thành rGO. Giảm đồ XRD của MnCo_2S_4 –NPs xuất hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu này, giảm 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.



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) $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

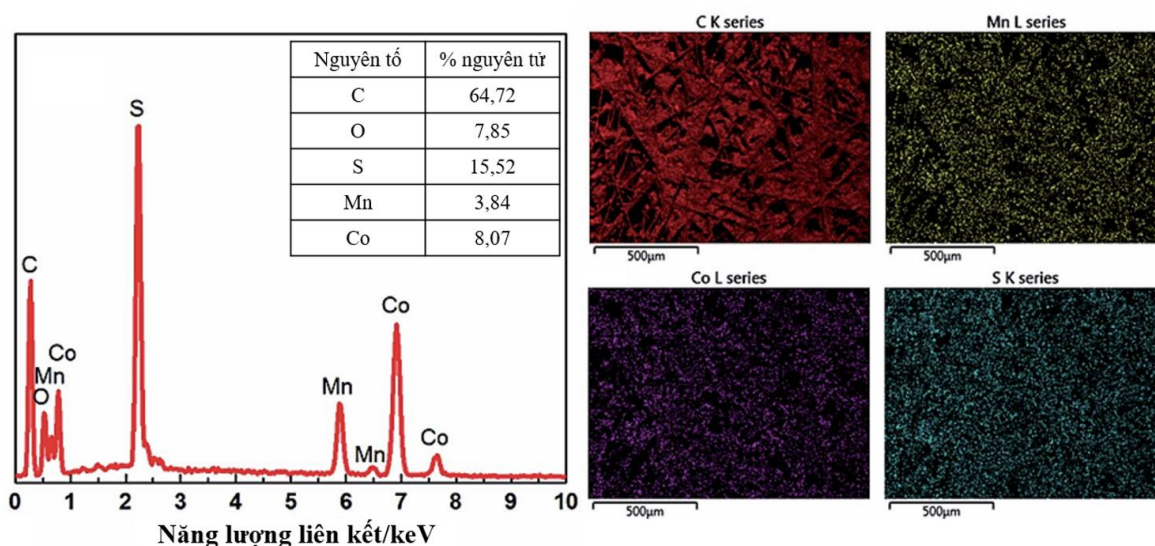


Hình 3.49. Đồ thị BET của vật liệu MnCo₂S₄/rGO



Hình 3.50. Giải đồ XRD của vật liệu MnCo₂S₄/rGO

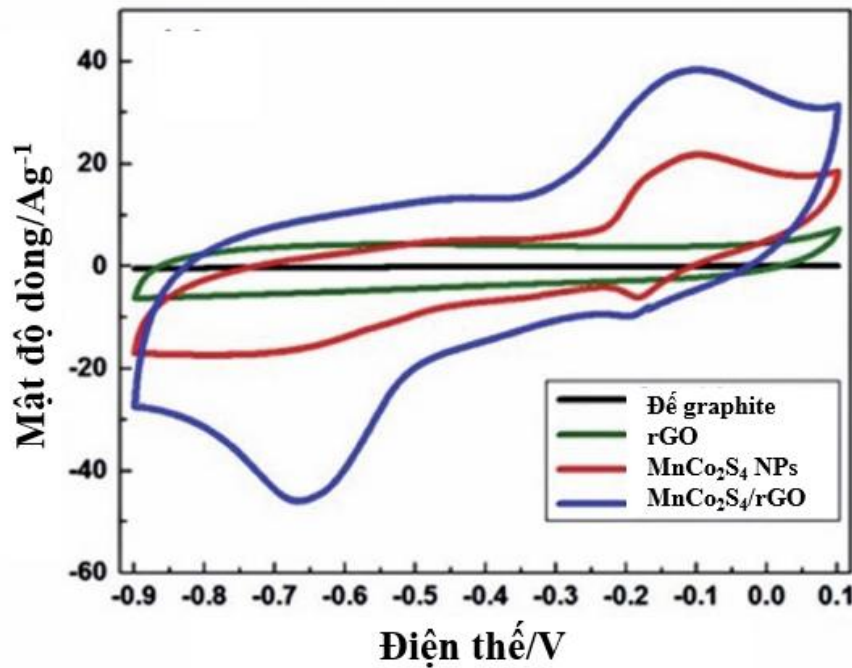
Hình 3.51 biểu diễn kết quả phân tích EDS và bản đồ của MnCo₂S₄/rGO. Các hình ảnh này cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Co, Mn, S, C và O, trong đó tỉ lệ số lượng nguyên tử của Co/Mn là 8,07/3,84, gần nhất với công thức MnCo₂S₄. Các nguyên tố C, Mn, Co, và S được phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt điện cực, nghĩa là các hạt nano MnCo₂S₄ – 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.



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

3.3.2.2. Khảo sát tính năng tụ

Hình 3.52 biểu diễn đường CV của 4 loại điện cực, điện cực graphite và các điện cực rGO, MnCo_2S_4 –NPs và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trên đế graphite. Thông qua hình ảnh này, có thể thấy rằng đế graphite chỉ đóng vai trò chuyển điện tích với điện dung riêng không đáng kể. Đường CV của rGO có hình dạng chữ nhật và không có các đỉnh oxi hóa khử. Như vậy cũng giống tất cả các hợp chất nền carbon, rGO được tổng hợp trong nghiên cứu này chỉ có khả năng tích trữ năng lượng dạng tụ điện lớp kép. Đường CV của MnCo_2S_4 –NPs không có hình dạng chữ nhật nhưng lại có các đỉnh oxi 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 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ [55], [102]. Trong khi đó, đường CV của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vừa có dạng hình chữ nhật, vừa có các đỉnh oxi 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. Trong khi MnCo_2S_4 –NPs ngăn các vật liệu rGO kết dính với nhau, thì việc phân tán MnCo_2S_4 –NPs trên các vật liệu rGO giúp các hạt MnCo_2S_4 –NPs không bị kết đám. Do đó, với cùng một lượng vật liệu, vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, thuận lợi hơn cho các phản ứng trao đổi điện tích với dung dịch điện ly.

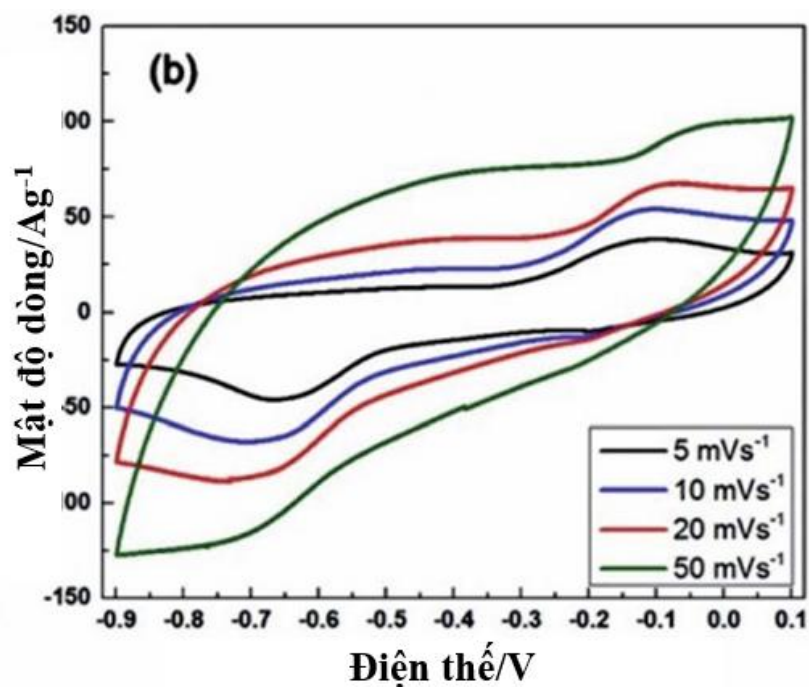


Hình 3.52. Đường CV của các điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4 –NPs ở tốc độ quét 5mVs^{-1}

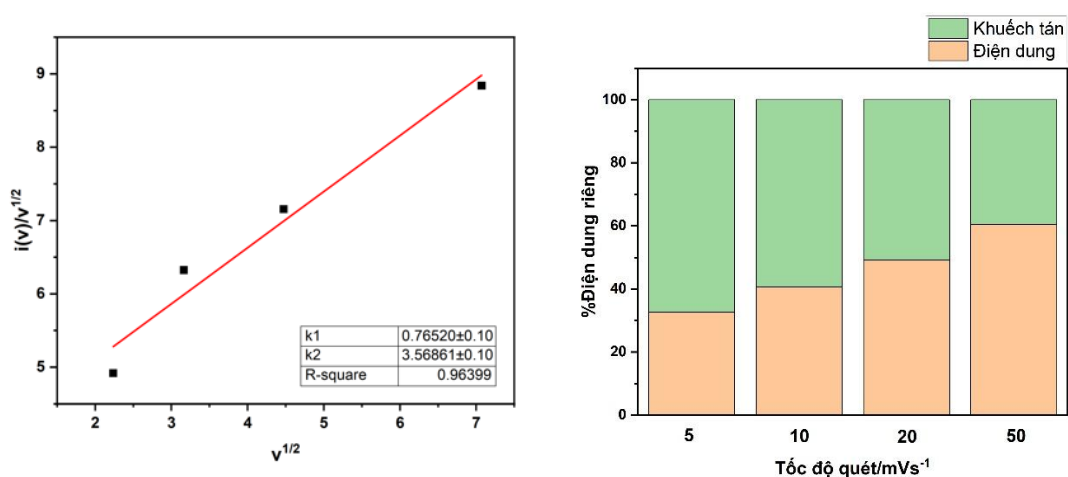
Hình 3.53 biểu diễn đường CV của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau từ 5 đến 50mVs^{-1} trong khoảng thế $-0.9 - +0.1\text{V}$. Hình dạng các đường CV cho thấy sự kết hợp của hình chữ nhật và các cặp đỉnh oxi hóa khử. Nghĩa là, kể cả ở tốc độ quét cao, vật liệu này vẫn đồng thời kết hợp cả hai cơ chế tích trữ năng lượng với động học chuyển điện tích xuất sắc. Khi tốc độ quét tăng lên, mật độ dòng cũng tăng lên, cho thấy sự khuếch tán hiệu quả của các ion trong dung dịch điện ly vào điện cực. Sự dịch chuyển dần về phía điện thế lớn hơn của đỉnh oxi hóa và về phía điện thế nhỏ hơn của đỉnh khử khi tốc độ quét tăng lên là do hiệu ứng phân cực của các điện cực.

Phương pháp Dunn phân tích mối quan hệ giữa dòng điện và tốc độ quét tại điện thế cố định [115]. Hình 3.54 biểu diễn sự phụ thuộc $i(v)/v^{1/2}$ của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ theo $v^{1/2}$ ở điện thế cố định $-0,5\text{V}$ và sự đóng góp của hai quá trình kiểm soát hành vi điện cực. Bảng 3.9 cung cấp thông tin cụ thể về % đóng góp của hai quá trình điện dung và khuếch tán của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Các kết quả này cho thấy $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ là điện cực lai hóa, trong đó quá trình khuếch tán chiếm ưu thế hơn so với quá trình điện dung thuần túy tại bề mặt điện cực. Khi tốc độ quét tăng, sự đóng góp của quá trình khuếch tán giảm. Khả năng chuyển đổi từ cơ chế khuếch tán sang điện dung khi tăng tốc độ quét cho thấy điện cực có thể đạt công suất cao ở

tốc độ nhanh và lưu trữ năng lượng lớn ở tốc độ chậm. Hệ số tương quan gần bằng 1 cho thấy mối quan hệ giữa các điểm dữ liệu và đường hồi quy tuyến tính là tương đối tốt, xác nhận sự phù hợp của mô hình Dunn để phân tích động học của điện cực.



Hình 3.53. Đường CV của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau

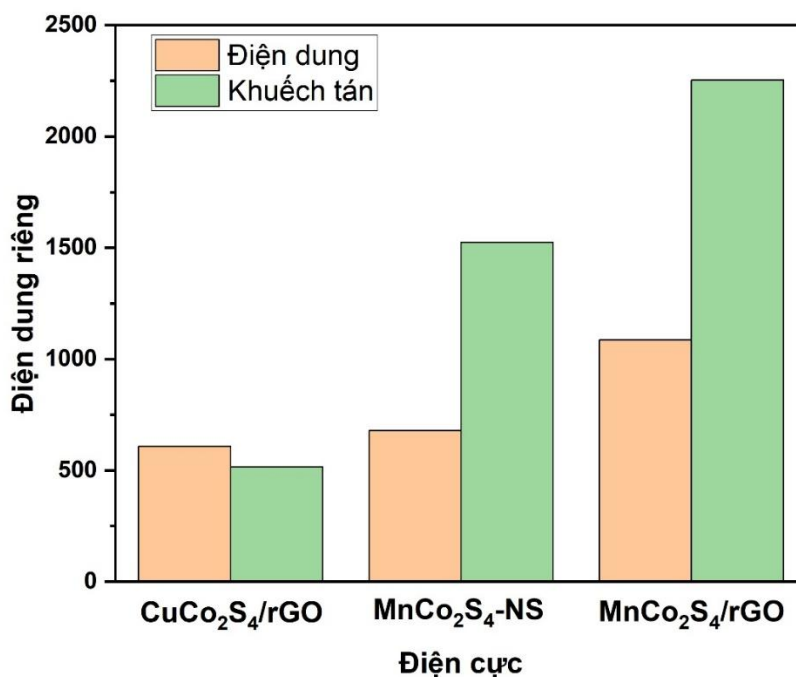


Hình 3.54. Sự phụ thuộc $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và đóng góp của mỗi quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Bảng 3.9. Đóng góp của quá trình trao đổi điện tử bề mặt và quá trình khuếch tán của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau

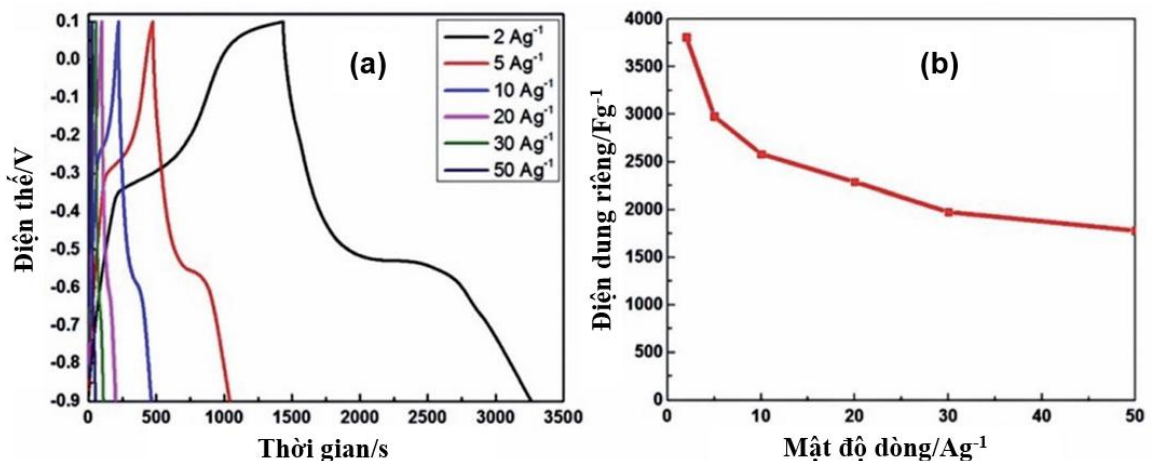
Tốc độ quét (mVs^{-1})	Đóng góp của quá trình điện dung (%)	Đóng góp của quá trình khuếch tán (%)
5	32,54	67,46
10	40,55	59,45
20	49,10	50,90
50	60,40	39,60

Hình 3.55 so sánh điện dung riêng tương ứng với mỗi quá trình tích trữ của các điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4 và MnCo_2S_4 . Sự đóng góp của quá trình khuếch tán của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ tương đương $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ và thấp hơn $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, nhưng hiệu quả các phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch của CuCo_2S_4 lại thấp hơn nhiều so với MnCo_2S_4 . Như vậy, sự thay đổi thành phần hóa học đã giúp gia tăng mạnh mẽ đặc tính giả tụ điện hóa. 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.



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 5mVs^{-1}

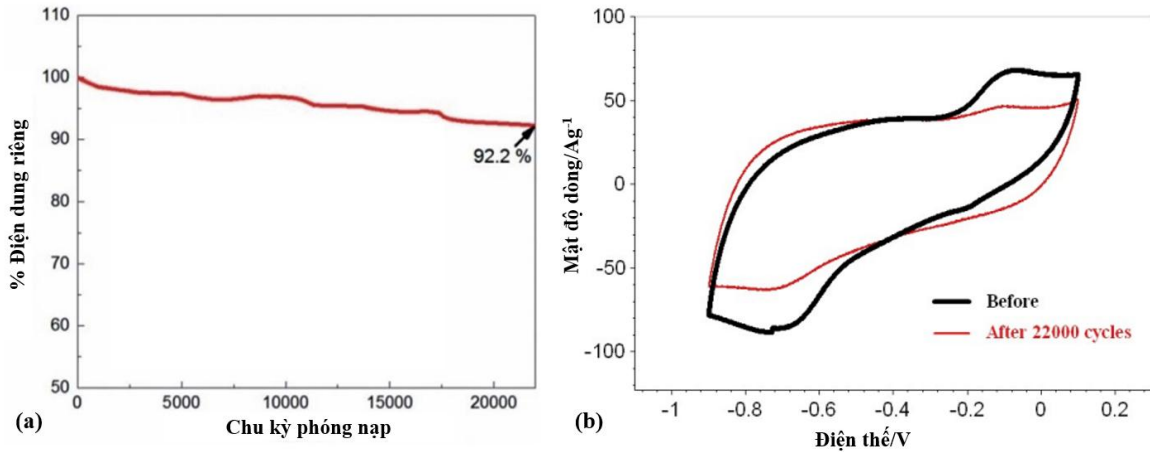
Hình 3.56a biểu diễn các đường phóng nạp dòng tĩnh của vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ và hình 3.56b so sánh điện dung riêng của vật liệu này ở các mật độ dòng khác nhau. Điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ lớn nhất là $3812,5 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng 2 Ag^{-1} . Điện dung riêng giảm dần khi mật độ dòng tăng lên, các giá trị lần lượt là 2976,8; 2582,7; 2288,9; 1976,4 và $1780,8 \text{ Fg}^{-1}$ tương ứng với các mật độ dòng 5, 10, 20, 30, và 50 Ag^{-1} . Tuy điện dung riêng giảm dần do sự giới hạn về tốc độ khuếch tán các ion trong dung dịch điện ly vào điện cực, điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn rất cao ở mật độ dòng lớn. Điều này thể hiện khả năng hoạt động điện hóa tuyệt vời của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Giá trị điện dung riêng cao như vậy là do sự kết hợp của cấu trúc nano, độ dẫn điện của rGO, sự đa dạng các trạng thái oxi hóa của cobalt và manganese. Nhìn chung, thời gian xả dài hơn thời gian nạp, có thể trong số các phản ứng diễn ra trên bề mặt điện cực thì có phản ứng không thuận nghịch. Chẳng hạn, phản ứng của các nhóm chức $-\text{CO}-$, $-\text{COOH}$, BF_4^- , ... trên bề mặt vật liệu sau quá trình trao đổi phối tử với NOBF_4 hay quá trình khử GO bằng ascorbic acid.



Hình 3.56. (a) đường GCD của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ và (b) điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau

Để đánh giá độ bền, điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được tiến hành phóng nạp nhiều chu kỳ ở mật độ dòng 50 Ag^{-1} , kết quả được biểu diễn trong hình 3.57. 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 (Hình 3.57a). So sánh đường CV của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp, có thể thấy vật liệu composite này vẫn duy trì hình dạng tương tự chữ nhật của vật liệu tích điện lớp kép, nhưng đỉnh oxi hóa khử của vật liệu giả tụ điện hóa thì đang mất đi (Hình 3.57b). Điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có khả năng hoạt động tốt như vậy được cho là do khả năng thấp ướt của điện cực và sự tương tác

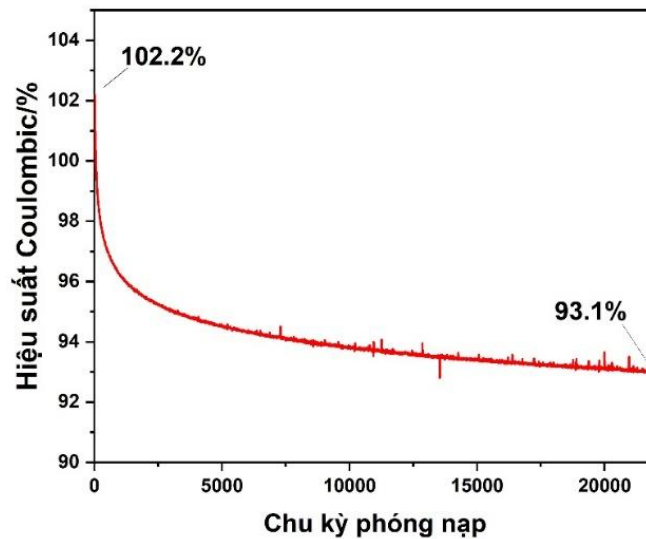
thuận lợi giữa điện cực và dung dịch điện ly [133]. So sánh với độ bền phóng nạp của MnCo_2S_4 –NS (93% sau 5000 chu kỳ), có thể thấy được hiệu quả kết hợp giữa MnCo_2S_4 –NPs và rGO đối với độ bền của điện cực.



Hình 3.57. (a) Độ bền phóng nạp và (b) đường CV của điện cực MnCo_2S_4 – NPs/rGO trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp

Sự giảm điện dung riêng của MnCo_2S_4 /rGO có thể là do: (i) một phần sulfide kim loại bị chuyển hóa thành hydroxide trong môi trường dung dịch điện ly KOH mà không chuyển hóa ngược lại, (ii) kích thước nano của MnCo_2S_4 –NPs và (iii) các nhóm chức phân cực trên rGO giúp vật liệu composite phân tán tốt trong dung môi phân cực DMF nhưng cũng khiến cho các chất hoạt động điện hóa bị hòa tan trong nước.

Hình 3.58 biểu diễn hiệu suất Coulombic của điện cực MnCo_2S_4 /rGO qua nhiều chu kỳ phóng nạp. Hiệu suất Coulombic của điện cực MnCo_2S_4 /rGO rất tốt. Sau 22000 chu kỳ, hiệu suất Coulombic của MnCo_2S_4 /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 MnCo_2S_4 /rGO. Các chất hoạt động bề mặt này đã tham gia vào một số phản ứng không mong muốn, đồng thời làm tăng khả năng phân tán của vật liệu điện cực trong dung dịch điện ly. Đây cũng là lí do sự biến đổi hiệu suất Coulombic theo thời gian của hai điện cực MnCo_2S_4 hình tấm và MnCo_2S_4 /rGO khá tương đồng. Sự sụt giảm về hiệu suất Coulombic của MnCo_2S_4 /rGO không đáng kể so với MnCo_2S_4 –NS do sử dụng chất kết dính.



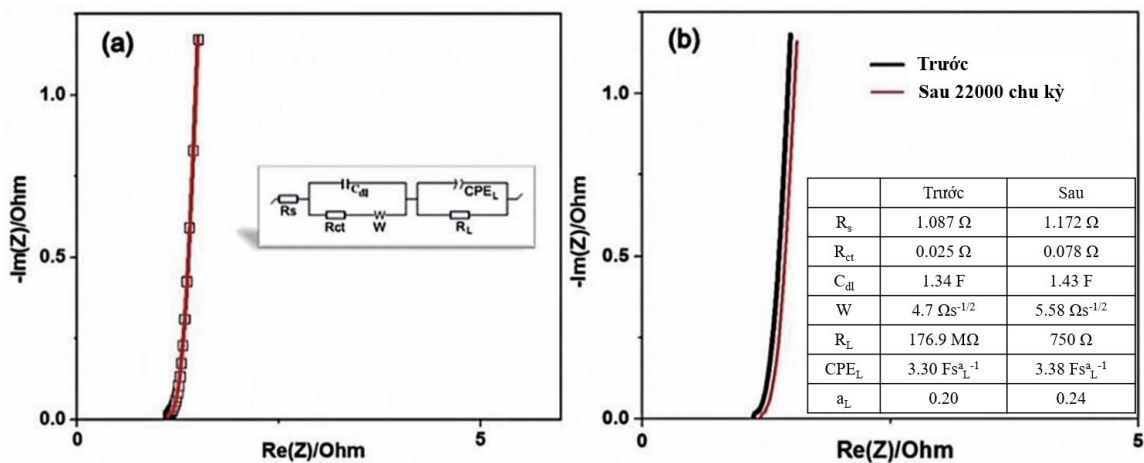
Hình 3.58. Hiệu suất Coulombic của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Các công trình gần đây về vật liệu MnCo_2S_4 kết hợp với rGO đều tập trung khai thác hiệu ứng hiệp đồng giữa pha sulfide đa kim loại dẫn điện cao và mạng rGO có độ linh động điện tử lớn, nhằm cải thiện đáng kể khả năng tích trữ năng lượng của điện cực siêu tụ điện. Manikandan và cộng sự [134] tổng hợp vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ bằng phương pháp thủy nhiệt, thu được điện dung riêng 1715 Fg^{-1} tại 1 Ag^{-1} và hiệu suất Coulombic 98,2%, duy trì 90,6% dung lượng sau 5000 chu kỳ phóng nạp, trong đó đóng góp của quá trình bề mặt chiếm khoảng 65% theo phân tích Dunn. Adhikari và cộng sự [135] thiết kế vật liệu nano MnCo_2S_4 kết hợp rGO được điều khiển cấu trúc bề mặt ở mức nguyên tử, cho điện dung riêng 1820 Fg^{-1} tại 1 Ag^{-1} , giữ hơn 88% dung lượng sau 8000 chu kỳ và hiệu suất Coulombic xấp xỉ 99%, với đóng góp Faradaic chiếm khoảng 60%. Nhóm nghiên cứu của Aslani [136] đã báo cáo $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ phủ trên bột nikel có điện dung riêng 1960 Fg^{-1} tại 2 Ag^{-1} , hiệu suất Coulombic đạt 99,1% và độ bền 92% sau 10.000 chu kỳ, thể hiện khả năng phối hợp hiệu quả giữa hai cơ chế tích trữ năng lượng: khuếch tán ion và điện dung bề mặt.

So với các nghiên cứu trên, vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong luận án thể hiện hiệu suất điện hóa vượt trội hơn: điện dung riêng cực đại $3812,5 \text{ Fg}^{-1}$ tại 2 Ag^{-1} , vẫn đạt $1780,8 \text{ Fg}^{-1}$ ở 50 Ag^{-1} , và chỉ sụt giảm 7,8% sau 22.000 chu kỳ, cho thấy độ ổn định gấp 2–3 lần so với các công trình tương tự. Hiệu suất Coulombic của điện cực đạt gần 100%, trong khi đóng góp của quá trình bề mặt chiếm khoảng 60–65%, phản ánh sự cân bằng tối ưu giữa khuếch tán ion trong khối vật liệu và phản ứng Faradaic trên

bề mặt hoạt động. Kết quả này chứng tỏ rằng cấu trúc nano kết hợp chặt chẽ giữa các hạt MnCo_2S_4 và tấm rGO trong luận án không chỉ mang lại mật độ năng lượng cao hơn rõ rệt, mà còn duy trì độ bền phóng nạp và hiệu suất Coulombic ổn định vượt trội, khẳng định ưu thế của phương pháp tổng hợp và tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong các siêu tụ điện năng lượng cao và công suất lớn.

Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp được biểu diễn trong hình 3.59. Đồ thị Nyquist bao gồm cả cung bán nguyệt ở vùng tần số cao và đường thẳng ở vùng tần số thấp. Cung bán nguyệt càng nhỏ, điện trở chuyển điện tích càng thấp. Hệ số góc của đường thẳng càng lớn, khả năng khuếch tán các ion của dung dịch điện ly vào điện cực càng tốt. Sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ bao gồm: tổng trở R_s , điện trở chuyển điện tích R_{ct} , điện trở leakage R_L , tụ điện lớp kép C_{DL} , thành phần pha không đổi của tụ điện không lý tưởng CPE_L (gây ra ở vị trí liên kết giữa chất hoạt động và đế graphite), và trở khuếch tán Warburg W . 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 $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.



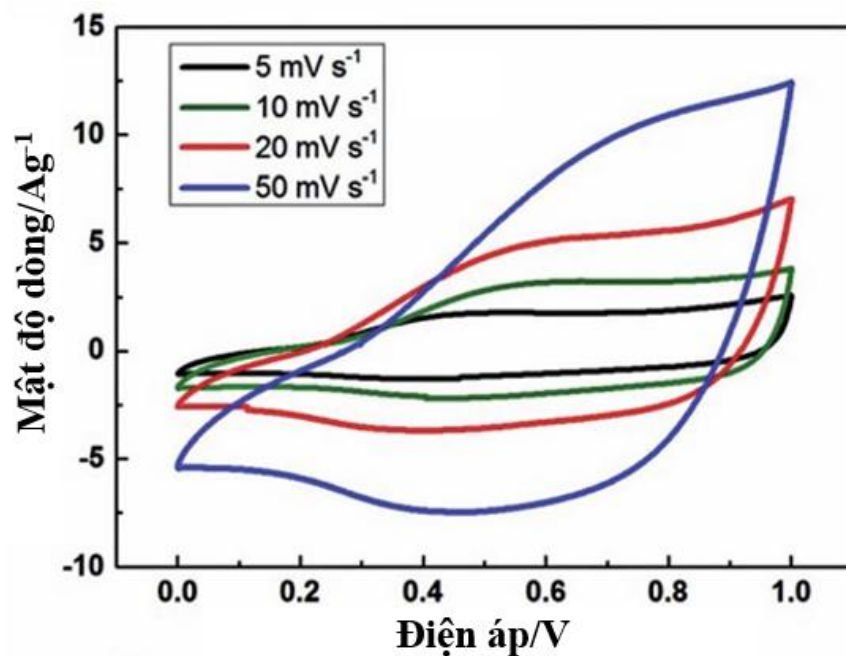
Hình 3.59. (a) Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, (b) so sánh phổ tổng trở và các thông số mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp

3.3.2.3. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện

Siêu tụ điện được thiết kế từ hai điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ với điện môi là cellulose trong dung dịch điện ly KOH 6M.

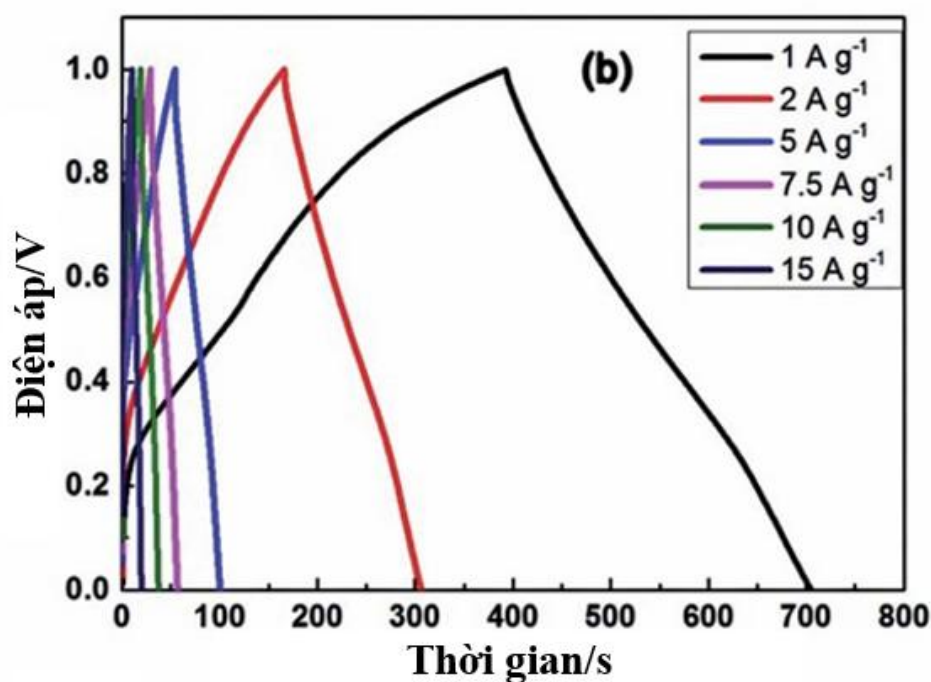
Hình 3.60 biểu diễn đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau. Nhìn chung, khi tốc độ quét tăng, đường CV được mở rộng nhưng vẫn duy trì được hình dạng ban đầu. Điều này cho phép thiết bị nạp và phóng nhanh với tổn thất điện áp tối thiểu. Thiết bị hoạt động trong khoảng điện thế rộng (1,0 V).

Hình 3.61 biểu diễn đường GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau. Điện dung riêng của siêu tụ điện lần lượt là 316,2; 288,7; 244,7; 222,6; 200,0 và 157,7 Fg^{-1} ở các mật độ dòng 1; 2; 5; 7,5; 10 và 15 Ag^{-1} . Quan sát điểm chuyển từ nạp sang phóng tại đỉnh 1,0V, có một sự sụt giảm điện áp tức thời khi dòng điện đảo chiều. Ở mật độ dòng cao nhất, sự sụt giảm điện áp tức thời này vẫn tương đối nhỏ, cho thấy siêu tụ điện có trở kháng thấp.

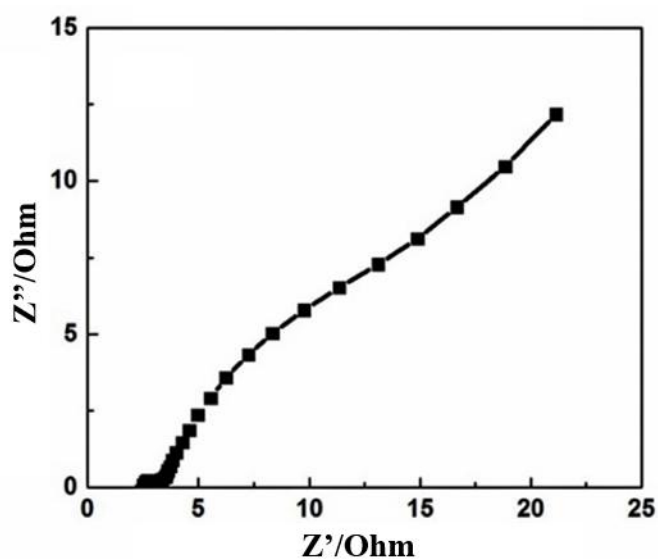


Hình 3.60. Đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Hình 3.62 biểu diễn đồ thị Nyquist của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Nội trở của thiết bị là $2,5\Omega$, tương đối thấp, cho thấy siêu tụ điện có độ dẫn tốt và tổn thất công suất tối thiểu ở tần số cao. Sự vắng mặt của vòng bán nguyệt ở vùng tần số trung gợi ý rằng quá trình chuyển điện tích diễn ra rất nhanh trên bề mặt điện cực và không phải là yếu tố giới hạn tốc độ. Ở vùng tần số thấp, đồ thị không hoàn toàn thẳng đứng, cho thấy quá trình lưu trữ điện tích vẫn bị giới hạn một phần bởi tốc độ khuếch tán của ion vào sâu trong cấu trúc vật liệu. Đây là đặc điểm điển hình của điện cực chế tạo từ vật liệu cấu trúc nano.



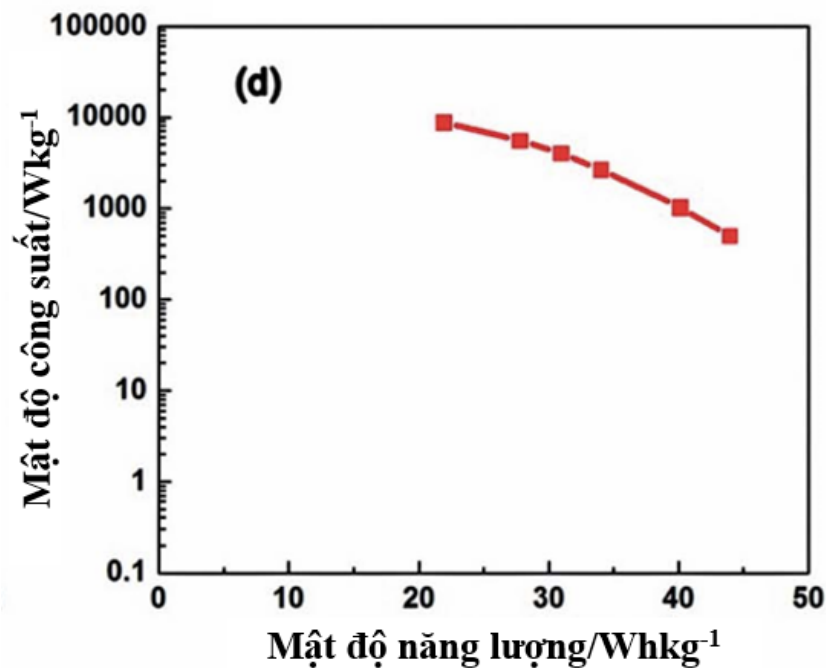
Hình 3.61. Đường GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$



Hình 3.62. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Hình 3.63 biểu diễn đồ thị Ragone 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} . Trên đồ thị Ragone chuẩn, thiết bị nằm ở vùng giữa, được gọi là vùng siêu tụ điện giả tụ và pin/tụ lai. Khi so sánh với các siêu tụ điện thương mại như Maxwell và Skeleton Technologies, có mật độ năng lượng chỉ khoảng $4\text{--}10 \text{ Whkg}^{-1}$ và mật độ công suất tối đa khoảng $10\,000\text{--}20\,000 \text{ Wkg}^{-1}$, mẫu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ thể hiện

mật độ năng lượng cao gấp 4–10 lần, trong khi mật độ công suất tương đương hoặc cao hơn. So với các siêu tụ điện của Kyocera-AVX ($0,4\text{--}6\text{ Whkg}^{-1}$) và các siêu tụ điện lai thương mại (Li-ion capacitors) với năng lượng khoảng $20\text{--}30\text{ Whkg}^{-1}$, mẫu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn đạt giá trị năng lượng vượt trội, đồng thời duy trì khả năng phóng nạp nhanh ổn định. Như vậy, siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy hiệu suất tổng hợp ưu việt, kết hợp mật độ năng lượng cao vượt trội hơn hầu hết các siêu tụ điện thương mại với mật độ công suất lớn tương đương các thiết bị EDLC cao cấp, chứng minh tiềm năng ứng dụng thực tế trong các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu suất cao và công suất lớn.



Hình 3.63. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Đồ thị Ragone của hai mẫu siêu tụ điện chế tạo được đều thể hiện đặc tính của thiết bị lai hóa, vì chúng đều có mật độ năng lượng cao hơn nhiều so với siêu tụ điện lớp kép truyền thống. Siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ đại diện cho bước tiến về mật độ năng lượng trong khi vẫn duy trì được mật độ công suất cao. Siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ truyền thống hơn nhưng mạnh mẽ, tập trung vào tốc độ phóng nạp, phù hợp với các ứng dụng về khả năng cấp nguồn đỉnh.

Manikandan và cộng sự [134] chế tạo thiết bị $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}/\text{AC}$, đạt mật độ năng lượng $32,8\text{ Whkg}^{-1}$ tại mật độ công suất 800 Wkg^{-1} , và vẫn duy trì 21 Whkg^{-1} ở 6000 Wkg^{-1} với độ bền 90,6% sau 5000 chu kỳ phóng–nạp. Adhikari và cộng sự

[135] phát triển cấu trúc $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được điều khiển bề mặt nguyên tử, cho mật độ năng lượng cao nhất 64 Whkg^{-1} tại 799 Wkg^{-1} , song thiết bị dạng bất đối xứng nên hiệu suất ổn định giảm dần sau 8000 chu kỳ. Aslani và các cộng sự [136] sử dụng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trên bột nikel cho mật độ năng lượng $41,2 \text{ Whkg}^{-1}$ ở 450 Wkg^{-1} , duy trì hơn 90% dung lượng sau 10.000 chu kỳ, cho thấy hiệu quả tốt nhưng vẫn thấp hơn ở dải công suất cao. Elshahawy và cộng sự [137] chế tạo siêu tụ điện lai $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}/\text{AC}$, thu được mật độ năng lượng $36,7 \text{ Whkg}^{-1}$ tại 375 Wkg^{-1} , giảm còn 17 Whkg^{-1} ở 7500 Wkg^{-1} , với độ bền 85% sau 8000 chu kỳ.

So sánh với các nghiên cứu trên, mẫu siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}/\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong luận án đạt mật độ năng lượng tối đa $43,91 \text{ Whkg}^{-1}$ tại mật độ công suất 505 Wkg^{-1} , và vẫn duy trì trên 20 Whkg^{-1} ở hơn 10.000 Wkg^{-1} , cùng độ bền 92% sau 22.000 chu kỳ, vượt trội cả về khả năng tích trữ năng lượng và tính ổn định lâu dài. Kết quả này cho thấy thiết bị trong luận án có sự cân bằng tối ưu giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất, đồng thời đạt độ bền cao hơn đáng kể so với hầu hết các siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được báo cáo. Sự khác biệt này được cho là nhờ sự phân tán đồng nhất của các hạt MnCo_2S_4 trên tấm rGO và cấu trúc nano liên kết chặt chẽ, giúp tăng khả năng vận chuyển điện tử và khuếch tán ion, qua đó nâng cao hiệu năng toàn diện của thiết bị.

Tóm tắt kết quả phần 3.3:

Trong phần này, chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu các vật MnCo_2S_4 với cấu trúc nano tấm ($\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$) và hạt nano ($\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NPs}$), cùng với vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

Các kết quả phân tích cấu trúc và hình thái (SEM, TEM, XRD, EDX) cho thấy cả ba vật liệu đều hình thành pha spinel điển hình của MnCo_2S_4 với các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440). Ảnh SEM cho thấy $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ có cấu trúc tấm siêu mỏng, chồng xếp tạo thành mạng lưới xốp mở, giúp tăng diện tích bề mặt tiếp xúc. Trong khi đó, $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NPs}$ có kích thước hạt nhỏ và phân bố đồng đều, nhưng ít lỗ xốp hơn. Ở vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, các tấm MnCo_2S_4 được neo vững trên bề mặt rGO, tạo thành cấu trúc lai dẫn điện tốt, đồng thời tăng khả năng lưu giữ điện tích và sự ổn định cơ học của điện cực.

Khảo sát điện hóa (CV, GCD, EIS) chứng minh sự khác biệt rõ rệt giữa ba loại vật liệu. Với $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$, đường cong CV thể hiện các đỉnh oxy hóa–khử rõ nét,

chúng tỏ cơ chế tích trữ năng lượng chủ yếu dựa vào phản ứng Faradaic thuận nghịch của cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ và $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Điện cực này đạt điện dung riêng cao nhất 2203,6 Fg^{-1} ở mật độ dòng 3 Ag^{-1} , và vẫn duy trì 1173,4 Fg^{-1} ở 50 Ag^{-1} , cho thấy khả năng chịu tải dòng cao tốt. Ngược lại, MnCo_2S_4 -NPs có điện dung thấp hơn do diện tích bề mặt hoạt hóa nhỏ và sự khuếch tán ion hạn chế hơn.

Khi kết hợp với graphene oxide khử, vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ thể hiện hiệu suất điện hóa vượt trội. Cấu trúc composite giúp tăng cường sự dẫn truyền electron nhờ mạng carbon liên tục của rGO, đồng thời tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán ion nhờ các khe xốp giữa các lớp vật liệu. Điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt điện dung riêng cực đại 3812,5 Fg^{-1} tại 2 Ag^{-1} , cao gấp nhiều lần so với các mẫu đơn pha. Ngay cả khi tăng mật độ dòng lên 50 Ag^{-1} , điện dung vẫn duy trì ở mức 1780,8 Fg^{-1} , chứng tỏ khả năng phóng nạp nhanh và ổn định.

Độ bền phóng nạp của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cũng gây ấn tượng mạnh: sau 22.000 chu kỳ phóng nạp ở mật độ dòng cao, điện dung chỉ suy giảm 7,8%, cho thấy độ ổn định điện hóa cực kỳ tốt. Hiệu suất Coulombic duy trì gần 100% trong suốt quá trình, phản ánh tính thuận nghịch cao của các phản ứng oxi hóa–khử. Phân tích EIS chỉ ra điện trở truyền điện tích (R_{ct}) thấp, biểu hiện cho khả năng dẫn điện nhanh của hệ vật liệu.

Khi được ứng dụng vào thiết bị siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO} // \text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, vật liệu này đạt điện dung riêng 316,2 Fg^{-1} tại mật độ dòng 1 Ag^{-1} , và duy trì hiệu suất cao ở mật độ dòng lớn. Đặc biệt, mật độ năng lượng tối đa của thiết bị đạt 43,91 Whkg^{-1} tại mật độ công suất 505 Wkg^{-1} , cân bằng tốt giữa hai yếu tố năng lượng và công suất – một trong những thách thức lớn của công nghệ siêu tụ điện.

Tổng kết lại, phần 3.3 khẳng định rằng việc điều chỉnh hình thái và kết hợp với rGO giúp MnCo_2S_4 thể hiện tính năng điện hóa vượt trội, đặc biệt là mẫu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Cấu trúc lai hóa này không chỉ mang lại điện dung cao và độ bền chu kỳ dài mà còn mở ra hướng ứng dụng tiềm năng cho các siêu tụ điện hiệu suất cao, ổn định.

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 dung.

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 $380,5 \text{ F g}^{-1}$ tại $2,5 \text{ A g}^{-1}$. Sau 3000 chu kỳ phóng nạp ở 50 A g^{-1} , điện dung riêng chỉ giảm 7,3%, thể hiện độ ổn định điện hóa tốt và cơ chế tích trữ lai giữa hấp phụ ion và phản ứng oxi hóa – khử của cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$.

Phương pháp trao đổi anion giúp cải thiện đáng kể hoạt tính điện hóa so với CoS tổng hợp thủy nhiệt. Khi dùng các nguồn lưu huỳnh khác nhau, thioure (CoS-TU) cho hiệu suất cao hơn sodium sulfide (CoS-SS). Các điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT đạt điện dung riêng 1236 và 1502 F g^{-1} tại $2,5 \text{ A g}^{-1}$, duy trì trên 96% dung lượng sau 5000 chu kỳ, thể hiện hiệu quả tích trữ năng lượng cao nhờ cấu trúc nano đồng nhất và cơ chế khuếch tán – điện dung phối hợp.

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 F g^{-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 được tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ, cho hình thái mỏng, đồng đều và 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 F g^{-1} tại 2 A g^{-1} , duy trì hơn 90% dung lượng sau 10.000 chu kỳ, thể hiện

sự phối hợp hiệu quả giữa khuếch tán ion nhanh và phản ứng điện hóa thuận nghịch của các cặp $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ và $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$.

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 dung 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. Sự phân tán đồng đều của các hạt MnCo_2S_4 trên bề mặt rGO, giúp tăng cường tiếp xúc giữa vật liệu và ion trong dung dịch điện ly. Đồng thời, sự xen cài của các hạt MnCo_2S_4 hạn chế hiện tượng tái kết hợp của các tấm rGO, giúp duy trì cấu trúc ổn định trong quá trình phóng nạp. 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, chứng minh hiệu suất điện dung vượt trội.

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

Dựa trên các kết quả nghiên cứu và những đóng góp của luận án, một số hướng phát triển tiếp theo được đề xuất nhằm tiếp tục hoàn thiện và mở rộng khả năng ứng dụng của các vật liệu sulfide kim loại chuyển tiếp trong siêu tụ điện.

(1) Về vật liệu: 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. Đồng thời, cần tối ưu hóa quy trình tổng hợp để kiểm soát chính xác hơn hình thái, cấu trúc nano và mức độ pha tạp, qua đó nâng cao tính ổn định và khả năng dẫn điện của vật liệu.

(2) Về công nghệ chế tạo điện cực: Cần tiếp tục hoàn thiện công nghệ in 3D điện cực, tối ưu các thông số in và lựa chọn dung môi thăng hoa an toàn, thân thiện với môi trường. 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.

(3) Về ứng dụng: Nên đẩy mạnh nghiên cứu siêu tụ điện lai hóa để nâng cao mật độ năng lượng, đồng thời khảo sát khả năng mở rộng quy mô sản xuất, đánh giá độ ổn định trong điều kiện vận hành thực tế và tìm kiếm các giải pháp giảm chi phí, hướng tới thương mại hóa vật liệu và thiết bị siêu tụ điện hiệu suất cao.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

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, CuCo₂S₄/rGO, MnCo₂S₄-NS và MnCo₂S₄/rGO. Các phương pháp tổng hợp tiên tiến như thủy nhiệt, trao đổi anion, phân hủy nhiệt và công nghệ dung môi thăng hoa đã được áp dụng, cho phép kiểm soát hiệu quả kích thước và hình thái nano, đồng thời tạo ra vật liệu có hoạt tính điện hóa cao và độ bền vượt trội.

Ứng dụng công nghệ in 3D trong chế tạo điện cực siêu tụ điện. Quy trình chế tạo này đơn giản, có khả năng kiểm soát chính xác lượng vật liệu sử dụng, tạo cấu trúc nano đồng đều, đồng thời tăng tính dẫn điện và độ ổn định cơ học của điện cực.

Chế tạo thành công hai mẫu siêu tụ điện đối xứng MnCo₂S₄//MnCo₂S₄ và MnCo₂S₄/rGO//MnCo₂S₄/rGO. Mẫu sử dụng vật liệu lai hóa MnCo₂S₄/rGO cho điện dung riêng 316,2 F g⁻¹ tại 1 A g⁻¹, mật độ năng lượng 43,91 Wh kg⁻¹ và mật độ công suất 505 W kg⁻¹, thể hiện hiệu suất vượt trội so với các hệ vật liệu cùng loại, khẳng định khả năng ứng dụng thực tế trong các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu suất cao.

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 điện dung – 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 MnCo₂S₄ 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-CuCo₂S₄ nanocomposite for high-performance supercapacitor electrodes*”, Electrochimica Acta, 138992, 2021, (SCIE, Q1, IF = 7.3).

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Delsing, F. Häggström, 2018, IoT energy storage – A forecast, *Energy Harvesting and Systems*, 5(3–4), pp. 43–51.
2. T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, 2019, Energy storage data reporting in perspective—guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems, *Advanced Energy Materials*, 9(39), pp. 1902007.
3. Q. Pan, Z. Tong, Y. Su, S. Qin, Y. Tang, 2021, Energy storage mechanism, challenge and design strategies of metal sulfides for rechargeable sodium/potassium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 31(37), pp. 2103912.
4. V. S. Marin, J. C. Ellenbogen, 2006, *Supercapacitors: A brief overview*, MITRE Technical Report.
5. E. Frackowiak, 2007, Carbon materials for supercapacitor application, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(15), pp. 1774–1785.
6. X. Chen, R. Paul, L. Dai, 2017, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *National Science Review*, 4(3), pp. 453–489.
7. S. L. Candelaria, M. Uchaker, J. Cao, G. Cao, 2012, Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*, 1(2), pp. 195–220.
8. D. Qu, H. Shi, 1998, Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *Journal of Power Sources*, 74(1), pp. 99–107.
9. P. Simon, A. Burke, 2008, Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more, *Electrochemical Society Interface*, 17(1), pp. 38–43.
10. R. Dubey, V. Guruviah, 2019, Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage, *Ionics*, 25(4), pp. 1419–1445.
11. K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, 2004, Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2–3), pp. 287–293.
12. J. A. Fernández, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki, F. Stoeckli, T. A. Centeno, 2008, Performance of mesoporous carbons derived from poly(vinyl

- alcohol) in electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 175(1), pp. 675–679.
13. Z. Yang, Z. Tian, J. Zhi, H. Ren, 2015, Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications, *Chemical Reviews*, 115(11), pp. 5159–5223.
 14. P. Simon, Y. Gogotsi, 2008, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, 7(11), pp. 845–854.
 15. Y. Chen, L. Liu, X. Chen, 2025, Characterization of supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes, *ResearchGate*, accessed Oct. 13, 2025.
 16. H. Pan, C. K. Poh, Y. P. Feng, J. Lin, 2007, Supercapacitor electrodes from tubes-in-tube carbon nanostructures, *Chemistry of Materials*, 19(25), pp. 6120–6125.
 17. A. Izadi-Najafabadi, T. N. Natsuki, T. Hata, H. Futaba, 2010, Extracting the full potential of single-walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 V, *Advanced Materials*, 22(35), pp. E235–E241.
 18. E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Béguin, 2000, Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 77(15), pp. 2421–2423.
 19. D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, 2006, Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as supercapacitor electrodes, *Nature Materials*, 5(12), pp. 987–994.
 20. M. Beidaghi, Y. Gogotsi, 2014, Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, 7(3), pp. 867–884.
 21. G. Salunkhe, V. E. Augustyn, V. P. Balducci, 2017, Nanostructured carbon-based materials for supercapacitors, *ChemElectroChem*, 4(1), pp. 46–59.
 22. M. Beidaghi, C. Wang, 2012, Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance, *Advanced Functional Materials*, 22(21), pp. 4501–4510.

23. L. Zhang, X. Zhao, 2009, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews*, 38(9), pp. 2520–2531.
24. L.L. Zhang, R. Zhou, X.S. Zhao, 2010, Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 20(29), pp. 5983–5992.
25. Razaq A., Bibi F., Zheng X., Papadakis R., Jafri S. H. M., Li H., 2022, Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications, *Materials*, 15(3), pp. 1012.
26. Jiantong Li, Mikael Östling, 2013, Prevention of Graphene Restacking for Performance Boost of Supercapacitors—A Review, *Crystals*, 3(1), pp. 163–190.
27. Yang H., Li Z., Sun G., Jin X., Lu B., Zhang P., Lin T., & Qu L., 2019, Superplastic Air-Dryable Graphene Hydrogels for Wet-Press Assembly of Ultrastrong Superelastic Aerogels with Infinite Macroscale, *Advanced Functional Materials*, 29(26), pp. 1901917.
28. Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, K. J. Ganesh, Weiwei Cai, Paulo J. Ferreira, Adam Pirkle, Robert M. Wallace, Katie A. Cychosz, Matthias Thommes, Dong Su, Eric A. Stach, Rodney S. Ruoff, 2011, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, *Science*, 332(6037), pp. 1537–1541.
29. Li Li Zhang, Xin Zhao, Meryl D. Stoller, Yanwu Zhu, Hengxing Ji, Shanthi Murali, Yaping Wu, Stephen Perales, Brandon Clevenger, Rodney S. Ruoff, 2012, Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors, *Nano letters*, 12(4), pp. 1806–1812.
30. Jeong H. M., Lee J. W., Shin W. H., Choi Y. J., Shin H. J., Kang J. K., & Choi J. W., 2011, Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes, *Nano Letters*, 11(6), pp. 2472–2477.
31. Zhao Y., Hu C., Hu Y., Cheng H., Shi G., Qu L., 2012, A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework, *Angewandte Chemie International Edition*, 51(45), pp. 11371–11375.

32. Wustoni S., Ohayon D., Hermawan A., Nuruddin A., Inal S., Indartono Y. S., Yuliarto B., 2023, Material design and characterization of conducting polymer-based supercapacitors, *Polymer Reviews*, 64(1), pp. 192-250.
33. Joyita Banerjee, Kingshuk Dutta, M. Abdul Kader, Sanjay K. Nayak, 2019, An overview on the recent developments in polyaniline-based supercapacitors, *Polymers for advanced technologies*, 30(8), pp. 1902-1921.
34. Yang Huang, Hongfei Li, Zifeng Wang, Minshen Zhu, Zengxia Pei, Qi Xue, Yan Huang, Chunyi Zhi, 2016, Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor, *Nano Energy*, 22, pp. 422-438
35. Néstor Calabia Gascón, Herman Terryn, Annick Hubin, 2023, The role of PEDOT:PSS in (super)capacitors: A review, *Next nanotechnology*, 2, 100015.
36. Namsheer K., Rout C. S., 2021, Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications, *RSC Advances*, 11(10), pp. 5659–5697.
37. Wang G., Zhang L., Zhang J., 2012, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 41(2), pp. 797–828.
38. Chime U. K., Osegbo O., Onah J. A., Ejikeme P. M., Iwuoha E. I., 2020, Recent progress in nickel oxide-based electrodes for high-performance supercapacitors, *Materials Research Express*, 7(12), pp. 122002.
39. Zhang X., Liu Y., Wang J., Chen H., 2023, Recent progress in Co₃O₄-based nanomaterials for energy storage, *Nanomaterials*, 13(5), pp. 820.
40. Meher S. K., Gupta R., Khare N., 2021, Progress in iron oxides based nanostructures for applications in energy storage, *Discover Nano*, 16(1), pp. 97.
41. Wayu M., 2021, Manganese oxide carbon-based nanocomposite in energy storage applications, *Solids*, 2(2), pp. 232–248.
42. Liang R., Du Y., Xiao P., Cheng J., Yuan S., Chen Y., Yuan J., Chen J., 2021, Transition Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Developments, *Nanomaterials*, 11(5), pp. 1248.
43. An C., Zhang Y., Guo H., Wang Y., 2019, Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives, *Nanoscale Advances*, 1(12), pp. 4644–4658.

44. Asghar A., Khan K., Hakami O., Alamier W. M., Ali S. K., Zelai T., Rashid M. S., Tareen A. K., Al-Harhi E. A., 2024, Recent progress in metal oxide-based electrode materials for safe and sustainable variants of supercapacitors, *Frontiers in Chemistry*, 12, pp. 1402563.
45. Wang Ziya, Wang Fengping, Li Yan, Hu Jianlin, Lu Yanzhen, Xu Mei, 2016, Interlinked multiphase Fe-doped MnO₂ nanostructures: a novel design for enhanced pseudocapacitive performance, *Nanoscale*, 8(13), pp. 7309–7317.
46. Qiu Yongcai, Zhao Yihua, Yang Xiaowei, Li Wanfei, Wei Zhanhua, Xiao Junwu, Leung Siu-Fung, Lin Qingfeng, Wu Hongkai, Zhang Yuegang, Fan Zhiyong, Yang Shihe, 2014, Three-dimensional metal/oxide nanocone arrays for high-performance electrochemical pseudocapacitors, *Nanoscale*, 6(7), pp. 3626–3631.
47. Yuan Changzhou, Wu Hao Bin, Xie Yi, Lou Xiong Wen David, 2014, Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 53(6), pp. 1488–1504.
48. Cui Mingjin, Meng Xiangkang, 2020, Overview of transition metal-based composite materials for supercapacitor electrodes, *Nanoscale Advances*, 2(12), pp. 5516–5528.
49. Ensafi Ali A., Moosavifard Seyyed Ebrahim, Rezaei B., Kaverlavani Saeid K., 2018, Engineering onion-like nanoporous CuCo₂O₄ hollow spheres derived from bimetal–organic frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 6, pp. 10497–10506.
50. Zhang Ziyu, Wang Qian, Zhang Haodong, Yang Yanfeng, Liu Yuan, Chen Zhen, Li Bao-Yuan, Hou Yanlin, 2019, Trifunctional of phosphorus-doped NiCo₂O₄ nanowire materials for asymmetric supercapacitor, oxygen evolution reaction, and hydrogen evolution reaction, *ACS Applied Energy Materials*, 2(10), pp. 6745–6754.
51. Long X., Wang Z., Xiao S., An Y., Yang S., 2015, Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage, *Materials Today*, 19(4), pp. 404–420.

52. Xiaoyu Xue, Shuhua Zhang, Hongmei Zhang, 2015, Structures of LDHs Intercalated with Ammonia and the Thermal Stability for Poly(vinyl chloride), *American Journal of Analytical Chemistry*, 6(4), pp. 334–341.
53. Jia S., Wang H., Tang B., Zuo L., Wang W., 2016, High-performance hybrid supercapacitor with 3D hierarchical porous flower-like layered double hydroxide grown on nickel foam as binder-free electrode, *Journal of Power Sources*, 318(4), pp. 76–85.
54. Guo Q., Song X., Li J., Wang P., 2020, Low consumption design of hollow NiCo-LDH nanoflakes derived from MOFs for high-capacity electrode materials, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(7), pp. 1656–1663.
55. M. Zhang, X. Liu, Q. Zhang, 2021, Research progress on the electrode material of transition metal sulfide in the supercapacitor, *Journal of Functional Materials*, 52(1), pp. 1086-1090.
56. T. Kajana, A. Pirashanthan, D. Velauthapillai, A. Yuvapragasam, S. Yohi, P. Ravirajan and M. Senthilnathanan, 2022, Potential transition and post-transition metal sulfides as efficient electrodes for energy storage applications: review, *RSC Advances*, 12(28), pp. 18041-18073.
57. Muharrem Acerce, Damien Voiry, Manish Chhowalla, 2015, Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials, *Nature Nanotechnology*, 10(4), pp. 313-318.
58. Qiong Chen, Hongxing Li, Canying Cai, Sui Yang, Kai Huang, Xiaolin Wei, Jianxin Zhong, 2013, In situ shape and phase transformation synthesis of Co₃S₄ nanosheet arrays for high-performance electrochemical supercapacitors, *RSC Advances*, 3(45), pp. 22922-22926.
59. Peng T., Tian W., Cui C., Wang Z., Xie J., Wang, S., 2014, Hollow spheres: MS₂ (M = Co and Ni) hollow spheres with tunable interiors for high-performance supercapacitors and photovoltaics, *Advanced Functional Materials*, 24(14), pp. 2154-2162.
60. Shen Laifa, Yu Le, Wu Hao Bin, Yu Xin-Yao, Zhang Xiaogang, Lou Xiong Wen (David), 2015, Formation of nickel cobalt sulfide ball-in-ball hollow spheres with enhanced electrochemical pseudocapacitive properties, *Nature Communications*, 6(1), pp. 6694.

61. Cheng Siyi, Shi Tielin, Chen Chen, Zhong Yan, Huang Yuanyuan, Tao Xiangxu, Li Junjie, Liao Guanglan, Tang Zirong, 2017, Construction of porous CuCo_2S_4 nanorod arrays via anion exchange for high-performance asymmetric supercapacitor, *Scientific Reports*, 7(1), pp. 6681.
62. Rafai Souleyman, Qiao Chen, Naveed Muhammad, Wang Zhitao, Younas Waqar, Khalid Syed, Cao Chuanbao, 2019, Microwave-anion-exchange route to ultrathin cobalt-nickel-sulfide nanosheets for hybrid supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 362, pp. 576–587.
63. Yu Haoran, Shen Ding, Zhang Ran, Zhao Shiyu, 2024, Synthesis of Flower-like Crystal Nickel–Cobalt Sulfide and Its Supercapacitor Performance, *Coatings*, 14(5), pp. 564.
64. Chen Yu Ming, Li Zhen, Lou Xiong Wen (David), 2015, General formation of $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$) hollow tubular structures for hybrid supercapacitors, *Angewandte Chemie International Edition*, 54(38), pp. 10521-10525.
65. Yan Jin, Lu Jiancheng, Sheng Yuxuan, Sun Yin, Zhang Dapeng, 2024, Research progress in the preparation of transition metal sulfide materials and their supercapacitor performance, *Micromachines*, 15(7), pp. 849.
66. Li Hao, Li Zhijie, Sun Mengxuan, Wu Zhonglin, Shen Wenzhong, Fu Richard, 2019, Zinc cobalt sulfide nanoparticles as high performance electrode material for asymmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 319, pp. 716-726.
67. Shen Laifa, Yu Le, Wu Hao Bin, Yu Xin-Yao, Zhang Xiaogang, Lou Xiong Wen (David), 2015, Formation of nickel cobalt sulfide ball-in-ball hollow spheres with enhanced electrochemical pseudocapacitive properties, *Nature Communications*, 6(1), pp. 6694.
68. Li S., Huang W., Yang Y., Ulstrup J., Ci L., Zhang J., Lou J., Si P., 2018, Hierarchical layer-by-layer porous $\text{FeCo}_2\text{S}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ arrays for all-solid-state asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(41), pp. 20480-20490.
69. Wang Qiufan, Liang Xiao, Yang Depeng, Zhang Daohong, 2017, Facile synthesis of novel CuCo_2S_4 nanospheres for coaxial fiber supercapacitors, *RSC Advances*, 7(48), pp. 29933-29937.

70. Nguyen Thi Mo; Hoang Phuong Mai; Nguyen Minh Chau; Le Minh Cam, 2022, Synthesis of nickel iron sulfides used as electrode materials for supercapacitors, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 11(2), pp. 1-7.
71. Ma Fei, Dai Xiaoqiang, Jin Jie, Tie Ning, Dai Yatang, 2020, Hierarchical core-shell hollow CoMoS₄@Ni-Co-S nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 331, pp. 135459.
72. Syed Junaid Ali, Ma Jun, Zhu Baogang, Tang Shaochun, Meng Xiangkang, 2017, Hierarchical multicomponent electrode with interlaced Ni(OH)₂ nanoflakes wrapped zinc-cobalt sulfide nanotube arrays for sustainable high-performance supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, 7(22), pp. 1701228.
73. Bai Xiaoxia, Hu Xiujie, Zhou Shuyun, Yan Jun, Sun Chenghua, Chen Ping, Li Laifeng, 2013, In situ polymerization and characterization of grafted poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes composite with high electrochemical performances, *Electrochimica Acta*, 87, pp. 394–400.
74. Raicopol Matei, Pruna Alina, Pilan Luisa, 2013, Supercapacitance of Single-Walled Carbon Nanotubes-Polypyrrole Composites, *Journal of Chemistry*, 2013, 367473, pp. 1–7.
75. Li J., Jia Z., Zheng J., Zhang J., Wu G., 2009, Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid, *Journal of Power Sources*, 190(2), pp. 578–586.
76. Ge J., Chen L., Cheng G., Huang Q., Li H., Dai J., Sun D., van Herpt J.F.L.M., Duan H., de Winter L.P.E.M., 2012, A Promising Way To Enhance the Electrochemical Behavior of Flexible Single-Walled Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Films, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(8), pp. 4114–4120.
77. Wang Hualan, Hao Qingli, Yang Xujie, Lu Lude, Wang Xin, 2010, Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(3), pp. 821–828.

78. Xu J., Wang K., Zu S. Z., Han B. H., Wei Z., 2010, Hierarchical Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets for Enhanced Electrochemical Energy Storage, *ACS Nano*, 4(9), pp. 5019–5026.
79. Yan Jun, Wei Tong, Shao Bo, Fan Zhuangjun, Qian Weizhong, Zhang Milin, Shen Xiaodong, Wei Fei, 2010, Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance, *Carbon*, 48(2), pp. 487–493.
80. Deng W., Wang C., Li X., Cheng Y., Li S., Wang T., 2013, Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*, 5(2), pp. 493–505.
81. Kim M. K., Park S. S., Lim H. J., Lee J. Y., Lee G. W., 2008, A New Type of Three-Dimensional RuO₂ Nanotube/Carbon Nanotube Film for Electrochemical Supercapacitors, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(10), pp. 82–85.
82. Reddy A. E., Madhu R., Kim B. H., Manjunath R., Gopinath S., Ramulu K., Anandan S., Kim H. J., 2014, Nanocrystalline TiO₂/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Electrodes for High Performance Supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(1), pp. 248-256.
83. Yu Y. X., Jiang L. C., Zhang W. D., Zhang J., 2011, Fabrication of a vertically aligned carbon nanotube electrode and its modification by nanostructured MnO₂ for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 56(16), pp. 5742-5749.
84. Meng Chen, Yifu Zhang, Yanyan Liu, Jiqi Zheng, Changgong Meng, 2019, A novel intercalation pseudocapacitive electrode material: VO(OH)₂/CNT composite with cross-linked structure for high performance flexible symmetric supercapacitors, *Applied Surface Science*, 492, pp. 746-755.
85. Xiong Y., Huang P., Ma X., Liu Y., Zhang F., Zhi C., 2018, Titanium Disulfide Coated Carbon Nanotube Hybrid Electrodes Enable High Energy Density Symmetric Pseudocapacitors, *Advanced Materials*, 30(2), pp. 1704754.
86. Sun Peng, Wang Ruijing, Wang Qiang, Wang Huanwen, Wang Xuefeng, 2019, Uniform MoS₂ nanolayer with sulfur vacancy on carbon nanotube

- networks as binder-free electrodes for asymmetrical supercapacitor, *Applied Surface Science*, 475, pp. 793–802.
87. Babar Y., Ullah A., Khan M.U., Iqbal S., High-Performance Supercapacitor Electrode Obtained by Directly Bonding 2D Materials: Hierarchical MoS₂ on Reduced Graphene Oxide, , 2020, *Frontiers in Materials*, 7, 580424.
 88. Zhang Zhuomin, Zhao Chongjun, Min Shudi, Qian Xiuzhen, 2014, A facile one-step route to RGO/Ni₃S₂ for high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 144, pp. 100–110.
 89. Lin L.T.Wu, Sadhasivam T., Wang Y.Yin, Chen T.Yu, Lin J.Yu, Shao LiD., 2018, Ternary Composite Nanosheets with MoS₂/WS₂/Graphene Heterostructures as High-Performance Cathode Materials for Supercapacitors, *ChemElectroChem*, 5(7), pp. 1024-1031.
 90. Hou Shuangyue, Lian Yue, Xu Zongying, Wang Dawei, Ban Chaolei, Zhao Jing, Zhang Huaihao, 2020, Construction of ball-flower like NiS₂@MoS₂ composite for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 330, pp. 135208.
 91. Uwamahoro E., Jiang G., Yu B., Liu Y., Ma P., 2020, Electrodeposition of Manganese-Nickel-Cobalt Sulfides on Reduced Graphene Oxide/Nickel Foam for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *Journal of Electronic Materials*, 49(2), 922–930.
 92. Cui Yuhan, Sun Jing, Zhao Lijie, Wang Yining, Wang Jiawei, Wu Yunpeng, Zhang Wenxi, Tang Yuzhe, Fan Zengyuan, Su Zhongmin, 2024, ZIF-derived sulfides with tremella-like core-shell structure for high performance supercapacitors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 660, pp. 1010–1020.
 93. Jin Yanling, Sun Aiyue, Geng Jiahui, Ren Fang, Chen Zhengyan, Pei Lu, Sun Zhen-Feng, Du Yanli, Ren Peng-Gang, 2023, Rational design of nickel-cobalt sulfide nanorods grown on graphene with high performance for supercapacitors, *Diamond and Related Materials*, 137, 110151.
 94. Yan Jin, Lu Jiancheng, Sheng Yuxuan, Sun Yin, Zhang Dapeng, 2024, Research progress in the preparation of transition metal sulfide materials and their supercapacitor performance, *Micromachines*, 15(7), pp. 849.

95. Jin Lei, Liu Ben, Wu Yang, Thanneeru Srinivas, Liu Cong, Kim Young-Sam, He Jie, 2017, Synthesis of Mesoporous CoS_2 and $\text{NiCo}_{1-x}\text{S}_2$ with Superior Supercapacitive Performance Using a Facile Solid-Phase Sulfurization, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(42), pp. 36837–36848.
96. Dakshana M., Meyvel S., 2022, Facile hydrothermal synthesis of CuCo_2S_4 nanoparticles as a faradaic electrode for high performance supercapacitor applications, *Proceedings of the International Conference on Materials — Properties, Measurements and Applications (ICMPMA-2022)*, pp. 167–174.
97. Zhang Yufei, Ma Mingze, Yang Jun, Sun Chencheng, Su Haiquan, Huang Wei, Dong Xiaochen, 2014, Shape-controlled synthesis of NiCo_2S_4 and their charge storage characteristics in supercapacitors, *Nanoscale*, 6(16), pp. 9824–9831.
98. Guan Bu Yuan, Le Yu Xiao Wang, Shuyan Song, Xiong Wen David Lou, 2017, Formation of Onion-Like NiCo_2S_4 Particles via Sequential Ion-Exchange for Hybrid Supercapacitors, *Advanced Materials*, 29(6), pp. 1605051.
99. Moosavifard S. E., Fani S., Rahmanian, M. , 2016, Hierarchical CuCo_2S_4 hollow nanoneedle arrays as novel binder-free electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chemical Communications*, 52(24), pp. 4585–4588.
100. Liu Y., Wen Y., Zhang Y., Wu X., Li H., Chen H., Huang J., Liu G., Peng S., 2020, Reduced CoNi_2S_4 nanosheets decorated by sulfur vacancies with enhanced electrochemical performance for asymmetric supercapacitors, *Science China Materials*, 63(7), pp. 1216–1226.
101. Velayutham R., Manikandan R., Raj C. J., Savariraj A. D., Cho W.J., Jang H.M., Kim B. C., 2021, Rationally designed metal–organic framework templated iron-molybdenum sulfide for high energy density hybrid supercapacitors, *Applied Surface Science*, 570, pp. 151051.
102. Abbasi L., Arvand M., Moosavifard S. E., 2020, Facile template-free synthesis of 3D hierarchical ravine-like interconnected MnCo_2S_4 nanosheet arrays for hybrid energy storage device, *Carbon*, 161, pp. 299–308.

103. Iqbal M. F., Ashiq M. N., Zhang M., 2021, Design of Metals Sulfides with Carbon Materials for Supercapacitor Applications: A Review, *Energy Technology*, 9(4), pp. 2000987.
104. Zhu T., Chen J. S., Wang Y., Lou X. W., 2012, Formation of 1D Hierarchical Structures Composed of Ni_3S_2 Nanosheets on CNTs Backbone for Supercapacitors and Photocatalytic H_2 Production, *Advanced Energy Materials*, 2(11), pp. 1370–1375.
105. Zhu T., Xia B., Zhou L., Lou X. W., 2012, Arrays of ultrafine CuS nanoneedles supported on a CNT backbone for application in supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry*, 22(16), pp. 7851–7855.
106. Zheng, Y., Jiao Y., Jaroniec M., Qiao S. Z., 2015, Ultrathin MoS_2 Nanosheets Supported on N-doped Carbon Nanoboxes with Enhanced Lithium Storage and Electrocatalytic Properties, *Angewandte Chemie International Edition*, 127(25), pp. 7503–7506.
107. Wang Q., Jiao L., Du H., Si Y., Wang Y., Yuan H., 2012, Co_3S_4 hollow nanospheres grown on graphene as advanced electrode materials for supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry*, 22(40), pp. 21387–21391.
108. Li C., Yan C., Yang Q., Huo P., 2024, Construction of MOFs derived porous carbon based core–shell hetero-structure electrode for superior asymmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 478, 143835.
109. Zhao Yue, Zhang Haiyan, Lin Yingxi, Chen Jianfei, Li Kuan, Cheng Ao, 2020, Design and construction of nickel-cobalt-sulfide nanoparticles in-situ grown on graphene with enhanced performance for asymmetric supercapacitors, *Diamond and Related Materials*, 108, pp. 107925.
110. Cai K., Shi R., Qu T., Liu Q., Li L., Lang X., 2023, Cobalt nickel sulfide anchored on graphene for high performance all-solid-state asymmetric supercapacitors, *Diamond and Related Materials*, 140, 110447.
111. Aparna Paul, Prakas Samanta, Haradhan Kolya, Chun-Won Kang, Naresh Chandra Murmu, Tapas Kuila, 2023, Rational design of asymmetric aqueous supercapacitor based on the composites of reduced graphene oxide with manganese-doped nickel sulfide-tin sulfide as positive electrode and

- manganese sulfide negative electrode, *Journal of Power Sources*, 580, 233352.
112. Adere Tarekegne Habte, Delele Worku Ayele, 2019, Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019(1), 5058163.
 113. Lu Le T., Dung Ngo T., Tung Le D., Thanh Cao T., Quy Ong K., Chuc Nguyen V., Maenosono, Shinya, Thanh, Nguyen T. K., 2015, Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: the influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions, *Nanoscale*, 7(46), pp. 19596–19610.
 114. Ngo T. Dung, Nguyen Viet Long, Le T. T. Tam, Pham H. Nam, Le D. Tung, Nguyen X. Phuc, Le T. Lu, Nguyen Thị Kim Thanh, 2017, High magnetisation, monodisperse and water-dispersible CoFe@Pt core/shell nanoparticles, *Nanoscale*, 9(24), pp. 8952-8961.
 115. Charoen-amornkitt, Patcharawat; Pholauyphon, Wasinee; Suzuki, Takahiro; Tsushima, Shohji, 2024, Perspectives on accurately analyzing cyclic voltammograms for surface- and diffusion-controlled contributions, *Electrochemistry Communications*, 159, 107654.
 116. Sharma Swati, Chand Prakash, 2023, Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review, *Results in Chemistry*, 5, 100885.
 117. Balducci Andrea, Bélanger Denis, Brousse Thierry, Long Jeffrey W., Sugimoto Wataru, 2017, A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices, *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), pp. A1487–A1488.
 118. Aguedo, Juvisan, Lenka Lorencová, Marek Barath, Pavol Farkas, Jan Tkáč, 2020, Electrochemical Impedance Spectroscopy on 2D Nanomaterial MXene Modified Interfaces: Application as a Characterization and Transducing Tool, *Chemosensors*, 8(4), pp. 127.
 119. Mei Bing Ang, Munteshari Obaidallah, Lau Jonathan, Dunn Bruce, Pilon Laurent, 2018, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC

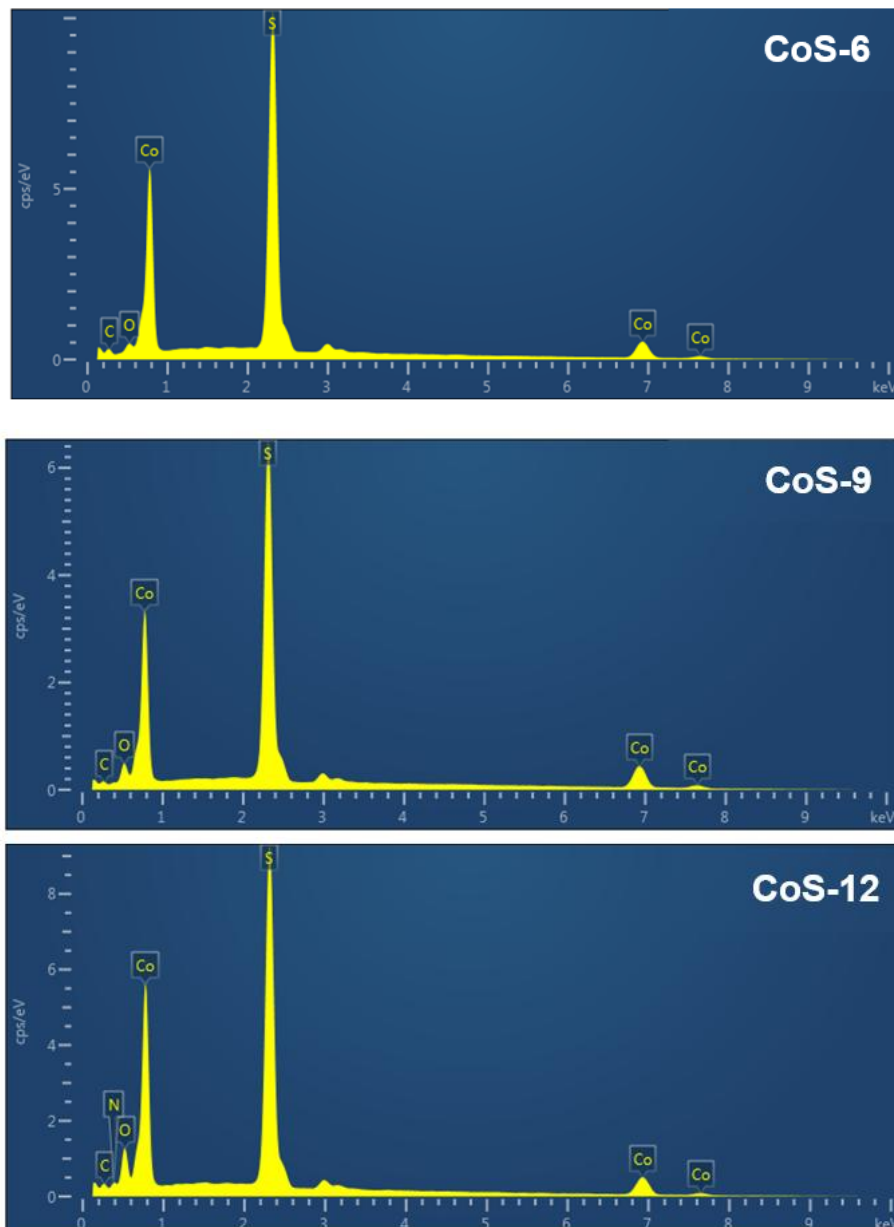
- Electrodes and Devices, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), pp. 194–206.
120. Mathis Tyler S., Narendra Kurra, Xuehang Wang, David Pinto, Patrice Simon, Yury Gogotsi, 2019, Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, *Advanced Energy Materials*, 9(39), pp. 1902007.
 121. Dong Wenjun, Xuebin Wang, Bingjie Li, Lina Wang, Benyong Chen, Chaorong Li, Xiao Li, Tierui Zhang, Zhan Shi, 2011, Hydrothermal synthesis and structure evolution of hierarchical cobalt sulfide nanostructures, *Dalton Transactions*, 40(1), pp. 243–248.
 122. Wang Qinghong, Jiao Lifang, Du Hongmei, Yang Jiaqin, Huan Qingna, Peng Wenxiu, Si Yuchang, Wang Yijing, Yuan Huatang, 2011, Facile synthesis and superior supercapacitor performances of three-dimensional cobalt sulfide hierarchitectures, *CrystEngComm*, 13(23), pp. 6960–6963.
 123. Ying Liu, Lechun Song, Chenze Li, Caicheng Song, Xiang Wu, 2024, Recent Advances in High-Performance Carbon-Based Electrodes for Zinc-Ion Hybrid Capacitors, *Batteries*, 10(11), pp. 396.
 124. Xia Xinhui, Zhu Changrong, Luo Jingshan, Zeng Zhiyuan, Guan Cao, Ng Chin Fan, Zhang Hua, Fan Hong Jin, 2014, Synthesis of free-standing metal sulfide nanoarrays via anion exchange reaction and their electrochemical energy storage application, *Small*, 10(4), pp. 766–773.
 125. Raha Himadri, Pradhan Debabrata, Guha Prasanta K., 2023, Ultrahigh coulombic efficiency in alkali metal incorporated biomass derived carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 931, pp. 117193.
 126. Li Hong-Bin, Xiao Guo-Feng, Zeng Hong-Yan, Cao Xiao-Jue, Zou Kai-Min, Xu Sheng, 2020, Supercapacitor based on the $\text{CuCo}_2\text{S}_4@\text{NiCoAl}$ hydrotalcite array on Ni foam with high-performance, *Electrochimica Acta*, 352, pp. 136500.
 127. Sedláková Vlasta, Šikula Jakub, Majzner Jiří, Sedlák Pavel, Kuparowitz Tomáš, Buergler Bernhard, Vašina Petr, 2015, Supercapacitor equivalent electrical circuit model based on charges redistribution by diffusion, *Journal of Power Sources*, 286, pp. 58–65.

128. Tatsuki Hashimoto, Yoshihiko Kanemitsu, Kenji Sumiyama, 2008, Synthesis of chalcopyrite nanoparticles via thermal decomposition of metal-thiolate, *Materials Transactions*, 49(3), pp. 492-496.
129. Y. Huang, J. Zhang, Y. Chen, Z. Liu, C. Zhang, 2019, *MnCo₂S₄/FeCo₂S₄ 'lollipop' arrays on a hollow N-doped carbon skeleton as flexible electrodes for hybrid supercapacitors*, *Journal of Materials Chemistry A*, 7(36), pp. 20778–20789.
130. P. M. Anjana, S. R. Sarath Kumar, R. B. Rakhi, 2023, *MnCo₂S₄ nanoflowers directly grown over nickel foam as cathode for high-performance asymmetric hybrid supercapacitors*, *Journal of Energy Storage*, 61, 106672.
131. W. Kong, Z. Liu, C. Zhang, H. Zhou, 2022, *Hierarchical MnCo₂S₄/Ni–Co–S with 3D network structure constructed by nanosheets for asymmetric supercapacitor applications*, *SSRN Electronic Journal*.
132. A. Thirugnanasundar, N. Vijayakumar, 2024, *Design and fabrication of MnCo₂O₄@MnCo₂S₄ Core@Shell nanostructured arrays decorated over rGO sheets for high-performance asymmetric supercapacitor*, *Chemical Physics Impact*, 9, 100734.
133. Liu W., Niu H., Yang J., Cheng K., Ye K., Zhu K., Wang G., Cao D., Yan J., 2018, Ternary Transition Metal Sulfides Embedded in Graphene Nanosheets as Both the Anode and Cathode for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *Chemistry of Materials*, 30(3), pp. 1055-1068.
134. Manikandan M., Prasankumar T., Manikandan E., Papanasam E., Ramesh K., Ramesh S., 2024, Hydrothermal synthesis of rGO and MnCoS composite for enhanced supercapacitor application, *Scientific Reports*, 14, pp. 25596.
135. S. Adhikari, G. H. Noh, A. T. Sivagurunathan, D. H. Kim, 2023, *Atomic surface regulated nanoarchitected MnCo₂S₄@ALD-CoO_x positrode with rich redox active sites for high-performance supercapacitors*, *Chemical Engineering Journal*, 466, 143177.
136. A. Aslani-Vadoud, S. Ghasemi, S. R. Hosseini, 2025, *Nanostructured MnCo₂S₄/reduced graphene oxide for high performance asymmetric*

supercapacitor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36(1), pp. 14041–14056.

137. A. M. Elshahawy, A. M. Youssef, M. A. Khedr, 2017, *Controllable MnCo_2S_4 nanostructures for high-performance hybrid supercapacitor*, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), pp. 13098–13109.

PHỤ LỤC



Hình 3.3. Phổ EDX của CoS tổng hợp ở các thời gian khác nhau