

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Vũ Văn Thủy

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Vũ Văn Thủy

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hoá vô cơ

Mã số: 9440113

Xác nhận của Học viện

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

Khoa Học và Công Nghệ

PHÓ GIÁM ĐỐC



Nguyễn Thị Trung

PGS. TS. Trần Việt Thứ

TS. Nguyễn Sĩ Hiếu

Hà Nội - 2025

**LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng làm điện cực cho siêu tụ điện" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 01 tháng 12 năm 2025

**Nghiên cứu sinh**



**Vũ Văn Thủy**

## LỜI CẢM ƠN

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

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

Tôi xin chân thành cảm ơn Phòng Đào tạo – Học viện Khoa học và Công nghệ; Ban lãnh đạo, Tập thể cán bộ Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Ban lãnh đạo, tập thể cán bộ Viện Khoa học Vật liệu; Ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ; Bộ môn Công nghệ Hóa học, Bộ môn Phòng Hoá, Bộ môn Kỹ thuật Môi trường – Khoa Hóa lý Kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật Quân Sự; Phòng và Hệ quản lý học viên, Đoàn 871 đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị nghiên cứu và giúp đỡ tới hết sức nhiệt tình trong suốt quá trình thực nghiệm.

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

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

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

**Nghiên cứu sinh**



**Vũ Văn Thùy**

## MỤC LỤC

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

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

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

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

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

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

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Cấu trúc tinh thể của một số PBAs.....	10
Bảng 1.2. Một số PB/PBAs sử dụng làm điện cực cho SC.....	20
Bảng 1.3. Ứng dụng của một số Fe-Ni-CoHCF.....	28
Bảng 2.1. Lượng tiền chất sử dụng điều chế Ni <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> HCF (III).....	35
Bảng 2.2. Lượng tiền chất điều chế Ni <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> HCF giàu Na.....	36
Bảng 3.1. Thông số mạng tinh thể của CeHCF tính từ giản đồ XRD.....	43
Bảng 3.2. Hiệu suất Coulombic của CeHCF theo mật độ dòng.....	48
Bảng 3.3. Thông số mạng tinh thể tính từ giản đồ XRD của PB.....	50
Bảng 3.4. Điện dung riêng của PB-T, PB-C và PB tính từ CV.....	54
Bảng 3.5. Điện dung riêng của PB-T, PB-C và PB tính từ GCDs.....	57
Bảng 3.6. Hiệu suất Coulombic của PB-T, PB-C và PB tính từ GCDs.....	57
Bảng 3.7. So sánh khả năng lưu trữ năng lượng điện hoá của một vài vật liệu điện cực trên cơ sở hexacyanoferrate điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa.....	58
Bảng 3.8. Thông số năng lượng của siêu tụ điện lắp ráp từ điện cực PB.....	59
Bảng 3.9. Hiệu suất Coulombic của devide lắp ghép từ PB.....	61
Bảng 3.10. Thông số mạng tinh thể của Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF.....	63
Bảng 3.11. Điện dung riêng của NiHCF, Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF và CoHCF tính từ GCDs.....	69
Bảng 3.12. Hiệu suất Coulombic của Ni <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> HCF khi lưu trữ K <sup>+</sup> .....	71
Bảng 3.13. So sánh hiệu suất điện hoá của Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF với các vật liệu trên cơ sở Ni- và Co- hexacyanoferrate ứng dụng trong tích trữ năng lượng điện hoá.....	72
Bảng 3.14. Hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF.....	75
Bảng 3.15. Hiệu quả điện hoá của thiết bị tạo từ vật liệu Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF.....	76
Bảng 3.16. Thông số mạng tinh thể của Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF(II).....	78
Bảng 3.17. Hiệu suất Coulombic của Ni <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> HCF khi lưu trữ Na <sup>+</sup> .....	86

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

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cơ chế tạo thành tinh thể Prussian Blue .....	3
Hình 1.2. Cấu trúc của Prussian Blue .....	4
Hình 1.3. Ô mạng cơ sở của $Fe^{III}_4 [Fe^{II}(CN)_6]_3$ .....	5
Hình 1.4. Mô phỏng vị trí của nước cấu trúc và nước xen kẽ trong PBAs .....	6
Hình 1.5. Các dạng công thức của PBAs .....	8
Hình 1.6. Các dạng pha tinh thể và sự chuyển dạng tinh thể của PB/PBAs trong các quá trình điện hóa .....	9
Hình 1.7. Hình thái học của NaMHCF (a, b) [11] và V/Fe PBA (c, d) .....	11
Hình 1.8. Hình thái học của $Na_4Fe[Fe(CN)_6]$ (a), $Na_2Co[Fe(CN)_6]$ (b), NiPBA (c) và CoPBA (d).....	11
Hình 1.9. Cơ chế tác động của sodium citrate tới hình thái học của PBAs .....	12
Hình 1.10. Cơ chế minh họa tạo thành NaFeHCF từ $Na_4[Fe(CN)_6]$ bằng phương pháp thủy nhiệt .....	13
Hình 1.11. Cơ chế hoạt động và hình dạng phổ CV, GCD của các loại siêu tụ và pin.....	16
Hình 1.12. So sánh các loại siêu tụ điện .....	17
Hình 1.13. So sánh về mật độ công suất và mật độ năng lượng của các thiết bị chuyển đổi và tích trữ năng lượng .....	18
Hình 2.1. Quy trình điều chế $Ni_xCo_yHCF$ .....	34
Hình 2.2. Sơ đồ mô tả quy trình tạo siêu tụ điện .....	38
Hình 3.1. Gián đồ nhiễu xạ tia X (a) và cấu trúc tinh thể mô phỏng (b) của CeHCF. ....	42
Hình 3.2. Gián đồ TGA (a) và FT-IR (b) của CeHCF .....	44
Hình 3.3. (a-d) Ảnh SEM của CeHCF.....	45
Hình 3.4. Phổ EDX của CeHCF. Ảnh chèn: Ảnh SEM (trên) và thành phần nguyên tố của CeHCF (dưới).....	45
Hình 3.5. Phổ CV (a) và (b) C, tính từ CV của CeHCF .....	46
Hình 3.6. Biểu đồ Randles-Sevcik của CeHCF.....	47
Hình 3.7. GCD (a); C, tính toán từ GCD (b) của CeHCF.....	48

Hình 3.8. Giản đồ XRD của PB, PB-T và PB-C.....	50
Hình 3.9. Giản đồ TGA của PB, PB-T và PB-C.....	51
Hình 3.10. Phổ FT-IR của PB, PB-T và PB-C.....	52
Hình 3.11. Ảnh SEM của PB-T (a-b), PB-C (c-d) và PB (e-f).....	53
Hình 3.12. CV của PB-T (a), PB-C (b) và PB (c); Các đường CV đo ở 5 mV/s (d); $C_s$ theo tốc độ quét (e).....	54
Hình 3.13. Biểu đồ Randles-Sevcik của PB-T (f), PB-C (g) và PB (h).....	55
Hình 3.14. GCD của PB-T, PB-C và PB ở các mật độ dòng khác nhau (a-c) và ở cường độ dòng 1 A/g (d).....	56
Hình 3.15. Điện dung riêng (a) theo mật độ dòng và giản đồ Nyquist của PB-T, PB-C và PB (b).....	58
Hình 3.16. Hiệu suất điện hóa của siêu tụ lắp ráp thứ: (a-b) Đường CV ở các cửa sổ thế và tốc độ quét khác nhau; (c) GCD ở các mật độ dòng khác nhau; và (d) Phổ EIS của linh kiện khi được sạch đầy và khi đã phóng điện hoàn toàn.....	60
Hình 3.17. Giản đồ XRD của $Ni_xCo_yHCF(III)$ .....	62
Hình 3.18. Giản đồ TGA (a), FTIR (b, c, d) của $Ni_xCo_yHCF(III)$ .....	63
Hình 3.19. Ảnh SEM (a) và TEM (b, c) của $Ni_1Co_2HCF$ ; hình ảnh bản đồ SEM (d) và SEM-EDS của $Ni_1Co_2HCF$ (e).....	64
Hình 3.20. CV của NiHCF (a); CoHCF (b); $Ni_1Co_2HCF$ (c) ở các tốc độ quét khác nhau và của $Ni_xCo_yHCF$ ở tốc độ quét 50 mV/s.....	66
Hình 3.21. Biểu đồ Randles-Sevcik $I_{pc}$ , $I_{pc}$ theo $v^{1/2}$ (a); Biểu đồ Randles-Sevcik $I_{pc}$ , $I_{pc}$ theo $v$ (b); $\log(I_{pa})$ so với $\log(v)$ (c); $\log(I_{pc})$ so với $\log(v)$ (d).....	67
Hình 3.22. Đóng góp công suất của $Ni_1Co_2HCF$ (a-b); NiHCF (c) và CoHCF (d).....	68
H 38 Hình 3.23. GCD của NiHCF (a), CoHCF (b) và $Ni_1Co_2HCF$ (c); GCD ở 0,5 A/g (d).....	69
Hình 3.24. Điện dung riêng theo tốc độ quét (a); phổ EIS (b).....	71
Hình 3.25. (a) CV của AC và $Ni_1Co_2HCF$ ở 50 mV/s. Hiệu suất linh kiện: (b) CV; (c) GCD; (d) Sự phụ thuộc $C_s$ vào mật độ dòng.....	74

Hình 3.26. (a) Biểu đồ Ragone; (b) Độ ổn định chu kỳ ở dòng 5 mA/cm <sup>2</sup> . Ảnh chèn: Phổ EIS ở chu kỳ đầu tiên và sau 2000 chu kỳ.....	76
Hình 3.27. (a) Nhiễu xạ đồ XRD; (b) Phổ FTIR của NiHCF, CoHCF, Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF, Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF.....	78
Hình 3.28. Ảnh TEM, SEM của Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF (a, b); Ảnh TEM, SEM của Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF (c, d).....	79
Hình 3.29. Phổ EDX của Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF.....	80
Hình 3.30. Phổ XPS của Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF.....	81
Hình 3.31. Các đường CV của NiHCF (a), CoHCF (b), Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF (c), Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF (d), và tất cả các vật liệu ở 5 mV s <sup>-1</sup> (e); (f) C, tính ở các tốc độ quét khác nhau.....	83
Hình 3.32. (a) Biểu đồ Randles-Sevcik; (b) log(I <sub>pa</sub> ) vs. log(v); (c) log(I <sub>pc</sub> ) vs. log(v); (d) Đóng góp công suất.....	85
Hình 3.33. (a) Đóng góp công suất; (b) Biểu đồ Nyquist.....	86
Hình 3.34. Đường GCD của NiHCF (a), CoHCF (b), Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF (c), Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF (d), và tất cả các vật liệu ở 0,5 A/g (e); Hiệu suất tốc độ (f) và phổ EIS (g, h) của tất cả các vật liệu.....	87
Hình 3.35. (a) CV của than hoạt tính (C) và Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF ở 10 mV/s. Hiệu suất linh kiện; (b) CV; (c) GCD; (d) C, vs. dòng.....	90
Hình 3.36 (a) Biểu đồ Ragone; (b) Độ ổn định chu kỳ ở dòng điện 5 mA/cm <sup>2</sup> . Hình chèn: Phổ EIS ở chu kỳ đầu tiên và sau 2000 chu kỳ.....	91
Hình 3.37. Phổ CV của các vật liệu nghiên cứu trong luận án: (a) CeHCF; (b) PB; (c) Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF và (d) Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF.....	93
Hình 3.38. Phổ GCD của các vật liệu nghiên cứu trong luận án: (a) CeHCF; (b) PB; (c) Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF và (d) Na-Ni <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> HCF.....	94

## MỞ ĐẦU

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

Prussian Blue là ferric ferrocyanide ( $\text{Fe}_3^{+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$ ) trong thành phần chỉ có một kim loại, được điều chế bằng cách cho dung dịch  $\text{Fe}^{3+}$  phản ứng với  $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$  hoặc  $\text{Fe}^{2+}$  phản ứng với  $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Khi thay kim loại Fe bằng các kim loại khác sẽ thu được các chất có cấu trúc tương tự với Prussian Blue có dạng  $A_xT[M(\text{CN})_6]$ , trong đó  $A = \text{Li, K, Na}$ ;  $T = \text{Fe, Co, Mn, Cu, ...}$ ;  $M = \text{Fe, Mn, Co, ...}$  [1] được gọi chung là Prussian Blue Analogues (PBAs). PBAs có cấu trúc mạng tinh thể mở nên thuận lợi cho quá trình chèn/trích xuất các ion kim loại vào/ra khỏi mạng tinh thể, mạng tinh thể ít bị thay đổi về cấu trúc gây ra bởi sự chèn/trích xuất lặp lại của các ion kim loại, thành phần có thể được điều chỉnh dễ dàng mang lại tính linh hoạt trong hiệu suất, kiểm soát được về hình thái và độ phức tạp về cấu trúc nên chúng được ứng dụng làm vật liệu điện cực cho pin hoặc cho siêu tụ điện. Bên cạnh đó các phương pháp điều chế PBAs tương đối đơn giản, linh hoạt, nguồn nguyên liệu phong phú và rẻ tiền.

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

### **Mục tiêu của luận án:**

- Phân tích về thành phần, cấu trúc cũng như các tính chất đặc trưng của PB và PBAs. Phân tích các phương pháp điều chế PBAs, chỉ rõ cách thức tiến hành, ưu

điểm, nhược điểm, phạm vi ứng dụng của từng phương pháp. Từ đó có cơ sở để lựa chọn phương pháp điều chế phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm cũng như mục tiêu của luận án.

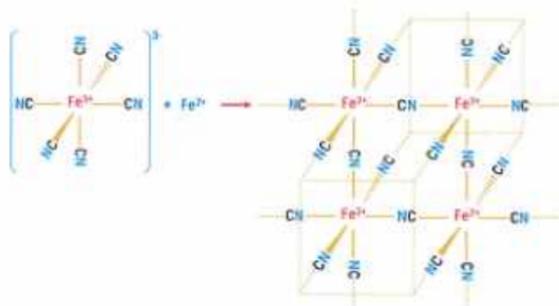
- Tổng hợp các hệ vật liệu trên cơ sở hexacyanoferrate, nghiên cứu đặc trưng tính chất vật liệu và tính chất điện hoá của chúng. Trên cơ sở đó thiết kế siêu tụ điện phù hợp cho mục tiêu chuyển hoá và tích trữ năng lượng.

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

## CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

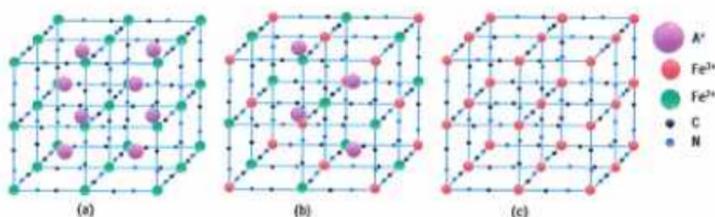
### 1.1. Cấu trúc của Prussian Blue

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



Hình 1.1. Cơ chế tạo thành tinh thể Prussian Blue

PB thuộc nhóm không gian Fm-3m với hằng số mạng từ 10 đến 10,9 Å. Trong giản đồ *hình 1.2(b)*, ion  $\text{Fe}^{3+}$  (màu đỏ) nằm tại các đỉnh và các tâm của các mặt của hình lập phương, ion  $\text{Fe}^{2+}$  (màu xanh) nằm ở trung điểm của các cạnh và tâm của hình lập phương. Một ion  $\text{Fe}^{3+}$  liên kết với 6 nguyên tử N, một ion  $\text{Fe}^{2+}$  liên kết với 6 nguyên tử C. Giữa  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Fe}^{2+}$  là một nhóm CN, tạo thành các bát diện đều với tâm là  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Fe}^{2+}$ . Trong một ô mạng cơ sở có số ion  $\text{Fe}^{3+}$  là  $(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4)$ ; số ion  $\text{Fe}^{2+}$  là  $(12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4)$ ; số C là  $(24 \cdot \frac{1}{4} + 24 \cdot \frac{1}{2} + 6 = 24)$ ; số N là  $(24 \cdot \frac{1}{4} + 24 \cdot \frac{1}{2} + 6 = 24)$ . Vì vậy để trung hòa điện tích (nhóm CN có điện tích 1-) thì cần thêm 4 ion  $\text{M}^+$  ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). Các ion  $\text{M}^+$  này sẽ nằm xen kẽ trong các hốc bát diện của các ô mạng con. Công thức tương ứng là  $\text{MFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  hoặc  $\text{MFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ .

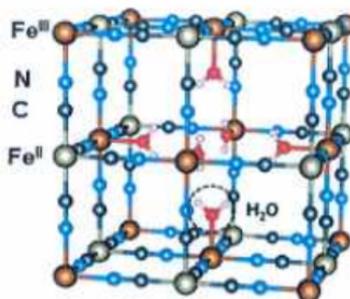


*Hình 1.2. Cấu trúc của Prussian Blue*

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

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

Khi  $\text{Fe}^{3+}$  tác dụng với ion phức  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  tạo thành  $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ . Nhưng trong 1 ô mạng cơ sở hoàn hảo lại có 4 ion  $\text{Fe}^{3+}$ , 4 ion  $\text{Fe}^{2+}$  và 24 cầu nối  $\text{CN}^-$ , không phù hợp với tỉ lệ hợp thức giữa  $\text{Fe}^{3+}$  với  $\text{Fe}^{2+}$  (4 : 3) và giữa  $\text{Fe}^{3+}$  với  $\text{CN}^-$  (4 : 18). Vì vậy, thực tế một ô mạng cơ sở của  $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  sẽ bị khuyết đi 1 ion  $\text{Fe}^{2+}$  và 6 cầu nối  $\text{CN}^-$  ở tâm của ô mạng, và những vị trí khuyết thiếu này sẽ được thay thế bằng các phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  (*hình 1.3*).



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

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

## 1.2. Cấu trúc của Prussian Blue Analogues (PBAs)

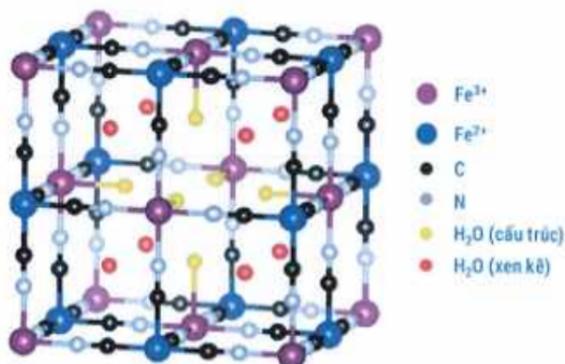
Khi thay kim loại Fe trong Prussian Blue bằng các kim loại khác sẽ thu được các chất có cấu trúc tương tự với Prussian Blue có dạng  $A_xT[M(CN)_6]$ , trong đó A = Li, K, Na; T = Fe, Co, Mn, Cu, ...; M = Fe, Mn, Co, ... [1] được gọi chung là Prussian Blue Analogues (PBAs).

### 1.2.1. Nước cấu trúc trong tinh thể PBAs

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

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

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



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

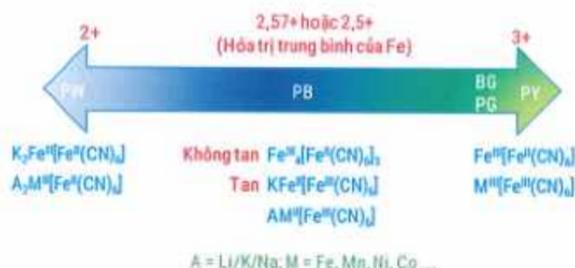
### 1.2.2. Lỗ trống – khuyết tật mạng tinh thể

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

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

### 1.2.3. Cấu trúc của PBAs

Prussian Blue được chia thành hai nhóm chính: tan và không tan. Công thức của PB hòa tan là  $AFe^III[Fe^II(CN)_6]_n \cdot nH_2O$ , trong đó n có giá trị từ 1 đến 5, và A là cation hóa trị I, chẳng hạn như ion potassium, ion natri hoặc ion amoni. Mặt khác, công thức của PB không hòa tan là  $Fe^III_4[Fe^II(CN)_6]_3 \cdot mH_2O$ , trong đó m dao động từ 14 đến 16 [9]. PB tan và không tan được đặt tên như vậy bởi vì PB tan có xu hướng tạo ra các tinh thể nhỏ hơn kích thước mesophase điển hình, tạo thành dung dịch keo trong suốt màu xanh đậm; trong khi đó PB không tan tạo thành các tinh thể lớn hơn có xu hướng kết tụ và kết tủa. Tương tự như với PB, PBAs cũng được chia thành hai nhóm chính là tan và không tan.

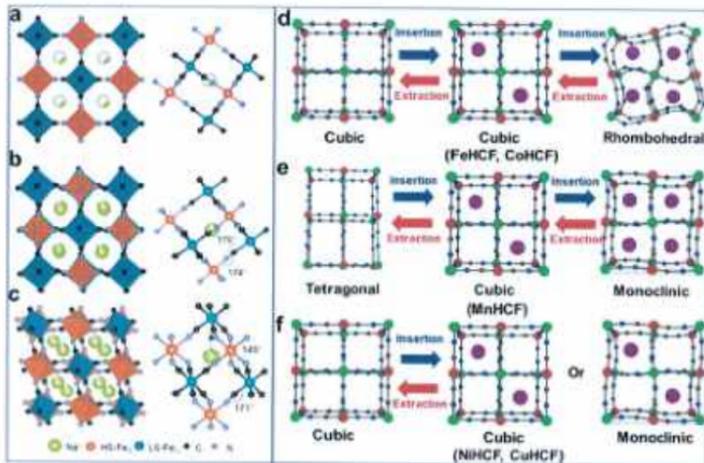


Hình 1.5. Các dạng công thức của PBAs [6].

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

Sự biến đổi về cấu trúc cũng đã được quan sát trong quá trình xảy ra các phản ứng điện hóa, khi các ion  $A^+$  được chèn/trích xuất ra khỏi mạng tinh thể, FeHCF và CoHCF thường trải qua quá trình chuyển đổi giữa các pha lập phương và hình thoi. Khác với FeHCF và CoHCF, MnHCF có sự thay đổi lớn hơn do biến dạng cấu trúc của bát diện Mn-N<sub>6</sub> gây ra bởi ảnh hưởng của hiệu ứng Jahn-Teller. Kết quả là, MnHCF trải qua một chuyển đổi ba giai đoạn từ pha đơn nghiêng, pha lập phương sang pha tứ giác. Đối với NiHCF và CuHCF có tính chất trơ về mặt điện hóa. Các loại  $Ni^{2+}$  và  $Cu^{2+}$ , khung tinh thể lập phương chỉ bị biến dạng một phần tạo thành cấu trúc đơn nghiêng hoặc thậm chí là pha phi cấu trúc chuyển tiếp trong các phản ứng

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



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

### 1.3. Các phương pháp điều chế PBAs

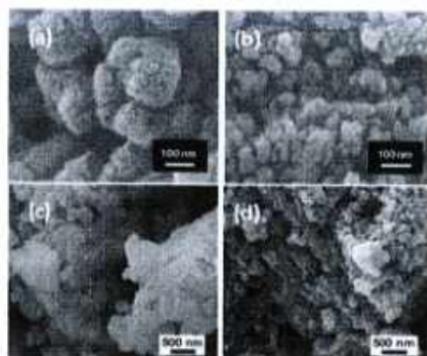
#### 1.3.1. Phương pháp đồng kết tủa

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

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

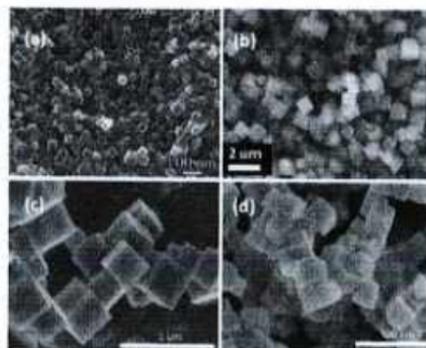
Bảng 1.1. Cấu trúc tinh thể của một số PBAs

TT	PBAs	%m H <sub>2</sub> O	Kiểu mạng tinh thể	Nhóm mạng tinh thể	Thông số
1	Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>7</sub>	20	c	Fm-3m	a=b=c=10,18 Å; β = 90°
2	Na <sub>0,69</sub> Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,93</sub>	18	c	Fm-3m	a=b=c=10,22 Å; β = 90°
3	Na <sub>1,81</sub> Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	12	m	p21/n	a=10,43; b=7,51; c=7,27 Å; β = 92,35°
4	Na <sub>1,88</sub> Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1	r	R-3	a = b = 6,54; c = 18,88 Å; γ = 120°
5	K <sub>0,12</sub> Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,75</sub>	25	c	Fm-3m	a=b=c=10,30 Å; β = 90°
6	K <sub>1,64</sub> Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,89</sub>	7	m	p21/n	a=10,13; b=7,26; c=7,03 Å; β = 92,35°
7	Na <sub>1,38</sub> Mn[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,91</sub>	15,3	c	Fm-3m	a=b=c=10,53 Å; β = 90°
8	Na <sub>1,00</sub> Mn[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,99</sub>	10,3	m	p21/n	a=10,59; b=7,54; c=7,34 Å; β = 92,12°
9	K <sub>1,99</sub> Mn[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,94</sub>	4	m	p21/n	a=10,11; b=7,33; c=6,97 Å; β = 90,06°
10	Na <sub>0,07</sub> Co[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,67</sub>	15,3	c	Fm-3m	a=b=c=10,3 Å; β = 90°
11	Na <sub>1,44</sub> Co[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,76</sub>	6,7	m	p21/n	a=10,33; b=7,46; c=7,19 Å; β = 91,27°
12	Na <sub>0,08</sub> Ni[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0,72</sub>	22,6	c	Fm-3m	a=b=c=10,3 Å; β = 90°



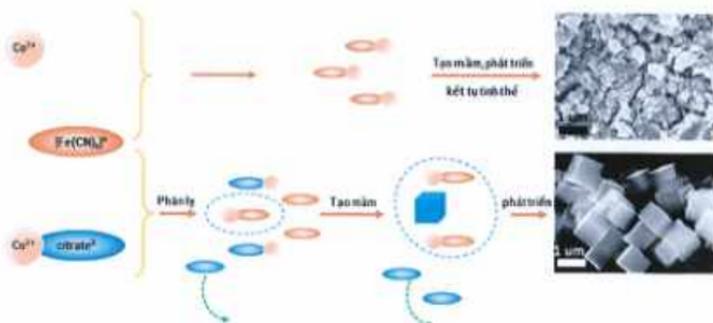
Hình 1.7. Hình thái học của NaMHCF (a, b) [11] và V/Fe PBA (c, d) [12]

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



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

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



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

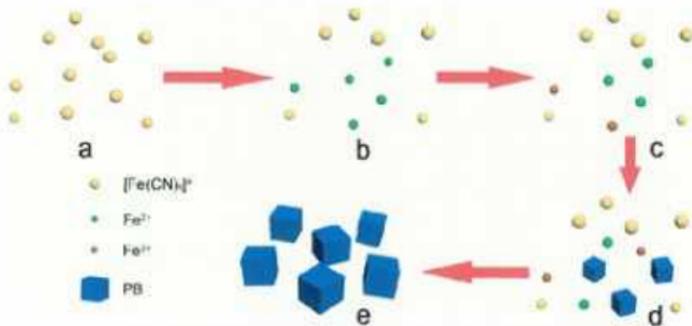
### 1.3.2. Phương pháp thủy nhiệt

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

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

Áp dụng nguyên lý đó, để điều chế FeHCF giàu Na ( $Na_{1+x}Fe[Fe(CN)_6]$ ) dùng cho pin Na-ion thì NaCl, PVP và  $Na_4[Fe(CN)_6]$  được hòa tan trong dung dịch HCl tạo dung dịch đồng nhất. Sau đó tiến hành thủy nhiệt ở 80°C trong 10h. Sản phẩm thu được đem ly tâm, rửa và sấy khô sẽ thu được  $Na_xFe[Fe(CN)_6]$  [17]. Ưu điểm của

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



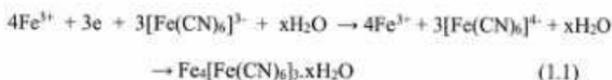
Hình 1.10. Cơ chế minh họa tạo thành  $\text{NaFeHCF}$  từ  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  bằng phương pháp thủy nhiệt [16].

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

### 1.3.3. Phương pháp kết tủa điện hóa

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

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



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

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

##### 1.4.1. Đặc điểm của siêu tụ điện

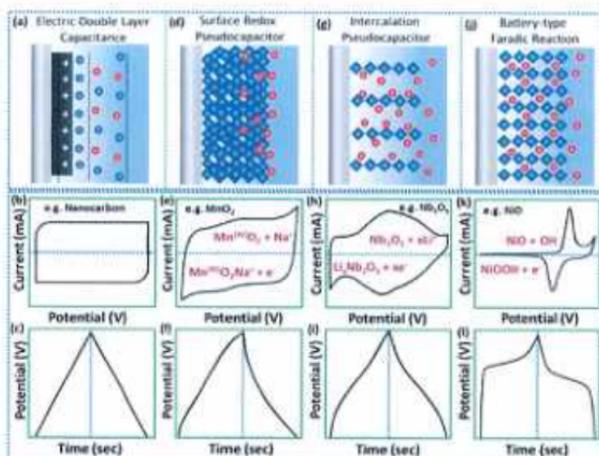
Trái ngược với tụ điện thông thường lưu trữ năng lượng trong điện trường, tụ điện lớp kép (Electric Double Layer Capacitor – EDLC) lưu trữ năng lượng điện trong trường tĩnh điện. Hoạt động của EDLC tập trung vào sự hấp phụ và giải hấp vật lý của các ion ở bề mặt phân cách điện cực/chất điện phân. Khi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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

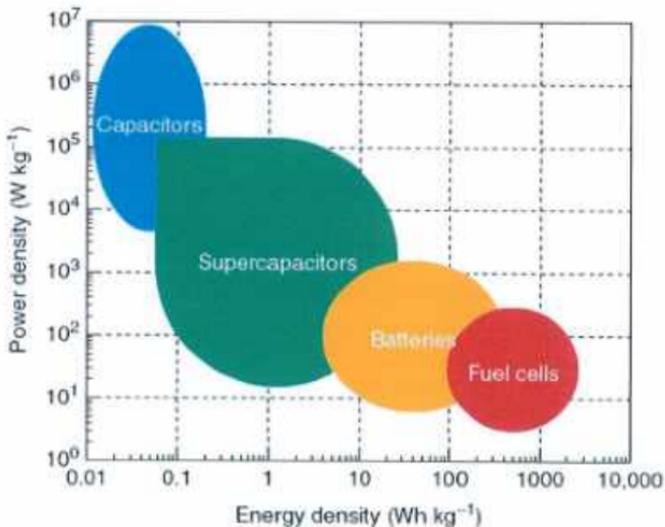
(ii) Tự lai dùng pin: Ghép hai điện cực khác nhau, một điện cực siêu tụ điện (mật độ công suất cao) với một điện cực pin (mật độ năng lượng cao).

(iii) Tự lai composite: Kết hợp vật liệu gốc carbon như than hoạt tính (AC), graphene với các polyme dẫn điện (PANi, PPy) hoặc oxide kim loại (NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) trong một điện cực.

SIÊU TỤ ĐIỆN			
PHÂN LOẠI	EDLC	GIẢ TỤ	SIÊU TỤ LAI
LOẠI THÀNH PHẦN		Lãng động dưới bề mặt Đại hóa khử Chậm	Bất đối xứng / kiểu pin Composite
CƠ CHẾ LƯU TRỮ	Thụ điện thông qua hình thành lớp điện tích kép	ĐIỆN HÓA Thông qua chuyển đổi điện tích / nước	KẾT HỢP Bình đẳng và điện hóa
VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC	Các vật liệu trên cơ sở Carbon	Đốt kim loại, oxit, nitrat, polyme rắn	Vật liệu của EDLC, giả tụ pin (theo cấu trúc của siêu tụ lai)
ƯU ĐIỂM	Bộ dẫn điện tốt, độ bền chu kỳ cao	Trung lượng năng lượng, mật độ công suất cao	Mật độ công suất và mật độ năng lượng cao
TIÊU CỰC ĐIỂM	Mật độ năng lượng thấp	Độ dẫn điện thấp, độ bền chu kỳ không cao	Độ bền chu kỳ ở mức vừa phải

Hình 1.12. So sánh các loại siêu tụ điện

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



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

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

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

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

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

Khi nghiên cứu về tỉ lệ thành phần trong CoHCF thấy rằng khi tăng tỉ lệ Co trong CoHCF đã dẫn đến sự ra đời của khuyết tật mạng, làm tăng độ xốp và độ mở của kết cấu tinh thể. Điều này dẫn tới sự thuận lợi cho các ion  $\text{Na}^+$  di chuyển trong mạng tinh thể CoHCF. Ở tỉ lệ Co:Fe lý tưởng là 3:2, CoHCF có điện dung riêng là  $250 \text{ F.g}^{-1}$  ở  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  trong dung dịch điện phân  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M. Giá trị này lớn hơn xấp xỉ 30% so với CoHCF không khuyết tật với tỉ lệ Co:Fe là 1:1 [24]. Khi sử dụng CoHCF kết hợp cùng graphene để tạo HSC có điện áp làm việc  $\sim 2,4 \text{ V}$  ở mật độ công suất là  $2,5 \text{ kW.kg}^{-1}$  và mật độ năng lượng lên tới  $34,4 \text{ Wh.kg}^{-1}$ .

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

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

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

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

Để khắc phục độ dẫn hạn chế của PB/PBAs nguyên bản và cải thiện điện dung của chúng, một phương pháp hiệu quả được sử dụng đó là kết hợp với các chất khác như các chất nền carbon dẫn điện (graphene, CNTs và AC), các oxide kim loại ( $\text{MnO}_2$ , oxide iron) hoặc các polyme dẫn điện (PPy, PANI, PEDOT: PSS). Những sự kết hợp này nhằm mục đích nâng cao tổng thể độ dẫn điện và độ ổn định của PB/PBAs.

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

Các oxide manganese bao gồm  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  và  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  đã được nghiên cứu rộng rãi như là vật liệu đầy hứa hẹn cho các giả tụ điện vì có nhiều trạng thái oxy hóa ổn định, thế khử cao ( $\sim 0,8 \text{ V}$  so với  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), điện dung riêng cao ( $1300 \text{ F.g}^{-1}$ ), cấu trúc và hình thái tinh thể riêng biệt, độ ổn định tốt, chi phí thấp, và trữ lượng phong phú. Vì vậy mà chúng thường được sử dụng kết hợp với nhiều loại vật liệu khác và PBAs cũng không phải ngoại lệ. Khi phủ một lớp mỏng  $\text{MnO}_2$  lên MnHCF thu được MnHCF/ $\text{MnO}_2$  sử dụng làm cực dương của HSC, có điện dung tương đối lớn là  $225,6 \text{ F.g}^{-1}$  ở tốc độ quét  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  [40].

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

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

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

FeHCF được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa, cho hiệu quả tương đối tốt khi ứng dụng làm vật liệu cathode cho pin Na – ion [52].  $5.10^{-3}$  mol  $K_3[Fe(CN)_6]$  phản ứng vừa đủ với  $10^{-2}$  mol  $FeCl_3$ , già hoá sản phẩm ở  $60^\circ C$  trong 6h; lọc tách, rửa kết tủa bằng nước cất và acetone; sau đó sấy ở  $60^\circ C$  trong 6h thu được FeHCF. Vật liệu FeHCF có màu xanh đậm, cấu trúc lập phương với hằng số mạng là  $a = 10,18 \text{ \AA}$ . FeHCF (70%) được phối trộn cùng ketjen black caorbon (15%), carbon dẫn (5%) và polytetrafluoroethylene (10%) để tạo điện cực làm việc (cathode). Kết hợp điện cực làm việc cùng với anode là sodium kim loại, chất điện li là  $NaPF_6$  trong ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC/DEC 50 : 50% về thể tích) được pin dạng cúc áo 2032. Điện dung (tính theo vật liệu FeHCF) là tương đối cao, 120 mAh/g; độ ổn định tương đối tốt khi còn duy trì 87% điện dung sau 500 chu kỳ phóng nạp ở tốc độ 20C.

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

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

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

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

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

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

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

của CoHCF được kiểm tra bằng phép đo 3 điện cực với dung dịch điện li là  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M. Với các mẫu điều chế ở nhiệt độ thấp, quãng đường khuếch tán của  $\text{Na}^+$  trong mạng tinh thể ngắn hơn, mức độ biến dạng cấu trúc ít hơn nên điện dung riêng thu được cao hơn và độ ổn định tốt hơn so với các mẫu điều chế ở nhiệt độ cao.

CoHCF được kết hợp của  $\text{MnO}_2$  để tăng khả năng dẫn điện, tăng số lượng cặp oxi hoá khử, từ đó nâng cao điện dung riêng và độ ổn định khi ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện [57].  $\text{MnO}_2$  ở dạng tấm nano được phân tán trong nước với sự hỗ trợ của vi sóng. Hoà tan 0,6 mmol  $\text{CoCl}_2$  và 0,9 mmol potassium citrate vào nước được dung dịch A. Dung dịch B chứa 0,4 mmol  $\text{K}_1[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  được nhỏ từ từ vào dung dịch. Tiếp tục khuấy hỗn hợp 10 phút, sau đó già hoá trong 24h ở nhiệt độ phòng. Ly tâm, rửa thu kết tủa, sấy ở  $60\text{ }^\circ\text{C}$  trong 12h. CoHCF/ $\text{MnO}_2$  cho điện dung riêng là 385 F/g khi sử dụng dung dịch điện li  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M ở tốc độ quét 1 A/g; cao gấp 1,4 lần so với CoHCF (274 F/g) và cao gấp 2,2 lần so với  $\text{MnO}_2$  (179 F/g). Trên phổ CV (dải điện thế khảo sát từ -0,1 đến 1,0 V) cho thấy các đỉnh oxi hoá khử ứng với các cặp  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Khi ghép nối cùng với carbon hoạt tính để tạo một siêu tụ đơn giản có điện thế hoạt động tương đối cao là 2,0 V; mật độ năng lượng 37,6 Wh/kg và mật độ công suất 1,1 kW/kg.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 1.7. Định hướng và mục tiêu của luận án

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hoá chất, thiết bị

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

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

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

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

## 2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

### 2.2.1. Phương pháp tổng hợp CeHCF

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

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

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

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

### 2.2.2. Phương pháp tổng hợp FeHCF

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

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

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

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

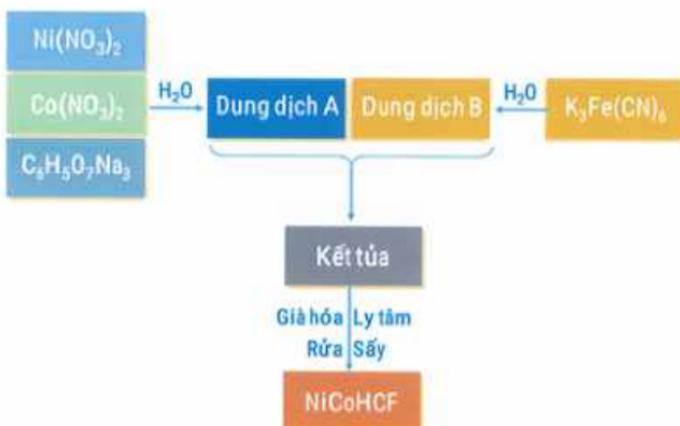
- Bước 3: Nhỏ giọt dung dịch A vào dung dịch B với tốc độ 2s/giọt kết hợp với khuấy từ. Sau khi nhỏ giọt xong, tiếp tục khuấy từ trong 10 phút, sau đó lấy thanh khuấy từ ra và sản phẩm thu được được ủ trong 18 giờ ở nhiệt độ phòng.

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

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

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

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



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

Ví dụ,  $Ni_1Co_1HCF$  được điều chế qua các bước như sau:

- Bước 1:  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,872 g; 3 mmol),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,714 g; 3 mmol), và  $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5H_2O$  (2,088 g; 6 mmol) được hòa tan trong 100 mL nước cất bằng khuấy từ trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất (gọi là dung dịch A).

- Bước 2:  $K_3[Fe(CN)_6]$  (1,316 g; 4 mmol) được hòa tan trong 50 mL nước cất và khuấy trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất (gọi là dung dịch B).

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

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

Tỷ lệ mol đầu vào Ni:Co được sử dụng trong quá trình tổng hợp các  $Ni_xCo_yHCF$  hỗn hợp khác là 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 và 1:3.

*Bảng 2.1. Lượng tiền chất sử dụng điều chế  $Ni_xCo_yHCF$  (III)*

	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (gam)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (gam)	$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5H_2O$ (gam)	$K_3[Fe(CN)_6]$ (gam)
$Ni_3Co_1HCF$	2,617	0,714	4,176	2,632
$Ni_2Co_1HCF$	1,163	0,476	2,088	1,316
$Ni_1Co_1HCF$	0,872	0,714	2,088	1,316
$Ni_1Co_2HCF$	0,582	0,952	2,088	1,316
$Ni_1Co_3HCF$	0,872	2,142	4,176	2,632

#### 2.2.4. Phương pháp tổng hợp $Ni_xCo_yHCF$ giàu Na

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

Quá trình tổng hợp điển hình của  $Ni_3Co_1HCF$  được tiến hành qua các bước:

- Bước 1:  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (1,745g; 6 mmol),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,476g; 2 mmol),  $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5H_2O$  (2,784g; 8 mmol) được hòa tan trong 100 mL nước DI dưới sự khuấy từ trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất (dung dịch A).

- Bước 2:  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  (1,69g; 4 mmol) được hòa tan trong 50 mL nước cất và khuấy trong 30 phút để thu được dung dịch trong suốt (dung dịch B).

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

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

Để tổng hợp  $Ni_xCo_yHCF$  giàu Na ( $Na-Ni_3Co_1HCF$ ), 2,125g  $NaNO_3$  (25 mmol) được hòa tan vào dung dịch A, trong khi quy trình tổng hợp được giữ nguyên.

$Ni_xCo_yHCF$ s với tỷ lệ mol Ni:Co khác nhau là 1:0 ( $NiHCF$ ), 3:1 ( $Ni_3Co_1HCF$ ), 2:1 ( $Ni_2Co_1HCF$ ), 1:1 ( $Ni_1Co_1HCF$ ), 1:2 ( $Ni_1Co_2HCF$ ), và 0:1 ( $CoHCF$ ) đã được tổng hợp và thử nghiệm để so sánh. Mẫu có hiệu suất điện hóa tốt nhất ( $Ni_3Co_1HCF$ ) đã được sử dụng để tích hợp (làm giàu) ion  $Na^+$ .

Bảng 2.2. Lượng tiền chất điều chế  $Ni_xCo_yHCF$  giàu Na

	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (gam)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (gam)	$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5H_2O$ (gam)	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (gam)	$NaNO_3$ (gam)
NiHCF	1,745	x	2,088	1,268	
$Ni_3Co_1HCF$	1,745	0,476	2,784	1,690	
Na- $Ni_3Co_1HCF$	1,745	0,476	2,784	1,690	2,125
$Ni_2Co_1HCF$	1,745	0,714	3,132	1,901	
$Ni_1Co_1HCF$	1,745	1,428	4,176	2,535	
$Ni_1Co_2HCF$	0,873	1,428	3,132	1,901	

$\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{HCF}$	0,582	1,428	2,784	1,690	
$\text{CoHCF}$	x	1,428	2,088	1,268	

### 2.3. Phương pháp kiểm tra tính chất điện hoá

#### 2.3.1. Phương pháp chế tạo điện cực làm việc

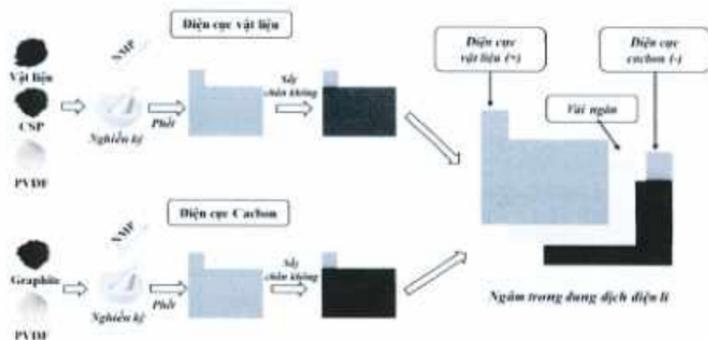
Tấm nickel foam kích thước 1 x 2 cm được làm sạch bằng dung dịch HCl 1M trong 30 phút, sau đó được rửa sạch acid và sấy ở 60 °C trong 2 giờ. Cân xác định khối lượng  $m_1$  ban đầu của tấm nickel foam. Vật liệu hoạt động được trộn đều cùng carbon super P và PVDF theo tỉ lệ 8 : 1 : 1, sau đó dung môi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

#### 2.3.2. Phương pháp chế tạo siêu tụ điện

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

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

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



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

### 2.3.3. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn CV

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

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

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

Trong đó:

$C_s$  là điện dung riêng (F/g)

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

$v$  là tốc độ quét (V/s)

$\Delta V$  là khoảng thế quét (V)

$I$  là cường độ dòng (A)

#### 2.3.4. Phương pháp nạp xả dòng không đổi GCD

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

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

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

Trong đó:

$C_s$  là điện dung riêng (F/g)

$I$  là cường độ dòng (A)

$\Delta t$  là thời gian phóng/nạp (s)

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

$\Delta V$  là khoảng thế quét (V)

Điện dung riêng theo diện tích ( $C_{a,eff}$ , mF/cm<sup>2</sup>), mật độ năng lượng ( $E$ , μWh/cm<sup>2</sup>) và mật độ công suất ( $P$ , μW/cm<sup>2</sup>) của linh kiện được tính toán từ GCD ở các mật độ dòng điện khác nhau theo công thức [63]:

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

$$E = \frac{C_{a,eff} \cdot \Delta V^2}{2.3.6} \quad (2.4)$$

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

trong đó  $I$  là mật độ dòng phóng điện (A),  $\Delta t$  là thời gian phóng điện (s),  $\Delta V$  là của số điện thế (V) và  $S$  là diện tích bề mặt làm việc của điện cực ( $\text{cm}^2$ ).

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

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

Trong đó:  $H$  là hiệu suất Coulombic

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

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

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

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

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

### 2.3.5. Phương pháp tổng trở điện hoá EIS

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

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

### 2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

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

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

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

#### **2.4.3. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)**

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

#### **2.4.4. Phương pháp phân tích nhiệt**

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

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

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

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

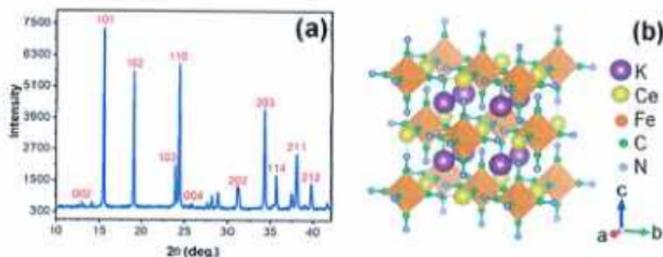
Thành phần nguyên tố trong các vật liệu được đánh giá thông qua phương pháp tán sắc năng lượng tia X (EDX), ghi trên máy EMSE/MAS Spectral tại Viện Vật liệu, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Khảo sát tính chất của CeHCF

#### 3.1.1. Đặc trưng tính chất của CeHCF

Nhiều xạ nhiễu XRD dạng bột của CeHCF (hình 3.1 (a)) thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng được quan sát thấy trong  $\text{KCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  có đối xứng lục giác (nhóm không gian  $P6_3/m$ ; thẻ JCPDS #83-2292) [64]. Cường độ của các đỉnh này rất mạnh, cho thấy độ kết tinh cao của CeHCF tổng hợp dạng bột. Các đỉnh có cường độ mạnh được quan sát thấy ở  $15,5^\circ$ ,  $19,1^\circ$ ,  $23,9^\circ$ ,  $24,3^\circ$ ,  $31,1^\circ$ ,  $34,2^\circ$ ,  $35,7^\circ$ ,  $38,0^\circ$ ,  $39,7^\circ$ , tương ứng với các mặt mạng tinh thể (101), (102), (103), (110), (202), (203), (114), (211), (212). CeHCF điều chế được đảm độ tinh khiết vì không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ phụ khác.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

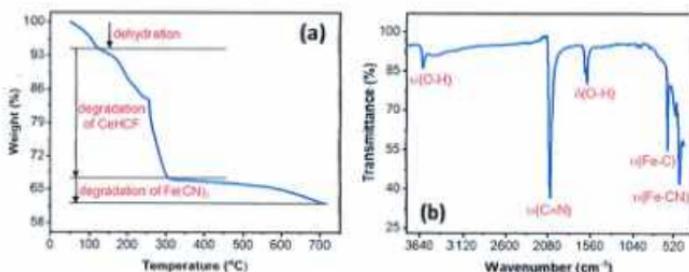
Thể tích trung bình của ô mạng cơ bản là

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

Thay các giá trị a và c tính được ở trên vào công thức (3.3), thể tích trung bình ô mạng cơ sở tính được là  $V = 0,75$  nm<sup>3</sup>.

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

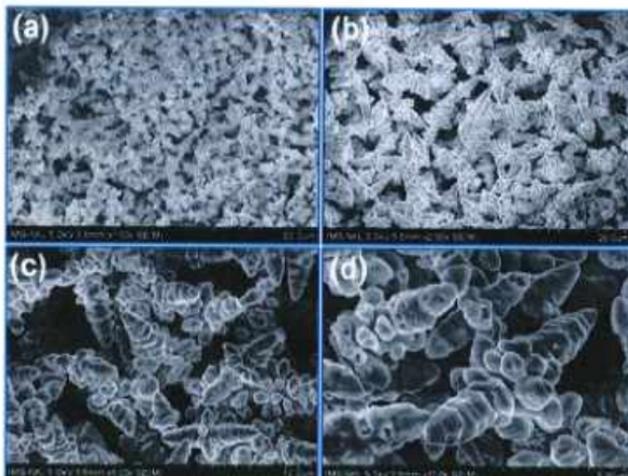
lượng rất lớn trong giai đoạn thứ hai xảy ra từ khoảng 250 đến 300 °C, do sự phân hủy của CeHCF thành potassium oxide ( $K_2O$ ), cerium oxide ( $CeO_2$ ), iron cyanide ( $Fe(CN)_3$ ) và cyanogen ( $(CN)_2$ ) [65]. Giai đoạn ba, tiếp tục từ 300 °C, được cho là phân hủy  $Fe(CN)_3$  để tạo thành oxide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



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

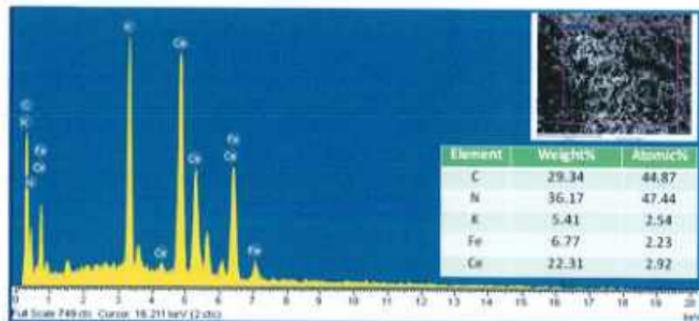
FTIR được sử dụng để hiểu sâu hơn về cấu trúc và nhóm chức năng của CeHCF, và được thể hiện trong hình 3.2 (b). Đỉnh mạnh quan sát được ở  $2056\text{ cm}^{-1}$  có thể được gán cho dao động kéo dài của nhóm  $C\equiv N$  trong  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  [66, 67]. Đỉnh này dịch chuyển sang số sóng nhỏ hơn so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

Ảnh SEM của các hạt CeHCF vừa tổng hợp (hình 3.3) hiển thị hình thái giống cây thông Noel đồng nhất và phần lớn trong số chúng có kích thước dưới micromet. Hình 3.3 (d) cho thấy các hạt CeHCF chính là các hình lục giác có đường kính khác nhau, có khả năng được hình thành do sự phát triển ưu tiên của các hạt tinh thể chính. Các hình lục giác CeHCF cũng có xu hướng lắp ráp hoặc xếp chồng lên nhau để tạo thành hình giống cây thông Noel, tạo thành các kênh xốp lớn có lợi cho quá trình khuếch tán ion trong quá trình sạc/xả.



Hình 3.3. (a-d) Ảnh SEM của CeHCF.

Phổ SEM-EDX (hình 3.4) đã xác nhận sự có mặt của các nguyên tố Ce (2,92 at%), Fe (2,23 at%), C (44,87 at%), N (47,44 at%) và K (2,54 at%) trong CeHCF vừa tổng hợp. Tỷ lệ nguyên tử Ce:Fe là 2,92:2,23 gần sát với tỉ lệ lý thuyết 4:3, trong mạng tinh thể có sự xen kẽ của các ion  $K^+$ .

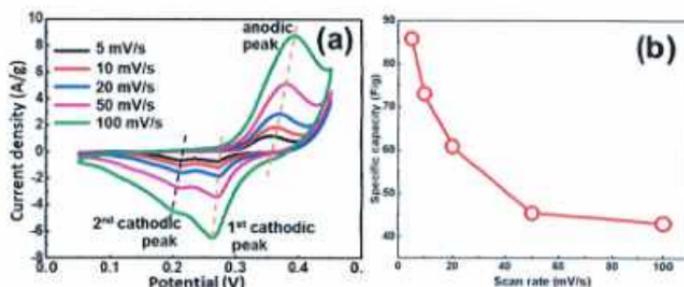


Hình 3.4. Phổ EDX của CeHCF. Ảnh chèn: Ảnh SEM (trên) và thành phần nguyên tố của CeHCF (dưới).

### 3.1.2. Tính chất điện hoá của CeHCF

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

Sử dụng hệ 3 điện cực để đo thể tuần hoàn với dung dịch KOH 3M tại các tốc độ quét là 5, 10, 20, 50 và  $100 \text{ mV/s}$  trong khoảng thế quét từ 0,05 tới  $0,45 \text{ V}$  so với điện cực Ag/AgCl. Đường CV của CeHCF, đo ở các tốc độ quét khác nhau, được thể hiện trong hình 3.5 (a). Hình dạng của các đường CV này có các đỉnh oxy hoá và đỉnh khử rõ rệt nhưng không sắc nét, chênh lệch thế khoảng  $0,1 \text{ V}$ , chứng tỏ cơ chế điện hoá ở đây là giả tụ dạng xen kẽ; do đó giá trị lưu trữ điện tích nên được tính theo đơn vị F/g. Như đã thấy, mỗi đường CV thể hiện hai đỉnh cathode có thể phân biệt được, có thể là do sự khử điện hóa của  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  và  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ , sự khử này có thể đi kèm với sự xen kẽ của các ion  $\text{K}^+$  [68]. Trong khi đó, chỉ quan sát thấy một đỉnh anode, có thể là do sự chồng lấn của hai quá trình oxy hóa tương ứng.

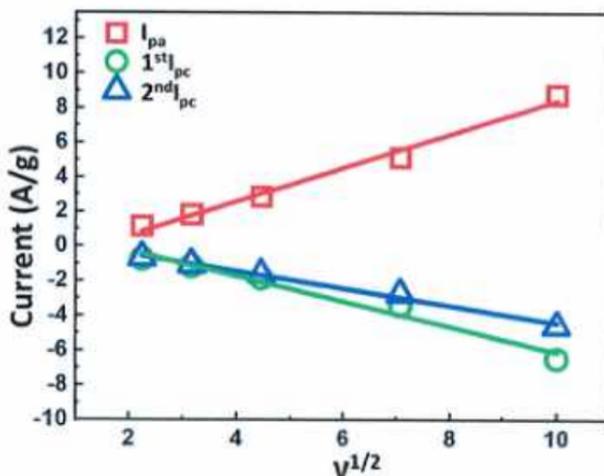


Hình 3.5. Phổ CV (a) và (b)  $C_s$  tính từ CV của CeHCF

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

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

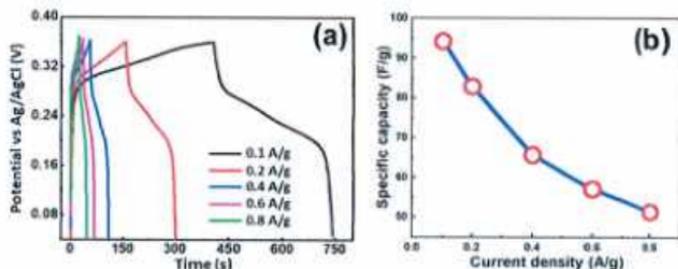
Biểu đồ Randles-Sevcik của CeHCF được thể hiện trong hình 3.6. Có thể nhận thấy rằng tất cả các dòng điện cực đại anode ( $I_{pa}$  thứ 1 và thứ 2) và dòng điện cực đại cathode ( $I_{pc}$ ) đều có mối tương quan tuyến tính gần như với căn bậc hai của tốc độ quét ( $v^{1/2}$ ). Sự tách biệt đỉnh cũng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



Hình 3.6. Biểu đồ Randles-Sevcik của CeHCF

Đường GCD của CeHCF được thể hiện trong hình 3.7 (a). Hình dạng của các đường GCD này cũng phản ánh bản chất giả tụ dạng xen cài của CeHCF trong lưu trữ năng lượng điện hóa [73, 74]. Với các tốc độ nạp/xả nhanh, đường nạp và đường xả tương đối đối xứng và tạo thành hình dạng tam giác. Khi giảm tốc độ nạp/xả, đường nạp/xả chia thành hai phần: phía trên ứng với điện thế cao đường nạp và xả

tuyến tính và tương đối đối xứng; phía dưới ứng với điện thế thấp có vùng điện thế ổn định. Điều này một lần nữa khẳng định cơ chế hoạt động điện hoá của CeHCF là giả tụ dạng xen cài.  $C_s$  được tính toán từ GCD theo công thức (2.2). Như thể hiện trong hình 3.7 (b), khi mật độ dòng điện giảm từ 0,8 xuống 0,1 A/g,  $C_s$  tăng từ 51,9 lên 96,0 F/g, phù hợp với những giá trị thu được từ CV.



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

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

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

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

Tóm lại,  $Ce_3[Fe(CN)_6]_4$  đã được tổng hợp thành công bằng phản ứng giữa các ion  $Ce^{3+}$  và  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ở nhiệt độ phòng.  $Ce_3[Fe(CN)_6]_4$  tổng hợp có độ kết tinh cao trong cấu trúc lục giác, hình thái giống cây thông Noel đồng nhất ở thang đo dưới  $\mu m$ , thành phần hóa học giống với thành phần hóa học lý thuyết. CeHCF tổng hợp

cho thấy đặc tính tụ điện dạng xen kẽ khí lưu trữ  $K^+$  trong chất điện li nước, với điện dung riêng là 85,8 F/g (ở 5 mV/s) hoặc 96,0 F/g (ở 0,1 A/g).

Điện dung riêng của CeHCF là khá thấp, khó ứng dụng cho mục đích chuyển hoá và tích trữ năng lượng. Các nghiên cứu tiếp theo định hướng tới các hệ vật liệu khác với điện dung riêng cao hơn.

### 3.2. Khảo sát tính chất của FeHCF

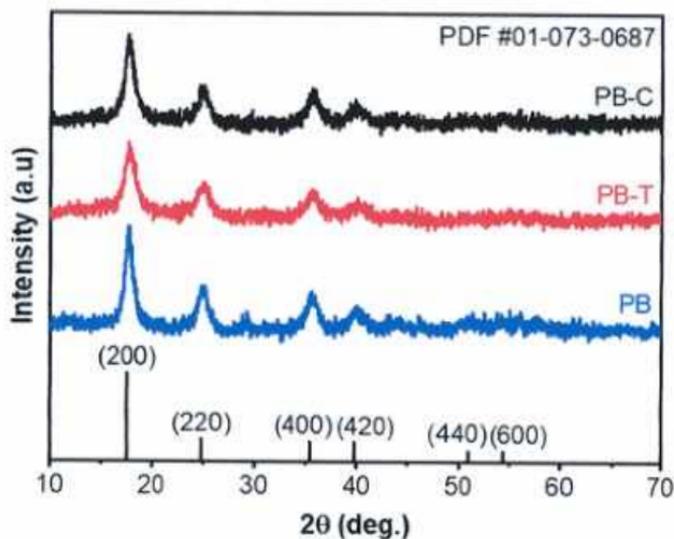
#### 3.2.1. Đặc trưng tính chất của FeHCF

Trên hình 3.8, các giản đồ XRD của FeHCF, PB-T, PB-C và PB đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ mạnh ở khoảng 17,76, 25,05, 35,56 và 39,99°, tương ứng với các mặt mạng tinh thể (200), (220), (400) và (420) của pha lập phương tâm mặt (nhóm không gian  $Fm\bar{3}m$ ) của iron cyanide hydrate (PDF #01-073-0687). Trong khung lập phương này, các nguyên tử  $Fe^{II}$  và  $Fe^{III}$  nằm ở các góc xen kẽ của một bát diện chia sẻ góc được nối với nhau bằng các anion (CN)<sup>-</sup>. Sự có mặt của những đặc điểm cơ bản này cho thấy các mẫu FeHCF đã được tổng hợp thành công. Sự vắng mặt của các pha tinh thể khác cho thấy sự hình thành của các mẫu PB-T, PB-C và PB nguyên chất. Vị trí đỉnh XRD, cường độ tương đối và độ rộng của ba mẫu này về cơ bản giống nhau, cho thấy việc sử dụng các chất ổn định hoá ít ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của FeHCF thu được.

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

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

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



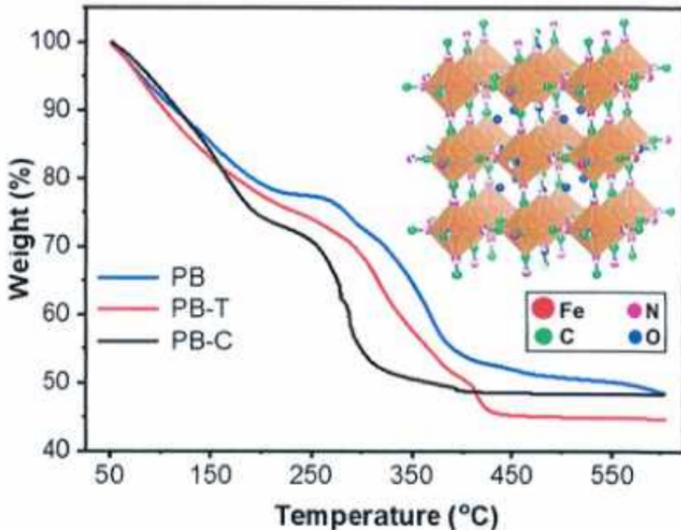
Hình 3.8. Giản đồ XRD của PB, PB-T và PB-C

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

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

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

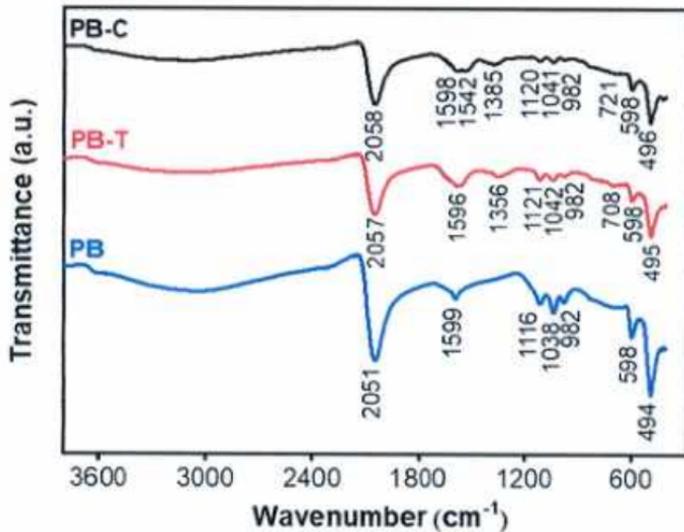
Trong giản đồ TGA (hình 3.9), sự giảm khối lượng quan sát được dưới 200 °C trong tất cả các mẫu (khoảng 20-27% trọng lượng) có liên quan đến việc loại bỏ nước hấp thụ, nước zeolite hoặc nước liên hợp. Như đã thấy, lượng nước bị loại bỏ trong PB là nhỏ nhất trong số ba mẫu, cho thấy PB chứa hàm lượng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



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

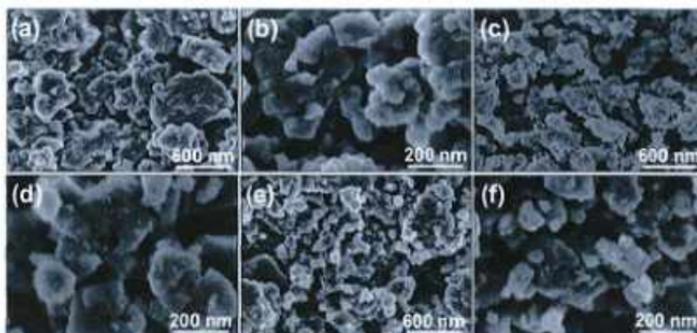
Hình 3.10 thể hiện phổ FTIR của 3 mẫu có các đỉnh ở 2051, 2057 và 2058  $\text{cm}^{-1}$ , tương ứng với dao động kéo giãn của nhóm -CN. Sự hình thành thành công của liên kết Fe-CN-Fe đã được xác nhận thông qua các dải dãn dài của chúng (ở 494, 495 và 496  $\text{cm}^{-1}$ ) và ở 1038, 1042 và 1041 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

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



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

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

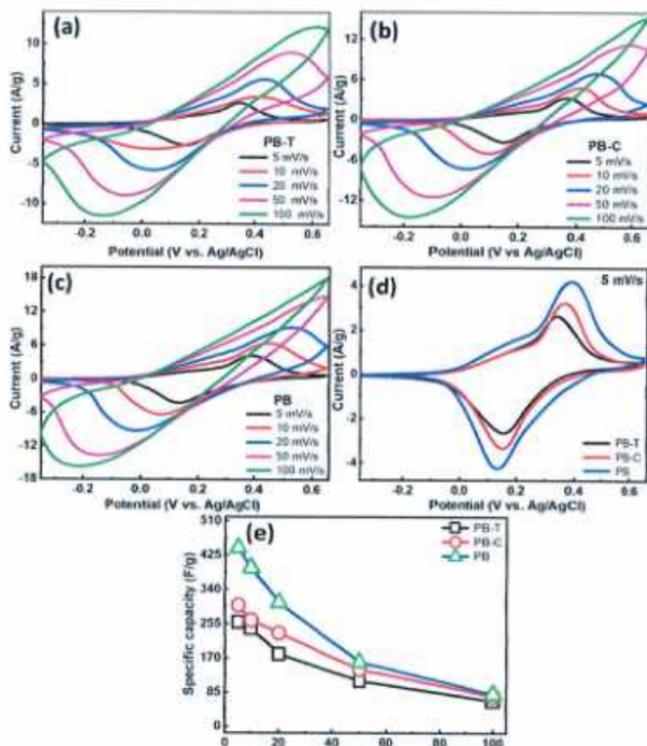


Hình 3.11. Ảnh SEM của PB-T (a-b), PB-C (c-d) và PB (e-f).

### 3.2.2. Tính chất điện hoá của FeHCF

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

Tất cả các đường CV của PB-T, PB-C và PB (hình 3.12 a-c) hiển thị một cặp đỉnh oxy hóa khử, được gán cho sự xen kẽ và khử xen kẽ của các ion  $K^+$  ( $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4K^+ + 4e^- \rightarrow K_4Fe^II_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ ) [68]. Ở cùng một tốc độ quét, cả khoảng cách từ đỉnh đến đỉnh và giá trị tuyệt đối của mật độ dòng điện của PB đều cao hơn PB-C và PB-T, như được hiển thị trong hình 3.12 (d) (ở tốc độ 5 mV/s). Điện dung riêng theo tính toán ( $C_s$ ) của PB ở cùng tốc độ quét cũng cao hơn so với PB-C và PB-T (hình 3.12(e)).  $C_s$  tính toán của PB-T, PB-C và PB, thu được ở tốc độ quét 5 mV/s, lần lượt là 272,9; 316,2 và 466,0 F/g (bảng 3.4). Giá trị  $C$  tương đối cao của PB so với PB-T và PB-C chỉ ra rằng PB được tổng hợp khi không có chất ổn định hoá cho thấy hoạt động oxy hóa khử cao.

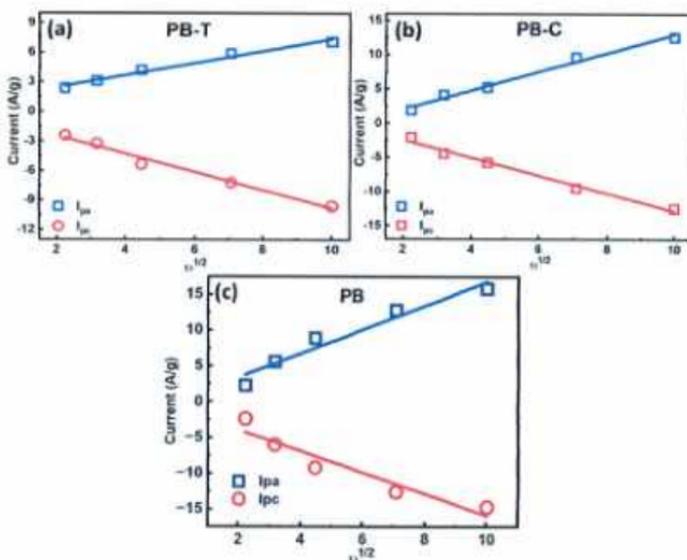


Hình 3.12. CV của PB-T (a), PB-C (b) và PB (c); Các đường CV đo ở 5 mV/s (d);  $C_s$  theo tốc độ quét (e)

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

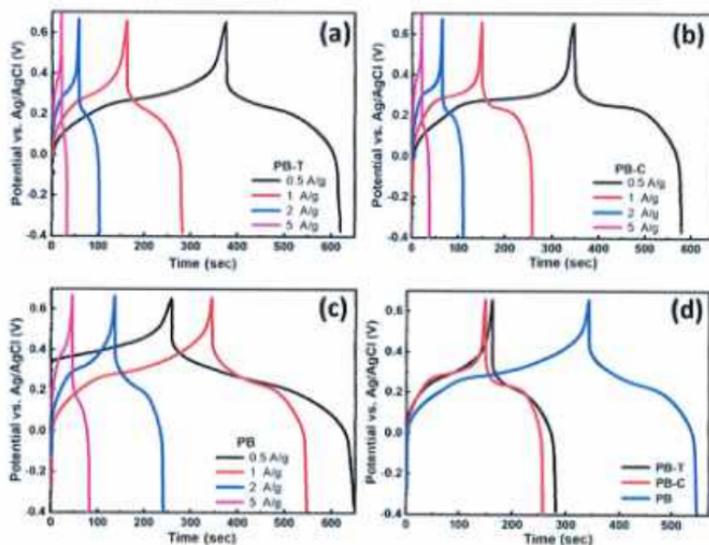
Tốc độ quét (mV/s)	Điện dung riêng (F/g)		
	PB-T	PB-C	PB
100	67,53	80,30	85,09
50	119,20	149,48	169,17
20	189,60	244,03	323,25
10	255,77	277,56	413,87
5	272,92	316,24	466,04

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



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

Phép đo GCD được tiến hành trong khoảng thế từ -0,4 đến 0,65 V và phạm vi dòng từ 0,5 đến 5 A/g, dung dịch điện li là K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M và kết quả được hiển thị trên hình 3.14 (a - c).



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

Vùng điện thế ổn định trên đường phóng điện phù hợp với các giá trị thế cực đại quan sát được trên đường CV, xác nhận hành vi giả tụ điện kiểu xen cài của vật liệu đã điều chế. Sự khác biệt nhỏ về các giá trị vùng thế ổn định giữa đường phóng và nạp điện cho thấy tính thuận nghịch điện hóa cao của vật liệu. So sánh GCD cho cả ba mẫu, được đo ở mật độ dòng 1 A/g (hình 3.14 (d)) cho thấy  $C_s$  theo tính toán của PB là 193 F/g, cao hơn nhiều so với PB-T (113 F/g) và PB-C (105 F/g).  $C_s$  của PB cũng cao hơn PB-T và PB-C ở các mật độ dòng khác (hình 3.15 (a)), phù hợp với phân tích CV. Ngoài ra, trong số ba mẫu, PB cho thấy mức giảm  $C_s$  tối thiểu khi mật độ dòng điện ngày càng tăng (hình 3.15 (a)) và bảng 3.5, phản ánh hiệu suất tốc độ cao của nó.

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

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

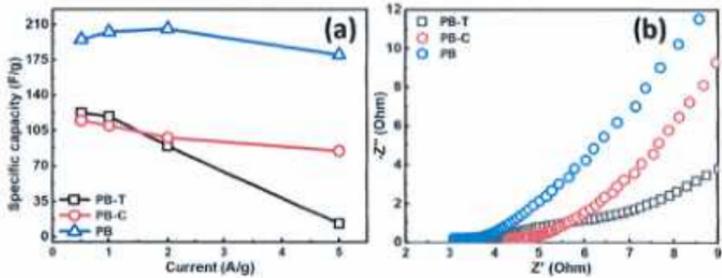
Với hình thái và cấu trúc tinh thể tương tự của PB với PB-T và PB-C,  $C_s$  cao hơn của PB có thể phát sinh từ thành phần hóa học của nó, lượng nước cấu trúc của PB thấp hơn của PB-T và PB-C (giản đồ TGA hình 3.9), nên các lỗ trống mạng tinh thể nhiều hơn, tạo điều kiện cho việc tích trữ ion  $K^+$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

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

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

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

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



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

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

Vật liệu điện cực, Phương pháp điều chế	Khoảng thế đo, dung dịch điện li	C <sub>s</sub> tính từ CV hoặc GCD	TLTK
Co <sup>III</sup> HCF(III)	-0,2 ~ 0,8 V, 1 M KNO <sub>3</sub>	180 F/g tại 10 mV/s 80 F/g tại 100 mV/s	[77]
Co <sup>III</sup> HCF(III)	-0,1 ~ 1,0 V, 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	298 F/g tại 1 A/g	[78]
Fe <sup>III</sup> HCF(III)	-0,5 ~ 0,7 V, 1 M KNO <sub>3</sub>	425 F/g tại 0,2 A/g	[79]
Mn <sup>III</sup> HCF(III)	-0,1 ~ 0,9 V, 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	172,4 F/g tại 8 mV/s 200,1 F/g tại 1 A/g	[80]
Co <sup>III</sup> HCF(III)	0 ~ 1,0 V, 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	274 F/g tại 1 A/g	[57]
Fe <sup>III</sup> HCF(II)	-0,40 ~ 0,65V, 0,5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	466,0 F/g tại 5 mV/s 193 F/g tại 1 A/g	Luận án này

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

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

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

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

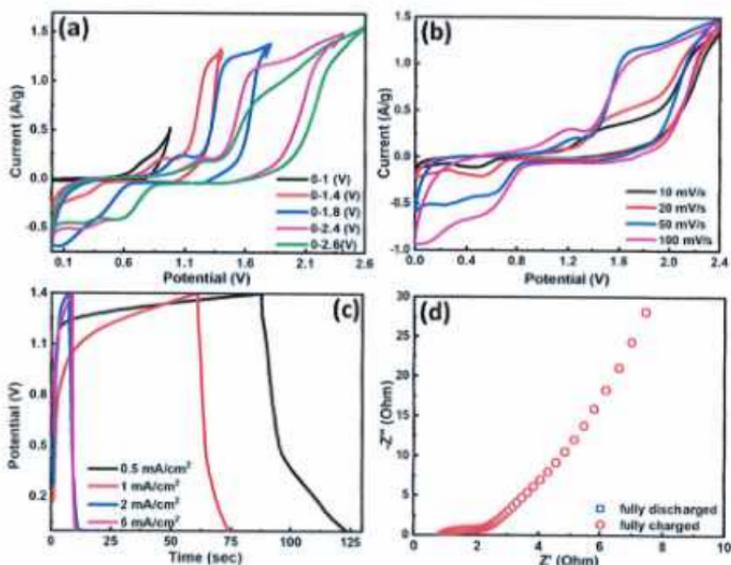
PB (có đặc trưng cao nhất trong số 3 mẫu) được chọn để chế tạo nguyên mẫu linh kiện đối xứng với chất điện ly gel PVA-KOH. Khối lượng PB nạp vào mỗi điện cực là khoảng 7-8 mg/cm<sup>2</sup>. Đường CV của linh kiện cho thấy khả năng ứng dụng làm việc trong nhiều cửa sổ thế (0-2,6 V, hình 3.16 (a)) và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

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

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

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

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



Hình 3.16. Hiệu suất điện hóa của siêu tụ lắp ráp thử: (a-b) Đường CV ở các cửa số thế và tốc độ quét khác nhau; (c) GCD ở các mật độ dòng khác nhau; và (d) Phổ EIS của linh kiện khi được sạc đầy và khi đã phóng điện hoàn toàn.

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

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

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

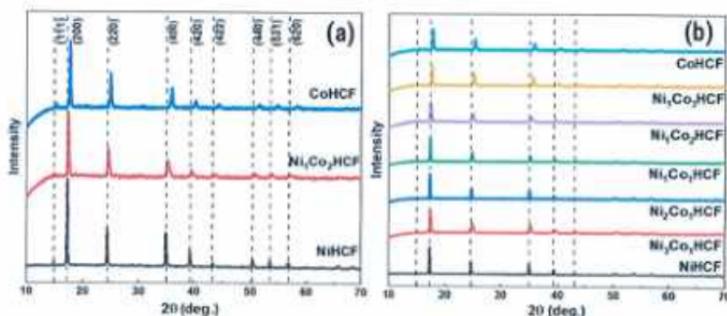
Tóm lại, FeHCF đã được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa và được đặc trưng vật liệu. Cấu trúc tinh thể, nhóm chức năng và hình thái học của FeHCF thu được cho thấy ít ảnh hưởng khi sử dụng trisodium citrate hoặc potassium bitartrate. FeHCF được tổng hợp mà không cần thêm bất kỳ chất hoạt động bề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

FeHCF đã cải thiện tính chất điện hoá khi tích trữ ion K<sup>+</sup> tốt hơn so với CeHCF (466,0 F/g tại 5 mV/s và 193 F/g tại 1 A/g so với 85,8 F/g tại 5 mV/s và 96,0 F/g tại 0,1 A/g). Siêu tụ điện tạo từ FeHCF cũng cho điện dung riêng đáng kể 1,5 mF/cm<sup>2</sup> khi đo tại mật độ dòng 5 mA/cm<sup>2</sup>, và khi đó mật độ công suất đạt được tương đối lớn 3145  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>. Tuy nhiên, các giá trị điện dung riêng của vật liệu PB cũng như của siêu tụ điện chưa thật sự vượt trội để có thể hướng tới định hướng ứng dụng. Vì vậy, trong phần tiếp theo của luận án, tác giả khảo sát những hệ vật liệu khác trên cơ sở hexacyanoferrate với mục đích nâng cao hiệu suất điện hoá của vật liệu. Trong đó, biện pháp kết hợp các kim loại chuyển tiếp khác (Ni, Co) để thay thế cho Fe trong cấu trúc của PB là một hướng nghiên cứu cho thấy nhiều tiềm năng nổi bật.

### 3.3. Khảo sát tính chất của $Ni_xCo_yHCF$

#### 3.3.1. Đặc trưng tính chất của $Ni_xCo_yHCF$

Hình 3.17 (a) cho thấy các mẫu XRD của NiHCF, CoHCF và  $Ni_xCo_yHCF$ . Nhìn chung, tất cả các mẫu đều có độ kết tinh tốt; số lượng các đỉnh và cường độ tương đối của chúng trong ba mẫu khá giống nhau. Từ mẫu XRD của  $Ni_xCo_yHCF$ , các đỉnh ở  $14,57^\circ$ ,  $17,36^\circ$ ,  $24,64^\circ$ ,  $35,15^\circ$ ,  $39,43^\circ$ ,  $43,44^\circ$ ,  $50,56^\circ$ ,  $53,80^\circ$ , và  $57,04^\circ$  tương ứng với các mặt mạng tinh thể (111), (200), (220), (400), (420), (422), (440), (531) và (620) của  $Ni_xCo_yHCF$  (JCPDS #86-0502). Những điều này chứng minh đầy đủ rằng  $Ni_xCo_yHCF$  đã được chế tạo thành công. Khi tỷ lệ phần trăm Co tăng, đỉnh dần dịch chuyển sang các giá trị lớn hơn của  $2\theta$  (hình 3.17 (b)), dẫn đến giảm khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể. Điều này có thể là do sự khác biệt về bán kính của các ion  $Ni^{2+}$  và  $Co^{2+}$  khi thay thế các ion  $Fe^{3+}$  trong mạng tinh thể.



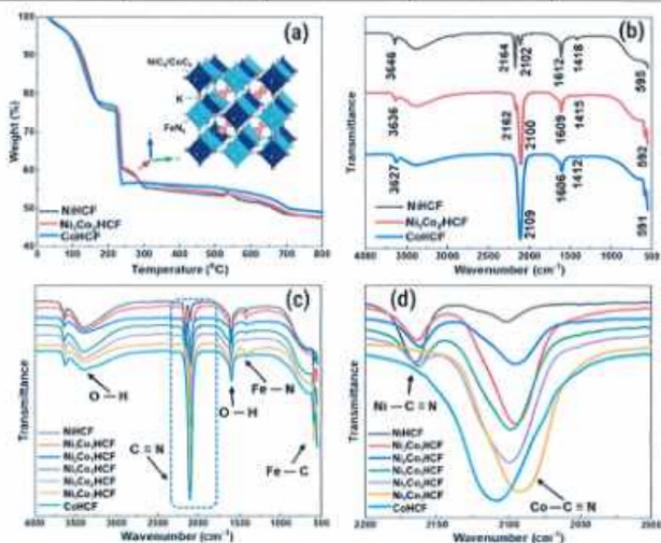
Hình 3.17. Giản đồ  $2\theta$  XRD của  $Ni_xCo_yHCF$  (III).

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

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

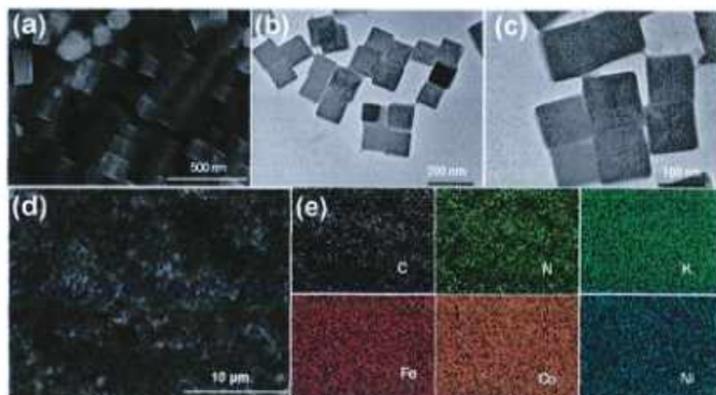
Bảng 3.10. Thông số mạng tinh thể của  $Ni_1Co_2HCF$ 

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

Hình 3.18. Giảm độ TGA (a), FTIR (b, c, d) của  $Ni_1Co_2HCF(III)$ .

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

Phổ FTIR (hình 3.18 (b - d)) cho thấy các đỉnh từ 2098  $\text{cm}^{-1}$  của  $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$  đến 2164  $\text{cm}^{-1}$  của  $\text{NiHCF}$ , tương ứng với dao động kéo dài của nhóm -CN [81]. Sự hình thành liên kết Fe-CN và Fe-NC đã được xác nhận thông qua các dải kéo dài của chúng lần lượt từ 591 đến 595  $\text{cm}^{-1}$  và từ 1412 đến 1418  $\text{cm}^{-1}$ . Sự hiện diện của nhóm -OH (trong nước tinh thể) trong tất cả các mẫu được nhìn thấy từ 1606 đến 1612 (dao động uốn cong) và các dải rộng ở khoảng 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  [76]. Điều thú vị là phổ FTIR (hình 3.18 (d)) cho thấy rõ sự khác biệt về tỷ lệ Ni:Co trong các mẫu. Khi tỷ lệ Co cao hơn, đỉnh hấp thụ ở vùng 2100 sẽ cao hơn. Ngược lại, đỉnh hấp thụ ở vùng 2160 sẽ cao hơn khi tỷ lệ Ni tăng.



Hình 3.19. Ảnh SEM (a) và TEM (b, c) của  $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ ; hình ảnh bản đồ SEM (d) và SEM-EDS của  $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$  (e).

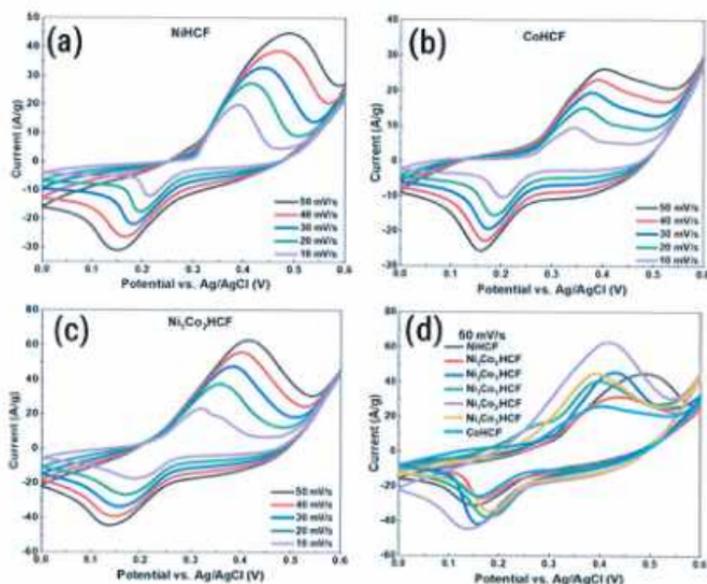
*Hình 3.19 (a-c)* cho thấy hình ảnh SEM và TEM của mẫu  $Ni_1Co_2HCF$ , được kết tinh tốt trong các khối lập phương cỡ micro hoặc nano đồng nhất với bề mặt nhẵn. Kích thước của  $Ni_1Co_2HCF$  xấp xỉ 100 nm, nhỏ hơn nhiều so với kích thước so với các công trình trước đây [82, 83]. Kết quả này được quy cho nồng độ tiền chất nhỏ (0,06 M), lượng chất hoạt động bề mặt sodium citrate cao (số mol bằng tổng số mol của  $Ni^{2+}$  và  $Co^{2+}$ ) và tốc độ nhỏ giọt chậm. Kết quả là, quá trình hình thành và phát triển của các hạt  $Ni_1Co_2HCF$  diễn ra chậm và các khối lập phương nano được phát triển đồng đều với nồng độ khuyết tật tối thiểu. Sự phân bố các nguyên tố cấu thành trên  $Ni_1Co_2HCF$  tổng hợp được mô tả bằng cách sử dụng phép đo SEM-EDS. Hình ảnh SEM và hình ảnh lập bản đồ SEM-EDS của  $Ni_1Co_2HCF$ , được hiển thị trong *Hình 3.19 (d, e)*, xác nhận sự phân bố đồng nhất của các nguyên tố liên quan (Ni, Co, Fe, C, N và K) trong toàn bộ các khối vi mô. Do đó, các kết quả này chứng minh rằng  $Ni_1Co_2HCF$  có cấu trúc tốt đã được tổng hợp thành công cho tất cả các kết hợp của các tiền chất.

### 3.3.2. Tính chất điện hoá của $Ni_xCo_yHCF$

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

Phổ CV được đo trong khoảng thế từ 0,0 đến 0,6 V với các tốc độ quét từ 10 đến 50 mV/s. Tất cả các đường CV của NiHCF (*hình 3.20.(a)*), CoHCF (*hình 3.20.(b)*) và  $Ni_1Co_2HCF$  (*hình 3.20.(c)*) đều hiển thị một cặp đỉnh oxy hóa khử, tương ứng với sự chèn/trích xuất các ion  $K^+$  vào mạng tinh thể [68]. Dòng điện đỉnh anode ( $I_{pa}$ ) của CoHCF xảy ra ở điện thế cao hơn so với NiHCF, trong khi cả hai dòng điện đỉnh cathode ( $I_{pc}$ ) đều được quan sát thấy ở các vùng tương tự. Đường cong CV của NiHCF, CoHCF và  $Ni_xCo_yHCF$  với các tỷ lệ mol x:y khác nhau, được ghi lại ở 50

mV/s, được thể hiện trong hình 3.20 (d). Trong số các mẫu,  $Ni_1Co_2HCF$  cho thấy các giá trị cao nhất của sự tách đỉnh-đỉnh, dòng điện đỉnh và do đó là diện tích khép kín, cho thấy điện dung riêng lớn nhất và tỷ lệ mol tối ưu của Ni:Co là 1:2. Các đỉnh oxy hoá khử đều rõ ràng nhưng không nhọn sắc nét, khoảng thế chênh lệch giữa các đỉnh oxy hoá và khử khoảng 0,15 V ở tốc độ quét 10 mV/s, cho thấy cơ chế làm việc của vật liệu  $Ni_xCo_yHCF$  theo cơ chế giả tụ điện hoá dạng xen kẽ. So với PB thì  $Ni_xCo_y$  có đỉnh oxy hoá khử rộng hơn (kém nhọn sắc nét) và khoảng chênh lệch thế giữa các đỉnh oxy hoá và khử bé hơn. Điều này cho thấy phản ứng oxy hoá khử xảy ra trong quá trình chèn/trích xuất ion  $K^+$  xảy ra nhanh hơn, tính thuận nghịch tốt hơn, là nguyên nhân đạt tới hiệu suất điện hoá cao hơn.

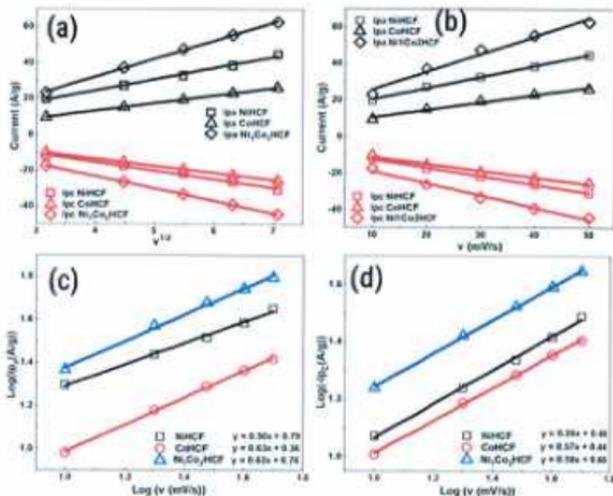


Hình 3.20. CV của NiHCF (a); CoHCF (b);  $Ni_1Co_2HCF$  (c) ở các tốc độ quét khác nhau và của  $Ni_xCo_yHCF$  ở tốc độ quét 50 mV/s.

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

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

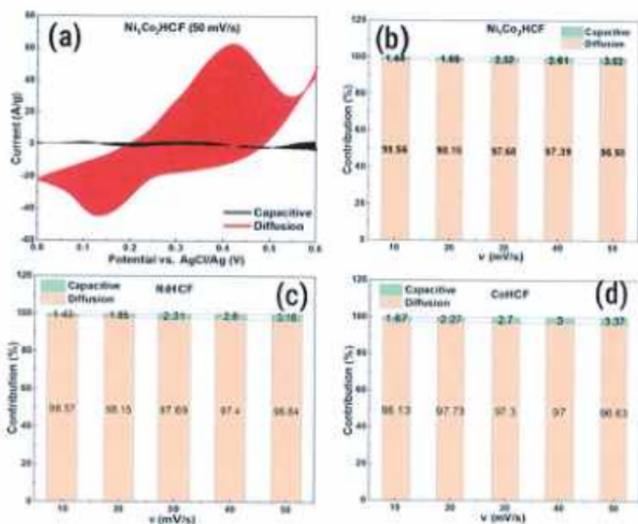
Biểu đồ Randles-Sevcik của NiHCF, CoHCF và  $Ni_1Co_2HCF$  (hình 3.21 (a)) thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa  $I_{pa}$  và  $I_{pc}$  với  $\sqrt{v}$  hệ số tương quan cao là 0,99; trong khi đó, khi biểu diễn mối tương quan giữa  $I_{pa}$  và  $I_{pc}$  với  $v$ , thì hệ số tương quan của phương trình tuyến tính chỉ là 0,96 (hình 3.21 (b)). Do đó, hành vi điện hóa của chúng được điều chỉnh bởi quá trình khuếch tán bán vô hạn kiểu giả tự điện dạng xen kẽ [84]. Mối quan hệ giữa  $I$  và  $v$  có thể được đưa ra bởi phương trình  $I = av^b$  (3.5). Nhìn chung,  $0,5 < b < 1$ .  $b$  càng gần 0,5 thì quá trình khuếch tán càng đóng vai trò chính.  $b$  càng gần 1,0 thì quá trình động học đóng vai trò là yếu tố kiểm soát chính [85].



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

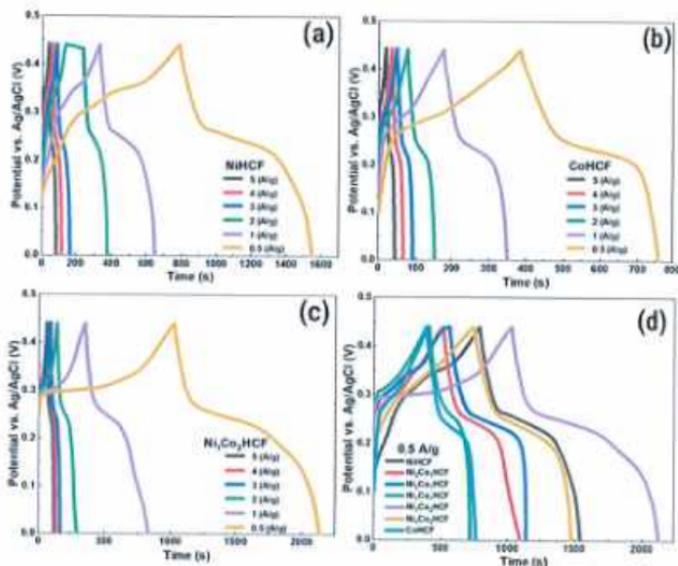
Phương trình trên được biến đổi thành:  $\log(I) = \log(a) + b \log(v)$  (3.6), trong đó  $b$  được xác định là độ dốc của  $\log(I_{pa})$  hoặc  $\log(I_{pc})$  so với  $\log(v)$ . Các giá trị của  $b$  thu được từ hình 3.21 (c-d) là 0,50 và 0,59 (NiHCF), 0,63 và 0,57 (CoHCF), 0,62 và 0,58 (Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF). Các giá trị này gần bằng 0,5, cho thấy các quá trình khuếch tán chiếm ưu thế. Các giá trị  $b$  của từng vật liệu gần nhau, chứng tỏ khả năng đảo ngược tốt trong quá trình sạc và xả.

Sự đóng góp của các hệ số điện dung và khuếch tán có thể được xác định từ phương trình:  $I = k_1v + k_2v^{1/2}$ , trong đó  $k_1v$  đặc trưng cho hệ số điện dung và  $k_2v^{1/2}$  đặc trưng cho hệ số khuếch tán. Chia cả hai vế của phương trình này cho  $v^{1/2}$ , ta thu được:  $Iv^{-1/2} = k_1v^{1/2} + k_2$ , từ đó có thể xác định được  $k_1$  và  $k_2$ . Như thấy trong hình 3.22 (a), quá trình khuếch tán chủ yếu kiểm soát hành vi của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF. Đóng góp của quá trình khuếch tán giảm, và đóng góp của điện dung tăng khi tăng tốc độ quét (hình 3.22 (b)). Điều này xảy ra tương tự với NiHCF và CoHCF (hình 3.22 (c-d)).



Hình 3.22. Đóng góp công suất của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF (a-b); NiHCF (c) và CoHCF (d)

Đường GCD của các mẫu đã tổng hợp được cho trên hình 3.23 (a-c). Các vùng thế ổn định trong nhánh xả của các GCD này phù hợp với các điện thế dinh dưỡng quan sát thấy trong CV, cho thấy đặc điểm kiểu giả tụ dạng xen kẽ [84]. Từ hình 3.23(d), điện dung lưu trữ của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF vượt trội hơn so với NiHCF, CoHCF và Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF ở các tỷ lệ mol x:y khác. Từ hình 3.24 (a), và bảng 3.11 ở mật độ dòng 1 A/g, C<sub>s</sub> của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF là tương đương 1068 F/g, cao hơn nhiều so với NiHCF (719,3 F/g) và CoHCF (388 F/g).



Hình 3.23. GCD của NiHCF (a), CoHCF (b) và Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF (c); GCD ở 0,5 A/g (d)

Bảng 3.11. Điện dung riêng của NiHCF, Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF và CoHCF tính từ GCDs

Mật độ dòng (A/g)	Điện dung riêng (F/g)		
	NiHCF	Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF	CoHCF
5	98	98	55,3

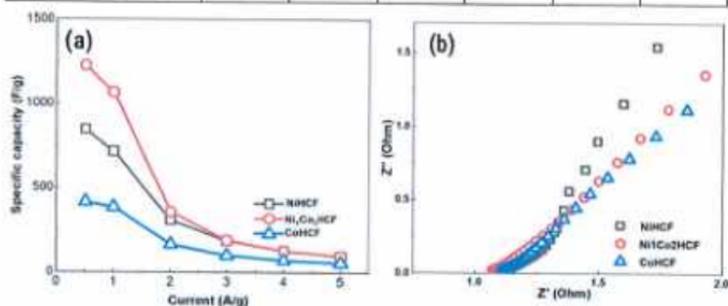
Mật độ dòng (A/g)	Điện dung riêng (F/g)		
	NiHCF	Ni <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> HCF	CoHCF
4	128,6	127,5	71,7
3	187,5	191,5	101,5
2	310,4	361,3	166,7
1	719,3	1068,8	388
0,5	850,2	1228,1	418,7

Điện dung cao hơn của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF được phát sinh từ hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni và Co trong hợp chất hỗn hợp, được tạo ra bởi một số yếu tố thuận lợi. Đầu tiên, sự kết hợp của Ni và Co làm tăng động học oxy hóa khử tổng thể. Co cung cấp hoạt động oxy hóa khử cao và truyền electron nhanh, trong khi Ni bổ sung khả năng đảo ngược và ổn định cho hệ thống. Điều này dẫn đến việc vận chuyển electron và ion nhanh hơn, giúp cải thiện cả mật độ công suất và năng lượng của thiết bị. Thứ hai, sự kết hợp của Ni và Co cải thiện độ dẫn điện tử và truyền điện tích qua vật liệu điện cực, do đó làm giảm điện trở bên trong và tăng khả năng tốc độ. Thứ ba, Co thường cho phép vận chuyển ion nhanh hơn qua mạng tinh thể do môi trường phối hợp thuận lợi và trạng thái oxy hóa linh hoạt của nó, trong khi Ni cung cấp độ ổn định cho mạng tinh thể, giảm thiểu các thay đổi về cấu trúc trong quá trình tuần hoàn. Do đó, sự khuếch tán của các chất mang điện tích bên trong vật liệu được cải thiện. Thứ tư, sự hiện diện của cả Ni và Co trong cùng một khuôn khổ có thể đưa nhiều vị trí hoạt động oxy hóa khử vào bên trong vật liệu, cho phép khả năng lưu trữ điện tích cao hơn và phản ứng oxy hóa khử nhanh hơn.

Bảng 3.12 cho thấy hiệu suất Coulombic rất cao, ở mật độ dòng thấp đã đạt gần 100%; từ mật độ dòng từ 2 A/g trở lên hiệu suất Coulombic đều đạt 100%. Điều này cho thấy tính thuận nghịch của quá trình chèn/trích xuất ion K<sup>+</sup> là rất tốt. Trên phổ GCD cho thấy gần như không có sự sụt thế nội trở. Các yếu tố này góp phần giải thích hiệu suất điện hoá của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF tốt hơn rất nhiều so với CeHCF hay PB.

Bảng 3.12. Hiệu suất Coulombic của  $Ni_1Co_2HCF$  khi lưu trữ  $K^+$ 

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



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

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

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

*Bảng 3.13. So sánh hiệu suất điện hoá của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF với các vật liệu trên cơ sở Ni- và Co- hexacyanoferrate ứng dụng trong tích trữ năng lượng điện hoá*

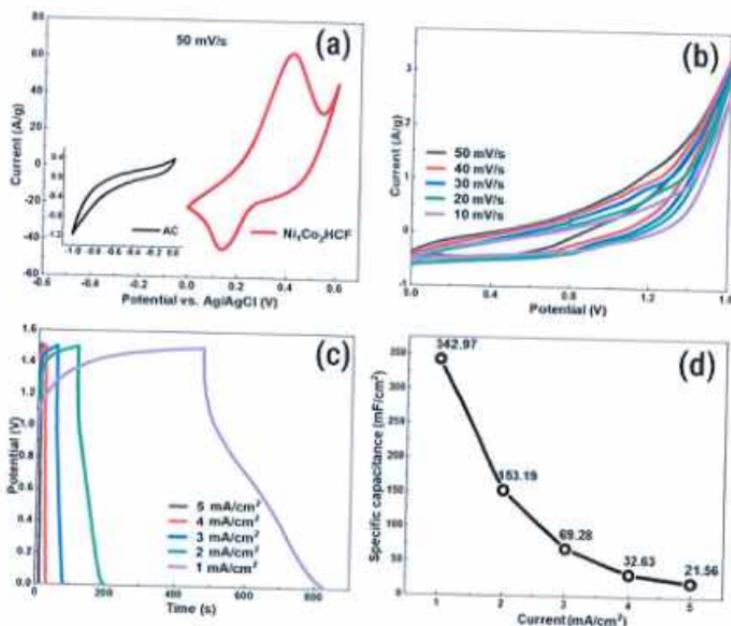
Vật liệu điện cực	Khoảng thế, chất điện li	C <sub>s</sub> từ CV hoặc GCD	Độ bền điện hoá	TLT K
Co <sup>II</sup> HCF(III)	0-0,6 V, 2 M KOH	370 F/g tại 5,0 A/g	95% (5000 chu kỳ tại 5 A/g)	[86]
Mn <sup>II</sup> HCF(II)	0-0,6 V, 2 M KOH	485 F/g tại 1,0 A/g	92% (2000 chu kỳ tại 5 A/g)	[87]
Co-MnHCF(II)	0-6,0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

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

Bảng 3.13. so sánh hiệu quả điện hoá qua giá trị C<sub>s</sub> giữa một vài vật liệu điện cực trên cơ sở Ni- và Co- hexacyanoferrate sử dụng cho siêu tụ điện, trong đó vật liệu Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF của luận án thể hiện ưu thế vượt trội về điện dung riêng cũng như độ ổn định. Tuy nhiên, khi sử dụng chất điện li là dung dịch KOH 2M thì cửa sổ thế làm việc lại tương đối thấp.

### 3.3.3. Đặc trưng điện hoá của siêu tụ điện tạo từ Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF

Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF được trộn cùng với AB và PVDF theo tỉ lệ khối lượng 80:10:10, một vài giọt NMP được sử dụng để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Sau đó hỗn hợp được phết lên bề mặt của tấm Ni foam trong vùng kích thước 3,5 x 4,0 cm<sup>2</sup> và sấy trong tủ sấy chân không ở 80 °C thời gian 5 tiếng. Điện cực này được sử dụng làm cathode. Khối lượng vật liệu hoạt động Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF trên bề mặt điện cực là 6 – 7 mg/cm<sup>2</sup>. Anode được chuẩn bị tương tự với carbon (AC) và PVDF theo tỉ lệ khối lượng 90:10. Anode và cathode electrode được ép chặt với nhau có vái ngăn ở giữa, nhúng ngập trong dung dịch KOH 2M.



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

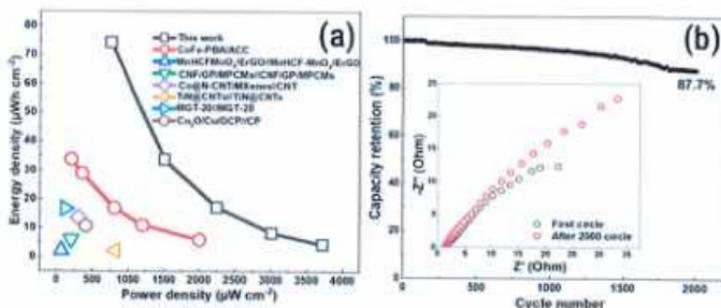
Đường CV của AC và  $Ni_1Co_2HCF$  ở 50 mV/s (hình 3.25 (a)) biểu thị hành vi EDLC đặc trưng của vật liệu gốc carbon, và hành vi giả dung đo các phản ứng Faradaic của  $Ni_1Co_2HCF$ . Đường CV của linh kiện (hình 3.25 (b)) có hình dạng gần với hình chữ nhật, biểu thị đặc tính giả dung. Mặc dù các đường CV bị méo nhẹ ở tốc độ quét cao hơn (chỉ ra sự khuếch tán hạn chế của các ion), linh kiện vẫn duy trì hành vi điện dung tốt, làm nổi bật tiềm năng của nó đối với các ứng dụng công suất cao. Đường GCD của linh kiện (Hình 3.25 (c)) cho thấy sự sụt giảm IR đáng chú ý ở dòng điện cao hơn, biểu thị tổn thất điện trở tăng lên. Hình 3.25 (d) biểu thị mối quan hệ giữa điện dung điện tích của linh kiện với mật độ dòng.

Bảng 3.14. Hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ  $Ni_1Co_2HCF$

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

Bảng 3.14 cho thấy hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ  $Ni_1Co_2HCF$  tương đối cao (gần gấp 2 lần so với siêu tụ điện chế tạo từ PB). Điều này cho thấy  $Ni_1Co_2HCF$  có sự tương thích tốt về tốc độ chèn và trích xuất ion  $K^+$  với điện cực chế tạo từ carbon.

Mối quan hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất của linh kiện nguyên mẫu được mô tả trong các biểu đồ Ragone ở hình 3.26 (a) và bảng 3.15. Như đã thấy, linh kiện của luận án đạt được điện dung riêng theo diện tích vượt trội so với các vật liệu được báo cáo gần đây. Hình 3.26 (b) minh họa độ ổn định chu kỳ của thiết bị được thử nghiệm ở dòng điện 5 mA/cm<sup>2</sup>. Linh kiện giữ được 87,7% công suất ban đầu sau 2000 chu kỳ, cho thấy độ ổn định và độ bền tốt trong thời gian dài, nhờ độ bền vật liệu điện cực tốt và môi trường điện hóa ổn định bên trong linh kiện. Các biểu đồ Nyquist được ghi lại ở chu kỳ ban đầu và sau 2000 chu kỳ (hình chèn trong hình 3.26 (b)) cho thấy  $R_{ct}$  rất nhỏ và một đường thẳng trong vùng tần số thấp, cho thấy hành vi điện dung tốt. Sự gia tăng nhẹ của  $R_{ct}$  sau 2000 chu kỳ cho thấy điện trở bên trong tăng nhẹ, xác nhận thêm độ ổn định và độ tin cậy của linh kiện. Các đặc tính điện hóa trên cho thấy hiệu suất cân bằng tốt với mật độ năng lượng và công suất cao, độ ổn định chu kỳ tốt.



Hình 3.26. (a) Biểu đồ Ragone; (b) Độ ổn định chu kỳ ở dòng 5 mA/cm<sup>2</sup>. Ảnh chèn: Phổ EIS ở chu kỳ đầu tiên và sau 2000 chu kỳ.

Bảng 3.15. Hiệu quả điện hoá của thiết bị tạo từ vật liệu Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF

Mật độ dòng (mA.cm <sup>-2</sup> )	Điện dung riêng (mF.cm <sup>-2</sup> )	Mật độ năng lượng (μWh.cm <sup>-2</sup> )	Mật độ công suất (μW.cm <sup>-2</sup> )
1,0	238,0	74,4	750
2,0	108,5	33,9	1500
3,0	55,5	17,3	2244
4,0	26,8	8,4	3009
5,0	14,5	4,5	3724

Tóm lại, luận án đã tổng hợp thành công các khối lập phương Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF hỗn hợp mới có hình thái và cấu trúc tinh thể đồng nhất. Các phép đo điện hóa cho thấy tính phù hợp của các khối lập phương Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF làm vật liệu điện cực loại giả tụ dạng xen kẽ cho siêu tụ điện lai sử dụng chất điện phân nước. Trong số các vật liệu tổng hợp, các khối lập phương Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF thể hiện điện dung riêng cao nhất là 1068 F/g ở dòng điện 1 A/g. Linh kiện siêu tụ điện lai dung môi nước được chế tạo bằng vật liệu Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF cung cấp mật độ năng lượng 74,4 μWh/cm<sup>2</sup> ở mật độ công suất 750 μW/cm<sup>2</sup> và 4,5 μWh/cm<sup>2</sup> ở mật độ công suất cao là 3724 μW/cm<sup>2</sup>. Linh kiện vẫn

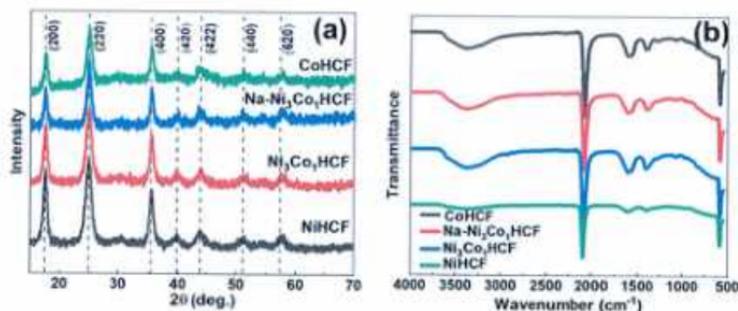
giữ được 87,7% công suất ban đầu sau 2000 chu kỳ ở mật độ dòng điện 5 mA/cm<sup>2</sup>, cho thấy tính toán vẹn về mặt cấu trúc và độ bền điện hóa mạnh mẽ của vật liệu Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF. Hiệu suất điện hóa được cải thiện đáng kể của các khối lập phương Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF là nhờ hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni và Co trong khuôn khổ hexacyanoferrate. Do đó, những phát hiện của luận án đã làm nổi bật tiềm năng đầy hứa hẹn của hexacyanoferrate kim loại hỗn hợp làm điện cực hiệu suất cao cho siêu tụ điện nước. Các nghiên cứu trong tương lai sẽ tập trung vào việc tối ưu hóa thành phần điện cực và khám phá các cấu hình lai khác để nâng cao hơn nữa hiệu suất và khả năng ứng dụng của các vật liệu này trong các hệ thống lưu trữ năng lượng thực tế.

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

### 3.4. Khảo sát tính chất của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF giàu Na với việc tích trữ ion Na<sup>+</sup>

#### 3.4.1. Đặc trưng tính chất của Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF giàu Na

Hình 3.27 (a) là giản đồ XRD của NiHCF, CoHCF, Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF, và Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF. Các mẫu đều thể hiện các đỉnh đặc trưng của cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) điển hình cho PBA. Với Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF, các đỉnh ở 17,57, 24,91, 35,54, 39,52, 43,94, 51,75 và 58,34° tương ứng với các mặt mạng tinh thể (200), (220), (400), (420), (422), (440) và (620) (JCPDS số 86-0502) [101]. So sánh phổ đồ của Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF và Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF, có thể thấy rằng việc kết hợp các ion Na<sup>+</sup> không làm thay đổi đáng kể cấu trúc tinh thể và kích thước tinh thể của Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF, bằng chứng là các vị trí và chiều rộng các đỉnh nhiễu xạ cực đại tương tự nhau. Điều này cũng cho thấy rằng các lỗ trống bát diện trong mạng tinh thể đủ lớn để chứa một lượng lớn các ion Na<sup>+</sup> mà không ảnh hưởng đến cấu trúc khung của nó. Sự dịch chuyển nhẹ ở vị trí đỉnh và những thay đổi về cường độ đỉnh cho thấy sự biến dạng mạng tinh thể nhỏ hoặc những thay đổi về độ kết tinh do sự kết hợp Na<sup>+</sup>.



Hình 3.27. (a) Nhiễu xạ nhiễu xạ XRD; (b) Phổ FTIR của NiHCF, CoHCF, Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF, Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF

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

Bảng 3.16. Thông số mạng tinh thể của Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF(II)

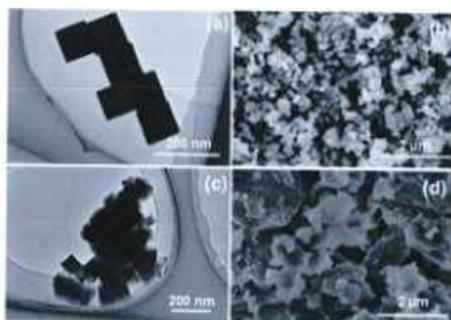
2 $\theta$ (độ)	$d_{hkl}$ (Å)	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$a$ (Å)
17,57	5,04350	200	4	10,09
24,91	3,57152	220	8	10,10
35,54	2,52388	400	16	10,10
39,52	2,27838	420	20	10,19
43,94	2,05890	422	24	10,09
51,75	1,76504	440	32	9,98
58,34	1,58038	620	40	10,00

Giá trị trung bình của kích thước ô mạng cơ bản là 10,08 Å. Thể tích trung bình của ô mạng cơ bản là  $V = a^3 = 1,02$  nm<sup>3</sup>.

Khi so sánh với Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF(III) ở phần 3.3 thì Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF(II) ở phần này có các góc nhiễu xạ  $2\theta$  lớn hơn một chút ứng với từng đỉnh nhiễu xạ của các mặt mạng

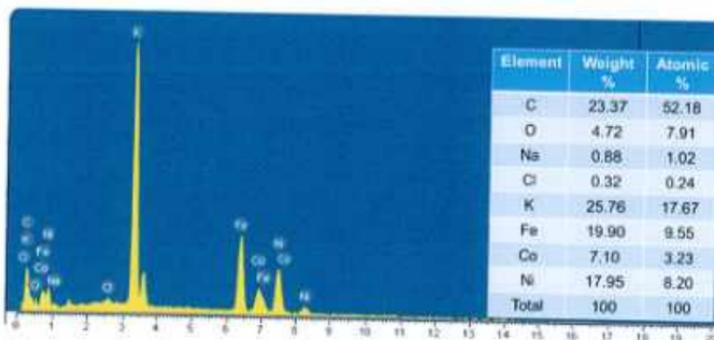
tinh thể, từ đó dẫn tới khoảng cách cách mạng nhỏ hơn, kích thước mạng tinh thể cũng nhỏ hơn (10,08 Å so với 10,18 Å). Điều này sẽ ảnh hưởng trực tiếp tới khả năng khuếch tán của các ion vào/ra khỏi mạng tinh thể, tác động tới hiệu suất điện hoá của vật liệu.

Hình 3.27 (b) hiển thị phổ FTIR của NiHCF, CoHCF, Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF và Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF. Phổ cho thấy đỉnh hấp thụ mạnh nhất ở vùng số sóng ~2100-2200 cm<sup>-1</sup> là đặc trưng của dao động kéo giãn kéo dài (C≡N) trong cấu trúc của hexacyanoferrate. Sự thay đổi rất nhỏ về số sóng và cường độ cho thấy sự thay đổi không đáng kể trong môi trường điện tử xung quanh các phối tử -CN gây ra bởi các kim loại (Ni, Co, Fe). Các đỉnh ở vùng số sóng thấp hơn (600-610 cm<sup>-1</sup>) tương ứng với các dao động bậc cầu kim loại-cyanide-kim loại (M-C≡N-M'). Các dải rộng trong vùng 3000-3500 cm<sup>-1</sup> chỉ ra sự hiện diện của các phân tử nước hoặc nhóm hydroxyl liên kết trong cấu trúc [101, 102]. Các đỉnh quan sát được ở khoảng 1600-1700 cm<sup>-1</sup> có thể liên quan đến dao động uốn cong của H-O-H trong mạng tinh thể hoặc nước xen kẽ có trong cấu trúc. Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF cho thấy các đỉnh hấp thụ tương tự như Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF, cho thấy sự kết hợp Na<sup>+</sup> không tạo ra các nhóm chức năng mới nhưng có thể làm thay đổi tương tác giữa các nhóm hiện có. Sự dịch chuyển nhẹ hoặc thay đổi cường độ đỉnh cho thấy những thay đổi trong môi trường liên kết do sự kết hợp Na<sup>+</sup>, có thể ảnh hưởng đến các đặc tính điện hóa của vật liệu.



Hình 3.28. Ảnh TEM, SEM của Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF (a, b); Ảnh TEM, SEM của Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF (c, d).

Ảnh TEM của  $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$  (hình 3.28 (a)) hiển thị các khối lập phương nhỏ được xác định rõ với kích thước trung bình khoảng 100-120 nm và cấu trúc tinh thể cao. Ảnh SEM của  $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$  (hình 3.28 (b)) cho thấy các hạt đồng đều và được đóng gói dày đặc, thuận lợi cho các ứng dụng điện hóa do diện tích bề mặt hoạt động tăng lên. Ảnh TEM và SEM của  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$  (hình 3.28 (c-d)) cho thấy một số khối lập phương có kích thước nhỏ hơn nhiều vẫn được quan sát thấy; tuy nhiên, phần lớn các hạt thể hiện các mức độ kết tụ khác nhau, có thể tạo ra các kênh xốp hơn so với  $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ , điều này có thể làm tăng sự khuếch tán ion trong các chu kỳ. Ở đây, dung dịch  $\text{Na}^+$  nồng độ cao có thể khiến cân bằng phân li của sodium citrate dịch chuyển theo hướng ngược lại. Do đó, nồng độ ion citrate sẽ giảm, khả năng tạo phức với  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Co}^{2+}$  sẽ giảm.

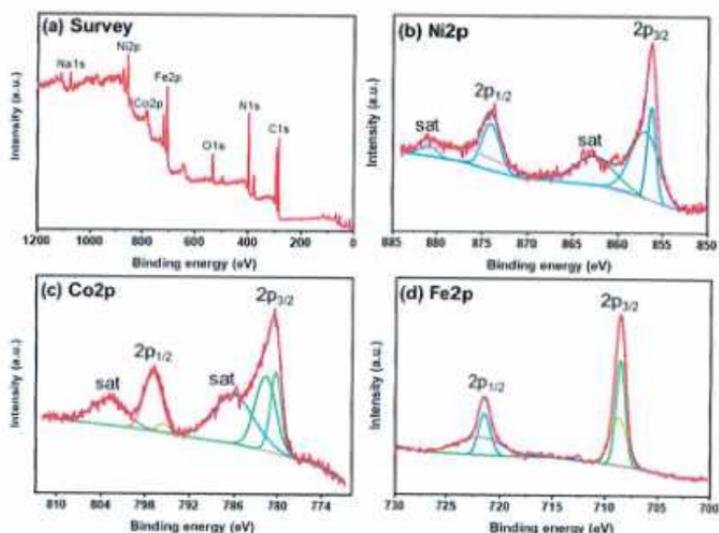


Hình 3.29. Phổ EDX của  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$

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

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

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



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

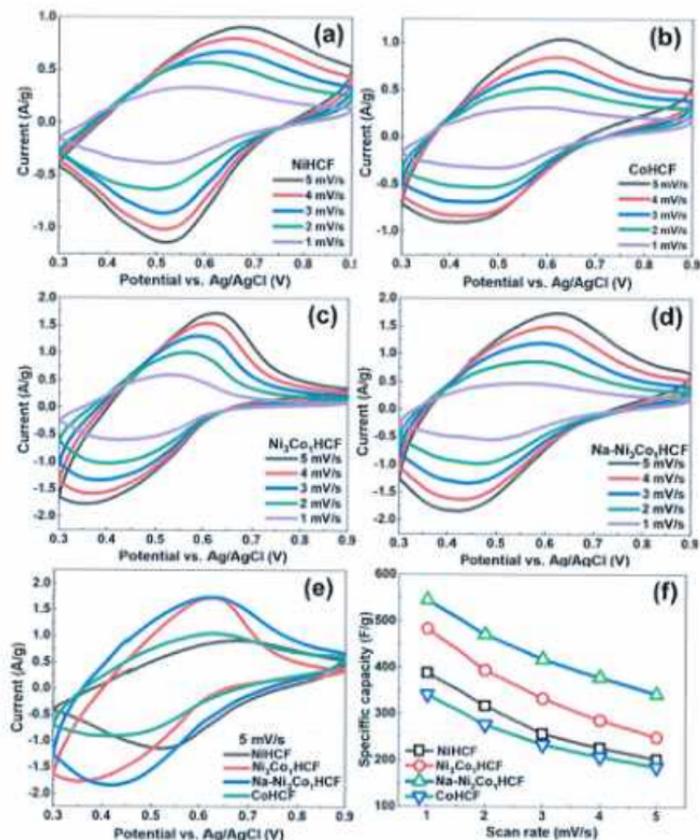
Từ các dữ liệu phân tích cấu trúc, khẳng định được đã tổng hợp thành công các vật liệu  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF(II)}$  và  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_7\text{HCF(II)}$  có hình thái lập phương rõ nét,  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_7\text{HCF(II)}$  có sự kết tụ nhiều hơn so với các mẫu  $\text{Ni}_3\text{Co}_7\text{HCF}$  không làm giàu ion  $\text{Na}^+$  khi điều chế. Tỷ lệ thành phần vật liệu điều chế được tương ứng với tỷ lệ tiền chất sử dụng, trạng thái số oxi hoá +2 của iron được bảo vệ thành công trong quá trình điều chế.

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

Các vật liệu hoạt động ( $\text{NiHCF}$ ,  $\text{CoHCF}$ ,  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ ,  $\text{Na-Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ ), chất dẫn (AB) và chất chất kết dính (PVDF) được phối trộn theo tỷ lệ 80:10:10 về khối lượng, một vài giọt NMP được thêm vào để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Sau đó được phết lên tấm Ni foam (diện tích phủ là  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ), sấy khô trong tủ sấy chân không ở  $80^\circ\text{C}$  thời gian 5 giờ. Khối lượng vật liệu hoạt động phủ lên điện cực là khoảng  $2,5 \text{ mg/cm}^2$ . Các phép đo điện hoá được thực hiện với dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M. CV được đo trong khoảng thế 0,3 đến 0,9V, với các tốc độ quét chậm từ 1 tới 5 mV/s. GCD được đo với các mật độ dòng 0,5 đến 5,0 A/g khoảng thế từ 0 đến 0,8 V. EIS được đo trong dải tần số từ 0,1 Hz đến 100 kHz tại hiệu điện thế 10 mV.

Phổ quét thế tuần hoàn CV của các vật liệu điều chế được thể hiện trong hình 3.31 (a-e). Như đã thấy, các đỉnh oxi hóa khử được phân giải tốt và tách biệt đối với các cặp  $\text{Ni}^{2+/3+}$ ,  $\text{Co}^{2+/3+}$  và  $\text{Fe}^{2+/3+}$  không thể phân biệt được trong các phổ CV. Thay vào đó, chỉ có một cặp đỉnh oxi hóa khử mờ rộng và chồng chéo thu được cho tất cả các mẫu, như đã quan sát trước đây [103-105]. Điều này có thể được quy cho sự không hoạt động điện hóa của  $\text{Ni}^{2+/3+}$  trong cửa sổ điện hóa của chất điện phân nước được sử dụng trong luận án này [103-105], tuy nhiên vẫn cần các nghiên cứu sâu hơn để có thêm hiểu biết sâu sắc về hoạt động điện hoá của cặp  $\text{Co}^{2+/3+}$  trong phạm vi điện thế này. Do đó, hoạt tính oxi hóa khử của các mẫu tổng hợp chủ yếu liên quan đến các trung tâm  $\text{Fe}^{2+/3+}$  được phối hợp với các phối tử cyanide, thì các trung tâm nickel và cobalt có thể là các chất điều chỉnh cấu trúc hoặc điện từ giúp ổn định khung, điều chỉnh mật độ electron của các trung tâm iron hoặc ảnh hưởng đến các đặc tính vận chuyển ion. Các đỉnh oxi hóa khử quan sát được trong tất cả các đồ thị CV tăng theo tốc độ quét, cho thấy phản ứng oxi hóa khử bị giới hạn bởi khuếch

tán [106], tương ứng với việc chèn và loại bỏ các cation  $\text{Na}^+$  vào hoặc ra khỏi mạng lưới [68].



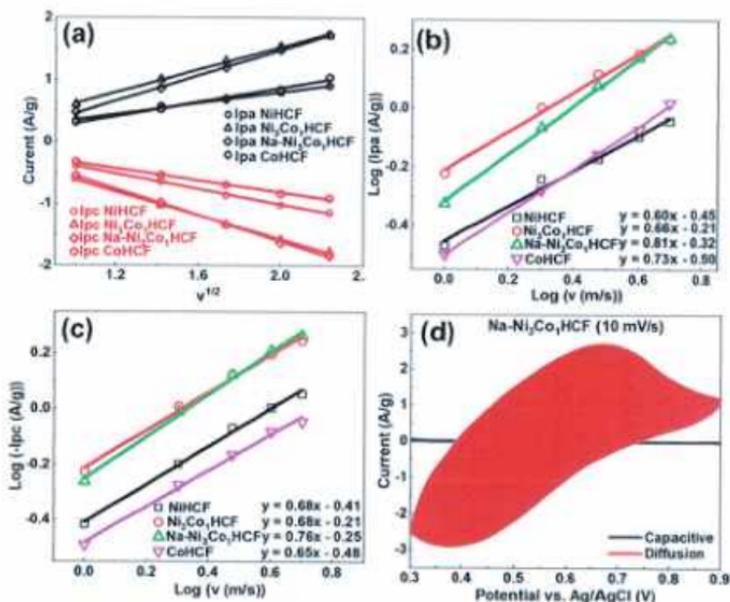
Hình 3.31. Các đường CV của NiHCF (a), CoHCF (b), Ni<sub>5</sub>Co<sub>1</sub>HCF (c), Na-Ni<sub>5</sub>Co<sub>1</sub>HCF (d), và của tất cả vật liệu ở 5 mV s<sup>-1</sup> (e); (f) C<sub>s</sub> tính ở các tốc độ quét khác nhau.

Điều thú vị là đường cong CV của Ni<sub>5</sub>Co<sub>1</sub>HCF (hình 3.31 (c)) cho thấy phản ứng dòng điện được tăng cường so với cả NiHCF và CoHCF, rõ ràng là do hiệu ứng hiệp đồng giữa hai trung tâm kim loại [71]. Đồng thời, các đỉnh oxy hóa khử của nó

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

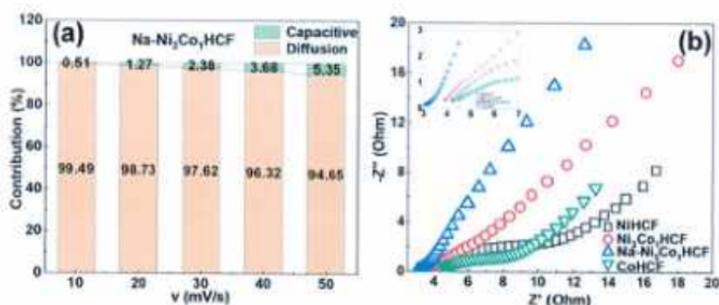
Biểu đồ Randles-Sevcik (Hình 3.32 (a)) biểu thị  $I_{pa}$  và  $I_{pc}$  theo  $v^{1/2}$ . Tất cả các mẫu đều cho thấy mối quan hệ tuyến tính với các giá trị  $R^2$  hiệu chỉnh cao hơn 0,99, phản ánh hành vi điện hóa được kiểm soát bằng khuếch tán [84]. Trong khi  $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$ 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

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



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

Phổ EIS của các vật liệu được tổng hợp được thể hiện trong hình 3.33 (b). Biểu đồ Nyquist tổng quan cho thấy tương tác trở kháng, trong đó phần thực của trở kháng ( $-Z''$ ) được biểu diễn theo phần ảo ( $Z'$ ). Đoạn chặn của biểu đồ Nyquist với trục thực trong vùng tần số cao biểu diễn điện trở truyền điện tích (CTR) và độ dốc ở tần số thấp hơn biểu diễn trở kháng Warburg, liên quan đến sự khuếch tán ion. Ở đây, trong số các mẫu, Na-Ni<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>HCF thể hiện CTR thấp nhất và sự khuếch tán ion cao nhất. Do đó, dữ liệu EIS hỗ trợ thêm cho kết quả CV và GCD, cho thấy sự kết hợp Na<sup>+</sup> làm tăng độ dẫn ion và giảm điện trở, góp phần cải thiện hiệu suất điện hóa.

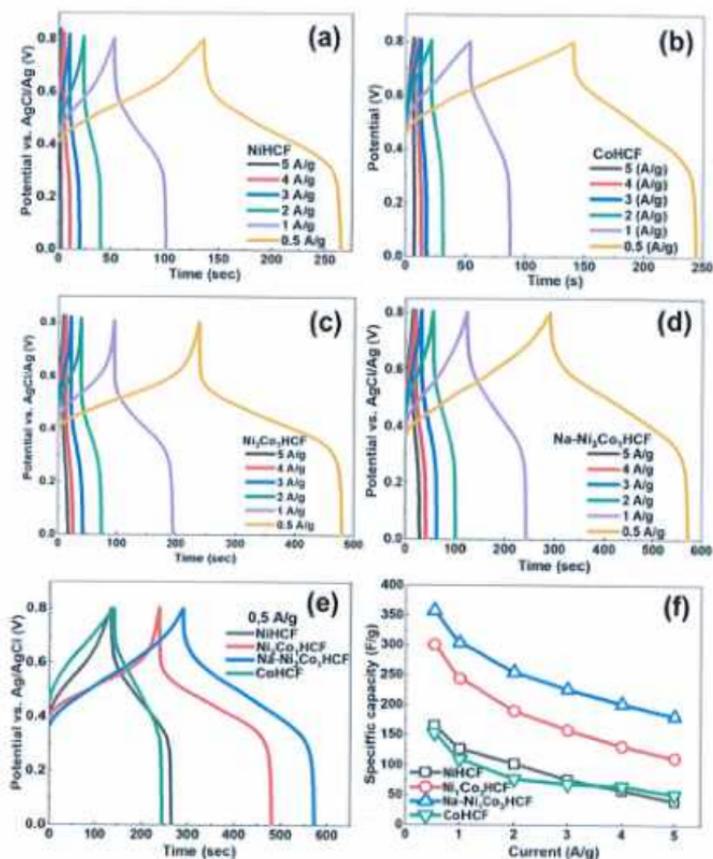


Hình 3.33. (a) Đóng góp công suất; (b) Biểu đồ Nyquist.

Hình 3.34 hiển thị kết quả GCD của các vật liệu đã tổng hợp đo ở các mật độ dòng từ 0,5 đến 5 A/g, cho thấy cấu hình nạp-xả điển hình của PBA, và chỉ ra rằng hành vi điện hóa của các vật liệu tổng hợp là tương tự nhau. So sánh trực tiếp tất cả các vật liệu ở 0,5 A/g (hình 3.34 (e)) cho thấy rõ ràng rằng Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF có thời gian sạc-xả dài nhất, điều này cũng phù hợp với phân tích CV.  $C_s$  của các vật liệu khác nhau ở nhiều mật độ dòng điện khác nhau (0,5-5 A/g) được cho trên hình 3.34 (f). Như đã thấy,  $C_s$  của Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF vượt trội hơn so với các mẫu khác, cho thấy hiệu suất điện hóa được cải thiện đáng kể do hiệu ứng tích cực của việc kết hợp Ni<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup>, cũng như sự kết hợp Na<sup>+</sup>.

Bảng 3.17. Hiệu suất Coulombic của Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF khi lưu trữ Na<sup>+</sup>

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



Hình 3.34. Đường GCD của NiHCF (a), CoHCF (b), Ni<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>HCF (c), Na-Ni<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>HCF (d), và tất cả các vật liệu ở 0,5 A/g (e); Hiệu suất tốc độ (f) và phổ EIS (g, h) của tất cả các vật liệu.

Từ dữ liệu bảng 3.17 cho thấy hiệu suất Coulombic của các vật liệu Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF khi lưu trữ ion Na<sup>+</sup> đều rất cao. Các kết quả về hiệu suất Coulombic cũng góp phần giải thích về hiệu quả điện hoá của các vật liệu. CoHCF có hiệu suất Coulombic nhỏ nhất cũng tương ứng là vật liệu có hiệu quả điện hoá thấp nhất (hình

3.3.4.f).  $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{HCF}$  và  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$  là 2 vật liệu có hiệu quả điện hoá tốt nhất cũng tương ứng là 2 vật liệu có hiệu suất Coulombic lớn nhất (lớn hơn 97% ở mật độ dòng thấp, và đạt 100% ở các mật độ dòng cao).

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

Vật liệu điện cực	Cửa sổ thế, Dung dịch điện li	C, từ CV hoặc GCD	Độ ổn định	TLTK
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(II)}$	1,0 V, 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	470,5 F/g tại 1,0 A/g	88,6% (1000 chu kỳ tại 7 A/g)	[107]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(II)}$	1,0 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	326 F/g tại 1,0 A/g	53,2% (5000 chu kỳ tại 4 A/g)	[108]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{HCF(II)}$	1,0 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	253 F/g tại 1,0 A/g	88,6% (5000 chu kỳ tại 4 A/g)	[108]
$\text{Co}^{\text{II}}_{0,3}\text{Ni}^{\text{II}}_{0,3}\text{HCF(II)}$	1,0 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	406 F/g tại 1 A/g	81,9% (5000 chu kỳ tại 4 A/g)	[108]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	0,8 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	360 F/g tại 1,0 A/g	74% (1000 chu kỳ tại 0,2 A/g)	[90]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	0,8 V, 1,0 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	441 F/g tại 1,0 A/g	91% (6000 chu kỳ tại 1,0 A/g)	[91]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	212 F/g tại 0,5 A/g	73,1% (3000 chu kỳ tại 10 A/g)	[92]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,2 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	250 F/g tại 5 mV/s	93,5% (5000 chu kỳ tại 100 mV/s)	[93]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	288 F/g tại 0,5 A/g	93% (8000 chu kỳ tại 10 A/g)	[94]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	298 F/g tại 1,0 A/g	94% (1000 chu kỳ tại 5 A/g)	[78]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	0,9 V, 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	284 F/g tại 1,0 A/g	92% (5000 chu kỳ tại 10 A/g)	[95]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	347 F/g tại 5 mV/s	81,4% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V, 1,0 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	306 F/g tại 5 mV/s	74,2% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}_7\text{HCF(III)}$	1,0 V, 1,0 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	466 F/g tại 5 mV/s	87,9% (2000 chu kỳ tại 2 A/g)	[96]
$\text{Co}^{\text{II}}\text{HCF(III)}$	1,0 V 0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	281,8 F/g tại 1,0 A/g	93% (5000 chu kỳ tại 5 A/g)	[97]

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

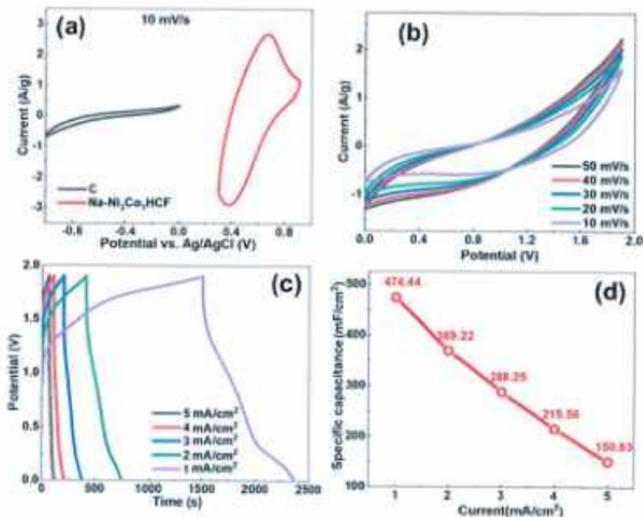
Bảng 3.18. so sánh hiệu suất điện hóa của một số PBA dựa trên Ni và Co, cho thấy vật liệu Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF của luận án cho hiệu suất điện hoá thuộc nhóm tốt nhất khi lưu trữ ion Na<sup>+</sup>. Có một quy luật quan trọng đó là vật liệu Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF(II) cho hiệu suất điện hoá tốt hơn so với Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF(III).

### 3.4.3. Đặc trưng điện hoá của siêu tụ điện tạo từ Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF giàu Na

Vật liệu hoạt động (Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF), AB và PVDF được phối trộn theo tỉ lệ 80:10:10 về khối lượng, sử dụng NMP để chuyển hỗn hợp thành dạng hồ nhão. Cathode được chuẩn bị bằng cách phết hỗn hợp trên lên tấm Ni với diện tích phủ là 3,5 x 4 cm<sup>2</sup>, sấy khô ở 80 °C thời gian 5h trong tủ sấy chân không. Khối lượng vật liệu Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF khoảng 6 – 7 mg/cm<sup>2</sup>. Quá trình tương tự được sử dụng để chế tạo anode, sử dụng AC và PVDF với tỉ lệ 90:10 theo khối lượng. Anode và cathode được ép chặt vào nhau với tấm ngăn ở giữa, nhúng ngập trong dung dịch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

Đường CV của than hoạt tính và Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF, đo ở 10 mV/s (Hình 3.35 (a)), than hoạt tính hiển thị đường cong CV gần như hình chữ nhật, đặc trưng cho hành vi EDLC điển hình của vật liệu gốc carbon [80]. Ngược lại, Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF thể hiện các đỉnh oxy hóa khử riêng biệt, biểu thị phản ứng Faradaic và hành vi giả dung [58]. Đường CV của linh kiện (hình 3.35 (b)) làm nổi bật các đặc điểm giả dung, bằng chứng là hình dạng gần như hình chữ nhật của chúng. Mặc dù có một số biến dạng nhẹ ở tốc độ quét cao hơn do sự khuếch tán ion hạn chế, linh kiện vẫn duy trì hành vi

điện dung tốt, cho thấy tính phù hợp của nó đối với các ứng dụng công suất cao. GCD (hình 3.35 (c)) cho thấy sự sụt giảm IR đáng kể ở dòng điện cao hơn, cho thấy tồn tại điện trở tăng lên. Hình 3.35 (d) cho thấy mối quan hệ giữa điện dung riêng theo diện tích của linh kiện và mật độ dòng.



Hình 3.35. (a) CV của than hoạt tính (C) và  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_3\text{HCF}$  ở 10 mV/s. Hiệu suất linh kiện: (b) CV; (c) GCD; (d)  $C_s$  vs. dòng

Bảng 3.19. Hiệu suất Coulombic của siêu tụ điện chế tạo từ  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_3\text{HCF}$

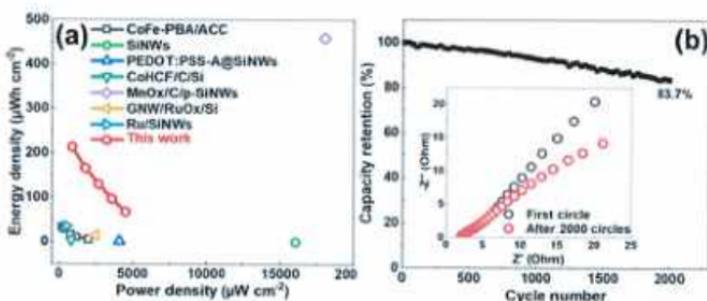
Hiệu suất Coulombic (%)	Mật độ dòng (mA/cm <sup>2</sup> )				
	1	2	3	4	5
Siêu tụ điện	56,6	80,5	87,5	89,8	81,5

Các số liệu về hiệu suất Coulombic tương đối cao từ bảng 3.19 cho thấy tính tương thích của vật liệu điện cực  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_3\text{HCF}$  với vật liệu điện cực carbon trong việc lưu trữ ion  $\text{Na}^+$ . Hiệu suất Coulombic cao chứng tỏ khả năng đảo ngược của ion

Na<sup>+</sup> trong quá trình chèn và trích xuất vào – ra khỏi mạng tinh thể của Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF là thuận lợi.

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

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

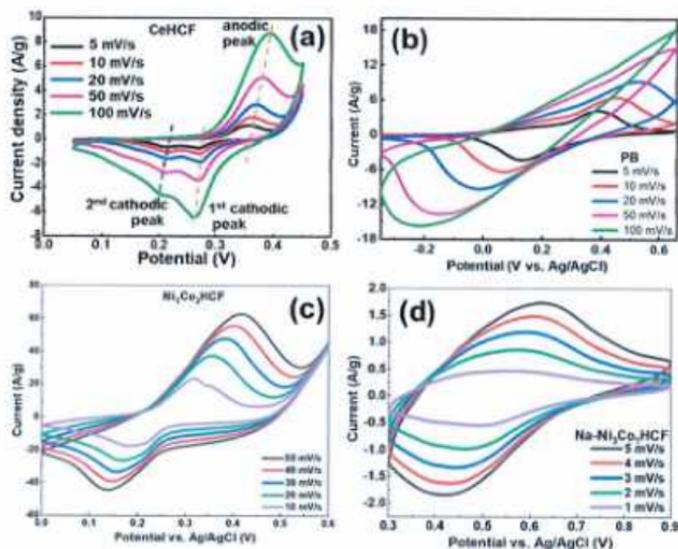


Hình 3.36 (a) Biểu đồ Ragone; (b) Độ ổn định chu kỳ ở dòng điện 5 mA/cm<sup>2</sup>. Hình chèn: Phổ EIS ở chu kỳ đầu tiên và sau 2000 chu kỳ.

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

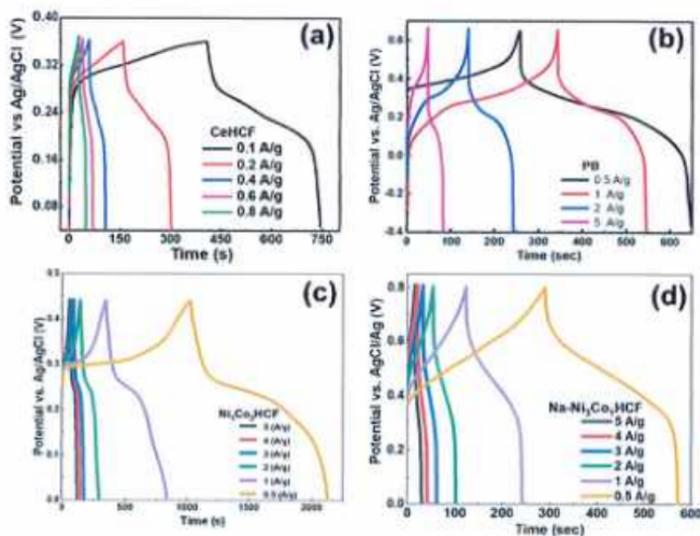
Việc kết hợp các kim loại chuyển tiếp khác vào mạng tinh thể HCF cho thấy hiệu quả điện hoá cao hơn rất nhiều so với PB gốc khi lưu trữ ion  $\text{K}^+$  và  $\text{Na}^+$ . Tiếp theo xu hướng đó, luận án phát triển hệ vật liệu kết hợp nhiều kim loại chuyển tiếp vào mạng tinh thể HCF, các hệ vật liệu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

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



Hình 3.37. Phổ CV của các vật liệu nghiên cứu trong luận án: (a) CeHCF; (b) PB; (c)  $Ni_1Co_2HCF$  và (d)  $Na-Ni_3Co_1HCF$ .

Từ việc so sánh cơ chế hoạt động điện hoá của các loại vật liệu đã nghiên cứu (hình 3.37) cho thấy: (i) vật liệu không có tính thuận nghịch điện hoá tốt (CeHCF) sẽ không cho hiệu suất điện hoá lưu trữ ion kim loại kiềm  $M^+$  tốt; (ii) PB và HEHCF có tính thuận nghịch tương đối tốt nhưng định oxy hoá khử không rõ ràng (các phản ứng faradaic không chiếm ưu thế) nên hiệu quả điện hoá cũng chưa thực sự cao; (iii)  $Ni_1Co_2HCF$  và  $Na-Ni_3Co_1HCF$  có quá trình phản ứng faradaic thuận lợi hơn (định oxy hoá khử rõ ràng hơn), tính thuận nghịch tốt nên sẽ cho hiệu suất điện hoá cao nhất.



Hình 3.38. Phổ GCD của các vật liệu nghiên cứu trong luận án: (a) CeHCF; (b) PB; (c)  $Ni_3Co_2HCF$  và (d)  $Na-Ni_3Co_2HCF$ .

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

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

## KẾT LUẬN

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

1. Điều chế thành công  $Ce_3[Fe(CN)_6]_4$  bằng phản ứng giữa các ion  $Ce^{3+}$  và  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ở nhiệt độ phòng.  $Ce_3[Fe(CN)_6]_4$  tổng hợp có độ kết tinh cao trong cấu trúc lục giác, hình thái giống cây thông Noel đồng nhất ở thang đo dưới  $\mu m$ .  $CeHCF$  tổng hợp cho thấy đặc tính giá tụ dạng xen kẽ để lưu trữ  $K^+$  trong chất điện li nước, với điện dung riêng là 85,8 F/g (ở 5 mV/s) hoặc 96,0 F/g (ở 0,1 A/g).

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

3. Đã tổng hợp thành công  $Ni_3Co_1HCF$  có hình thái dạng lập phương và cấu trúc tinh thể đồng nhất. Trong số các vật liệu tổng hợp,  $Ni_3Co_1HCF$  thể hiện điện dung riêng cao nhất là 1068 F/g ở dòng điện 1 A/g. Linh kiện siêu tụ điện lai dung môi nước được chế tạo bằng vật liệu  $Ni_3Co_1HCF$  cung cấp mật độ năng lượng 4,5  $\mu Wh/cm^2$  ở mật độ công suất cao là 3724  $\mu W/cm^2$ . Linh kiện vẫn giữ được 87,7% công suất ban đầu sau 2000 chu kỳ ở mật độ dòng điện 5  $mA/cm^2$ , cho thấy tính toàn vẹn về mặt cấu trúc và độ bền điện hóa tốt của vật liệu  $Ni_3Co_1HCF$ .

4. Đã tổng hợp và nghiên cứu tác động của việc kết hợp  $Na^+$  lên các tính chất vật liệu và hiệu suất điện hóa của  $Ni_3Co_1HCF$ . Việc kết hợp  $Na^+$  vẫn bảo toàn cấu trúc tinh thể của  $Ni_3Co_1HCF$ .  $Ni_3Co_1HCF$  giàu  $Na^+$  thể hiện giá trị Cs tốt là 303,15 F/g ở mật độ dòng điện 1,0 A/g, vượt xa giá trị của các chất tương tự không chứa  $Na^+$  ( $Ni_3Co_1HCF$ ,  $NiHCF$  và  $CoHCF$ ). Sự cải thiện này được cho là do hoạt động điện hóa được tăng cường và đặc tính khuếch tán ion được cải thiện trong  $Ni_3Co_1HCF$  giàu  $Na^+$ . Thiết bị siêu tụ điện lai dung môi nước được lắp ráp với  $Ni_3Co_1HCF$  giàu

Na<sup>+</sup> cung cấp mật độ năng lượng cao là 166,15  $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$  ở mật độ công suất là 1800  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  và khả năng duy trì điện dung 83,7% trong 2000 chu kỳ ở 5 mA/cm<sup>2</sup>, cho thấy khả năng đảo ngược điện hóa ổn định cấu trúc bền vững của nó.

Trong các hệ vật liệu đã nghiên cứu thì Ni<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>HCF cho hiệu quả điện hoá tốt nhất khi sử dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện với dung dịch điện li KOH 2 M; Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>HCF cho hiệu quả điện hoá tốt nhất khi sử dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện với dung dịch điện li Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

### NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

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

2. Đã nghiên cứu và nêu bật được vai trò của các kim loại chuyển tiếp là nickel và cobalt trong việc nâng cao hiệu suất điện hoá của hệ hexacyanoferrate. Đã nghiên cứu tỉ lệ thành phần giữa Ni và Co trong  $Ni_xCo_yHCF$  và kết luận  $Ni_1Co_2HCF$  cho hiệu quả điện hoá cao nhất khi sử dụng lắp ghép siêu tụ bất đối xứng dung dịch điện li KOH 2M. Từ đó làm nổi bật tiềm năng đầy hứa hẹn của hexacyanoferrate kim loại hỗn hợp làm điện cực hiệu suất cao cho siêu tụ điện dung môi nước.

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

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ**

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

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

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

17. Li, W.-J., et al., *Facile method to synthesize Na-enriched  $\text{Na}_{1-x}\text{FeFe}(\text{CN})_6$  frameworks as cathode with superior electrochemical performance for sodium-ion batteries.* 2015. 27(6): p. 1997-2003.
18. Qu, F., et al., *Preparation and characterization of Prussian blue nanowire array and bioapplication for glucose biosensing.* 2007. 605(1): p. 28-33.
19. He, X. and X.J.J.o.E.S. Zhang, *A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials.* 2022. 56: p. 106023.
20. Patel, K.K., et al., *Evolution and recent developments of high performance electrode material for supercapacitors: A review.* 2021. 44: p. 103366.
21. Pramitha, A. and Y.J.J.o.E.S. Raviprakash, *Recent developments and viable approaches for high-performance supercapacitors using transition metal-based electrode materials.* 2022. 49: p. 104120.
22. Liu, K., et al., *An advanced aqueous sodium-ion supercapacitor with a manganous hexacyanoferrate cathode and a  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  anode.* 2015. 3(31): p. 16013-16019.
23. Wang, J.-G., et al., *Cation exchange formation of prussian blue analogue submicroboxes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors.* 2017. 39: p. 647-653.
24. Zhao, F., et al., *Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material.* 2014. 6(14): p. 11007-11012.
25. Yang, Y., et al., *Controllable synthesis of coaxial nickel hexacyanoferrate/carbon nanotube nanocables as advanced supercapacitors materials.* 2015. 167: p. 364-371.
26. Diaz, P., et al., *Enhancing energy density of carbon-based supercapacitors using Prussian Blue modified positive electrodes.* 2016. 212: p. 848-855.
27. Zhang, X., et al., *A novel cobalt hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: spontaneous assembly synthesis and application as electrode materials with significantly improved capacitance for supercapacitors.* 2018. 259: p. 793-802.
28. Zhang, X., et al., *Manganese hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: facile synthesis, characterization and application to high performance supercapacitors.* 2018. 276: p. 92-101.
29. Zhang, M., et al., *Interlocked graphene-Prussian blue hybrid composites enable multifunctional electrochemical applications.* 2017. 89: p. 570-577.
30. Xu, P., et al.,  *$\text{K}_2\text{25Ni0.55Co0.37Fe}(\text{CN})_6$  nanoparticle connected by cross-linked carbon nanotubes conductive skeletons for high-performance energy storage.* 2017. 328: p. 834-843.
31. Yang, Y., et al., *In situ co-deposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on the reduced graphene oxides for supercapacitors.* 2015. 84: p. 174-184.

32. Wang, S.-C., et al., *The interlocked in situ fabrication of graphene@ prussian blue nanocomposite as high-performance supercapacitor*. 2018. 47(37): p. 13126-13134.
33. Qiu, X., et al., *Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors and sodium ion batteries*. 2018. 434: p. 1285-1292.
34. Qiu, X., et al., *The application of nickel hexacyanoferrate/hexadecyl trimethyl ammonium bromide/graphene nanocomposites synthesized by reverse microemulsion in supercapacitors*. 2016. 506: p. 670-677.
35. Wang, J.-G., et al., *Facile synthesis of cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposites for high-performance supercapacitor*. 2017. 235: p. 114-121.
36. Yang, T., et al., *Tailored manganese hexacyanoferrate/graphene oxide nanocomposites: One-pot facile synthesis and favorable capacitance behavior for supercapacitors*. 2020. 31(3): p. 2720-2728.
37. Xu, S., et al. *A Three Dimensional Conductive Matrix of Activated Carbon Coated Copper-Cobalt Prussian Blue Material for Sodium Ion Supercapacitors*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. IOP Publishing.
38. Wang, Q., et al., *Prussian-blue-doped super-activated carbon as a high performance supercapacitor electrode material*. 2016. 11(7): p. 5679-5690.
39. Wang, Y., Q.J.A.a.m. Chen, and interfaces, *Dual-layer-structured nickel hexacyanoferrate/MnO<sub>2</sub> composite as a high-energy supercapacitive material based on the complementarity and interlayer concentration enhancement effect*. 2014. 6(9): p. 6196-6201.
40. Wang, Y., et al., *Manganese hexacyanoferrate/MnO<sub>2</sub> composite nanostructures as a cathode material for supercapacitors*. 2013. 1(7): p. 2621-2630.
41. Rawool, C.R., et al., *High energy density supercapacitive material based on a ternary hybrid nanocomposite of cobalt hexacyanoferrate/carbon nanofibers/polypyrrole*. 2018. 268: p. 411-423.
42. Shiri, L., N. Sattarahmady, and H.J.J.o.E.C. Heli, *Iron oxyhydroxide@ cobalt hexacyanoferrate coaxial nanostructure: Synthesis, characterization and pseudocapacitive behavior*. 2014. 719: p. 143-149.
43. Zou, Y., et al., *One-pot synthesis of ternary polypyrrole-Prussian-blue-graphene-oxide hybrid composite as electrode material for high-performance supercapacitors*. 2016. 188: p. 126-134.
44. Wu, M.-S., L.-J. Lyu, and J.-H.J.o.P.S. Syu, *Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors*. 2015. 297: p. 75-82.
45. Muthusamy, S., et al., *Enhanced specific capacitance of a novel ternary polypyrrole incorporated with prussian blue and mesoporous carbon black for high performance supercapacitor applications*. 2019. 120: p. 110587.

46. Kazazi, M. and M.J.J.o.P.S. Faryabi, *Electrochemically anchored manganese hexacyanoferrate nanocubes on three-dimensional porous graphene scaffold: towards a potential application in high-performance asymmetric supercapacitors*. 2020. 449: p. 227510.
47. Wang, Y., et al., *One-step electrodeposition of polyaniline/nickel hexacyanoferrate/sulfonated carbon nanotubes interconnected composite films for supercapacitor*. 2015. 19(10): p. 3157-3168.
48. Lu, K., et al., *Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and MoO<sub>3</sub> thin films grown on carbon fiber cloth for efficient flexible hybrid supercapacitor*. 2017. 370: p. 98-105.
49. Ma, X., et al., *In situ unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on flexible carbon fibers for supercapacitor working in neutral electrolyte*. 2017. 695: p. 294-301.
50. Zhang, G., et al., *A high over-potential binder-free electrode constructed of Prussian blue and MnO<sub>2</sub> for high performance aqueous supercapacitors*. 2019. 12(5): p. 1061-1069.
51. Maier, M., et al., *Binder-free polyaniline interconnected metal hexacyanoferrates nanocomposites (Metal= Ni, Co) on carbon fibers for flexible supercapacitors*. 2017. 28(23): p. 17405-17413.
52. Wu, X., et al., *Single-crystal FeFe(CN)<sub>6</sub> nanoparticles: a high capacity and high rate cathode for Na-ion batteries*. 2013. 1(35): p. 10130-10134.
53. Qin, M., et al., *Highly crystallized Prussian blue with enhanced kinetics for highly efficient sodium storage*. 2021. 13(3): p. 3999-4007.
54. Chen, J., K. Huang, and S.J.E.C. Liu, *Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes*. 2008. 10(12): p. 1851-1855.
55. Xu, Y., et al., *In situ FTIR-assisted synthesis of nickel hexacyanoferrate cathodes for long-life sodium-ion batteries*. 2019. 11(33): p. 29985-29992.
56. Kim, J., et al., *Effect of valence state of cobalt in cobalt hexacyanoferrate coprecipitated at different temperatures on electrochemical behavior*. 2022. 46(15): p. 22717-22729.
57. Song, Z., et al., *Cobalt hexacyanoferrate/MnO<sub>2</sub> nanocomposite for asymmetrical supercapacitors with enhanced electrochemical performance and its charge storage mechanism*. 2020. 465: p. 228266.
58. Yin, X., et al., *Self-templating synthesis of cobalt hexacyanoferrate hollow structures with superior performance for Na-ion hybrid supercapacitors*. 2018. 10(35): p. 29496-29504.
59. Zhang, Z., J.-G. Wang, and B.J.N. Wei, *Facile synthesis of mesoporous cobalt hexacyanoferrate nanocubes for high-performance supercapacitors*. 2017. 7(8): p. 228.
60. Yue, Y., et al., *Hierarchically superstructured prussian blue analogues: spontaneous assembly synthesis and applications as pseudocapacitive materials*. 2015. 8(1): p. 177-183.

61. Nguyễn Trọng Điệp, N.H.H., *Nghiên cứu điều chế viên nén TX01 chứa ferric hexacyanoferrat dùng điều trị nhiễm độ thallium và cesium phóng xạ*. Tạp chí Y - Dược học Quân sự, 2021. Số 4 - 2021: p. 16 - 20.
62. Nguyễn Đình Trung, L.V.T.A., Trương Đông Phương, *Ứng dụng đồng hexacyanoferrate (II) để loại bỏ ion cesi và strontri ra khỏi dung dịch nước*. Tạp chí khoa học trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh, 2022. 19: p. 466 - 480.
63. Xie, J., et al., *Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions*. 2018. 401: p. 213-223.
64. Feng, L.-D., et al., *Electrochemical synthesis for flowerlike and fusiform christmas-tree-like cerium hexacyanoferrate (II)*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(20): p. 8743-8749.
65. Gallagher, P.K. and B. Prescott, *Further studies of the thermal decomposition of europium hexacyanoferrate (III) and ammonium europium hexacyanoferrate (II)*. Inorganic Chemistry, 1970. 9(11): p. 2510-2512.
66. Wi-Afedzi, T., et al., *Copper hexacyanoferrate nanocrystal as a highly efficient non-noble metal catalyst for reduction of 4-nitrophenol in water*. Science of the Total Environment, 2020. 703: p. 134781.
67. Wi-Afedzi, T., et al., *A comparative study of hexacyanoferrate-based Prussian blue analogue nanocrystals for catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol*. Separation Purification Technology, 2019. 218: p. 138-145.
68. Yang, Y., et al., *Prussian blue and its analogues as cathode materials for Na-, K-, Mg-, Ca-, Zn- and Al-ion batteries*. Nano Energy, 2022: p. 107424.
69. Thu, T.V., et al., *Graphene-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-polypyrrole ternary hybrids with synergistic effect for supercapacitor electrode*. Electrochimica Acta, 2019. 314: p. 151-160.
70. Van Nguyen, T., et al., *One-step solvothermal synthesis of mixed nickel-cobalt sulfides as high-performance supercapacitor electrode materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 831: p. 154921.
71. Van Nguyen, T., et al., *Facile synthesis of Mn-doped NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with enhanced electrochemical performance for a battery-type supercapacitor electrode*. Dalton Transactions, 2020. 49(20): p. 6718-6729.
72. Kim, T., et al., *Applications of voltammetry in lithium ion battery research*. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2020. 11(1): p. 14-25.
73. Mathis, T.S., et al., *Energy storage data reporting in perspective - Guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems*. Advanced Energy Materials, 2019. 9(39): p. 1902007.
74. Yang, X. and A.L. Rogach, *Electrochemical techniques in battery research: a tutorial for nonelectrochemists*. Advanced Energy Materials, 2019. 9(25): p. 1900747.
75. Wang, W., et al., *Effect of Eliminating Water in Prussian Blue Cathode for Sodium-Ion Batteries*. Advanced Functional Materials, 2022. 32(25): p. 2111727.

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

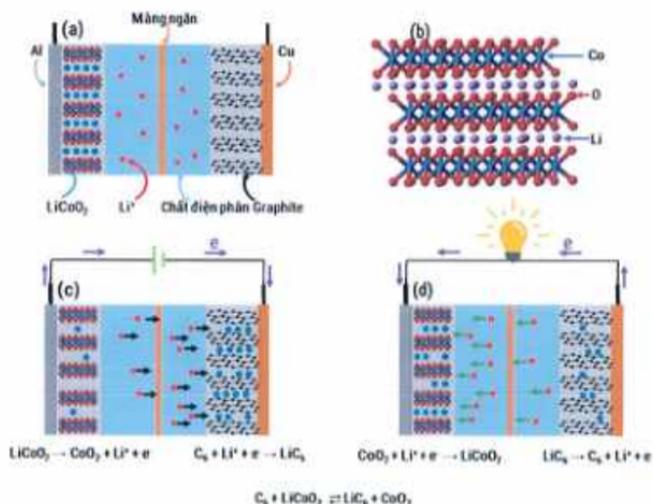
91. Song, Z., et al., *Microporous/mesoporous cobalt hexacyanoferrate nanocubes for long-cycle life asymmetric supercapacitors*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. 29(17): p. 14897-14905.
92. Zhang, Z.Y., J.G. Wang, and B.Q. Wei, *Facile synthesis of Mesoporous cobalt Hexacyanoferrate Nanocubes for High-Performance Supercapacitors*. Nanomaterials, 2017. 7(8): p. 9.
93. Zhao, F., et al., *Cobalt Hexacyanoferrate Nanoparticles as a High-Rate and Ultra-Stable Supercapacitor Electrode Material*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. 6(14): p. 11007-11012.
94. Wang, J.-G., et al., *Cation exchange formation of prussian blue analogue submicroboxes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors*. Nano Energy, 2017. 39: p. 647-653.
95. Yin, X., et al., *Self-Templating Synthesis of Cobalt Hexacyanoferrate Hollow Structures with Superior Performance for Na-Ion Hybrid Supercapacitors*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. 10(35): p. 29496-29504.
96. Qiu, Y., et al., *Ni-doped cobalt hexacyanoferrate microcubes as battery-type electrodes for aqueous electrolyte-based electrochemical supercapacitors*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. 806: p. 1315-1322.
97. Yin, X., et al., *General formation of Prussian blue analogue microtubes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors*. Science China Materials, 2020. 63(5): p. 739-747.
98. Liang, J., et al., *All-printed solid-state supercapacitors with versatile shapes and superior flexibility for wearable energy storage*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. 7(26): p. 15960-15968.
99. Ren, L., et al., *Metal-organic-framework-derived hollow polyhedrons of prussian blue analogues for high power grid-scale energy storage*. Electrochimica Acta, 2019. 321.
100. Song, Z., et al., *Cobalt hexacyanoferrate/MnO<sub>2</sub> nanocomposite for asymmetrical supercapacitors with enhanced electrochemical performance and its charge storage mechanism*. Journal of Power Sources, 2020. 465: p. 228266.
101. Kim, J., et al., *Effect of valence state of cobalt in cobalt hexacyanoferrate coprecipitated at different temperatures on electrochemical behavior*. International Journal of Energy Research, 2022. 46(15): p. 22717-22729.
102. Bommireddy, P.R., et al., *Binder-free Co-Ni hexacyanoferrate as a battery-type electrode material for hybrid supercapacitors*. Ceramics International, 2022. 48(8): p. 11849-11857.
103. Naskar, P., et al., *Prussian blue analogues with Na<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-multimetalllic structures as positive and hydrogen vanadate as negative electrodes in aqueous Na-ion batteries for solar energy storage applications*. Energy Advances, 2024. 3(6): p. 1401-1413.
104. Pasta, M., et al., *Manganese-cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. 4(11): p. 4211-4223.

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

## PHỤ LỤC

## Phụ lục 1. Cơ chế làm việc của pin ion kim loại

Trong sơ đồ nguyên lý hoạt động của LIB (hình PL.1.a), cathode là  $\text{LiCoO}_2$  gắn trên lá nhôm, anode là graphite gắn trên lá đồng, chất điện phân thường dùng là  $\text{LiPF}_6$  được hòa tan trong ethylene carbonate (EC) và dimethyl carbonate (DMC), trong hình vẽ để đơn giản hóa chỉ thể hiện ion dương  $\text{Li}^+$  mà không thể hiện ion âm  $\text{PF}_6^-$ . Cần lưu ý về cấu tạo của  $\text{LiCoO}_2$  (hình PL.1. b), nó có cấu trúc hình thoi không đối xứng, thuộc nhóm không gian R3m. Trong đó các lớp nguyên tử Li nằm xen kẽ giữa các lớp được tạo ra từ các bát diện  $\text{CoO}_6$ , Li hay Co đều tạo thành các bát diện với 6 nguyên tử O xung quanh nó.



Hình PL.1. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của LIB

Khi kết nối LIB với một nguồn điện ngoài để sạc điện, khi đó ở cathode mỗi nguyên tử Li trong mạng lưới tinh thể  $\text{LiCoO}_2$  sẽ bị mất 1 electron chuyển thành ion  $\text{Li}^+$ . Electron sẽ di chuyển đến bộ góp bằng Al theo dây dẫn đến cực dương của nguồn; còn ion  $\text{Li}^+$  sẽ di chuyển bên trong của pin qua màng ngăn

hướng sang phía anode (vì màng ngăn chỉ cho các ion đi qua màng không cho các electron đi qua),  $\text{LiCoO}_2$  bên cực dương trở thành  $\text{CoO}_2$  (hình PL.1.c). Phương trình hóa học xảy ra bên cathode được biểu diễn là  $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{CoO}_2 + e^-$ . C bên anode sẽ nhận đồng thời electron từ cực âm (của nguồn điện sạc) và ion  $\text{Li}^+$  từ chất điện phân bên trong pin chèn vào mạng lưới tinh thể dạng lớp của nó. Khi đó  $\text{Li}^+$  sẽ kết hợp với electron để tái tạo nguyên tử Li, các nguyên tử Li này phân bố trong các lớp mạng tinh thể của Graphite. Phương trình hóa học xảy ra bên anode được biểu diễn là  $\text{C}_6 + \text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{LiC}_6$ . Pin sẽ được sạc đầy khi tất cả Li bên cathode chuyển hết sang anode.

Khi kết nối LIB với một tải tiêu thụ điện ở mạch ngoài (hình PL.1.c) sẽ xảy ra quá trình ngược lại với khi sạc pin. Cụ thể, mỗi nguyên tử Li ở anode sẽ mất 1 electron tạo thành ion  $\text{Li}^+$ . Các electron sẽ di chuyển ở mạch ngoài, qua tải tiêu thụ điện hướng sang cathode, còn các ion  $\text{Li}^+$  sẽ di chuyển bên trong pin, qua màng ngăn hướng sang cathode. Phương trình hóa học xảy ra ở anode là  $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{C}_6 + e^-$ . Khi ion  $\text{Li}^+$  và electron đi chuyển tới và gặp nhau ở cathode, chúng sẽ kết hợp với nhau tái tạo nguyên tử Li. Nguyên tử Li sẽ kết hợp lại vào mạng tinh thể của  $\text{CoO}_2$  để tạo thành  $\text{LiCoO}_2$ . Phương trình hóa học xảy ra bên cathode được biểu diễn là  $\text{Li}^+ + e^- + \text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2$ . Pin sẽ hết điện khi tất cả các nguyên tử Li bên anode chuyển hết sang bên cathode. Phương trình tổng thể xảy ra khi pin sạc/xả là  $\text{C}_6 + \text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{LiC}_6 + \text{CoO}_2$ .

Cần chú ý rằng các ion  $\text{Li}^+$  riêng lẻ không phải thực hiện toàn bộ hành trình từ cực dương đến cực âm để hoàn thành mạch điện. Khi các ion bị đẩy ra khỏi cực dương, những ion khác vốn đã tồn tại trong chất điện phân, gần bề mặt điện cực, có thể dễ dàng được hấp thụ (xen kẽ) vào cực âm. Điều ngược lại xảy ra trong quá trình sạc lại.

Khi thay thế các vật liệu điện cực, chất điện phân sẽ thu được các loại pin ion kim loại khác như: pin ion Na (SIB), pin ion Kali (PIB), pin ion Mg (MIB), .... Hiệu quả của các loại pin được đánh giá thông qua các yếu tố như

điện áp làm việc, độ bền, mật độ năng lượng và mật độ công suất. Để đơn giản, có thể so sánh pin với một cái hồ thì khi đó mật độ năng lượng tương tự như kích thước của hồ bơi to hay bé, trong khi mật độ công suất tương đương với việc nạp/xả nước hồ bơi nhanh hay chậm.

Để thiết kế, chế tạo các loại pin ion kim loại thì việc lựa chọn vật liệu điện cực là điều rất quan trọng. Điện dung riêng theo lý thuyết của các vật liệu điện cực được tính theo công thức:

$$C = \frac{nF(C \cdot mol^{-1})}{M(g \cdot mol^{-1})} = \frac{n \cdot 96485 (As \cdot mol^{-1})}{M(g \cdot mol^{-1})} = \frac{n \cdot 96485 \cdot 1000 : 3600 (mAh)}{M(g)} = \frac{n \cdot 26801}{M} (mAh \cdot g^{-1}) \quad (1)$$

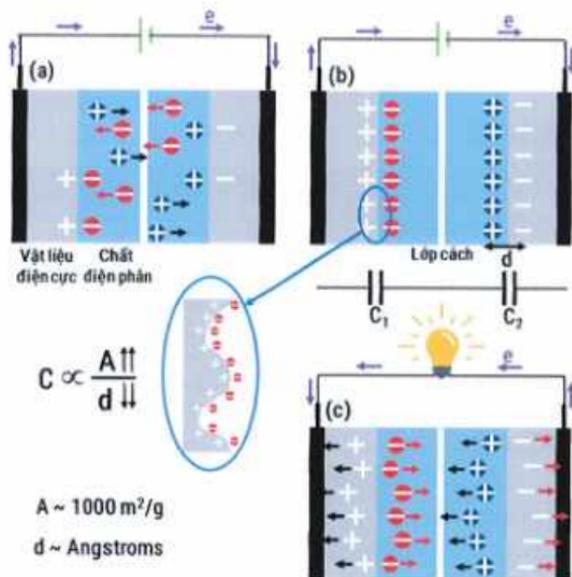
Tất nhiên, sẽ rất khó để có thể đạt được tới được mật độ năng lượng riêng lý thuyết này, các thực nghiệm đều với mong muốn điều chỉnh các yếu tố để tiệm cận được với giá trị đó.

## Phụ lục 2. Nguyên lý hoạt động của siêu tụ điện

Trái ngược với tụ điện thông thường lưu trữ năng lượng trong điện trường, EDLC lưu trữ năng lượng điện trong trường tĩnh điện. Hoạt động của EDLC tập trung vào sự hấp phụ và giải hấp vật lý của các ion ở bề mặt phân cách điện cực/chất điện phân. Khi sạc điện, có sự chênh lệch điện thế giữa các điện cực, các ion dương và âm từ chất điện phân sẽ bị hút về phía các điện cực có điện tích trái dấu, tạo ra hai lớp điện tích kép ở hai bên. Sự tích tụ điện tích ở bề mặt này dẫn đến việc lưu trữ năng lượng (*hình PL.2. a quá trình sạc đang diễn ra và hình PL.2. b là khi quá trình sạc đã kết thúc*). Khi gắn EDLC với một thiết bị tiêu thụ điện bên ngoài, các electron sẽ di chuyển từ cực âm qua thiết bị tiêu thụ điện, các ion sẽ khuếch tán qua lớp cách phân bố đều trong dung dịch điện phân, lớp điện tích kép bị phá vỡ, tụ hết điện (*hình PL.2. c*).

Trong EDLC, không có phản ứng hóa học nào xảy ra. Đây là đặc điểm khác biệt với pin nơi việc lưu trữ năng lượng liên quan đến phản ứng oxi hóa khử. Bản chất vật lý của việc lưu trữ điện tích trong EDLC góp phần kéo dài tuổi thọ của chúng vì vật liệu bị biến đổi tối thiểu theo thời gian.

Điện dung của EDLC tỷ lệ thuận với diện tích bề mặt của vật liệu điện cực (A) và độ dày của lớp điện tích kép (d). Vì vậy, các vật liệu có diện tích bề mặt cao như than hoạt tính thường được sử dụng làm vật liệu điện cực. Những vật liệu này cung cấp một số lượng lớn các vị trí để hấp phụ ion, cho phép lưu trữ một lượng điện tích đáng kể. Trong khi đó độ dày của lớp điện tích kép rất nhỏ (cỡ Angstroms) nên điện dung C của EDLC lớn hơn rất nhiều lần so với tụ thông thường, vì vậy mà nó được gọi là siêu tụ điện.



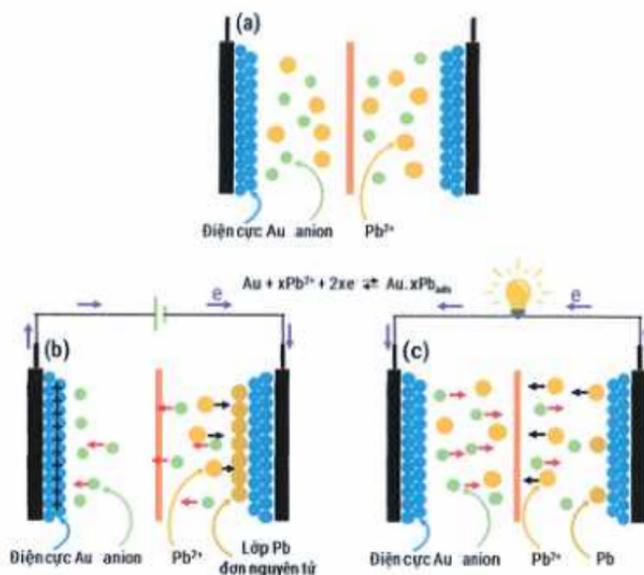
Hình PL.2. Nguyên lý hoạt động của EDLC

Bộ phận tách trong EDLC rất quan trọng vì nó ngăn ngừa hiện tượng đoản mạch của các điện cực đồng thời cho phép chuyển động của các ion. Nó thường được làm từ vật liệu xốp có khả năng thấm qua các ion nhưng không cho các điện tử truyền qua.

Cũng vì khoảng cách giữa hai lớp điện cực rất nhỏ nên khả năng chịu điện áp rất yếu, thường không vượt quá 20V nên thường được sử dụng làm bộ phận lưu trữ năng lượng trong các ứng dụng DC điện áp thấp hoặc tần số thấp. EDLC được sử dụng rộng rãi làm nguồn cân bằng năng lượng cho các thiết bị năng, có thể cung cấp dòng điện lớn và làm nguồn khởi động xe (có hiệu suất khởi động và độ tin cậy cao hơn pin truyền thống và có thể thay thế toàn bộ hoặc một phần pin truyền thống).

EDLC có mật độ công suất cực cao, có thể gấp 10 lần pin sạc. Nó đã được ứng dụng thành công trong nhiều lĩnh vực như nguồn dự phòng bộ nhớ máy tính, thiết bị nâng tải, các thiết bị đèn flash LED .... Sự tích trữ điện tích trong EDLC chỉ thông qua việc hình thành lớp điện tích kép giữa bề mặt vật liệu điện cực và chất điện phân mà không có phản ứng Faradaic nào xảy ra. Vật liệu Carbon với diện tích bề mặt cao là vật liệu điện cực chính của EDLC, do số lượng lớn các vị trí hấp phụ bề mặt và độ dẫn điện cực cao của chúng. Tuy nhiên, cũng chỉ do năng lượng được tích trữ nhờ các lớp điện tích kép trên bề mặt của vật liệu mà mật độ năng lượng của EDLC thương mại được giới hạn ở 3-6 Wh.kg<sup>-1</sup>, thấp hơn nhiều so với pin (100 - 200 Wh.kg<sup>-1</sup> đối với pin thương mại LIB). Vì vậy, việc kết hợp ưu điểm của cả EDLC và pin sạc đại diện cho một hướng đi đầy hứa hẹn cho các vật liệu điện cực vừa có mật độ năng lượng cao và mật độ công suất cao, và khi đó các giá tụ điện ra đời.

## Phục lục 3. Nguyên lý hoạt động của giá tụ điện hoá



Hình PL.3. Cơ chế hoạt động của giá tụ lắng đọng dưới thể khử dạng đối xứng

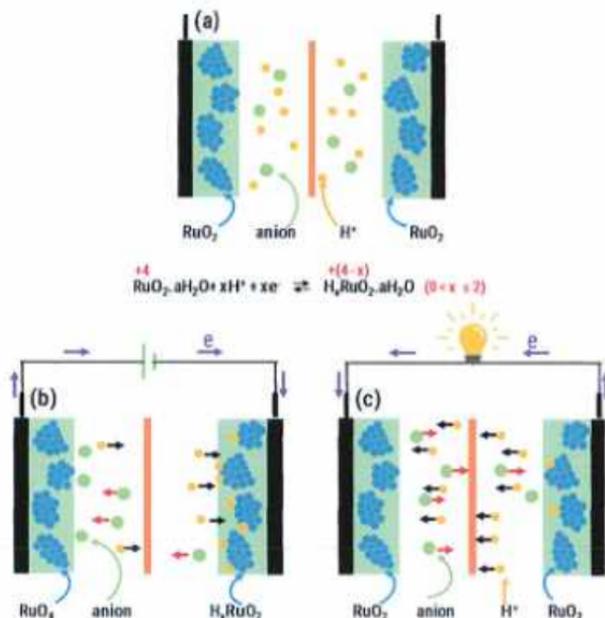
**Giá tụ lắng đọng dưới thể khử** xảy ra khi các ion kim loại tạo thành một lớp đơn hấp phụ ở bề mặt kim loại (quý) khác ở điện thế âm ít hơn so với thế cân bằng theo tính khử của kim loại. Ví dụ Pb lắng đọng trên bề mặt điện cực Au. Trên hình PL.3.b, khi sạc các ion Pb<sup>2+</sup> trong chất điện phân sẽ nhận electron từ nguồn sạc tạo thành các nguyên tử Pb. Do tương tác giữa Pb-Au mạnh hơn so với của Pb-Pb trong kim loại Pb kết tinh, Pb có thể lắng đọng trên Au dễ dàng hơn là vào chính nó. Vì vậy mà chỉ tạo thành một lớp đơn tinh thể Pb trên nền Au. Ở điện cực đối diện, các nguyên tử Au sẽ bị mất các electron, tạo thành các ion dương, và lớp ion dương này hút các ion âm của chất điện phân về nó

tạo thành một lớp điện tích kép. Khi ghép tụ điện với một thiết bị tiêu thụ, lúc này các nguyên tử Pb sẽ cho đi 2 electron tạo thành ion  $Pb^{2+}$  khuếch tán vào dung dịch điện ly. Các electron sẽ di chuyển qua mạch ngoài, sang điện cực đối diện, trung hòa điện tích của các ion dương. Trong dung dịch điện phân,  $Pb^{2+}$  và các ion âm sẽ khuếch tán ngược chiều nhau tạo sự cân bằng về điện tích (*hình PL.3.c*). Vậy điện dung của giả tụ lằng đống dưới điện thế có sự đóng góp của hai thành phần là lớp điện tích kép và phản ứng Faradic của ion  $Pb^{2+}$  với điện cực Au, tuy nhiên tỉ lệ đóng góp của lớp điện tích kép là không đáng kể. Phương trình phản ứng xảy ra tại điện cực là  $Au + xPb^{2+} + 2xe^- \leftrightarrow Au.xPb_{(ads)}$ . Có thể thay Au và  $Pb^{2+}$  bằng các kim loại khác, nên phản ứng điện cực tổng quát có thể viết được là  $M + xA^{z+} + zx.e^- \leftrightarrow M.xA_{(ads)}$ .

**Giả tụ oxi hóa khử** xảy ra khi các ion được hấp phụ điện hóa trên bề mặt hoặc gần bề mặt của vật liệu với sự trao đổi điện tích faradic đồng thời. Các oxide kim loại, chẳng hạn như  $RuO_2$ ,  $NiO$ ,  $Co_3O_4$  và  $MnO_2$ , cũng như các polymer dẫn điện (polypyrrole và polyaniline) là những ví dụ điển hình về vật liệu tạo giả tụ oxi hóa khử. Trong *hình PL.4*, mô tả cơ chế hoạt động của một giả tụ oxi hóa khử với vật liệu điện cực là  $RuO_2$  và môi trường chất điện phân  $H_2SO_4$ . Khi sạc điện cho tụ,  $RuO_2$  ở anode sẽ nhận x electron, đồng thời sẽ hấp phụ x ion  $H^+$  từ trong dung dịch điện phân tạo thành  $H_xRuO_2$ . Trong đó Ru có số oxi hóa là  $+(4-x)$  với  $0 < x \leq 2$ . Còn ở cathode,  $RuO_2$  sẽ cho electron và chuyển lên các số oxi hóa cao hơn trong  $RuO_4^{2-}$ ,  $RuO_4^-$ ,  $RuO_4$  [110]. Trong dung dịch điện phân, các ion  $H^+$  sẽ di chuyển về anode và bị hấp phụ hóa học trên bề mặt của vật liệu điện cực, đồng thời các ion âm sẽ di chuyển về phía cathode (*hình PL.4.b*). Khi nối tụ với một thiết bị tiêu thụ điện ở mạch ngoài, do có sự chênh lệch về điện thế nên các electron sẽ di chuyển từ cực âm qua mạch ngoài sang cực dương.  $H_xRuO_2$  lúc này vừa đồng thời cho electron và giải hấp phụ các ion  $H^+$  trở lại thành  $RuO_2$ ; cathode nhận electron và cũng lại trở về  $RuO_2$ . Song song với đó, trong dung dịch điện phân, các ion  $H^+$  vừa được

giải hấp phụ sẽ di chuyển sang cathode, các ion âm sẽ di chuyển sang anode tạo sự phân bố đều các ion trong chất điện phân (hình PL.4.c).

Các ion bị hấp phụ không phản ứng với các nguyên tử của vật liệu mà chỉ tương tác với sự chuyển giao điện tích xảy ra. Vì vậy mà điện dung của giả tụ phụ thuộc vào ái lực hóa học của vật liệu với các ion bị hấp phụ trên bề mặt điện cực cùng với cấu trúc và kích thước của các lỗ xốp của vật liệu điện cực.



Hình PL.4. Cơ chế hoạt động của giả tụ oxy hóa khử dạng đối xứng

**Giả tụ dạng xen kẽ** được tạo thành khi quá trình xen kẽ/khử xen kẽ không bị giới hạn động học bởi sự khuếch tán ở trạng thái rắn chậm của các ion kim loại kiềm trong cấu trúc tinh thể của vật liệu điện cực. So với giả tụ oxy hóa khử, chỉ xảy ra trên hoặc gần bề mặt điện cực, giả tụ xen kẽ xảy ra trong cả cấu

trúc của vật liệu điện cực. Như khi sử dụng T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cấu trúc tinh thể của nó cho phép các kênh vận chuyển ion với rào cản năng lượng thấp và gần như không có sự thay đổi của hằng số mạng trong quá trình xen kẽ Li<sup>+</sup> vào T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> khi hoạt động trong khoảng điện áp 1,2–3,0 V [111]. Từ phổ CV cho thấy dòng điện tỷ lệ tuyến tính với tốc độ quét điện áp và công suất không thay đổi đáng kể sau nhiều chu kỳ phóng nạp; điều đó đã chứng minh rằng với thời gian sạc nhanh chưa tới 1 phút, vẫn không có giới hạn khuếch tán của các ion trong T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Sự hiện diện của giả điện dung xen kẽ trong vật liệu điện cực có thể thu hẹp sự khác biệt giữa LIB và SC từ các khía cạnh của cả công suất và hiệu suất tốc độ. Do đó, giả tụ điện xen kẽ có thể kết hợp các ưu điểm của pin (mật độ năng lượng cao) với SC (mật độ công suất cao) và thu hẹp khoảng cách mật độ năng lượng và công suất giữa pin và giả tụ điện truyền thống. Đối với giả tụ xen kẽ, quá trình điện hóa của nó giống như pin, nghĩa là phản ứng thẩm nhập vào khối điện cực; trong khi hành vi điện hóa của nó diễn ra giống SC, tức là động học phản ứng rất nhanh mà không cần chuyển pha trong quá trình phản ứng.

Có hai loại là giả tụ xen kẽ cation và giả tụ xen kẽ anion. Đối với giả tụ xen kẽ cation, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> và Al<sup>3+</sup> đã được báo cáo, trong khi Li<sup>+</sup> và Na<sup>+</sup> là phổ biến nhất. Đối với sự xen kẽ anion, O<sup>2-</sup> là loại điện tích chính và rất ít trường hợp OH<sup>-</sup>. Các vật liệu điện cực điển hình dùng cho giả tụ xen kẽ có đặc tính này đối với các vật liệu khối và hiệu suất điện cực của chúng ít phụ thuộc vào điện tích bề mặt cụ thể. RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, B-TiO<sub>2</sub> và Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> là những vật liệu điện cực giả tụ xen kẽ điển hình nổi tiếng. Một số vật liệu khác chỉ có đặc tính giả tụ xen kẽ khi các hạt có kích thước nano.

Ngoài hiện tượng giả tụ gây ra bởi sự xen kẽ các cation, giả điện dung xen kẽ anion oxi cũng được quan sát thấy ở một số oxide perovskite trong dung dịch kiềm. Việc lưu trữ điện dung trong các điện cực perovskite được thăm

nhập vào khối thông qua việc lấp đầy các vị trí trống oxi. Vì vậy, nồng độ chỗ trống oxi cao có lợi cho việc cải thiện điện dung. Tuy nhiên, hàm lượng trống oxi quá mức có thể gây ra sự phá hủy hoặc sụp đổ cấu trúc tinh thể, do đó làm giảm hoặc biến mất giá trị điện dung xen kẽ anion. Do đó, điều quan trọng là tạo ra cấu trúc thiếu oxi với nồng độ chỗ trống oxi thích hợp. Người ta biết rằng nhiều perovskite là chất bán dẫn có độ dẫn điện kém. Việc thúc đẩy hơn nữa giá trị điện dung xen kẽ anion bị hạn chế bởi độ dẫn điện thấp của perovskite, đây là một bất lợi nội tại. Thông thường, oxide perovskite có giá trị điện dung xen kẽ anion trong chất điện phân KOH do sự hiện diện của các ion  $\text{OH}^-$  có thể dễ dàng tiếp cận được từ chất điện phân.

Số: 1077/QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 16 tháng 10 năm 2025

**QUYẾT ĐỊNH**

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

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

Căn cứ Quyết định số 364/QĐ-VHL ngày 01/03/2025 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế Tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

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

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

Căn cứ Quyết định số 848/QĐ-HVKHCN ngày 31/5/2021 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận nghiên cứu sinh chương trình chất lượng quốc tế đợt 1 năm 2021;

Căn cứ Quyết định số 192/QĐ-HVKHCN ngày 25/3/2025 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc gia hạn thời gian học tập lần 1: 18 tháng (Từ ngày 31/5/2024 đến ngày 31/11/2025) cho NCS. Vũ Văn Thủy;

Xét đề nghị của Trưởng phòng Đào tạo.

**QUYẾT ĐỊNH:**

**Điều 1.** Thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Vũ Văn Thủy với đề tài:

**“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M=Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện”**

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

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

**Điều 2.** Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận án tiến sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ.

Quyết định có hiệu lực tối đa 90 ngày kể từ ngày ký và phải đảm bảo thời hạn đào tạo theo quy định của Học viện Khoa học và Công nghệ. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

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

Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ NCS;
- Lưu: VT, DT, TN16.



GS.TS. Vũ Đình Lâm



**DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ  
CẤP HỌC VIỆN**

(Kèm theo Quyết định số 1077/QĐ-HVKHCN ngày 16/10/2025  
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

Cho luận án của nghiên cứu sinh: Vũ Văn Thủy

Về đề tài: “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hệ Prussian Blue (MHCF, M=Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện”.

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn 1: PGS.TS. Trần Việt Thứ - Học viện Kỹ thuật Quân sự, Bộ Quốc phòng

Người hướng dẫn 2: TS. Nguyễn Sĩ Hiếu - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

TT	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1	GS.VS. Đặng Vũ Minh	Hóa vô cơ	Liên hiệp các hội Khoa học và Kỹ thuật Việt Nam	Chủ tịch
2	PGS.TS. Trần Vĩnh Hoàng	Hóa vô cơ	Trường Hóa và Khoa học sư sồng, Đại học Bách Khoa Hà Nội	Phản biện 1
3	PGS.TS. Nguyễn Mạnh Tường	Hóa học vật liệu	Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Bộ Tổng tham mưu	Phản biện 2
4	TS. Ngô Thị Lan	Hóa vô cơ	Học viện Kỹ thuật quân sự, Bộ Quốc phòng	Phản biện 3
5	TS. Phạm Thị Năm	Hóa lý thuyết và hóa lý	Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên - Thư ký
6	PGS.TS. Nguyễn Trần Hùng	Kỹ thuật hóa học	Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Bộ Tổng tham mưu	Ủy viên
7	PGS.TS. Nguyễn Trung Dũng	Hóa môi trường	Học viện Kỹ thuật quân sự, Bộ Quốc phòng	Ủy viên

Hội đồng gồm 07 thành viên./ *Đ*

## BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hệ prussian blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.*

Chuyên ngành: *Hoá vô cơ*

Mã số: *9 44 01 03*

Nghiên cứu sinh: *Vũ Văn Thuý*

Người hướng dẫn: *PGS.TS. Trần Việt Thái, TS. Nguyễn Sĩ Hiếu*

Người nhận xét: *GS. TSKH. Đặng Vũ Minh*

Cơ quan công tác: *Liên hiệp các hội KH&KT Việt Nam*

### 1. Tính cần thiết của luận án

Việc sử dụng năng lượng mặt trời, năng lượng gió và năng lượng hydrogen không những chỉ đòi hỏi các thiết bị chuyển đổi năng lượng mà còn cần đến cả các thiết bị lưu trữ năng lượng bởi vì các nguồn năng lượng nói trên không mang tính chất liên tục. Nhiều loại vật liệu đã được nghiên cứu cho mục đích này, trong số đó có PB/PBAs dùng làm vật liệu điện cực cho pin hoặc siêu tụ điện.

2. Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của luận án đã được thể hiện rất rõ ràng trong bốn kết luận của luận án. Tôi đồng ý với bốn kết luận này.

3. Đề tài nghiên cứu của luận án không trùng lặp với các công trình, luận án đã được công bố trong và ngoài nước; các tài liệu được trích dẫn rõ ràng, trung thực và đầy đủ, bao gồm các công trình của các tác giả trong và ngoài nước.

4. Tên đề tài phù hợp với nội dung của luận án. Nội dung luận án phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

5. Các phương pháp tổng hợp vật liệu cũng như phương pháp phân tích cấu trúc vật liệu như XRD, EDX, XPS, TGA, SEM, TEM, FT – IR là những phương pháp hiện đại và đã được kiểm định. Vì vậy, các số liệu trình bày trong luận án có độ tin cậy cao.

### 6. Những đóng góp mới của luận án:

- Đã tổng hợp thành công nhiều hệ vật liệu hexacyanoferrate như CeHCF, FeHCF, Ni<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>HCF và Na-Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>HCF và khẳng định các hệ vật liệu nói trên có đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ các ion K<sup>+</sup> và Na<sup>+</sup> trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

- Đã nghiên cứu và nêu bật vai trò của các kim loại chuyển tiếp là Ni và Co trong việc nâng cao hiệu suất điện hoá của hệ hexacyanoferrate. Kết quả nghiên cứu cho thấy Ni<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>HCF cho hiệu quả điện hoá cao nhất khi sử dụng lớp ghép siêu tụ bất đối xứng với dung dịch điện ly KOH 2M.

- Các kết quả thu được cho phép khẳng định việc đưa thêm ion  $\text{Na}^+$  vào thành phần  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$  làm tăng cường hiệu suất điện hoá của vật liệu trên nền hexacyanoferrate để lưu trữ ion  $\text{Na}^+$  trong nước.

7. Nhìn chung, luận án của nghiên cứu sinh Vũ Văn Thủy là một công trình nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tế. Luận án có kết cấu phù hợp, được trình bày rõ ràng. Cần sửa chữa một vài thuật ngữ chuyên môn cho phù hợp với quy định chung.

8. Nội dung luận án đã được công bố trong ba bài báo khoa học đăng trên các tạp chí: *Journal of Nanoparticle Research*, *Dalton Transactions* và *New Journal of Chemistry* đều là các tạp chí ISI với Q1. Nội dung các bài báo khoa học phù hợp với nội dung luận án.

**Kết luận:** Công trình nghiên cứu của nghiên cứu sinh Vũ Văn Thủy đáp ứng đầy đủ các yêu cầu với một luận án Tiến sĩ ngành Khoa học vật chất. Bản tóm tắt luận án phản ánh đầy đủ và trung thực nội dung cơ bản của luận án. Luận án có thể đưa ra bảo vệ tại Hội đồng cấp Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam để nhận học vị Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 14 tháng 11 năm 2025  
Người nhận xét



GS.TSKH. Đặng Vũ Minh

## BẢN NHẬN XÉT/ PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên người nhận xét/phản biện luận án: Trần Vĩnh Hoàng

Học hàm, học vị: PGS, TS

Cơ quan công tác: Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

Họ và tên nghiên cứu sinh: Vũ Văn Thủy

Thầy hướng dẫn: 1) PGS.TS. Trần Viết Thứ

2) TS. Nguyễn Sĩ Hiếu

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

Ngành Ngành: Hoá vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Nội dung nhận xét:

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

Việc chuyển đổi xanh từ nhiên liệu hóa thạch sang năng lượng tái tạo đang trở thành sự chuyển đổi không thể đảo ngược và rất cấp bách để ứng phó với sự nóng lên toàn cầu vì hiệu ứng nhà kính. Bên cạnh đó đây cũng là sự lựa chọn của các quốc gia để hạn chế sự phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt nhằm đảm bảo an ninh năng lượng. Tuy nhiên thách thức lớn với năng lượng tái tạo như pin năng lượng mặt trời, năng lượng gió là tính chất không liên tục của các nguồn năng lượng này. Vì vậy, việc nghiên cứu chế tạo các hệ thống, các thiết bị lưu trữ chuyển đổi năng lượng có công suất lớn, ổn định, bền để sử dụng ổn định các nguồn năng lượng này là rất quan trọng. Các nghiên cứu mới nhất cho thấy vật liệu điện cực, các hệ chất điện ly có vai trò quan trọng trong việc cải tiến dung lượng, công suất, độ ổn định và tuổi thọ của các thiết bị này.

Do đó, luận án "*Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hợp Prussian Blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện*" là cần thiết, có tính khoa học và thực tiễn sâu sắc.

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

Nội dung chính của luận án là nghiên cứu tổng hợp và khảo sát các tính chất hóa lý đặc trưng, các hệ vật liệu bao gồm:

- ✓ Vật liệu  $Ce_3[Fe(CN)_6]_4$  bằng phản ứng giữa các ion  $Ce^{3+}$  và  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ở nhiệt độ phòng.
- ✓ 03 hệ vật liệu FeHCF theo phương pháp đồng kết tủa khi không có chất ổn định hoá và khi có trisodium citrate hoặc potassium bitartrate.
- ✓ Các hệ vật liệu  $Ni_xCo_yHCF$  bằng phương pháp đồng kết tủa

Luận án cũng chế tạo các điện cực và các mẫu tụ điện để nghiên cứu các các hành vi điện hóa của các điện cực chế tạo từ đó đánh giá khả năng ứng dụng. Tác giả cũng đã lựa chọn ra các điện cực có triển vọng để chế tạo thành các tụ điện, đo đặc, khảo sát các thông số quan trọng của tụ điện để đánh giá khả năng ứng dụng cũng như so sánh đánh giá với các hệ vật liệu khác. Theo người đọc tìm hiểu thì các nội dung này chưa được công bố trong luận văn thạc sĩ, luận án tiến sĩ nào trong và ngoài nước.

Tên của đề tài luận án không trùng lặp với tên của bất kỳ luận án nào đã bảo vệ trong nước và nước ngoài đã bảo vệ trước đây. Các nội dung nghiên cứu, các phương pháp tổng hợp vật liệu trình bày trong luận án, các số liệu và các kết quả nghiên cứu thu được trong luận án, các nhận xét, kết luận của luận án không trùng lặp với các luận án đã bảo vệ trong nước và nước ngoài.

Luận án có 111 tài liệu tham khảo, toàn bộ tài liệu tham khảo bằng tiếng Anh. Các tài liệu tham khảo có mức độ cập nhật tốt (đến 2025), chủ yếu các tài liệu xuất bản những năm gần đây. Các tài liệu trích dẫn có nội dung phù hợp với đề tài nghiên cứu của luận án. Các trích dẫn trong luận án là đầy đủ, chính xác, khách quan

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

- Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung: phù hợp;

- Sự phù hợp giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành: phù hợp.

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

- Các phương pháp hóa học tổng hợp vật liệu là phù hợp, có độ lặp lại;

- Nhóm các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu như XRD, SEM, TEM, EDX, FT-IR, XPS phù hợp với nội dung nghiên cứu, đây là các phương pháp hiện đại, có độ tin cậy cao;

- Các phương pháp điện hóa đánh giá hoạt tính điện hóa của vật liệu, của điện cực, của mẫu linh kiện như phổ CV, EIS, GCD tiến hành trên máy Autolab hiện đại nên số liệu có độ tin cậy cao;

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

#### **a. Kết quả mới đóng góp cho sự phát triển khoa học chuyên ngành**

- Quy trình và điều chế thành công các hệ vật liệu gốc hexacyanoferrate như  $CeHCF$ ,  $FeHCF$ ,  $Ni_xCo_yHCF$  và  $Na-Ni_xCo_yHCF$ . Các kết quả phân tích đặc trưng các vật liệu được tổng hợp trong luận án ( $Ce_3[Fe(CN)_6]_4$ , các hệ vật liệu  $FeHCF$ , các hệ vật liệu  $Ni_xCo_yHCF$ ) cung cấp thêm dữ liệu vào tri thức chung về các hệ vật liệu họ Prussian blue (PB) để tra cứu, so sánh, ứng dụng cho các nghiên cứu khác.

- Chứng minh được các hệ vật liệu điều chế được đều có đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ  $K^+$  hoặc  $Na^+$  trong dung dịch chất điện li với dung môi là nước.

#### **b. Kết quả mới đóng góp phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống**

-Chứng minh được vai trò của các kim loại chuyển tiếp là nickel và cobalt trong việc nâng cao hiệu suất điện hoá của hệ hexacyanoferrate. Đã nghiên cứu tỉ lệ thành phần giữa Ni và Co trong  $Ni_xCo_yHCF$  và kết luận  $NiCo_2HCF$  cho hiệu quả điện hoá cao nhất khi sử dụng lớp ghép siêu tụ bất đối xứng dung dịch điện li KOH 2M, kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng hệ hexacyanoferrate kim loại hỗn hợp làm điện cực hiệu suất cao cho siêu tụ điện dung môi nước.

-Chứng minh bằng thực nghiệm việc đưa thêm  $Na^+$  vào thành phần của  $Ni_xCo_y$  như một chiến lược hiệu quả và đơn giản để tăng cường hiệu suất điện hóa của vật liệu dựa trên hexacyanoferrate để lưu trữ ion  $Na^+$  trong nước.

### **c. Ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.**

-Các kết quả thực nghiệm, đo đạc bằng các thiết bị hiện đại nên có độ tin cậy cao,

-Các kết quả được luận giải bằng các cơ sở lý thuyết, có tính toán và so sánh với kết quả thực nghiệm, có so sánh với các công trình khác nên có ý nghĩa khoa học, có giá trị tham khảo và độ tin cậy cao;

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

-Luận án có tính thực tiễn, tính thời sự rất tốt;

-Luận án trình bày rõ ràng, bố cục hợp lý, có bản luận, có minh chứng, nhiều kết quả có ý nghĩa khoa học và ứng dụng cao; nội dung trình bày có đọng, có chất lượng;

-Luận án có 03 công bố ISI trong đó NCS là tác giả đứng đầu, 2/3 công bố phản ánh trực tiếp nội dung luận án nên nhìn chung luận án có chất lượng tốt;

-Bên cạnh đó vẫn còn một số tồn tại cần chỉnh sửa, hoàn thiện thêm:

i) cỡ chữ, kiểu chữ cần thống nhất trong toàn bộ luận án;

ii) danh mục hóa chất cần bổ sung thêm thông tin chi tiết cho từng hạng mục (độ tinh khiết, nhà sản xuất...);

iii) phương pháp tổng hợp 2.2.1 cần viết lại cho thống nhất với các mục mô tả khác;

iv) cần bổ sung thêm hình các điện cực, linh kiện chế tạo được để tăng thêm tính thực quan, cũng cố/giải thích thêm cho kết quả;

v) cần có sự so sánh vật liệu trên cơ sở PB với các vật liệu điện cực khác để đánh giá tính triển vọng và tiềm năng;

### **7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phân biệt, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO).**

Luận án đã công bố 03 bài báo khoa học (research paper) trên các tạp chí ISI. Cụ thể:

✓ 01 bài trên tạp chí Journal of Nanoparticle Research (ISI, Q2, IF = 2,6), trong đó NCS là tác giả đứng đầu. Nội dung bài báo phản ánh trung thực kết quả trong luận án.

✓ 01 bài trên tạp chí Dalton Transactions (ISI, Q2, IF = 3,3), trong đó NCS là tác giả đứng đầu. Nội dung bài báo phản ánh trung thực kết quả trong luận án.

✓ 01 bài trên tạp chí New Journal of Chemistry (ISI, Q2, IF = 2,5), trong đó NCS là tác giả đứng đầu. Nội dung bài báo phản ánh trung thực kết quả trong luận án.

Các công bố đều có chất lượng tốt, đăng tải trên các tạp chí WoS, xếp hạng Q2 theo SCImago.

**8. Kết luận chung:**

- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Đề nghị cho phép NCS trình Luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, Ngày 30 tháng 10 năm 2025  
Người nhận xét



PGS. TS. Trần Vĩnh Hoàng

**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM**

**Độc lập – Tự do – Hạnh phúc**

**BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ**

Đề tài luận án: **“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M=Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện”**

Chuyên ngành: **Khoa học vật chất**

Mã số: **9 44 01 13**

Nghiên cứu sinh: **Vũ Văn Thủy**

Người nhận xét và trách nhiệm trong hội đồng: **PGS. TS Nguyễn Mạnh Tường, Ủy viên phân biện**

Cơ quan công tác: **Viện Vật liệu, Sinh học và Môi trường**

**Ý KIẾN NHẬN XÉT**

**1. Về tính cấp thiết, ý nghĩa khoa học và thực tiễn:**

Sự nóng lên toàn cầu và cạn kiệt nguồn nhiên liệu hóa thạch đã trở thành mối quan tâm ngày càng lớn, thúc đẩy sử dụng nguồn năng lượng xanh. Các thiết bị tích trữ năng lượng có mật độ năng lượng cao, tốc độ phóng nạp nhanh như siêu tụ điện được quan tâm nghiên cứu. Đối tượng nghiên cứu chính của luận án là họ vật liệu PB có cấu trúc mạng tinh thể mở rất thuận lợi cho quá trình chèn/trích xuất của các ion kim loại khác để tổng hợp thành các loại vật liệu có cấu trúc pha tạp 1, 2 nguyên tố khác nhau. Tính chất của vật liệu cũng có thể được tùy chỉnh bằng cách điều chỉnh chúng loại, hàm lượng của ion kim loại pha tạp. Những phương pháp biến tính giúp PB trở thành vật liệu thích hợp sử dụng trong siêu tụ điện với điện dung riêng lớn, tuổi thọ cao....

Việc làm chủ các thiết bị chuyển hóa và tích trữ năng lượng là rất cần thiết. Vật liệu điện cực đóng vai trò quyết định chất lượng của thiết bị. Vật liệu Prussian blue có cấu trúc tinh thể đặc trưng và thuận lợi cho quá trình chèn/trích xuất các ion kim loại vào/ra khỏi mạng tinh thể. Thành phần có thể điều chỉnh dễ dàng mang lại tính linh hoạt trong hiệu suất, kiểm soát được hình thái và cấu trúc nên chúng phù hợp cho ứng dụng làm vật liệu điện cực cho pin và siêu tụ điện. Vì vậy đề tài luận án **“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M=Fe, Ni, Co, Ce)**

**định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện”** là cần thiết và có ý nghĩa khoa học.

**2. Sự không trùng lặp của luận án với những luận án trong nước và nước ngoài**  
Luận án tập trung phân tích thành phần, cấu trúc, tính chất của PB và PBAs, các phương pháp tổng hợp. Luận án chỉ ra ưu nhược điểm của từng phương pháp qua đó đề xuất phương pháp phù hợp để nghiên cứu. Luận án đã tổng hợp vật liệu trên cơ sở hexacyanoferrate, đánh giá cấu trúc, tính chất vật liệu và thiết kế siêu tụ điện và nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả làm việc của siêu tụ điện. Như vậy nội dung luận án không trùng lặp với các công trình đã được công bố trong và ngoài nước.

**3. Tính trung thực trong trích dẫn tài liệu và các công trình NCS công bố**

Luận án đã sử dụng 111 tài liệu tham khảo, và chủ yếu bằng tiếng Anh, được cập nhật đến năm 2024, các tài liệu tham khảo được trích dẫn trung thực.

**4. Sự phù hợp giữa tên luận án với nội dung nghiên cứu và mã số chuyên ngành**

Tên luận án phù hợp với nội dung nghiên cứu và nội dung nghiên cứu phù hợp với chuyên ngành Khoa học vật chất, mã số 9440113.

**5. Về phương pháp nghiên cứu, độ tin cậy của những kết quả nghiên cứu:**

Các kết quả nghiên cứu của luận án được thực hiện bằng các phương pháp nghiên cứu và đặc trưng hiện đại, có tính khoa học và độ tin cậy cao. Tác giả đã sử dụng phương pháp đồng kết tủa để tổng hợp các loại vật liệu PB khác nhau. Đây là phương pháp phổ biến, dễ thực hiện và có tính tin cậy cao trong chế tạo các loại vật liệu ferrate nói chung.

Các phương pháp đặc trưng tính chất vật liệu như XRD, SEM-EDX, IR... được thực hiện trên các thiết bị hiện đại, kết quả rõ ràng và tin cậy. Đặc tính điện hóa được thực hiện trên thiết bị Autolab có phép đưa ra kết quả đầy đủ của đường cong CV, GCD, EIS... để khảo sát phản ứng điện hóa, quá trình phóng nạp và tổng trở của vật liệu điện cực nên có tính khoa học và độ tin cậy cao.

**6. Nội dung nghiên cứu, và những đóng góp mới**

**Nội dung chính của luận án như sau:**

Tổng hợp và khảo sát tính chất, đặc trưng điện hóa trong hệ siêu tụ điện của vật liệu CeHCF bằng phương pháp đồng kết tủa, thu được vật liệu có độ tinh sạch

cao, độ kết tinh cao, điện dung riêng đạt 85,8 F/g ở tốc độ quét thế 5 mV/s với chất điện ly là dung dịch KOH 3M.

Tổng hợp, biến tính với một số chất hoạt động bề mặt và khảo sát tính chất, đặc trưng điện hóa của vật liệu FeHCF. Vật liệu thu được có điện dung riêng đạt 186 F/g ở mật độ dòng 0,5 A/g với chất điện ly là dung dịch K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

Tổng hợp và khảo sát đặc trưng vật liệu pha tạp Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF với tỷ lệ hàm lượng nguyên tố Ni:Co khác nhau. Kết quả khảo sát đặc trưng điện hóa trong siêu tụ điện với chất điện ly KOH 2M cho điện dung riêng lớn đạt 1086 F/g tại 1,0 A/g, khả năng duy trì điện dung riêng 87,7% sau 2000 chu kỳ liên tục.

Tổng hợp và khảo sát tính chất của vật liệu Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF giàu Na thu được vật liệu Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF (II) có điện dung riêng 303,15 F/g tại 1,0 A/g trong hệ siêu tụ điện với chất điện ly Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 M.

#### *Những đóng góp mới của luận án:*

Đã điều chế thành công nhiều hệ vật liệu gốc hexacyanoferrate như CeHCF, FeHCF, Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF và Na-Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF. Đã nghiên cứu và khẳng định được đặc tính giả tụ dạng xe kẽ khi lưu trữ K<sup>+</sup> hoặc Na<sup>+</sup> trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

Đã nghiên cứu và nêu bật được vai trò của các kim loại chuyển tiếp là Ni và Co trong việc nâng cao hiệu năng điện hóa của vật liệu hexacyanoferrate. Đã nghiên cứu tỉ lệ thành phần Ni và Co và thu được vật liệu Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF có hiệu quả điện hóa cao nhất trong hệ siêu tụ điện bất đối xứng với dung dịch điện ly KOH 2M.

Đã nghiên cứu và khẳng định việc đưa thêm ion Na<sup>+</sup> vào thành phần của Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub> là phương pháp đơn giản nhưng có hiệu quả cao để tăng cường hiệu suất điện hóa của vật liệu để lưu trữ Na<sup>+</sup> trong nước.

Các đóng góp mới kể trên có ý nghĩa khoa học và thực tiễn lớn trong lĩnh vực nghiên cứu về khoa học vật liệu, đã định hướng được các phương pháp mới trong chế tạo, biến tính vật liệu hexacyanoferrate có cấu trúc tinh thể phản ứng oxi hóa khử phù hợp cho mục đích chế tạo siêu tụ điện với hiệu ứng giả tụ điện cao.

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

**Ưu điểm:** Luận án có bố cục hợp lý, nội dung phong phú, trình bày rõ ràng, logic dễ theo dõi.

### *Các vấn đề cần trao đổi*

- Thống nhất danh pháp hóa học trong suốt luận án, nên thống nhất theo tiếng anh.

- Thống nhất cách trình bày đơn vị,  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{mmol}$  hay  $\text{mol}^{-3}$ ,  $\text{mAg}^{-1}$  hay  $\text{mA/g}$ ,  $\text{s/giọt}$  hay  $\text{giây/giọt}$ ,  $\text{giờ}$  hay  $\text{h}$ ?

- Làm rõ điều kiện đo một số thông số: đo tổng trở, phân tích nhiệt, XRD, ...

- Một số kết quả đo đặc nên luận giải cụ thể hơn (kết quả đo đường cong CV, kết quả EDX).

- Xem xét kết quả so sánh bảng 3.13 với các loại vật liệu sử dụng chất điện ly khác ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ). Thông thường, dùng KOH sẽ cho điện dung riêng cao hơn so với chất điện ly khác. Nên so sánh điện dung riêng, tuổi thọ phóng nạp của vật liệu trên cùng chất điện ly và mật độ dòng.

### **8. Chất lượng các công trình công bố**

Nghiên cứu sinh đã công bố 03 bài báo trên tạp chí quốc tế uy tín (Q1). các công trình đã phản ánh trung thực nội dung của luận án. Như vậy theo qui định NCS có đủ các công trình công bố đối với luận án TS.

### **9. Đánh giá chung:**

Luận án có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, các nội dung không trùng lặp với các công trình công bố trước đây và đáp ứng yêu cầu của luận án TS chuyên ngành Khoa học vật chất. Bản tóm tắt luận án phù hợp và phản ánh trung thành các nội dung cơ bản của luận án. Người nhận xét đánh giá cao kết quả của công trình "**Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M=Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện**" và năng lực của NCS, Tôi hoàn toàn đồng ý để NCS Vũ Văn Thủy được bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án cấp Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và nhận học vị tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 2 tháng 11 năm 2025

**Người nhận xét**

(ghi rõ họ tên)



**PGS. TS Nguyễn Mạnh Tường**

## BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên người nhận xét luận án: Ngô Thị Lan

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Học viện Kỹ thuật quân sự

Họ và tên nghiên cứu sinh: Vũ Văn Thủy

Thầy hướng dẫn:

Người hướng dẫn 1: PGS.TS. Trần Việt Thứ - Học viện Kỹ thuật quân sự, Bộ Quốc phòng

Người hướng dẫn 2: TS. Nguyễn Sĩ Hiếu - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tên đề tài luận án: *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ prussian blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện*

Ngành Hoá vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

### **Nội dung nhận xét:**

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

Trong bối cảnh nhu cầu lưu trữ năng lượng tăng cao do phát triển năng lượng tái tạo, vật liệu họ Prussian Blue (PB/PBA) có ưu điểm về cấu trúc mở, điều chế đơn giản, giá thành thấp và khả năng chèn ion tốt, là hướng vật liệu hứa hẹn cho pin ion và siêu tụ nước. Việc nghiên cứu tổng hợp, điều chỉnh cấu trúc, đánh giá hiệu suất điện hóa của các MHCF và ứng dụng vào siêu tụ điện lai có ý nghĩa cả về khoa học cơ bản lẫn ứng dụng trong thiết bị lưu trữ năng lượng có tính thời sự và thực tiễn cao.

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

Tổng quan của luận án được trình bày rõ ràng. Việc lựa chọn CeHCF, FeHCF, Ni<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>HCF và Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>HCF cùng việc kết hợp kim loại chuyển tiếp và giàu Na<sup>+</sup> là hướng mới gần đây trên thế giới, cho thấy tính mới và không trùng lặp hợp lý. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, đúng quy cách, không thấy dấu hiệu sao chép.

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

Tên đề tài phản ánh đúng nội dung trọng tâm: tổng hợp vật liệu MHCF và ứng dụng cho siêu tụ điện. Nội dung phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ và mã số chuyên ngành. Cấu trúc luận án logic, nhất quán.

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

Luận án sử dụng phương pháp tổng hợp hóa ướt (đồng kết tủa & điều biến thành phần) cùng các kỹ thuật phân tích hiện đại như XRD, SEM, TEM, FTIR, XPS, TGA để xác định cấu trúc, hình thái, và CV, GCD, EIS để đánh giá điện hóa. Phương pháp phù hợp, cập nhật, kết quả đáng tin cậy.

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

- Tổng hợp 4 hệ vật liệu MHCF khác nhau và làm rõ cơ chế giả tự dạng xen cài của chúng.
- Chỉ ra tỷ lệ Ni:Co tối ưu = 1:2 trong Ni<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>HCF cho hiệu suất cao nhất.
- Chứng minh việc làm giàu Na<sup>+</sup> trong Ni-Co HCF giúp tăng dung lượng và cải thiện khuếch tán ion.
- Chế tạo siêu tụ lai nước với mật độ năng lượng cao và độ bền chu kỳ tốt (>87% sau 2000 chu kỳ). Có đóng góp mới rõ ràng cho hướng phát triển vật liệu siêu tụ điện nước.

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

Ưu điểm:

Luận án có cấu trúc nghiên cứu mạch lạc, số liệu nhiều và thuyết phục.

- Kết quả có đối chiếu so sánh và giải thích rõ.
- Đóng góp khoa học rõ ràng về tối ưu thành phần và cơ chế lưu trữ ion.

Hạn chế:

- Chưa đánh giá sâu độ ổn định cấu trúc sau chu kỳ dài bằng XRD sau chu kỳ.
- Cần làm rõ khả năng mở rộng quy mô và giá thành khi ứng dụng thực tế.

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

Nghiên cứu sinh đã công bố 03 bài báo ISI Q1, trong đó có Dalton Transactions và Journal of Nanoparticle Research, đều thuộc WoS, có phân biệt quốc tế. Vượt mức công bố so với yêu cầu tối thiểu của luận án tiến sĩ tại Việt Nam.

8. Kết luận chung:

Luận án đạt yêu cầu về nội dung và hình thức của luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ.

Bản tóm tắt phản ánh trung thực nội dung luận án.

Đề nghị cho phép nghiên cứu sinh bảo vệ cấp Học viện và xét cấp bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, Ngày 03 tháng 11 năm 2025

Người nhận xét



NGÔ THỊ LAN

**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM**

**Độc lập - Tự do - Hạnh phúc**

**BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên người nhận xét luận án: Nguyễn Trung Dũng

Học hàm, học vị: PGS.TS

Cơ quan công tác: Học viện Kỹ thuật Quân sự/Bộ Quốc Phòng

Họ và tên nghiên cứu sinh: Vũ Văn Thủy

Người hướng dẫn: PGS.TS. Trần Việt Thứ

TS. Ngô Sĩ Hiếu

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng làm điện cực cho siêu tụ điện

Ngành: Hoá vô cơ

Mã số: 9440113

**Nội dung nhận xét:**

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

Sự nóng lên toàn cầu và cạn kiệt nhiên liệu hóa thạch đang thúc đẩy nhu cầu phát triển các công nghệ năng lượng xanh và lưu trữ năng lượng bền vững. Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu và làm chủ vật liệu điện cực cho các thiết bị lưu trữ điện hóa là rất cần thiết và mang tính thời sự cao. Các vật liệu họ Prussian Blue (PBAs) với cấu trúc mạng tinh thể mở, khả năng chèn/giải ion kim loại linh hoạt và độ ổn định cao đang nổi lên như ứng viên tiềm năng cho siêu tụ điện thế hệ mới. Ở Việt Nam, lĩnh vực này còn ít được khai thác, các kết quả nghiên cứu còn hạn chế, chưa tương xứng với tiềm năng ứng dụng thực tế. Đề tài góp phần xây dựng cơ sở khoa học cho việc tổng hợp, đặc trưng và tối ưu hóa các vật liệu điện cực PBAs. Kết quả nghiên cứu đóng góp mới về mối quan hệ giữa cấu trúc – thành phần – tính chất điện hóa của vật liệu. Luận án có ý nghĩa thực tiễn khi hướng tới chế tạo vật liệu lưu trữ năng lượng có chi phí thấp, thân thiện môi trường và phù hợp điều kiện phòng thí nghiệm trong nước. Đây là hướng nghiên cứu hiện đại, phù hợp với xu thế phát triển năng lượng bền vững toàn cầu.

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

Qua quá trình rà soát, đối chiếu với các công trình nghiên cứu, luận văn và luận án đã công bố trong và ngoài nước, đề tài của nghiên cứu sinh không trùng lặp với bất kỳ công trình nào đã được công bố. Hướng nghiên cứu tập trung vào tổng hợp và khảo sát vật liệu họ Prussian Blue (MHCF) với các kim loại chuyển tiếp khác

nhau (Fe, Ni, Co, Ce) cho ứng dụng siêu tụ điện, là một hướng mới, có tính kế thừa nhưng vẫn đảm bảo tính sáng tạo và đóng góp riêng. Các kết quả và phương pháp nghiên cứu thể hiện rõ dấu ấn cá nhân của tác giả trong việc lựa chọn nguyên liệu, quy trình tổng hợp và định hướng ứng dụng. Toàn bộ số liệu, bảng biểu và hình ảnh trong luận án đều có nguồn gốc rõ ràng, được trích dẫn trung thực, chính xác và đầy đủ theo quy chuẩn khoa học hiện hành. Các tài liệu tham khảo được trình bày nhất quán, cập nhật, bao quát cả nguồn trong nước và quốc tế, phản ánh tính thận trọng, khách quan trong nghiên cứu khoa học.

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

Tên đề tài phù hợp và phản ánh chính xác nội dung nghiên cứu của luận án. Các nội dung được triển khai tập trung vào việc tổng hợp, đặc trưng cấu trúc, khảo sát tính chất điện hóa và định hướng ứng dụng vật liệu họ Prussian Blue làm điện cực cho siêu tụ điện, đúng như mục tiêu nêu trong tên đề tài. Luận án đảm bảo sự thống nhất giữa phạm vi nghiên cứu, phương pháp thực hiện và kết quả đạt được, không có sự chênh lệch hoặc mở rộng vượt quá phạm vi của tên gọi. Nội dung nghiên cứu mang tính liên ngành giữa hóa học vô cơ – vật liệu – điện hóa ứng dụng, hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ (mã số 9.44.01.12). Kết quả của luận án góp phần mở rộng hướng nghiên cứu vật liệu vô cơ ứng dụng trong lĩnh vực năng lượng sạch, phù hợp định hướng phát triển của chuyên ngành và yêu cầu thực tiễn hiện nay.

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

Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án đảm bảo độ tin cậy cao và tính hiện đại, phù hợp với mục tiêu và nội dung của đề tài. Quy trình tổng hợp vật liệu MHCF được thiết kế khoa học, có kiểm soát các thông số ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của sản phẩm. Các kỹ thuật phân tích hiện đại như XRD, FT-IR, SEM, TEM, EDX, XPS, BET, CV, GCD, EIS được sử dụng đồng bộ và logic, giúp đánh giá toàn diện cấu trúc, hình thái, diện tích bề mặt và đặc tính điện hóa của vật liệu. Dữ liệu thu được có độ chính xác cao, được xử lý hợp lý và so sánh với các kết quả công bố quốc tế, cho thấy tính khách quan và độ tin cậy của nghiên cứu. Phương pháp luận của luận án vừa kế thừa những kỹ thuật phổ biến trong nghiên cứu vật liệu vô cơ, vừa thể hiện tính cập nhật và hiện đại của lĩnh vực năng lượng lưu trữ.

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

Những đóng góp mới chính của Luận án bao gồm:

1. Điều chế thành công nhiều hệ vật liệu mới gốc hexacyanoferrate gồm: CeHCF, FeHCF, Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF và Na-Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>HCF. Các vật liệu tổng hợp đều thể

hiện đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ ion  $K^+$  hoặc  $Na^+$  trong dung dịch điện ly nước, chứng minh khả năng ứng dụng cho siêu tụ điện dung môi nước.

2. Làm rõ vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni và Co trong việc cải thiện hiệu suất điện hoá của hệ hexacyanoferrate:

Nghiên cứu tỷ lệ giữa Ni và Co trong  $Ni_xCo_yHCF$ , xác định  $Ni_1Co_2HCF$  có hiệu suất điện hoá cao nhất. Khi lắp ghép thành siêu tụ bất đối xứng trong dung dịch KOH 2M, hệ này thể hiện dung lượng cao và độ bền tốt. Kết quả cho thấy hợp kim hexacyanoferrate Ni-Co là vật liệu điện cực triển vọng cho siêu tụ điện dung môi nước hiệu suất cao.

3. Đề xuất và chứng minh chiến lược pha  $Na^+$  vào cấu trúc  $Ni_xCo_yHCF$ :

Việc bổ sung  $Na^+$  giúp tăng khả năng khuếch tán ion và hoạt tính điện hoá, từ đó nâng cao hiệu suất lưu trữ năng lượng.  $Na-Ni_3Co_3HCF$  đạt điện dung riêng cao (303,15 F/g tại 1 A/g), năng lượng 166,15  $\mu Wh/cm^2$ , duy trì 83,7% điện dung sau 2000 chu kỳ. Kết quả này khẳng định hướng "doping  $Na^+$ " là giải pháp đơn giản và hiệu quả để nâng cao tính năng điện hoá của vật liệu hexacyanoferrate.

Những đóng góp mới này đã được thể hiện trong các công bố trên các tạp chí Journal of Nanoparticle Research, 2024. 26(4): p. 77 (tạp chí ISI uy tín Q2, IF=2.4), Dalton Transactions 2024. 53(42): p. 17333-17342 (tạp chí ISI uy tín, Q2, IF=3.3) tin Q1) và New Journal of Chemistry, 2025 (tạp chí ISI, uy tín Q1, IF=3.4).

Luận án đã đóng góp những kết quả mới cho khoa học vật liệu vô cơ, đặc biệt trong lĩnh vực vật liệu Prussian Blue Analogues ứng dụng cho siêu tụ điện. Nghiên cứu đã làm rõ mối quan hệ giữa cấu trúc - thành phần - tính chất điện hóa, đồng thời đề xuất hướng pha tạp  $Na^+$  để nâng cao hiệu suất lưu trữ năng lượng. Các kết quả có ý nghĩa thực tiễn, góp phần phát triển vật liệu năng lượng xanh, an toàn, chi phí thấp. Kết quả nghiên cứu có thể ứng dụng trong sản xuất thiết bị lưu trữ năng lượng, phục vụ nhu cầu dân dụng, công nghiệp và quốc phòng.

Luận án có ý nghĩa khoa học rõ rệt khi làm sáng tỏ cơ chế lưu trữ điện tích dạng giả tụ của vật liệu họ Prussian Blue, đồng thời chứng minh vai trò của Ni, Co và  $Na^+$  trong cải thiện hiệu suất điện hoá. Các kết quả thu được có giá trị thực tiễn và định hướng cho thiết kế vật liệu điện cực mới trong siêu tụ điện thế hệ xanh.

Phương pháp nghiên cứu được lựa chọn hiện đại, phù hợp và có độ tin cậy cao, được kiểm chứng qua các phép đo XRD, SEM, FTIR, XPS, EIS, CV, GCD. Các số liệu được xử lý khoa học, lặp lại tốt, bảo đảm tính chính xác và khách quan của kết quả nghiên cứu.

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

Ưu điểm: Luận án có nội dung thực nghiệm lớn, bám sát định hướng nghiên cứu về vật liệu lưu trữ năng lượng mới; bố cục hợp lý, gồm đầy đủ phần tổng quan, thực nghiệm và thảo luận kết quả. Các chương được trình bày mạch lạc, số liệu thực nghiệm đầy đủ, có so sánh và đánh giá cụ thể. Tác giả sử dụng các phương pháp

hiện đại (XRD, SEM, TEM, EIS, CV, GCD...) để chứng minh đặc trưng vật liệu và tính chất điện hóa, đảm bảo độ tin cậy cao.

Nhược điểm:

Phần mở đầu chưa làm rõ được khoảng trống nghiên cứu

Phần kết luận chưa nêu rõ giới hạn của nghiên cứu và định hướng phát triển tiếp.

Phần lớn tài liệu tham khảo tập trung trong giai đoạn 2020–2023, phản ánh tác giả đã cập nhật tốt các công trình nghiên cứu gần đây về vật liệu Prussian Blue và siêu tụ điện. Tuy nhiên, số lượng tài liệu năm 2024–2025 còn ít, có thể bổ sung thêm các công trình quốc tế mới để tăng tính thời sự và chiều sâu cho phần tổng quan.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỳ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (*cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phân biệt, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO*).

Luận án đã công bố 03 công trình nghiên cứu trên các tạp chí quốc tế ISI uy tín Q2 và Q1 bao gồm *Journal of Nanoparticle Research, Dalton Transactions, và New Journal of Chemistry*. Các công trình này có giá trị khoa học cao, tập trung làm nổi bật vai trò hiệp đồng của Ni và Co trong hệ hexacyanoferrate, kết luận  $Ni_1Co_2HCF$  cho hiệu quả điện hóa vượt trội cho siêu tụ điện dung môi nước. Nghiên cứu cũng khẳng định các hệ vật liệu này đều có đặc tính giả tụ dạng xen kẽ và để xuất chiến lược tăng cường hiệu suất lưu trữ ion  $Na^+$  bằng cách đưa thêm  $Na^+$  vào thành phần.

#### 8. Kết luận chung

Luận án của nghiên cứu sinh Vũ Văn Thuý có tính mới, nội dung nghiên cứu thực nghiệm lớn, việc trích dẫn tài liệu tham khảo đầy đủ, rõ ràng và trung thực. Luận án đáp ứng các yêu cầu về nội dung và hình thức của luận án Tiến sĩ khoa học vật chất ngành Hoá vô cơ. Bản tóm tắt phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án. Luận án có thể đưa ra bảo vệ trước hội đồng đánh giá luận án cấp Học viện Hà Nội, Ngày 04 tháng 11 năm 2025

Người nhận xét



PGS.TS Nguyễn Trung Dũng

## BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Người nhận xét luận án: Phạm Thị Năm.

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác của người nhận xét: Viện Khoa học vật liệu, VAST.

Họ và tên nghiên cứu sinh: Vũ Văn Thủy

Thầy hướng dẫn: PGS.TS. Trần Viết Thứ; TS. Nguyễn Sĩ Hiếu

Đề tài: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M=Fe, Ni, Co, Ce), định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

Ngành: Hoá Vô cơ

Mã số: 9.44.01.13

### Nội dung nhận xét

#### **1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của Đề tài Luận án.**

Đề tài luận án tập trung vào nghiên cứu các vật liệu có tiềm năng lớn trong ứng dụng lưu trữ năng lượng, đặc biệt là trong các thiết bị điện hóa như pin và siêu tụ điện. Đây là một lĩnh vực đang được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm bởi tiềm năng nghiên cứu và ứng dụng thực tế của nó, với mục tiêu giải quyết vấn đề lưu trữ năng lượng bền vững. Luận án đã phát triển thành công một số vật liệu trên cơ sở Prussian Blue và nghiên cứu tính chất điện hóa của các vật liệu này nhằm ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện. Vì vậy, đề tài luận án của NCS. Vũ Văn Thủy vừa có ý nghĩa khoa học vừa có ý nghĩa thực tiễn. Cách đặt vấn đề và giải quyết vấn đề của luận án đáp ứng yêu cầu của một đề tài luận án tiến sĩ.

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

Các kết quả tra cứu thông tin khoa học ở thời điểm hiện tại cho thấy các kết quả trong Luận án không có sự trùng lặp so với các đồ án, luận văn hay luận án khác ở trong và ngoài nước. Các thông tin tham khảo được trích dẫn trung thực, đầy đủ, rõ ràng.

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

Nội dung của Luận án hoàn toàn phù hợp với tiêu đề, chuyên ngành Hóa vô cơ và mã số của chuyên ngành 9440113.

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

Trong luận án, tác giả sử dụng các phương pháp đồng kết tủa để tổng hợp vật liệu và kỹ thuật nghiên cứu hiện đại như phổ XRD, TGA, FTIR, SEM, TEM, EDX. Đặc biệt sử dụng phương pháp điện hóa hiện đại như CV, GCD, EIS để đánh giá khả năng làm siêu tụ điện của vật liệu. Đây là các phương pháp hiện đại, giúp đánh giá toàn diện các đặc tính của vật liệu nghiên cứu, đảm bảo độ chính xác và tin cậy của kết quả luận án.

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

Luận án có khối lượng kết quả phong phú với một số đóng góp mới sau:

- Luận án đã tổng hợp thành công một số hệ vật liệu gốc hexacyanoferrate gồm CeHCF, FeHCF,  $Ni_xCo_yHCF$ ,  $Na-Ni_xCo_yHCF$  bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả phân tích bằng các phương pháp hiện đại có độ tin cậy cao đã chỉ ra các hệ vật liệu chế tạo đều có đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ  $K^+$  hoặc  $Na^+$  trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

- Luận án đã nghiên cứu và đánh giá được vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni và Co trong việc nâng cao hiệu suất điện hóa cho hệ hexacyanoferrate. Kết quả cho thấy hệ vật liệu  $Ni_1Co_2HCF$  cho hiệu quả điện hóa cao nhất khi sử dụng lắp ghép siêu tụ bất đối xứng dung dịch điện ly KOH 2M, tiềm năng hứa hẹn làm điện cực hiệu suất cao cho số tụ điện dung môi nước.

- Luận án đã nghiên cứu chứng minh việc bổ sung thêm  $Na^+$  vào thành phần của  $Ni_xCo_y$  giúp nâng cao hiệu suất điện hóa cho hệ vật liệu hexacyanoferrate để lưu trữ ion  $Na^+$  trong nước.

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

Luận án được trình bày cẩn thận, đẹp, ít lỗi, có nội dung khoa học, logic. Luận án có khối lượng kết quả phong phú. Các kết quả nghiên cứu được phân tích, đánh giá hiện đại, có độ tin cậy và những kết luận phù hợp với cách đặt vấn đề. Tuy vậy, để hoàn chỉnh Luận án, tác giả cần chỉnh sửa theo một số góp ý trao đổi dưới đây:

+ Thống nhất vật liệu điện cực âm trong lời text trang 37 và hình 2.2, sử dụng vật liệu là cacbon hoạt tính hay graphite.

+ Chỉnh sửa văn phong một số câu cho rõ nghĩa. Ví dụ câu mở đầu mục 3.2.1, trang 49, để người đọc tránh hiểu lầm vật liệu FeHCF và PB là 2 chất khác nhau.

+ Sửa một số lỗi format: Bảng 3.11 (trang 69-70), bảng 3.13 (trang 72-73), bảng 3.18 (trang 88-89) cần đưa về cùng trang.

Câu hỏi trao đổi: NCS có thể cho biết cấu trúc vật liệu có ảnh hưởng như thế nào đến tính chất, khả năng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện?

**7. Nội dung Luận án đã được công bố trên tạp chí, Kỷ yếu Hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố**

Nghiên cứu sinh đã công bố được 03 công trình khoa học liên quan đến nội dung luận án trên các tạp chí chuyên ngành quốc tế có chất lượng cao SCIE, Q1. Các công trình khoa học rất có giá trị trong lĩnh vực nghiên cứu có liên quan tới nội dung luận án của nghiên cứu sinh.

**8. Kết luận chung**

Luận án của NCS. Vũ Văn Thùy đáp ứng tốt các yêu cầu của Luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa Vô cơ.

Bản Tóm tắt Luận án phản ánh trung thực những nội dung cơ bản của Luận án.

Luận án của NCS. Vũ Văn Thùy có thể đưa ra bảo vệ ở cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

*Hà Nội, ngày 3 tháng 11 năm 2025*

**Người nhận xét**



**TS. Phạm Thị Năm**

## BẢN NHẬN XÉT/ PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên người nhận xét luận án: Nguyễn Trần Hùng

Học hàm, học vị: PGS.TS

Cơ quan công tác: Viện Vật liệu, Sinh học và Môi trường

Họ và tên nghiên cứu sinh: Vũ Văn Thúy

Thầy hướng dẫn: PGS.TS Trần Viết Thứ và TS Nguyễn Sỹ Hiếu

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ prussian blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9440113

Nội dung nhận xét:

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

Đề tài luận án có tính cần thiết và thời sự cao trong bối cảnh cạn kiệt nhiên liệu hoá thạch và biến đổi khí hậu toàn cầu đòi hỏi các giải pháp lưu trữ năng lượng hiệu suất cao, sạch và chi phí thấp. Siêu tụ điện, đặc biệt là siêu tụ điện lai, là thiết bị quan trọng bậc cầu giữa pin (mật độ năng lượng cao) và tụ điện truyền thống (mật độ công suất cao). Luận án tập trung vào vật liệu họ Prussian Blue Analogues (PBAs), một lớp vật liệu điện cực có nhiều triển vọng do cấu trúc khung mở, khả năng điều chỉnh thành phần linh hoạt, quy trình tổng hợp đơn giản và chi phí thấp. Việc nghiên cứu một cách có hệ thống ảnh hưởng của thành phần kim loại (M = Ce, Fe, Ni, Co) đến cấu trúc và tính chất điện hoá (lưu trữ ion  $K^+$  và  $Na^+$ ) cung cấp các hiểu biết khoa học giá trị về mối quan hệ cấu trúc-hiệu suất trong các vật liệu MHCF. Nghiên cứu định hướng phát triển điện cực cho siêu tụ điện sử dụng dung dịch điện ly trong môi trường nước. Hệ thống này có ưu điểm vượt trội về độ an toàn (không cháy nổ) và chi phí thấp so với các hệ thống sử dụng dung môi hữu cơ, phù hợp với định hướng phát triển các thiết bị lưu trữ năng lượng quy mô lớn và bền vững.

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

Chương 1 Tổng quan được trình bày chi tiết, bao quát các khía cạnh cơ bản về cấu trúc vật liệu PBAs, các phương pháp tổng hợp và ứng dụng làm siêu tụ điện. Tác giả đã tổng quan các nghiên cứu chuyên sâu về hệ vật liệu Fe-Ni-CoHCF và tình hình nghiên cứu vật liệu PBAs tại Việt Nam. Qua tổng quan, có thể thấy hướng nghiên cứu của luận án là không trùng lặp. Mặc dù vật liệu PBAs đã được nghiên cứu nhiều, việc khảo sát *so sánh hệ thống* các vật liệu MHCF với M = Ce, Fe, Ni/Co(III) và Ni/Co(II) giàu Na trong cùng một công trình, đặc biệt là tối ưu hóa hệ Ni-Co cho lưu trữ ion  $K^+$  và  $Na^+$ , là một hướng đi có tính mới.

Luận án đã trích dẫn 111 tài liệu tham khảo. Các trích dẫn rõ ràng, đầy đủ và hỗ trợ cho các lập luận khoa học.

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

Các nội dung chính của luận án bao gồm quy trình tổng hợp các hệ CeHCF, FeHCF,  $Ni_xCo_yHCF(III)$  và  $Ni_xCo_yHCF(II)$  giàu Na, đánh giá khả năng tích trữ năng lượng của siêu tụ điện.

Như vậy nội dung nghiên cứu của luận án hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành Hoá vô cơ (mã số 9440113). Tên của luận án phản ánh đầy đủ các nội dung nghiên cứu.

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

Luận án sử dụng các phương pháp nghiên cứu hiện đại, phù hợp với nội dung nghiên cứu và có độ tin cậy cao trong lĩnh vực khoa học vật liệu và điện hoá:

- Phương pháp đồng kết tủa là phương pháp phổ biến, hiệu quả, dễ triển khai và có khả năng mở rộng quy mô.

- Các kỹ thuật như XRD, SEM-EDX, TEM, FTIR, TGA, XPS là các phương pháp tiêu chuẩn để xác định cấu trúc pha, hình thái, thành phần và trạng thái oxy hóa của vật liệu.

- Các kỹ thuật điện hóa như CV, GCD và EIS được thực hiện và cung cấp đầy đủ thông tin về cơ chế lưu trữ, dung lượng, hiệu suất và độ bền của vật liệu điện cực.

Các dữ liệu thực nghiệm được trình bày rõ ràng và các phân tích đều có cơ sở khoa học và đáng tin cậy.

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

Luận án đã thu được nhiều kết quả mới, có giá trị khoa học, thể hiện qua 03 công bố ISI Q1. Các đóng góp mới chính bao gồm:

- Luận án đã tổng hợp và khảo sát 4 hệ MHCF. Đã chứng minh CeHCF (cấu trúc lục giác) không phù hợp do dung riêng thấp (96,0 F/g). Hệ FeHCF(II) (cấu trúc lập phương) cho khả năng lưu trữ  $K^+$  tốt (466,0 F/g tại mật độ dòng 5 mV/s).

- Luận án đã tối ưu hóa hệ  $Ni_xCo_yHCF(III)$  cho siêu tụ điện  $K^+$ . NCS đã chứng minh hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni và Co, tối ưu hóa tỉ lệ Ni:Co = 1:2 ( $Ni_1Co_2HCF$ ) trong môi trường điện ly KOH 2M. Vật liệu này đạt điện dung riêng rất cao (1068,8 F/g tại mật độ dòng 1 A/g) và hiệu suất Coulombic (100% tại mật độ dòng  $\geq 2$  A/g). Thiết bị lai bất đối xứng  $Ni_1Co_2HCF//AC$  cho hiệu suất tốt (74,4  $\mu Wh/cm^2 @ 750 \mu W/cm^2$ ) và độ bền 87,7% sau 2000 chu kỳ.

- Luận án đã phát triển hệ  $Ni_xCo_yHCF(II)$  giàu Na cho siêu tụ điện  $Na^+$ . Vật liệu  $Na-Ni_3Co_1HCF(II)$  cho lưu trữ ion  $Na^+$  (trong  $Na_2SO_4$  1M). Vật liệu này cho thấy hiệu suất điện hoá được cải thiện đáng kể so với vật liệu không giàu Na, đạt  $C_s = 303,15$  F/g @ 1

A/g. Thiết bị lai Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF//AC cũng cho thấy hiệu suất cao (166,15  $\mu$ Wh/cm<sup>2</sup> @ 1800  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>) và độ bền tốt (83,7% sau 2000 chu kỳ).

**Độ tin cậy:** Các kết quả này có độ tin cậy cao, được phân tích sâu bằng các phương pháp hiện đại (XPS, TGA, v.v.) và đã được thẩm định, công bố trên các tạp chí uy tín.

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

### Ưu điểm:

- Luận án có hàm lượng khoa học cao, giải quyết trọn vẹn các mục tiêu đề ra. Dữ liệu thực nghiệm phong phú, được phân tích và biện luận chi tiết, bám sát các lý thuyết nền tảng về điện hoá và vật liệu.

- Bố cục luận án logic, bao gồm 3 chương nội dung chính (Tổng quan, Thực nghiệm, Kết quả và Thảo luận). Chương 3, đi từ sàng lọc (CeHCF, FeHCF) đến tối ưu hóa (NiCoHCF) và nghiên cứu vật liệu mới (Na-rich NiCoHCF), đảm bảo khoa học và chặt chẽ.

- Luận án được trình bày rõ ràng, chuyên nghiệp. Các hình ảnh (SEM, TEM), phổ đồ (XRD, XPS, FTIR) và đồ thị (CV, GCD, EIS) có chất lượng cao, sắc nét, dễ quan sát.

### Nhược điểm:

- Một số lỗi định dạng nhỏ về ký hiệu hoá học trong Mục lục và các bảng, cần rà soát và chỉnh sửa.

- Phần 3.5 (So sánh các hệ vật liệu) chủ yếu trình bày lại phổ đồ CV và GCD. Phần này sẽ có giá trị cao hơn nếu NCS bổ sung một bảng so sánh định lượng chi tiết và biện luận sâu hơn về *nguyên nhân* của sự khác biệt hiệu suất giữa 4 hệ vật liệu (ảnh hưởng của cấu trúc lục giác so với lập phương, ảnh hưởng của kích thước ion so với, ảnh hưởng của pH điện ly).

### Câu hỏi:

a. Hệ Ni<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>HCF(III) (1068,8 F/g trong KOH) và hệ Na-Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>HCF(II) (303,15 F/g trong Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) chênh lệch điện dung riêng rất lớn. NCS có thể phân tích sâu hơn:

- Yếu tố nào đóng vai trò quyết định đến sự chênh lệch này: bản chất ion (K<sup>+</sup> so với Na<sup>+</sup>), môi trường điện ly (KOH) so với Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hay trạng thái oxy hóa của Fe trong tiền chất (Fe(III) so với Fe(II))?

- Kích thước ô mạng của hệ Fe(II) (a = 10,08 Å) nhỏ hơn hệ Fe(III) (a = 10,22 Å). Điều này ảnh hưởng thế nào đến động học xen cái của K<sup>+</sup> và Na<sup>+</sup>?

b. Về cơ chế điện hoá, tại mục 3.4.2, NCS cho rằng hoạt tính oxi hóa khử chủ yếu liên quan đến cặp Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> và Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> "không hoạt động điện hóa" trong cửa sổ điện thế này. Tuy nhiên, tại mục 3.3.2, NCS lại giải thích hiệu suất cao là do "hiệu ứng hiệp đồng", "hoạt động oxi hóa khử cao" của Co và Ni. Phổ XPS (Hình 3.30) cũng cho thấy sự tồn tại đồng thời của Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> và Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>. Đề nghị NCS làm rõ vai trò điện hóa thực sự của Ni và Co trong cả hai hệ thống (sử dụng tiền chất Fe(III) và Fe(II)).

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (*cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phân biệt, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO*).

Luận án đã công bố 03 bài báo trên các tạp chí ISI Q1 (trong đó NCS là tác giả đầu tiên) là một thành tích đặc biệt xuất sắc, khẳng định giá trị khoa học, tính mới và độ tin cậy của các kết quả nghiên cứu trong luận án.

#### **8. Kết luận chung cần khẳng định:**

- *Mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.*

Luận án "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện" là một công trình nghiên cứu khoa học được thực hiện công phu, nghiêm túc, có hệ thống. Các kết quả có giá trị khoa học và thực tiễn cao, đã được công bố trên 03 tạp chí quốc tế ISI Q1 uy tín. Luận án đã đáp ứng đầy đủ và vượt các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hoá vô cơ.

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

Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực, đầy đủ và súc tích nội dung cốt lõi của luận án.

- *Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ được hay không.*

Luận án hoàn toàn xứng đáng được đưa ra bảo vệ cấp Học viện để NCS nhận bằng Tiến sĩ.

Hà nội, ngày 4 tháng 11 năm 2025

**Người nhận xét**



**Nguyễn Trần Hùng**

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

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

Hà Nội, ngày 26 tháng 11 năm 2025

## QUYẾT NGHỊ CỦA HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIỀN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên NCS: Vũ Văn Thùý

Tên đề tài luận án: "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện"

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn 1: PGS.TS. Trần Việt Thứ - Học viện Kỹ thuật quân sự.

Người hướng dẫn 2: TS. Nguyễn Sĩ Hiếu - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### Quyết nghị của Hội đồng phải nêu được các vấn đề theo trình tự sau:

- Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng

+ Số phiếu phát ra: 07 phiếu

+ Số phiếu còn lại: 0 phiếu

+ Số phiếu tán thành: 07 phiếu

+ Số phiếu không tán thành: 0 phiếu

Trong đó số phiếu xếp loại xuất sắc là: 07 phiếu

- Những kết luận khoa học cơ bản, những điểm mới, đóng góp mới của luận án

Luận án có 03 điểm mới sau:

+ Đã tổng hợp thành công nhiều hệ vật liệu hexacyanoferrate như CeHCF, FeCF, Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>HCF và N-Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>HCF. Đã nghiên cứu và khẳng định được đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ các ion K<sup>+</sup> và Na<sup>+</sup> trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

+ Đã nghiên cứu và nêu bật vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni và Co trong việc nâng cao hiệu suất điện hóa của hệ hexacyanoferrate. Đã nghiên cứu tỷ lệ thành phần Ni và Co và thu được vật liệu Ni<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>HCF cho hiệu quả điện hóa cao nhất trong hệ siêu tụ bất đối xứng với dung dịch điện ly KOH 2M.

+ Đã nghiên cứu và khẳng định việc đưa thêm ion Na<sup>+</sup> vào thành phần Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub> là phương pháp đơn giản nhưng có hiệu quả cao để tăng cường hiệu suất điện hóa của vật liệu để lưu trữ ion Na<sup>+</sup> trong nước.

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

Luận án có cơ sở khoa học và độ tin cậy trong những luận điểm và những kết luận.



- Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án  
Luận án có nghĩa về lý luận, thực tiễn cao và đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án làm tài liệu tham khảo cho các nghiên cứu tiếp theo.
- Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án  
+ Luận án còn một số lỗi chính tả, in ấn, tên gọi các hóa chất, bảng biểu chưa thống nhất.  
+ Kết luận còn quá dài, chưa cô đọng.
- Mức độ đáp ứng các yêu cầu của luận án  
Luận án đáp ứng yêu cầu cả về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ.
- Những điểm cần bổ sung, sửa chữa (nếu có) trước khi nộp luận án cho Thư viện Quốc gia Việt Nam  
+ Chỉnh sửa lỗi chính tả, in ấn, thống nhất tên gọi các hóa chất, bảng biểu  
+ Kết luận viết lại cho ngắn gọn, súc tích hơn.
- Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh  
Hội đồng đề nghị Học viện Khoa học và công nghệ công nhận trình độ và cấp bằng Tiến sĩ cho NCS Vũ Văn Thủy sau khi NCS chính sửa, hoàn thiện luận án theo các ý kiến của các thành viên hội đồng.
- Nghị quyết phải ghi rõ số thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai  
07/07 thành viên Hội đồng nhất trí thông qua Nghị quyết.

THƯ KÝ



TS. Phạm Thị Năm

CHỦ TỊCH



GS.TSKH. Đặng Vũ Minh



XÁC NHẬN CỦA  
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
KT. GIÁM ĐỐC  
PHÓ GIÁM ĐỐC




Nguyễn Thị Trung

(Mẫu 21-HV-BB của HD cấp Học viện)

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

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

Hà Nội, ngày 26 tháng 11 năm 2025

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

Họ và tên NCS: **Vũ Văn Thủy**

Tên đề tài luận án: "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện"

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn 1: PGS. TS. Trần Việt Thứ - Học viện Kỹ thuật quân sự.

Người hướng dẫn 2: TS. Nguyễn Sĩ Hiếu - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Đại biểu tham dự: TS. Nguyễn Thị Trung - Phó Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

**Phần I:**

- Đại diện cơ sở đào tạo tuyên bố lý do, đọc quyết định của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện và đề nghị Chủ tịch Hội đồng điều khiển phiên họp
- Chủ tịch Hội đồng công bố danh sách thành viên có mặt, thông qua chương trình buổi bảo vệ, đề nghị Thư ký thông báo các điều kiện chuẩn bị cho buổi bảo vệ và đọc lý lịch khoa học của NCS
- Thư ký thông báo các điều kiện cho buổi bảo vệ
  - Đã tập hợp đầy đủ 07 nhận xét luận án của 07 thành viên trong Hội đồng;
  - Đã có giấy xác nhận của các đồng tác giả cho phép NCS được sử dụng bài báo;
  - Luận án, thông tin tóm tắt về những đóng góp mới của luận án tiến sĩ được đăng trên trang web của Bộ GD & ĐT ngày 27/10/2025 và website Học viện KH&CN ngày 23/10/2025;
  - Tin về ngày bảo vệ đã được đăng trên trang web của Học viện KHCN ngày 04/11/2025;
  - Thư ký Hội đồng đọc tóm tắt LLKH và bảng điểm của NCS.NCS có đủ các điều kiện để bảo vệ luận án tiến sĩ cấp Học viện
- Các thành viên hội đồng và những người tham dự nêu câu hỏi hoặc ý kiến thắc mắc (nếu có) về lý lịch khoa học và quá trình đào tạo của nghiên cứu sinh
- Nghiên cứu sinh trình bày nội dung luận án trong thời gian không quá 30 phút. Không được đọc bản tóm tắt luận án hoặc văn bản chuẩn bị trước
- Các phản biện đọc nhận xét và đặt câu hỏi



**\* Phân biện 1: PGS.TS. Trần Vĩnh Hoàng, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo)**

Việc chuyển đổi xanh từ nhiên liệu hóa thạch sang năng lượng tái tạo đang trở thành sự chuyển đổi không thể đảo ngược và rất cấp bách để ứng phó với sự nóng lên toàn cầu vì hiệu ứng nhà kính. Do đó, đề tài luận án của nghiên cứu sinh là cần thiết, có tính khoa học và thực tiễn sâu sắc.

Tên đề tài, nội dung nghiên cứu của luận án không trùng lặp với các luận án đã bảo vệ trong nước và nước ngoài đã bảo vệ trước đây.

Luận án có 111 tài liệu tham khảo, toàn bộ tài liệu tham khảo bằng tiếng Anh, các tài liệu tham khảo có mức độ cập nhật tốt đến năm 2025. Các tài liệu trích dẫn có nội dung phù hợp với đề tài nghiên cứu, luận án. Các trích dẫn trong luận án này đầy đủ, chính xác và khách quan.

Đề tài có tên, nội dung phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Các phương pháp tổng hợp vật liệu phù hợp, có độ lặp lại. Nhóm các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu như XRD, SEM, TEM... phù hợp với nội dung nghiên cứu, đây là các phương pháp hiện đại, có độ tin cậy cao. Các phương pháp điện hoá đánh giá hoạt tính điện hóa của vật liệu điện cực mẫu linh kiện như phổ CV, EIS, GCD tiến hành trên máy Autolab hiện đại nên số liệu có độ tin cậy cao.

**Dòng góp mới luận án:**

- Đưa ra qui trình và điều chế thành công các hệ vật liệu gốc hexacyanoferrate như  $\text{CeHCF}$ ,  $\text{FeCF}$ ,  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$  và  $\text{N-Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ . Các kết quả phân tích đặc trưng vật liệu được tổng hợp trong luận án cung cấp thêm dữ liệu và tri thức chung các vật liệu họ Prussian để tra cứu, so sánh ứng dụng trong các nghiên cứu khác.

- Chứng minh được các hệ vật liệu điều chế được có đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ  $\text{K}^+$  hoặc  $\text{Na}^+$  trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

Luận án có tính thực tiễn, tính thời sự tốt, luận án trình bày rõ ràng, bố cục hợp lý, có bản luận có minh chứng, nhiều kết quả có ý nghĩa khoa học và ứng dụng cao, nội dung trình bày cô đọng, có chất lượng.

Luận án có 03 công bố SCIE, trong đó nghiên cứu sinh là tác giả đầu 03 công bố đều phản ánh trung thực tiếp nội dung luận án nên nhìn chung luận án có chất lượng tốt.

Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án. Đề nghị cho phép NCS trình luận án ra bảo vệ cấp Học viện để NCS được nhận học vị Tiến sĩ.

***Bên cạnh đó vẫn còn một số tồn tại cần chỉnh sửa, hoàn thiện thêm:***

- Cỡ chữ, kiểu chữ cần thống nhất trong toàn bộ luận án.
- Danh mục hóa chất cần bổ sung thêm thông tin chi tiết từng hạng mục như độ tinh khiết, nhà sản xuất.
- Phương pháp tổng hợp mục 2.2.1 cần viết lại cho thống nhất với các mục mô tả khác.
- Cần bổ sung thêm hình các điện cực, linh kiện chế tạo được để tăng thêm tính trực quan, cũng có/ giải thích thêm cho kết quả.
- Cần có sự so sánh vật liệu trên cơ sở PB với các vật liệu điện cực khác để đánh giá tính triển vọng và tiềm năng.
- Kết luận nên được viết ngắn gọn súc tích hơn.

***Câu hỏi:***

- Phổ EIS không thấy vùng chuyển dịch điện tích. Vậy vật liệu chế tạo được có phải siêu dẫn không?

- Họ PB tính ổn định về mặt hóa học như thế nào?

- Sản phẩm thiết bị prototype có gì nổi bật so các công bố khác?

**\* Phân biệt 2: PGS.TS. Nguyễn Mạnh Tường, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):**

Đề tài luận án tổng hợp vật liệu họ PB ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện là cần thiết và có ý nghĩa khoa học.

Luận án tham khảo và trích dẫn 177 tài liệu cập nhật đến 2024. Các tài liệu được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

Nội dung luận án không trùng lặp với các công trình đã được công bố trong và ngoài nước.

Luận án sử dụng 111 TLTK, được cập nhật và được trích dẫn trung thực.

Tên luận án phù hợp với nội dung nghiên cứu, nội dung luận án phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành mã 9440113.

Các kết quả nghiên cứu của luận án được thực hiện bằng các phương pháp nghiên cứu và đặc trưng hiện đại, có tính khoa học và độ tin cậy cao.

Đóng góp mới của luận án:

- Đã tổng hợp thành công nhiều hệ vật liệu hexacyanoferrate như  $CeHCF$ ,  $FeCF$ ,  $Ni_3Co_2HCF$  và  $N-Ni_3Co_2HCF$ . Đã nghiên cứu và khẳng định được đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ các ion  $K^+$  và  $Na^+$  trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

- Đã nghiên cứu và nêu bật vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni và Co trong việc nâng cao hiệu suất điện hóa của hệ hexacyanoferrate. Đã nghiên cứu tỷ lệ thành phần Ni và Co và thu được vật liệu  $Ni_1Co_2HCF$  cho hiệu quả điện hóa cao nhất trong hệ siêu tụ bất đối xứng với dung dịch điện ly  $KOH\ 2M$ .

- Đã nghiên cứu và khẳng định việc đưa thêm ion  $Na^+$  vào thành phần  $Ni_3Co_2$  là phương pháp đơn giản nhưng có hiệu quả cao để tăng cường hiệu suất điện hóa của vật liệu để lưu trữ ion  $Na^+$  trong nước.

Luận án có bố cục hợp lý, nội dung phong phú, trình bày rõ ràng, logic, dễ theo dõi.

Nội dung luận án được công bố trong 03 bài báo trên tạp chí quốc tế uy tín Q1. Nội dung các bài báo có liên quan đến nội dung luận án.

Nội dung và hình thức của luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án. Đồng ý đề NCS Vũ Văn Thùy được bảo vệ Luận án tại cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

**Trao đổi góp ý:**

- Thống nhất danh pháp hóa học trong suốt luận án, nên thống nhất theo tiếng Anh.

- Thống nhất cách trình bày đơn vị ( $^{\circ}C$ ,  $mmol$  hay  $mol^{-3}$ ,  $mA\ g^{-1}$  hay  $mA/g\dots$ ).

- Làm rõ điều kiện đo một số thông số như đo tổng trở, phân tích nhiệt, XRD...

- Một số kết quả đo đặc nên luận giá cụ thể hơn như kết quả đo đường cong CV, kết quả EDX.

- Xem xét kết quả so sánh bảng 3.13 với các loại vật liệu sử dụng chất điện ly khác ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ). Thông thường dùng KOH sẽ cho điện dung riêng cao hơn so với chất điện ly khác. Nên so sánh điện dung riêng, tuổi thọ phóng nạp của vật liệu trên cùng chất điện ly và mật độ dòng.

Câu hỏi:

- Tại sao khi làm giàu Na, NCS lại chọn đưa vào hệ  $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{HCF}$  mà không lựa chọn  $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$ ?

**\* Phân biện 3: TS. Ngô Thị Lan**, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):

Trong bối cảnh nhu cầu lưu trữ năng lượng tăng cao do phát triển năng lượng tái tạo, vật liệu họ PB có ưu điểm với cấu trúc mở, điều chế đơn giản, giá thành thấp và khả năng chèn ion tốt, là hướng vật liệu hứa hẹn cho pin ion và siêu tụ nước. Do đó, đề tài có ý nghĩa cả về khoa học cơ bản lẫn ứng dụng trong thiết bị lưu trữ năng lượng có tính thời sự và thực tiễn cao.

Luận án có tính mới, không trùng lặp với các công trình, luận án đã công bố trước đây. Các TLTK được trích dẫn đầy đủ, không thấy dấu hiệu sao chép.

Nội dung nghiên cứu đã trình bày trong luận án phù hợp với tên đề tài, chuyên ngành và mã số chuyên ngành Hóa Vô cơ.

Luận án sử dụng phương pháp tổng hợp ướt cùng các kỹ thuật phân tích hiện đại như XRD, SEM, TEM... để phân tích cây trúc, hình thái và CV, GCD, EIS để đánh giá điện hóa. Phương pháp là phù hợp, cập nhật, kết quả có độ tin cậy.

Kết quả và đóng góp mới của luận án:

- Tổng hợp bốn hệ vật liệu MHCF khác nhau và làm rõ cơ chế giả tụ dạng xen cài của chúng.

- Chỉ ra tỷ lệ Ni:Co tối ưu là 1:2 trong  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$  cho hiệu suất cao nhất.

- Chứng minh việc làm giàu  $\text{Na}^+$  trong Ni-CoHCF giúp tăng dung lượng và cải thiện khuếch tán ion.

- Chế tạo siêu tụ lai nước với mật độ năng lượng cao và độ bền chu kỳ tốt (> 87% sau 2000 chu kỳ). Có đóng góp mới rõ ràng cho hướng phát triển vật liệu siêu tụ điện nước.

Luận án có cấu trúc nghiên cứu mạch lạc, số liệu nhiều và thuyết phục, kết quả có đối chiếu, so sánh và giải thích rõ. Có đóng góp khoa học rõ ràng về tối ưu thành phần và cơ chế lưu trữ ion.

Đồng ý cho NCS đưa luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ.

**Góp ý:**

- Chưa đánh giá sâu độ ổn định cấu trúc sau chu kỳ dài bằng XRD.

- Cần làm rõ khả năng mở rộng quy mô và giá thành khi ứng dụng thực tế.

Luận án có 03 công bố trên tạp chí SCIE, Q1. Vượt mức công bố sơ yếu cầu của luận án Tiến sĩ tại Việt Nam.

**Câu hỏi:**

- Sau 2000 chu kỳ phóng/nạp, vật liệu vẫn giữ hiệu suất columbic tốt, NCS có đánh giá lại cấu trúc vật liệu không?

- Na là tác nhân gây tan vật liệu trong dung môi nước, NCS có đánh giá độ tan của vật liệu không?

7. NCS. Vũ Văn Thủy - Tác giả luận án trả lời các câu hỏi của phân biện

NCS cảm ơn những nhận xét, góp ý của các phản biện và xin tiếp thu, chỉnh sửa, hoàn thiện luận án theo các nhận xét, góp ý của các thầy/cô.

NCS xin trả lời các câu hỏi của thầy/cô phản biện như sau:

- Phổ EIS không có vùng bán nguyệt ở tần số cao. NCS cũng đã kiểm tra với các công bố trước đó liên quan PB đều không thấy có vùng bán nguyệt. Vì vậy NCS chỉ khai thác được một số thông số mà không fit mạch tương đương.

Vật liệu mà NCS tổng hợp không phải là vật liệu siêu dẫn.

- Trong môi trường bazơ, trung tính, vật liệu họ PB ổn định, việc thay đổi cấu trúc dự kiến không thay đổi nhiều.

- Mô hình thiết bị mà NCS nghiên cứu, kết quả thực nghiệm thu được các thông số tốt, có khả năng ứng dụng thực tế. Tuy nhiên cần có các nghiên cứu sâu hơn trong tương lai.

- NCS có thử nghiệm đưa Na vào các hệ vật liệu khác nhau. Kết quả thực nghiệm cho thấy khi đưa Na vào hệ  $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{HCF}$  cho kết quả tốt nhất.

- NCS chưa có điều kiện nghiên cứu cấu trúc vật liệu sau 2000 chu kỳ phóng/ nạp.

- NCS chưa đánh giá ảnh hưởng của việc đưa Na ít hay nhiều đến tính chất vật liệu. Khi thêm Na vào, NCS cần vừa đủ việc chen các ion  $\text{Na}^+$  vào các hốc bát diện. Thử nghiệm thu được thấy có kết quả ngay.

8. Các thành viên khác trong Hội đồng đưa ra ý kiến nhận xét và đặt câu hỏi

\* PGS.TS. Nguyễn Trần Hùng, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):

Đề tài luận án có tính cấp thiết và thời sự cao trong bối cảnh cạn kiệt nhiên liệu hóa thạch và biến đổi khí hậu toàn cầu, đòi hỏi các giải pháp lưu trữ năng lượng hiệu suất, sạch và chi phí thấp.

Hướng nghiên cứu củ luận án là không trùng lặp. Luận án đã trích dẫn 111 tài liệu tham khảo, các trích dẫn rõ ràng, đầy đủ và hỗ trợ cho các lập luận khoa học.

Nội dung nghiên cứu của luận án phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ, mã số 9440113. Tên luận án phản ánh đầy đủ các nội dung nghiên cứu.

Luận án đã sử dụng các phương pháp nghiên cứu hiện đại, phù hợp với nội dung nghiên cứu và có độ tin cậy cao trong lĩnh vực khoa học vật liệu và điện hóa

Luận án thu được nhiều kết quả mới có giá trị khoa học, thể hiện qua 03 công bố SCIE. Các dạng góp mới chính bao gồm:

- Luận án đã tổng hợp và khảo sát 4 hệ MHCF. Đã chứng minh  $\text{CeHCF}$  cấu trúc lục giác không phù hợp do nung dụng riêng thấp (96 F/g). Hệ  $\text{FeHCF}$  (II) cấu trúc lập phương cho khả năng lưu trữ  $\text{K}^+$  tốt (466 F/g tại mật độ dòng 5 mV/s).

- Luận án đã tối ưu hóa hệ  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$  cho siêu tụ  $\text{K}^+$ . Đã chứng minh hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni và Co, tối ưu hóa tỷ lệ Ni/Co = 1/2, trong môi trường điện ly KOH 2M. Vật liệu này đạt điện dung riêng rất cao (1068.8 F/g tại mật độ dòng 1 A/g) và hiệu suất Colombic 100% tại một độ dòng  $\geq 2$  A/g. Thiết bị lai bất đối xứng  $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{HCF} // \text{AC}$  cho hiệu suất tốt (74.4  $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$  @ 750  $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ) và độ bền 87,7% sau 2000 chu kỳ.

- Luận án đã phát triển hệ  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$  giàu Na cho siêu điện  $\text{Na}^+$ . Vật liệu  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_2\text{HCF}$  cho siêu cho lưu trữ ion  $\text{Na}^+$  (trong  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M). Vật liệu này cho thấy hiệu suất điện hóa được cải thiện đáng kể so với vật liệu không giàu Na đạt Cs = 303.15 F/g @ 1 A/g. Thiết bị lai  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_2\text{HCF} // \text{AC}$  cũng cho thấy hiệu suất cao và độ bền tốt

Đồng ý đề luận án đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

**Góp ý hoàn thiện luận án:**

- Một số lỗi định dạng nhỏ về ký hiệu hóa học trong Mục lục và các bảng, cần rà soát chỉnh sửa.

- Phần 3.5 so sánh các hệ vật liệu chủ yếu trình bày ở phổ CV và GCD. Phần này sẽ có giá trị cao hơn nếu nghiên cứu sinh bổ sung một bảng so sánh định lượng chi tiết và biện luận sâu hơn về nguyên nhân của sự khác biệt hiệu suất giữa 4 hệ vật liệu như ảnh hưởng của cấu trúc lục giác so với lập phương, ảnh hưởng của kích thước ion, ảnh hưởng của pH điện ly.

**Câu hỏi:**

- Yếu tố nào đóng vai trò quyết định đến sự chênh lệch điện dung riêng của hệ  $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF}$  và  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF}$  (bản chất ion K dung dịch điện ly, hay trạng thái OXH của Fe trong tiền chất)?

- Làm rõ vai trò điện hóa của Ni và Co trong 2 hệ vật liệu  $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{HCF(III)}$  và  $\text{Na-Ni}_3\text{Co}_1\text{HCF(II)}$  để thống nhất nhận định trong mục 3.4.2 và 3.3.2?

**\* PGS.TS. Nguyễn Trung Dũng, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):**

Luận án có ý nghĩa thực tiễn khi hướng tới chế tạo vật liệu lưu trữ năng lượng có chi phí thấp, thân thiện môi trường và phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm trong nước. Đây là hướng nghiên cứu hiện đại, phù hợp với xu thế phát triển năng lượng bền vững toàn cầu.

Qua quá trình rà soát, đối chiếu với các công trình nghiên cứu luận văn và luận án đã công bố trong và ngoài nước đề tài của nghiên cứu sinh không trùng lặp với bất kỳ công trình nào đã được công bố.

Tên đề tài phù hợp và phản ánh chính xác nội dung nghiên cứu luận án. Nội dung nghiên cứu mang tính liên ngành và hoàn toàn phù hợp với mã chuyên ngành 9440113.

Các phương pháp tổng hợp vật liệu và khảo sát tính chất được lựa chọn hiện đại, phù hợp và có độ tin cậy cao.

Luận án có các đóng góp mới:

- Điều chế thành công nhiều hệ vật liệu mới gốc hexacyanoferrate như  $\text{CeHCF}$ ,  $\text{FeCF}$ ,  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$  và  $\text{Na-Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ . Các vật liệu tổng hợp đều thể hiện đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ các ion  $\text{K}^+$  và  $\text{Na}^+$  trong dung dịch điện ly nước, chứng minh khả năng ứng dụng cho siêu tụ điện dung môi nước.

- Làm rõ vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni và Co trong việc cải thiện hiệu suất điện hóa của hệ hexacyanoferrate.

- Đề xuất và chứng minh chiến lược pha  $\text{Na}^+$  vào cấu trúc  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{HCF}$ .

Đồng ý đề NCS được bảo vệ luận án trước Hội đồng chấm luận án cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

**Một số góp ý để luận án được hoàn thiện hơn:**

- Phần mở đầu chưa làm rõ được khoảng trống nghiên cứu.

- Phần kết luận chưa nêu rõ giới hạn của nghiên cứu và định hướng phát triển tiếp.

- Phần lớn tài liệu tham khảo tập trung giai đoạn 2020-2023 phản ánh tác giả đã cập nhật tốt các công trình nghiên cứu gần đây về vật liệu và siêu tụ điện. Tuy nhiên, số lượng tài liệu 2024-2025 còn ít, có thể bổ sung thêm các công trình quốc tế, mới để tăng tính thời sự và chiều sâu cho phần tổng quan.

**\* GS.TSKH. Đặng Vũ Minh, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):**

Luận án là một công trình nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tế. Luận án có kết cấu phù hợp, được trình bày rõ ràng.

Luận án không trùng lặp với các công trình, luận án đã công bố trong và ngoài nước. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, rõ ràng và trung thực.

Tên đề tài luận án phù hợp với nội dung luận án. Nội dung nghiên cứu của luận án phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Các phương pháp tổng hợp vật liệu cũng như phương pháp phân tích cấu trúc vật liệu như XRD, EDX, XPS, TGA, SEM... là những phương pháp hiện đại đã được kiểm định. Vì vậy các số liệu trình bày trong luận án có độ tin cậy cao.

Luận án có một số điểm mới sau:

- Đã tổng hợp thành công nhiều hệ vật liệu hexacyanoferrate như  $CeHCF$ ,  $FeCF$ ,  $Ni_xCo_yHCF$  và  $Na-Ni_xCo_yHCF$  và khẳng định các hệ vật liệu nói trên có đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ các ion  $K^+$  và  $Na^+$  trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

- Đã nghiên cứu và nêu bật vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni và Co trong việc nâng cao hiệu suất điện hóa của hệ hexacyanoferrate. Kết quả nghiên cứu cho thấy  $Ni_1Co_2HCF$  cho hiệu quả điện hóa cao nhất khi sử dụng lắp ghép siêu tụ bất đối xứng với dung dịch điện ly KOH 2 M.

- Các kết quả nghiên cứu thu được cho phép khẳng định việc đưa thêm ion  $Na^+$  vào thành phần  $Ni_xCo_y$  làm tăng cường hiệu suất điện hóa của vật liệu trên nền hexacyanoferrate để lưu trữ ion  $Na^+$  trong nước.

Nội dung luận án được công bố trong ba bài báo khoa học đăng trên tạp chí quốc tế SCIE, Q1. Nội dung bài báo khoa học phù hợp với nội dung luận án.

Luận án cần sửa chữa một vài thuật ngữ chuyên môn cho phù hợp với quy định chung.

Luận án đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án, luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để cho phép NCS nhận học vị tiến sĩ.

\* **TS. Phạm Thị Năm, đọc bản nhận xét** (có văn bản kèm theo):

Luận án đã phát triển thành công một số vật liệu trên cơ sở Prussian Blue và nghiên cứu tính chất điện hóa của các vật liệu này nhằm ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện. Vì vậy, đề tài luận án của NCS. Vũ Văn Thủy vừa có ý nghĩa khoa học vừa có ý nghĩa thực tiễn. Cách đặt vấn đề và giải quyết vấn đề của luận án đáp ứng yêu cầu của một đề tài luận án tiến sĩ.

Các kết quả tra cứu thông tin khoa học ở thời điểm hiện tại cho thấy các kết quả trong Luận án không có sự trùng lặp so với các đồ án, luận văn hay luận án khác ở trong và ngoài nước. Các thông tin tham khảo được trích dẫn trung thực, đầy đủ, rõ ràng.

Nội dung của Luận án hoàn toàn phù hợp với tiêu đề, chuyên ngành Hóa vô cơ và mã số của chuyên ngành 9440113.

Luận án sử dụng các phương pháp đồng kết tủa để tổng hợp vật liệu và kỹ thuật nghiên cứu hiện đại như phổ XRD, TGA, FTIR, SEM, TEM, EDX. Đặc biệt sử dụng phương pháp điện hóa hiện đại như CV, GCD, EIS để đánh giá khả năng làm siêu tụ điện của vật liệu. Đây là các phương pháp hiện đại, giúp đánh giá toàn diện các đặc tính của vật liệu nghiên cứu, đảm bảo độ chính xác và tin cậy của kết quả luận án.

Luận án có 03 đóng góp mới sau:

- Luận án đã tổng hợp thành công một số hệ vật liệu gốc hexacyanoferrate gồm  $CeHCF$ ,  $FeHCF$ ,  $Ni_3Co_2HCF$ ,  $Na-Ni_3Co_2HCF$  bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả phân tích bằng các phương pháp hiện đại có độ tin cậy cao đã chỉ ra các hệ vật liệu chế tạo đều có đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ  $K^+$  hoặc  $Na^+$  trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

- Luận án đã nghiên cứu và đánh giá được vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni và Co trong việc nâng cao hiệu suất điện hóa cho hệ hexacyanoferrate. Kết quả cho thấy hệ vật liệu  $Ni_3Co_2HCF$  cho hiệu quả điện hóa cao nhất khi sử dụng lắp ghép siêu tụ bất đối xứng dung dịch điện ly  $KOH$  2M, tiềm năng hứa hẹn làm điện cực hiệu suất cao cho số tụ điện dung môi nước.

- Luận án đã nghiên cứu chứng minh việc bổ sung thêm  $Na^+$  vào thành phần của  $Ni_3Co_2$  giúp nâng cao hiệu suất điện hóa cho hệ vật liệu hexacyanoferrate để lưu trữ ion  $Na^+$  trong nước..

Đồng ý để NCS bảo vệ luận án tiến sĩ cấp Học viện để nhận Học vị Tiến sĩ.

Để hoàn chỉnh Luận án, tác giả cần chỉnh sửa theo một số góp ý trao đổi dưới đây:

+ Thống nhất vật liệu điện cực âm trong lời text trang 37 và hình 2.2, sử dụng vật liệu là carbon hoạt tính hay graphite.

+ Chỉnh sửa văn phong một số câu cho rõ nghĩa. Ví dụ câu mở đầu mục 3.2.1, trang 49, để người đọc tránh hiểu lầm vật liệu  $FeHCF$  và PB là 2 chất khác nhau.

+ Sửa một số lỗi format: Bảng 3.11 (trang 69-70), bảng 3.13 (trang 72-73), bảng 3.18 (trang 88-89) cần đưa về cùng trang.

Câu hỏi trao đổi:

1. NCS có thể cho biết cấu trúc vật liệu có ảnh hưởng như thế nào đến tính chất, khả năng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện?

9. NCS trả lời câu hỏi của các thành viên khác trong Hội đồng

NCS cảm ơn những nhận xét, góp ý của các thầy cô và xin tiếp thu, chỉnh sửa, hoàn thiện luận án theo các nhận xét, góp ý của các thầy/cô.

NCS xin trả lời các câu hỏi của thầy/cô thành viên như sau:

- Luận án hướng tới là chế tạo được vật liệu có cấu trúc phù hợp để đạt được tính chất nằm giữa pin và siêu tụ. Vật liệu vừa có mật độ công suất vừa có mật độ năng lượng tốt.

- Trong các hệ vật liệu thì  $CeHCF$  dạng lục phương, là hệ khác hẳn so các hệ khác. Hệ  $CeHCF$  lục phương, cạnh nhỏ, khả năng đan cài ion kém, nên hiệu suất kém.

- Hai hệ vật liệu  $Ni_3Co_2HCF$  và  $Na-Ni_3Co_2HCF$  trong luận án đang được nghiên cứu trong dung dịch điện ly khác nhau, không được đánh giá trong cùng hệ qui chiếu. Do đó, chưa đủ thông tin để có thể so sánh, đánh giá chính xác 2 hệ này với nhau.

10. PGS.TS. **Trần Việt Thứ - Hướng dẫn 1:** diện tập thể hướng dẫn phát biểu ý kiến

Tập thể hướng dẫn đánh giá cao tinh thần học tập, cố gắng của NCS. NCS là thành viên nghiên cứu chính của nhóm nghiên cứu nên có khả năng nghiên cứu độc lập tốt. Các thí nghiệm, NCS chủ động tìm tòi và thực hiện tốt.

**Phần II: Hội đồng hợp riêng để bầu ban kiểm phiếu, bỏ phiếu kín và thảo luận thông qua quyết nghị của Hội đồng**

1. Hội đồng bầu Ban kiểm phiếu gồm

- Trưởng ban: PGS.TS. Trần Vinh Hoàng
- Ủy viên: PGS.TS. Nguyễn Trần Hùng
- Ủy viên: TS. Ngô Thị Lan.

2. Sau khi đánh giá tán thành luận án, người bỏ phiếu có thể xem xét đánh giá luận án đạt loại xuất sắc hay không. Luận án được đánh giá xuất sắc do:

Luận án có giá trị cao về khoa học, có đóng góp đáng kể trong việc bổ sung, phát triển và làm phong phú thêm kiến thức lý thuyết của khoa học chuyên ngành, được thể hiện qua các bài báo đã công bố trên các tạp chí khoa học có uy tín về chất lượng khoa học ở trong và ngoài nước

Luận án có giá trị khoa học và thực tiễn, kết quả của luận án đã được ứng dụng trên diện rộng và được đánh giá cao

3. Quyết nghị của Hội đồng phải nêu được các vấn đề theo trình tự sau:

- Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng

+ Số phiếu phát ra: 07 phiếu

+ Số phiếu còn lại: 0 phiếu

+ Số phiếu tán thành: 07 phiếu

+ Số phiếu không tán thành: 0 phiếu

Trong đó số phiếu xếp loại xuất sắc là 07 phiếu

- Những kết luận khoa học cơ bản, những điểm mới, đóng góp mới của luận án

Luận án có 03 điểm mới sau:

+ Đã tổng hợp thành công nhiều hệ vật liệu hexacyanoferrate như  $CeHCF$ ,  $FeCF$ ,  $Ni_xCo_yHCF$  và  $N-Ni_xCo_yHCF$ . Đã nghiên cứu và khẳng định được đặc tính giả tụ dạng xen kẽ khi lưu trữ các ion  $K^+$  và  $Na^+$  trong dung dịch chất điện ly với dung môi là nước.

+ Đã nghiên cứu và nêu bật vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni và Co trong việc nâng cao hiệu suất điện hóa của hệ hexacyanoferrate. Đã nghiên cứu tỷ lệ thành phần Ni và Co và thu được vật liệu  $Ni_1Co_2HCF$  cho hiệu quả điện hóa cao nhất trong hệ siêu tụ bất đối xứng với dung dịch điện ly  $KOH\ 2M$ .

+ Đã nghiên cứu và khẳng định việc đưa thêm ion  $Na^+$  vào thành phần  $Ni_xCo_y$  là phương pháp đơn giản nhưng có hiệu quả cao để tăng cường hiệu suất điện hóa của vật liệu để lưu trữ ion  $Na^+$  trong nước.

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

Luận án có cơ sở khoa học và độ tin cậy trong những luận điểm và những kết luận.

- Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án

Luận án có nghĩa về lý luận, thực tiễn cao và đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án làm tài liệu tham khảo cho các nghiên cứu tiếp theo.

- Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án

- + Luận án còn một số lỗi chính tả, in ấn, tên gọi các hóa chất, bảng biểu chưa thống nhất.
- + Kết luận còn quá dài, chưa cô đọng.
- Mức độ đáp ứng các yêu cầu của luận án  
Luận án đáp ứng yêu cầu cả về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ.
- Những điểm cần bổ sung, sửa chữa (nếu có) trước khi nộp luận án cho Thư viện Quốc gia Việt Nam
  - + Chính sửa lỗi chính tả, in ấn, thống nhất tên gọi các hóa chất, bảng biểu
  - + Kết luận viết lại cho ngắn gọn, súc tích hơn.
- Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh  
Hội đồng đề nghị Học viện Khoa học và công nghệ công nhận trình độ và cấp bằng Tiến sĩ cho NCS Vũ Văn Thủy sau khi NCS chỉnh sửa, hoàn thiện luận án theo các ý kiến của các thành viên hội đồng.
- 4. Nghị quyết của Hội đồng phải được các thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai  
07/07 thành viên Hội đồng nhất trí thông qua Nghị quyết

### Phần III:

1. Trường ban kiểm phiếu công bố kết quả đánh giá luận án
  - Số phiếu phát ra: 07 phiếu
  - Số phiếu còn lại: 0 phiếu
  - Số phiếu tán thành: 07 phiếu
  - Số phiếu không tán thành: 0 phiếu
 Trong đó số phiếu xếp loại xuất sắc là: 07 phiếu.
2. GS.TSKH. Đặng Vũ Minh - Chủ tịch Hội đồng đọc quyết nghị của Hội đồng
3. GS.TSKH. Đặng Vũ Minh tuyên bố Hội đồng đã hoàn thành nhiệm vụ và trao lại quyền điều khiển cho Cơ sở đào tạo

THƯ KÝ



TS. Phạm Thị Năm

CHỦ TỊCH



GS.TSKH. Đặng Vũ Minh

XÁC NHẬN CỦA  
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
PHÓ GIÁM ĐỐC



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

Ngày 26 tháng 11 năm 2025, Học viện Khoa học và Công nghệ đã tổ chức đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Vũ Văn Thủy theo Quyết định số 1077/QĐ-HVKHCN ngày 16 tháng 10 năm 2025 của Giám đốc Học viện.

Đề tài: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu họ Prussian Blue (MHCF, M = Fe, Ni, Co, Ce) định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

Ngành: Hoá Vô cơ Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS Trần Việt Thứ và TS. Nguyễn Sĩ Hiếu

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

STT	Nội dung đề nghị chỉnh sửa, bổ sung	Nội dung đã được chỉnh sửa, bổ sung (Ghi rõ số trang/chương/mục... đã được chỉnh sửa)
1	Lỗi định dạng trong mục lục	Trang 3, phần Mục lục: đã chỉnh sửa một số lỗi định dạng.
2	Bổ sung thông tin về độ tinh khiết và hãng sản xuất của các hoá chất	Trang 32, mục 2.1: đã bổ sung thông tin về độ tinh khiết và hãng sản xuất các hoá chất.
3	Phương pháp tổng hợp mục 2.2.1	Trang 33, mục 2.2.1: đã chỉnh sửa cách trình bày phương pháp tổng hợp CeHCF.
4	Thống nhất vật liệu điện cực âm	Trang 37, mục 2.3.2: đã chỉnh sửa vật liệu điện cực âm thành graphite.
5	Làm rõ điều kiện đo	Trang 40, mục 2.3.5 và 2.4.1: đã bổ sung làm rõ thêm các điều kiện đo phương pháp EIS và XRD.
6	Phân nhóm so sánh trong bảng 3.13	Trang 72 – 73, mục 3.3.2: đã phân nhóm so sánh theo dung dịch điện ly trong bảng 3.13
7	So sánh vật liệu trên nền tảng PB với	Trang 76, mục 3.3.3 và trang 91, mục



	các hệ vật liệu khác	3.4.3: đã bổ sung sự so sánh hiệu quả của các vật liệu trên cơ sở hexacyanoferate với các hệ vật liệu khác.
8	Chỉnh sửa kết luận	Trang 96-97, phần Kết luận: đã chỉnh sửa kết luận ngắn, gọn, xúc tích hơn.

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

Xin trân trọng cảm ơn./.

Hà Nội, ngày 27 tháng 11 năm 2025

**TẬP THỂ HƯỚNG DẪN**

**NGHIÊN CỨU SINH**

PGS. TS. Trần Việt Thứ TS. Nguyễn Sĩ Hiếu

Vũ Văn Thuý

**XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN  
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
PHÓ GIÁM ĐỐC**

**CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG**



GS. TSKH. Đặng Vũ Minh

Nguyễn Thị Trung