

HÀ MINH NGUYỆT

HÓA VỎ CỎ

2025

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Hà Minh Nguyệt

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

**ĐOÀN THỰC
VÀ ĐẠO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Hà Minh Nguyệt

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa Vô Cơ

Mã số: 9 44 01 13

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

**KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC**



Nguyễn Thị Trung

Người hướng dẫn 1

Lê Trọng Lư

Người hướng dẫn 2

Lê Anh Tuấn

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp (Co, Cu, Mn) định hướng ứng dụng làm điện cực siêu tụ điện**” 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 9 tháng 3 năm 2026

Tác giả luận án



Hà Minh Nguyệt

LỜI CẢM ƠN

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

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

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

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

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

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày 9 tháng 3 năm 2026

Tác giả luận án



Hà Minh Nguyệt

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC CÁC BẢNG	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH	viii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng	4
1.1.1. Pin	5
1.1.2. Tụ điện	6
1.2. Vật liệu điện cực cho siêu tụ điện	9
1.2.1. Vật liệu siêu tụ điện hóa lớp kép	9
1.2.2. Vật liệu siêu tụ giả điện dung	16
1.2.3. Vật liệu siêu tụ điện lai hóa	28
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	37
2.1. Nguyên liệu và hóa chất	37
2.2. Thực nghiệm	38
2.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở CoS	38
2.2.2. Chế tạo điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4	39
2.2.3. Chế tạo điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4	40
2.2.4. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện	41
2.3. Phương pháp đặc trưng tính chất	42
2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử	42
2.3.2. Phương pháp tán sắc năng lượng tia X	43
2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X	43
2.3.4. Phổ quang điện tử tia X	43
2.3.5. Phương pháp đo thế zeta	44

<i>2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng</i>	44
<i>2.3.6. Các phương pháp điện hóa</i>	45
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	49
3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu điện cực trên cơ sở CoS	49
<i>3.1.1. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt</i>	49
<i>3.1.2. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion</i>	62
3.2. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu trên cơ sở CuCo_2S_4	74
<i>3.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$</i>	74
<i>3.2.2. Khảo sát tính điện hóa của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$</i>	77
3.3. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu trên cơ sở MnCo_2S_4	83
<i>3.3.1. Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4 - \text{NS}$</i>	84
<i>3.3.2. Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$</i>	98
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	114
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	116
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	117
TÀI LIỆU THAM KHẢO	118

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AFM	Atomic force microscope	Kính hiển vi lực nguyên tử
CNT	Carbon nanotube	Ống nano Carbon
CV	Cyclic voltammetry	Quét thế vòng tuần hoàn
Co(acac) ₂	Cobalt acetylacetonate	
DDT	1-dodecanethiol	
DMF	dimethylformamide	
EDLC	Electrochemical Double Layers Capacitor	Siêu tụ điện điện hóa lớp kép
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
EIS	Electrochemical Impedance spectroscopy	Phổ tổng trở
GCD	Galvanostatic charge – discharge	Phóng nạp dòng tĩnh
GO	Graphene oxide	
LDHs	Layered Double Hydroxides	Hydroxide lớp kép
Mn(acac) ₂	Manganese acetylacetonate	
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube	Ống nano carbon đa vách
ODE	1-octadecene	
PVP	Polyvinyl pyrrolidone	
PANI	Polyaniline	
PPy	Polypyrrole	
PTh	Polythiophene	
PEDOT	Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)	
rGO	Reduced graphene oxide	Graphene oxide dạng khử
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SWCNT	Single-walled carbon nanotube	Ống nano carbon đơn vách
SS	Sodium sulfide	

TEM	Transmission electron microscope	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TU	Thioure	
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Quang phổ quang điện tử tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Thành phần nguyên tử mỗi nguyên tố trong các vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian phản ứng khác nhau	51
Bảng 3.2. Điện dung riêng của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	54
Bảng 3.3. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán và oxy hóa khử bề mặt của điện cực CoS-6/CNT	58
Bảng 3.4. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán và oxy hóa khử bề mặt của các điện cực CoS/CNT ở cùng tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	58
Bảng 3.5. Giá trị các thành phần của mạch tương đương của điện cực CoS/CNT	61
Bảng 3.6. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán của các điện cực Co ₃ O ₄ /CNT, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT ở tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	69
Bảng 3.7. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực CuCo ₂ S ₄ /rGO ở các tốc độ quét khác nhau	79
Bảng 3.8. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực MnCo ₂ S ₄ –NS ở các tốc độ quét khác nhau	91
Bảng 3.9. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực MnCo ₂ S ₄ /rGO ở các tốc độ quét khác nhau	103

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Nguyên lý hoạt động của pin Lithium	6
Hình 1.2. Cơ chế tích điện của siêu tụ điện EDLC	7
Hình 1.3. Các dạng phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch của giả tụ điện hóa	8
Hình 1.4. Biểu đồ Ragone so sánh mật độ năng lượng và mật độ công suất của các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng	9
Hình 1.5. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (a) và đường GCD ở mật độ dòng 0.5 Ag^{-1} của điện cực CNT	11
Hình 1.6. Ảnh SEM của CNT rời (a) và CNT thẳng đứng (b), ảnh minh họa sự khuếch tán của các ion trong điện cực chế tạo từ CNT tối và CNT thẳng đứng	12
Hình 1.7. Sự hình thành các dạng vật liệu carbon từ graphene	13
Hình 1.8. Tổng hợp graphene từ graphite	14
Hình 1.9. So sánh graphene và graphene xốp	15
Hình 1.10. Cấu trúc LDHs	18
Hình 1.11. Đường CV của điện cực Co_3S_4 ở các tốc độ quét khác nhau (a), so sánh đường CV của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng tốc độ quét (b), đường GCD của điện cực Co_3S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (c), so sánh đường GCD của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng mật độ dòng.	20
Hình 1.12. Mô phỏng sự hình thành các cấu trúc khác nhau của vật liệu CoS_2 (a), ảnh SEM và TEM của vật liệu CoS_2 hình cầu rỗng (b-f), đường CV (g), điện dung riêng ở các mật độ dòng khác nhau (h) và độ bền phóng nạp (i) của các vật liệu CoS_2	21
Hình 1.13. Sơ đồ chế tạo vật liệu composite ZCS/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ trực tiếp trên đế Ni xốp (a), nguyên mẫu siêu tụ điện đối xứng (b), đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (c), đường GCD ở các mật độ dòng khác nhau (d), độ bền phóng nạp và hiệu suất Coulombic (sau 10000 chu kỳ) (e) của siêu tụ điện, hình ảnh siêu tụ điện trong mạch điện (f)	23

Hình 1.14. Mô tả sự hình thành và phát triển cấu trúc nhiều vỏ rỗng của vật liệu NiCo_2S_4	24
Hình 1.15. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$, (c) điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ ở các mật độ dòng khác nhau và (d) đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN//Carbon}$ hoạt tính khi so sánh với các thiết bị tích trữ năng lượng khác	25
Hình 1.16. Sơ đồ tổng hợp vật liệu MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 (a), ảnh FESEM của tiền chất Mn-Co (b), MnCo_2O_4 (c) và MnCo_2S_4 (d), so sánh điện dung riêng của điện cực MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (e) và điện dung riêng của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{//Carbon}$ hoạt tính ở các mật độ dòng khác nhau (f)	27
Hình 1.17. Tổng hợp vật liệu composite $\text{VO}(\text{OH})_2\text{/CNT}$	30
Hình 1.18. Quy trình tổng hợp C@MoS_2 (f), ảnh FESEM và TEM của C@MoS_2 (g, h)	31
Hình 1.19. Quy trình tổng hợp $\text{GO/Ni}_2\text{ZnS}_4\text{@NiCo}_2\text{S}_4$	33
Hình 1.20. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của vật liệu MoS_2 (a) và $\text{MoS}_2\text{/rGO}$ (b), mối liên hệ giữa i_p và $v^{1/2}$ của vật liệu MoS_2 (c), bảng so sánh i_p của các vật liệu và để Ni xấp ở cùng tốc độ quét	34
Hình 2.1. Mô hình máy in 3D và các điện cực chế tạo bằng phương pháp in trực tiếp	39
Hình 2.2. Quy trình tổng hợp và chế tạo điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{/rGO}$	40
Hình 2.3. Quy trình tổng hợp và chế tạo mực in $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$	41
Hình 2.4. Quy trình tổng hợp và chế tạo nguyên mẫu siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{/rGO}$	42
Hình 2.5. Hệ ba điện cực trong khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu siêu tụ điện	45
Hình 2.6. Phương pháp Dunn	46
Hình 3.1. Ảnh SEM vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian khác nhau	50

Hình 3.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X của CoS tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau: 3 giờ (a), 6 giờ (b), 9 giờ (c) và 12 giờ (d)	52
Hình 3.3. Giảm đồ XRD của CoS tổng hợp ở các thời gian khác nhau	53
Hình 3.4. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}	54
Hình 3.5. Đường CV trong dung dịch KOH 6M ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực CoS/CNT	55
Hình 3.6. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực CoS/CNT	57
Hình 3.7. So sánh sự đóng góp của quá trình khuếch tán và quá trình điện hóa của điện cực CoS/CNT: (a) CoS-6/CNT ở các tốc độ quét khác nhau, (b) các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}	57
Hình 3.8. Đường GCD của điện cực CoS-6/CNT ở các mật độ dòng khác nhau và độ bền phóng nạp của vật liệu sau 3000 chu kỳ	59
Hình 3.9. Hiệu suất Coulombic của điện cực CoS-6/CNT	60
Hình 3.10. Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực CoS/CNT	61
Hình 3.11. Ảnh SEM của các mẫu: Co-Urea, Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU ở các độ phóng đại khác nhau	63
Hình 3.12. Phổ EDX của các mẫu: Co-Urea, Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU	64
Hình 3.13. Giảm đồ XRD của các mẫu: Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU	65
Hình 3.14. Phổ XPS của Co 2p và S 2p của mẫu CoS-TU	66
Hình 3.15. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} , và các điện cực ở các tốc độ quét khác nhau	67
Hình 3.16. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT	69
Hình 3.17. Điện dung bị kiểm soát bởi hai quá trình tích trữ năng lượng của các điện cực: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, (b) CoS-SS/CNT), (c) CoS-TU/CNT và (d) so sánh điện dung riêng bị kiểm soát bởi từng quá trình của các điện cực	70

Hình 3.18. Đường GCD của các điện cực ở mật độ dòng 2.5 Ag^{-1} (a), các điện cực ở các mật độ dòng khác nhau: (b) CoS-SS.CNT , (c) CoS-TU/CNT và (d) so sánh độ bền phóng nạp của các điện cực	71
Hình 3.19. Phổ EIS và sơ đồ mạch đương đương của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, CoS-SS/CNT và CoS-/CNT	72
Hình 3.20. Hiệu suất Coulombic của các điện : (a) CoS-3/CNT, (b) CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT	73
Hình 3.21. Ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	75
Hình 3.23. Giảm đồ XRD của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	76
Hình 3.23. Ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	76
Hình 3.24. Phổ EDX (a) và bản đồ EDX (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	77
Hình 3.25. Đường CV của đế graphite ở tốc độ quét 20 mV/s (màu đen) và của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau	78
Hình 3.26. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	79
Hình 3.27. Đường GCD (a) và giá trị điện dung riêng tính ở các mật độ dòng khác nhau (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	80
Hình 3.28. Độ bền phóng nạp của điện cực xốp $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sau 20000 chu kỳ phóng nạp với mật độ dòng 125 Ag^{-1}	80
Hình 3.29. Hiệu suất Coulombic của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong 20000 chu kỳ phóng nạp	81
Hình 3.30. Đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	82
Hình 3.31. Ảnh SEM và TEM của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$	84
Hình 3.32. Đồ thị BET của $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$	85
Hình 3.33. (a) Giảm đồ nhiễu xạ tia X, (b) phổ tán xạ năng lượng và (c) bản đồ nguyên tố của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$	87
Hình 3.34. Giảm đồ TGA của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ trước và sau khi biến tính với NOBF_4	85

Hình 3.35. Thế zeta của mẫu MnCo_2S_4 –NS sau khi biến tính NOBF_4 trong dung môi DMF	88
Hình 3.36. (a)-(b) Ảnh SEM và (c) Phổ tán sắc năng lượng của điện cực MnCo_2S_4 –NS sau 5000 chu kỳ phóng nạp	88
Hình 3.37. Đường CV để graphite và điện cực MnCo_2S_4 –NS ở các tốc độ quét khác nhau	89
Hình 3.38. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ (a) và sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực MnCo_2S_4 –NS	90
Hình 3.39. Đường GCD (a) và điện dung riêng của điện cực MnCo_2S_4 –NS ở các mật độ dòng khác nhau (b)	91
Hình 3.40. Độ bền phóng nạp của điện cực MnCo_2S_4 –NS	92
Hình 3.41. Hiệu suất Coulombic của điện cực MnCo_2S_4 –NS	93
Hình 3.42. Đồ thị Nyquist trước và sau 5000 vòng phóng nạp và sơ đồ mạch tương đương của điện cực MnCo_2S_4 –NS	95
Hình 3.43. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS ở các tốc độ quét khác nhau	96
Hình 3.44. Đường GCD của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS ở các mật độ dòng khác nhau	97
Hình 3.45. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS	98
Hình 3.46. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện đối xứng	98
Hình 3.47. Ảnh TEM của (a) các hạt nano MnCo_2S_4 dạng cầu và (b) vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, ảnh SEM của (c) rGO và (d) $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	99
Hình 3.48. Đồ thị BET của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	100
Hình 3.49. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu rGO, MnCo_2S_4 và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	100
Hình 3.50. Phổ EDX và bản đồ thành phần nguyên tố và bản đồ nguyên tố của mẫu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	101
Hình 3.51. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4 –NPs ở tốc độ quét 6mVs^{-1}	102

Hình 3.52. Đường CV của điện cực composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau	102
Hình 3.53. Sự phụ thuộc $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và đóng góp của mỗi quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	103
Hình 3.54. So sánh điện dung riêng của hai cơ chế tích trữ năng lượng của các điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4 và MnCo_2S_4 ở tốc độ quét 5mVs^{-1}	104
Hình 3.55. (a) Đường phóng nạp dòng không đổi GCD của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ và (b) điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau	105
Hình 3.56. (a) Độ bền phóng nạp và (b) đường CV của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4 - \text{NPs/rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp	106
Hình 3.57. Hiệu suất Coulombic của vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	106
Hình 3.58. (a) Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, (b) so sánh phổ tổng trở và các thông số mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp	108
Hình 3.59. Đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau	109
Hình 3.60. Đường phóng nạp GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau	109
Hình 3.61. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	110
Hình 3.62. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	111

MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, siêu tụ điện đã thu hút sự quan tâm đặc biệt do những tính chất ưu việt như: thời gian nạp/phóng siêu nhanh (vài phút đến mili giây), tuổi thọ dài (có thể đạt tới > 100.000 lần phóng/nạp), và có mật độ công suất cao (kWkg^{-1}) [1]. Tuy nhiên, so với pin/ắc quy truyền thống, siêu tụ điện vẫn chưa được ứng dụng rộng rãi trong thực tế do mật độ năng lượng riêng còn rất thấp. Hiện nay, các siêu tụ điện có mật độ năng lượng riêng nằm trong khoảng $5 - 80 \text{ Whkg}^{-1}$ (các sản phẩm thương mại $\leq 10 \text{ Whkg}^{-1}$), nhỏ hơn nhiều so với pin lithium-ion (khoảng 170 Whkg^{-1}). Hạn chế này dẫn đến việc siêu tụ điện phải có kích thước và khối lượng lớn hơn nhiều để đạt được cùng mức năng lượng lưu trữ. Do đó, việc phát triển các siêu tụ điện có mật độ năng lượng cao hơn để tiệm cận với pin sạc hiện hành, trong khi vẫn giữ được những đặc điểm riêng vượt trội của chúng hiện tại đang là xu hướng nghiên cứu rất mạnh mẽ trên thế giới [2].

Về nguyên lý, để tăng mật độ năng lượng của siêu tụ điện, cách phổ biến nhất là nghiên cứu tăng điện dung riêng của vật liệu điện cực [1]. Dựa theo cơ chế tích trữ năng lượng, điện dung riêng của vật liệu điện cực siêu tụ điện được phát triển theo hai hướng: (i) nghiên cứu tổng hợp các vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn nâng cao hiệu ứng điện dung lớp điện tích kép (EDLC), (ii) nghiên cứu tổng hợp các vật liệu điện cực có thể tham gia phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch nhằm cải thiện hiệu ứng giả điện dung [3], [4]. Các vật liệu nano nhóm carbon (carbon nano ống – CNT, graphen, graphene oxide – GO, graphene oxide dạng khử - rGO) được nghiên cứu rộng rãi làm điện cực cho siêu tụ điện EDLC nhờ diện tích bề mặt riêng lớn, bền hóa học, dẫn điện tốt và thân thiện môi trường [5]. Trong khi đó, các điện cực giả tụ điện hóa được chế tạo từ các hợp chất của kim loại chuyển tiếp (oxide, hydroxide hoặc sulfide) và polymer dẫn điện, trong số này sulfide kim loại chuyển tiếp như cobalt (Co), đồng (Cu), manganese (Mn) được đặc biệt quan tâm nhờ có các đặc tính điện hóa vượt trội và độ bền cơ học tốt [3, 4]. Những năm gần đây, hướng nghiên cứu phát triển các hệ vật liệu điện cực lai, *kết hợp đồng thời* hai cơ chế tích trữ năng lượng rất có triển vọng, thu hút mạnh mẽ sự chú ý của các nhà khoa học trên toàn thế giới [6].

Sulfide kim loại chuyển tiếp là vật liệu tiềm năng cho điện cực siêu tụ điện nhờ hội tụ đồng thời các ưu thế về cơ chế tích trữ năng lượng, tính dẫn điện cao và khả năng điều chỉnh cấu trúc. Nhờ các trạng thái oxi hóa đa dạng của kim loại chuyển

tiếp, sulfide kim loại có khả năng tích trữ năng lượng theo cơ chế giả tụ điện hóa với điện dung riêng cao vượt trội so với các vật liệu tích điện lớp kép. So sánh với các oxide và hydroxide, sulfide có độ dẫn điện tốt hơn, giúp giảm điện trở chuyển điện tích và cải thiện khả năng làm việc ở mật độ dòng lớn. Ngoài ra, cấu trúc tinh thể và hình thái của sulfide kim loại có thể được kiểm soát linh hoạt thông qua nhiều phương pháp tổng hợp khác nhau. Sự linh hoạt này giúp tối ưu hóa diện tích bề mặt, tăng khả năng khuếch tán ion chất điện ly và nâng cao độ ổn định chu kỳ.

Trong số các sulfide kim loại chuyển tiếp, cobalt sulfide được quan tâm nghiên cứu do ưu điểm về điện hóa, độ dẫn điện và cấu trúc. Cobalt sulfide có các cặp oxi hóa khử thuận nghịch như: $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ và $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, cung cấp các tâm hoạt động điện hóa nhằm cải thiện điện dung riêng của điện cực [7]. Bên cạnh đó, cobalt sulfide có độ dẫn điện cao, giúp cải thiện quá trình chuyển điện tử và khuếch tán ion nhanh hơn, nâng cao khả năng phóng/ nạp ở mật độ dòng lớn. Tính dẫn điện tốt này được xem là một trong những lý do cơ bản khiến các sulfide đa kim loại trên nền cobalt thường thể hiện hiệu suất tốt hơn so với sulfide như MnS hoặc CuS [7]. Ngoài ra, các cấu trúc spinel trên cơ sở cobalt sulfide (bền hóa học) khi kết hợp với các kim loại chuyển tiếp khác để hình thành các sulfide đa kim loại như CuCo_2S_4 hay MnCo_2S_4 . Cấu trúc spinel đa kim loại này có các tính chất điện hóa ưu việt, trong đó cobalt cung cấp các tâm phản ứng điện hóa chính còn kim loại thứ cấp như Cu hoặc Mn tạo thêm các trạng thái oxi hóa hữu ích, làm tăng số tâm hoạt động và cải thiện động học phản ứng [9].

Xuất phát từ các phân tích trên, luận án “**Nghiên cứu chế tạo các vật liệu xốp ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện**” được thực hiện với định hướng tập trung vào việc thiết kế và tổng hợp các hệ vật liệu sulfide kim loại chuyển tiếp trên nền cobalt, kết hợp với các kim loại Cu và Mn, nhằm tối ưu hóa cấu trúc, tính chất điện hóa và hiệu suất lưu trữ năng lượng của điện cực siêu tụ điện.

Mục tiêu nghiên cứu

Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng cấu trúc, hình thái và tính chất điện hóa của các hệ vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp (Co, Cu, Mn), định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện, qua đó làm sáng tỏ mối quan hệ giữa thành phần hóa học, cấu trúc vật liệu và cơ chế tích trữ năng lượng trong các hệ điện cực lai sulfide–carbon.

Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất các vật liệu nano CoS, CuCo₂S₄, MnCo₂S₄

Nghiên cứu chế tạo các điện cực lai trên cơ sở CoS, CuCo₂S₄, MnCo₂S₄, khảo sát tính điện hóa và độ bền của vật liệu

Nghiên cứu chế tạo mẫu siêu tụ điện đối xứng trên cơ sở MnCo₂S₄, đặc trưng tính chất vật liệu và đánh giá khả năng ứng dụng.

Phương pháp nghiên cứu

Luận án kết hợp các phương pháp:

- Nghiên cứu tài liệu
- Thực nghiệm: tổng hợp vật liệu, chế tạo điện cực, đặc trưng tính chất lí hóa, đặc trưng tính chất điện hóa
- Tính toán lý thuyết: điện dung riêng, độ bền phóng nạp, thành phần điện dung bị kiểm soát của quá trình khuếch tán và quá trình oxi hóa khử bề mặt, hiệu suất Coulombic
- Mô phỏng: mô hình mạch tương đương, mẫu siêu tụ điện

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

- Ở góc độ khoa học: luận án góp phần phát triển và làm sâu sắc hơn cơ sở khoa học của hệ vật liệu composite sulfide kim loại chuyển tiếp và carbon nano ứng dụng làm điện cực siêu tụ điện lai hiệu năng cao. Các kết quả nghiên cứu làm rõ mối quan hệ giữa thành phần hóa học, hình thái vi cấu trúc và cơ chế tích trữ năng lượng, qua đó góp thêm hiểu biết về đóng góp của điện dung điện tích kép và giả điện dung đến khả năng tích trữ năng lượng của các hệ vật liệu điện cực sulfide kim loại chuyển tiếp. Kết quả của luận án có thể sử dụng làm cơ sở tham khảo cho các nghiên cứu tiếp theo trong lĩnh vực vật liệu điện cực cho thiết bị lưu trữ năng lượng.

- Ở góc độ thực tiễn: luận án đã xây dựng được các quy trình tổng hợp vật liệu sulfide kim loại chuyển tiếp, chế tạo điện cực lai và siêu tụ điện bằng công nghệ in 3D, cho thấy tính khả thi về mặt công nghệ trong chế tạo điện cực cấu trúc phức tạp. Các kết quả đạt được mở ra tiềm năng ứng dụng và mở rộng quy mô trong phát triển các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu năng cao, linh hoạt về thiết kế và phù hợp với các công nghệ chế tạo tiên tiến.

Bố cục của luận án

- **Chương 1:** Cơ sở khoa học và tổng quan nghiên cứu về vật liệu điện cực cho siêu tụ điện; Chương này trình bày cơ sở khoa học của thiết bị tích trữ năng lượng, phân loại các vật liệu điện cực (EDLC, giả tụ điện và lai), tổng quan các công trình đã công bố về vật liệu sulfide kim loại chuyển tiếp đơn và đa kim loại (Co, Cu, Mn), các xu hướng tổng hợp và tối ưu hóa hình thái – cấu trúc, định hướng phát triển vật liệu composite sulfide kim loại – carbon cho siêu tụ điện hiệu năng cao.

- **Chương 2:** Trình bày quy trình tổng hợp vật liệu, chế tạo điện cực và siêu tụ điện đối xứng; các phương pháp đặc trưng tính chất của các vật liệu và điện cực chế tạo được.

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

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng

Trong bối cảnh khủng hoảng năng lượng toàn cầu và các vấn đề ô nhiễm môi trường do khai thác, sử dụng năng lượng hóa thạch, việc phát triển các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng hiệu quả đang trở thành một vấn đề cấp thiết. Các nguồn năng lượng tái tạo như: gió, mặt trời, sinh khối có ưu điểm về tính bền vững và thân thiện môi trường, tuy nhiên lại tồn tại hạn chế lớn do tính gián đoạn, công suất phát luôn luôn biến động và phụ thuộc mạnh vào điều kiện tự nhiên. Do đó, các linh kiện, thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng đóng vai trò then chốt trong việc ổn định nguồn cung và nâng cao hiệu quả khai thác các nguồn năng lượng tái tạo.

Những năm gần đây, các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng được sử dụng phổ biến gồm pin và siêu tụ điện. Trong đó, siêu tụ điện (supercapacitor) nổi lên như một loại thiết bị lưu trữ năng lượng mới, thu hút sự quan tâm rộng rãi của

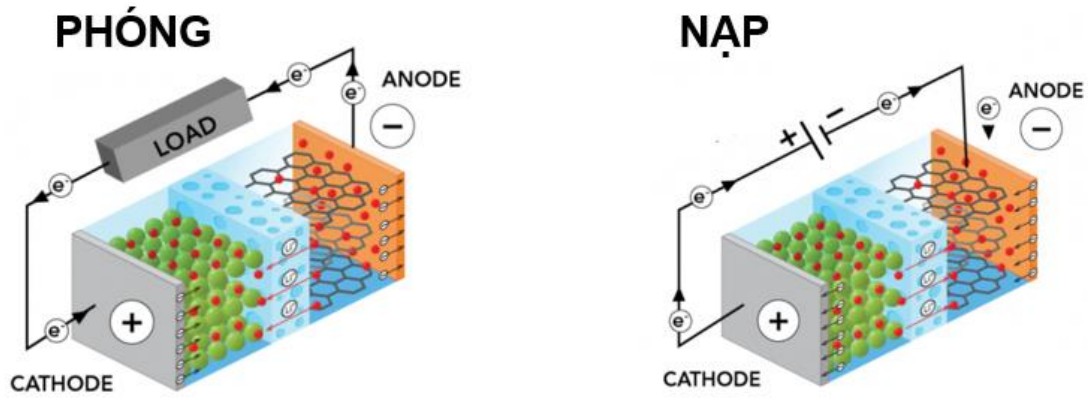
cộng đồng khoa học và công nghiệp nhờ các đặc tính ưu việt như mật độ công suất cao, khả năng phóng-nạp nhanh và tuổi thọ chu kỳ dài.

1.1.1. Pin

Pin là thiết bị chuyển hóa năng lượng hóa học thành điện năng thông qua các phản ứng oxi hóa khử xảy ra ở các điện cực. Đối với các hệ pin sạc, quá trình lưu trữ và giải phóng năng lượng dựa trên các phản ứng thuận nghịch, chuyển điện tích từ một vật liệu sang vật liệu khác thông qua mạch điện [1]. Năng lượng tối đa mà pin có thể cung cấp phụ thuộc vào bản chất điện hóa của vật liệu điện cực và lượng vật liệu tham gia phản ứng. Tuy nhiên, trong điều kiện vận hành thực tế, năng lượng khai thác được thực sự của pin chỉ bằng 25-35% giá trị tính toán lý thuyết do các tổn hao không thuận nghịch trong quá trình điện hóa[2].

Các hệ pin sạc thế hệ mới như lithium-ion và sodium-ion đã và đang được phát triển mạnh mẽ nhằm đáp ứng nhu cầu lưu trữ năng lượng cho các thiết bị điện tử và các hệ thống năng lượng quy mô lớn. Mật độ năng lượng của các loại pin truyền thống đạt khoảng 50 - 100 Whkg⁻¹, trong khi pin lithium có thể đạt tới 260 -270 Wh kg⁻¹ [3]. Trong pin lithium-ion vật liệu làm điện cực dương thường là LiCoO₂, LiMnO₄, trong khi điện cực âm thường là graphene hoặc các vật liệu gốc carbon khác. Trong quá trình sạc, các nguyên tử Li sẽ bị oxy hóa tại điện cực dương, tạo thành các ion Li⁺ và di chuyển về phía điện cực âm, nơi chúng được xen cài vào cấu trúc lớp của vật liệu carbon. Ngược lại, trong quy trình phóng điện, các ion Li⁺ tách từ cực âm, di chuyển qua dung dịch điện ly về cực dương và tham gia phản ứng khử với các oxide kim loại, đồng thời các electron dịch chuyển qua mạch ngoài sinh ra dòng điện và tạo ra cân bằng điện tích giữa hai cực (**Hình 1.1**) [1].

Pin lithium có mật độ năng lượng cao nhờ kích thước nhỏ và khối lượng nguyên tử thấp của lithium, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán và xen cài ion, đồng thời cho phép tích trữ năng lượng lớn trên một đơn vị khối lượng [3]. Do đó, pin lithium đặc biệt phù hợp sử dụng cho các thiết bị di động, cầm tay. Tuy nhiên, do cơ chế tích trữ dựa trên sự xen cài của các ion Li⁺, Na⁺ vào cấu trúc của vật liệu điện cực với tốc độ tương đối chậm, khả năng phóng-nạp của pin bị hạn chế ở mật độ dòng cao [4].



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

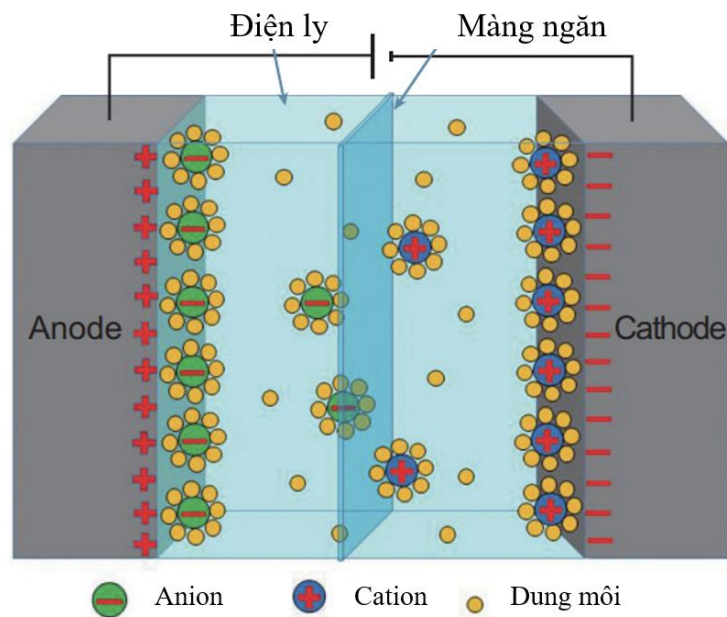
1.1.2. Tụ điện

Tụ điện là thiết bị lưu trữ năng lượng gồm hai điện cực dẫn được ngăn cách bởi chất điện môi. Khi đặt một điện thế giữa hai điện cực, tại hai bề mặt điện cực sẽ xuất hiện điện tích cùng cường độ nhưng trái dấu nhau, cho phép tụ điện lưu trữ năng lượng dưới dạng năng lượng điện trường. Trong mạch điện xoay chiều, quá trình tích lũy điện tích diễn ra không đồng pha với điện áp đặt vào, dẫn đến sự xuất hiện của trở kháng đặc trưng của tụ điện. Nhờ khả năng tích trữ và giải phóng năng lượng trong thời gian ngắn, tụ điện thường được sử dụng kết hợp với các điện trở trong các mạch điện tử, cũng như trong các mạch lọc và nguồn điện xoay chiều [5]. Mặc dù có ưu điểm về tốc độ phóng-nạp nhanh, tụ điện thông thường có điện dung và mật độ năng lượng thấp hơn rất nhiều so với pin. Ngoài ra, điện tích lưu trữ trong tụ điện có xu hướng suy giảm theo thời gian. Để khắc phục các hạn chế này, các hệ siêu tụ điện đã được phát triển và nghiên cứu rộng rãi [3].

Siêu tụ điện được xem là thiết bị lưu trữ năng lượng trung gian giữa tụ điện truyền thống và pin sạc. So với tụ điện truyền thống, siêu tụ điện có khả năng tích trữ năng lượng gấp 10 đến 100 lần trên mỗi đơn vị thể tích hoặc khối lượng; trong khi so với pin, siêu tụ điện có tốc độ phóng-nạp vượt trội. Bên cạnh đó, siêu tụ điện có tuổi thọ chu kỳ cao, có thể duy trì trên 90 % giá trị điện dung ban đầu sau 20.000-50.000 chu kỳ phóng/nạp, trong khi các pin sạc hiện nay chỉ còn khoảng 70 % dung lượng ban đầu chỉ sau vài nghìn chu kỳ phóng-nạp [5].

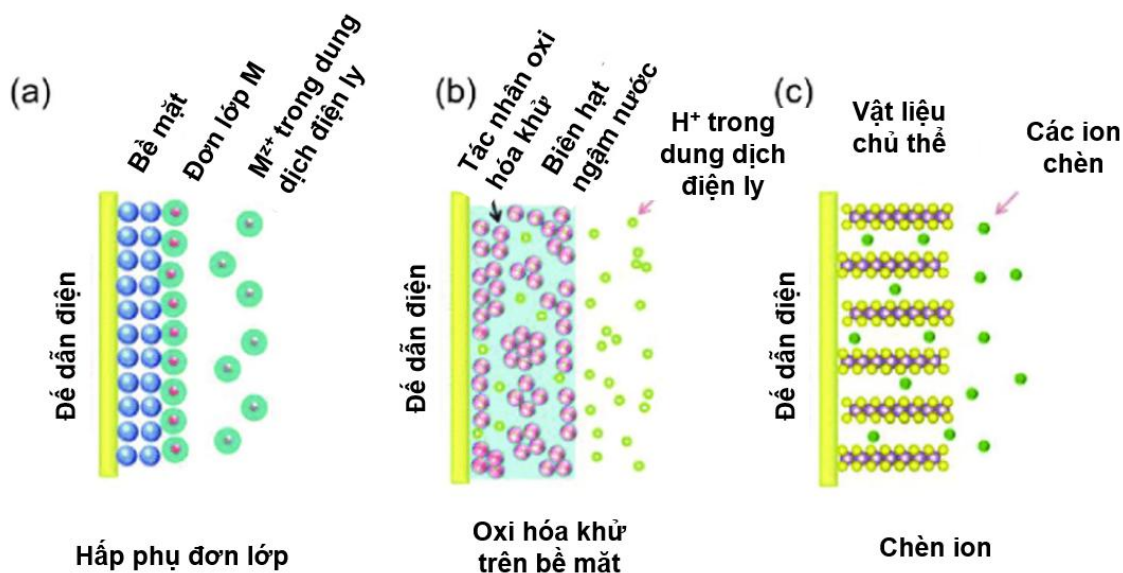
Dựa trên cơ chế tích trữ năng lượng, siêu tụ điện có thể được phân thành hai loại chính:

Siêu tụ điện điện hóa lớp kép (Electrochemical double layers capacitor – EDLC) lưu trữ năng lượng dựa trên nguyên lý hấp phụ - giải hấp vật lý các ion trong dung dịch điện ly trên bề mặt của vật liệu điện cực. Khi đặt điện áp, điện tích tích tụ trên bề mặt điện cực. Các ion trong dung dịch điện ly với điện tích trái dấu đi qua màng ngăn tích tụ tại bề mặt điện cực, do đó tạo ra lớp kép điện tích ở mỗi điện cực. Nhờ diện tích bề mặt riêng lớn và khoảng cách phân tách điện tích rất nhỏ, các hệ EDLC có thể đạt mật độ năng lượng cao hơn đáng kể so với tụ điện truyền thống [5], [6] (**Hình 1.2**).



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

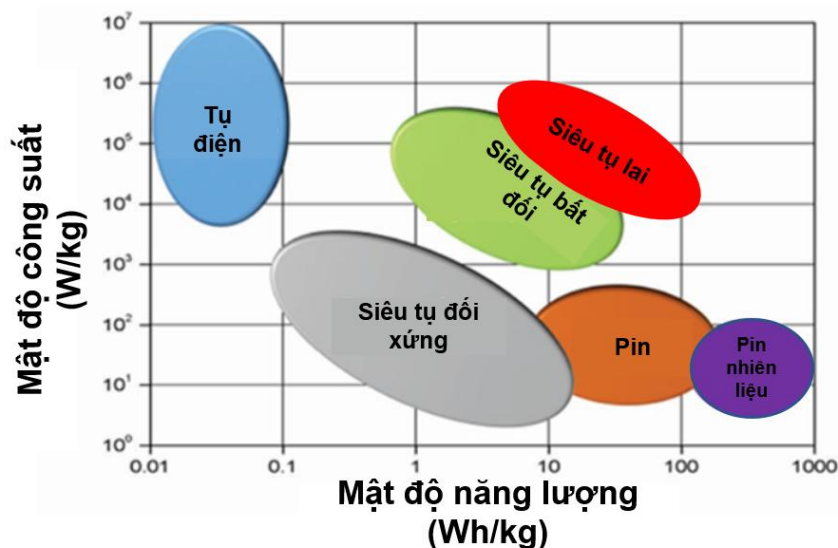
Giả tụ điện (Pseudocapacitor) lưu trữ năng lượng dựa trên phản ứng điện hóa thuận nghịch trên bề mặt vật liệu điện cực. **Hình 1.3** minh họa các dạng phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch khác nhau tạo nên tính chất của giả tụ điện hóa. Cơ chế tích trữ năng lượng Faradaic này cho phép giả tụ điện đạt được điện dung và mật độ năng lượng cao hơn đáng kể so với các hệ tụ điện điện hóa lớp kép EDLC. Tuy nhiên, do có sự trao đổi điện tích giữa chất điện ly và điện cực dẫn đến sự biến đổi thành phần nguyên tố của vật liệu điện cực, giả tụ điện thường có độ bền chu kỳ thấp hơn so với EDLC. [10], [11].



Hình 1.3. Các dạng phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch của giả tụ điện hóa [10]

Nhìn chung, các siêu tụ điện điện hóa lớp kép EDLC đặc trưng bởi mật độ công suất lớn, trong khi các hệ giả tụ điện thể hiện mật độ năng lượng vượt trội. Vì vậy, xu hướng nghiên cứu hiện nay là kết hợp cả hai cơ chế tích trữ năng lượng này tạo thành siêu tụ điện lai. Biểu đồ Ragone (**Hình 1.4**) minh họa mối tương quan giữa mật độ công suất và mật độ năng lượng của các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng, trong đó có 3 loại siêu tụ điện so sánh với pin và tụ điện truyền thống [5].

Dựa trên cấu trúc và bản chất của điện cực, siêu tụ điện lai được chia thành 3 loại chính: Siêu tụ composite, siêu tụ bất đối xứng và siêu tụ dạng pin [11]. Siêu tụ sử dụng điện cực composite kết hợp vật liệu EDLC và giả tụ điện giúp tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế và hạn chế nhược điểm của mỗi loại riêng biệt. Siêu tụ lai bất đối xứng được tạo nên từ một điện cực EDLC và một điện cực giả tụ điện, từ đó cải thiện điện dung riêng của siêu tụ EDLC và độ bền của siêu tụ giả điện dung. Siêu tụ dạng pin cũng có hai điện cực khác nhau, một điện cực pin và một điện cực siêu tụ nhằm nâng cao mật độ năng lượng của siêu tụ điện tiệm cận với các hệ pin sạc.



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

1.2. Vật liệu điện cực cho siêu tụ điện

Trong các hệ siêu tụ điện, vật liệu điện cực đóng vai trò quyết định đến cơ chế tích trữ năng lượng và hiệu suất điện hóa của thiết bị. Các vật liệu gốc carbon thường được sử dụng để làm điện cực cho các hệ tụ điện EDLC nhờ diện tích bề mặt riêng lớn và độ dẫn điện cao. Trong khi đó, các hợp chất kim loại chuyển tiếp và các polymer dẫn điện thường được sử dụng làm điện cực cho siêu tụ giả tụ điện hóa. Đối với các siêu tụ điện lai, vật liệu điện cực thường được thiết kế dựa trên sự kết hợp giữa vật liệu gốc carbon với polymer dẫn điện hoặc các hợp chất vô cơ như oxide, sulfide kim loại, nhằm tận dụng đồng thời ưu điểm của các cơ chế tích trữ năng lượng khác nhau.

1.2.1. Vật liệu siêu tụ điện hóa lớp kép

1.2.1.1. Carbon hoạt tính

Carbon hoạt tính là một trong những vật liệu quan trọng và phổ biến để chế tạo điện cực siêu tụ điện nhờ diện tích bề mặt riêng lớn, độ ổn định hóa học và giá thành hợp lý. Carbon hoạt tính có thể được tổng hợp từ các tiền chất hữu cơ giàu carbon có nguồn thiên nhiên như: gỗ, vỏ dừa, nhiên liệu hóa thạch, hoặc từ các dẫn xuất của chúng như than cốc [12]. Quá trình hoạt hóa vật lý hoặc hóa học thường được thực áp dụng nhằm tạo ra mạng lưới xốp và đạt được diện tích bề mặt riêng cao

[13]. Diện tích bề mặt riêng lý thuyết của carbon hoạt tính có thể đạt tới $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tuy nhiên diện tích bề mặt riêng hiệu dụng được báo cáo trong các tài liệu thường trong khoảng từ 1000 đến $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Phần lớn các siêu tụ điện thương mại hiện nay sử dụng carbon hoạt tính làm vật liệu điện cực và hoạt động ở điện áp $2,7 \text{ V}$, với điện dung riêng từ 100 đến 120 Fg^{-1} [14], [15].

Cấu trúc mao quản của carbon hoạt tính có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng tích trữ năng lượng điện hóa. Đối với các hệ carbon hoạt tính có các mao quản với kích thước nhỏ hơn 2 nm , các ion điện ly sẽ khó tiếp cận bề mặt hoạt động, làm giảm diện tích bề mặt hiệu dụng [16]. Ngược lại, carbon hoạt tính mao quản trung bình với đường kính lớn hơn ($2\text{--}50 \text{ nm}$) giúp cải thiện khả năng khuếch tán ion, rút ngắn quãng đường vận chuyển ion và nâng cao mật độ công suất. Tuy nhiên, điện dung riêng theo thể tích, mật độ năng lượng và mật độ công suất của điện cực carbon hoạt tính mao quản trung bình phụ thuộc mạnh vào kích thước và tỷ lệ phân bố mao quản. Do đó, việc tối ưu đồng thời vi mao quản và mao quản trung bình là yếu tố then chốt để đạt được hiệu suất tích trữ năng lượng cao [17].

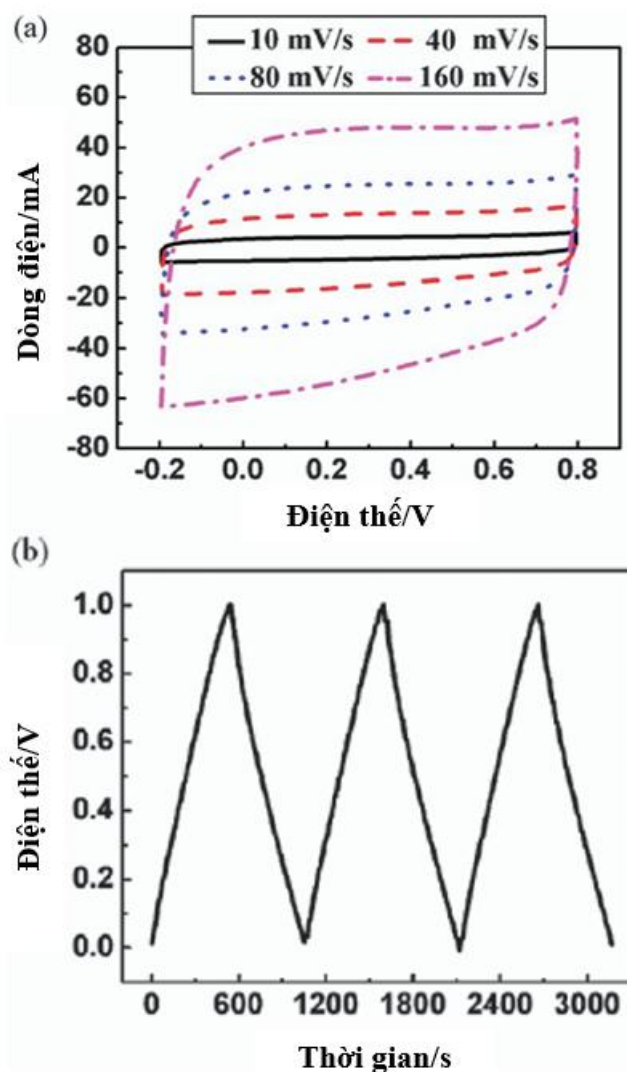
1.2.1.2. Ống nano carbon (carbon nanotube-CNT)

Kể từ khi được phát hiện, CNT đã nhanh chóng thu hút sự quan tâm rộng rãi và được xem là một trong ứng viên tiềm năng cho các ứng dụng điện hóa. CNT được tổng hợp thông qua các phương pháp phân hủy hóa học các hợp chất hydrocacbon, trong các điều kiện khác nhau, từ đó thu được các cấu trúc nano đa dạng, bao gồm: CNT đơn vách (Single-walled CNT) và CNT đa vách (Multi-walled CNT). Cả hai loại này đều có độ dẫn điện cao và diện tích bề mặt riêng lớn, rất phù hợp cho điện cực siêu tụ điện.

Các nghiên cứu cho thấy diện tích bề mặt riêng của CNT nằm trong khoảng từ 120 đến $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ với điện dung riêng có thể đạt 200 Fg^{-1} khi ứng dụng làm điện cực siêu tụ điện [16]. Khi sử dụng các ống nano các bon đơn tường (SWCNT) làm vật liệu điện cực, điện dung riêng, mật độ công suất và mật độ năng lượng lần lượt lên tới 180 Fg^{-1} , 20 kWkg^{-1} và 7 Whkg^{-1} [18]. Diện tích bề mặt riêng có thể được tăng cường bằng cách hoạt hóa CNT. Ví dụ, Pan và cộng sự đã tăng diện tích bề mặt riêng của SWNTs từ $46.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ lên $109.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bằng phương pháp hoạt hóa điện hóa [19]. Hata và cộng sự đã tổng hợp được SWCNT có độ tinh khiết cao với diện tích bề mặt riêng lên tới $1300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ với mật độ năng lượng cao tới 94 Whkg^{-1} (hoặc 47 WhL^{-1})

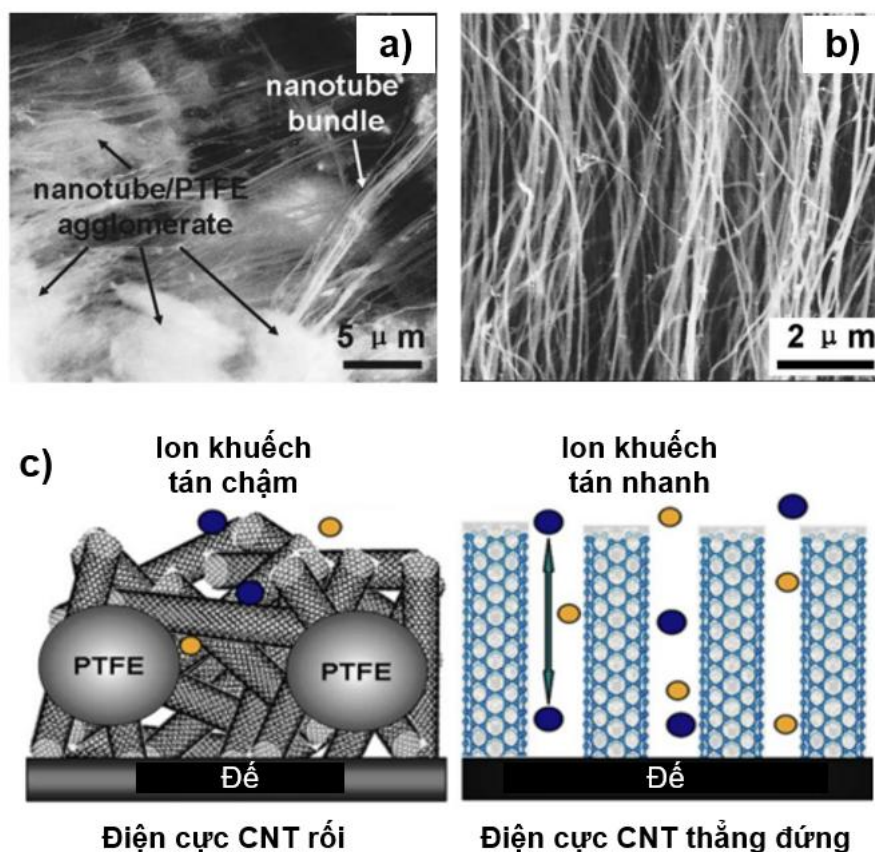
và mật độ công suất lên tới 210 kWkg^{-1} (hoặc 105 kWL^{-1}) khi sử dụng chất điện ly hữu cơ nhằm mở rộng cửa điện áp cao làm việc lên 4 V [20].

Đường kính CNT đóng vai trò then chốt trong việc kiểm soát diện tích bề mặt bên trong và khả năng tiếp cận của ion chất điện ly. Theo báo cáo, ống nano các bon đa tường (MWCNT) có đường kính ngoài $10\sim 20 \text{ nm}$ và đường kính trong $2\sim 5 \text{ nm}$ thể hiện diện tích bề mặt trong khoảng 128 đến $411 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ khi tăng đường kính, và MWNT thể hiện điện dung riêng cao nhất là 80 Fg^{-1} trong chất điện phân 6 M KOH [21]. Cho đến nay, nhiều hệ EDLC dựa trên CNT đã được báo cáo cho thấy khả năng hoạt động ở tốc độ cao và độ ổn định chu kỳ tốt, đường thế quét CV gần như có dạng hình chữ nhật và đường phóng nạp GCD hình tam giác đối xứng, cho thấy hiệu suất cao trong việc lưu trữ điện tích (**Hình 1.5**) [22].



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

Một số nghiên cứu gần đây cho thấy ống nano các bon CNT mọc định hướng được chế tạo bằng CVD thể hiện ưu điểm vượt trội so với CNT bất định hướng, đặc biệt khi ứng dụng làm điện cực siêu tụ điện. **Hình 1.6** chỉ ra ảnh SEM và ảnh minh họa sự khuếch tán của các ion trong điện cực chế tạo từ CNT định hướng và CNT bất định hướng, cho thấy cấu trúc định hướng giúp hình thành các kênh dẫn ion liên tục, rút ngắn quãng đường khuếch tán và cải thiện động học của quá trình điện hóa [23,24].



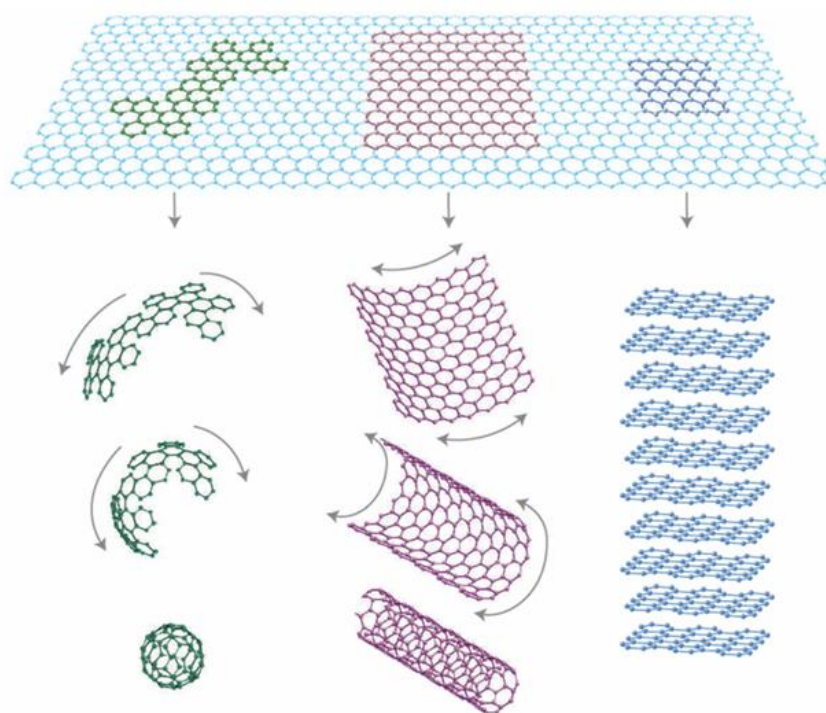
Hình 1.6. Ảnh SEM của CNT rối (a) và CNT thẳng đứng (b), ảnh minh họa sự khuếch tán của các ion trong điện cực chế tạo từ CNT rối và CNT thẳng đứng [23]

Do đặc tính kỵ nước của CNT, khả năng thấm ướt của điện cực CNT đối với chất điện ly nước thường bị hạn chế, dẫn đến sự tiếp cận không hiệu quả của các ion chất điện ly tới bề mặt điện cực. hệ quả là điện dung riêng của điện cực siêu tụ điện CNT thường ở mức tương đối thấp, trong khoảng 20–80 Fg^{-1} . Để khắc phục hạn chế này, các phương pháp biến tính bề mặt, đặc biệt là xử lý oxy hóa, đã được áp dụng nhằm đưa các nhóm chức chưa ô xy lên bề mặt CNT, từ đó cải thiện tính ưa nước, tăng tính thấm ướt và nâng cao mức độ tham gia của bề mặt điện cực vào quá trình tích trữ điện tích, cải thiện đáng kể điện dung riêng của siêu tụ [25].

Beidaghi và cộng sự đã thực hiện quá trình oxy hóa MWCNT bằng acid sulfuric và ghi nhận sự cải thiện đáng kể đặc tính điện hóa của điện cực, Thể hiện sự gia tăng điện dung riêng và mật độ công suất so với khi không được xử lý bề mặt. Bên cạnh việc biến tính bề mặt, hướng pha tạp CNT cũng được chứng minh là một giải pháp quan trọng và hiệu quả để cải thiện độ dẫn điện và tăng lượng tâm hoạt động điện hóa trên CNT. Zhang và cộng sự đã tổng hợp các cấu trúc xoắn trên CNT pha tạp N thông qua phương pháp bay hơi được hỗ trợ bởi nhũ hóa hexadecane [26]. Kết quả thu được cho thấy sự cải thiện rõ rệt giá trị điện dung riêng so với điện cực siêu tụ chưa được pha tạp [26].

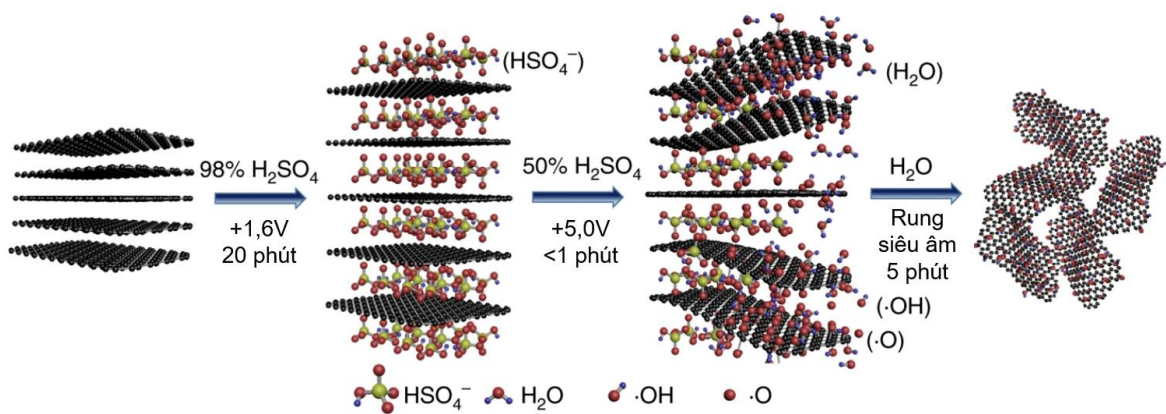
1.2.1.3. Graphene

Graphene là vật liệu carbon hai chiều (2D) gồm một lớp nguyên tử carbon sắp xếp theo cấu trúc mạng tinh thể lục giác. Về cơ bản, graphene có thể được coi là cấu trúc cơ bản tạo nên các dạng carbon khác như than chì (graphite, là chồng của nhiều lớp graphene), ống nano carbon (ống cuộn từ graphene), và fullerene (quả cầu từ graphene) (**Hình 1.7**). Với cấu trúc hai chiều liên tục và độ dày chỉ một lớp nguyên tử, graphene thể hiện các đặc tính điện, cơ học và hóa học tương tự như CNT nhưng với diện tích bề mặt riêng thậm chí còn lớn hơn. Nhờ đó graphene cũng thu hút sự quan tâm rộng rãi như một vật liệu điện cực tiềm năng cho siêu tụ điện [27].



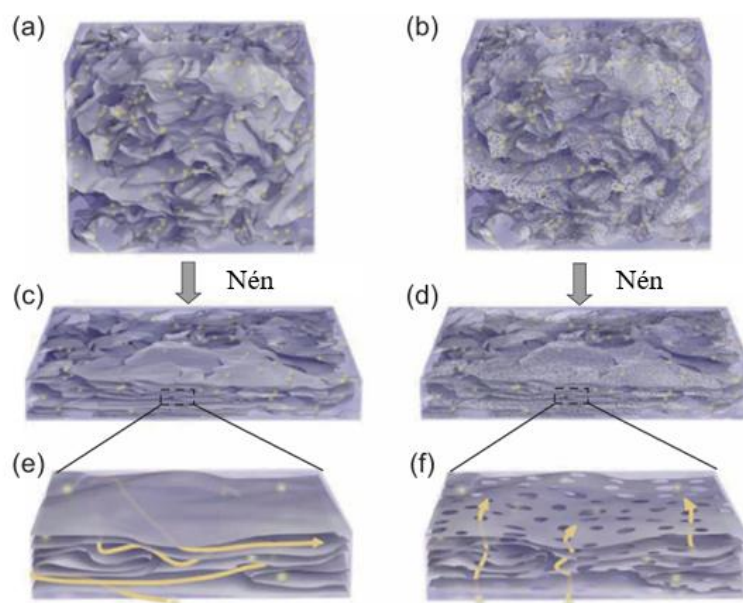
Hình 1.7. Sự hình thành các dạng vật liệu carbon từ graphene [27]

Phương pháp phổ biến để tổng hợp graphene từ graphite là phương pháp Hummer hoặc Hummer cải tiến. Theo đó, graphite được oxy hóa thành graphite oxide (GO), sau đó được bóc tách thành các tấm graphene oxide riêng rẽ bằng các phương pháp vật lý [28]. Quy trình tổng hợp được minh họa như **hình 1.8**. Mặc dù graphene thu được từ các phương pháp bóc tách này cho thấy khả năng tích trữ điện tích đã cải thiện đáng kể so với vật liệu các bon truyền thống, điện dung thu được từ vật liệu này thực tế vẫn thấp hơn đáng kể so với giá trị lý thuyết. Nguyên nhân chủ yếu được cho là do hiện tượng tái xếp chồng các lớp graphene dưới tác dụng của tương tác Van der Waals, làm suy giảm diện tích bề mặt hiệu dụng và hạn chế khả năng tiếp cận của ion điện giải [29].



Hình 1.8. Tổng hợp graphene từ graphite [28]

GO sau khi khử thành graphene oxide dạng khử (rGO) có thể được sử dụng trực tiếp làm vật liệu điện cực siêu tụ điện. Tuy nhiên, trong các cấu trúc graphene hoặc rGO xếp lớp, sự vận chuyển ion chất điện ly chủ yếu xảy ra giữa các tấm graphene, điều này dẫn đến chiều dài đường dẫn ion lớn và động học của quá trình khuếch tán bị hạn chế (**Hình 1.9**). Để giải quyết vấn đề này, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào thiết kế các cấu trúc graphene xốp hoặc graphene 3 chiều, cho phép làm giảm quãng đường khuếch tán của các ion trong khi vẫn duy trì hiệu quả vận chuyển điện tử [30]. Cách tiếp cận này cho phép cải thiện đồng thời điện dung theo khối lượng, theo thể tích cũng như mật độ năng lượng của thiết bị, góp phần thu hẹp khoảng cách hiệu suất giữa siêu tụ điện và pin.



Hình 1.9. So sánh graphene và graphene xốp: Cấu trúc vĩ mô của graphene (a) và graphene xốp (b), cấu trúc màng nén của graphene (c) và graphene xốp (d), sự khuếch tán các ion giữa các tấm graphene (e) và graphene dạng xốp (f) [30]

Tương tự như CNT, các phương pháp hoạt hóa bề mặt cũng được sử dụng để cải thiện điện dung riêng của điện cực graphene mà không làm suy giảm đáng kể độ dẫn điện. Đặc biệt, Ruoff và cộng sự đã thu được diện tích bề mặt riêng được cải thiện đáng kể lên đến $3100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bằng cách hoạt hóa GO đã bóc tách bằng KOH [31]. Giá trị này thậm chí còn cao hơn diện tích bề mặt riêng tính toán theo lý thuyết của graphene đơn lớp ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), có thể là do sự có mặt của mạng lưới 3D chứa các lỗ xốp kích thước $1\sim 10 \text{ nm}$. Nhóm nghiên cứu này trong một công bố sau đó đã hoạt hóa bề mặt màng rGO và đạt được điện dung riêng 120 Fg^{-1} ở mật độ dòng điện cao 10 Ag^{-1} với mật độ năng lượng và mật độ công suất tương ứng là 26 Whkg^{-1} và 500 kWkg^{-1} [32].

Pha tạp dị nguyên tử, đặc biệt là pha tạp nitrogen, được xem là một giải pháp hiệu quả để cải thiện các đặc tính điện hóa của graphene. Jeong và cộng sự đã tổng hợp graphene pha tạp N bằng trình plasma đơn giản [33], tạo ra vật liệu điện cực có điện dung riêng 280 Fg^{-1} , cao gấp bốn lần so với graphene không pha tạp, đồng thời mật độ công suất tăng, đạt $8 \times 10^5 \text{ Wkg}^{-1}$ và mật độ năng lượng đạt 48 Whkg^{-1} . Graphene pha tạp N có thể được tổng hợp thông qua quá trình khử thủy nhiệt GO bằng hợp chất chứa nitơ. Khung graphene 3D pha tạp N thu được có khối lượng riêng

rất thấp, 2.1 mgcm^{-3} , điện dung riêng của điện cực đạt 484 Fg^{-1} với chất điện ly 1 M LiClO_4 và duy trì điện dung 415 Fg^{-1} sau 1000 chu kỳ ở mật độ dòng 100 Ag^{-1} [34].

1.2.2. Vật liệu siêu tụ giả điện dung

1.2.2.1. Polymer dẫn điện

Polymer dẫn điện (conducting polymer-CP) là một nhóm vật liệu polymer hữu cơ đặc biệt, có khả năng dẫn điện cao, trong một số trường hợp tiệm cận với kim loại. Đặc tính này bắt nguồn từ cấu trúc phân tử chứa các liên kết đôi liên hợp dọc theo mạch polymer, hình thành hệ điện tử bất định xứ cho phép các điện tử di chuyển tương đối tự do. Nhờ đặc điểm đó, các polymer dẫn được nghiên cứu rộng rãi làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện giả điện dung [35].

Các polymer dẫn được nghiên cứu ứng dụng phổ biến nhất làm điện cực trong siêu tụ điện bao gồm: polyaniline (PANI) [36], polypyrrole (PPy) [37], polythiophene (PTh) [38] và các dẫn xuất tương ứng của chúng. Các polymer dẫn thường thể hiện tính dẫn điện tốt ở trạng thái oxi hóa và suy giảm đáng kể ở trạng thái khử, do đó chúng thường được sử dụng làm điện cực dương cho siêu tụ điện. Ví dụ, màng poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) (PEDOT) vô định hình có cấu trúc xốp được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng điện hóa cho giá trị điện dung riêng đạt tới khoảng 990 Fg^{-1} [39].

Tuy nhiên, hạn chế lớn nhất của điện cực siêu tụ điện làm từ polymer dẫn là độ bền chu kỳ tương đối thấp. Trong quá trình hoạt động, các polymer dẫn trải qua sự biến đổi thể tích do sự co giãn của mạch dẫn đến suy giảm nhanh chóng cơ tính, nứt gãy cấu trúc của điện cực và làm tính chất điện hóa. Điện cực trên cơ sở polymer dẫn thường bị suy giảm tính chất điện đáng kể sau một số chu kỳ phóng nạp nhất định. Ví dụ, siêu tụ điện sử dụng PPy bị suy giảm khoảng 50 % giá trị điện dung ban đầu chỉ sau 1000 chu kỳ phóng nạp [40].

1.2.2.2. Hợp chất kim loại chuyển tiếp

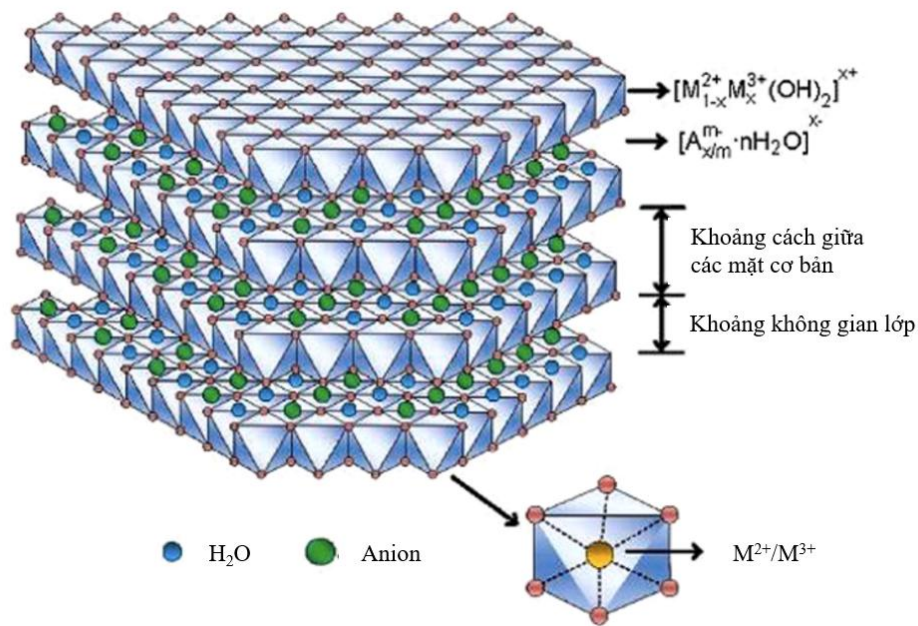
Kim loại chuyển tiếp là nhóm các nguyên tố hóa học nằm ở khối d và f trong bảng tuần hoàn, đặc trưng bởi khả năng tồn tại ở nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau. Tính chất này cho phép chúng dễ dàng tham gia vào các phản ứng oxy hóa-khử thuận

ngịch, tạo nền tảng cho việc ứng dụng các hợp chất kim loại chuyển tiếp làm vật liệu điện cực giả tụ điện hóa.

Các oxide kim loại chuyển tiếp (Ni [41], Co [42], Fe [43], Mn [44], v.v.) được nghiên cứu rộng rãi cho siêu tụ điện nhờ khả năng tích trữ điện tích thông qua các phản ứng oxy hóa khử thuận nghịch, mang lại điện dung riêng cao hơn đáng kể so với vật liệu carbon dựa trên cơ chế tích trữ điện tích lớp kép [45]. Tuy nhiên, phần lớn các oxide kim loại chuyển tiếp có độ dẫn điện kém, dẫn đến tăng điện trở nội của siêu tụ [46]. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều nghiên cứu gần đây tập trung vào việc kết hợp chúng với các vật liệu dẫn điện như: carbon, polymer dẫn điện [47], pha tạp kim loại để tăng độ dẫn điện và hoạt tính oxy hóa khử [48], [49].

Các công bố gần đây chỉ ra rằng vật liệu oxide đa kim loại dạng $M_xN_yO_z$ (trong đó M và N là Zn, Ni, Mn, Co, hoặc Cu) có độ dẫn điện tốt hơn, nhiều tâm oxy hóa khử hoạt động hơn, đồng thời có độ bền cơ học tốt hơn so với các oxide đơn kim loại tương ứng [50], [51]. Ensafati và cộng sự đã tổng hợp các cấu trúc nano cầu rỗng $CuCo_2O_4$ nhiều lớp phù hợp cho động học của quá trình điện hóa, khả năng vận chuyển ion [52]. Chu và cộng sự đã công bố nghiên cứu chế tạo cấu trúc nano $NiCo_2O_4$ pha tạp phosphorus ứng dụng làm điện cực siêu tụ [53]. Kết quả đã chỉ ra điện cực siêu tụ trên cơ sở $NiCo_2O_4$ có độ dẫn điện tốt và điện dung riêng đạt tới $2747,8 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng 1 Ag^{-1} .

Các hydroxide kim loại chuyển tiếp: Bên cạnh các oxide, hydroxide kim loại chuyển tiếp với cấu trúc lớp và điện dung riêng lý thuyết cao, cũng là vật liệu điện cực tiềm năng của siêu tụ điện. Các vật liệu điển hình bao gồm cobalt hydroxide ($Co(OH)_2$), nikel hydroxide ($Ni(OH)_2$), và hydroxide lớp kép (LDHs) [54]. LDHs được cấu tạo từ các lớp hydroxide mang điện tích dương chứa các ion kim loại chuyển tiếp hóa trị hai và hóa trị ba (như Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}), xen kẽ bởi các anion và phân tử nước nhằm cân bằng điện tích (**Hình 1.10**). Cấu trúc được ổn định nhờ mạng liên kết hydro và tương tác tĩnh điện giữa các lớp [55], tạo điều kiện thuận lợi cho việc điều chỉnh thành phần kim loại, khả năng trao đổi anion và cải thiện hoạt tính điện hóa của vật liệu điện cực.



Hình 1.10. Cấu trúc LDHs [55]

Để cải thiện độ dẫn điện, tính ổn định của cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu LDHs, một số công trình đã tập trung vào việc kết hợp LDHs với các chất dẫn điện để tạo thành vật liệu composite. Wang và cộng sự [56] đã tổng hợp thành công vật liệu composite NiAl-LDH với cấu trúc xếp dạng cánh hoa. Trong quá trình này, pha trung gian NiOOH được hình thành và đóng vai trò làm nguồn Ni, sau đó chuyển hóa thành NiAl-LDH. Để Ni xếp với cấu trúc mạng 3D không chỉ cung cấp một chất nền để cố định lớp LDH, mà còn cải thiện tổng thể quá trình vận chuyển ion và electron. Hơn nữa, phương pháp phát triển tại chỗ đã tránh được sự kết tụ của NiAl-LDH trong quá trình phát triển và tăng cường tiếp xúc giữa NiAl-LDH và đế Ni xếp.

Trên cơ sở đó, để tiếp tục nâng cao hiệu suất siêu tụ, các hệ LDH đa kim loại với cấu trúc nano rỗng ba chiều đã được phát triển. Tiêu biểu là NiCo-LDH trên đế Ni xếp với cấu trúc rỗng ba chiều đã được chế tạo sử dụng khung kim loại – hữu cơ Co-MOF làm khuôn mẫu [57]. Theo quy trình này, Co-MOF được hình thành trực tiếp trên đế Ni xếp và sau đó chuyển đổi thành hạt nano NiCo-LDH. Điện cực NiCo-LDH/NF có điện dung riêng cao, 2148 Fg⁻¹ ở 1 Ag⁻¹ và độ ổn định tốt (điện dung riêng đạt 82% sau 1000 chu kỳ phóng nạp ở 3 Ag⁻¹).

Sulfide kim loại chuyển tiếp: Song song với các hệ oxide, hydroxide, sulfide kim loại chuyển tiếp được quan tâm nghiên cứu rất mạnh mẽ thời gian gần đây nhờ

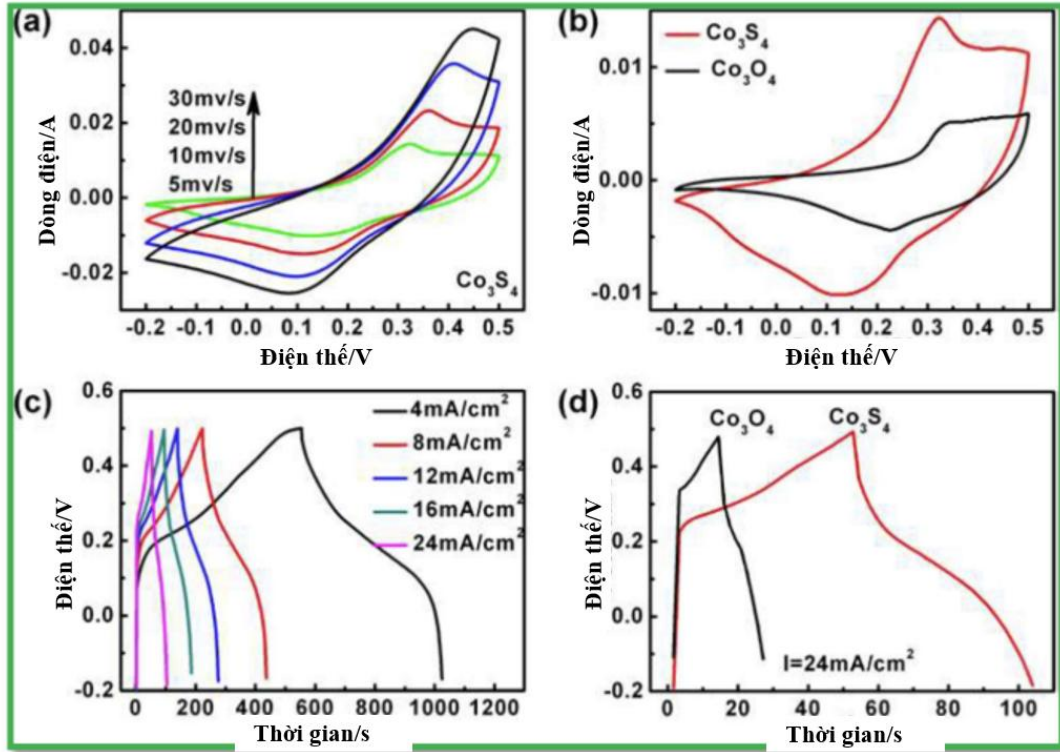
những ưu điểm nổi bật về độ dẫn điện và đặc tính điện hóa [58] [59], các vật liệu sulfide kim loại thường được chia thành hai loại:

i) M_xS_y không có cấu trúc lớp ($M = \text{Fe, Co, Ni, Zn, v.v.}$): đặc trưng bởi mạng liên kết cộng hóa trị ba chiều, trong đó các nguyên tử kim loại liên kết bát diện với các nguyên tử lưu huỳnh lân cận. Nhờ khả năng tham gia các phản ứng oxy hóa - khử đa electron, các vật liệu dạng này thường thể hiện điện dung cao. Sulfide kim loại nhóm này có ưu điểm về giá thành, nguồn nguyên liệu sẵn có và thân thiện với môi trường.

ii) MS_2 cấu trúc lớp ($M = \text{Mo, W}$): là nhóm sulfide kim loại có cấu trúc lớp, điển hình là MS_2 ($M=\text{Mo, W}$). Các vật liệu này gồm các lớp nguyên tử S-M-S, trong đó các lớp riêng rẽ được liên kết với nhau bởi các lực van der Waals tương đối yếu. Tùy theo cấu hình tinh thể, MS_2 có thể tồn tại các pha: 1T, 2H và 3R. Đáng chú ý, vật liệu MS_2 có thể được bóc tách thành các đơn lớp, trong đó pha 1T thể hiện độ dẫn điện vượt trội so với pha 2H. Ngoài ra, cấu trúc lớp sở hữu diện tích bề mặt lớn và mật độ cao các vị trí hoạt động cao, khiến MS_2 trở thành vật liệu điện cực tiềm năng cho siêu tụ điện, đặc biệt trong các cấu hình bất đối xứng.

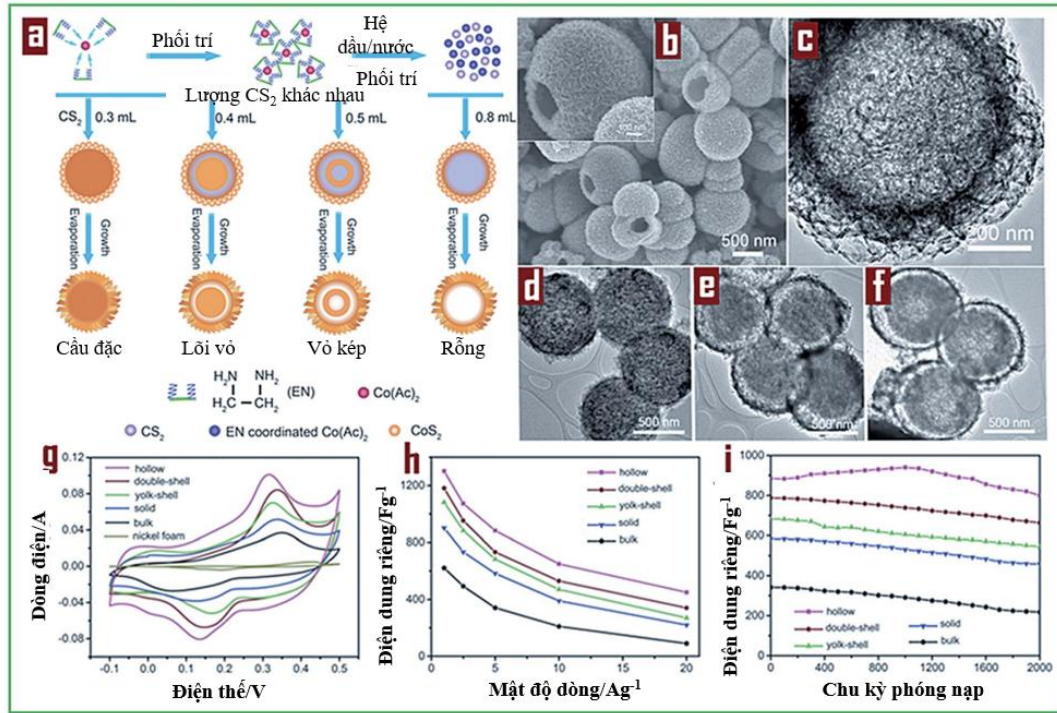
Acerce và cộng sự đã chế tạo thành công các tấm nano 1T-MoS₂ bằng phương pháp tách lớp hóa học từ khối MoS₂ [60]. Kết quả thu được cho thấy vật liệu có độ dẫn điện cao và có điện dung riêng đạt tới $\sim 700 \text{ Fcm}^{-3}$ khi sử dụng các chất điện ly khác nhau. Khi sử dụng chất điện ly hữu cơ, điện cực siêu tụ điện 1T-MoS₂ có điện áp hoạt động 3,5V và duy trì 95 % giá trị điện dung ban đầu sau 5000 chu kỳ phóng nạp.

Nhìn chung, so với các oxide và hydroxide, sulfide kim loại chuyển tiếp có độ dẫn điện tốt hơn và có điện dung lớn hơn nhờ trạng thái đa hóa trị. Các vật liệu sulfide kim loại này cũng thể hiện độ ổn định nhiệt và độ bền cơ học cao. Điều này chủ yếu là do nguyên tử lưu huỳnh trong sulfide có độ âm điện thấp hơn và kích thước lớn hơn oxygen, dẫn đến cấu trúc pha linh hoạt, có thể tạo điều kiện thuận lợi cho sự truyền electron và tăng cường hiệu suất điện hóa [59]. Ví dụ, Chen và cộng sự đã chế tạo thành công siêu tụ điện hiệu suất cao sử dụng các tấm nano Co₃S₄ trên đế Ni xấp xỉ thông qua phản ứng trao đổi anion từ tiền chất Co₃O₄ [61]. Kết quả so sánh cho thấy điện cực sulfide có điện dung và độ bền phóng nạp cao hơn 4,1 lần so với điện cực Co₃O₄ (**Hình 1.11**).



Hình 1.11. Đường CV của điện cực Co_3S_4 ở các tốc độ quét khác nhau (a), so sánh đường CV của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng tốc độ quét (b), đường GCD của điện cực Co_3S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (c), so sánh đường GCD của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng mật độ dòng [61]

Để đạt được diện tích bề mặt hoạt động cao hơn nhằm nâng cao dung lượng, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc điều chỉnh hình thái của các vật liệu sulfide. Peng và các cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu CoS_2 với các hình thái khác nhau bằng việc điều chỉnh điều kiện phản ứng [62]. Cụ thể, bằng cách thay đổi nồng độ của tiền chất CS_2 và chất hoạt động bề mặt ethylenediamine, các hình thái khác nhau như: cấu trúc nano đặc, vỏ-lồng, vỏ kép và rỗng đã được tạo ra (**Hình 1.12 a-f**). Các đường thế quét CV của các mẫu CoS_2 (tốc độ quét: 30 mVs^{-1}) đều thể hiện các đặc tính giả điện dung điển hình, liên quan đến sự thay đổi của cặp oxy hóa-khử $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (**Hình 1.12 g**). Do đó, điện dung riêng của các vật liệu này phụ thuộc mạnh vào tốc độ các phản ứng trao đổi điện tử. Đáng chú ý, vật liệu CoS_2 với cấu trúc nano rỗng cho thấy dung lượng riêng cao, lần lượt là 1301, 1073, 883, 650 và 450 Fg^{-1} ở mật độ dòng 1; 2,5; 5; 10 và 20 Ag^{-1} tương ứng (**Hình 1.12 h**), vượt trội so với các hình thái còn lại.



Hình 1.12. Mô phỏng sự hình thành các cấu trúc khác nhau của vật liệu CoS_2 (a), ảnh SEM và TEM của vật liệu CoS_2 hình cầu rỗng (b-f), đường CV (g), điện dung riêng ở các mật độ dòng khác nhau (h) và độ bền phóng nạp (i) của các vật liệu CoS_2 [62]

Với mục tiêu tạo ra các cấu trúc rỗng, nhiều sulfide kim loại đã được tổng hợp từ các tiền chất oxide/hydroxide tương ứng dựa trên hiệu ứng Kirkendall [63-66]. Hiệu ứng Kirkendall là một hiện tượng xuất phát từ quá trình khuếch tán lẫn nhau của các thành phần hóa học, trong đó sự khác biệt về hệ số khuếch tán giữa các thành phần hóa học dẫn đến việc hình thành các lỗ rỗng gần phía thành phần có tốc độ khuếch tán nhanh hơn [67], [68].

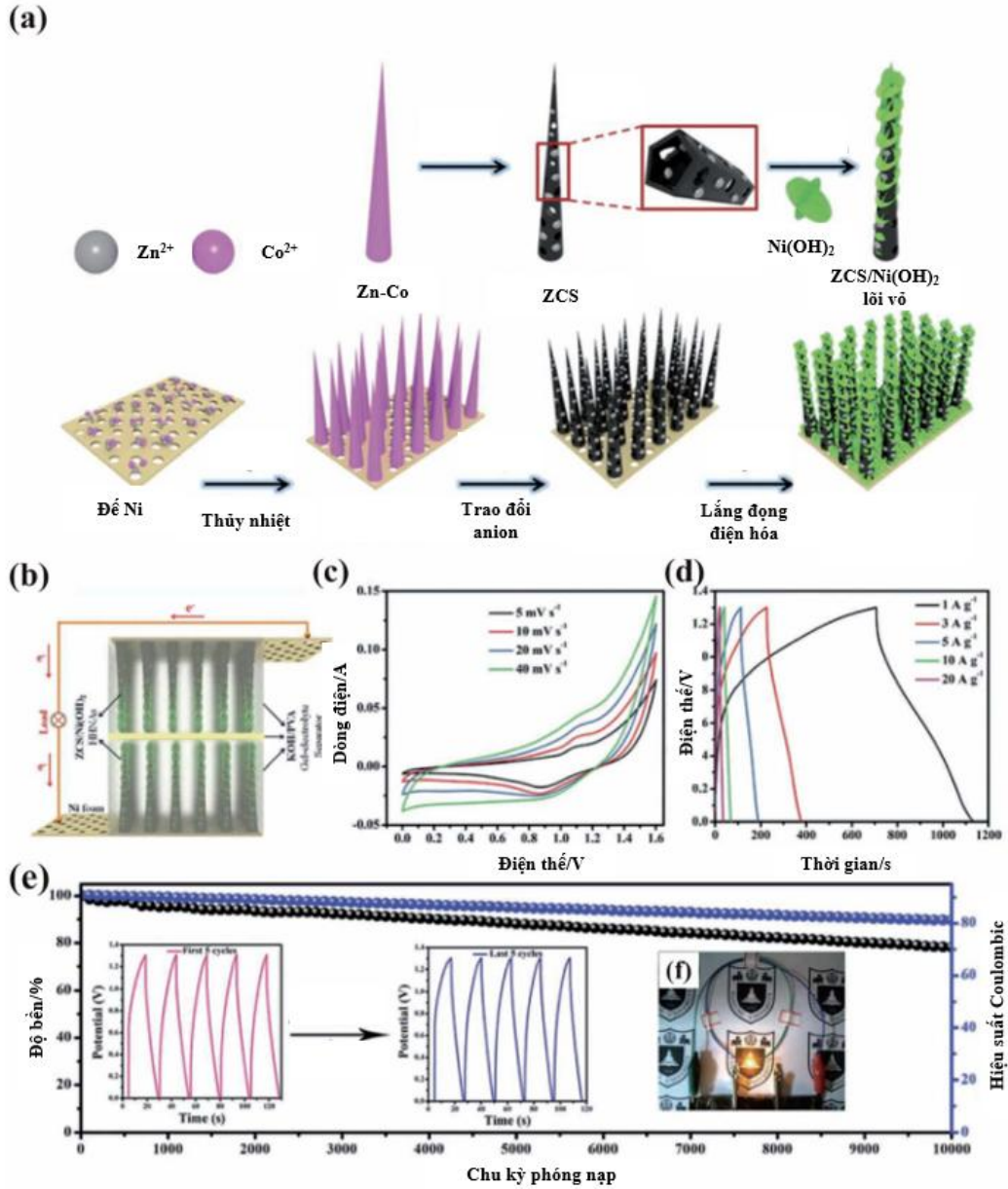
Tương tự oxide và hydroxide, sulfide đa kim loại thể hiện hiệu suất điện hóa cao hơn các đơn kim loại thành phần, tiêu biểu như sulfide Zn-Co [69], sulfide Co-Ni [70], FeCo_2S_4 [71], CuCo_2S_4 [72] và NiFeS_2 [73]. Ngoài ra, việc kết hợp hai sulfide khác nhau để tạo thành cấu trúc lõi-vỏ cũng được xem là một giải pháp nâng cao đặc tính điện hóa. Ma và cộng sự đã chế tạo thành công các ống nano rỗng $\text{CoMoS}_4@\text{Ni-Co-S}$ dạng lõi-vỏ trên vải carbon, trong đó CoMoS_4 đóng vai trò là lõi và các tấm nano sulfide nikel cobalt được sử dụng làm vỏ [74]. Trong vật liệu cấu trúc lõi-vỏ, sự có mặt của nhiều kim loại với các trạng thái oxy hóa khác nhau mang lại khả năng oxy hóa - khử cao hơn, đặc biệt đối với Mo, có thể thể hiện trạng thái

oxy hóa cao nhất (Mo^{6+}). Các tấm nano Ni–Co–S được sắp xếp xung quanh các thanh nano rỗng CoMoS_4 mang lại các đặc tính điện hóa cao hơn. Đồng thời, cấu trúc lõi–vỏ $\text{CoMoS}_4@\text{Ni–Co–S}$ còn cải thiện sự tiếp xúc giữa điện cực và chất điện ly, hạn chế sự kết tụ của pha Ni–Co–S. Nhờ đó, điện cực $\text{CoMoS}_4@\text{Ni–Co–S}$ thể hiện điện dung riêng rất cao, đạt $2208,5 \text{ F g}^{-1}$ tại mật độ dòng 1 A g^{-1} .

Một số composite kim loại chuyển tiếp được nghiên cứu tổng hợp ngay trên các đế dẫn điện nhằm tối ưu khả năng dẫn điện và độ ổn định cơ học của điện cực. Ví dụ như, Meng và các cộng sự đã chế tạo kẽm-coban sulfide (ZCS) dạng ống nano rỗng, được bọc bằng các hạt nano $\text{Ni}(\text{OH})_2$, để làm điện cực hiệu suất cao [75]. Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu được mô tả trong **hình 1.13**. Các ống nano ZCS có mặt cắt ngang hình ngũ giác và bề mặt thô ráp, tạo thuận lợi cho việc lắng đọng các hạt nano $\text{Ni}(\text{OH})_2$ đan xen với độ dày 7,5 nm phủ bên ngoài. Nhờ cấu trúc xộp này, điện cực ZCS/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ thể hiện điện dung riêng cao, đạt 2156 F g^{-1} . Siêu tụ điện đối xứng lắp ráp từ điện cực này đạt được mật độ năng lượng cao $74,93 \text{ Wh kg}^{-1}$ và thể hiện độ bền vượt trội hơn 10 000 chu kỳ. Mặc dù sở hữu nhiều ưu điểm, sulfide kim loại cũng tồn tại một số hạn chế nhất định. Việc giãn nở thể tích khá lớn của vật liệu thường dẫn đến sự sụp đổ của các cấu trúc trong quá trình làm việc, do đó ảnh hưởng đến tuổi thọ của siêu tụ điện. Để khắc phục các hạn chế này. Các nghiên cứu gần đây tập trung vào việc kết hợp sulfide kim loại với các vật liệu nền carbon, qua đó khai thác hiệu quả sự hỗ trợ lẫn nhau giữa khả năng dẫn điện, độ bền cơ học của carbon và hoạt tính giả điện dung cao của sulfide kim loại.

Theo nghiên cứu của Lei và cộng sự, CoS_2 và NiS_2 mao quản trung bình và các sulfide lưỡng kim của chúng đã được tổng hợp bằng quy trình sulfide hóa pha rắn, các sản phẩm thu được sở hữu cấu trúc mao quản trung bình 3D [76], đặc biệt phù hợp với các ứng dụng siêu tụ điện vì các kênh mao quản đồng nhất và liên kết giúp tăng cường khả năng tiếp cận ion, tăng diện tích bề mặt và tạo ra các kênh vận chuyển ion nhanh chóng và trực tiếp. Hiệu suất điện hóa cao hơn đáng kể do các mao quản đã làm tăng tốc độ di chuyển vào và ra của ion đến và từ dung dịch điện ly, đây là yếu tố then chốt trong việc phát triển vật liệu có điện dung riêng cao và độ bền phóng nạp tốt. Ngoài ra, cấu trúc vô định hình bên trong các sulfide mao quản trung bình đã được cải thiện để duy trì độ ổn định cơ học và độ dẫn điện hóa, do đó nâng cao hiệu suất điện hóa. Các sulfide đa kim loại cho thấy hiệu ứng đồng hiệp, trong đó

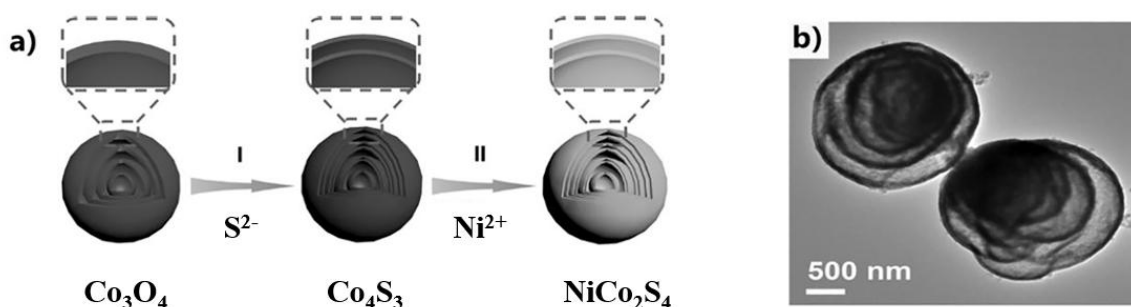
sự kết hợp của các ion kim loại trong môi trường của các sulfide có thể tăng cường đáng kể hoạt tính điện dung bằng cách tăng số lượng các vị trí oxy hóa khử hoạt động so với các sulfide kim loại độc lập.



Hình 1.13. Sơ đồ chế tạo vật liệu composite ZCS/Ni(OH)₂ trực tiếp trên đế Ni xốp (a), nguyên mẫu siêu tụ điện đối xứng (b), đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (c), đường GCD ở các mật độ dòng khác nhau (d), độ bền phóng nạp và hiệu suất Coulombic (sau 10000 chu kỳ) (e) của siêu tụ điện, hình ảnh siêu tụ điện trong mạch điện (f) [75]

Cũng áp dụng quy trình tổng hợp nhiệt dung môi, Zhang và cộng sự [77] nghiên cứu tỷ lệ dung môi cần thiết để chế tạo thành công một loạt NiCo_2S_4 có cấu trúc nano. Khi được ứng dụng làm vật liệu điện cực, cấu trúc vi mô dạng ống cho thấy điện dung riêng lớn hơn (1048 Fg^{-1} ở 3 Ag^{-1}) do tương tác hiệu quả của vật liệu hoạt động ở dạng ống với chất điện ly. Việc cải thiện đặc tính điện hóa của điện cực trên cơ sở sulfide có thể thực hiện được thông qua kiểm soát hình thái.

Nhằm tăng cường diện tích hoạt động, tốc độ trao đổi điện tử và hạn chế sự giãn nở thể tích của các sulfide kim loại, nhiều nghiên cứu tập trung thiết kế các khuyết tật và lỗ trống bên trong các cấu trúc thông thường. Các phương pháp thiết kế phổ biến bao gồm khung cơ kim (MOF), phản ứng trao đổi ion (cation, anion) kết hợp với các điều kiện thủy nhiệt hoặc nhiệt dung môi. Guan và cộng sự [78] đã tổng hợp vật liệu NiCo_2S_4 dạng củ hành với cấu trúc vỏ rỗng được tổng hợp thông qua chiến lược trao đổi ion tuần tự. Toàn bộ quy trình điều chế cấu trúc này được thể hiện trong **hình 1.14a**. Các hạt Co_3O_4 dạng củ hành được chuyển đổi thành Co_4S_3 thông qua phản ứng trao đổi anion giữa ion O^{2-} và ion S^{2-} , sau đó Co_4S_3 tiếp tục được chuyển đổi thành các hạt NiCo_2S_4 thông qua phản ứng trao đổi cation với ion Ni^{2+} . Như được mô tả trong **hình 1.14b**, vật liệu vẫn giữ được cấu trúc nhiều vỏ và mỗi vỏ đều rỗng. Nhờ cấu trúc khéo léo này, vật liệu đạt được độ ổn định phóng/ nạp vượt trội, với khả năng giữ 87% dung lượng ban đầu sau 10.000 chu kỳ ở mật độ dòng 10 Ag^{-1} . NiCo_2S_4 dạng củ hành//carbon hoạt tính đã thể hiện mật độ năng lượng cao là $42,7 \text{ Whkg}^{-1}$ ở mật độ công suất 1583 Wkg^{-1} .

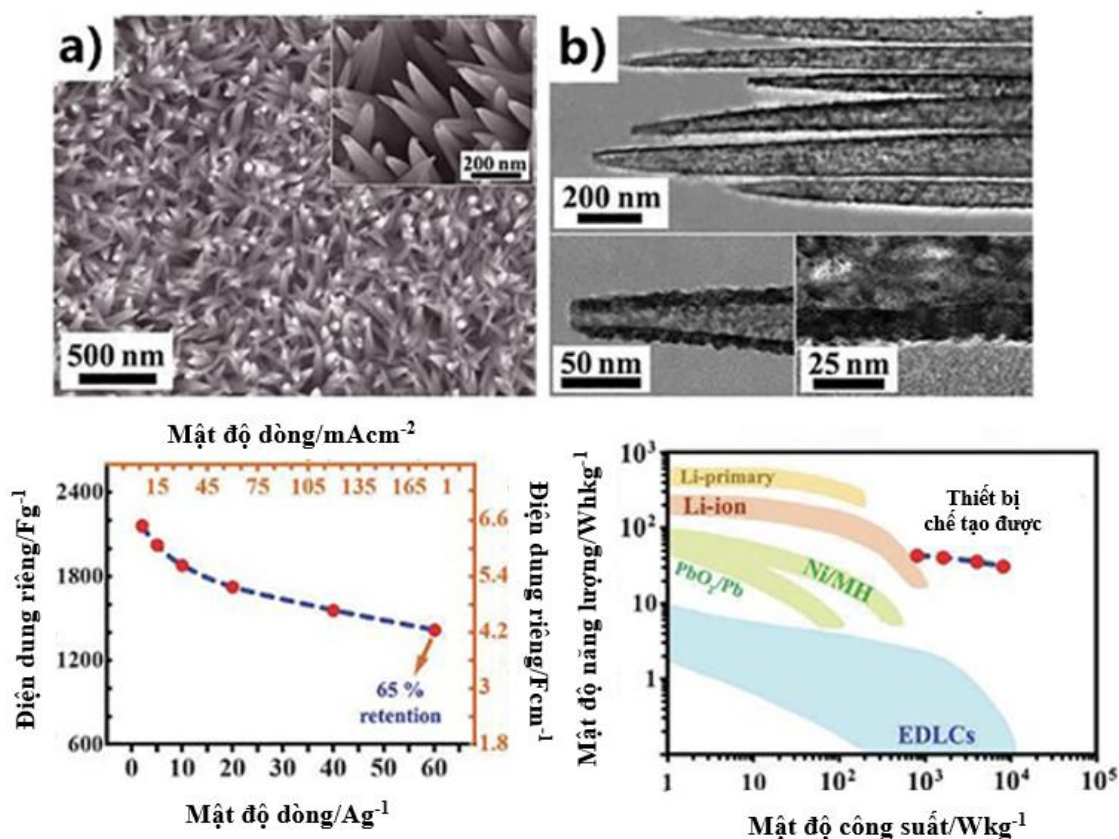


Hình 1.14. Mô tả sự hình thành và phát triển cấu trúc nhiều vỏ rỗng của vật liệu NiCo_2S_4 [78]

Phương pháp chế tạo điện cực truyền thống là trộn các vật liệu điện cực với chất dẫn điện (CNT, graphene) và chất kết dính (PVP, PVA) rồi phủ lên các đế dẫn

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

Moosavifard và các cộng sự [79] đã điều chế các hạt nano hình kim rỗng CuCo_2S_4 ($\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$), hình thái của chúng được thể hiện trong **hình 1.15a, b**. Một lượng lớn CuCo_2S_4 dạng kim với cấu trúc bên trong rỗng và thành xốp đã được phát triển đồng đều trên đế Ni xốp. Đáng chú ý, điện cực không chất kết dính chứng tỏ hiệu suất tốc độ tốt với khả năng giữ dung lượng 65% ở 60 Ag^{-1} (**Hình 1.15c**). $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ //carbon hoạt tính đạt được mật độ năng lượng thuận lợi là $44,1 \text{ Whkg}^{-1}$ ở 800 Wkg^{-1} (**Hình 1.15d**).

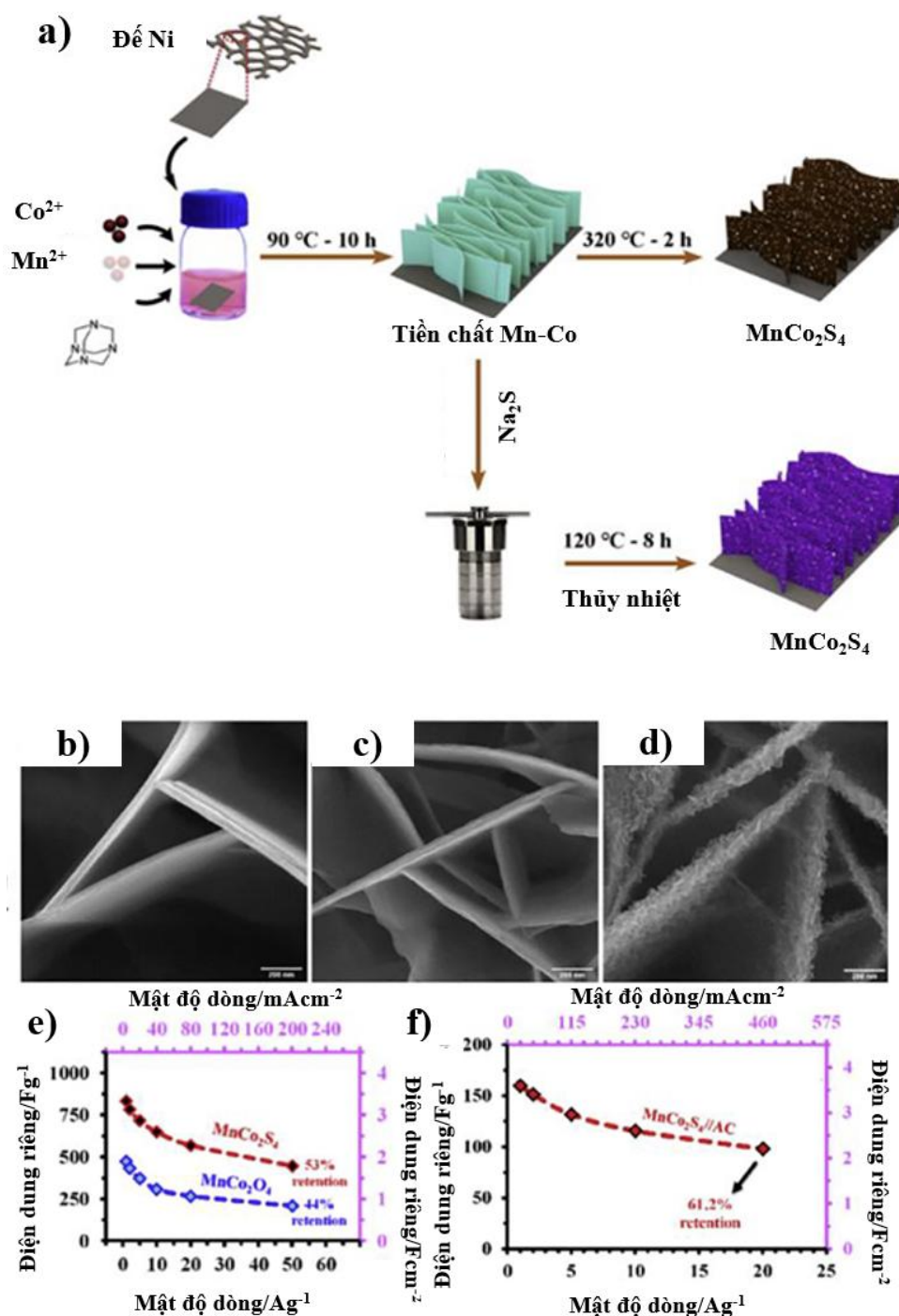


Hình 1.15. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$, (c) điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ ở các mật độ dòng khác nhau và (d) đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ //Carbon hoạt tính khi so sánh với các thiết bị tích trữ năng lượng khác [79]

Các tấm nano siêu mỏng CoNi_2S_4 ($\text{r-CoNi}_2\text{S}_4$) đồng nhất với các lỗ trống lưu huỳnh đã được tạo ra thành công trên đế Ni xốp để tạo thành vật liệu composite cấu trúc mạng mở 3D bằng phương pháp thủy nhiệt một bước [80]. Quá trình tổng hợp như sau: CoNi_2S_4 được phát triển tại chỗ trên bề mặt đế Ni xốp và sau đó chuyển đổi thành $\text{r-CoNi}_2\text{S}_4$ thông qua quy trình khử dung dịch. $\text{r-CoNi}_2\text{S}_4$, làm vật liệu điện cực cho SCs, mang lại điện dung riêng cao $1918,9 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng 1 Ag^{-1} , cao hơn nhiều so với điện cực CoNi_2S_4 (1226 Fg^{-1}), cùng khả năng chịu tải vượt trội (1688 Fg^{-1} ở 20 Ag^{-1}) và độ ổn định chu kỳ cao. Điều này được cho là do sự hình thành các lỗ trống lưu huỳnh và cấu trúc nano siêu mỏng, làm tăng các vị trí hoạt động trên bề mặt của các cấu trúc nano, giảm năng lượng tự do Gibbs của phản ứng bề mặt, và rút ngắn khoảng cách truyền ion và electron, dẫn đến việc sử dụng diện tích bề mặt điện hóa cao hơn và phản ứng oxy hóa khử nhanh.

Kỹ thuật bề mặt đã được sử dụng rộng rãi để tạo ra các MOF kim loại cho sự phát triển tại chỗ của sulfide sắt molybdenum trên đế Ni xốp ($\text{Fe-MoS}_2@\text{Ni}$ xốp) [81]. Các siêu tụ điện hiệu suất cao được thể hiện bởi cấu trúc đôi mới của điện cực tổng hợp. Trong chất điện ly KOH 6 M dạng nước, điện cực $\text{Fe-MoS}_2@\text{Ni}$ xốp thể hiện dung lượng điện tích 3565 mCcm^{-2} ở mật độ dòng 4 mAcm^{-2} và duy trì 89% dung lượng sau 5000 chu kỳ. Ngoài ra, một siêu tụ điện lai đã được chế tạo bằng cách sử dụng $\text{Fe-MoS}_2@\text{Ni}$ xốp và O, N, S@carbon hoạt tính làm điện cực dương và âm. Siêu tụ điện lai có dung lượng riêng cao 60 mAhg^{-1} ở 1 Ag^{-1} , năng lượng riêng $49,4 \text{ Whkg}^{-1}$ ở 827 Wkg^{-1} , và $10,2 \text{ Whkg}^{-1}$ ở $13,42 \text{ kWkg}^{-1}$. Ngoài ra, thiết bị này đã chứng minh độ ổn định chu kỳ $\sim 91\%$ sau hơn 10.000 chu kỳ nạp/xả. Cách tiếp cận thiết kế điện cực mở ra các ứng dụng siêu tụ điện loại pin.

Gần đây hơn, Abbasi và cộng sự [82] đã chế tạo các tấm nano MnCo_2S_4 trực tiếp trên đế Ni xốp, và quy trình tổng hợp được mô tả sơ đồ trong **hình 1.16a**. **Hình 1.16b, c, d** cho thấy hình ảnh FESEM của tiền chất Mn-Co, MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 . Có thể thấy rằng các tấm nano MnCo_2O_4 trở nên mỏng hơn với độ dày trung bình 20–40 nm sau khi xử lý nung. Ngược lại, các tấm nano MnCo_2S_4 trở nên thô hơn và xốp hơn, có thể cung cấp diện tích tiếp xúc đáng kể giữa vật liệu điện cực và các ion điện giải.



Hình 1.16. Sơ đồ tổng hợp vật liệu MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 (a), ảnh FESEM của tiền chất Mn-Co (b), MnCo_2O_4 (c) và MnCo_2S_4 (d), so sánh điện dung riêng của điện cực MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (e) và điện dung riêng của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{Carbon}$ hoạt tính ở các mật độ dòng khác nhau (f) [82]

Khi được thử nghiệm làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện bất đối xứng, MnCo_2S_4 thể hiện hiệu suất tốc độ và độ ổn định chu kỳ tốt hơn. Như thể hiện trong **hình 1.16e**, khi mật độ dòng tăng từ 1 Ag^{-1} lên 50 Ag^{-1} , điện cực MnCo_2S_4 duy trì khoảng 53 % dung lượng riêng ban đầu, trong khi MnCo_2O_4 thể hiện khả năng giữ lại 44 %. Nhờ

cấu trúc hợp lý, siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4//\text{Carbon}$ hoạt tính được lắp ráp sau đó đã mang lại dung lượng ấn tượng và khả năng giữ lại 61,2 % ở mật độ dòng 20 Ag^{-1} (**hình 1.16f**). Thiết bị này cũng đạt được mật độ năng lượng tối đa là 57 Whkg^{-1} tương ứng với mật độ công suất 1000 Wkg^{-1} , cho thấy đây là vật liệu điện cực đầy hứa hẹn cho lưu trữ năng lượng điện hóa.

1.2.3. Vật liệu siêu tụ điện lai

Nhằm cải thiện mật độ năng lượng của siêu tụ điện, một trong các xu hướng nghiên cứu chủ đạo hiện nay là tạo ra các vật liệu lai/composite, kết hợp giữa vật liệu nền carbon (graphene, graphene oxide, CNTs) với các polymer dẫn hoặc/và hợp chất kim loại chuyển tiếp nhằm khai thác ưu điểm của từng thành phần riêng rẽ như độ dẫn điện, độ bền cơ học hoặc diện tích bề mặt riêng lớn của các vật liệu nền carbon, trong khi polymer dẫn và hợp chất của kim loại chuyển tiếp nâng cao mật độ năng lượng của siêu tụ thông qua hiệu ứng giả điện dung. Nhờ đó, các vật liệu composite có khả năng khắc phục những hạn chế vốn có của từng thành phần riêng rẽ, đồng thời nâng cao hiệu suất điện hóa và tuổi thọ làm việc của điện cực.

Bai và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp PEDOT phủ trên điện cực MWCNT thông qua quá trình trùng hợp, trong đó PEDOT được hình thành trực tiếp trên các ống MWCNT. Kết quả cho thấy mật độ năng lượng của điện cực lai tăng lên gấp bốn lần so với điện cực MWCNT, đạt giá trị $11,3 \text{ Whkg}^{-1}$ [83]. Tương tự, các điện cực composite polypyrrole (PPy)/CNT cũng đã được tổng hợp thành công và đạt điện dung riêng tương đối cao trong dung dịch điện ly KCl 1 M [84]. So với PEDOT và PPy, một số nghiên cứu cho thấy điện cực composite chế tạo từ polyanilin (PANI) có điện dung riêng cao hơn [85], màng composite PANI/SWCNT được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp điện hóa cho giá trị điện dung riêng lên tới $501,8 \text{ Fg}^{-1}$ [86], khẳng định hiệu quả của việc lai hóa PANI với vật liệu carbon nano.

Sử dụng cách tiếp cận tương tự, Wang Hualan và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu composite PANI/GO [87]. Tùy thuộc vào tỷ lệ khối lượng PANI trên GO, điện dung riêng của vật liệu điện cực có thể đạt 746 Fg^{-1} . Xu J. Và cộng sự đã tổng hợp thành công dây nano PANI định hướng thẳng đứng trên chất nền GO [88], nhóm nghiên cứu cho thấy hình thái và tỷ lệ khối lượng PANI trên GO quyết định giá trị điện dung riêng của điện cực. Trong một nghiên cứu khác, Yan và cộng sự đã công bố tổng hợp thành công vật liệu composite PANI/graphene. Trong đó các hạt PANI

với kích thước khoảng 2 nm được phân bố đều trên các tấm graphene [89]. Các kết phân tích chỉ ra điện cực thu được có điện dung riêng rất cao, đạt 1046 Fg^{-1} với dung dịch điện ly 6 M KOH và ở tốc độ quét 1 mVs^{-1} , và có mật độ năng lượng và mật độ công suất tương ứng là 39 Whkg^{-1} và 70 kWkg^{-1} .

Các oxide kim loại chuyển tiếp là một trong những nhóm vật liệu sử dụng phổ biến làm điện cực siêu tụ điện nhờ khả năng tham gia vào các phản ứng oxy hóa-khử thuận nghịch. Tuy nhiên, độ dẫn điện thấp và sự thay đổi thể tích trong quá trình phóng-nạp là những hạn chế chính của vật liệu này. Việc kết hợp chúng với vật liệu nano carbon, đặc biệt là CNT, đã mang lại hiệu quả trong việc cải thiện độ dẫn điện và sự ổn định cấu trúc của điện cực [90]. Rutheni oxide, với đa trạng thái oxy hóa và cửa sổ thế hoạt động rộng, là một trong những vật liệu điện cực siêu tụ điện tiêu biểu [91]. Các vật liệu composite RuO_2/CNT , TiO_2/CNT , SnO_2/CNT tổng hợp bằng cách khử hóa học đã cho thấy giá trị điện dung tương đối cao và độ bền chu kỳ tốt [92]. MnO_2 sở hữu điện dung riêng lý thuyết lên đến 1370 Fg^{-1} , khi được lắng đọng điện hóa lên CNT vẫn duy trì được giá trị điện dung riêng cao (642 Fg^{-1}) và độ bền chu kỳ lên đến hơn 10.000 lần phóng-nạp [93].

Một ví dụ điển hình khác là vật liệu composite $\text{VO}(\text{OH})_2/\text{CNT}$, trong đó mạng lưới các ống nano tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán ion và làm giảm điện trở nối tiếp trong sơ đồ mạch tương đương (R_s) (**Hình 1.17**). Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu này có điện dung riêng 256 Fg^{-1} ở mật độ dòng $0,5 \text{ Ag}^{-1}$, mật độ năng lượng và mật độ công suất lần lượt là 32,08 và $63,65 \text{ Wkg}^{-1}$. Điện cực vẫn duy trì trên 90 % giá trị điện dung ban đầu sau 3000 chu kỳ phóng nạp [94].

Zang và cộng sự [95] đã báo cáo một cách tiếp cận tuyệt vời khi phủ TiS_2 lên CNT thẳng đứng để tạo ra điện cực composite TiS_2/CNT cho siêu tụ điện bất đối xứng. Điện cực chế tạo được có giá trị điện dung riêng tương đối tốt, đạt 195 Fg^{-1} và duy trì 95 % điện dung ban đầu sau 10000 chu kỳ phóng nạp. Sun và cộng sự [96] tổng hợp hành công MoS_{2-x} phân tán trên bề mặt CNTs phủ trên lưới Ni bằng phương pháp lắng đọng laser xung (PLD). Kết quả khảo sát cho thấy các đặc tính điện hóa tốt của vật liệu tổng hợp được. Cụ thể, siêu tụ điện bất đối xứng được làm từ các điện cực $\text{MoS}_{2-x}/\text{CNTs}/\text{Ni}$ và CC/CNTs có mật độ năng lượng cao là 63 Whkg^{-1} ở 850 Wkg^{-1} .

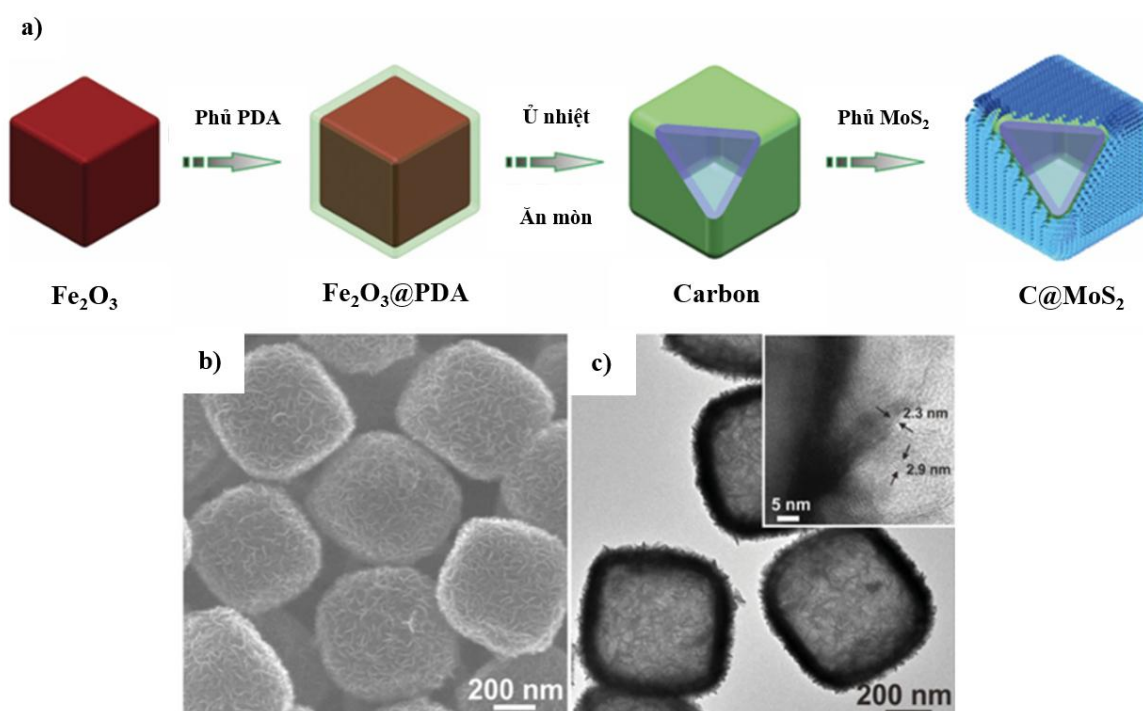


Hình 1.17. Tổng hợp vật liệu composite VO(OH)₂/CNT [94]

CNT được sử dụng rộng rãi để xây dựng các vật liệu lai với sulfide kim loại dạng ống cho siêu tụ điện [97]. Bắt đầu từ cấu trúc lõi vỏ kép CNT@SiO₂@silicate kim loại làm tiền chất, các ống rỗng 1D CNT@Ni₃S₂ và CNT@CuS có thể được xây dựng bằng quy trình chuyển đổi hóa học trong dung dịch Na₂S [98-99]. Các cấu trúc 1D độc đáo được hỗ trợ bởi CNT này với diện tích bề mặt cao mang lại cho các vật liệu nano composite độ dẫn điện và động học khuếch tán được cải thiện. Hơn nữa, các khối xây dựng kích thước nano gắn kết chặt chẽ này đảm bảo độ ổn định và tính toàn vẹn tốt để cải thiện tuổi thọ chu kỳ. Nhờ cấu hình thuận lợi của các phiên nano siêu mỏng hoặc kim nano siêu mịn trên CNT, các vật liệu lai đã điều chế cho thấy hoạt tính điện hóa tốt cho siêu tụ điện. Đặc biệt, vật liệu composite CNTs@CuS thể hiện độ ổn định chu kỳ tuyệt vời với sự suy giảm điện dung không đáng kể sau 1000 chu kỳ ở tốc độ dòng điện 2,9 Ag⁻¹.

Ngoài CNT, các vật liệu carbon rỗng khác với các hình thái khác nhau (hình cầu, lồng, viên nang, v.v.) cũng có thể được sử dụng làm chất nền để chế tạo các vật liệu nano composite. Gần đây, nhóm nghiên cứu của David Lou đã báo cáo về việc thiết kế và tổng hợp một kiến trúc nano phiên trên hộp độc đáo bằng cách lắp ráp các phiên nano MoS₂ siêu mỏng trên vỏ carbon pha tạp N (ký hiệu là C@MoS₂) [100]. **Hình 1.18a** minh họa quy trình tổng hợp nhiều bước cho các hộp nano C@MoS₂.

Như được thể hiện bởi hình ảnh FESEM và TEM, bề mặt của hộp nano carbon được phủ đều một lớp MoS_2 được lắp ráp ngẫu nhiên bởi các phiến nano (**Hình 1.18b, c**). Hơn nữa, hình ảnh TEM độ phân giải cao cho thấy tính chất siêu mỏng của phiến nano MoS_2 , chỉ bao gồm ba đến năm lớp (chèn trong **hình 1.18c**). Các hộp nano carbon pha tạp N giúp vật liệu nano composite có độ dẫn điện tương đối cao. Hơn nữa, các khối cơ bản có kích thước nano siêu mỏng và cấu trúc rỗng được kỳ vọng sẽ thích ứng với sự thay đổi thể tích lớn trong quá trình chu kỳ lặp lại. Các phiến nano MoS_2 siêu mỏng có thể tăng diện tích tiếp xúc của giao diện điện cực và chất điện phân và giảm hiệu quả chiều dài khuếch tán của electron và ion. Kết quả là, các hộp nano C@MoS_2 này thể hiện dung lượng riêng cao khoảng 1000 mAhg^{-1} , độ ổn định chu kỳ tuyệt vời và hiệu suất tốc độ vượt trội khi được đánh giá là vật liệu anốt. Đáng chú ý, dung lượng cao 952 mAhg^{-1} vẫn có thể được cung cấp ở tốc độ dòng điện 400 mAg^{-1} sau 200 chu kỳ và hiệu suất Coulombic gần như 100% trong suốt quá trình chu kỳ.



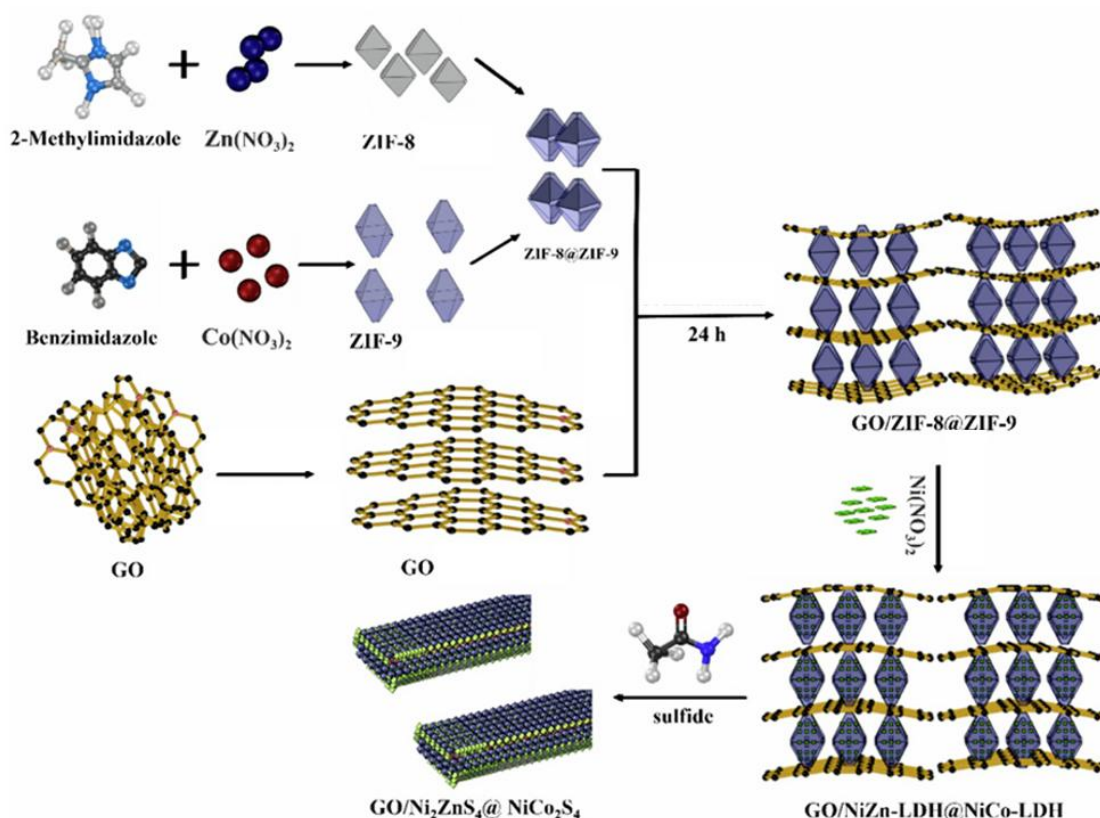
Hình 1.18. Quy trình tổng hợp C@MoS_2 (a), ảnh FESEM, TEM của C@MoS_2 (b, c)
[100]

Nhiều công trình nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu lai sulfide kim loại chuyển tiếp và carbon dạng tấm như graphene, GO, rGO. Hiệu suất điện hóa đã được cải thiện rõ rệt nhờ hiệu ứng hiệp đồng của hai loại vật liệu, trong đó sulfide cung cấp

các tâm phản ứng oxy hóa khử còn carbon dạng tấm đóng vai trò khung dẫn điện hai chiều giúp nâng cao khả năng vận chuyển electron và ổn định cấu trúc điện cực. Jiao và cộng sự đã báo cáo một phương pháp hai bước đơn giản để tổng hợp một vật liệu nano tổng hợp mới gồm các cầu nano rỗng Co_3S_4 trên rGO [101]. $\text{Co}(\text{OH})_2$ cấu trúc cầu rỗng đầu tiên được phát triển trên GO thông qua tương tác giữa Co^{2+} và các nhóm chức năng trên bề mặt các tấm GO. Sau khi trộn với dung dịch Na_2S , các cầu đặc $\text{Co}(\text{OH})_2$ được chuyển đổi thành các cầu nano rỗng Co_3S_4 thông qua phản ứng trao đổi anion giữa OH^- và S^{2-} , kèm theo sự khử các tấm GO thành rGO. Điện dung phóng điện riêng cao $675,9 \text{ Fg}^{-1}$ và $521,7 \text{ Fg}^{-1}$ lần lượt đạt được bởi vật liệu nano tổng hợp $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{rGO}$ đã điều chế ở mật độ dòng điện 0,5 và 5 Ag^{-1} . Các đặc tính điện hóa tuyệt vời có thể được quy cho sự tương tác mạnh mẽ giữa các cầu nano rỗng Co_3S_4 và chất nền rGO.

Cui và các cộng sự đã kết hợp MOF và các phản ứng trao đổi ion để tạo thành vật liệu lai $\text{GO}/\text{Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ cấu trúc lõi vỏ [102]. Trước tiên, ZIF-9 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Sau đó, ZIF-9 được thêm vào hệ phản ứng của 2-MI và $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cùng với GO để tạo thành vật liệu tổ hợp $\text{GO}/\text{ZIF-8}@\text{ZIF-9}$. Tiếp theo, thông qua quá trình ăn mòn bằng $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mà trong đó Ni^{2+} đã đồng thời phản ứng với OH^- và thay thế một phần Zn^{2+} và Co^{2+} . Các ion Zn^{2+} và Co^{2+} tự do cùng một phần ion Ni^{2+} trên ZIF-8 và ZIF-9 tạo ra $\text{NiZn-LDH}@\text{NiCo-LDH}$. Cuối cùng, sau phản ứng trao đổi anion, vật liệu $\text{GO}/\text{Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ đã được hình thành. Quy trình tổng hợp này được biểu diễn trong **hình 1.19**.

Li và cộng sự đã tổng hợp Co-MOF bằng phương pháp nhiệt dung môi với tiền chất $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 2-methylimidazole trong methanol. Việc điều chế Co-C đòi hỏi phải carbon hóa và ủ Co-MOF trong khí quyển nitrogen trong 3 giờ, với nhiệt độ nung được điều chỉnh khi cần thiết để thay đổi hình thái của mẫu [103]. Vật liệu Co-C@NiCoB cũng được tổng hợp theo quy trình tương tự từ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và NaBH_4 . Ảnh TEM cho thấy vật liệu có cấu trúc lõi vỏ, và cấu trúc này giúp điện cực Co-C@NiCoB hoạt động điện hóa hiệu quả trong 10000 vòng phóng nạp.

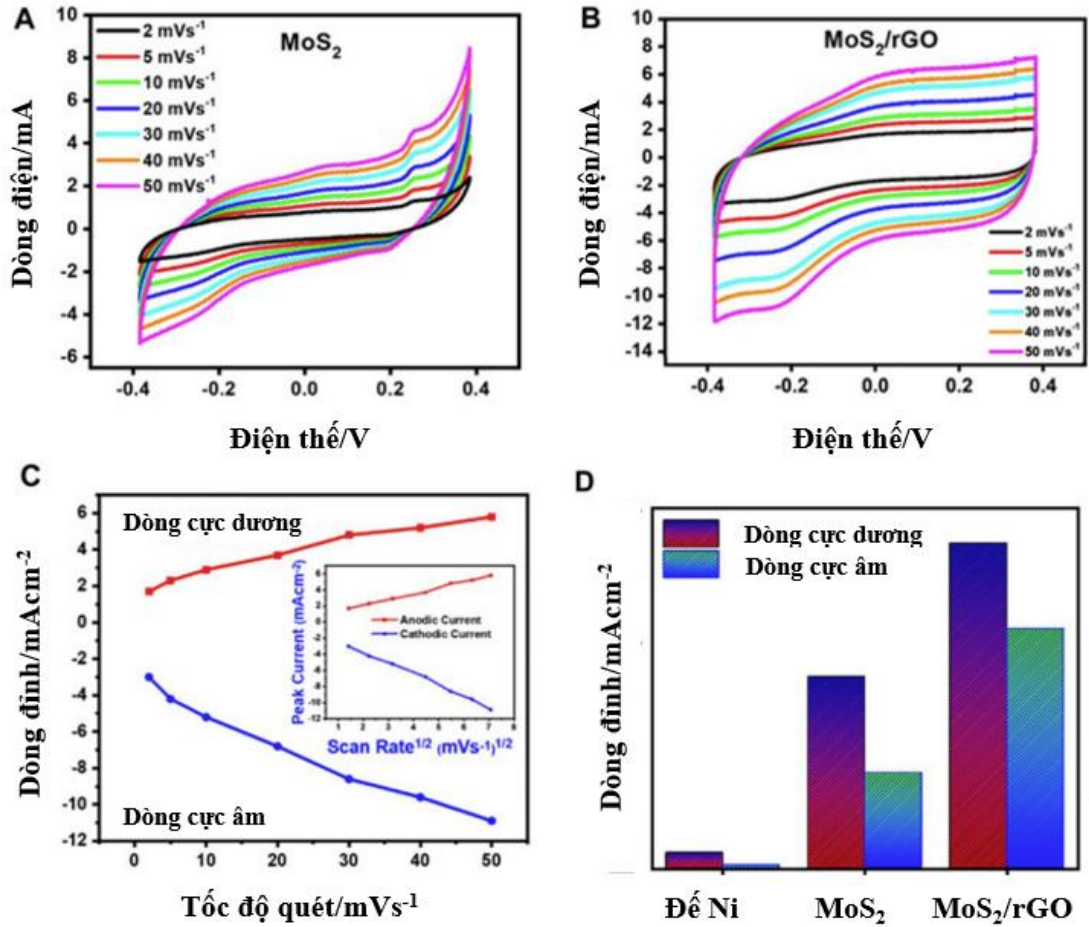


Hình 1.19. Quy trình tổng hợp GO/Ni₂ZnS₄@NiCo₂S₄ [103]

Braig và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu nano MoS₂ hình hoa trên các tấm rGO tạo thành vật liệu lai nano MoS₂/rGO [104]. Kết quả thu được cho thấy điện cực lai MoS₂/rGO có điện dung riêng (850 Fg⁻¹) lớn hơn gần ba lần so với của điện cực MoS₂ (297 Fg⁻¹) và ở mật độ dòng 1 Ag⁻¹. Sau hơn 10000 chu kỳ phóng-nạp ở mật độ dòng 2 Ag⁻¹, vật liệu vẫn duy trì hơn 95,3 % giá trị điện dung ban đầu. Một số đặc trưng điện hóa của MoS₂ và vật liệu lai MoS₂/rGO cùng với để Ni được trình bày trên **hình 1.20**. Từ kết quả đo CV, có thể thấy rằng điện cực lai MoS₂/rGO đạt được giá trị dòng điện lớn hơn.

Tương tự, vật liệu composite rGO/Ni₃S₂/Ni với cấu trúc xốp đã được tổng hợp thông qua phương pháp thủy nhiệt [105]. Theo quy trình này, để Ni xốp cùng với rGO và các tiền chất của Ni và S được đưa vào trong bình thủy nhiệt và được nâng lên nhiệt độ phản ứng mong muốn. Trong quá trình phản ứng các hạt Ni₃S₂ được hình thành trực tiếp trên các tấm rGO với sự hiện diện của để Ni xốp. Sự hình thành của các hạt Ni₃S₂ trên bề mặt giúp giảm thiểu sự kết tụ của các tấm graphene, đồng thời tăng cường độ bám dính và độ dẫn điện giữa các thành phần của điện cực. Các kết quả phân tích cho thấy vật liệu composite thu được có diện tích bề mặt riêng lớn và

độ xốp cao. Điện dung riêng của điện cực có thể đạt 7440 mFcm^{-2} ở mật độ dòng 10 mAcm^{-2} , và duy trì 91 % giá trị điện dung ban đầu sau hơn 1000 chu kỳ phóng nạp.



Hình 1.20. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của vật liệu MoS_2 (a) và MoS_2/rGO (b), mối liên hệ giữa i_p và $v^{1/2}$ của vật liệu MoS_2 (c), bảng so sánh i_p của các vật liệu và đế Ni xốp ở cùng tốc độ quét [104]

Lin L.T.Wu đã tổng hợp thành công các tấm nano composite $\text{rGO-MoS}_2\text{-WS}_2$ sử dụng phương pháp hóa học đơn giản [106]. Điện cực siêu tụ thu được cho giá trị điện dung riêng là 365 Fg^{-1} ở mật độ dòng điện 1 Ag^{-1} , cao hơn đáng kể so với của các thành phần riêng rẽ MoS_2 hay WS_2 . Siêu tụ điện bất đối xứng được chế tạo từ các điện cực $\text{rGO-MoS}_2\text{-WS}_2$ và rGO duy trì 70 % điện dung riêng sau 3000 chu kỳ phóng nạp. Nhóm nghiên cứu của Hou Shuangyue đã công bố chế tạo thành công vật liệu composite $\text{NiS}_2/\text{MoS}_2$ bằng phương pháp nhiệt dung môi hai bước [107]. Điện cực chế tạo từ vật liệu này có giá trị điện dung riêng cực lớn, lên đến $848,2 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng điện 1 Ag^{-1} , độ bền phóng nạp 83,1 % sau 10000 chu kỳ phóng-nạp. Siêu tụ

điện chế tạo được từ điện cực composite này và carbon hoạt tính có mật độ năng lượng rất cao, đạt $37,2 \text{ Wh kg}^{-1}$.

Đối với các vật liệu composite sulfide đa kim loại, Uwamahoro và các cộng sự đã tổng hợp thành công hệ Mn-Ni-Co-S kết hợp rGO trên đế Ni bằng phương pháp điện hóa [108]. Điện cực thu được thể hiện dung riêng đạt 1302 Fg^{-1} ở mật độ dòng $0,5 \text{ Ag}^{-1}$, mật độ công suất $562,47 \text{ Wkg}^{-1}$ và mật độ năng lượng $103,62 \text{ Wh kg}^{-1}$. Nhờ kết hợp với rGO, với khả năng duy trì đến 98 % điện dung ban đầu sau 5000 chu kỳ phóng-nạp. Một nghiên cứu gần đây đã chỉ ra vật liệu $\text{GO/Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$, với cấu trúc lõi-vỏ được tạo ra bằng phương pháp carbon hóa ở nhiệt độ cao và lưu hóa thủy nhiệt [109]. Các kết quả thực nghiệm cho thấy sự kết hợp của hai quá trình này giúp tạo ra vật liệu composite có đặc tính điện hóa và độ dẫn điện cao. Ngoài việc tăng cường hoạt tính điện hóa, việc bổ sung GO tạo ra một cấu trúc phân lớp xốp giúp tăng cường khả năng chuyển điện tích. Với cấu trúc lõi-vỏ, điện cực $\text{GO/Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ tham gia các phản ứng Faradaic thuận nghịch với tốc độ cao, điện dung riêng lên đến $1902,5 \text{ Fg}^{-1}$ và duy trì giá trị này sau 5000 chu kỳ phóng-nạp. Ở mật độ công suất 750 Wkg^{-1} , siêu tụ điện bất đối xứng được tạo thành từ cathode carbon và anode $\text{GO/Ni}_2\text{ZnS}_4@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ đạt mật độ năng lượng tối đa $168,7 \text{ Whkg}^{-1}$.

Jinetal đã tổng hợp thành công vật liệu composite Ni-Co-S/Graphene với quy trình điện hóa-thủy nhiệt kết hợp trao đổi ion [110]. Trước tiên, các tấm graphene được bóc tách từ graphite bằng phương pháp điện hóa. tiếp đó, các các thanh nano Ni-Co hydroxide được hình thành trên bề mặt các tấm graphene thông qua quá trình thủy nhiệt trước khi được chuyển hóa thành composite Ni-Co-S/Graphene nhờ phản ứng trao đổi anion. Kết quả thực nghiệm đã chỉ ra rằng, điện cực Ni-Co-S/G thể hiện điện dung riêng cao $1579,68 \text{ Fg}^{-1}$ ở 1 Ag^{-1} , trong khi vẫn duy trì 1240 Fg^{-1} ở mật độ dòng 20 Ag^{-1} . Siêu tụ điện bất đối xứng được chế tạo từ carbon hoạt tính thương mại (điện cực dương) và vật liệu Ni-Co-S/Graphene (điện cực âm) có mật độ năng lượng $75,3 \text{ Whkg}^{-1}$ ở mật độ công suất 1125 Wkg^{-1} .

Zhao và cộng sự đã hấp phụ các tiền chất Ni và Co lên bề mặt các tấm GO, rồi tiến hành nhiệt dung môi với thiourea (TU) để thu được vật liệu lai $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{rGO}$ [111]. Ở nhiệt độ cao, TU vừa đóng vai trò nguồn S vừa là chất khử. Cấu trúc vật liệu tạo thành gồm các hạt NiCo_2S_4 phân tán trên bề mặt và xen kẽ giữa các tấm rGO. Bằng cách thay đổi tỉ lệ tiền chất, các tác giả đã tạo thành các vật liệu lai khác nhau,

trong đó vật liệu $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-0.5@rGO}$ có dung lượng riêng cao nhất là 2418 Fg^{-1} . Siêu tụ điện không đối xứng, khi được cấu tạo thành một thiết bị, có mật độ công suất 411 Wkg^{-1} và mật độ năng lượng $34,1 \text{ Whkg}^{-1}$ với cửa sổ thế làm việc trong môi trường điện ly nước được lên đến $1,6 \text{ V}$.

Nhóm nghiên cứu của Song cũng sử dụng quy trình tương tự để tổng hợp các vật liệu CoNiS-GO với thioacetamide là nguồn cung cấp lưu huỳnh và hàm lượng GO khác nhau [112]. Thủy nhiệt các tiền chất của Ni, Sn, Mn và GO với thioacetamide khi có mặt đế Ni xốp, vật liệu NiS-SnS pha tạp Mn@rGO đã phát triển ngay trên bề mặt đế Ni, tạo thành điện cực siêu tụ điện không chất kết dính. Điện cực NiS-SnS pha tạp Mn hoạt động trong khoảng cửa sổ thế $0 - 0,6 \text{ V}$, trong khi khoảng này đối với điện cực NiS-SnS pha tạp Mn@rGO là $-0,85 - 0 \text{ V}$ [113-114].

Từ nghiên cứu tổng quan cho thấy, vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp là một hướng nghiên cứu có tiềm năng lớn trong lĩnh vực chế tạo điện cực cho siêu tụ điện. Nhờ sở hữu độ dẫn điện cao, khả năng tham gia phản ứng oxi hóa – khử đa electron, cấu trúc tinh thể linh hoạt và hình thái đa dạng, các sulfide kim loại có thể tạo ra mật độ năng lượng và công suất vượt trội so với nhiều vật liệu điện cực truyền thống. Đặc biệt, khi kết hợp với vật liệu carbon dẫn điện như graphene, rGO hoặc CNT, chúng tạo nên các điện cực lai vừa khai thác được ưu điểm của từng thành phần, vừa khắc phục được hạn chế riêng lẻ về độ bền và điện dung, mở ra triển vọng ứng dụng thực tế cho các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu năng cao. Trên cơ sở đó, luận án tập trung nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất các sulfide kim loại chuyển tiếp CoS , CuCo_2S_4 và MnCo_2S_4 , chế tạo và khảo sát tính điện hóa của các điện cực lai trên cơ sở sulfide kim loại và CNT, rGO.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

- Các muối kim loại chuyển tiếp, bao gồm cobalt nitrat hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, manganese acetylacetonate $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 90 %, cobalt acetylacetonate $\text{Co}(\text{acac})_2$ 99 %, manganese (II) chloride tetrahydrate $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99 %, đồng (II) chloride dihydrate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99 %, cobalt (II) chloride hexahydrate $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99 % (Sigma-Aldrich) sử dụng trong tổng hợp vật liệu sulfide

- Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ và thioure $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (Sigma-Aldrich) sử dụng trong tổng hợp oxide và sulfide kim loại chuyển tiếp

- Bột graphite (kích thước hạt 1 μm , độ sạch 99 %), KMnO_4 99.5 %, H_2SO_4 98 %, H_2O_2 30 %, HCl 36,5 %, ascorbic acid 99 % sử dụng để tổng hợp graphene oxide và graphene oxide dạng khử

- Nitrosonium tetrafluoroborate (NOBF_4) 95 % (Merck) sử dụng để chuyển pha hạt nano từ dung môi hữu cơ sang dung môi nước

- Các dung môi hữu cơ ethylene glycol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, 1-dodecanethiol 98 % (DDT), 1-octadecene (ODE), dimethylformamide 99 % (DMF), ethanol, hexane, metanol loại tinh khiết của Merck sử dụng trong tổng hợp vật liệu

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

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

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

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

- Giấy graphite sử dụng làm đế in điện cực (Xiamen TOB, Trung Quốc)

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

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở CoS

Tổng hợp CoS theo quy trình thủy nhiệt một bước

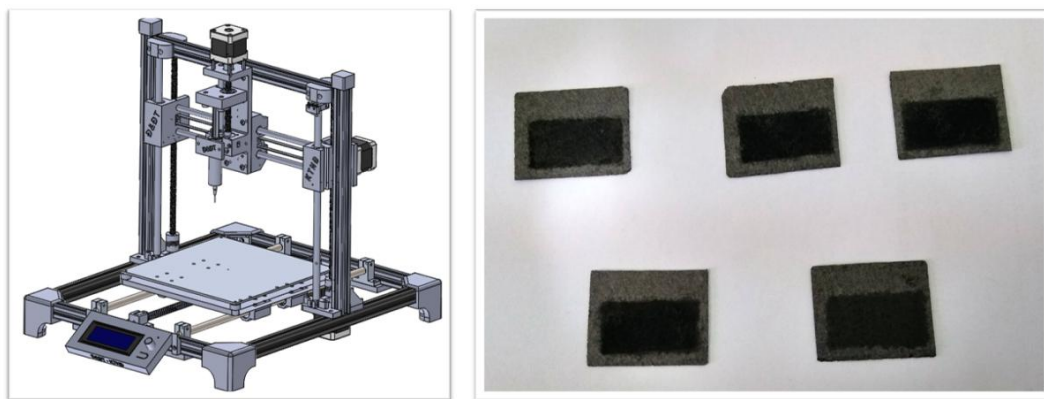
Chuẩn bị 80 mL dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 1 mM và thioure 5 mM trong nước, cho hỗn hợp vào autoclave và tiến hành thủy nhiệt ở 180 °C với các khoảng thời gian khác nhau (3, 6, 9 và 12 giờ). CoS tạo thành được rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy trong tủ sấy chân không ở 60 °C trong 24 giờ. Sản phẩm được kí hiệu lần lượt là CoS-3, CoS-6, CoS-9 và CoS-12.

Tổng hợp CoS theo quy trình trao đổi anion

Tiến hành thủy nhiệt 80 mL dung dịch hỗn hợp $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (1 mM) và ure (5 mM) ở 160 °C trong 9 giờ, thu được chất rắn Co-Urea. Sau đó, Co-Urea được nung ở 500 °C trong 3 giờ tạo thành cobalt oxide Co_3O_4 . Phân tán 0,5 g Co_3O_4 trong 80 mL dung dịch chứa nguồn lưu huỳnh (sodium sulfide-SS hoặc thioure-TU) 10 mM rồi thủy nhiệt ở 180 °C trong 8 giờ để phản ứng trao đổi anion diễn ra. Sản phẩm CoS-SS và CoS-TU thu được sau khi lọc rửa nhiều lần được sấy trong tủ sấy chân không ở 60 °C trong 24 giờ.

Chế tạo điện cực CoS/CNT

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



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

2.2.2. Chế tạo điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4

Tổng hợp $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

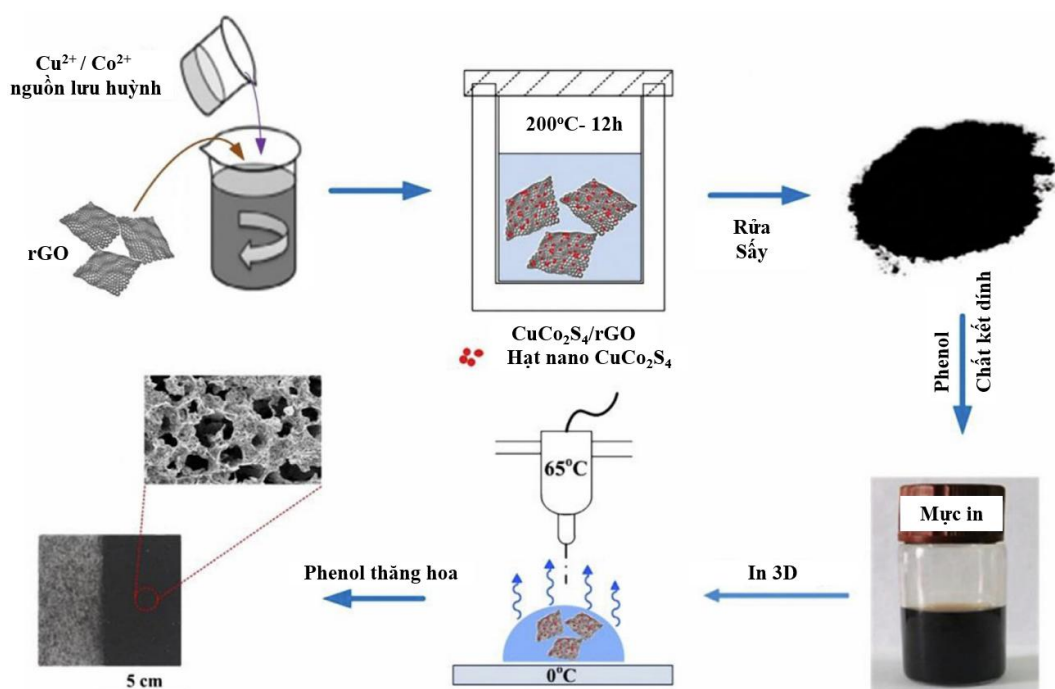
rGO được chế tạo bằng cách khử GO (tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến [115]) sử dụng ascorbic acid theo quy trình sau: trộn 50 mL dung dịch GO 0,1 mg/mL với 50 mL ascorbic acid 0,1 M, khuấy và gia nhiệt hỗn hợp tới 70 °C, giữ ở nhiệt độ này trong 30 phút, thu hồi rGO bằng thiết bị ly tâm.

Phân tán 150 mg rGO trong 40 mL nước cất và rung siêu âm trong 1 giờ, tạo thành dung dịch A. Dung dịch B bao gồm $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25 mM, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 mM và thioure 1,25 M. 40 mL. Cho từ từ 40 mL dung dịch B vào dung dịch A, khuấy liên tục trong 1 giờ. Tiến hành thủy nhiệt hỗn hợp ở 200 °C trong 12 giờ tạo thành $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Sản phẩm được rửa nhiều lần với nước cất và tách khỏi chất dư bằng ly tâm rồi sấy trong tủ sấy chân không ở 60 °C trong 24 giờ.

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

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

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



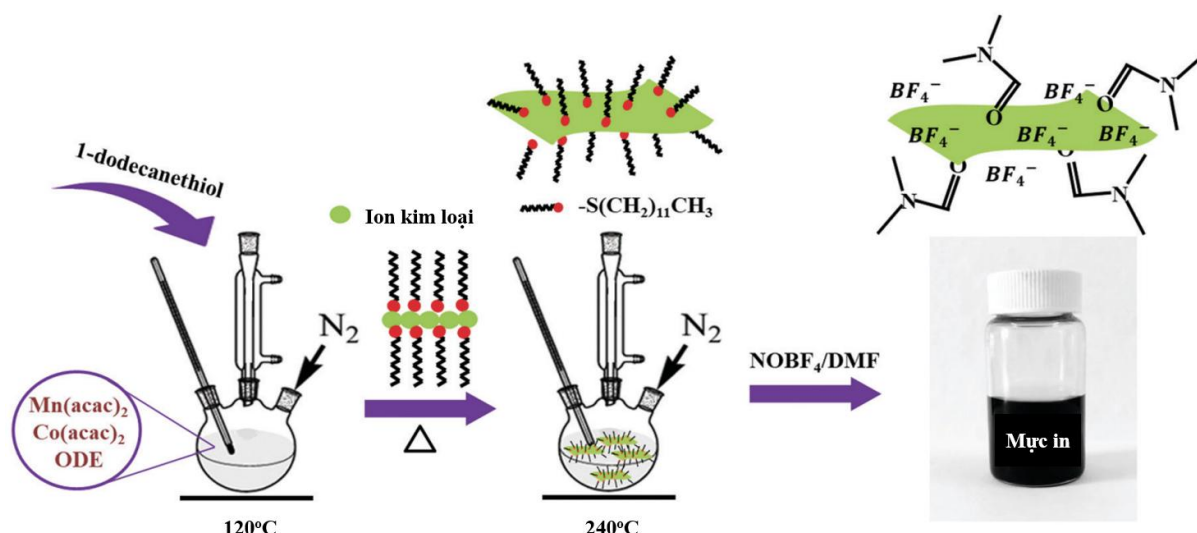
Hình 2.2. Quy trình chế tạo điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

2.2.3. Chế tạo điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4

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

Vật liệu nano MnCo_2S_4 dạng tấm ($\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$) được tổng hợp trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao theo quy trình tương tự như công bố trước đây của nhóm chúng tôi [117]. Cụ thể, 2 mmol $\text{Mn}(\text{acac})_2$ và 4 mmol $\text{Co}(\text{acac})_2$ được hòa vào trong 30 mL ODE trong bình tròn 3 cổ, sục khí nitrogen vào dung dịch hỗn hợp trong vòng 30 phút. Bình phản ứng được gia nhiệt đến 120°C , cho nhanh 10 mmol DDT vào. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục và duy trì ở 240°C trong 30 phút, rồi để nguội đến nhiệt độ phòng. Vật liệu thu được rửa nhiều lần với hỗn hợp ethanol và hexane trước khi được biến tính bằng NOBF_4 để có thể tan tốt trong các dung môi phân cực. 5 mg $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ biến tính với NOBF_4 được phân tán trong 10 mL dung môi DMF tạo thành dung dịch mực in. Tiến hành in lên đế graphite (kích thước) tạo thành lớp phủ MnCo_2S_4 và sấy khô ở 100°C trong 4 giờ.

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



Hình 2.3. Quy trình tổng hợp và chế tạo mực in MnCo_2S_4 -NS

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

Nano MnCo_2S_4 dạng cầu (MnCo_2S_4 -NPs) được tổng hợp trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao như sau: 2 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 4 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hòa vào trong 30 mL ODE trong bình tròn 3 cổ, sục khí nitrogen vào dung dịch hỗn hợp trong vòng 30 phút. Bình phản ứng được gia nhiệt đến 140°C , ở nhiệt độ này cho nhanh 6 mmol DDT vào. Hỗn hợp phản ứng được nâng nhiệt lên 290°C và duy trì ở nhiệt độ này trong 60 phút. Vật liệu thu được sau phản ứng được rửa nhiều lần với hỗn hợp etanol và hexane rồi quay ly tâm trong 5 phút với tốc độ 10.000 rpm. Cuối cùng, MnCo_2S_4 -NPs được biến tính bằng NOBF_4 để có thể tan tốt trong các dung môi phân cực.

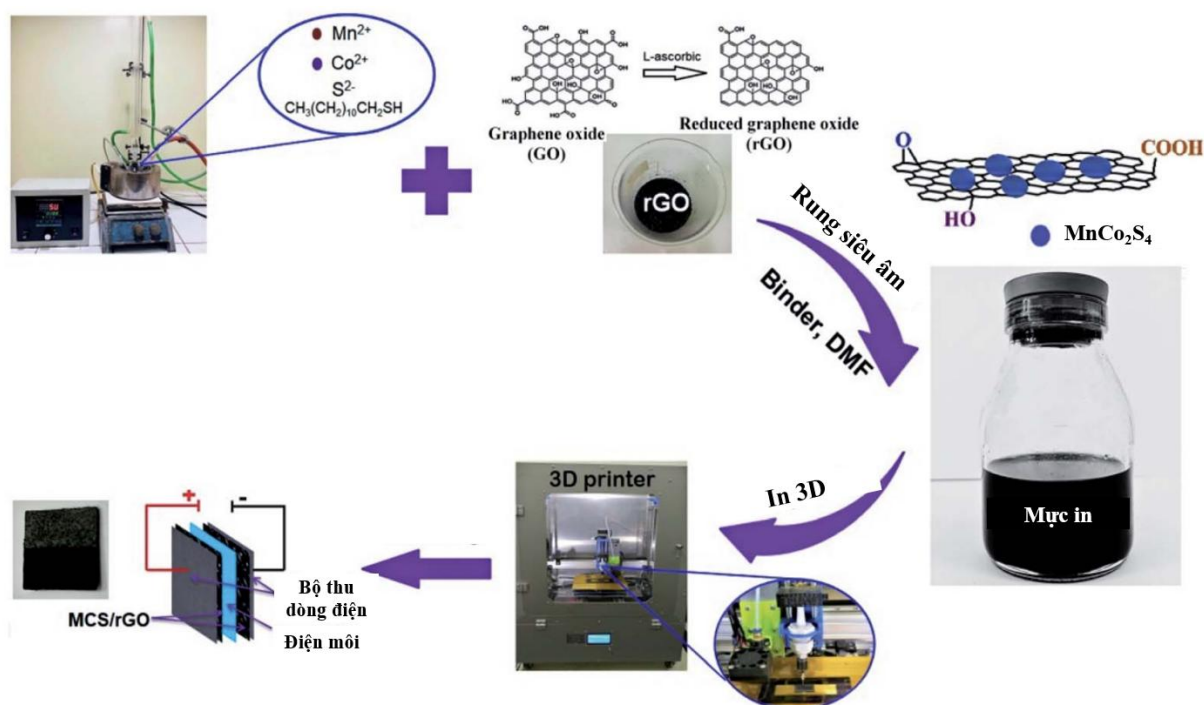
Mực in để chế tạo điện cực bao gồm 10 mg hỗn hợp nano MnCo_2S_4 -NPs, rGO và PVP, theo tỉ lệ khối lượng 45:45:10, phân tán trong 10 mL DMF. Tiến hành in 3D trên tấm graphite kích thước 2×1 (cm), khối lượng lớp phủ $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sau khi sấy khô đạt 0,5 mg. Điện cực MnCo_2S_4 -NPs cũng được chế tạo theo quy trình tương tự để đối chứng.

2.2.5. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện

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

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

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



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

2.3. Phương pháp đặc trưng tính chất

2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử

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

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

2.3.2. Phương pháp tán sắc năng lượng tia X

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

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

2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X

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

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

2.3.4. Phổ quang điện tử tia X

Năng lượng liên kết của điện tử trong nguyên tử phụ thuộc vào loại nguyên tử và môi trường hóa học xung quanh và được xác định nhờ động năng của các quang điện tử. Thiết bị XPS thu lại và phân tích các năng lượng này. Phổ XPS biểu diễn số

lượng electron được phát hiện và năng lượng liên kết của chúng. Các đỉnh đặc trưng trong phổ XPS tương ứng với cấu hình electron của các electron có trong nguyên tử. Số lượng các electron phát hiện được trong mỗi đỉnh đặc trưng tỉ lệ với lượng nguyên tử nguyên tố đó có trong vùng chiếu tia. Vì vậy, phổ quang điện tử tia X là một kỹ thuật quang phổ định lượng giúp phân tích thành phần nguyên tố, công thức thực nghiệm, trạng thái hóa học và trạng thái hóa trị của các nguyên tố.

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

2.3.5. Phương pháp đo thế zeta

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

Luận án đã sử dụng máy đo điện thế zeta Zetasizer Nano XS (ZEN 3600, Anh Quốc) đặt tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới để đánh giá độ ổn định của dung dịch hạt nano MnCo_2S_4 -NS trong dung môi DMF với nồng độ 0,5 mg/mL.

2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng

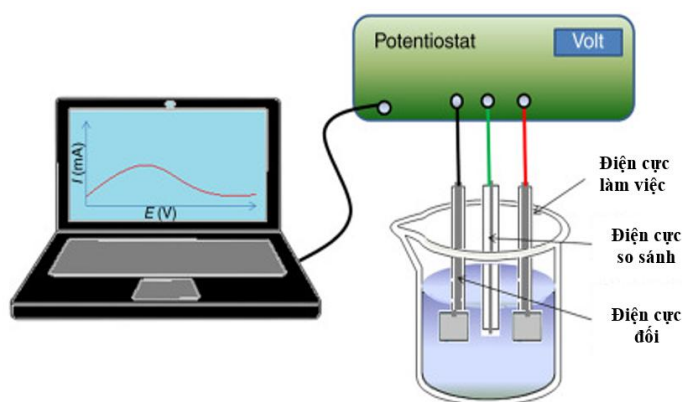
Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) là phương pháp được sử dụng để xác định sự thay đổi khối lượng của mẫu theo nhiệt độ hoặc thời gian, qua đó đánh giá độ ổn định nhiệt, hàm lượng tạp chất hoặc dung môi, và quá trình phân hủy vật liệu. Kết quả TGA cho phép xác định các giai đoạn mất khối lượng tương ứng với sự bay hơi dung môi, phân hủy hữu cơ hoặc chuyển pha của vật liệu.

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

2.3.7. Các phương pháp điện hóa

Nghiên cứu này sử dụng hệ ba điện cực để khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu và điện cực siêu tụ điện. Ba điện cực này bao gồm: Điện cực làm việc, điện cực Calomel làm điện cực so sánh, và điện cực Platinum làm điện cực đối (**Hình 2.5**). Hệ

khảo sát mẫu siêu tụ điện được lắp đặt tương tự, với hai cực của siêu tụ điện và điện cực Calomel. Trong tất cả các thí nghiệm, dung dịch KOH 6M được sử dụng làm dung dịch điện ly.



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

Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn

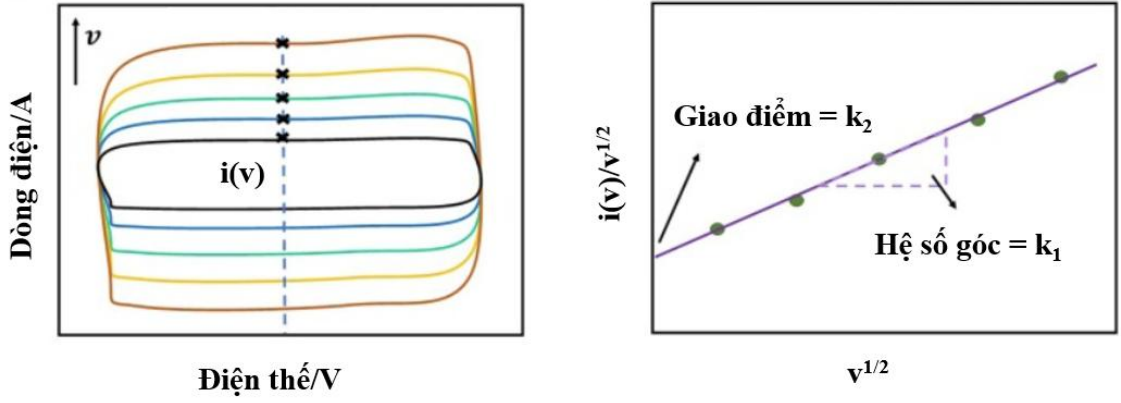
Kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn dùng để khảo sát các quá trình oxi hóa khử, phân tích các phản ứng điện hóa giữa các ion và các nguyên tử trên bề mặt điện cực, phân tích các phản ứng trao đổi điện tích giữa các ion trong dung dịch điện ly và electron trên bề mặt điện cực, tìm hiểu các phản ứng trung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

Theo Dunn và các cộng sự, dòng điện đỉnh được quan sát tại một điện thế không đổi có thể được quy cho hai cơ chế riêng biệt: Quá trình điện dung và quá trình khuếch tán (**Hình 2.6**). Vì dòng điện bị kiểm soát bởi sự khuếch tán phải là một hàm của $v^{1/2}$ đối với điện cực phẳng và dòng điện bị kiểm soát bởi điện dung là một hàm của v , mối quan hệ giữa dòng điện tại một điện thế cố định được biểu diễn trong phương trình:

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

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

Trong đó k_1 và k_2 lần lượt biểu diễn hệ số các quá trình điện dung và quá trình khuếch tán. Để xác định các giá trị k_1 và k_2 , nghiên cứu này đã xác định giá trị $i(v)$ tại điện thế cố định từ đường CV ở các tốc độ quét khác nhau. Từ đó, biểu diễn sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ thì k_1 là hệ số góc của đồ thị và k_2 là giao điểm của đồ thị với trục y [118].



Hình 2.6. Phương pháp Dunn [115]

Điện dung riêng C_s của điện cực được tính từ số liệu CV [119] theo phương trình sau:

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

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

Phương pháp phóng nạp dòng tĩnh

Kỹ thuật phóng nạp dòng tĩnh (Galvanostatic charging – discharging – GCD) áp đặt dòng điện cố định và đo sự thay đổi điện thế theo thời gian hoặc theo dung lượng. Kết quả đo GCD cho phép tính toán điện dung riêng C_{CD} , mật độ năng lượng, và mật độ công suất [119] theo các phương trình sau:

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

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

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

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

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

Hiệu suất Coulombic là thước đo mức độ chuyển điện tử trong các thiết bị, cho biết bao nhiêu % năng lượng tích trữ trong thiết bị được chuyển hóa và giải phóng. Đánh giá được hiệu suất này, các nhà nghiên cứu có thể tiếp tục tìm kiếm các phương thức nâng cao hiệu quả hoạt động của điện cực và vật liệu điện cực [120]. Từ kết quả GCD trong nhiều chu kì phóng nạp, hiệu suất Coulombic được tính theo công thức sau:

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

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

Đối với các điện cực siêu tụ điện tích trữ năng lượng dựa trên các phản ứng Faradaic hoặc các điện cực EDLC mà có các quá trình suy thoái, đường phóng nạp dòng tĩnh không tuyến tính. Hiệu suất Coulombic cần được tính theo tỉ lệ năng lượng phóng và nạp [120]:

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

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

Phổ tổng trở điện hóa

EIS dựa trên sự nhiễu loạn của một hệ thống điện hóa ở trạng thái cân bằng, thông qua việc áp tín hiệu hình sin (điện áp xoay chiều hoặc điện áp một chiều) trên một dải tần số rộng và theo dõi phản ứng của hệ thống (dòng điện hoặc điện áp tương ứng) đối với nhiễu loạn được áp dụng đó. Sự lệch pha và tổng trở cho phép phân tích sự khuếch tán, động học, tích điện lớp kép, phản ứng Faradaic của hệ điện hóa [121].

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

xốp, giới hạn vận chuyển ion trong dung dịch điện ly, hoặc quãng đường vận chuyển ion từ dung dịch điện ly đến điện cực xốp không đồng nhất (do kích thước các lỗ xốp của điện cực không đồng nhất). Đường thẳng góc 90° ở vùng tần số thấp cho thấy sự hình thành lớp tích điện kép ở giao diện điện cực và chất điện ly [122].

Phương pháp phổ biến để phân tích phổ tổng trở là sử dụng sơ đồ mạch tương đương, trong đó hoạt động điện hóa của một điện cực được thể hiện bằng một mạch điện. Các thành phần trong sơ đồ mạch tương đương cũng chính là các thành phần mạch điện thông thường như là điện trở, tụ điện, cuộn cảm [123].

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

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

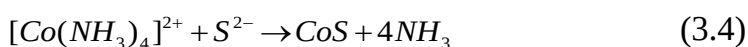
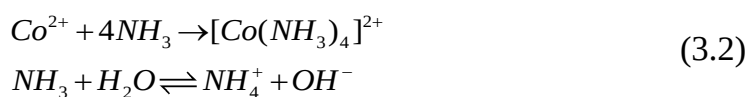
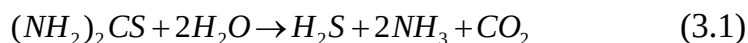
Trong luận án này, CoS được tổng hợp theo hai quy trình, quy trình thủy nhiệt một bước và quy trình trao đổi anion. Các tính chất của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp: SEM, EDX, XRD, XPS. Điện cực siêu tụ điện được chế tạo bằng phương pháp in phun 3D. Tính chất điện hóa của điện cực được khảo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

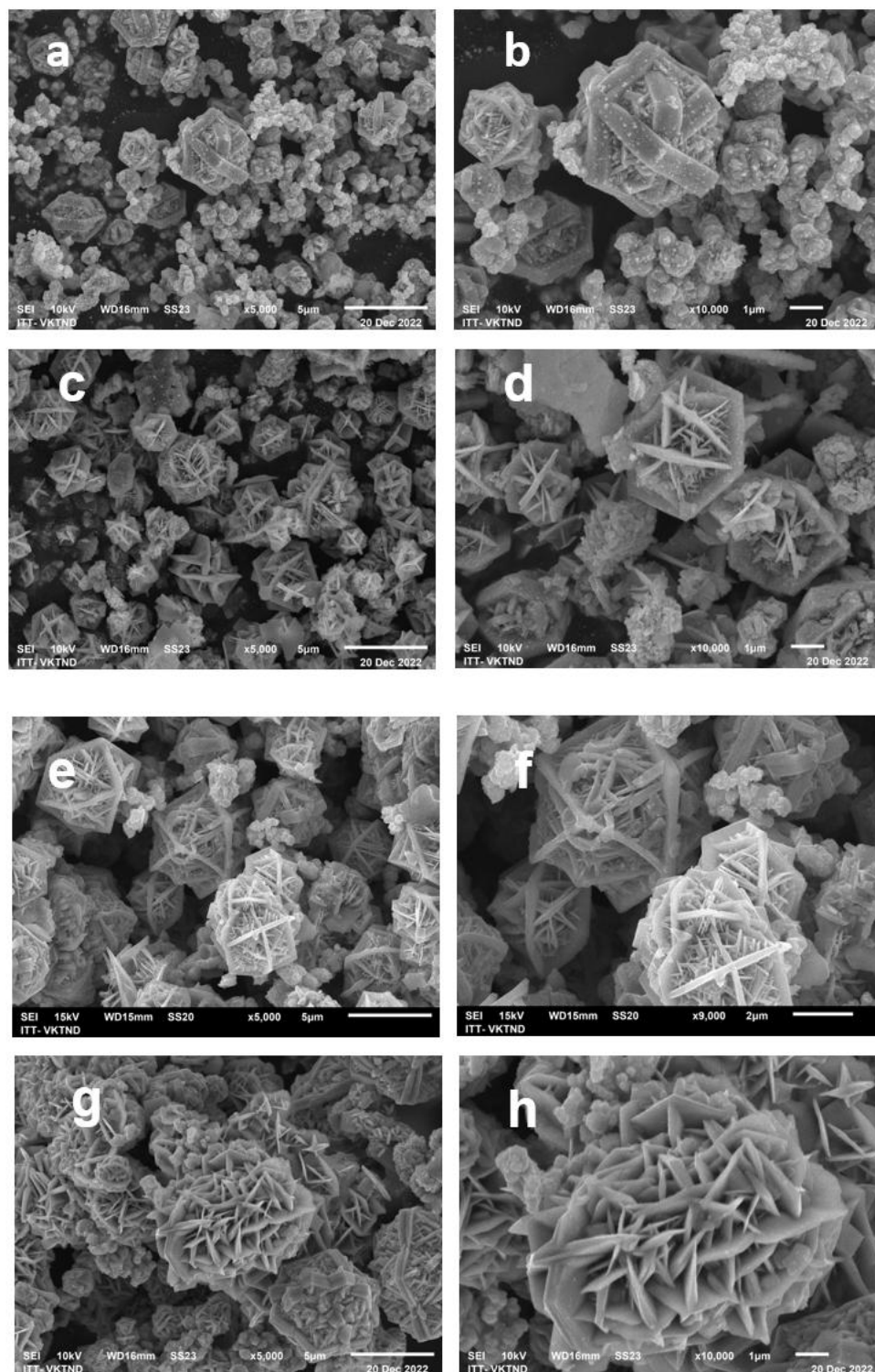
3.1.1. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

3.1.1.1. Đặc trưng tính chất vật liệu CoS

Hình thái cấu trúc các vật liệu CoS tổng hợp ở các thời gian khác nhau được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), kết quả trình bày trên hình 3.1. Các ảnh SEM cho thấy quá trình phát triển hình thái của CoS phụ thuộc mạnh vào thời gian phản ứng. Mẫu hạt CoS-3 (**Hình 3.1a, b**) có dạng khối đa diện với kích thước không đồng đều và được hình thành từ các tấm nano CoS mỏng. Sau 6 giờ, các hạt CoS-6 (**Hình 3.1c, d**) đã được hình thành với cấu trúc xốp và đồng đều hơn rõ rệt so với mẫu CoS-3, có thể quan sát thấy bên trong chứa nhiều tấm nano mảnh mọc song song hoặc chéo nhau. Khi tiếp tục tăng thời gian phản ứng đến 9 giờ (**Hình 3.1 e, f**) và 12 giờ (**Hình 3.1g, h**), vật liệu vẫn giữ hình thái tương tự, nhưng kích thước hạt lớn hơn.

Sự hình thành và phát triển vật liệu có thể được giải thích bằng cơ chế Ostwald ripening. Nhiệt độ và áp suất cao thúc đẩy sự phân hủy của thioure, giải phóng các ion S^{2-} . Ion S^{2-} kết hợp với các ion Co^{2+} tạo thành CoS. Chuỗi phản ứng tạo thành tinh thể CoS như sau [124]:





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

Sự hình thành các hạt tinh thể nhỏ xảy ra trong dung dịch siêu bão hòa và sau đó là sự phát triển tinh thể. Bề mặt của các mầm tinh thể này cung cấp nhiều vị trí có năng lượng cao để các hạt phát triển các góc cạnh [125]. Các phân tử thioure chưa bị nhiệt phân có thể đóng vai trò điều hướng sự phát triển hạt vật liệu bằng cách tạo các

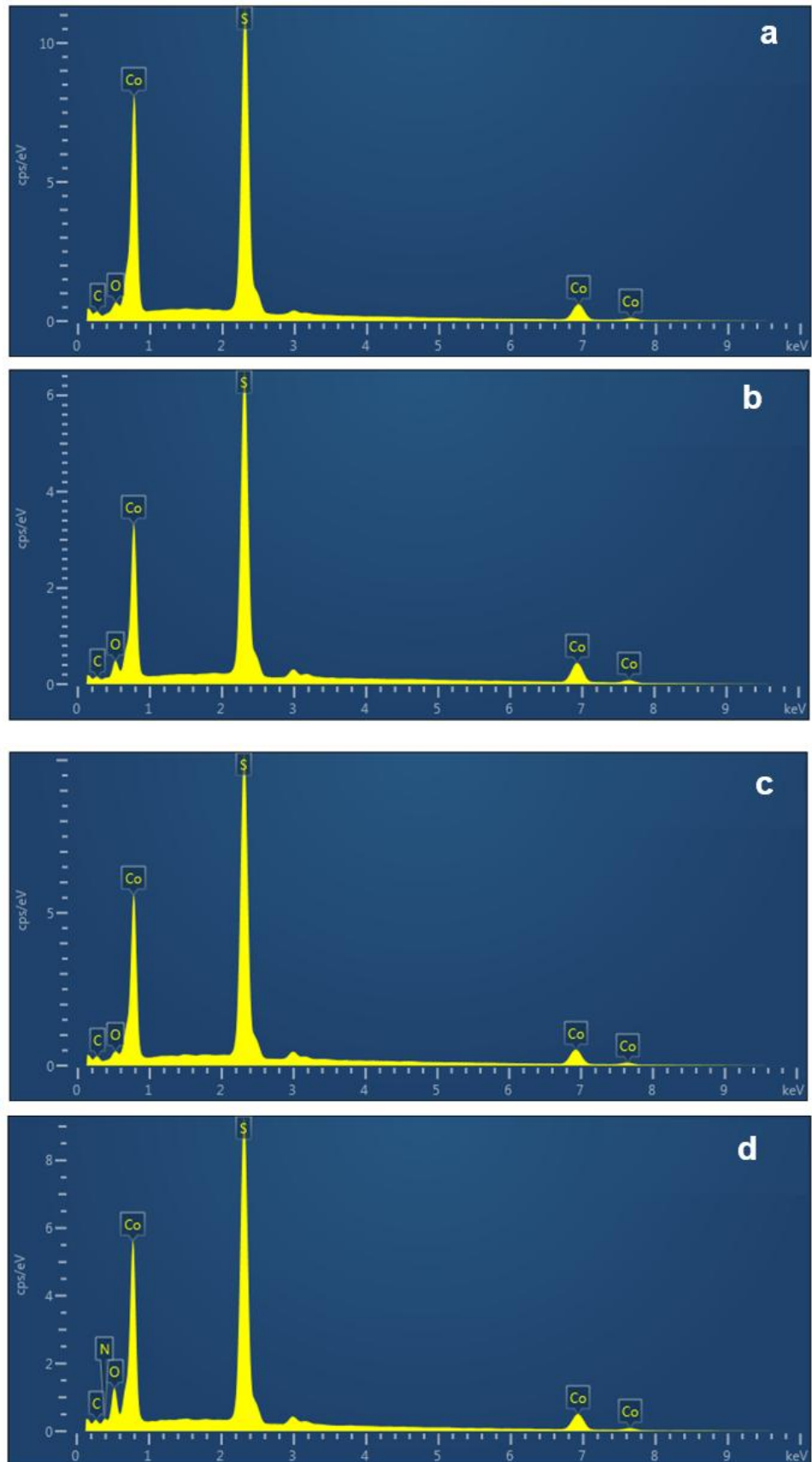
liên kết phối trí giữa nguyên tử Co trên bề mặt CoS, khiến CoS có xu hướng phát triển thành các tấm 2D trên cơ sở khối đa diện ban đầu. Theo định luật Gibbs – Thomson, độ tan của các hạt có kích thước lớn nhỏ hơn độ tan của các hạt có kích thước nhỏ hơn, vì vậy theo thời gian tổng hợp, các hạt vật liệu sẽ lớn dần [124].

Thành phần nguyên tố của các vật liệu CoS được phân tích bằng thiết bị tán sắc năng lượng tia X. **Hình 3.2** biểu diễn phổ EDX của các mẫu CoS-3÷12 và **bảng 3.1** liệt kê tỉ lệ nguyên tử các nguyên tố của các mẫu CoS tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau. Các phổ EDX đều cho thấy đỉnh đặc trưng của nguyên tố Co và S, ngoài ra còn có C và O. Hàm lượng O tăng dần cùng thời gian phản ứng, cho thấy có khả năng CoS bị oxi hóa ở nhiệt độ cao. Thời gian tổng hợp càng dài, hàm lượng O càng cao. Một lượng nhỏ C được phát hiện có thể là thành phần nền hoặc vết của tiền chất thiourea.

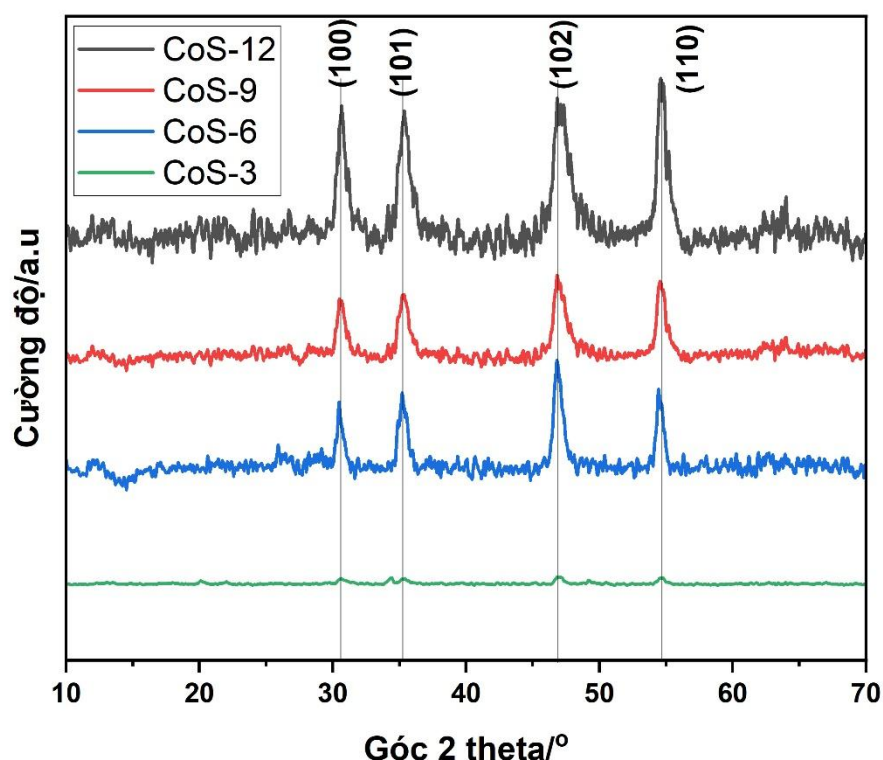
Bảng 3.1. Thành phần nguyên tử mỗi nguyên tố trong các vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian phản ứng khác nhau

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

Giản đồ XRD của CoS tổng hợp sau các khoảng thời gian khác nhau được trình bày trên **hình 3.3**. Ta có thể quan sát thấy mẫu CoS thể hiện các đỉnh XRD không rõ ràng, chứng tỏ mức độ tinh thể hóa thấp. Giản đồ XRS của các mẫu còn lại đều thể hiện các đỉnh đặc trưng sắc nét ở vị trí 30.6° , 35.3° , 46.9° và 54.4° , tương ứng với các mặt (100), (101), (102) và (110), phù hợp với cấu trúc tinh thể của khoáng chất Jaipurite – CoS lục giác (JCPDS#65 – 3418).



Hình 3.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X của CoS tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau: 3 giờ (a), 6 giờ (b), 9 giờ (c) và 12 giờ (d)



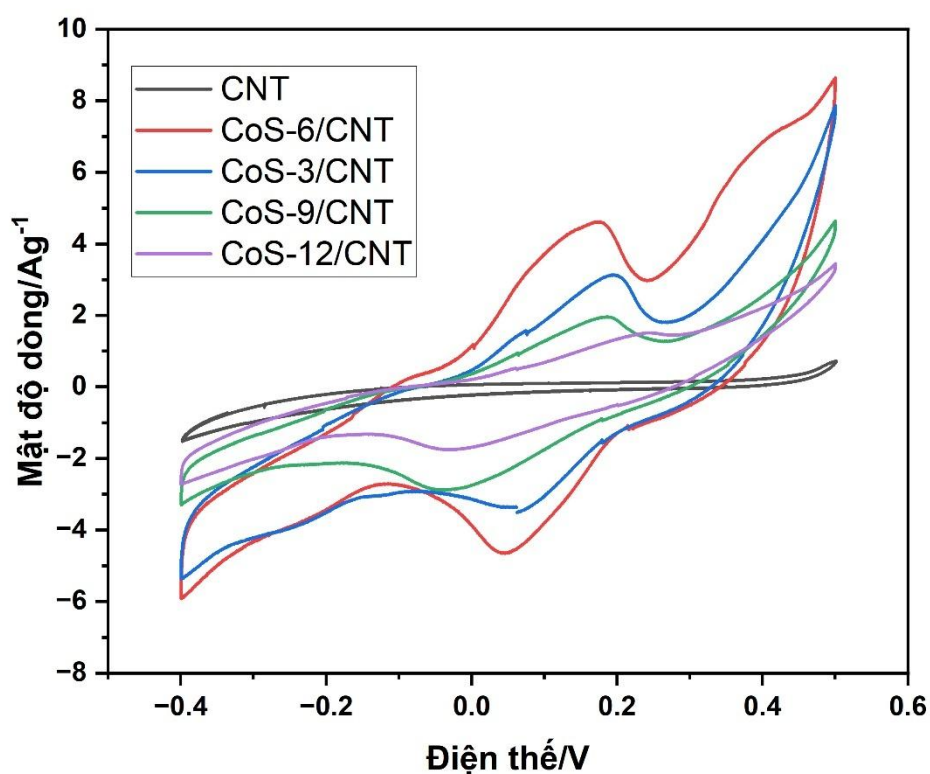
Hình 3.3. Giảm độ XRD của CoS tổng hợp ở các thời gian tổng hợp khác nhau

3.1.1.2. Khảo sát tính điện hóa của điện cực CoS/CNT

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

Đường CV của các điện cực CNT và CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mV/s trong khoảng thế -0.4 đến 0.6 V (so với điện cực SCE) được biểu diễn trong **hình 3.4**. Đường CV của điện cực CNT có dạng hình elip đối xứng, đặc trưng cho hành vi điện dung lớp kép. Diện tích đường CV của điện cực CNT rất nhỏ so với các điện cực CoS/CNT, gợi ý rằng sự đóng góp của CNT vào điện dung riêng của các điện cực CoS/CNT là không đáng kể. Đường CV của cả bốn mẫu điện cực CoS/CNT đều bị biến dạng so với hình chữ nhật của các vật liệu tích điện lớp kép với các đỉnh oxi hóa khử rõ rệt. Các đỉnh oxi hóa khử này tương ứng với các quá trình chuyển hóa qua lại

của các cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ và $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ trong dung dịch KOH 6M. **Bảng 3.2** cho thấy điện dung riêng của các điện cực ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} , trong đó điện dung riêng của CoS-6/CNT là lớn nhất. Kết quả này được cho là do độ xốp của mẫu CoS-6 tốt hơn so với CoS-3. Mặc dù kích thước CoS-6 lớn hơn so với CoS-3 nhưng trên bề mặt hạt lại hình thành cấu trúc xốp rỗng rõ ràng. So với các mẫu CoS-9 và 12, mẫu CoS-6 có kích thước nhỏ hơn, khi tạo thành điện cực siêu tụ mẫu này, do đó, có khả năng tạo ra điện cực xốp hơn để thuận lợi nhất đối với hoạt động điện hóa.

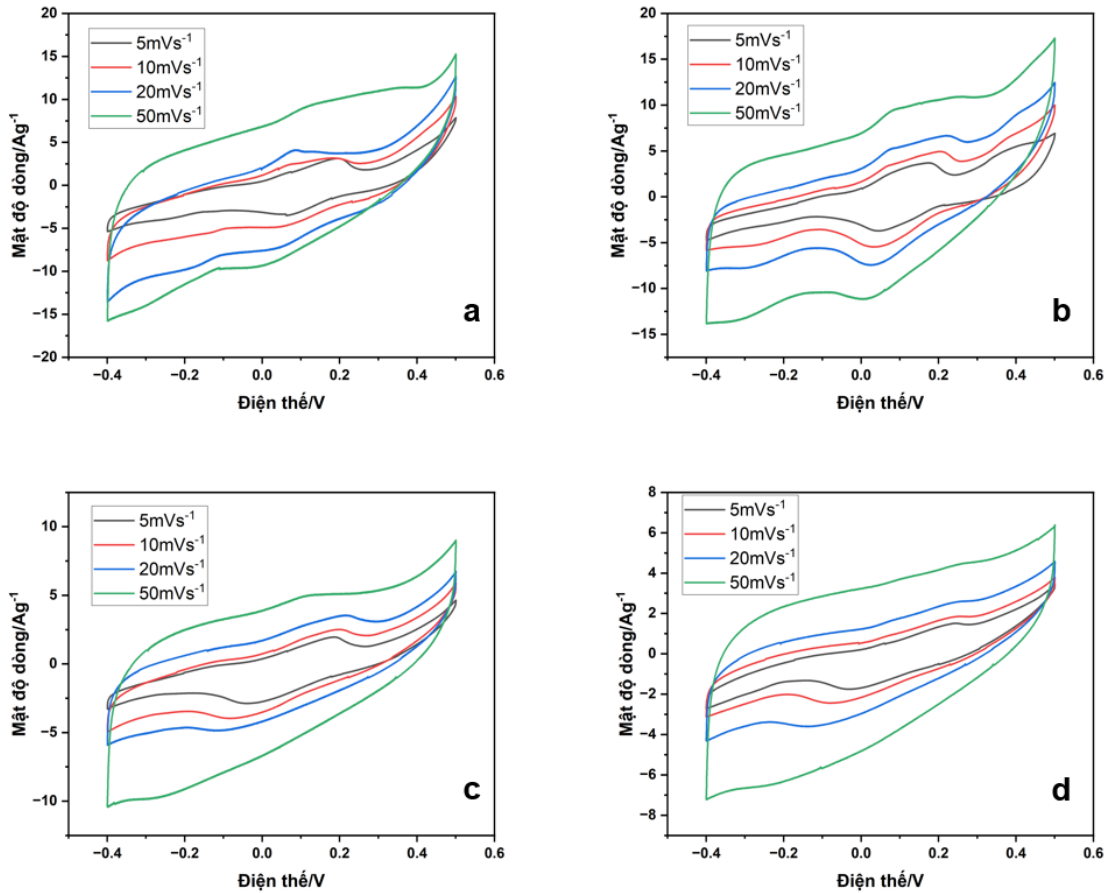


Hình 3.4. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}

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

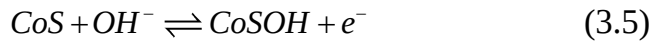
Điện cực	Điện dung riêng (Fg^{-1})
CoS-3/CNT	287,3
CoS-6/CNT	416,7
CoS-9/CNT	187,3
CoS-12/CNT	128,8

Hình 3.5 cho thấy kết quả CV của các điện cực CoS/CNT ở các tốc độ quét từ 5 mVs^{-1} đến 50 mVs^{-1} . Khi tốc độ quét tăng lên, đỉnh anode chuyển dịch dần về phía điện thế dương hơn, đồng thời với sự dịch chuyển về hướng âm điện hơn của đỉnh cathode. Ở tốc độ quét càng cao, hình dạng đường CV càng tiệm cận với hình chữ nhật. Tuy vậy, kể cả ở tốc độ quét 50 mV/s vẫn có thể quan sát thấy các đỉnh oxi hóa khử ở tất cả các mẫu khảo sát.



Hình 3.5. Đường CV trong dung dịch KOH 6M ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực: (a) CoS-3/CNT, (b) CoS-6/CNT, (c) CoS-9/CNT và (d) CoS-12/CNT.

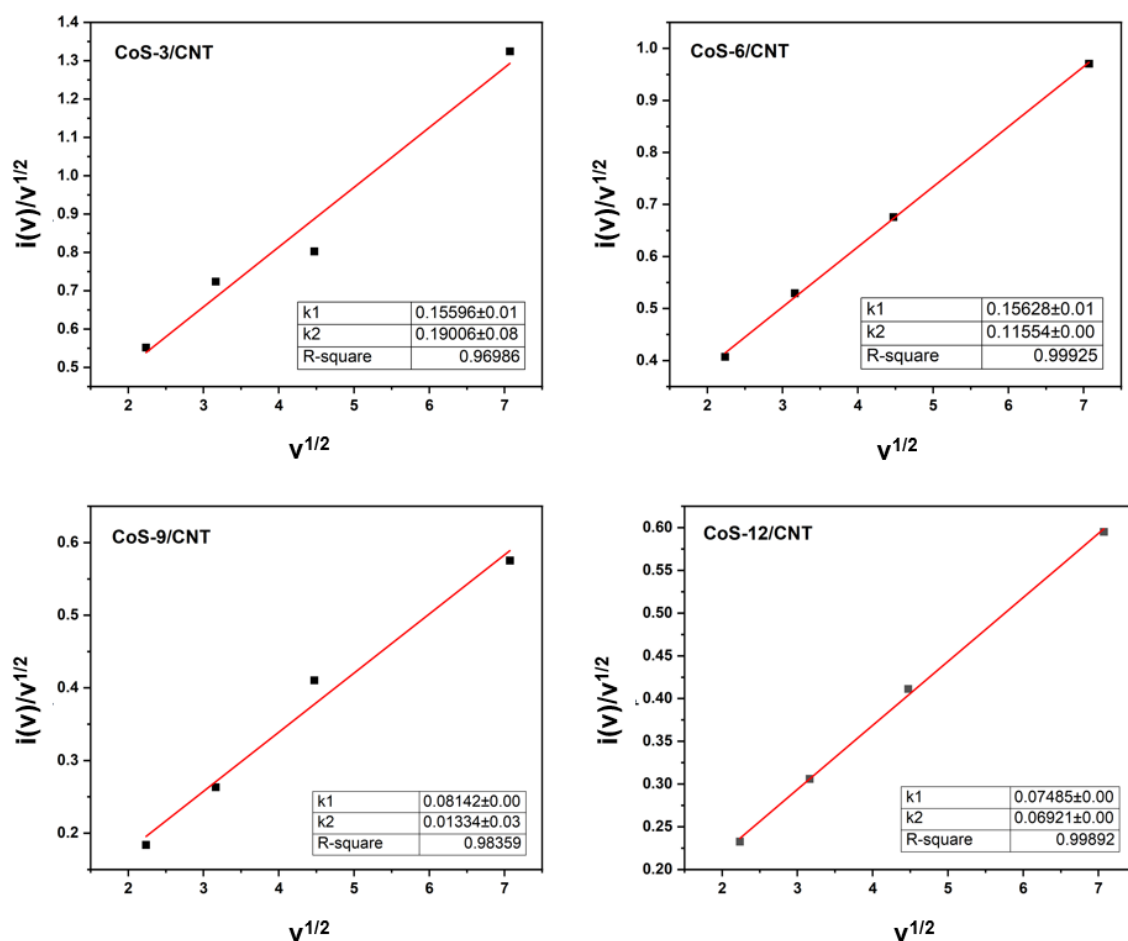
Phương trình phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch diễn ra trên bề mặt vật liệu CoS như sau:



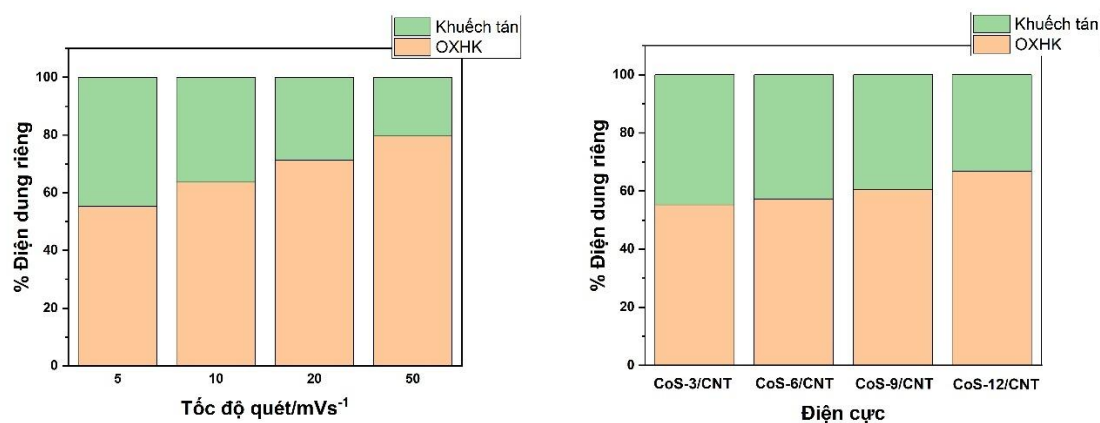
Phản ứng oxi hóa khử diễn ra trên bề mặt vật liệu, vì vậy diện tích bề mặt càng lớn thì hiệu quả tích trữ năng lượng càng cao.

Từ đường CV ở các tốc độ quét từ 5 đến 50 mVs^{-1} của các mẫu điện cực CoS/CNT, xác định được giá trị $i(v)$ tại điện thế cố định $0,0 \text{ V}$ và biểu diễn sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$, kết quả trình bày trong **hình 3.6**. Hệ số k_1 và k_2 của dòng

điện dung và dòng khuếch tán được xác định từ đồ thị này, từ đó phân tích thành phần điện dung bị kiểm soát của quá trình oxi hóa khử bề mặt và quá trình khuếch tán của mỗi điện cực, kết quả biểu diễn trên **hình 3.7a** và **bảng 3.3**. Ở tốc độ quét 5 mVs^{-1} , sự đóng góp của cả hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực CoS-6 tương đối cân bằng nhau, nghĩa là CoS-6/CNT tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế. Khi tốc độ quét tăng dần, điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán giảm dần. Tốc độ quét quá nhanh khiến các ion trong dung dịch chưa kịp khuếch tán và trao đổi điện tử với các hạt CoS trên bề mặt vật liệu. **Hình 3.7b** và **bảng 3.4** so sánh thành phần điện dung bị kiểm soát của quá trình oxi hóa khử bề mặt và quá trình khuếch tán của các điện cực CoS/CNT ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} . Tỷ lệ điện dung bị kiểm soát của quá trình oxi hóa khử bề mặt và quá trình khuếch tán đối với điện cực CoS-3/CNT và CoS-6/CNT gần bằng nhau. Điện dung riêng của quá trình khuếch tán của điện cực CoS-3/CNT và CoS-6/CNT được tính từ điện dung riêng của điện cực và tỷ lệ điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán, giá trị lần lượt là $128,6$ và $178,4 \text{ Fg}^{-1}$. Kết quả này cho thấy cấu trúc nano của CoS-6 giúp tăng hiệu quả tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế so với CoS-3, trong đó quá trình trao đổi điện tử được cải thiện nhiều hơn so với quá trình khuếch tán. Điện dung riêng và điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán giảm dần từ CoS-6 đến CoS-12 do sự kết tụ của các hạt đã làm giảm diện tích bề mặt và hiệu quả tích trữ năng lượng của vật liệu điện cực.



Hình 3.6. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực CoS/CNT



Hình 3.7. So sánh điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán và oxi hóa khử bề mặt của điện cực CoS/CNT: (a) CoS-6/CNT ở các tốc độ quét khác nhau, (b) các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs⁻¹

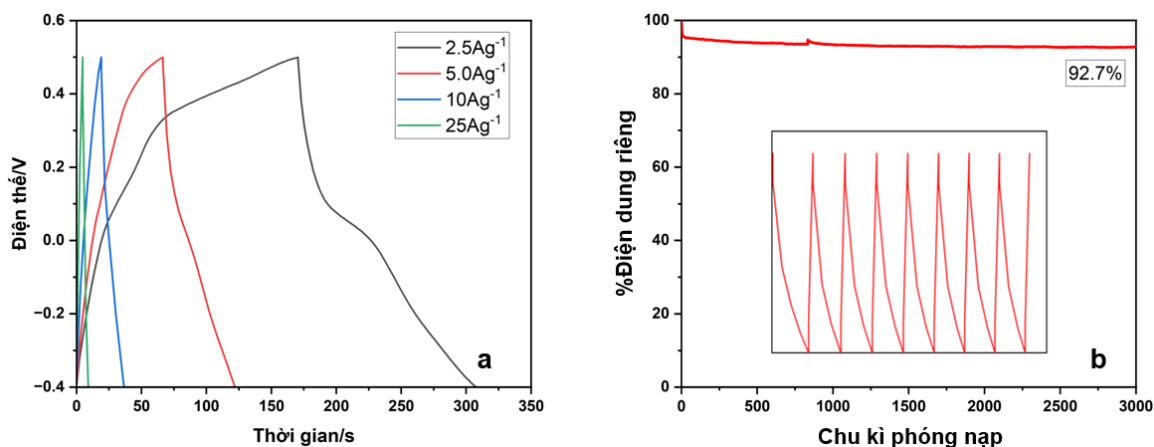
Bảng 3.3. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán và oxi hóa khử bề mặt của điện cực CoS-6/CNT

Tốc độ quét (mVs^{-1})	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt (%)	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán (%)
5	55,25	44,75
10	63,58	36,42
20	71,18	28,82
50	79,61	20,39

Bảng 3.4. Điện dung bị kiểm soát của quá trình khuếch tán và oxi hóa khử bề mặt của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}

Điện cực	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt (%)	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán (%)
CoS-3/CNT	55,25	44,75
CoS-6/CNT	57,18	42,82
CoS-9/CNT	60,63	39,37
CoS-12/CNT	66,84	33,16

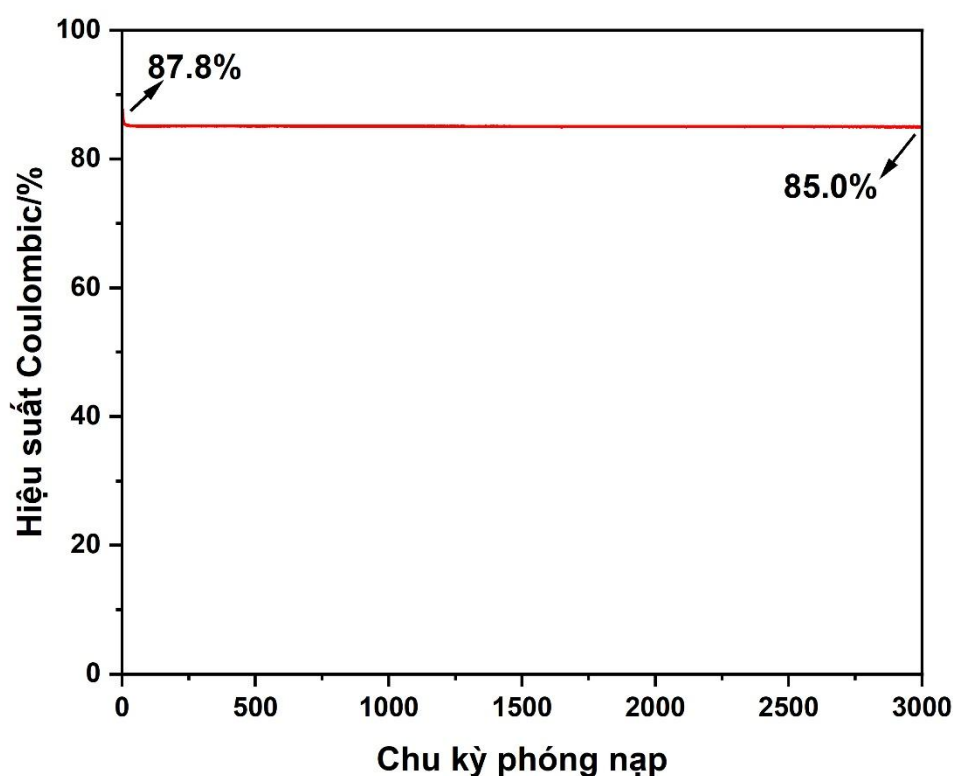
Kết quả CV cho thấy CoS-6/CNT có hiệu quả hoạt động điện hóa tốt nhất, vì vậy điện cực này được lựa chọn để tiến hành khảo sát độ bền phóng nạp. **Hình 3.8** biểu diễn đường GCD và độ bền phóng nạp của điện cực CoS-6/CNT trong khoảng thế $-0,4 - 0,6\text{V}$ ở các mật độ dòng từ $2,5 - 25 \text{ Ag}^{-1}$. Sự biến dạng của đường GCD (**Hình 3.8a**) so với hình tam giác lý tưởng của vật liệu EDLC chứng minh sự tham gia của cơ chế tích trữ năng lượng giả tụ điện hóa, phù hợp với kết quả phân tích CV. Điện dung riêng của điện cực CoS-6/CNT ở $2,5 \text{ Ag}^{-1}$ là $380,5 \text{ Fg}^{-1}$. Điện dung riêng của vật liệu giảm dần theo chiều tăng mật độ dòng, cụ thể, điện dung riêng của điện cực này ở 5, 10, 25 A/g lần lượt là 316,7; 280,6 và $180,4 \text{ Fg}^{-1}$. Sau 3000 chu kỳ phóng nạp ở 50 Ag^{-1} , điện dung riêng của điện cực tuy có sự giảm nhanh ở những chu kỳ đầu nhưng sau đó ổn định và chỉ sụt giảm 7,3% (**Hình 3.8b**).



Hình 3.8. Đường GCD của điện cực CoS-6/CNT ở các mật độ dòng khác nhau và độ bền phóng nạp của vật liệu sau 3000 chu kỳ

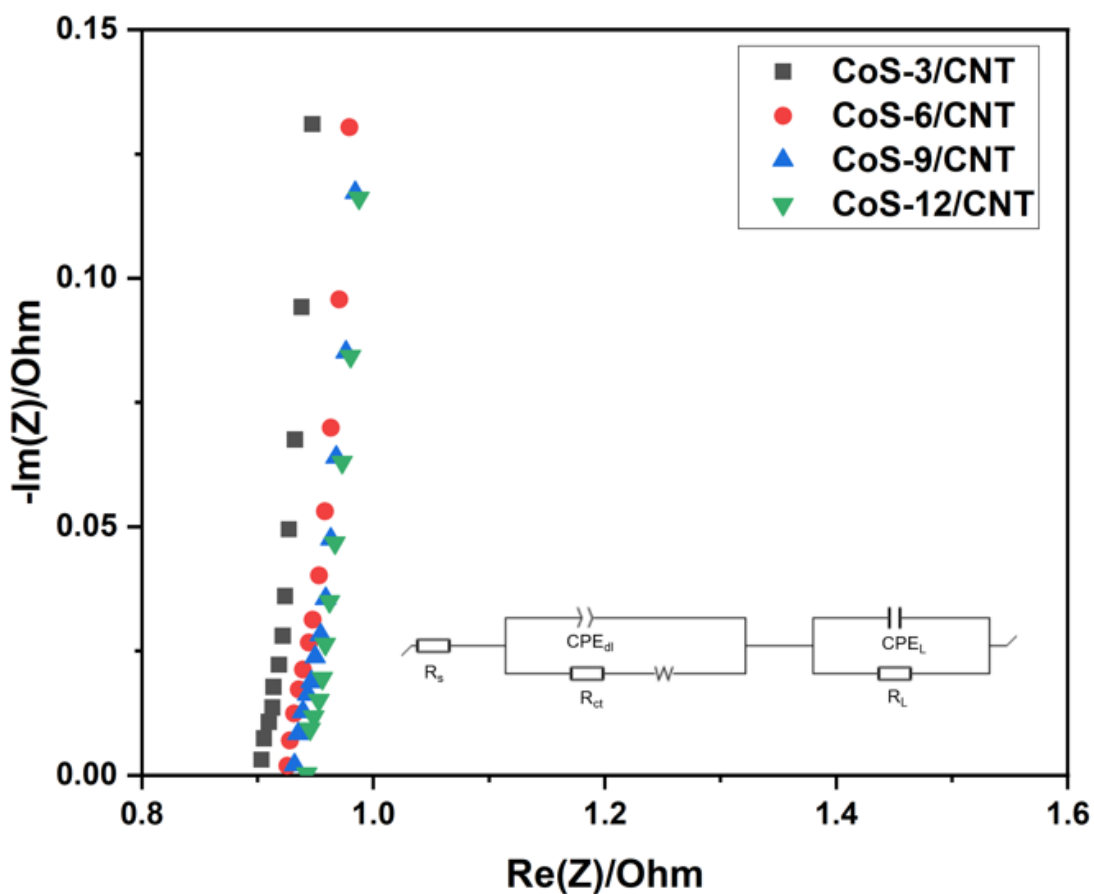
Hiệu suất Coulombic là tỷ lệ giữa dung lượng phóng điện sau khi sạc đầy và dung lượng sạc của cùng chu kỳ [120]. **Hình 3.9** biểu diễn hiệu suất Coulombic của điện cực CoS-6/CNT sau 3000 chu kỳ phóng nạp ở mật độ dòng 50 Ag^{-1} . Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất Coulombic đạt giá trị cao nhất 87,8 % ở những chu kỳ đầu tiên, nhanh chóng giảm xuống 85 % rồi ổn định. Hiệu suất Coulombic nhỏ hơn 100 % do nội trở tiêu hao một phần năng lượng phóng. Do sự phân hủy chất điện giải, sự lão hóa vật liệu, nhiệt độ môi trường và các tốc độ dòng điện nạp-phóng khác nhau, hiệu suất Coulombic thường giảm theo chu kỳ phóng nạp [126].

Phổ tổng trở điện hóa cung cấp cái nhìn sâu sắc về các quá trình động học diễn ra trên bề mặt điện cực. Phổ tổng trở của các mẫu và sơ đồ mạch tương đương được chỉ ra trên hình 3.10. R_s là giá trị điện trở chất điện ly; C_{dl} , điện dung lớp kép, liên quan đến sự tích tụ ion trên bề mặt điện cực ở giao diện điện cực – dung dịch điện ly; C_L , điện dung Faraday, biểu thị phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch xảy ra trên bề mặt hoặc gần bề mặt vật liệu. Khi tốc độ phản ứng nhanh thì giá trị C_L sẽ càng lớn và đặc trưng cho vật liệu giả tụ điện hóa. Khi điện cực có bề mặt không đồng nhất hoặc có hiện tượng khuếch tán phức tạp, thành phần pha không đồng (CPE) sẽ được sử dụng thay thế cho tụ điện thông thường với aL là hệ số phi tuyến. R_{ct} là trở kháng phản ứng oxi hóa khử tại giao diện điện cực – chất điện ly. Khi giá trị R_{ct} nhỏ thì nghĩa là phản ứng xảy ra nhanh, có tính thuận nghịch cao. Trở Warburg thể hiện hiện tượng khuếch tán ion trong lỗ xốp và tốc độ khi các ion di chuyển vào vùng hoạt tính sâu bên trong bề mặt điện cực. R_L đại diện cho quá trình tự phóng điện của siêu tụ. Vì vậy, R_L càng lớn, dòng rò rỉ càng nhỏ, siêu tụ giữ điện tốt hơn.



Hình 3.9. Hiệu suất Coulombic của điện cực CoS-6/CNT

Phổ tổng trở của các điện cực CoS/CNT được đo trong dải tần số 100 kHz – 10 mHz, đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của các điện cực CoS/CNT được biểu diễn trong **hình 3.10**. Nhìn chung, các mẫu đều có tổng trở thấp ($\leq 1 \Omega$). Giá trị các thành phần của mạch được thể hiện trong **bảng 3.5**. Có thể thấy, điện trở chuyển điện tích R_{ct} , điện trở dung dịch điện ly R_s và trở Warburg đều khá thấp, chứng tỏ rằng các ion được khuếch tán một cách thuận lợi đến bề mặt điện cực. Giá trị CPE_{dl} , CPE_L nhỏ cho thấy đặc tính điện dung lý tưởng hơn, đặc biệt ở tần số cao hơn. Hệ số phi tuyến gần 1 cho thấy chức năng chính của thành phần mạch này là lưu trữ điện tích chứ không phải điện trở ($a_L = 0$). Hệ số phi tuyến nằm trong khoảng 0,5 – 1 là phạm vi phổ biến nhất đối với CPE trong các hệ thống điện hóa, mô tả hành vi trung gian giữa quá trình khuếch tán ($a_L = 0,5$) và lưu trữ điện tích ($a_L = 1$)



Hình 3.10. Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của các điện cực CoS/CNT

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

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

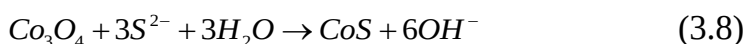
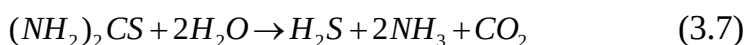
3.1.2. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion

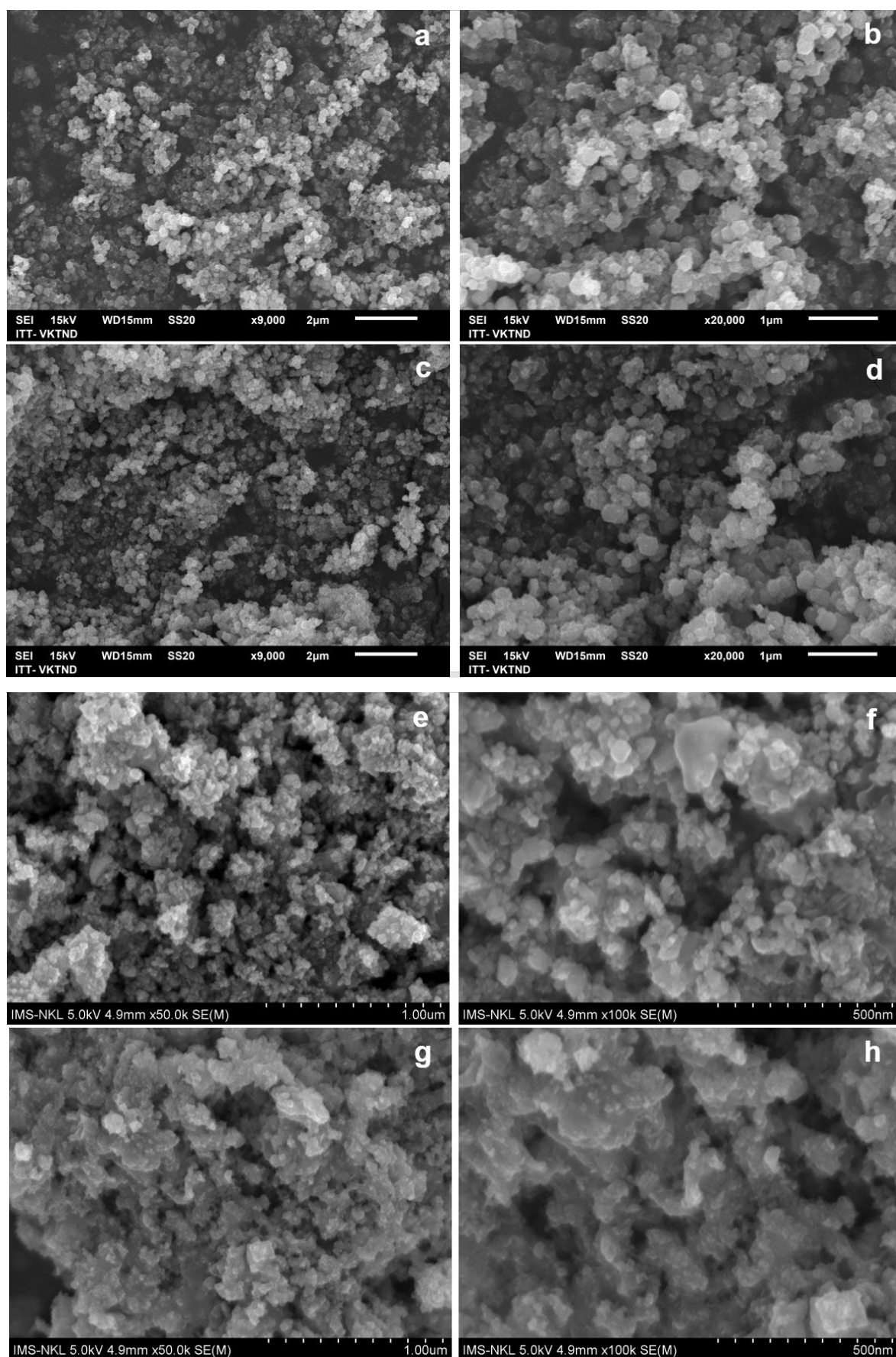
3.1.2.1. Đặc trưng tính chất vật liệu CoS

Ảnh SEM của mẫu trung gian Co-Urea (trước khi xử lý nhiệt ở 500 °C), các mẫu Co₃O₄, CoS-SS và CoS-TU được thể hiện trong **hình 3.1**. Ảnh SEM của Co-Urea (**Hình 3.11a, b**) cho thấy vật liệu có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều, cỡ 50-100 nm. Sau khi phân huỷ nhiệt, Co₃O₄ hình thành có cấu trúc tương tự như Co-Urea (**Hình 3.11c, d**). Kết quả phân tích SEM các mẫu CoS-SS (**Hình 3.11e, f**) và CoS-TU (**hình 3.11g, h**) cho thấy các hạt thu được sau phản ứng trao đổi anion (trong qua trình thủy nhiệt) có hình dáng và kích thước gần như không thay đổi so với Co₃O₄.

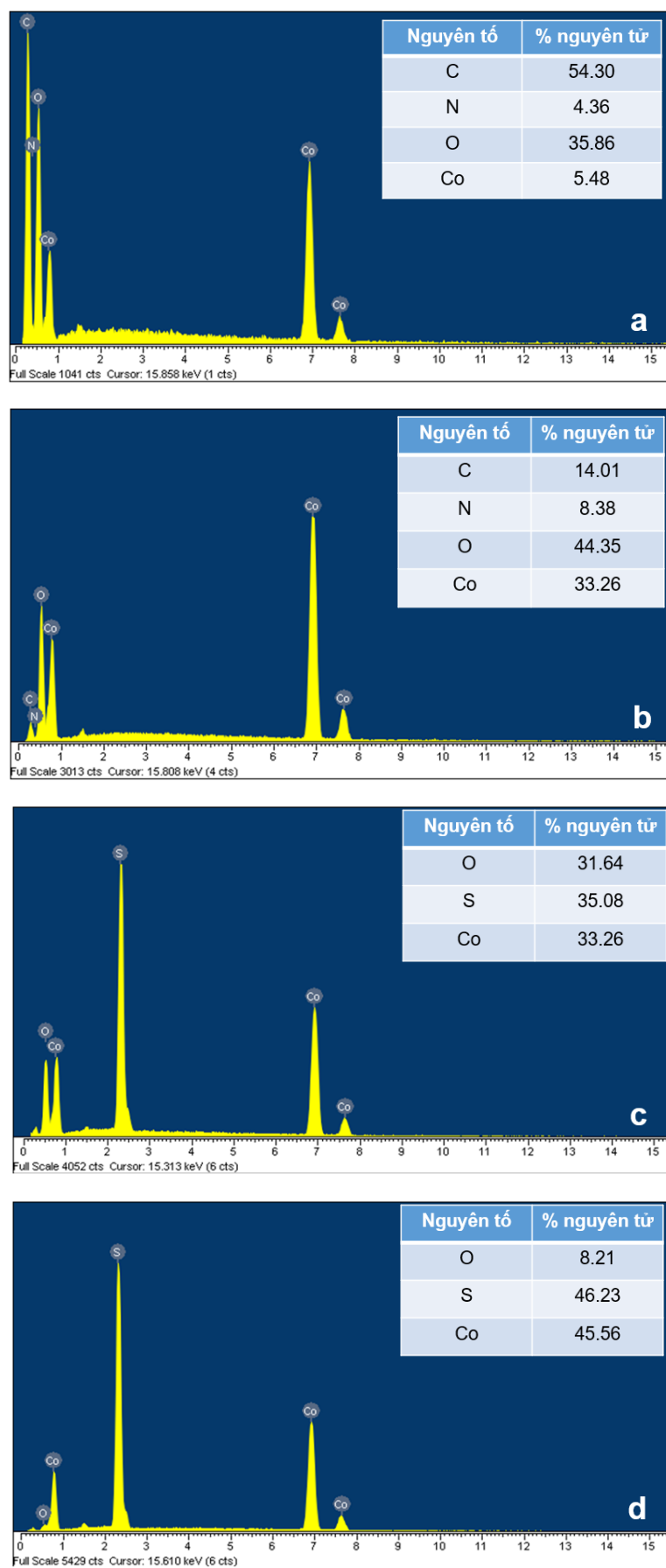
Kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX của các mẫu được thể hiện trong **hình 3.12**. Mẫu Co-Urea có thành phần chính là C, O và Co, ngoài ra có thêm một lượng nhỏ N. Sau quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao thu được Co₃O₄, ta không còn quan sát thấy thành phần N trong vật liệu, hàm lượng C cũng giảm đáng kể (**Hình 3.12b**). Sau phản ứng trao đổi anion, có thể thấy rõ đỉnh đặc trưng của nguyên tố lưu huỳnh ở cả hai vật liệu CoS-SS và CoS-TU (**Hình 3.12c, d**).

Sự hình thành CoS từ Co₃O₄ được biểu diễn bằng hai phương trình dưới đây [127]:



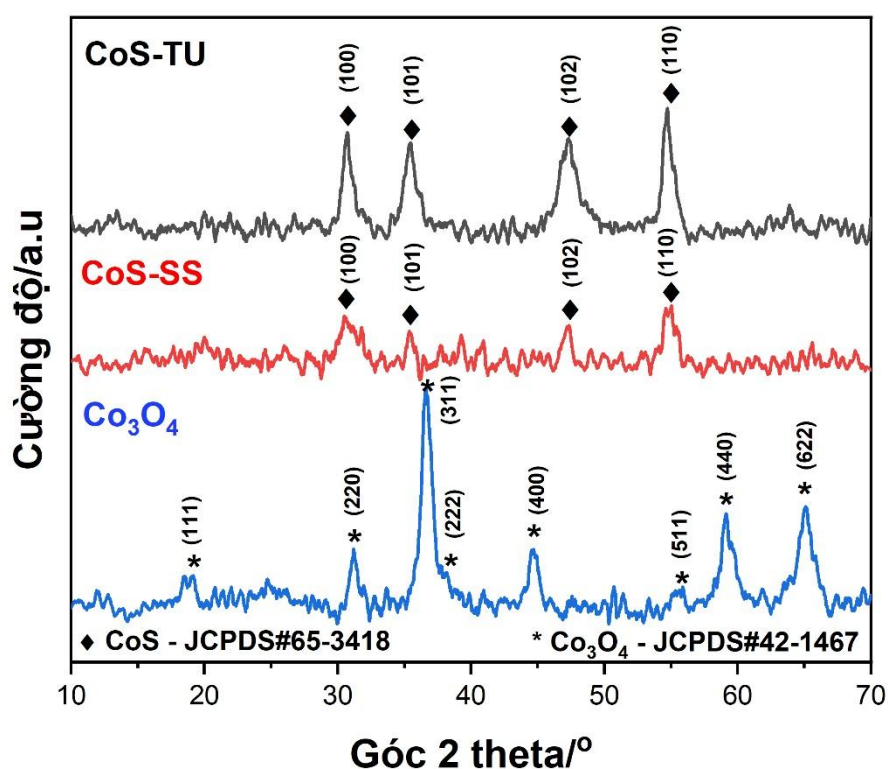


Hình 3.11. Ảnh SEM của các mẫu: Co-Urea (a, b), Co_3O_4 (c, d), CoS-SS (e, f) và CoS-TU (g, h) ở các độ phóng đại khác nhau.



Hình 3.12. Phổ EDX của các mẫu: (a) Co-Urea, (b) Co_3O_4 , (c) CoS-SS và (d) CoS-

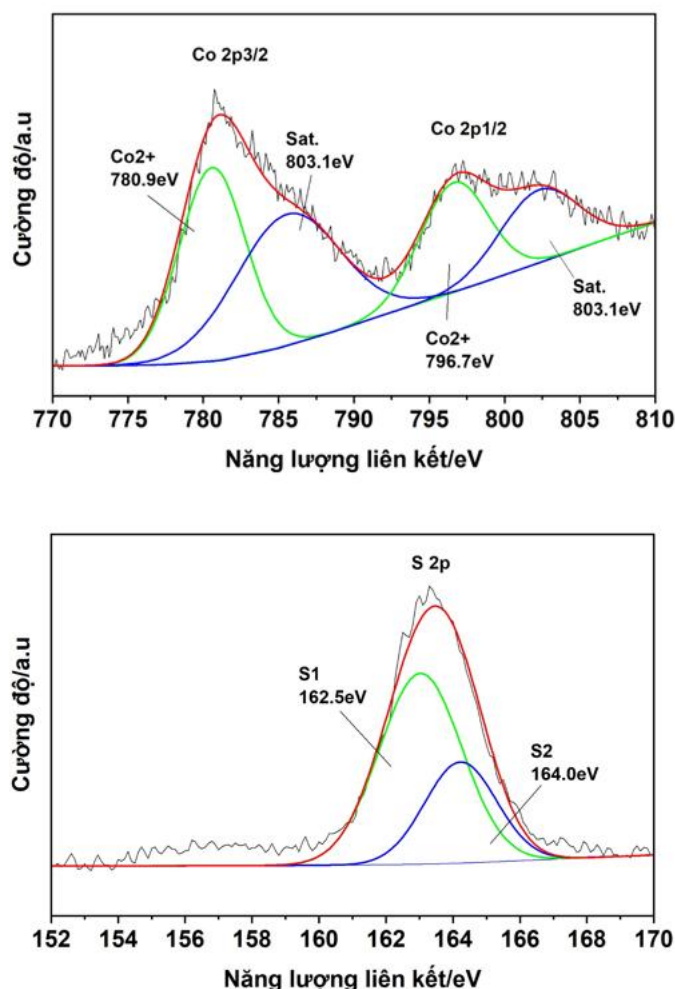
Giản đồ XRD cho phép phân tích thành phần pha của các vật liệu. Từ kết quả nhiễu xạ XRD (**hình 3.13**) cho thấy mẫu cobalt oxide có các đỉnh đặc trưng tương ứng với các mặt (111), (220), (311), (222), (400), (511), (440) và (622) của vật liệu Co_3O_4 (JCPDS#42-1467). Các mẫu sau khi thực hiện phản ứng trao đổi anion CoS-SS và CoS-TU đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha CoS (JCPDS#65-3418) tương ứng với các mặt tinh thể (100), (101), (102) và (110). Như vậy, anion S^{2-} không chỉ khuếch tán vào bên trong các hạt Co_3O_4 và thay thế vị trí của các O^{2-} sẵn có mà còn đóng vai trò khử ion Co^{3+} trong Co_3O_4 về Co^{2+} . Trạng thái kết tinh của CoS-TU tốt hơn so với CoS-SS.



Hình 3.13. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU.

Hình 3.14 trình bày phổ XPS được sử dụng để xác nhận trạng thái oxi hóa của Co và S trong vật liệu CoS-TU. Phổ XPS Co 2p được chia làm 4 đỉnh, trong đó đỉnh Co $2p_{3/2}$ và Co $2p_{1/2}$ có năng lượng liên kết tương ứng 780,9 và 796,7 eV, chứng minh sự tồn tại của Co^{2+} . Hai đỉnh còn lại là của Satellite, và không có đỉnh nào cho thấy sự có mặt của Co^{3+} . Trong phổ XPS của S 2p, hai đỉnh vị trí S1 162,5 và S2 164,0 eV lần lượt tương ứng với ion S^{2-} và nguyên tử lưu huỳnh trong liên kết cộng hóa trị. Hai

trạng thái liên kết cùng tồn tại này là do sự chênh lệch độ âm điện không quá lớn giữa cobalt và lưu huỳnh ($\chi S = 2,6$, $\chi Co = 1,8$).



Hình 3.14. Phổ XPS của Co 2p và S 2p của mẫu CoS-TU.

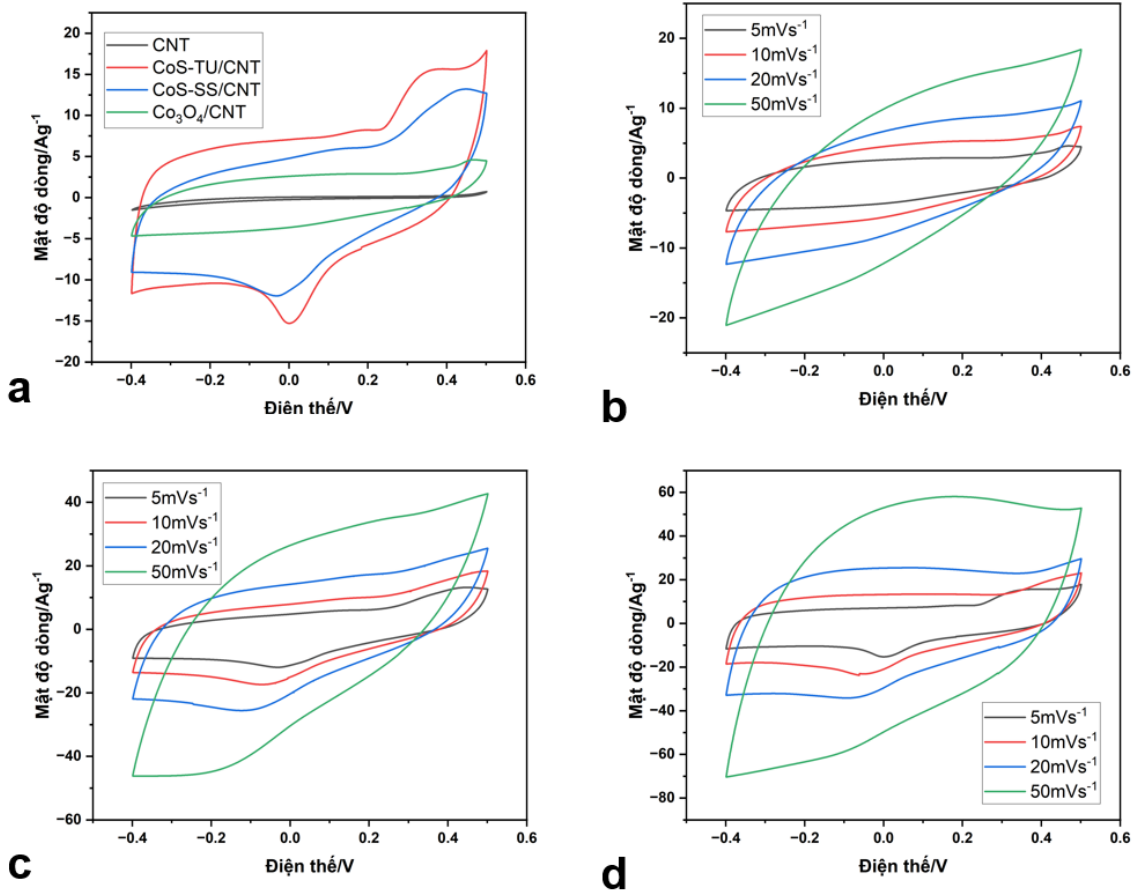
Các kết quả phân tích EDX, XRD và XPS cho thấy quá trình trao đổi anion của Co_3O_4 để tạo thành CoS đã diễn ra thành công.

3.1.2.2. Khảo sát điện hóa của điện cực CoS/CNT

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

Kết quả khảo sát tính chất điện hóa của điện cực bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn được trình bày trong **hình 3.15**. Cụ thể, **hình 3.15a** biểu diễn đường CV trong khoảng thế -0,4 – 0,6V của các điện cực CNT, Co_3O_4 /CNT, CoS-SS/CNT

và CoS-TU/CNT khi quét ở cùng tốc độ 5 mVs^{-1} , các **hình 3.15b, c, d** lần lượt biểu diễn đường CV của các điện cực này ở các tốc độ quét khác nhau từ 5 đến 50 mVs^{-1} .



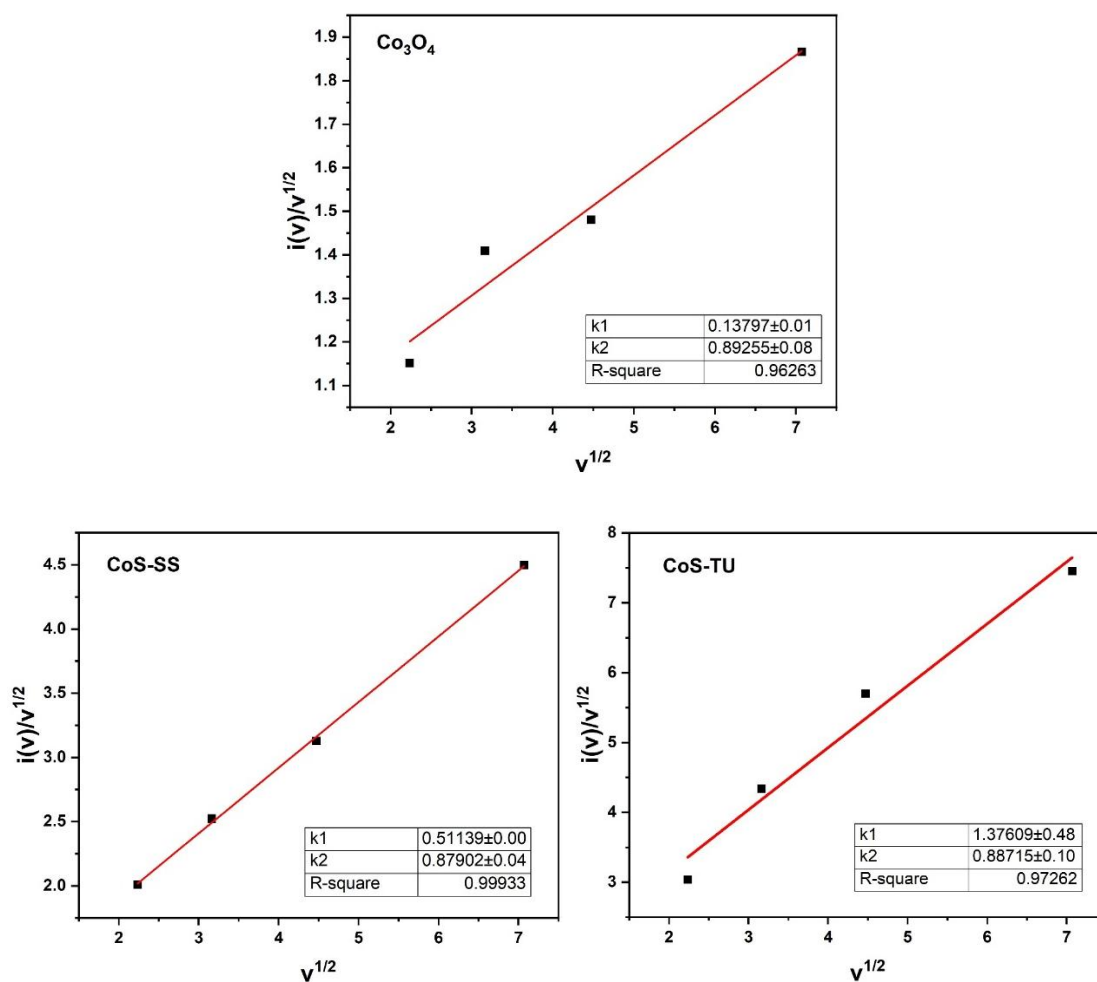
Hình 3.15. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của (a) các điện cực ở tốc độ quét 5 mVs^{-1} , và các điện cực ở các tốc độ quét khác nhau: (b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, (c) $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và (d) $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$

Diện tích đường CV của điện cực CNT rất nhỏ, không đáng kể so với diện tích đường CV của các điện cực khác. Các đường CV của $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ đều có dạng đường cong với các cặp đỉnh oxi hóa khử, chứng tỏ các điện cực có khả năng tích trữ năng lượng theo cơ chế giả tụ điện hóa. Trong số 3 mẫu này, diện tích đường CV của $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ là nhỏ nhất, chứng tỏ điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ có hoạt tính điện hóa kém hơn so với hai điện cực CoS/CNT . Điện cực từ sulfide có đỉnh oxi hóa dịch sang điện thế dương hơn và đỉnh khử sang điện thế âm hơn, cho thấy sulfide có phản ứng oxi hóa khử mạnh hơn. So sánh hai mẫu điện cực CoS , đỉnh $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ lệch xa hơn và cường độ lớn hơn, gợi ý rằng điện cực này có nhiều điểm hoạt động điện hóa hơn. Điện dung riêng của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$ lần lượt là 670, 1137 và 1573 Fg^{-1} . Như vậy, sự trao đổi

anion đã giúp tăng hiệu quả hoạt động điện hóa của oxide tương ứng. Nguyên nhân tăng giá trị điện dung riêng được cho là khả năng dẫn điện của oxide kém hơn so với sulfide, hạn chế khả năng trao đổi điện tử của oxide với các ion trong dung dịch điện ly. Sử dụng TU làm nguồn cấp lưu huỳnh cho phản ứng trao đổi anion tốt hơn Na_2S .

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

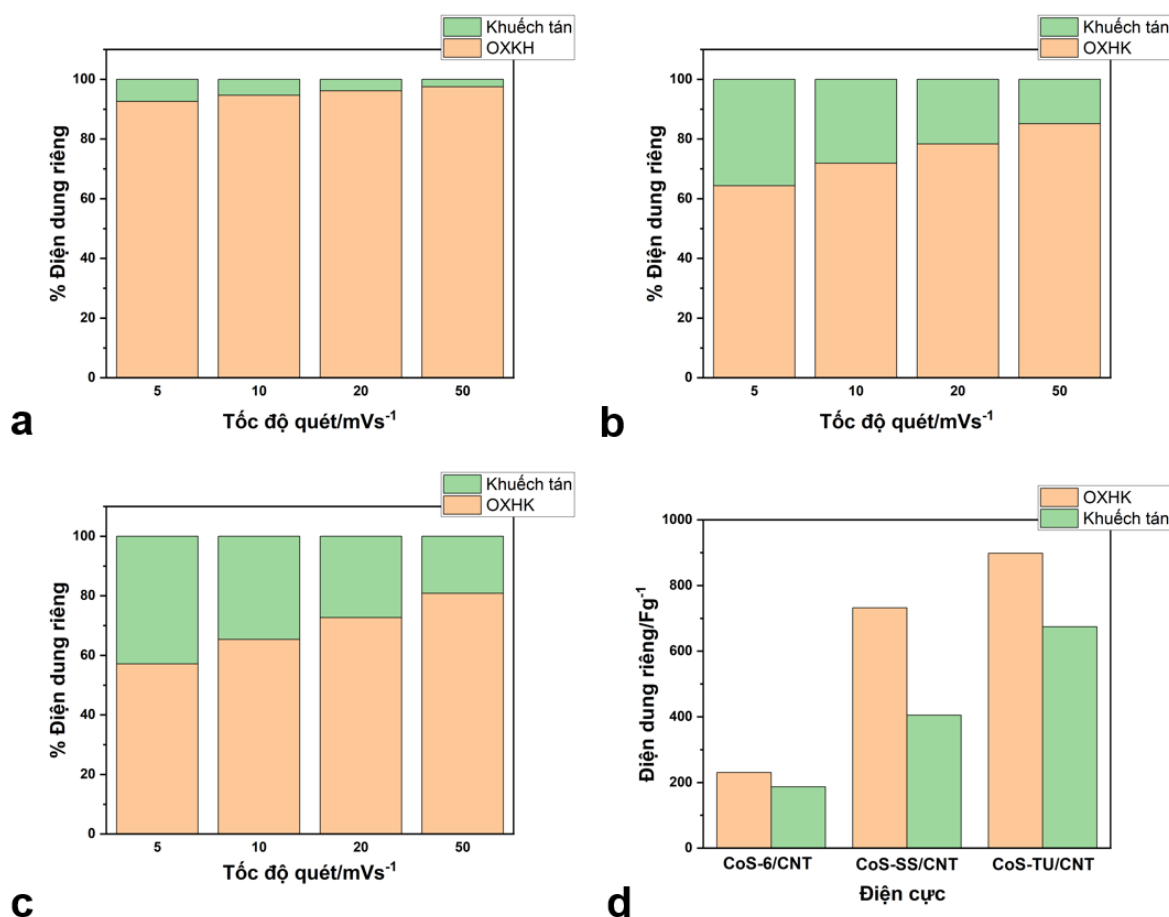
Điện dung do đóng góp của quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán được đánh giá theo phương pháp Dunn [119]. Dòng điện $i(v)$ tại điện thế cố định 0,0V được xác định từ đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực CoS/CNT. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT, giá trị k_1 và k_2 được thể hiện trong **hình 3.16**. Kết quả phân tích điện dung do đóng góp của quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của các điện cực được trình bày trong **hình 3.17**. Nhìn chung, tất cả các vật liệu đều tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế. Khi tốc độ quét tăng lên, điện dung do quá trình oxi hóa khử bề mặt tăng và quá trình khuếch tán giảm. Từ **hình 3.17a**, có thể thấy điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ có điện dung đóng góp chủ yếu bởi quá trình ô xy hóa khử và đóng góp của quá trình khuếch tán là rất nhỏ. **Hình 3.17b, c** và **bảng 3.6** cho thấy sau phản ứng trao đổi anion, đóng góp của quá trình khuếch tán vào giá trị điện dung của hai điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT đã tăng lên rõ rệt so với của điện cực oxide. Điện cực CoS-TU/CNT có điện dung khuếch tán cao hơn so với điện cực CoS-SS/CNT. Kết quả so sánh ở trên cho thấy khả năng tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế của điện cực CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion đều cao hơn CoS tổng hợp thủy nhiệt một bước. Điều này chỉ ra rằng phản ứng trao đổi anion đã làm tăng hiệu quả hoạt động điện hóa theo cả hai cơ chế, trong đó hiệu quả tích trữ năng lượng nhờ sự oxi hóa khử bề mặt tăng nhanh hơn so với khuếch tán.



Hình 3.16. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{CoS-SS}/\text{CNT}$ và $\text{CoS-TU}/\text{CNT}$.

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

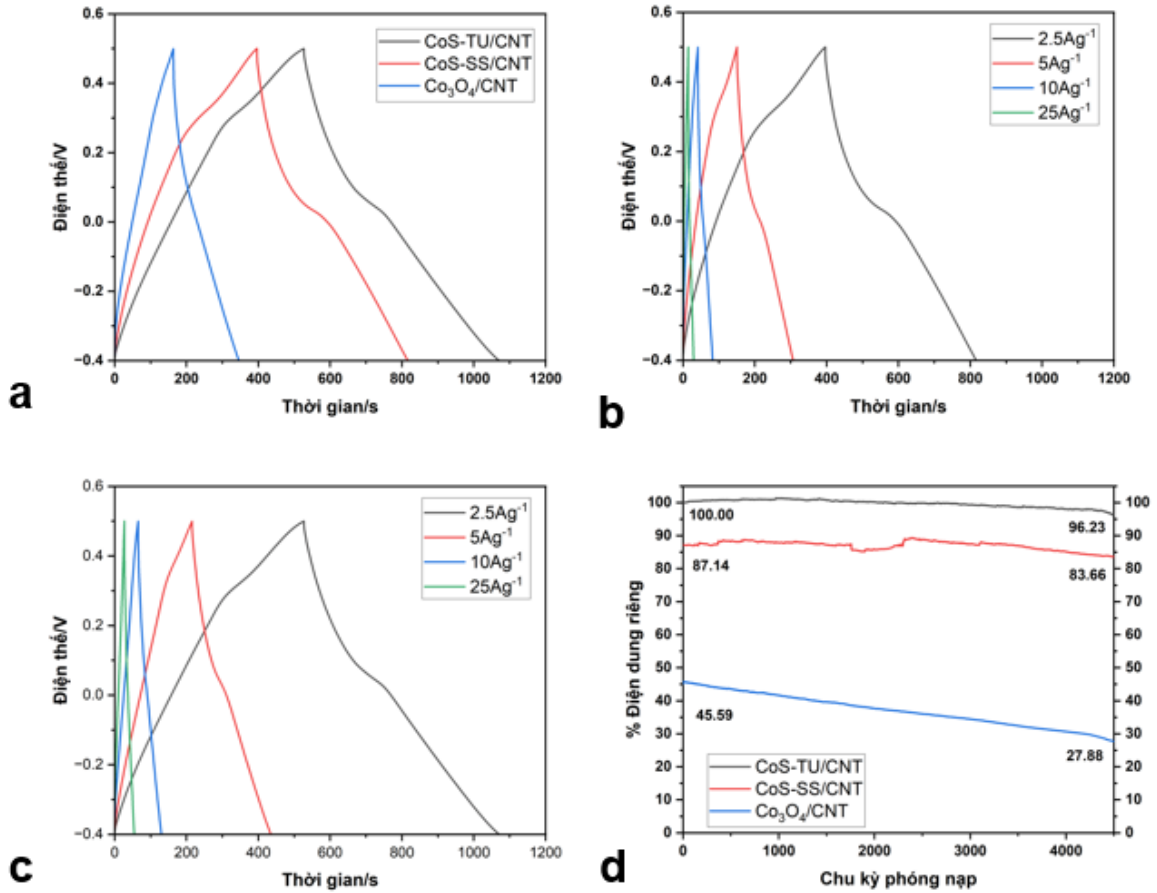
Vật liệu	Điện dung bị kiểm soát của quá trình khuếch tán (%)	Điện dung riêng bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán (Fg^{-1})
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$	7,38	49,45
$\text{CoS-SS}/\text{CNT}$	35,63	405,11
$\text{CoS-TU}/\text{CNT}$	42,88	674,50



Hình 3.17. Điện dung bị kiểm soát bởi hai quá trình tích trữ năng lượng của các điện cực: (a) Co₃O₄/CNT, (b) CoS-SS/CNT, (c) CoS-TU/CNT và (d) so sánh điện dung riêng bị kiểm soát bởi từng quá trình của các điện cực.

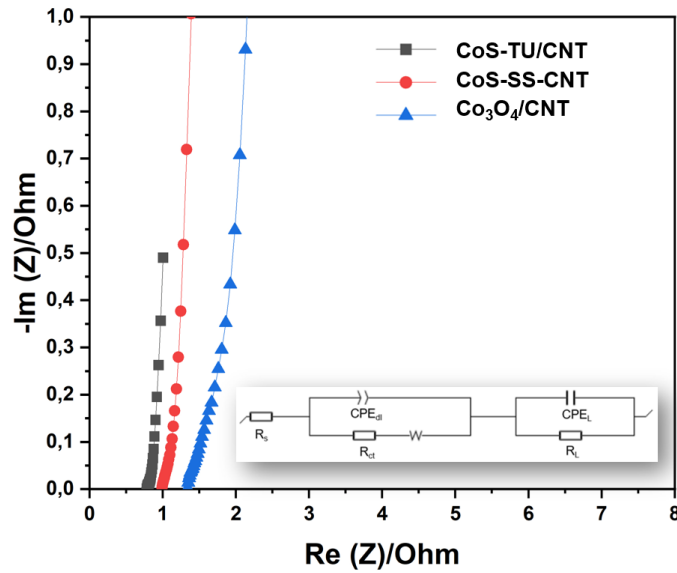
Kết quả khảo sát GCD trong khoảng thế -0,4 đến 0,6V của các điện cực được trình bày trong **hình 3.18**. **Hình 3.18a** so sánh đường phóng nạp của các điện cực Co₃O₄/CNT, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT ở cùng mật độ dòng 2.5Ag⁻¹, trong đó sự biến dạng so với hình tam giác cân của điện cực CoS rõ rệt hơn so với Co₃O₄. Hình dạng đường GCD của CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT tương đồng, tuy nhiên thời gian phóng của CoS-TU/CNT dài hơn. Điện dung riêng của CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT tính theo thời gian phóng ở mật độ dòng 2,5Ag⁻¹ lần lượt là 1502 và 1236 Fg⁻¹. **Hình 3.18b, c** cho thấy đường GCD của CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT ở các mật độ dòng khác nhau. Độ bền của các điện cực được tiến hành ở mật độ dòng 25 Ag⁻¹. Sau 5000 chu kỳ phóng nạp, điện dung riêng của điện cực Co₃O₄/CNT giảm nhanh, chỉ còn 61% so với giá trị ban đầu. Trong khi của CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT vẫn duy trì trên 83 % giá trị điện dung ban đầu (**Hình 3.18d**). Độ bền phóng nạp của điện cực chứa CoS tổng hợp bằng phản ứng trao đổi anion nhìn chung tốt

hơn so với vật liệu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt một bước. Điều này cho thấy quá trình lưu huỳnh hóa đã giúp cải thiện các tính chất điện hóa của vật liệu.



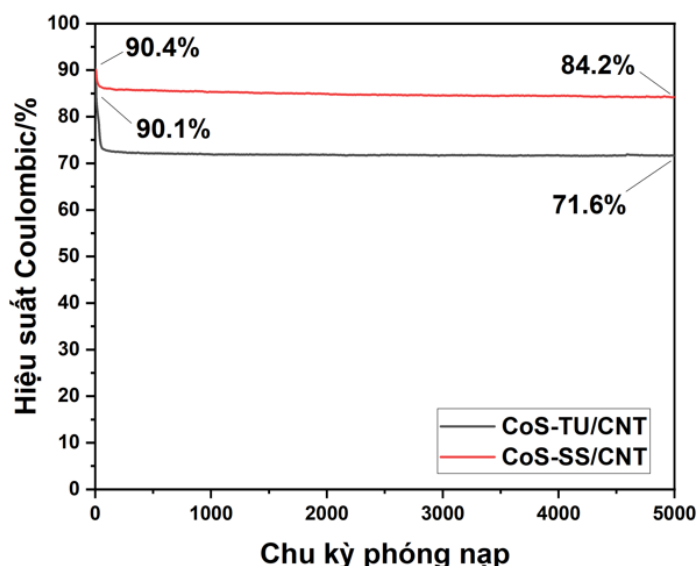
Hình 3.18. Đường GCD của các điện cực ở mật độ dòng 2,5 Ag⁻¹ (a), các điện cực ở các mật độ dòng khác nhau: (b) CoS-SS.CNT, (c) CoS-TU/CNT và (d) so sánh độ bền phóng nạp của các điện cực

Phổ tổng trở của các điện cực được thực hiện trong dải tần số 100 kHz – 10 mHz. **Hình 3.19** biểu diễn bằng đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của các điện cực. Hình dáng đồ thị Nyquist và các thành phần mạch tương đương của điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT tương tự CoS/CNT. Giá trị điện trở R_s của các điện cực Co₃O₄/CNT, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT lần lượt là 1,32; 0,99 và 0,78 Ω . Trở Warburg cung cấp thông tin về mức độ thuận lợi khi các ion khuếch tán vào bề mặt điện cực làm việc. CPE_{dl} mắc song song với R_{ct} và W cho thấy dòng điện được tách thành hai phần, dòng điện sạc lớp kép và dòng điện Faradaic. Khi động học của hệ phản ứng diễn ra thuận lợi, dòng điện bị giới hạn bởi hiện tượng chuyển khối nên vùng bán nguyệt ở vùng tần số trung không rõ ràng. Giá trị của R_L rất lớn ($M\Omega$) cho biết hầu như toàn bộ dòng điện đều đi qua CPE_L .



Hình 3.19. Phổ EIS và sơ đồ mạch đương đương của các điện cực Co_3O_4/CNT , $CoS-SS/CNT$ và $CoS-TU/CNT$

Hình 3.20 biểu diễn hiệu suất Coulombic của các điện cực $CoS-SS/CNT$ và $CoS-TU/CNT$. Hiệu suất Coulombic của $CoS-SS/CNT$ và $CoS-TU/CNT$ ban đầu xấp xỉ bằng nhau (90,4 và 90,1%), nhưng trong 100 chu kỳ phóng nạp đầu tiên, $CoS-SS/CNT$ giảm nhanh hơn $CoS-TU/CNT$. Sau 5000 chu kỳ phóng nạp, giá trị hiệu suất Coulombic của $CoS-SS/CNT$ và $CoS-TU/CNT$ còn lại tương ứng là 71,6 và 84,2%. Hiệu suất thấp hơn 100% của các điện cực này được cho là do sự xuất hiện của R_L trong sơ đồ mạch tương đương. Nhờ cấu trúc nano, CNT và các vật liệu CoS có thể đã lưu giữ các ion kim loại và hydroxide trong dung dịch điện ly. Trong những chu kỳ đầu tiên, các ion này đã tham gia một số phản ứng phụ, dẫn đến tăng giá trị hiệu suất Coulombic. Hiệu suất Coulombic của điện cực thực tế thấp hơn, vì vậy sau khi các phản ứng phụ kết thúc, giá trị hiệu suất cũng giảm nhanh rồi ổn định [128]. Cùng sử dụng CNT làm chất dẫn điện, các giá trị này cho thấy vật liệu $CoS-TU$ hoạt động điện hóa hiệu quả hơn.



Hình 3.20. Hiệu suất Coulombic của các điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT

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

Tóm tắt kết quả phần 3.1:

Trong mục 3.1, luận án đã tổng hợp thành công vật liệu CoS bằng hai phương pháp gồm thủy nhiệt một bước và trao đổi anion, sau đó kết hợp với CNT theo tỉ lệ khối lượng 1:1 để chế tạo điện cực bằng phương pháp in trực tiếp trên đế graphite.

Đối với phương pháp thủy nhiệt một bước, các mẫu CoS tổng hợp với thời gian phản ứng từ 6 giờ trở lên cho thấy cấu trúc xốp, độ kết tinh và độ tinh khiết tốt. Điện cực CoS/CNT thể hiện hành vi tích trữ năng lượng chịu sự chi phối đồng thời của hai quá trình là quá trình oxi hóa-khử bề mặt và quá trình khuếch tán ion. Ở tốc độ quét thấp, đóng góp của hai quá trình này tương đối cân bằng. Trong số các mẫu khảo sát, điện cực CoS-6/CNT đạt hiệu suất tối ưu, với điện dung riêng $380,5 \text{ Fg}^{-1}$ tại

mật độ dòng $2,5 \text{ Ag}^{-1}$ và duy trì 92,7% điện dung ban đầu sau 3000 chu kỳ phóng nạp ở 50 Ag^{-1} .

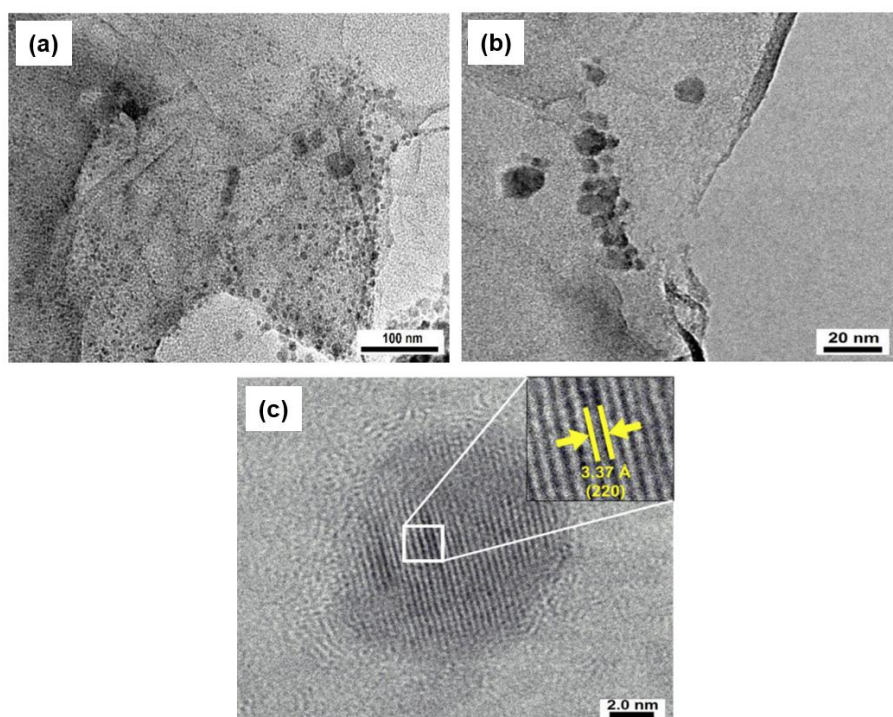
Kết quả phân tích định lượng cho thấy điện dung do quá trình khuếch tán của điện cực CoS-6/CNT đạt $178,4 \text{ Fg}^{-1}$ ở tốc độ quét 5 mVs^{-1} , cao hơn so với các mẫu CoS-3/CNT và CoS-12/CNT. Khi tăng tốc độ quét, tỷ lệ điện dung do quá trình khuếch tán giảm dần, trong khi thành phần điện dung bề mặt chiếm ưu thế hơn.

Đối với phương pháp trao đổi anion, các điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT đạt điện dung riêng rất cao, lần lượt là 1236 và 1502 Fg^{-1} tại mật độ dòng $2,5 \text{ Ag}^{-1}$, đồng thời thể hiện sự đóng góp đáng kể của cả hai cơ chế tích trữ năng lượng. Các điện cực này duy trì trên 96% điện dung ban đầu sau 5000 chu kỳ phóng nạp, cho thấy độ ổn định chu kỳ cao.

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

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

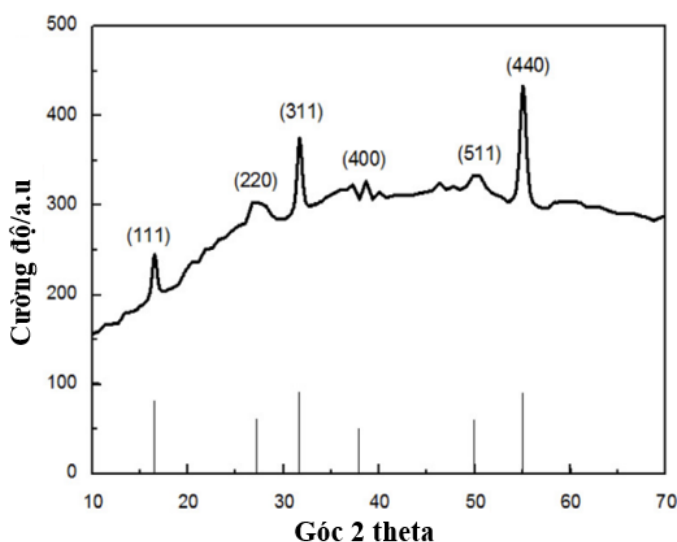
Hình thái của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. **Hình 3.21** chỉ ra ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Kết quả cho thấy CuCo_2S_4 có dạng hạt hình cầu với kích thước trung bình 5 - 10 nm bám lên trên bề mặt rGO. Ảnh phân giải cao cho thấy mạng lưới tinh thể của hạt nano với khoảng cách $d = 3.37 \text{ \AA}$ của mặt tinh thể (220).



Hình 3.21. Ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

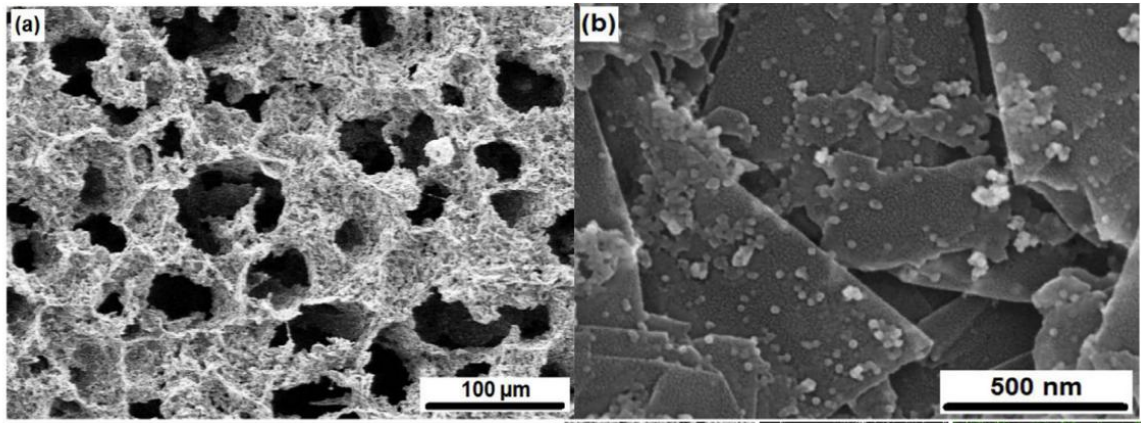
Giản đồ XRD của vật liệu composite được thể hiện trong **hình 3.22**. Các đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ bao gồm 16.5° , 26.7° , 31.5° , 37.9° , 49.9° và 55.0° tương ứng với các mặt (111), (220), (311), (400), (511) và (440) của tinh thể CuCo_2S_4 . Trong khi đó, đỉnh nhiễu xạ của rGO ở khoảng 25° thì không được thể hiện rõ. Hiện tượng này có thể là do đỉnh nhiễu xạ mặt (220) của CuCo_2S_4 đã ảnh hưởng đến đỉnh nhiễu xạ của rGO [129].

Vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được phân tán trong phenol tạo thành dung dịch mực in. Điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được chế tạo bằng phương pháp in 3D trực tiếp và làm bay hơi dung môi phenol. Hình thái của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét, kết quả được trình bày trong **hình 3.23**. Ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các độ phóng đại khác nhau cho thấy được điện cực này có bề mặt xốp với các lỗ xốp kích thước đa dạng. Các trống tạo hình thành trên điện cực là do sự thăng hoa của dung môi phenol. Các lỗ xốp này làm tăng diện tích tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch điện ly, từ đó cải thiện khả năng trao đổi ion và tăng tốc các phản ứng điện hóa. Ảnh SEM ở độ phóng đại cao hơn cho thấy các hạt nano CuCo_2S_4 phân tán đồng đều trên bề mặt tấm rGO.

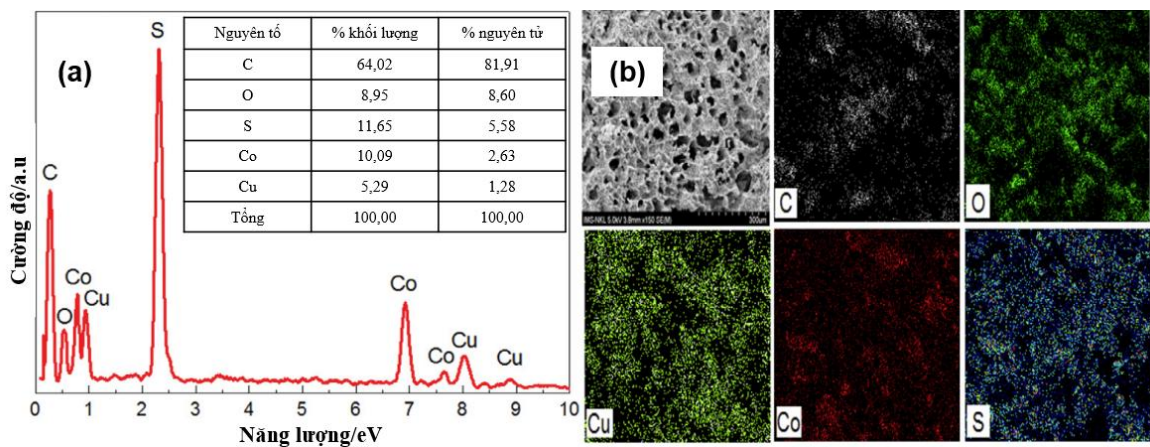


Hình 3.22. Giản đồ XRD của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Thành phần và sự phân bố các nguyên tố trên điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được xác nhận bằng phổ EDX và bản đồ EDX (**hình 3.24**). Phổ EDS đã chứng minh sự có mặt của các nguyên tố Cu, Co và S trên điện cực. Tỷ lệ số lượng nguyên tử của các nguyên tố này là 1:2:4, tương ứng với CuCo_2S_4 cấu trúc spinel. Bản đồ EDX cho thấy các nguyên tố được phân bố đồng đều trong mẫu vật liệu (**Hình 3.24b**).



Hình 3.23. Ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$



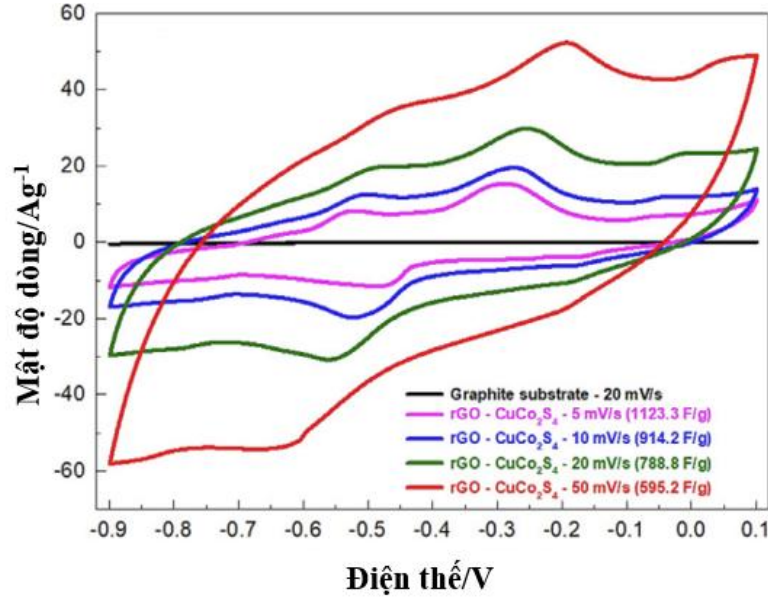
Hình 3.24. Phổ EDX (a) và bản đồ EDX (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

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

Hành vi điện hóa của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được khảo sát bằng các phương pháp CV, GCD và EIS sử dụng hệ 3 điện cực trong dung dịch điện ly KOH 6M và khoảng thế -0.9 đến $+0.1$ V so với điện cực Calomel.

Hình 3.25 biểu diễn các đường CV của đế graphite ở tốc độ quét 20 mVs^{-1} và điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau. Có thể thấy sự đóng góp điện dung của đế graphite không đáng kể. Trong khi đó, đường CV của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy rõ các đỉnh oxy hóa khử thuận nghịch. Các đỉnh oxy hóa khử này tương ứng với các quá trình chuyển hóa của các cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ và $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ trong môi trường kiềm. Hình dạng chung của đường CV gần với hình chữ nhật cho thấy hiệu ứng tụ điện lớp kép. Điện cực composite $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có khả năng tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế giả điện dung và điện dung lớp kép. Ngoài ra, hình dạng của đường CV không thay đổi nhiều trong khi tốc độ quét tăng lên gấp 10 lần (từ 5 đến 50 mVs^{-1}). Điều này cho thấy vật liệu composite hoạt động ổn định kể cả ở

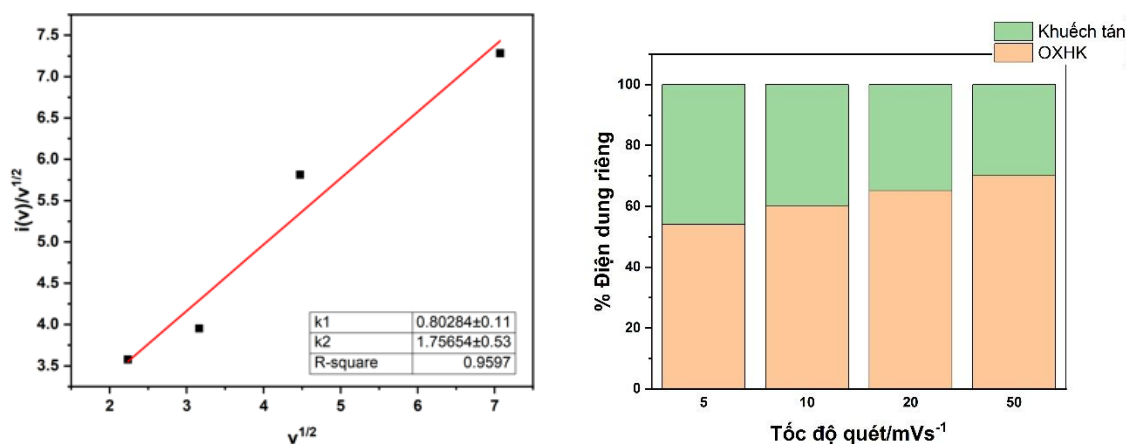
tốc độ quét cao. Điện dung riêng của vật liệu tính theo diện tích của đường CV là 1123 Fg^{-1} ở tốc độ quét 5 mVs^{-1} . So với vật liệu cobalt ferrite được tổng hợp theo phương pháp tương tự và chế tạo điện cực theo cách truyền thống, điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có điện dung riêng cao hơn đáng kể [116].



Hình 3.25. Đường CV của đế graphite ở tốc độ quét 20 mV/s (màu đen) và của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau.

Mối liên hệ giữa dòng điện i và điện thế v thường được mô tả theo phương trình: $i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$, trong đó $k_1 v$ thể hiện điện dung do đóng góp của quá trình oxi hóa khử bề mặt và $k_2 v^{1/2}$ thể hiện điện dung do quá trình khuếch tán. Các giá trị k_1 và k_2 lần lượt là hệ số góc và giao điểm với trục y của đồ thị $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ [118]. Với điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, các giá trị $i(v)$ được xác định ở điện thế cố định -0.2 V khi tốc độ quét tăng dần từ $5 - 50 \text{ mVs}^{-1}$. Đồ thị biểu diễn $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ và phân tích điện dung bị kiểm soát bởi hai quá trình tích trữ năng lượng được trình bày trong **hình 3.26** và **bảng 3.7**. Kết quả cho thấy điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có khả năng tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế. Ở tốc độ quét thấp, 5 mVs^{-1} , điện dung do quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán là gần tương đương nhau, lần lượt là $54,17\%$ và $45,83\%$. Khi tốc độ quét tăng lên, điện thế thay đổi nhanh, khiến phản ứng điện hóa diễn ra đột ngột, quá trình khuếch tán không kịp cung cấp chất phản ứng từ dung dịch sâu trong đến bề mặt điện cực, do đó điện dung do quá trình khuếch tán giảm xuống. Tuy nhiên, kể cả ở tốc độ quét rất cao, 50 mVs^{-1} , điện dung do quá trình khuếch tán của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn đóng góp đến gần 30

%, điều này cho thấy cấu trúc nano xốp của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đã giúp rút tăng khả năng khuếch tán của các ion chất điện ly vào bên trong bề mặt điện cực. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy cấu trúc xốp.



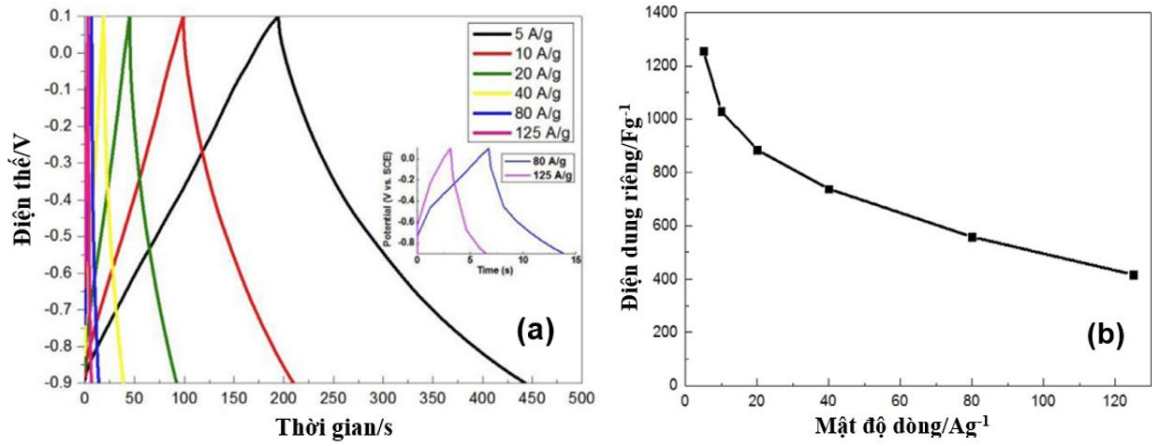
Hình 3.26. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và điện dung bị kiểm soát của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

Bảng 3.7. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau

Tốc độ quét (mVs^{-1})	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt (%)	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán (%)
5	54,17	45,83
10	60,24	39,76
20	65,17	34,83
50	70,08	29,92

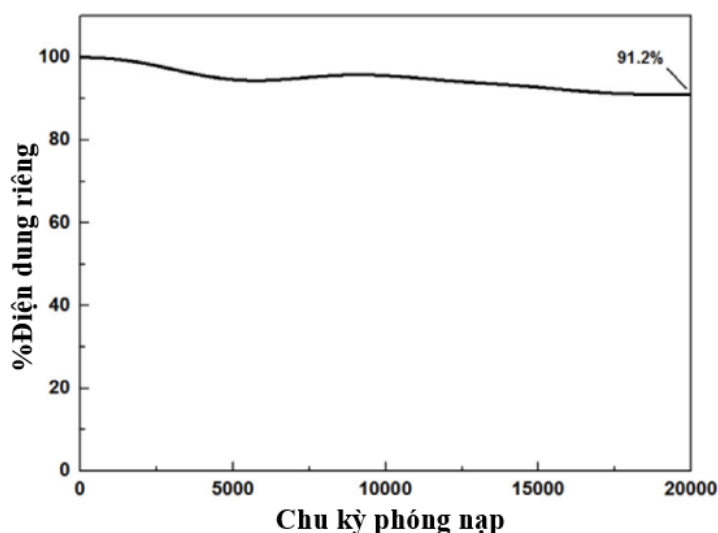
Hình 3.27 biểu diễn đường phóng/nạp GCD và điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau. Các đường GCD hầu như không bị biến dạng thậm chí ở mật độ dòng rất lớn, 125Ag^{-1} . Điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ giảm khi mật độ dòng tăng từ 5 đến 125Ag^{-1} . Tuy nhiên, điện dung riêng của điện cực vẫn duy trì ở giá trị khá cao, 417Fg^{-1} , ngay cả ở mật độ dòng 125Ag^{-1} . Khi so sánh với các vật liệu điện cực khác như NiCo_2S_4 với điện dung riêng

giảm 2,0 lần khi mật độ dòng tăng 5 lần ($2 - 10 \text{ Ag}^{-1}$), điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong nghiên cứu này chỉ giảm 1,7 lần khi mật độ dòng tăng 8 lần ($5 - 40 \text{ Ag}^{-1}$). Các giá trị này cho thấy tốc độ nhanh của các phản ứng oxi hóa khử trên bề mặt điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.



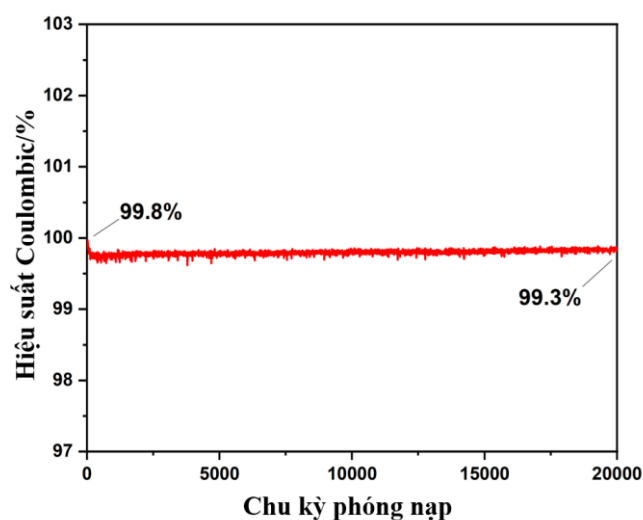
Hình 3.27. Đường GCD (a) và giá trị điện dung riêng tính ở các mật độ dòng khác nhau (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Độ bền của điện cực được đánh giá ở mật độ dòng phóng nạp 125 Ag^{-1} . Kết thể hiện trong **hình 3.28** chỉ ra rằng điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ chỉ suy giảm 9 % sau 20,000 chu kỳ phóng nạp. Độ bền này tương đương với các vật liệu nền carbon [6], [10] và cao hơn hẳn so với các sulfide kim loại [58], [59]. Thông thường, các sulfide kim loại có độ bền thấp (dưới 10,000 chu kỳ phóng nạp) và hoạt động ở mật độ dòng thấp (dưới 50 Ag^{-1}) do độ dẫn điện kém và diện tích bề mặt không đủ lớn, khiến các ion trong dung dịch điện không kịp trao điện tử với điện cực. Việc kết hợp CuCo_2S_4 và rGO với bề mặt xốp như đã quan sát qua ảnh SEM và TEM đã giúp điện cực composite khắc phục được các nhược điểm phổ biến.



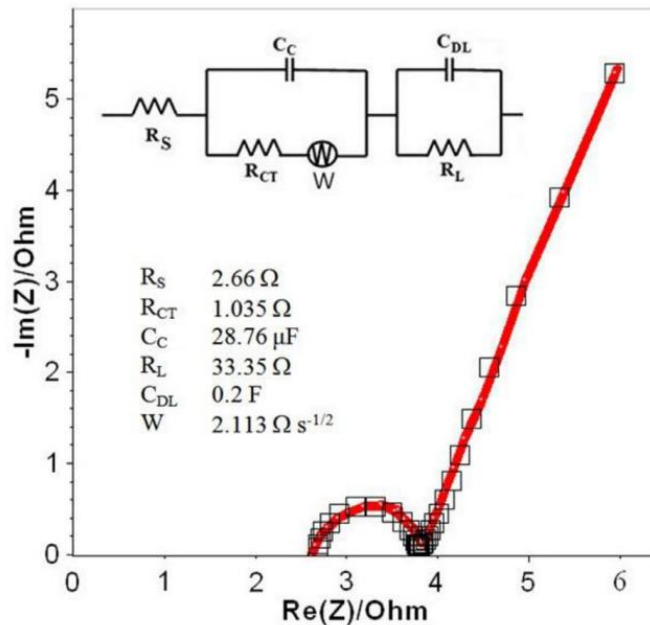
Hình 3.28. Độ bền phóng nạp của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sau 20000 chu kỳ phóng nạp với mật độ dòng 125 Ag^{-1} .

Đối với các điện cực siêu tụ điện tích trữ năng lượng dựa trên các phản ứng Faradaic hoặc các điện cực EDLC mà có các quá trình suy thoái, đường phóng nạp dòng tĩnh không tuyến tính. Hiệu suất Coulombic được tính theo tỉ lệ năng lượng phóng và nạp [120]. **Hình 3.29** cho thấy hiệu suất Coulombic của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt gần tối đa (99.8%) ở những chu kỳ phóng nạp đầu và sụt giảm không đáng kể (còn 99,3%) sau 20000 chu kỳ phóng nạp. Hiệu suất Coulombic đạt gần 100 % của điện cực xốp $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ chứng minh các phản ứng hóa học diễn ra thuận nghịch, hệ thống điện hóa ổn định là điều kiện tiên quyết để điện cực siêu tụ điện đạt được độ bền phóng nạp cao.



Hình 3.29. Hiệu suất Coulombic của điện cực xốp $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sau 20000 chu kỳ phóng nạp.

Đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của điện cực xốp $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được biểu diễn trên **hình 3.30**, trong đó R_s là điện trở tương đương, R_{ct} là điện trở gây ra do các phản ứng oxi hóa khử trên giao diện điện cực/dung dịch điện ly, R_L là điện trở tự xả, C_{DL} là điện dung lớp kép, C_C là điện dung giao diện tiếp xúc giữa chất hoạt động và đế graphite, và W là trở Warburg đại diện cho sự khuếch tán ion của chất điện ly. Trên đồ thị Nyquist, cung bán nguyệt ở vùng tần số cao và đường thẳng ở vùng tần số thấp cho biết thông tin về quá trình trao đổi điện tích và sự khuếch tán ion. Tổng trở mạch tương đương ESR được xác định nhờ điểm giao giữa cung bán nguyệt và trục trở thực. Giá trị này bằng $2,6 \, \Omega$, tương đương $1,3 \, \Omega\text{cm}^{-2}$. Điện trở chuyển điện tích R_{ct} và trở Warburg đều khá nhỏ, lần lượt bằng $0,5 \, \Omega\text{cm}^{-2}$ và $2,11 \, \Omega\text{s}^{-1/2}$. Điện trở chuyển điện tích và trở Warburg nhỏ như vậy chứng minh sự khuếch tán các ion vào điện cực và sự trao đổi điện tử giữa các ion này với điện cực diễn ra thuận lợi. Nhờ đó, hai chiều của phản ứng oxi hóa thuận nghịch đều có thể xảy ra liên tục và nhanh chóng. Bên cạnh ưu điểm của các lỗ trống tạo ra do sự thăng hoa của phenol giúp rút ngắn quãng đường khuếch tán của các ion, thì độ xốp của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cũng có hạn chế. Đó là khiến bề mặt lớp phủ điện cực không đồng nhất ở tất cả các vị trí và tạo ra R_L [130].



Hình 3.30. Đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

Nhìn chung, tổng trở của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cao hơn so với các điện cực cobalt sulfide, việc này là do khả năng dẫn điện của rGO kém hơn so với CNT. Đối

lại, rGO phân tán tốt hơn trong các dung môi, vì vậy có thể hòa trộn đồng đều hơn các hạt nano sulfide kim loại. Sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có các thành phần và cách sắp xếp tương tự các điện cực cobalt sulfide, nhưng vị trí của các thành phần pha không đổi CPE_L và CPE_{DL} đã được thay thế bằng các tụ điện C_C và C_{DL} . Sự thay thế này cho thấy hoạt động của các thành phần mạch tương đương đã được tối ưu hóa. Kết quả này phù hợp với giá trị hiệu suất Coulombic đạt gần 100 % của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

Tóm tắt kết quả phần 3.2:

Trong phần 3.2, luận án đã tổng hợp và nghiên cứu vật liệu composite $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ứng dụng làm điện cực siêu tụ điện. Các kết quả đặc trưng cấu trúc và hình thái của điện cực composite cho thấy cấu trúc xốp với các hạt nano CuCo_2S_4 được phân bố đồng đều trên bề mặt các tấm rGO, hình thành cấu trúc composite dẫn điện tốt và ổn định.

Khảo sát tính chất điện hóa cho thấy điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ hoạt động ổn định trong dung dịch KOH, với điện dung riêng đạt giá trị cao so với nhiều vật liệu đã được công bố. Phân tích phổ tổng trở điện hóa cho thấy điện cực có nội trở nhỏ và điện trở chuyển điện tích thấp, phản ánh khả năng trao đổi điện tử và khuếch tán ion hiệu quả. Phân tích thành phần điện dung chỉ ra rằng điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế là quá trình oxi hóa–khử và điện dung lớp kép. Ở tốc độ quét thấp, hai cơ chế này cùng đóng góp đáng kể vào tổng điện dung, trong khi ở tốc độ quét cao, thành phần điện dung bề mặt chiếm ưu thế hơn.

Điện cực composite $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có độ bền phóng nạp cao, duy trì trên 90 % điện dung ban đầu sau 20000 chu kỳ phóng nạp và đạt hiệu suất Coulombic gần 100 % ở mật độ dòng phóng nạp 125 Ag^{-1} . Ưu điểm vượt trội này được lý giải là nhờ vào sự kết hợp tăng cường giữa các hạt nano CuCo_2S_4 và các tấm rGO, tạo ra một cấu trúc xốp ổn định và tối ưu cho quá trình tích trữ năng lượng. Phân tích sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy các thành phần và cách sắp xếp tương tự như các điện cực CoS/CNT , tuy nhiên, vị trí của các thành phần pha không đổi CPE_L và CPE_{DL} đã được thay thế bằng các tụ điện C_C và C_{DL} . Sự thay thế này cho thấy hoạt động của các thành phần mạch tương đương đã được tối ưu hóa, phản ánh hiệu suất điện hóa vượt trội của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

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

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

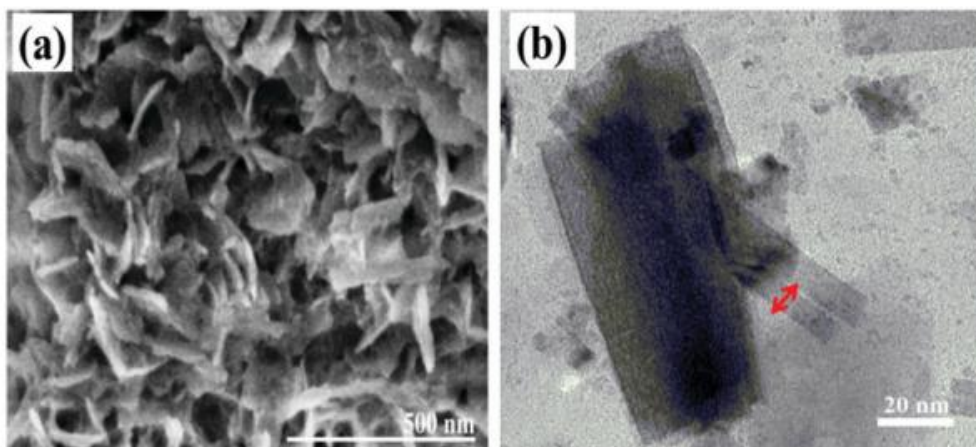
- (i) các tấm nano MnCo_2S_4 –NS bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ với các tiền chất là muối acetylacetonate của manganese và cobalt
- (ii) các hạt nano MnCo_2S_4 –NPs bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ với các tiền chất là muối vô cơ của manganese và cobalt
- (iii)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

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

3.3.1. Vật liệu MnCo_2S_4 –NS

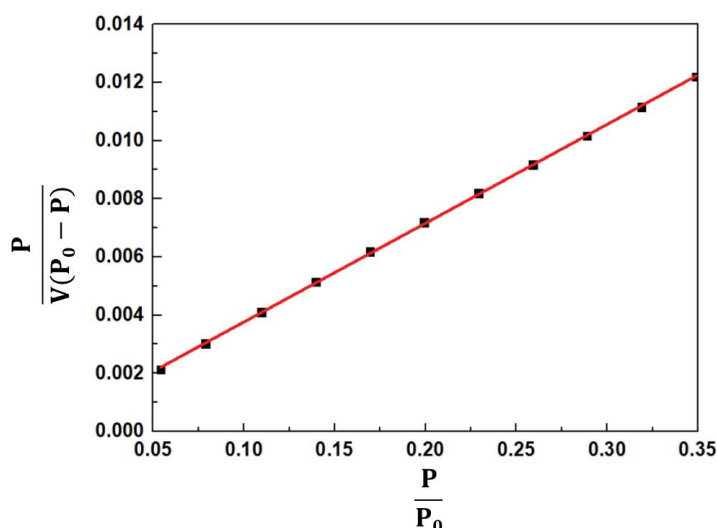
3.3.1.1. Phân tích hình thái và cấu trúc

Hình thái của vật liệu MnCo_2S_4 –NS đã được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét và kính hiển vi điện tử truyền qua. Hình 3.31 chỉ ra ảnh SEM và TEM của mẫu. Kết quả cho thấy vật liệu có cấu trúc dạng tấm nano với độ dày và chiều dài khoảng 10 nm và 80 – 100 nm tương ứng. Các tấm nano MnCo_2S_4 –NS được hình thành do sự phân hủy nhiệt của các tiền chất $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_2$ và DDT. Trong phản ứng ở giai đoạn này, 1-DDT phản ứng với các ion Mn^{2+} và Co^{2+} để tạo thành thiolate kim loại, sau đó các thiolate này phân hủy để tạo thành MnCo_2S_4 –NS [131]. Như vậy, 1-DDT vừa là nguồn lưu huỳnh vừa là chất hoạt động bề mặt bao bọc lấy hạt tạo thành.



Hình 3.31. Ảnh (a) SEM và (b) TEM của vật liệu MnCo_2S_4 –NS

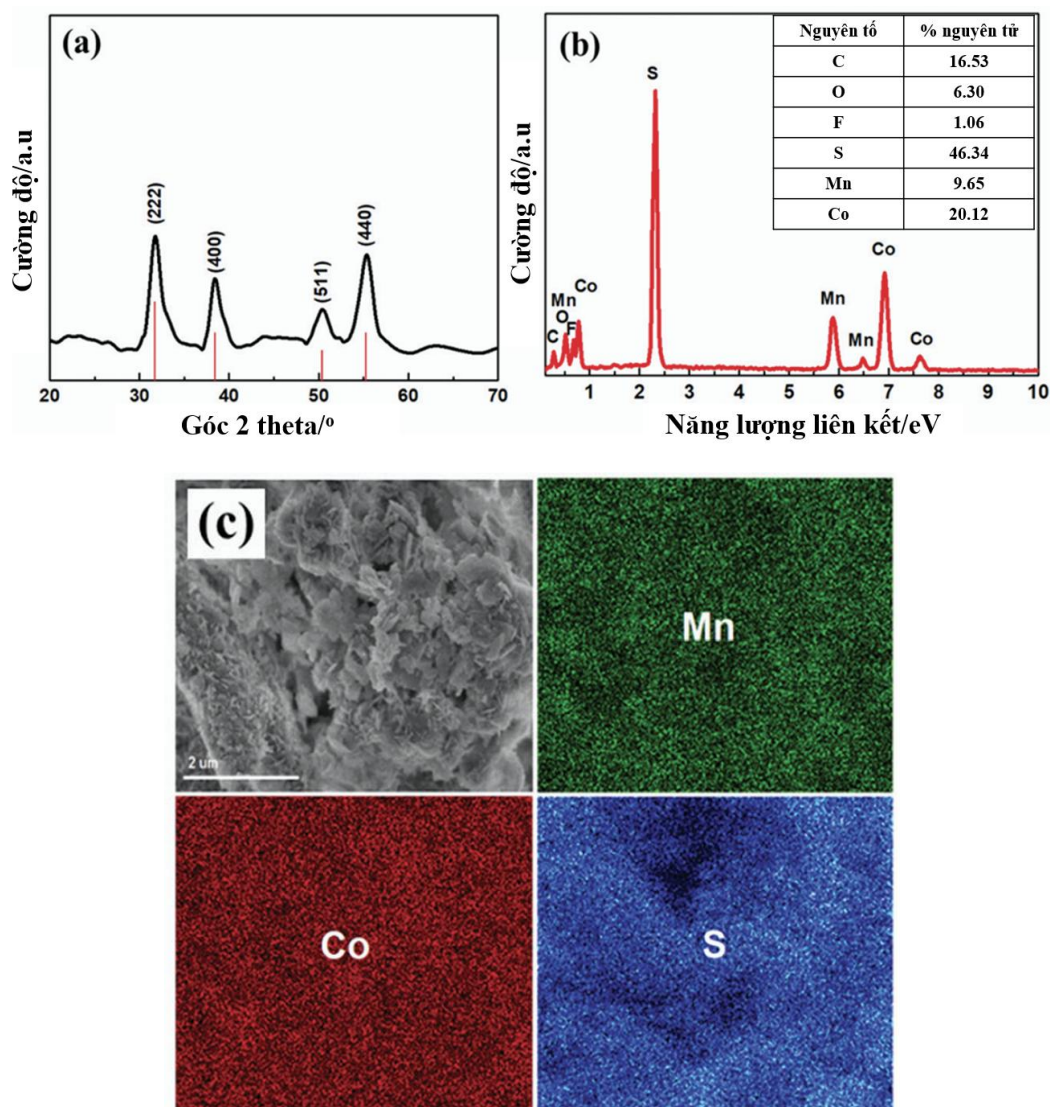
Hình 3.32 trình bày đồ thị BET tuyến tính của mẫu MnCo_2S_4 –NS được xây dựng từ đường hấp phụ N_2 trong vùng áp suất tương đối $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$. Độ tuyến tính tốt của đồ thị chứng tỏ mô hình BET phù hợp để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Từ đồ thị BET tuyến tính có thể tính được diện tích bề mặt riêng của mẫu MnCo_2S_4 –NS là $127 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Hình 3.32. Đồ thị BET của MnCo_2S_4 –NS

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán xạ năng lượng (EDX) của vật liệu MnCo_2S_4 –NS được thể hiện trong **hình 3.33**. **Hình 3.33a** cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các góc 2-theta là $31,7^\circ$; $38,2^\circ$; $50,3^\circ$ và $55,3^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (222), (400), (511) và (440) của cấu trúc spinel MnCo_2S_4 (theo thẻ chuẩn JCPDS # 73 – 1703). Không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ của pha tạp hoặc pha phụ, chứng tỏ vật liệu thu được có độ tinh khiết pha cao. Thành phần nguyên tố của vật liệu MnCo_2S_4 –NS được khảo sát bằng phương pháp EDX, kết quả được trình bày trong **hình 3.33b**. Phổ EDX cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố Mn, Co, và S với phần trăm nguyên tử lần lượt là 9,65; 20,12 và 46,34 %, phù hợp với tỉ lệ hóa học gần với công thức MnCo_2S_4 . Ngoài ra, các nguyên tố C và F cũng được phát hiện với hàm lượng nhỏ, được cho là do các phân tử DDT và NOBF_4 bám trên bề mặt vật liệu. Sự xuất hiện một hàm lượng nhỏ nguyên tố ô xy có thể liên quan đến quá trình tiếp xúc với không khí dẫn đến sự hấp phụ ô xy hoặc hơi ẩm trong các lỗ xốp. Sự phân bố các nguyên tố chính (Mn, Co, S) khá đồng đều, như được thể hiện trên bản đồ nguyên tố (**Hình 3.33c**). Kết quả này chứng tỏ Mn, Co và S đã được tích hợp đồng nhất trong mạng tinh thể spinel MnCo_2S_4 –NS, phù hợp với kết quả phân tích XRD và

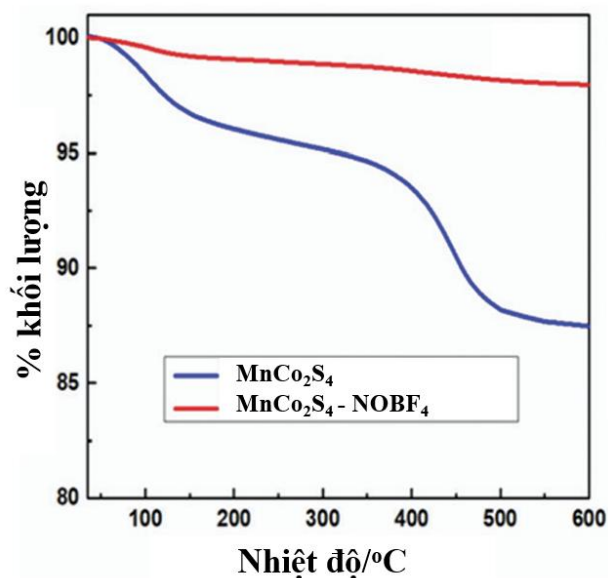
EDX, đồng thời khẳng định sự hình thành thành công của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ với thành phần và cấu trúc ổn định.



Hình 3.33. (a) Giảm độ nhiễu xạ tia X, (b) phổ tán xạ năng lượng tia X và (c) bản đồ nguyên tố của vật liệu nano $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$.

Hình 3.34 biểu diễn giản đồ TGA của mẫu trước và sau khi biến tính bằng NOBF_4 được thực hiện trong khoảng nhiệt độ từ 25 đến 600 °C trong khí quyển nitrogen. Đối mẫu sau khi biến tính, sự giảm dần khối lượng (khoảng 2,5 %) quan sát được khi nhiệt độ tăng dần đến 600 °C được cho là do sự phân hủy của NOBF_4 trên bề mặt vật liệu. Có thể thấy giá trị này nhỏ hơn đáng kể so với mức suy giảm 13 % của mẫu chưa biến tính được bọc bởi các phân tử 1-DDT. Sự khác biệt này là do khối lượng phân tử tương đối nhỏ của NOBF_4 (116 g mol^{-1}) so với của DDT (202 g mol^{-1}) và mật độ bao phủ của NOBF_4 trên bề mặt $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ cũng thấp hơn đáng kể của 1-DDT. Sự bao bọc của lượng dư 1-DDT kiểm soát sự phát triển của các tinh thể

$\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$, do các phân tử 1-DDT liên kết chặt chẽ với các mặt nhất định của tinh thể bằng các liên kết giữa nhóm thiol và các ion Mn, Co. Các vật liệu nano $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ kỵ nước được biến tính bằng NOBF_4 bằng phản ứng trao đổi phối tử, giúp vật liệu tạo thành có thể phân tán trong các dung môi phân cực, mà trong trường hợp này là DMF.



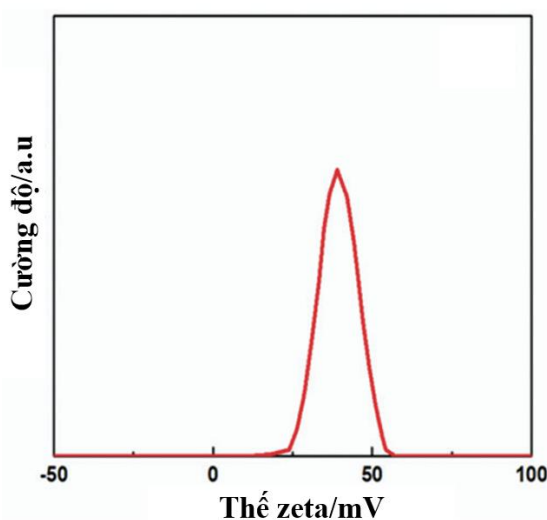
Hình 3.34. Giản đồ TGA của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ trước và sau khi biến tính với NOBF_4

Vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ được tổng hợp trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao, do đó để vật liệu này phân tán các dung môi phân cực, $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ đã được biến tính bề mặt bằng muối NOBF_4 thông qua phản ứng trao đổi phối tử. Quá trình này dẫn đến việc thay thế các phân tử 1-DDT trên bề mặt bằng anion BF_4^- , giúp vật liệu sau biến tính có khả năng phân tán tốt trong các dung môi phân cực, điển hình là N,N-dimethylformamide (DMF).

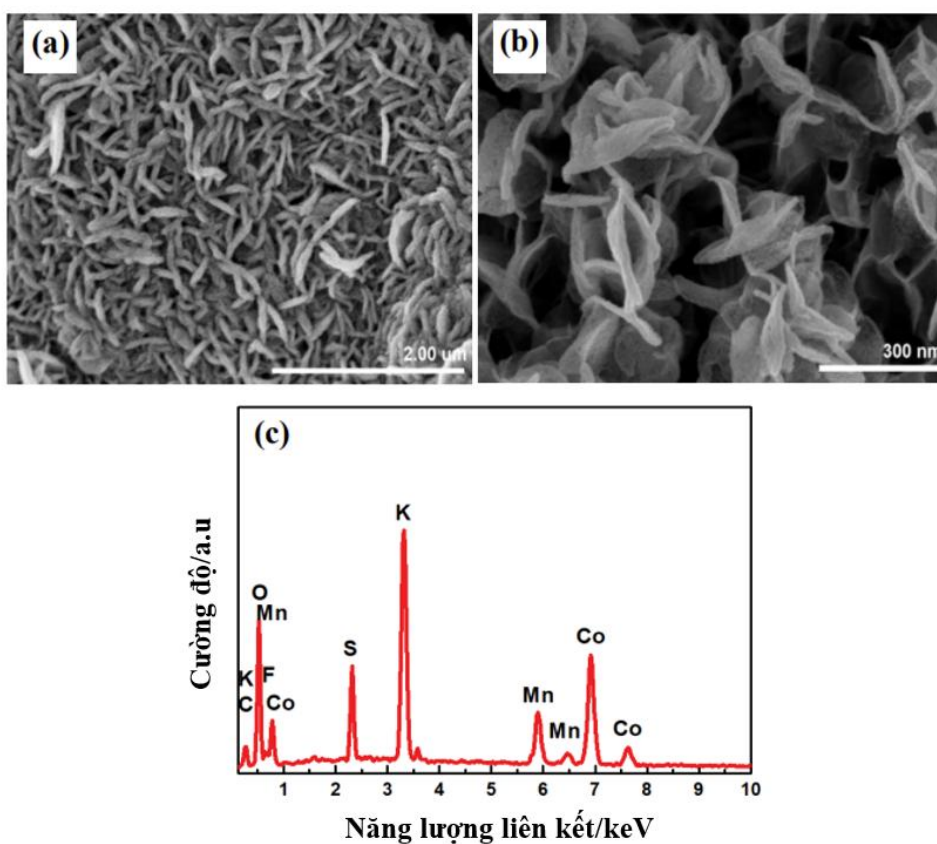
Khả năng phân tán của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ sau biến tính được đánh giá thông qua phép đo thế zeta. Kết quả đo thế zeta của $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ được biến tính bằng NOBF_4 trong dung môi DMF, ở nồng độ phù hợp để chế tạo mực in, được thể hiện trong **Hình 3.35**. Có thể nhận thấy giá trị thế zeta đo được đạt khoảng +39 mV, cho thấy hệ hạt có độ ổn định keo cao và khả năng phân tán tốt trong môi trường dung môi phân cực.

Ngoài ra, cấu trúc nano dạng tấm mỏng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ dẫn đến năng lượng tự do bề mặt lớn, góp phần tăng cường khả năng bám dính của vật liệu lên bề mặt

điện cực mà không cần sử dụng chất kết dính. Trên thực tế, các nanosheet MnCo_2S_4 –NS bám dính khá tốt trên bề mặt đế graphite chỉ sau khi in và điện cực vẫn duy trì độ bám ổn định sau 5000 chu kỳ phóng– nạp, cho thấy tiềm năng ứng dụng trực tiếp của vật liệu trong các hệ điện cực điện hóa.



Hình 3.35. Thế zeta của mẫu MnCo_2S_4 –NS sau khi biến tính NOBF_4 trong dung môi DMF.



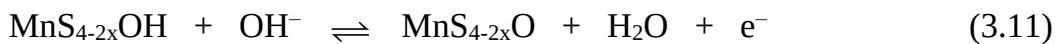
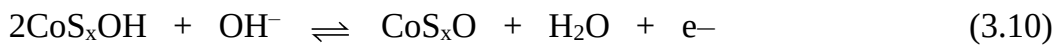
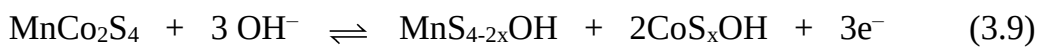
Hình 3.36. (a)-(b) Ảnh SEM và (c) Phổ EDX của điện cực MnCo_2S_4 –NS sau 5000 chu kỳ phóng nạp

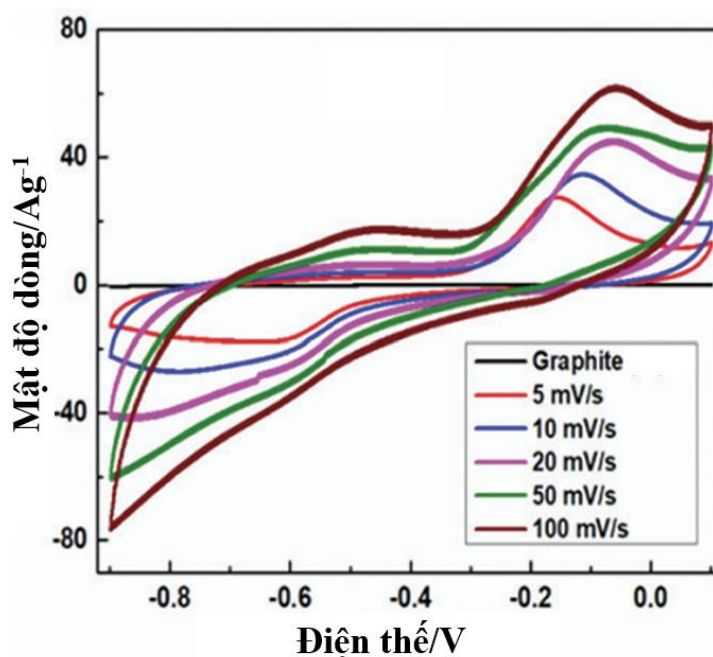
Độ ổn định của điện cực sử dụng vật liệu $MnCo_2S_4$ –NS sau qua trình phóng nạp đã được tiến hành thông qua việc phân tích sự thay đổi hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố. Kết quả phân tích SEM của bề mặt điện cực $MnCo_2S_4$ –NS sau nhiều chu kỳ phóng nạp được biểu diễn trong **hình 3.36**. Sau 5000 chu kỳ phóng nạp, hình thái bề mặt điện cực vẫn hầu như không có sự khác biệt (so với trước phóng nạp, **hình 3.31**) từ phổ EDX có thể nhận thấy sự có mặt đầy đủ các thành phần Mn, Co, S với tỉ lệ hầu như không thay đổi so với ban đầu ngoài ra có sự xuất hiện của nguyên tố K từ thành phần của chất điện ly.

3.3.1.2. Khảo sát tính điện hóa của siêu tụ

Các tính chất điện hóa của điện cực $MnCo_2S_4$ –NS được đánh giá thông qua các phép đo CV, GCD, EIS trong hệ ba điện cực với dung dịch điện ly KOH 6M. **Hình 3.37** so sánh đường CV của đế graphite và của điện cực $MnCo_2S_4$ –NS ở các tốc độ quét khác nhau (từ 5 đến 100 mVs^{-1}) trong khoảng thế -0.9 đến $+0.1$ V. Có thể thấy, đóng góp điện dung của đế graphite không đáng kể so với điện cực $MnCo_2S_4$ –NS. Đường CV của điện cực $MnCo_2S_4$ –NS xuất hiện các cặp đỉnh oxi hóa khử rõ nét, cho thấy vật liệu có khả năng tích trữ năng lượng chủ yếu theo cơ chế giả tụ điện. Các cặp đỉnh oxi hóa khử thuận nghịch này tương ứng với các cặp Co^{2+}/Co^{3+} và Mn^{2+}/Mn^{3+} trong môi trường KOH. Ở tốc độ quét thấp ($5 mVs^{-1}$), đỉnh anot xuất hiện ở khoảng -0.16 V tương ứng với quá trình oxi hóa Co(II) và Mn(II) thành Co(III) và Mn(III), trong khi đó đỉnh catot xuất hiện ở khoảng -0.60 V tương ứng với quá trình khử từ Co(III) và Mn(III) về Co(II) và Mn(II).

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

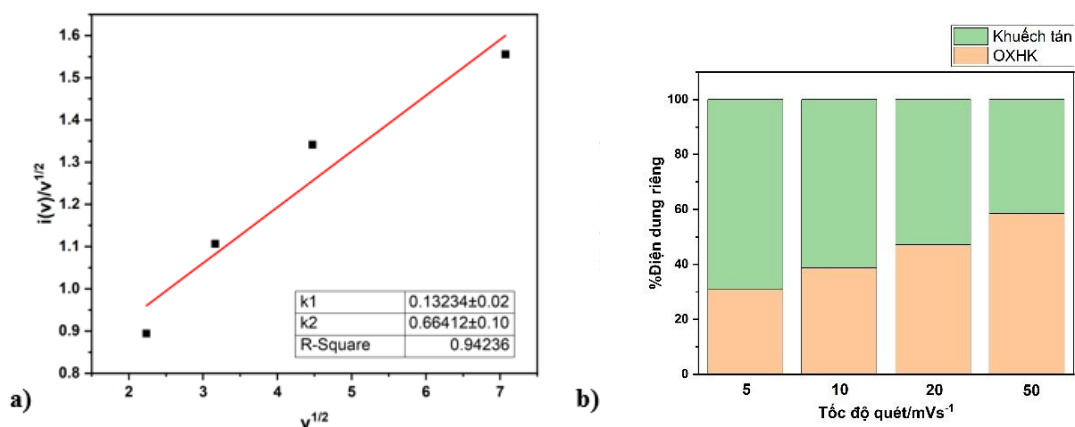




Hình 3.37. Đường CV để graphite và điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ở các tốc độ quét khác nhau.

Khi tốc độ quét thấp (5 mVs^{-1}), đỉnh anode xuất hiện tại khoảng $-0,16 \text{ V}$ (quá trình oxy hóa) và đỉnh cathode xuất hiện tại khoảng $0,6 \text{ V}$ (quá trình khử). Khi tốc độ quét tăng lên 100 mVs^{-1} , đỉnh anode có xu hướng dịch chuyển dần sang khoảng thế dương hơn còn đỉnh cathode dịch chuyển dần sang khoảng thế âm hơn. Nguyên nhân là do gia tăng trở kháng nội và sự phân cực điện hóa bên trong vật liệu. Tuy nhiên, hình dáng đường CV gần như không thay đổi ở tốc độ quét 100 mVs^{-1} , cho thấy khả năng đáp ứng điện hóa tốt của vật liệu ở tốc độ quét cao.

Để phân tích sâu hơn về cơ chế lưu trữ, mối liên hệ giữa dòng điện i và tốc độ quét v thường được mô tả theo phương trình: $i(v) = k_1v + k_2 v^{1/2}$, trong đó thành phần k_1v đại diện cho đóng góp của điện dung bề mặt thể hiện điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxy hóa khử bề mặt và thành phần $k_2 v^{1/2}$ đại diện cho quá trình khuếch tán. Dựa trên đồ thị biểu diễn $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ tại điện thế $-0,4 \text{ V}$ (**Hình 3.38** và **bảng 3.8**), các giá trị k_1 và k_2 đã được xác định. Kết quả phân tích cho thấy quá trình khuếch tán đóng vai trò chủ đạo trong hành vi điện hóa của điện cực. Điều này chứng minh cấu trúc dạng nano tấm (nanosheets) của vật liệu đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận chuyển và khuếch tán các ion điện ly vào sâu trong cấu trúc, từ đó tối ưu hóa hiệu suất tích trữ năng lượng.

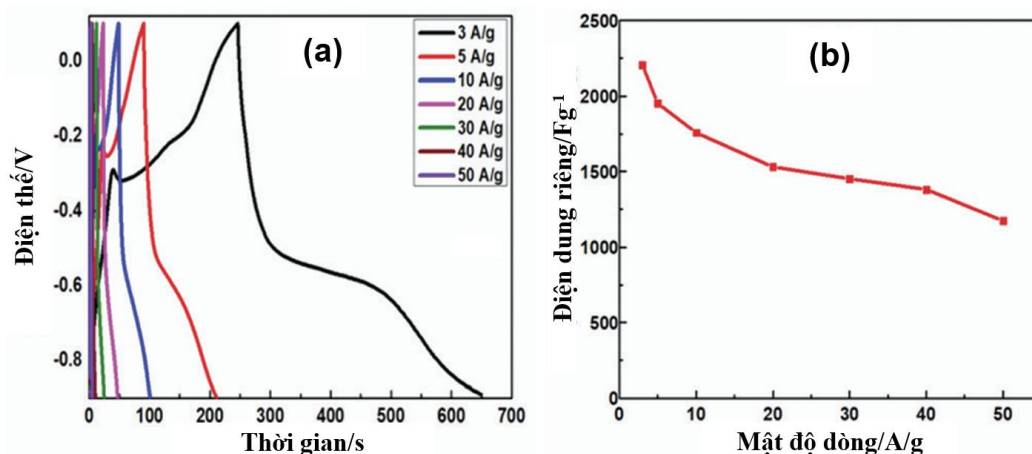


Hình 3.38. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ (a) và điện dung bị kiểm soát bởi hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$.

Kết quả đo phóng nạp dòng tĩnh trong khoảng -0.9 và $+0.1$ V của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ ở các mật độ dòng $3 - 50 \text{ Ag}^{-1}$ được biểu diễn trong **hình 3.39**. Từ kết quả đo phóng nạp có thể quan sát thấy đường phóng có hiện tượng sụt thế do điện trở trong và sụt thế chậm do các phản ứng oxi hóa khử. Điện dung riêng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ ở các mật độ dòng khác nhau giảm từ $2203,6$ xuống $1173,4 \text{ Fg}^{-1}$ khi mật độ dòng tăng từ 3 đến 50 Ag^{-1} . Sự giảm điện dung riêng của các vật liệu tích trữ năng lượng theo cơ chế giả tụ điện hóa là do các phản ứng oxi hóa thường diễn ra chậm ở mật độ dòng cao [132].

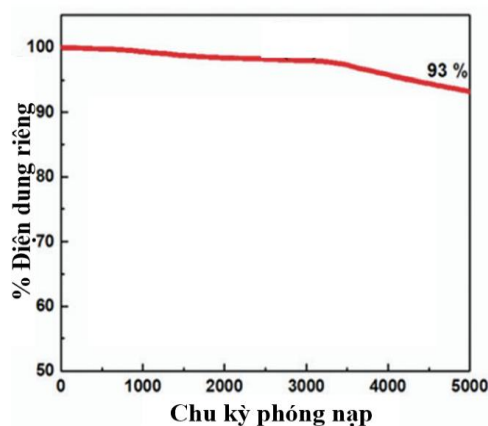
Bảng 3.8. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ ở các tốc độ quét khác nhau

Tốc độ quét (mVs^{-1})	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt (%)	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán (%)
5	30,82	69,18
10	38,66	61,34
20	47,12	52,88
50	58,49	39,60



Hình 3.39. Đường GCD (a) và điện dung riêng của điện cực MnCo₂S₄ –NS ở các mật độ dòng khác nhau (b)

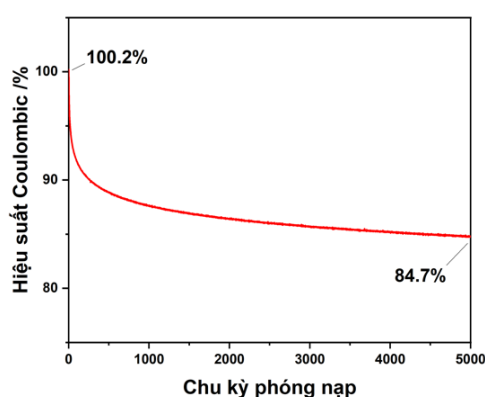
Trong nghiên cứu này, độ bền phóng nạp của điện cực MnCo₂S₄ –NS được đánh giá ở mật độ dòng 50 Ag⁻¹, kết quả được biểu diễn trong **hình 3.40**. Sau 5000 chu kỳ, điện dung riêng của điện cực MnCo₂S₄ –NS giảm từ 1173,4 Fg⁻¹ xuống 1092,6 Fg⁻¹, điện dung riêng duy trì hơn 93 % giá trị ban đầu. Kết hợp với kết quả phân tích hình thái bề mặt SEM và phân tích thành phần nguyên tố EDX của điện cực MnCo₂S₄ –NS sau 5000 chu kỳ phóng nạp cho vật liệu MnCo₂S₄ –NS ở trên, có thể thấy đây là vật liệu tiềm năng để làm điện cực cho siêu tụ điện.



Hình 3.40. Độ bền phóng nạp của điện cực MnCo₂S₄ –NS.

Hình 3.41 biểu diễn hiệu suất Coulombic theo số chu kỳ phóng nạp. Ở những chu kỳ đầu tiên, hiệu suất Coulombic của MnCo₂S₄ –NS cao bất thường, vượt quá 100 %. Hiện tượng này có thể được lý giải do sự hiện diện của một số phản ứng phụ hoặc sự tích lũy điện tích không mong muốn. Theo công trình của Guha và các cộng sự, các ion kim loại kiềm có thể bị giữ lại trong ma trận carbon (trong trường hợp này là để graphite) và tham gia các quá trình điện hóa phụ trợ, dẫn đến hiệu suất Coulombic

lên đến hơn 115% [128]. Ngoài ra, các chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp MnCo_2S_4 –NS cũng có thể đóng góp vào dòng điện thông qua các phản ứng oxy hóa khử không thuận nghịch. Sau 5000 chu kỳ, hiệu suất Coulombic giảm dần và ổn định ở giá trị 84,7 %. Sự sụt giảm này có thể do các hạt nano trên bề mặt điện cực bị phân tán trong dung môi phân cực của dung dịch điện ly. Theo quy trình chế tạo điện cực, vật liệu MnCo_2S_4 –NS bám trên đế graphite dẫn điện mà không có chất kết dính. Lực liên kết giữa vật liệu hoạt tính và đế có thể bị suy yếu sau một thời gian dài hoạt động trong môi trường dung môi phân cực, dẫn đến sự tổn thất dung lượng và giảm hiệu suất theo thời gian.



Hình 3.41. Hiệu suất Coulombic của điện cực MnCo_2S_4 –NS

Các nghiên cứu gần đây về vật liệu MnCo_2S_4 ứng dụng cho siêu tụ điện chủ yếu tập trung vào tối ưu hóa cấu trúc nano và thiết kế vật liệu composite nhằm nâng cao hiệu suất điện hóa. Huang và cộng sự [132] đã tổng hợp vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{FeCo}_2\text{S}_4$ dạng “lollipop” trên nền carbon rỗng, cho điện dung riêng đạt 1550 Fg^{-1} tại 1 Ag^{-1} và duy trì 91,3 % dung lượng sau 5000 chu kỳ phóng nạp; hiệu suất Coulombic duy trì ổn định gần 100 %, phản ánh cơ chế tích trữ năng lượng chủ yếu dựa trên phản ứng oxy hóa – khử Faradaic của các ion kim loại chuyển tiếp. Anjana và cộng sự [133] chế tạo MnCo_2S_4 hình hoa nano trực tiếp trên bột nikel, thu được điện dung riêng 2015 Fg^{-1} tại 1 Ag^{-1} và độ bền 87 % sau 10.000 chu kỳ, trong đó đóng góp của quá trình oxy hóa - khử chiếm khoảng 70%, cho thấy khả năng khuếch tán ion tương đối tốt nhưng vẫn phụ thuộc vào cấu trúc ba chiều của điện cực.

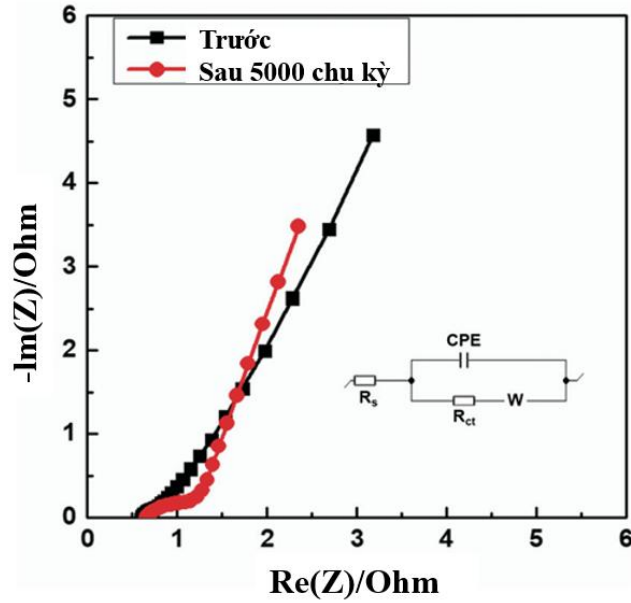
Kong và cộng sự [134] báo cáo $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{Ni-Co-S}$ có điện dung riêng 1850 Fg^{-1} tại 2 Ag^{-1} và hiệu suất Coulombic 96 %, trong đó quá trình khuếch tán chiếm 45–50n%, chứng minh sự kết hợp hiệu quả giữa hai cơ chế lưu trữ năng lượng. Trong

khi đó, Vijayakumar và cộng sự [135] phát triển cấu trúc lõi-vỏ $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{MnCo}_2\text{S}_4$, đạt điện dung riêng 1782 Fg^{-1} tại 2 Ag^{-1} , duy trì 92% dung lượng sau 8000 chu kỳ, thể hiện tính ổn định điện hóa tốt nhưng yêu cầu quy trình tổng hợp nhiều bước.

So sánh với các công trình đã công bố, vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ trong luận án đạt điện dung riêng trên 2000 Fg^{-1} tại 2 Ag^{-1} và duy trì hơn 90 % dung lượng sau 10.000 chu kỳ phóng nạp, với hiệu suất Coulombic xấp xỉ 100 %. Phân tích động học điện hóa theo phương pháp Dunn cho thấy điện dung do đóng góp của quá trình oxi hóa khử bề mặt chiếm khoảng 58–62 %, trong khi phần còn lại là do quá trình khuếch tán ion trong khối vật liệu. Kết quả này phản ánh sự cân bằng giữa hai cơ chế tích trữ năng lượng, góp phần nâng cao cả điện dung và độ bền chu kỳ của điện cực.

Phổ tổng trở điện hóa (EIS) của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ trước và sau 5000 chu kỳ phóng nạp được đo trong khoảng tần số 10 mHz đến 100 kHz. **Hình 3.42** biểu diễn đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương. Nhìn chung, đồ thị Nyquist của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ trước và sau 5000 chu kỳ có hình dạng tương tự nhau, cho thấy cấu trúc và cơ chế truyền điện tích của điện cực được duy trì ổn định trong quá trình đánh giá. Điểm giao giữa đồ thị Nyquist và trục hoành cho biết thông tin về điện trở dung dịch R_s , cung bán cầu ở vùng tần số cao tương ứng với điện trở chuyển điện tích R_{ct} , và đoạn đường thẳng ở vùng tần số thấp là điện trở khuếch tán ion Warburg. Giá trị điện trở R_s của điện cực ban đầu và sau 5000 chu kỳ phóng nạp, lần lượt là $0,62 \Omega$ và $0,65 \Omega$ cho thấy sự tiếp xúc điện tốt giữa lớp vật liệu hoạt động và đế graphite được duy trì trong suốt quá trình thử nghiệm độ bền.

Sau 5000 chu kỳ phóng nạp, cung bán cầu ở vùng tần số cao trở nên lớn hơn, dẫn đến sự gia tăng điện trở chuyển điện tích R_{ct} từ $0,15\Omega$ lên $0,50\Omega$. Sự gia tăng này có thể liên quan đến những thay đổi cục bộ trong cấu trúc nano của điện cực sau nhiều chu kỳ trao đổi điện tích. Đồng thời, đường thẳng ở vùng tần số thấp của điện cực sau thử nghiệm độ bền có độ dốc lớn hơn so với mẫu ban đầu, cho thấy quá trình khuếch tán ion trong điện cực diễn ra thuận lợi hơn.



Hình 3.42. Đồ thị Nyquist trước và sau 5000 chu kỳ phóng nạp và sơ đồ mạch tương đương của điện cực MnCo_2S_4 –NS

Hoạt động điện dung hiệu quả của điện cực MnCo_2S_4 –NS nhờ các yếu tố chính sau đây:

(i) Cấu trúc nano dạng tấm mỏng của MnCo_2S_4 –NS mang lại diện tích bề mặt lớn, tạo thuận lợi cho sự tiếp xúc giữa bề mặt điện cực và chất điện ly, từ đó thúc đẩy quá trình trao đổi điện tích và tham gia của nhiều vị trí phản ứng điện hóa.

(ii) Sự tồn tại đồng thời của nhiều trạng thái oxi hóa của các ion Mn và Co, cùng với hiệu ứng tương hỗ giữa các cation kim loại chuyển tiếp, góp phần cải thiện độ dẫn điện và tăng cường các phản ứng oxi hóa–khử thuận nghịch, đóng vai trò chủ đạo trong cơ chế tích trữ năng lượng giả tụ điện hóa của vật liệu.

(iii) Thiết kế điện cực không sử dụng chất kết dính (binder-free) giúp giảm đáng kể điện trở tiếp xúc tại giao diện giữa lớp vật liệu hoạt động MnCo_2S_4 –NS và đế graphite, từ đó cải thiện khả năng truyền điện tử và nâng cao hiệu suất điện hóa tổng thể của điện cực.

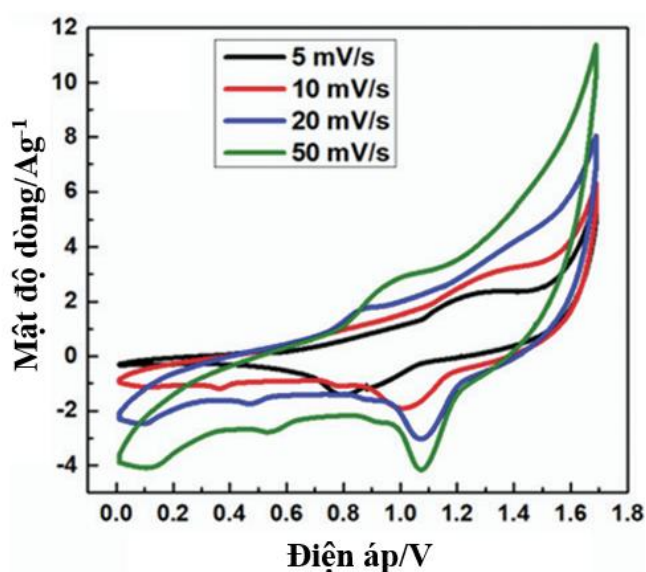
3.3.1.3. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện

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

Hình 3.43 biểu diễn các đường CV của siêu tụ điện khi tốc độ quét tăng dần từ 5 – 50 mVs⁻¹. Các đường CV có hình dạng bất đối xứng với các cặp đỉnh oxy hóa khử trong khoảng 1,1 – 1,2 và 1,5 – 1,7V, phản ánh cơ chế tích trữ năng lượng chủ yếu dựa trên các phản ứng giả tụ điện hóa của các ion kim loại chuyển tiếp.

Khi tốc độ quét tăng, khoảng cách giữa các cặp đỉnh ô xy hóa – khử mở rộng dần, cho thấy có sự gia tăng của phân cực điện trở và/hoặc các hạn chế động học trong quá trình truyền điện tích và khuếch tán ion. Điều này cho thấy ở tốc độ quét cao các phản ứng oxi hóa–khử không hoàn toàn theo kịp sự thay đổi thế áp đặt. Tuy nhiên, dù các đỉnh CV có xu hướng dịch chuyển và mở rộng, hình dạng tổng thể của các đường CV vẫn được duy trì, chứng tỏ điện cực có động học phản ứng tương đối tốt và khả năng hoạt động ổn định trong điều kiện phóng– nạp nhanh.

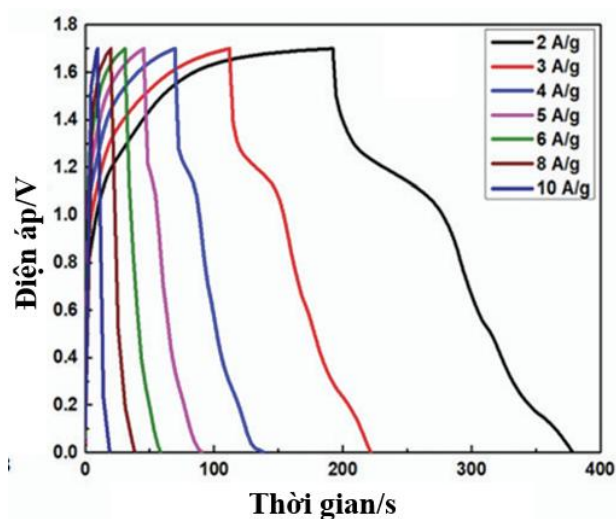
Diện tích bao dưới các đường CV tăng đáng kể khi tốc độ quét tăng, phản ánh lượng điện tích lưu trữ lớn của thiết bị. Đáng chú ý, khoảng thế hoạt động đạt tới 1,7 V, đây là giá trị tương đối rộng đối với siêu tụ điện sử dụng điện ly KOH, góp phần quan trọng vào việc nâng cao mật độ năng lượng của thiết bị.



Hình 3.43. Đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ ở các tốc độ quét khác nhau.

Hình 3.44 trình bày đường đường phóng– nạp dòng không đổi, GCD, của siêu tụ điện ở các mật độ dòng khác nhau. Các đường GCD thu được không có hình tam giác đối xứng lý tưởng mà cho thấy một đoạn phi tuyến, đặc biệt là ở mật độ dòng thấp (2Ag⁻¹), với sự thay đổi độ dốc theo thời gian. Đặc điểm này cho thấy cơ chế tích trữ năng lượng của thiết bị không thuần túy dựa trên sự đóng góp của cơ chế điện dung lớp kép, mà có sự đóng góp đáng kể của cơ chế giả điện dung.

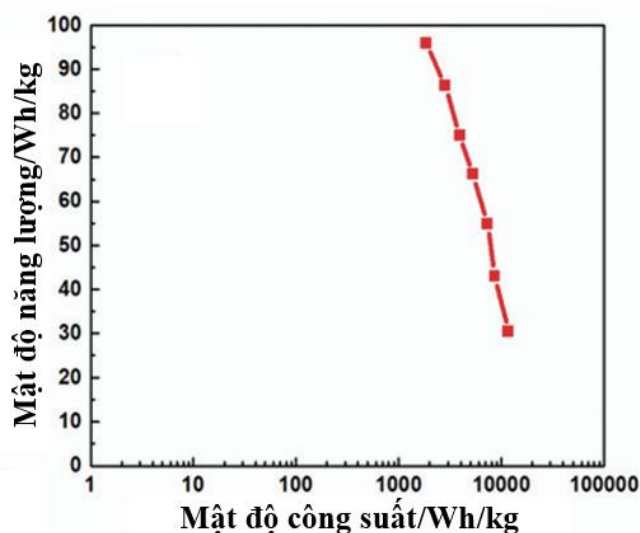
Điện dung riêng của siêu tụ điện, được tính toán dựa trên tổng khối lượng vật liệu hoạt động của cả điện cực dương và điện cực âm, đạt các giá trị lần lượt là 239, 215, 186, 165, 136, 107 và 76 Fg^{-1} tại các mật độ dòng 2, 3, 4, 6, 8 và 10 Ag^{-1} . Sự suy giảm điện dung khi mật độ dòng tăng phản ánh những hạn chế về động học, khi các phản ứng oxi hóa–khử và quá trình khuếch tán ion không hoàn toàn theo kịp tốc độ phóng– nạp ở dòng cao. Mặc dù vậy, khả năng duy trì hoạt động ổn định của siêu tụ điện ở mật độ dòng cao lên cho thấy thiết bị có khả năng chịu tải tốt và phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu công suất lớn. Đáng chú ý, các đường phóng và nạp tại mỗi mật độ dòng gần như đối xứng theo trục thời gian, tức là thời gian phóng xấp xỉ thời gian nạp, cho thấy hiệu suất Coulombic cao và sự suy giảm điện tích trong mỗi chu kỳ phóng– nạp là không đáng kể.



Hình 3.44. Đường phóng-nạp dòng không đổi GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ ở các mật độ dòng khác nhau.

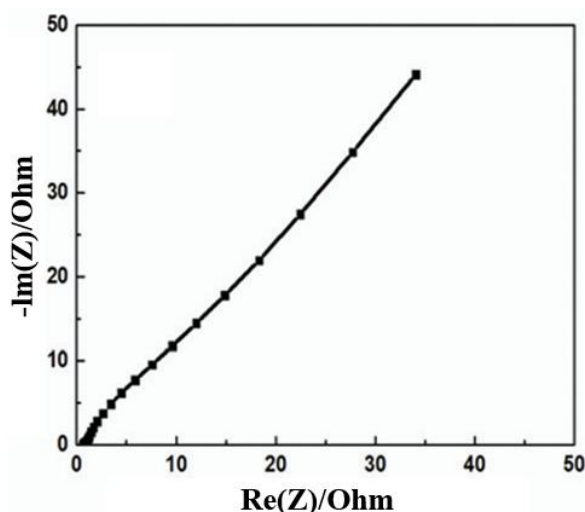
Đồ thị Ragone là công cụ quan trọng đánh giá hiệu suất của các thiết bị lưu trữ năng lượng bằng cách biểu diễn mối quan hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4//\text{MnCo}_2\text{S}_4$ được trình bày trong **hình 3.45**. Kết quả cho thấy, khi mật độ năng lượng của thiết bị đạt giá trị cực đại khoảng 96 Whkg^{-1} thì mật độ công suất tương ứng đạt 1857 Whkg^{-1} , còn khi mật độ năng lượng giảm xuống 30 Whkg^{-1} , mật độ công suất tương ứng tăng lên tới 11660 Whkg^{-1} , phản ánh khả năng phóng nạp nhanh chóng của siêu tụ điện trong điều kiện tải cao. Mật độ công suất lớn đạt được ở mức mật độ năng lượng trung bình–cao cho thấy siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4//\text{MnCo}_2\text{S}_4$ có động học truyền điện tích thuận

lợi và tổn thất năng lượng thấp trong quá trình vận hành. Khi so sánh với các siêu tụ điện thương mại điển hình, chẳng hạn như các thiết bị của Maxwell hoặc Skeleton Technologies, vốn thường có mật độ năng lượng trong khoảng $4\text{--}10\text{ Whkg}^{-1}$ và mật độ công suất tối đa vào khoảng $10\,000\text{--}20\,000\text{ Wkg}^{-1}$, mẫu nghiên cứu thể hiện mật độ năng lượng cao hơn đáng kể, trong khi vẫn duy trì được mức công suất cùng bậc. Ngoài ra, so với các siêu tụ điện lai thương mại (Li-ion capacitors) có mật độ năng lượng phổ biến trong khoảng $20\text{--}30\text{ Whkg}^{-1}$, giá trị mật độ năng lượng đạt được của hệ $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{MnCo}_2\text{S}_4$ cũng cho thấy ưu thế rõ rệt.



Hình 3.45. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$.

Phổ tổng trở điện hóa của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{MnCo}_2\text{S}_4$ được đo trong dải tần số từ 10 mHz đến 100 kHz, với đồ thị Nyquist tương ứng được trình bày trong **Hình 3.46**. Điểm giao giữa đồ thị Nyquist và trục hoành cho thấy điện trở dung dịch (R_s) của thiết bị có giá trị rất nhỏ, phản ánh độ dẫn điện tốt của hệ và tổn thất công suất thấp ở vùng tần số cao. Trong vùng tần số trung bình, đồ thị Nyquist không xuất hiện vòng bán nguyệt rõ rệt, gợi ý rằng điện trở chuyển điện tích tại giao diện điện cực–điện ly là nhỏ và quá trình chuyển điện tích diễn ra nhanh chóng. Ở vùng tần số thấp, đồ thị có dạng đường thẳng với độ dốc lớn, đặc trưng cho hành vi tụ điện và cho thấy khả năng lưu trữ cũng như giải phóng điện tích hiệu quả của siêu tụ điện. Những đặc điểm này phù hợp với các kết quả CV và GCD đã phân tích trước đó, đồng thời khẳng định hiệu suất điện hóa và động học thuận lợi của thiết bị $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{MnCo}_2\text{S}_4$.



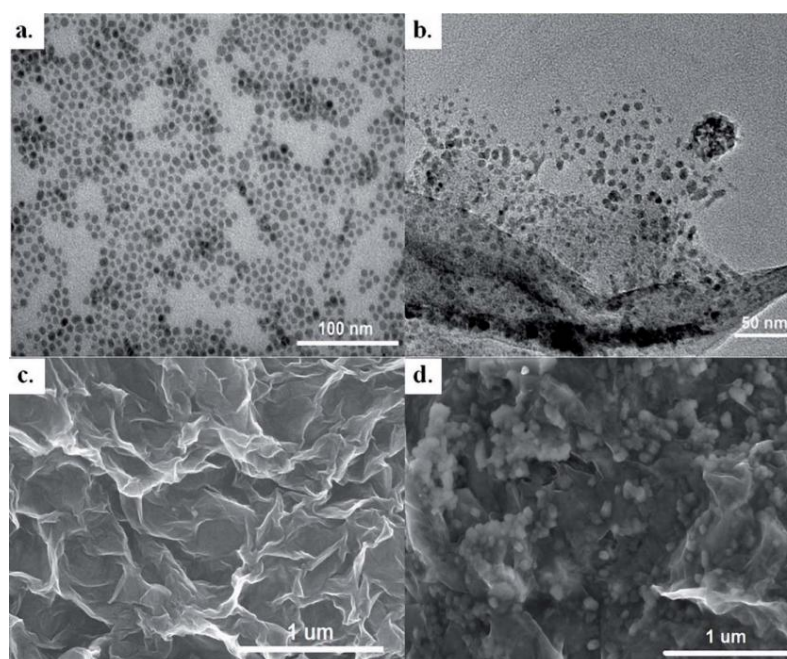
Hình 3.46. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện đối xứng.

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

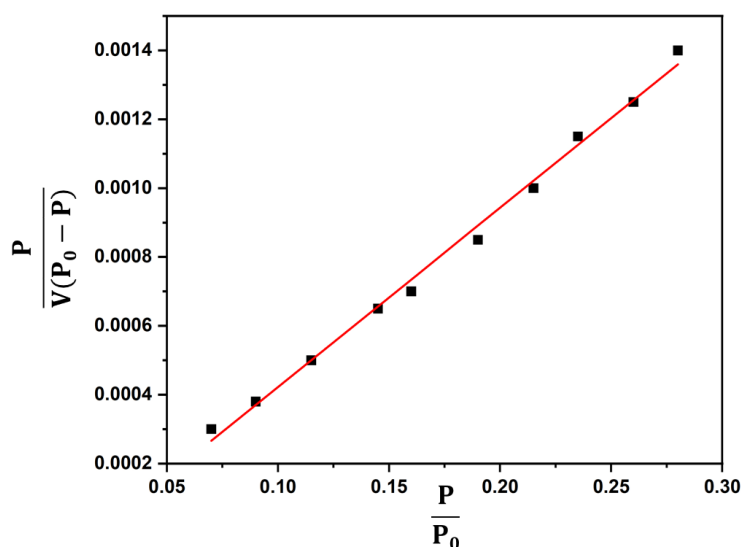
3.3.2.1. Phân tích hình thái và cấu trúc

Hình 3.47 trình bày ảnh SEM và TEM của vật liệu MnCo_2S_4 –NPs và composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Ảnh TEM của các hạt nano MnCo_2S_4 –NPs cho thấy vật liệu có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 10 nm và khá đồng đều. Kích thước hạt nano nhỏ cùng độ đồng đều cao giúp vật liệu sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn, đồng thời thuận lợi cho quá trình phân tán và kết hợp với rGO trong dung môi DMF. Kết quả phân tích SEM/TEM cho thấy các tấm rGO rất mỏng. Sau khi rung siêu âm, các hạt MnCo_2S_4 –NPs được phân bố đều trên bề mặt các tấm rGO với mật độ tương đối lớn. Sự phân tán đồng đều của MnCo_2S_4 –NPs không chỉ hạn chế hiện tượng tái kết đám giữa các tấm rGO mà còn tạo nên cấu trúc đan xen ba chiều, thuận lợi cho quá trình vận chuyển điện tích và khuếch tán ion điện ly.

Hình 3.48 biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ–khử hấp phụ N_2 (BET) của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Kết quả cho thấy sự kết hợp giữa rGO và các hạt nano MnCo_2S_4 –NPs đã làm tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng của vật liệu composite, đạt giá trị $836 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Diện tích bề mặt lớn cùng cấu trúc xốp phát triển được kỳ vọng sẽ làm tăng diện tích tiếp xúc giữa vật liệu điện cực và dung dịch điện ly, từ đó cải thiện khả năng khuếch tán ion và thúc đẩy các phản ứng oxi hóa–khử, đặc biệt ở mật độ dòng cao.



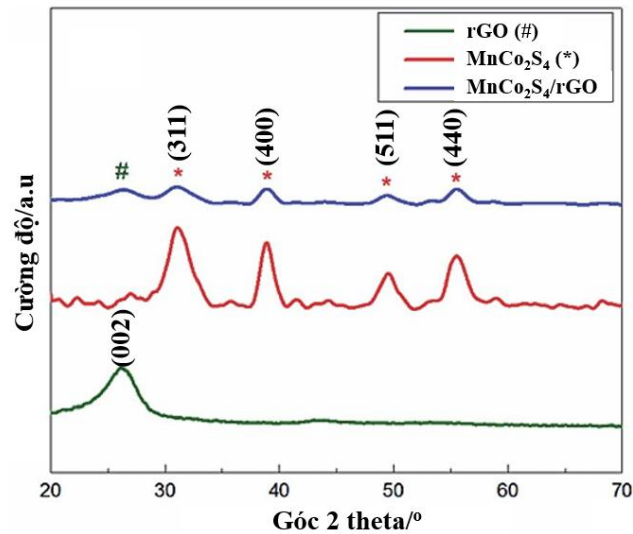
Hình 3.47. Ảnh TEM của MnCo_2S_4 -NPs (a) và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ (b); và ảnh SEM của rGO (c) và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ (d).



Hình 3.48. Đồ thị BET của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

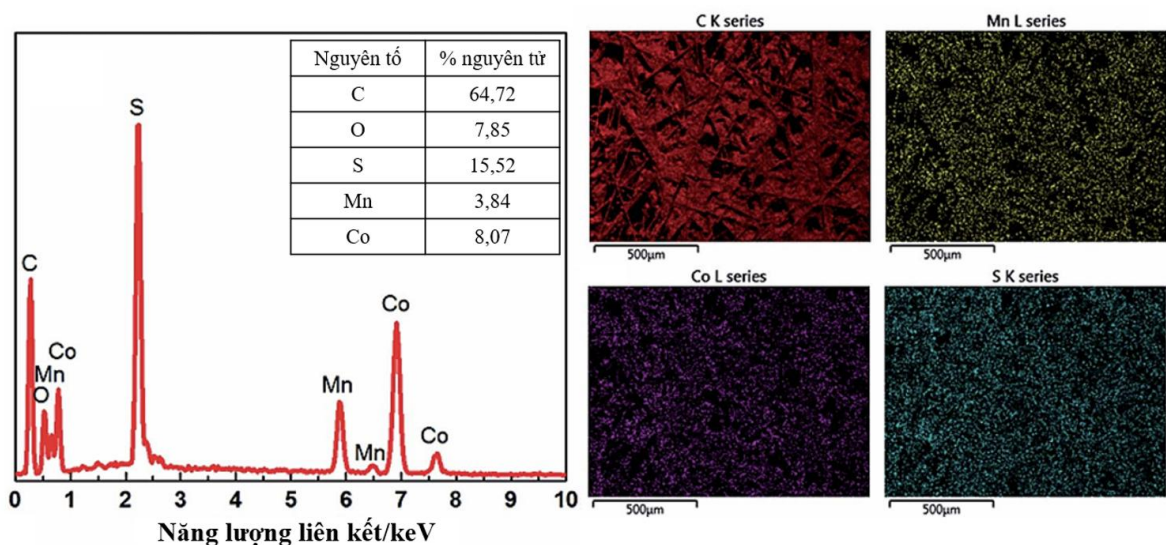
Hình 3.49 trình bày kết quả phân tích XRD và EDS của MnCo_2S_4 -NPs, và composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Đối với mẫu rGO, giản đồ XRD chỉ xuất hiện một đỉnh đặc trưng ở góc $2\theta = 26,5^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (002) của graphene. Giản đồ XRD của MnCo_2S_4 -NPs xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu này, cho thấy vật liệu được tổng hợp thành công với độ tinh thể tốt. Đối với composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, giản đồ XRD thể hiện đồng thời các đỉnh đặc trưng của MnCo_2S_4 -NPs và rGO, cho thấy hai thành phần cùng tồn tại độc lập trong cấu trúc composite. Tuy nhiên, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của composite thấp hơn so với các mẫu đơn

lẽ, điều này có thể liên quan đến sự phân tán tốt của các hạt nano MnCo_2S_4 trên nền rGO cũng như tương tác giao diện giữa hai pha vật liệu.



Hình 3.49. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu rGO, MnCo_2S_4 và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

Hình 3.50 trình bày kết quả phân tích EDS và bản đồ phân bố nguyên tố của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Kết quả EDX cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Co, Mn, S, C và O trong mẫu composite. Tỷ lệ nguyên tử của Co/Mn thu được xấp xỉ 8,07/3,84, gần nhất với công thức MnCo_2S_4 . Bản đồ phân bố nguyên tố cho thấy các nguyên tố C, Mn, Co và S được phân bố khá đồng đều trên toàn bộ bề mặt mẫu. Điều này chứng tỏ các hạt nano MnCo_2S_4 -NPs đã được neo bám và phân tán đồng đều trên các lớp rGO, đồng thời không xuất hiện hiện tượng kết tụ cục bộ đáng kể. Sự phân bố đồng đều này góp phần tạo nên cấu trúc composite ổn định, thuận lợi cho quá trình vận chuyển điện tích và khuếch tán ion điện ly trong quá trình hoạt động điện hóa.



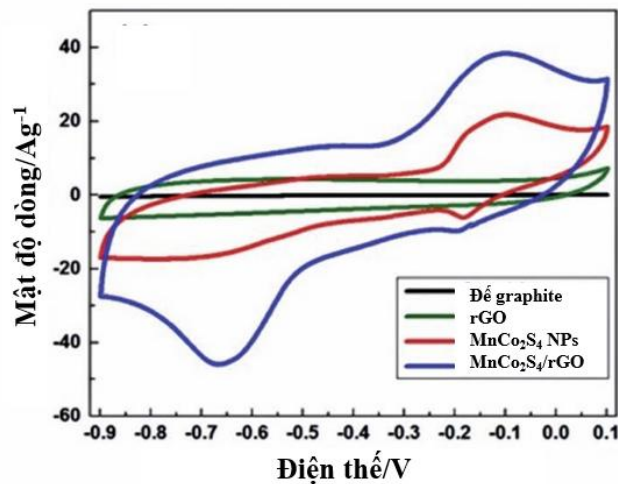
Hình 3.50. Phổ EDX và bản đồ phân bố thành phần nguyên tố của mẫu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

3.3.2.2. Khảo sát tính điện hóa

Hình 3.51 trình bày đường CV của đế graphite và các điện cực rGO, MnCo_2S_4 –NPs và composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Kết quả cho thấy đế graphite đóng góp không đáng kể vào điện dung của điện cực trong quá trình khảo sát. Đường CV của rGO có hình dạng chữ nhật và không xuất hiện các đỉnh oxi hóa khử, đặc trưng cho cơ chế tích trữ năng lượng theo kiểu tụ điện lớp kép (EDLC), tương tự các vật liệu nền carbon thông thường. Ngược lại, đường CV của điện cực MnCo_2S_4 –NPs không còn dạng chữ nhật mà xuất hiện các cặp đỉnh oxi hóa–khử rõ rệt, phản ánh cơ chế giả tụ điện chi phối, liên quan đến các phản ứng Faraday thuận nghịch của các cặp oxi hóa–khử $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ và $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ [58], [105].

Đối với vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, đường CV thể hiện đồng thời đặc trưng của cả tụ điện lớp kép và giả tụ điện, với hình dạng vừa gần chữ nhật vừa có các cặp đỉnh oxi hóa–khử rõ ràng. Đáng chú ý, cường độ đỉnh cathode của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cao hơn so với điện cực MnCo_2S_4 –NPs đơn lẻ, cho thấy sự cải thiện đáng kể về hoạt động điện hóa khi kết hợp với rGO.

Tại cùng tốc độ quét 5 mV s^{-1} , điện dung riêng của các điện cực rGO, MnCo_2S_4 –NPs và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ lần lượt đạt 409, 2097 và 3339 F g^{-1} . Giá trị điện dung vượt trội của composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho thấy hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt giữa hai thành phần. Trong cấu trúc composite, các hạt nano MnCo_2S_4 –NPs đóng vai trò ngăn cản sự tái xếp chồng của các lớp rGO, đồng thời rGO giúp phân tán và hạn chế hiện tượng kết tụ của MnCo_2S_4 –NPs. Nhờ đó, vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sở hữu diện tích bề mặt hiệu dụng lớn hơn và số lượng vị trí hoạt động điện hóa nhiều hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trao đổi điện tích với dung dịch điện ly.



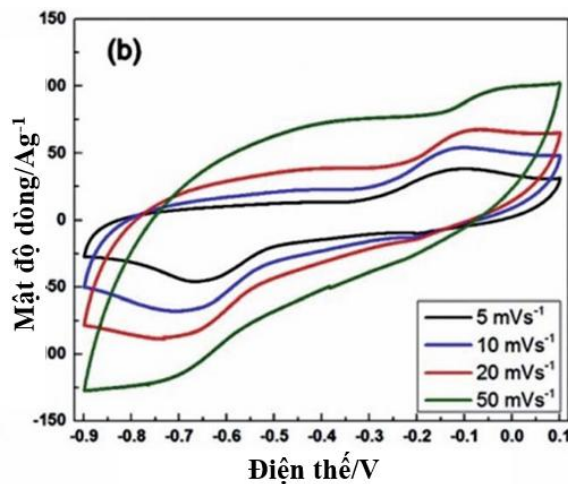
Hình 3.51. Đường CV của các điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4 –NPs ở tốc độ quét 5mVs^{-1}

Hình 3.52 trình bày các đường CV của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau từ 5 đến 50 mVs^{-1} trong khoảng thế làm việc từ -0.9 đến $+0.1\text{V}$. Hình dạng các đường CV cho thấy sự kết hợp giữa dạng gần chữ nhật đặc trưng cho cơ chế tụ điện lớp kép và các cặp đỉnh oxi hóa–khử liên quan đến quá trình giả tụ điện. Điều này cho thấy, ngay cả ở tốc độ quét cao, điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn duy trì đồng thời hai cơ chế tích trữ năng lượng với động học chuyển điện tích thuận lợi.

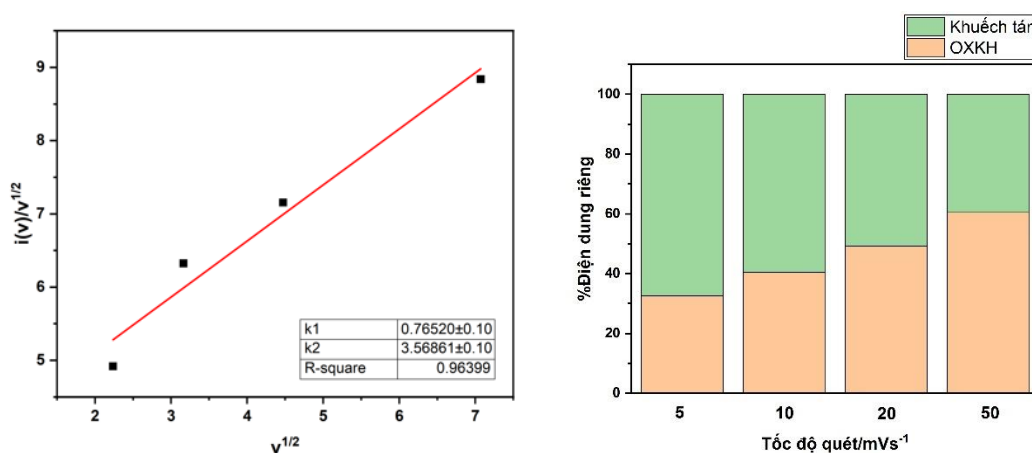
Khi tốc độ quét tăng, mật độ dòng tăng tương ứng, phản ánh khả năng khuếch tán và vận chuyển ion hiệu quả của dung dịch điện ly vào cấu trúc điện cực. Đồng thời, các đỉnh oxi hóa có xu hướng dịch chuyển về phía điện thế dương hơn, trong khi các đỉnh khử dịch chuyển về phía điện thế âm hơn khi tốc độ quét tăng. Hiện tượng này được quy cho hiệu ứng phân cực điện cực và sự gia tăng điện trở động học, vốn thường gặp trong các hệ điện cực giả tụ điện khi quá trình trao đổi điện tích không kịp cân bằng hoàn toàn ở tốc độ quét cao.

Phương pháp Dunn được sử dụng để phân tích mối quan hệ giữa dòng điện đáp ứng (i) và tốc độ quét (v) tại một điện thế xác định, từ đó tách riêng đóng góp của các cơ chế tích trữ năng lượng khác nhau trong điện cực [118]. **Hình 3.53** biểu diễn sự phụ thuộc của đại lượng $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ ở điện thế cố định $-0,5\text{V}$ qua đó cho phép xác định phần điện dung đóng góp bởi quá trình oxi hóa–khử bề mặt và quá trình khuếch tán ion trong khối vật liệu. **Bảng 3.9** chỉ ra tỉ lệ đóng góp của 2 cơ chế tích trữ năng lượng bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán ở các tốc độ quét khác nhau. Các kết quả này cho thấy $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ là điện cực lai, trong đó

quá trình khuếch tán chiếm ưu thế hơn so với quá trình điện dung thuần túy tại bề mặt điện cực. Khi tốc độ quét tăng, điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán giảm. Khả năng chuyển đổi từ cơ chế khuếch tán sang điện dung khi tăng tốc độ quét cho thấy điện cực có thể đạt công suất cao ở tốc độ nhanh và lưu trữ năng lượng lớn ở tốc độ chậm. Hệ số tương quan gần bằng 1 cho thấy mối quan hệ giữa các điểm dữ liệu và đường hồi quy tuyến tính là tương đối tốt, xác nhận sự phù hợp của mô hình Dunn để phân tích động học của điện cực.



Hình 3.52. Đường CV của điện cực composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau

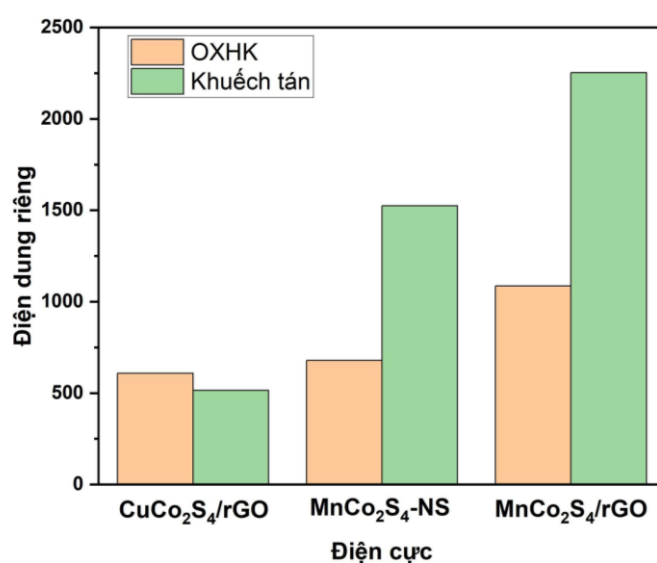


Hình 3.53. Sự phụ thuộc $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và điện dung bị kiểm soát bởi mỗi quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$

Bảng 3.9. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau

Tốc độ quét (mVs^{-1})	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt (%)	Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán (%)
5	32,54	67,46
10	40,55	59,45
20	49,10	50,90
50	60,40	39,60

Hình 3.54 so sánh điện dung riêng tương ứng với mỗi quá trình tích trữ của các điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4 và MnCo_2S_4 . Kết quả cho thấy điện dung riêng do quá trình khuếch tán của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ tương đương $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ và thấp hơn đáng kể so với của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Tuy nhiên, đóng góp từ các phản ứng oxi hóa-khử thuận nghịch của CuCo_2S_4 lại thấp hơn rõ rệt so với điện cực chứa MnCo_2S_4 , điều này cho thấy hoạt tính giả tụ điện hóa của hệ Cu–Co–S kém hơn hệ Mn–Co–S.



Hình 3.54. So sánh điện dung riêng của hai cơ chế tích trữ năng lượng của các điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4 và MnCo_2S_4 ở tốc độ quét 5mVs^{-1} .

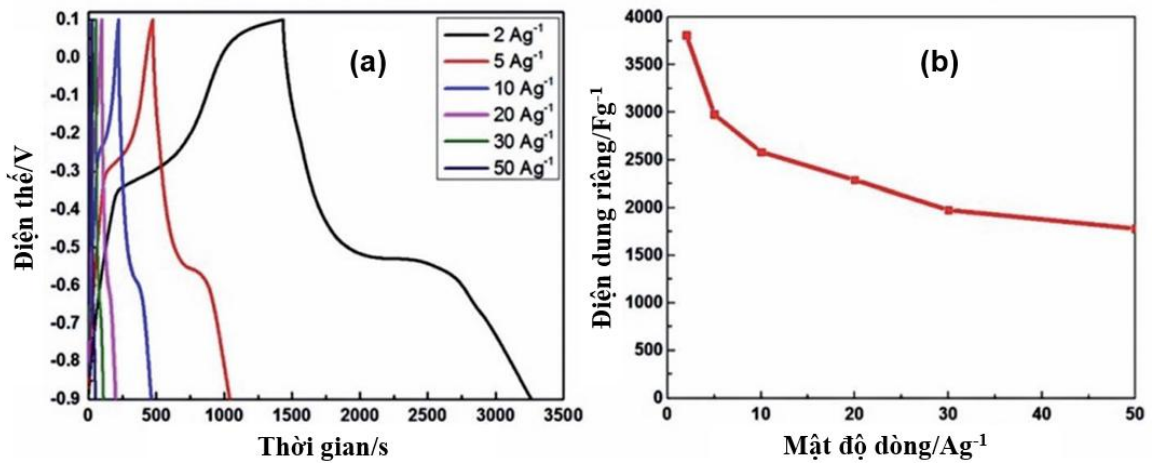
Kết quả này khẳng định rằng sự thay đổi thành phần hóa học, cụ thể là việc thay thế Cu bằng Mn, đã góp phần làm tăng đáng kể mật độ các trạng thái oxi hóa hoạt động, từ đó nâng cao đặc tính giả tụ điện hóa của vật liệu. Bên cạnh đó, việc tích hợp rGO vào hệ MnCo_2S_4 giúp gia tăng rõ rệt điện dung của cả hai cơ chế tích trữ

năng lượng, bao gồm điện dung bề mặt và điện dung khuếch tán. Điều này cho thấy rGO không chỉ cải thiện độ dẫn điện, mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình vận chuyển ion và điện tử, qua đó tối ưu hóa hiệu suất điện hóa tổng thể của điện cực.

Hình 3.55a chỉ ra các đường phóng nạp dòng tĩnh của vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, trong khi **hình 3.55b** so sánh sự thay đổi điện dung riêng của vật liệu này ở các mật độ dòng phóng nạp khác nhau. Điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt giá trị cực đại $3812,5 \text{ Fg}^{-1}$ ở mật độ dòng 2 Ag^{-1} . Khi mật độ dòng tăng, điện dung riêng giảm dần và đạt các giá trị lần lượt là 2976,8; 2582,7; 2288,9; 1976,4 và $1780,8 \text{ Fg}^{-1}$ tương ứng với các mật độ dòng 5, 10, 20, 30, và 50 Ag^{-1} . Sự suy giảm điện dung riêng ở mật độ dòng cao chủ yếu do sự giới hạn động học, khi các ion trong dung dịch điện ly không kịp khuếch tán sâu vào toàn bộ thể tích vật liệu điện cực. Tuy nhiên, ngay cả tại mật độ dòng lớn lên đến 50 Ag^{-1} , điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn duy trì ở mức rất cao, cho thấy khả năng đáp ứng công suất và hoạt động điện hóa vượt trội của vật liệu composite.

Hiệu suất điện hóa nổi bật này có thể được quy cho sự kết hợp giữa (i) cấu trúc nano của các hạt MnCo_2S_4 giúp tăng diện tích bề mặt tiếp xúc với dung dịch điện ly, (ii) độ dẫn điện cao của rGO tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình vận chuyển điện tử, và (iii) sự đa dạng các trạng thái oxi hóa của các ion Co và Mn, góp phần tăng cường các phản ứng oxi hóa–khử thuận nghịch.

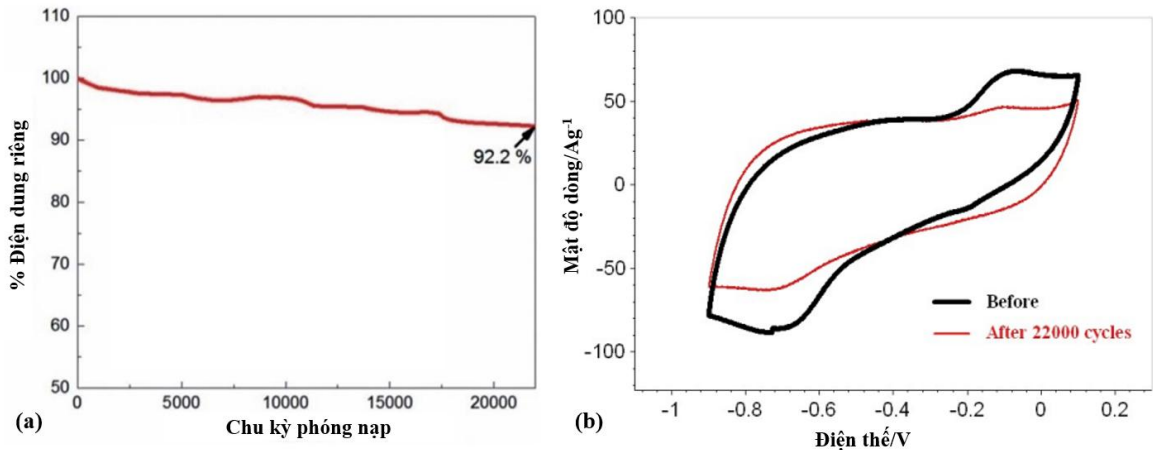
Quan sát các đường GCD cho thấy thời gian phóng điện nhìn chung dài hơn thời gian nạp, gợi ý rằng trong quá trình tích trữ năng lượng có thể tồn tại một số phản ứng phụ hoặc phản ứng bán thuận nghịch trên bề mặt điện cực. Các phản ứng này nhiều khả năng liên quan đến sự tham gia của các nhóm chức bề mặt như $-\text{CO}-$, $-\text{COOH}$, BF_4^- hình thành sau quá trình trao đổi phối tử với NOBF_4 hoặc trong quá trình khử GO bằng axit ascorbic, như đã được đề cập trong các phần phân tích cấu trúc và hóa học bề mặt trước đó.



Hình 3.55. (a) Đường phóng-nạp dòng không đổi GCD của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ và (b) điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau.

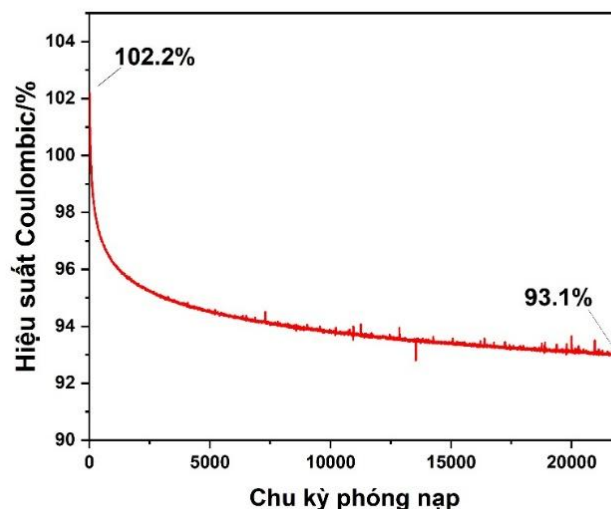
Để đánh giá độ bền chu kỳ, điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được tiến hành phóng nạp ở mật độ dòng 50 Ag^{-1} , kết quả được trình bày trong **hình 3.56**. Sau 22000 chu kỳ, điện dung riêng của điện cực vẫn duy trì 92.2% so với giá trị ban đầu (**Hình 3.56a**) cho thấy độ ổn định cao của vật liệu composite. So sánh các đường CV của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp (**Hình 3.56b**) cho thấy hình dạng tổng thể của đường CV vẫn được bảo toàn, với đặc trưng gần chữ nhật của cơ chế tích trữ điện tích lớp kép. Tuy nhiên, cường độ các đỉnh oxi hóa–khử giảm đáng kể sau quá trình phóng nạp, phản ánh sự suy giảm một phần đóng góp của cơ chế giả tụ điện hóa theo thời gian. Điều này cho thấy mặc dù vật liệu vẫn duy trì khả năng lưu trữ năng lượng hiệu quả, nhưng hoạt tính oxi hóa–khử bề mặt có xu hướng suy yếu sau nhiều chu kỳ phóng–nạp kéo dài.

Sự giảm điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ có thể là do: (i) một phần sulfide kim loại bị chuyển hóa thành hydroxide trong môi trường dung dịch điện ly KOH mà không chuyển hóa ngược lại, (ii) kích thước nano của MnCo_2S_4 –NPs và (iii) các nhóm chức phân cực trên rGO giúp vật liệu composite phân tán tốt trong dung môi phân cực DMF nhưng cũng khiến cho các chất hoạt động điện hóa bị hòa tan trong nước.



Hình 3.56. (a) Độ bền phóng nạp và (b) đường CV của điện cực MnCo_2S_4 – NPs/rGO trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp

Hình 3.57 biểu diễn hiệu suất Coulombic của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ qua nhiều chu kỳ phóng nạp. Hiệu suất Coulombic của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ rất tốt. Sau 22000 chu kỳ, hiệu suất Coulombic của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn đạt đến 93,1 %. Sự sụt giảm hiệu suất Coulombic và giá trị những chu kỳ đầu vượt quá 100 % được cho là do các chất hoạt động bề mặt của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. Các chất hoạt động bề mặt này đã tham gia vào một số phản ứng không mong muốn, đồng thời làm tăng khả năng phân tán của vật liệu điện cực trong dung dịch điện ly. Đây cũng là lí do sự biến đổi hiệu suất Coulombic theo thời gian của hai điện cực MnCo_2S_4 hình tấm và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ khá tương đồng. Sự sụt giảm về hiệu suất Coulombic của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ không đáng kể so với MnCo_2S_4 – NS do sử dụng chất kết dính.



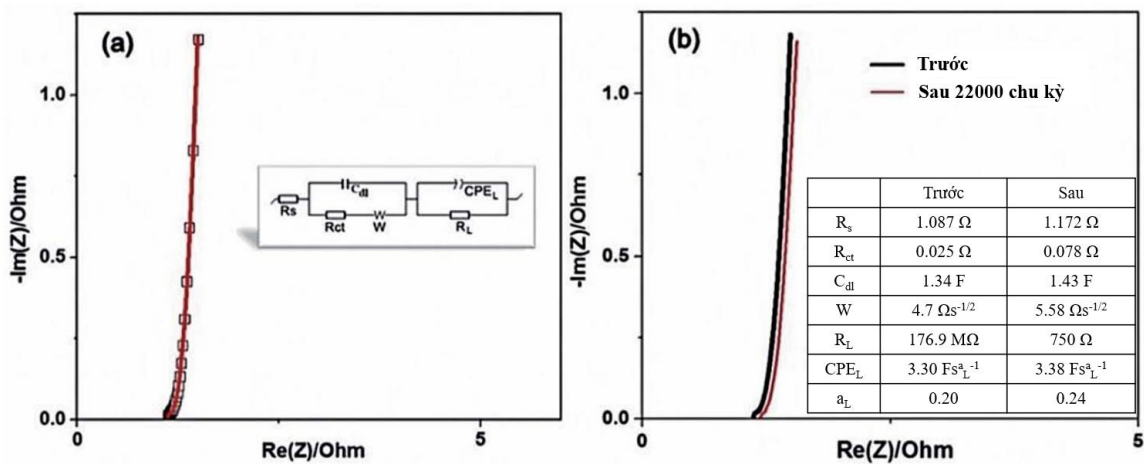
Hình 3.57. Hiệu suất Coulombic của vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

Các công trình gần đây về vật liệu MnCo_2S_4 kết hợp với rGO đều tập trung khai thác hiệu ứng hiệp đồng giữa pha sulfide đa kim loại dẫn điện cao và mạng rGO có độ linh động điện tử lớn, nhằm cải thiện đáng kể khả năng tích trữ năng lượng của điện cực siêu tụ điện. Manikandan và cộng sự [137] đã tổng hợp vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ bằng phương pháp thủy nhiệt, thu được điện dung riêng 1715 F g^{-1} tại 1 A g^{-1} và hiệu suất Coulombic 98,2 %, duy trì 90,6 % dung lượng sau 5000 chu kỳ phóng nạp, phân tích Dunn cho thấy khoảng 65 % điện dung bị kiểm soát bởi các phản ứng oxi hóa–khử bề mặt. Adhikari và cộng sự [138] thiết kế vật liệu nano $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ với cấu trúc bề mặt được điều khiển ở mức nguyên tử, thu được điện dung riêng 1820 F g^{-1} tại 1 A g^{-1} , duy trì hơn 88 % dung lượng sau 8000 chu kỳ, hiệu suất Coulombic xấp xỉ 99 %, trong đó điện dung giả tụ điện hóa chiếm khoảng 60 %. Nhóm nghiên cứu của Aslani [139] báo cáo điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ phủ trên bột nickel có điện dung riêng 1960 F g^{-1} tại 2 A g^{-1} , hiệu suất Coulombic 99,1% và độ bền 92% sau 10.000 chu kỳ, thể hiện sự phối hợp hiệu quả giữa cơ chế khuếch tán ion và điện dung bề mặt.

So với các nghiên cứu trên, vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong luận án thể hiện hiệu suất điện hóa vượt trội hơn. Cụ thể, điện dung riêng cực đại $3812,5 \text{ F g}^{-1}$ tại 2 A g^{-1} , và điện cực vẫn duy trì $1780,8 \text{ F g}^{-1}$ ở mật độ dòng cao 50 A g^{-1} , và chỉ suy giảm 7,8 % sau 22.000 chu kỳ phóng nạp, cho thấy độ ổn định chu kỳ cao hơn 2–3 lần so với các công trình tương tự. Hiệu suất Coulombic của điện cực đạt gần 100 %, trong khi điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt chiếm khoảng 60–65 %, phản ánh sự cân bằng tối ưu giữa khuếch tán ion trong khối vật liệu và phản ứng Faradaic trên bề mặt hoạt động. Kết quả này chứng tỏ rằng cấu trúc nano kết hợp chặt chẽ giữa các hạt MnCo_2S_4 và tấm rGO trong luận án không chỉ mang lại mật độ năng lượng cao hơn rõ rệt, mà còn duy trì độ bền phóng nạp và hiệu suất Coulombic ổn định vượt trội, khẳng định ưu thế của phương pháp tổng hợp và tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong các siêu tụ điện năng lượng cao và công suất lớn.

Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp được biểu diễn trong **hình 3.58**. Đồ thị Nyquist bao gồm cả cung bán nguyệt ở vùng tần số cao và đường thẳng ở vùng tần số thấp. Kích thước nhỏ của cung bán nguyệt cho thấy điện trở chuyển điện tích thấp, trong khi độ dốc lớn của đường thẳng phản ánh khả năng khuếch tán các ion hiệu quả của dung dịch

điện ly vào điện cực. Sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ bao gồm: điện trở dung dịch R_s , điện trở chuyển điện tích R_{ct} , điện trở rò R_L , điện dung lớp kép C_{dl} , phần tử pha không đổi của tụ điện không lý tưởng CPE_L (gây ra ở vị trí liên kết giữa chất hoạt động và đế graphite), và trở kháng khuếch tán Warburg W . Trước quá trình thử nghiệm phóng nạp, các giá trị $R_s = 1,087 \, \Omega$ và $R_{ct} = 0,025 \, \Omega$, cho thấy khả năng dẫn điện và trao đổi điện tích rất tốt của điện cực. Sau 22.000 chu kỳ, các giá trị này tăng nhẹ lên $R_s = 1,172 \, \Omega$ và $R_{ct} = 0,078 \, \Omega$, nhưng vẫn duy trì ở mức thấp, một lần nữa khẳng định hoạt động điện hóa hiệu quả và độ ổn định lâu dài của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.



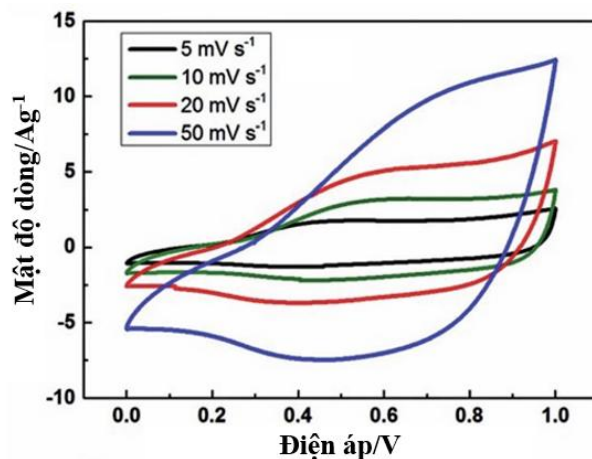
Hình 3.58. (a) Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, (b) so sánh phổ tổng trở và các thông số mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp.

3.3.2.3. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện

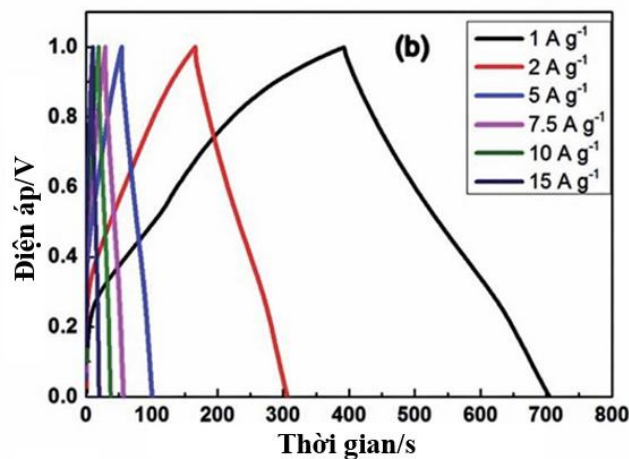
Siêu tụ điện đối xứng được thiết kế từ hai điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sử dụng màng ngăn cellulose và dung dịch điện ly KOH 6M. Các đặc tính điện hóa của thiết bị được khảo sát trong hệ hai điện cực nhằm đánh giá khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu.

Hình 3.59 trình bày đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau. Khi tốc độ quét tăng, đường CV được mở rộng dần nhưng vẫn duy trì được hình dạng ban đầu. Điều này cho thấy động học phóng-nạp nhanh và tính ổn định tốt của thiết bị. Thiết bị hoạt động ổn định trong cửa sổ điện thế rộng 1,0 V, phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu mật độ năng lượng cao.

Hình 3.60 chỉ ra các đường phóng-nạp dòng tĩnh GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau. Điện dung riêng của siêu tụ điện lần lượt đạt các giá trị 316,2; 288,7; 244,7; 222,6; 200,0 và 157,7 Fg^{-1} tương ứng ở các mật độ dòng 1; 2; 5; 7,5; 10 và 15 Ag^{-1} . Tại điểm chuyển tiếp từ quá trình nạp sang phóng ở điện áp đỉnh 1,0 V, xuất hiện một độ sụt áp tức thời (IR drop) do sự đảo chiều dòng điện. Ngay cả tại mật độ dòng cao nhất, độ sụt áp này vẫn tương đối nhỏ, cho thấy siêu tụ điện có trở kháng trong thấp và khả năng dẫn điện hiệu quả, phù hợp cho các ứng dụng công suất cao.



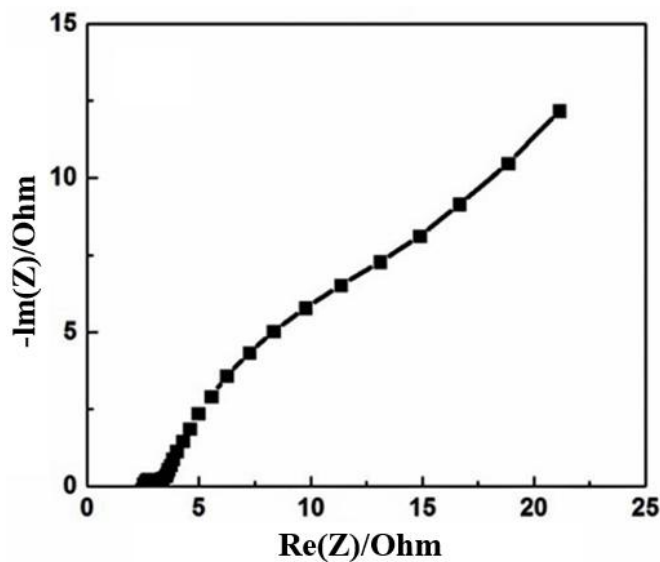
Hình 3.59. Đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau.



Hình 3.60. Đường phóng-nạp GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau.

Hình 3.61 chỉ ra đồ thị Nyquist của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$. giá trị nội trở của thiết bị ($R_s=2,5\Omega$) tương đối thấp, cho thấy siêu tụ điện có độ dẫn điện tốt và tổn thất công suất nhỏ ở vùng tần số cao. Đáng chú ý, sự vắng mặt của vòng bán nguyệt ở vùng tần số trung bình gợi ý rằng quá trình chuyển điện tích diễn ra rất nhanh trên bề mặt điện cực và không phải là yếu tố giới hạn tốc độ.

Ở vùng tần số thấp, đồ thị có xu hướng nghiêng và không hoàn toàn thẳng đứng, phản ánh rằng quá trình tích trữ và giải phóng điện tích vẫn chịu ảnh hưởng một phần bởi trở kháng khuếch tán của các ion điện ly vào sâu trong cấu trúc điện cực. Hiện tượng này là đặc trưng thường gặp đối với các điện cực chế tạo từ vật liệu cấu trúc nano có diện tích bề mặt lớn và hệ lỗ xốp phức tạp, nơi quá trình khuếch tán ion đóng vai trò quan trọng trong cơ chế lưu trữ năng lượng tổng thể.

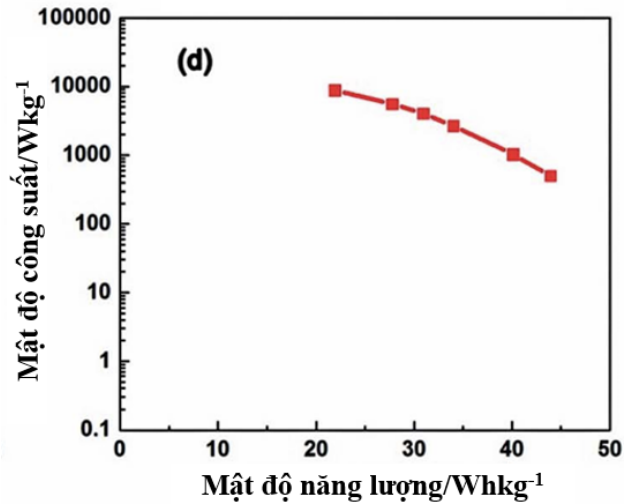


Hình 3.61. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

Hình 3.62 biểu diễn đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, thể hiện mối quan hệ giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất của thiết bị. Siêu tụ điện đạt mật độ năng lượng cực đại $43,91 \text{ Wh kg}^{-1}$, tương ứng với mật độ công suất 505 W kg^{-1} . Khi mật độ năng lượng giảm xuống $21,9 \text{ Wh kg}^{-1}$, mật độ công suất tăng lên và đạt giá trị lớn nhất 8762 W kg^{-1} , cho thấy khả năng phóng-nạp nhanh và đáp ứng tốt ở chế độ công suất cao.

Trên đồ thị Ragone tiêu chuẩn, thiết bị nằm ở vùng trung gian giữa siêu tụ điện lớp kép truyền thống và siêu tụ/pin lai. Khi so sánh với các siêu tụ điện thương mại như Maxwell và Skeleton Technologies, thường có mật độ năng lượng trong khoảng $4\text{--}10 \text{ Wh kg}^{-1}$ và mật độ công suất tối đa khoảng $10\,000\text{--}20\,000 \text{ W kg}^{-1}$, siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ thể hiện mật độ năng lượng cao gấp hơn 4 lần, trong khi mật độ công suất tương đương hoặc cao hơn. So với các siêu tụ điện của Kyocera-AVX ($0,4\text{--}6 \text{ Wh kg}^{-1}$) và các siêu tụ điện lai thương mại (Li-ion capacitors) với năng lượng khoảng $20\text{--}30 \text{ Wh kg}^{-1}$, siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ vẫn đạt giá trị năng lượng vượt trội, đồng thời duy trì khả năng phóng nạp nhanh ổn định. Như vậy, siêu tụ điện đối xứng

$\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ thể hiện hiệu suất tổng hợp vượt trội, kết hợp mật độ năng lượng cao hơn đáng kể so với phần lớn các siêu tụ điện thương mại cùng với mật độ công suất tiệm cận các thiết bị EDLC cao cấp, qua đó khẳng định tiềm năng ứng dụng thực tế của thiết bị trong các hệ lưu trữ năng lượng yêu cầu công suất lớn và hiệu suất cao.



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

Đồ thị Ragone của hai mẫu siêu tụ điện chế tạo được đều thể hiện rõ đặc tính của thiết bị lai, khi mật độ năng lượng đạt được cao hơn đáng kể so với các siêu tụ điện lớp kép truyền thống. Trong đó, siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ đại diện cho hướng tiếp cận tập trung vào việc gia tăng mật độ năng lượng, đồng thời vẫn duy trì được mật độ công suất ở mức cao. Ngược lại, siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ mang đặc trưng của hệ giả tụ điện điển hình, ưu tiên khả năng phóng– nạp nhanh và độ ổn định, phù hợp với các ứng dụng yêu cầu khả năng cấp công suất đỉnh lớn.

Trong các nghiên cứu liên quan, Manikandan và cộng sự [137] chế tạo thiết bị bất đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}//\text{AC}$, đạt mật độ năng lượng $32,8 \text{ Wh kg}^{-1}$ tại mật độ công suất 800 W kg^{-1} , và vẫn duy trì 21 Wh kg^{-1} ở 6000 W kg^{-1} , với độ bền 90,6 % sau 5000 chu kỳ phóng– nạp. Adhikari và cộng sự [138] phát triển cấu trúc $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ được điều khiển bề mặt ở mức nguyên tử, cho mật độ năng lượng cực đại 64 Wh kg^{-1} tại 799 W kg^{-1} ; tuy nhiên, do cấu hình bất đối xứng, hiệu suất ổn định suy giảm rõ rệt sau 8000 chu kỳ. Aslani và cộng sự [139] sử dụng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ phủ trên bột niken, thu được mật độ năng lượng $41,2 \text{ Wh kg}^{-1}$ tại 450 W kg^{-1} và duy trì hơn 90 % dung lượng sau 10.000 chu kỳ, song hiệu suất giảm nhanh ở vùng công suất cao. Tương tự, Elshahawy và cộng sự [140] chế tạo siêu tụ điện lai $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}//\text{AC}$, đạt mật

độ năng lượng $36,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ tại 375 W kg^{-1} , giảm còn 17 Wh kg^{-1} ở 7500 W kg^{-1} , với độ bền khoảng 85% sau 8000 chu kỳ.

So với các công trình nêu trên, siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO} // \text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong luận án đạt mật độ năng lượng tối đa $43,91 \text{ Wh kg}^{-1}$ tại mật độ công suất 505 W kg^{-1} , và vẫn duy trì trên 20 Wh kg^{-1} ở mật độ công suất vượt 10.000 W kg^{-1} , cùng độ bền 92% sau 22.000 chu kỳ phóng– nạp. Những kết quả này cho thấy thiết bị trong luận án không chỉ đạt sự cân bằng tối ưu giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất, mà còn thể hiện độ ổn định lâu dài vượt trội so với phần lớn các siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đã được báo cáo.

Hiệu suất vượt trội này được cho là bắt nguồn từ sự phân tán đồng nhất của các hạt MnCo_2S_4 trên các tấm rGO và cấu trúc nano liên kết chặt chẽ, tạo ra mạng dẫn điện liên tục và các kênh khuếch tán ion hiệu quả, qua đó nâng cao toàn diện hiệu năng điện hóa của thiết bị.

Tóm tắt kết quả phần 3.3

Trong phần này, các vật liệu MnCo_2S_4 với hình thái nano tấm ($\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$), hạt nano ($\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NPs}$) và composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đã được tổng hợp và nghiên cứu một cách hệ thống. Kết quả phân tích cấu trúc và hình thái (SEM, TEM, XRD, EDX) xác nhận cả ba vật liệu đều hình thành pha spinel đặc trưng của MnCo_2S_4 , trong đó $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ có cấu trúc tấm siêu mỏng xấp xỉ mở, còn $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ thể hiện cấu trúc lai với các tấm MnCo_2S_4 phân tán đồng đều trên nền rGO dẫn điện.

Các khảo sát điện hóa cho thấy hình thái và cấu trúc vật liệu ảnh hưởng mạnh đến hiệu năng tích trữ năng lượng. $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$ thể hiện điện dung riêng cao và khả năng chịu tải dòng tốt nhờ cơ chế giả tụ chiếm ưu thế, trong khi $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NPs}$ có hiệu suất thấp hơn do hạn chế về diện tích bề mặt và khuếch tán ion. Đáng chú ý, vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ cho hiệu suất vượt trội với điện dung riêng cực đại $3812,5 \text{ Fg}^{-1}$ tại 2 Ag^{-1} , duy trì giá trị cao ở mật độ dòng lớn và độ bền 92,2 % sau 22.000 chu kỳ, cùng điện trở truyền điện tích thấp.

Khi ứng dụng trong siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO} // \text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, thiết bị đạt mật độ năng lượng tối đa $43,91 \text{ Whkg}^{-1}$ tại 505 Wkg^{-1} , cho thấy sự cân bằng hiệu quả giữa mật độ năng lượng và công suất. Nhìn chung, phần 3.3 khẳng định rằng việc kiểm soát hình thái và kết hợp với rGO là chiến lược hiệu quả để nâng cao toàn

điện hiệu năng điện hóa của MnCo_2S_4 , mở ra tiềm năng ứng dụng trong các siêu tụ điện hiệu suất cao và ổn định lâu dài.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án đã tổng hợp thành công năm hệ vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp và chế tạo các điện cực lai tương ứng bằng phương pháp in 3D trực tiếp. Cách tiếp cận này cho phép hình thành các điện cực có cấu trúc nano liên kết chặt chẽ, độ dẫn điện cao và độ ổn định cơ học tốt. Tất cả các điện cực đều thể hiện cơ chế tích trữ năng lượng lai, bao gồm sự kết hợp giữa quá trình khuếch tán ion và các phản ứng điện dung/giả tụ điện hóa.

Vật liệu CoS được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt một bước có cấu trúc nano tấm xếp lớp, độ tinh thể hóa cao và hình thái đồng đều. Điện cực CoS/CNT đạt điện dung riêng lớn nhất $380,5 \text{ F g}^{-1}$ tại mật độ dòng $2,5 \text{ A g}^{-1}$ và chỉ suy giảm 7,3 % sau 3000 chu kỳ phóng-nạp ở 50 A g^{-1} , cho thấy độ ổn định điện hóa tốt và cơ chế tích trữ lai giữa hấp phụ ion và phản ứng oxi hóa-khử của cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$.

So với CoS tổng hợp thủy nhiệt, vật liệu CoS điều chế bằng phương pháp trao đổi anion cho thấy hoạt tính điện hóa được cải thiện rõ rệt. Trong đó, việc sử dụng thiourea làm nguồn lưu huỳnh (CoS-TU) mang lại hiệu suất cao hơn so với sodium sulfide (CoS-SS). Các điện cực CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT đạt điện dung riêng lần lượt là 1236 và 1502 F g^{-1} tại $2,5 \text{ A g}^{-1}$, đồng thời duy trì trên 96 % dung lượng sau 5000 chu kỳ, chứng tỏ hiệu quả tích trữ năng lượng cao nhờ cấu trúc nano đồng nhất và cơ chế khuếch tán-điện dung phối hợp.

Vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ với cấu trúc xốp nano ba chiều được hình thành nhờ sự thăng hoa của phenol trong quá trình tổng hợp, giúp gia tăng diện tích tiếp xúc giữa bề mặt hoạt động và chất điện phân. Nhờ đó, điện cực đạt điện dung riêng 1257 F g^{-1} tại 5 A g^{-1} và vẫn hoạt động ổn định ở mật độ dòng cao tới 125 A g^{-1} , với hiệu suất Coulombic gần 100% và độ suy giảm điện dung không đáng kể sau 20.000 chu kỳ. Kết quả này khẳng định vai trò của cấu trúc xốp nano trong việc nâng cao hiệu suất tích trữ năng lượng theo cả hai cơ chế khuếch tán ion và phản ứng Faradaic.

Vật liệu MnCo_2S_4 -NS được tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ có cấu trúc nano tấm mỏng, đồng đều và liên kết trực tiếp với đế graphite mà không cần chất kết dính. Sự tiếp xúc trực tiếp này giúp tăng cường khả năng truyền dẫn điện tử và cải thiện độ bền cơ học của điện cực. Điện cực MnCo_2S_4 -NS đạt điện dung riêng trên 2000 F g^{-1} tại 2 A g^{-1} và duy trì hơn 90% dung lượng sau 10.000 chu kỳ, thể hiện sự phối hợp hiệu quả giữa khuếch tán ion nhanh và các phản ứng oxi hóa-khử thuận nghịch của các cặp $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ và $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$.

Đặc biệt, vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ thể hiện hiệu suất điện dung vượt trội nhờ hiệu ứng hiệp đồng giữa các hạt MnCo_2S_4 và mạng dẫn điện liên tục của rGO. Sự phân tán đồng đều của các hạt MnCo_2S_4 trên bề mặt rGO không chỉ tăng diện tích tiếp xúc với ion điện ly mà còn hạn chế hiện tượng tái kết tập của các tấm graphene, giúp duy trì cấu trúc ổn định trong quá trình phóng-nạp. Điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt điện dung riêng cực đại $3812,5 \text{ F g}^{-1}$ tại 2 A g^{-1} , vẫn duy trì $1780,8 \text{ F g}^{-1}$ ở 50 A g^{-1} và chỉ suy giảm 7,8% điện dung sau 22.000 chu kỳ, khẳng định hiệu suất điện hóa và độ bền chu kỳ xuất sắc.

Trên cơ sở các điện cực đã chế tạo, hai siêu tụ điện đối xứng $\text{MnCo}_2\text{S}_4//\text{MnCo}_2\text{S}_4$ và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}//\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đã được lắp ráp thành công. Trong đó, thiết bị sử dụng điện cực composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ đạt điện dung riêng $316,2 \text{ F g}^{-1}$ tại 1 A g^{-1} , mật độ năng lượng $43,91 \text{ Wh kg}^{-1}$ và mật độ công suất 505 W kg^{-1} , cho thấy khả năng cân bằng tốt giữa mật độ năng lượng và mật độ công suất. Những kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của các vật liệu và điện cực được phát triển trong luận án cho các hệ siêu tụ điện hiệu suất cao, ổn định và công suất lớn.

KIẾN NGHỊ

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đạt được và những đóng góp của luận án, một số định hướng nghiên cứu và phát triển tiếp theo được đề xuất như sau:

(1) Về vật liệu: Cần mở rộng nghiên cứu sang các hệ sulfide kim loại chuyển tiếp đa kim loại có độ phức tạp cao hơn, đặc biệt là các tổ hợp chứa ba hoặc nhiều nguyên tố nhằm khai thác sâu hiệu ứng hiệp đồng giữa các tâm oxi hóa-khử. Đồng thời, việc tối ưu hóa quy trình tổng hợp để kiểm soát hình thái, cấu trúc nano và mức độ pha tạp cần được chú trọng nhằm nâng cao độ dẫn điện, độ bền cấu trúc và tính ổn định điện hóa lâu dài của vật liệu.

(2) Về công nghệ chế tạo điện cực: Cần tiếp tục hoàn thiện công nghệ in 3D điện cực, tối ưu các thông số in và lựa chọn dung môi thăng hoa an toàn, thân thiện với môi trường. Việc kết hợp các vật liệu sulfide với các vật liệu carbon tiên tiến như CNTs, graphene hoặc rGO hứa hẹn tạo ra các kiến trúc điện cực lai có độ bền cơ học cao hơn, khả năng dẫn điện tốt hơn và hiệu suất tích trữ năng lượng vượt trội.

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

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Tổng hợp thành công và nghiên cứu chi tiết đặc trưng cấu trúc – hình thái – tính năng điện hóa của các hệ vật liệu CoS, CuCo₂S₄/rGO, MnCo₂S₄-NS và MnCo₂S₄/rGO. Các phương pháp tổng hợp tiên tiến như thủy nhiệt, trao đổi anion, phân hủy nhiệt và công nghệ dung môi thăng hoa đã được áp dụng, cho phép kiểm soát hiệu quả kích thước và hình thái nano, đồng thời tạo ra vật liệu có hoạt tính điện hóa cao và độ bền vượt trội.

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

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

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

1. **Ha M Nguyet**, Le TT Tam, Doan T Tung, Nguyen T Yen, Hoang T Dung, Ngo T Dung, Le A Tuan, Phan N Minh, Le T Lu, “*Facile synthesis of MnCo₂S₄ nanosheets as a binder-free electrode material for high performance supercapacitor applications*”, New Journal of Chemistry, 46, 29, 13996-14003, 2022, (SCIE, Q1, IF = 3.3).
2. Le Thi Thanh Tam, Doan Thanh Tung, **Ha Minh Nguyet**, Nguyen Thi Ngoc Linh, Ngo Thanh Dung, Nguyen Van Quynh, Nguyen Van Dang, Dimitra Vernardou, Top Khac Le, Le Anh Tuan, Phan Ngoc Minh, Le Trong Lu, “*High electrochemical performance of ink solution based on manganese cobalt sulfide/reduced graphene oxide nano-composites for supercapacitor electrode materials*”, RSC Advances, 12, 31, 20182-20190, 2022, (SCIE, Q1, IF = 3.9)
3. Doan Thanh Tung, Le Thi Thanh Tam, Hoang Tran Dung, Ngo Thanh Dung, Phan Ngoc Hong, **Ha Minh Nguyet**, Nguyen Van-Quynh, Nguyen Van Chuc, Vu Quoc Trung, Le Trong Lu, Phan Ngoc Minh, “*Freeze gelation 3D printing of rGO-CuCo₂S₄ nanocomposite for high-performance supercapacitor electrodes*”, Electrochimica Acta, 138992, 2021, (SCIE, Q1, IF = 7.3).

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Delsing, F. Häggström, 2018, IoT energy storage – A forecast, *Energy Harvesting and Systems*, 5(3–4), pp. 43–51.
2. T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, 2019, Energy storage data reporting in perspective—guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems, *Advanced Energy Materials*, 9(39), pp. 1902007.
3. Q. Pan, Z. Tong, Y. Su, S. Qin, Y. Tang, 2021, Energy storage mechanism, challenge and design strategies of metal sulfides for rechargeable sodium/potassium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 31(37), pp. 2103912.
4. V. S. Marin, J. C. Ellenbogen, 2006, *Supercapacitors: A brief overview*, MITRE Technical Report.
5. E. Frackowiak, 2007, Carbon materials for supercapacitor application, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(15), pp. 1774–1785.
6. X. Chen, R. Paul, L. Dai, 2017, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *National Science Review*, 4(3), pp. 453–489.
7. M. F. Elshahawy, Y. Gogotsi, 2020, Pseudocapacitive materials for energy storage, *Nature Reviews Materials*, 5(11), pp. 821–838.
8. A. Abbasi, M. Z. Iqbal, J. J. Lee, 2018, Hierarchical MnCo_2S_4 nanostructures for high-performance supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, 259, pp. 145–154.
9. Y. Li, H. Dai, S. Wang, J. Wang, 2019, Spinel-type cobalt-based sulfides for electrochemical energy storage, *Journal of Power Sources*, 414, pp. 210–221.
10. S. L. Candelaria, M. Uchaker, J. Cao, G. Cao, 2012, Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*, 1(2), pp. 195–220.
11. D. Qu, H. Shi, 1998, Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *Journal of Power Sources*, 74(1), pp. 99–107.
12. P. Simon, A. Burke, 2008, Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more, *Electrochemical Society Interface*, 17(1), pp. 38–43.
13. R. Dubey, V. Guruviah, 2019, Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage, *Ionics*, 25(4), pp. 1419–1445.

14. K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, 2004, Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2–3), pp. 287–293.
15. J. A. Fernández, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki, F. Stoeckli, T. A. Centeno, 2008, Performance of mesoporous carbons derived from poly(vinyl alcohol) in electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 175(1), pp. 675–679.
16. Z. Yang, Z. Tian, J. Zhi, H. Ren, 2015, Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications, *Chemical Reviews*, 115(11), pp. 5159–5223.
17. P. Simon, Y. Gogotsi, 2008, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, 7(11), pp. 845–854.
18. Y. Chen, L. Liu, X. Chen, 2025, Characterization of supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes, *ResearchGate*, accessed Oct. 13, 2025.
19. H. Pan, C. K. Poh, Y. P. Feng, J. Lin, 2007, Supercapacitor electrodes from tubes-in-tube carbon nanostructures, *Chemistry of Materials*, 19(25), pp. 6120–6125.
20. A. Izadi-Najafabadi, T. N. Natsuki, T. Hata, H. Futaba, 2010, Extracting the full potential of single-walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 V, *Advanced Materials*, 22(35), pp. E235–E241.
21. E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Béguin, 2000, Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 77(15), pp. 2421–2423.
22. D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, 2006, Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as supercapacitor electrodes, *Nature Materials*, 5(12), pp. 987–994.
23. M. Beidaghi, Y. Gogotsi, 2014, Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, 7(3), pp. 867–884.

24. G. Salunkhe, V. E. Augustyn, V. P. Balducci, 2017, Nanostructured carbon-based materials for supercapacitors, *ChemElectroChem*, 4(1), pp. 46–59.
25. M. Beidaghi, C. Wang, 2012, Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance, *Advanced Functional Materials*, 22(21), pp. 4501–4510.
26. L. Zhang, X. Zhao, 2009, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews*, 38(9), pp. 2520–2531.
27. L.L. Zhang, R. Zhou, X.S. Zhao, 2010, Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 20(29), pp. 5983–5992.
28. Songfeng Pei, Qinwei Wei, Kun Huang, Hui-Ming Cheng, Wencai Ren, 2018, Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation, *Nature Communications*, 9(145), pp. 2261
29. Jiantong Li, Mikael Östling, 2013, Prevention of Graphene Restacking for Performance Boost of Supercapacitors—A Review, *Crystals*, 3(1), pp. 163–190.
30. Yang H., Li Z., Sun G., Jin X., Lu B., Zhang P., Lin T., & Qu L., 2019, Superplastic Air-Dryable Graphene Hydrogels for Wet-Press Assembly of Ultrastrong Superelastic Aerogels with Infinite Macroscale, *Advanced Functional Materials*, 29(26), pp. 1901917.
31. Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, K. J. Ganesh, Weiwei Cai, Paulo J. Ferreira, Adam Pirkle, Robert M. Wallace, Katie A. Cychosz, Matthias Thommes, Dong Su, Eric A. Stach, Rodney S. Ruoff, 2011, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, *Science*, 332(6037), pp. 1537–1541.
32. Li Li Zhang, Xin Zhao, Meryl D. Stoller, Yanwu Zhu, Hengxing Ji, Shanthi Murali, Yaping Wu, Stephen Perales, Brandon Clevenger, Rodney S. Ruoff, 2012, Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors, *Nano letters*, 12(4), pp. 1806–1812.
33. Jeong H. M., Lee J. W., Shin W. H., Choi Y. J., Shin H. J., Kang J. K., & Choi J. W., 2011, Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors

- and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes, *Nano Letters*, 11(6), pp. 2472–2477.
34. Zhao Y., Hu C., Hu Y., Cheng H., Shi G., Qu L., 2012, A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework, *Angewandte Chemie International Edition*, 51(45), pp. 11371–11375.
 35. Wustoni S., Ohayon D., Hermawan A., Nuruddin A., Inal S., Indartono Y. S., Yuliarto B., 2023, Material design and characterization of conducting polymer-based supercapacitors, *Polymer Reviews*, 64(1), pp. 192-250.
 36. Joyita Banerjee, Kingshuk Dutta, M. Abdul Kader, Sanjay K. Nayak, 2019, An overview on the recent developments in polyaniline-based supercapacitors, *Polymers for advanced technologies*, 30(8), pp. 1902-1921.
 37. Yang Huang, Hongfei Li, Zifeng Wang, Minshen Zhu, Zengxia Pei, Qi Xue, Yan Huang, Chunyi Zhi, 2016, Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor, *Nano Energy*, 22, pp. 422-438
 38. Néstor Calabia Gascón, Herman Terryn, Annick Hubin, 2023, The role of PEDOT:PSS in (super)capacitors: A review, *Next nanotechnology*, 2, 100015.
 39. Namsheer K., Rout C. S., 2021, Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications, *RSC Advances*, 11(10), pp. 5659–5697.
 40. Wang G., Zhang L., Zhang J., 2012, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 41(2), pp. 797–828.
 41. Chime U. K., Osegbo O., Onah J. A., Ejikeme P. M., Iwuoha E. I., 2020, Recent progress in nickel oxide-based electrodes for high-performance supercapacitors, *Materials Research Express*, 7(12), pp. 122002.
 42. Zhang X., Liu Y., Wang J., Chen H., 2023, Recent progress in Co₃O₄-based nanomaterials for energy storage, *Nanomaterials*, 13(5), pp. 820.
 43. Meher S. K., Gupta R., Khare N., 2021, Progress in iron oxides based nanostructures for applications in energy storage, *Discover Nano*, 16(1), pp. 97.
 44. Wayu M., 2021, Manganese oxide carbon-based nanocomposite in energy storage applications, *Solids*, 2(2), pp. 232–248.

45. Liang R., Du Y., Xiao P., Cheng J., Yuan S., Chen Y., Yuan J., Chen J., 2021, Transition Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Developments, *Nanomaterials*, 11(5), pp. 1248.
46. An C., Zhang Y., Guo H., Wang Y., 2019, Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives, *Nanoscale Advances*, 1(12), pp. 4644–4658.
47. Asghar A., Khan K., Hakami O., Alamier W. M., Ali S. K., Zelai T., Rashid M. S., Tareen A. K., Al-Harhi E. A., 2024, Recent progress in metal oxide-based electrode materials for safe and sustainable variants of supercapacitors, *Frontiers in Chemistry*, 12, pp. 1402563.
48. Wang Ziya, Wang Fengping, Li Yan, Hu Jianlin, Lu Yanzhen, Xu Mei, 2016, Interlinked multiphase Fe-doped MnO₂ nanostructures: a novel design for enhanced pseudocapacitive performance, *Nanoscale*, 8(13), pp. 7309–7317.
49. Qiu Yongcai, Zhao Yihua, Yang Xiaowei, Li Wanfei, Wei Zhanhua, Xiao Junwu, Leung Siu-Fung, Lin Qingfeng, Wu Hongkai, Zhang Yuegang, Fan Zhiyong, Yang Shihe, 2014, Three-dimensional metal/oxide nancone arrays for high-performance electrochemical pseudocapacitors, *Nanoscale*, 6(7), pp. 3626–3631.
50. Yuan Changzhou, Wu Hao Bin, Xie Yi, Lou Xiong Wen David, 2014, Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 53(6), pp. 1488–1504.
51. Cui Mingjin, Meng Xiangkang, 2020, Overview of transition metal-based composite materials for supercapacitor electrodes, *Nanoscale Advances*, 2(12), pp. 5516–5528.
52. Ensafi Ali A., Moosavifard Seyyed Ebrahim, Rezaei B., Kaverlavani Saeid K., 2018, Engineering onion-like nanoporous CuCo₂O₄ hollow spheres derived from bimetal–organic frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 6, pp. 10497–10506.
53. Zhang Ziyu, Wang Qian, Zhang Haodong, Yang Yanfeng, Liu Yuan, Chen Zhen, Li Bao-Yuan, Hou Yanlin, 2019, Trifunctional of phosphorus-doped NiCo₂O₄ nanowire materials for asymmetric supercapacitor, oxygen evolution reaction, and hydrogen evolution reaction, *ACS Applied Energy Materials*, 2(10), pp. 6745–6754.

54. Long X., Wang Z., Xiao S., An Y., Yang S., 2015, Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage, *Materials Today*, 19(4), pp. 404–420.
55. Xiaoyu Xue, Shuhua Zhang, Hongmei Zhang, 2015, Structures of LDHs Intercalated with Ammonia and the Thermal Stability for Poly(vinyl chloride), *American Journal of Analytical Chemistry*, 6(4), pp. 334–341.
56. Jia S., Wang H., Tang B., Zuo L., Wang W., 2016, High-performance hybrid supercapacitor with 3D hierarchical porous flower-like layered double hydroxide grown on nickel foam as binder-free electrode, *Journal of Power Sources*, 318(4), pp. 76–85.
57. Guo Q., Song X., Li J., Wang P., 2020, Low consumption design of hollow NiCo-LDH nanoflakes derived from MOFs for high-capacity electrode materials, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(7), pp. 1656–1663.
58. M. Zhang, X. Liu, Q. Zhang, 2021, Research progress on the electrode material of transition metal sulfide in the supercapacitor, *Journal of Functional Materials*, 52(1), pp. 1086-1090.
59. T. Kajana, A. Pirashanthan, D. Velauthapillai, A. Yuvapragasam, S. Yohi, P. Ravirajan and M. Senthilnathanan, 2022, Potential transition and post-transition metal sulfides as efficient electrodes for energy storage applications: review, *RSC Advances*, 12(28), pp. 18041-18073.
60. Muharrem Acerce, Damien Voiry, Manish Chhowalla, 2015, Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials, *Nature Nanotechnology*, 10(4), pp. 313-318.
61. Qiong Chen, Hongxing Li, Canying Cai, Sui Yang, Kai Huang, Xiaolin Wei, Jianxin Zhong, 2013, In situ shape and phase transformation synthesis of Co₃S₄ nanosheet arrays for high-performance electrochemical supercapacitors, *RSC Advances*, 3(45), pp. 22922-22926.
62. Peng T., Tian W., Cui C., Wang Z., Xie J., Wang, S., 2014, Hollow spheres: MS₂ (M = Co and Ni) hollow spheres with tunable interiors for high-performance supercapacitors and photovoltaics, *Advanced Functional Materials*, 24(14), pp. 2154-2162.

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

- state asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(41), pp. 20480-20490.
72. Wang Qiufan, Liang Xiao, Yang Depeng, Zhang Daohong, 2017, Facile synthesis of novel CuCo_2S_4 nanospheres for coaxial fiber supercapacitors, *RSC Advances*, 7(48), pp. 29933-29937.
 73. Nguyen Thi Mo; Hoang Phuong Mai; Nguyen Minh Chau; Le Minh Cam, 2022, Synthesis of nickel iron sulfides used as electrode materials for supercapacitors, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 11(2), pp. 1-7.
 74. Ma Fei, Dai Xiaoqiang, Jin Jie, Tie Ning, Dai Yatang, 2020, Hierarchical core-shell hollow $\text{CoMoS}_4@\text{Ni-Co-S}$ nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 331, pp. 135459.
 75. Syed Junaid Ali, Ma Jun, Zhu Baogang, Tang Shaochun, Meng Xiangkang, 2017, Hierarchical multicomponent electrode with interlaced $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflakes wrapped zinc-cobalt sulfide nanotube arrays for sustainable high-performance supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, 7(22), pp. 1701228.
 76. Jin Lei, Liu Ben, Wu Yang, Thanneeru Srinivas, Liu Cong, Kim Young-Sam, He Jie, 2017, Synthesis of Mesoporous CoS_2 and $\text{NiCo}_{1-x}\text{S}_2$ with Superior Supercapacitive Performance Using a Facile Solid-Phase Sulfurization, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(42), pp. 36837–36848.
 77. Zhang Yufei, Ma Mingze, Yang Jun, Sun Chencheng, Su Haiquan, Huang Wei, Dong Xiaochen, 2014, Shape-controlled synthesis of NiCo_2S_4 and their charge storage characteristics in supercapacitors, *Nanoscale*, 6(16), pp. 9824–9831.
 78. Guan Bu Yuan, Le Yu Xiao Wang, Shuyan Song, Xiong Wen David Lou, 2017, Formation of Onion-Like NiCo_2S_4 Particles via Sequential Ion-Exchange for Hybrid Supercapacitors, *Advanced Materials*, 29(6), pp. 1605051.
 79. Moosavifard S. E., Fani S., Rahmanian, M. , 2016, Hierarchical CuCo_2S_4 hollow nanoneedle arrays as novel binder-free electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chemical Communications*, 52(24), pp. 4585–4588.

80. Liu Y., Wen Y., Zhang Y., Wu X., Li H., Chen H., Huang J., Liu G., Peng S., 2020, Reduced CoNi_2S_4 nanosheets decorated by sulfur vacancies with enhanced electrochemical performance for asymmetric supercapacitors, *Science China Materials*, 63(7), pp. 1216–1226.
81. Velayutham R., Manikandan R., Raj C. J., Savariraj A. D., Cho W.J., Jang H.M., Kim B. C., 2021, Rationally designed metal–organic framework templated iron-molybdenum sulfide for high energy density hybrid supercapacitors, *Applied Surface Science*, 570, pp. 151051.
82. Abbasi L., Arvand M., Moosavifard S. E., 2020, Facile template-free synthesis of 3D hierarchical ravine-like interconnected MnCo_2S_4 nanosheet arrays for hybrid energy storage device, *Carbon*, 161, pp. 299–308.
83. Bai Xiaoxia, Hu Xiujie, Zhou Shuyun, Yan Jun, Sun Chenghua, Chen Ping, Li Laifeng, 2013, In situ polymerization and characterization of grafted poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes composite with high electrochemical performances, *Electrochimica Acta*, 87, pp. 394–400.
84. Raicopol Matei, Pruna Alina, Pilan Luisa, 2013, Supercapacitance of Single-Walled Carbon Nanotubes-Polypyrrole Composites, *Journal of Chemistry*, 2013, 367473, pp. 1–7.
85. Li J., Jia Z., Zheng J., Zhang J., Wu G., 2009, Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid, *Journal of Power Sources*, 190(2), pp. 578–586.
86. Ge J., Chen L., Cheng G., Huang Q., Li H., Dai J., Sun D., van Herpt J.F.L.M., Duan H., de Winter L.P.E.M., 2012, A Promising Way To Enhance the Electrochemical Behavior of Flexible Single-Walled Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Films, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(8), pp. 4114–4120.
87. Wang Hualan, Hao Qingli, Yang Xujie, Lu Lude, Wang Xin, 2010, Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(3), pp. 821–828.

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

- networks as binder-free electrodes for asymmetrical supercapacitor, *Applied Surface Science*, 475, pp. 793–802.
97. Iqbal M. F., Ashiq M. N., Zhang M., 2021, Design of Metals Sulfides with Carbon Materials for Supercapacitor Applications: A Review, *Energy Technology*, 9(4), pp. 2000987.
 98. Zhu T., Chen J. S., Wang Y., Lou X. W., 2012, Formation of 1D Hierarchical Structures Composed of Ni_3S_2 Nanosheets on CNTs Backbone for Supercapacitors and Photocatalytic H_2 Production, *Advanced Energy Materials*, 2(11), pp. 1370–1375.
 99. Zhu T., Xia B., Zhou L., Lou X. W., 2012, Arrays of ultrafine CuS nanoneedles supported on a CNT backbone for application in supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry*, 22(16), pp. 7851–7855.
 100. Zheng, Y., Jiao Y., Jaroniec M., Qiao S. Z., 2015, Ultrathin MoS_2 Nanosheets Supported on N-doped Carbon Nanoboxes with Enhanced Lithium Storage and Electrocatalytic Properties, *Angewandte Chemie International Edition*, 127(25), pp. 7503–7506.
 101. Wang Q., Jiao L., Du H., Si Y., Wang Y., Yuan H., 2012, Co_3S_4 hollow nanospheres grown on graphene as advanced electrode materials for supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry*, 22(40), pp. 21387–21391.
 102. Cui Yuhan, Sun Jing, Zhao Lijie, Wang Yining, Wang Jiawei, Wu Yunpeng, Zhang Wenxi, Tang Yuzhe, Fan Zengyuan, Su Zhongmin, 2024, ZIF-derived sulfides with tremella-like core-shell structure for high performance supercapacitors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 660, pp. 1010–1020.
 103. Li C., Yan C., Yang Q., Huo P., 2024, Construction of MOFs derived porous carbon based core-shell hetero-structure electrode for superior asymmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 478, 143835.
 104. Babar Y., Ullah A., Khan M.U., Iqbal S., High-Performance Supercapacitor Electrode Obtained by Directly Bonding 2D Materials: Hierarchal MoS_2 on Reduced Graphene Oxide, , 2020, *Frontiers in Materials*, 7, 580424.

105. Zhang Zhuomin, Zhao Chongjun, Min Shudi, Qian Xiuzhen, 2014, A facile one-step route to RGO/Ni₃S₂ for high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 144, pp. 100–110.
106. Lin L.T.Wu, Sadhasivam T., Wang Y.Yin, Chen T.Yu, Lin J.Yu, Shao LiD., 2018, Ternary Composite Nanosheets with MoS₂/WS₂/Graphene Heterostructures as High-Performance Cathode Materials for Supercapacitors, *ChemElectroChem*, 5(7), pp. 1024-1031.
107. Hou Shuangyue, Lian Yue, Xu Zongying, Wang Dawei, Ban Chaolei, Zhao Jing, Zhang Huaihao, 2020, Construction of ball-flower like NiS₂@MoS₂ composite for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 330, pp. 135208.
108. Uwamahoro E., Jiang G., Yu B., Liu Y., Ma P., 2020, Electrodeposition of Manganese-Nickel-Cobalt Sulfides on Reduced Graphene Oxide/Nickel Foam for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *Journal of Electronic Materials*, 49(2), 922–930.
109. Cui Yuhan, Sun Jing, Zhao Lijie, Wang Yining, Wang Jiawei, Wu Yunpeng, Zhang Wenxi, Tang Yuzhe, Fan Zengyuan, Su Zhongmin, 2024, ZIF-derived sulfides with tremella-like core-shell structure for high performance supercapacitors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 660, pp. 1010–1020.
110. Jin Yanling, Sun Aiyue, Geng Jiahui, Ren Fang, Chen Zhengyan, Pei Lu, Sun Zhen-Feng, Du Yanli, Ren Peng-Gang, 2023, Rational design of nickel-cobalt sulfide nanorods grown on graphene with high performance for supercapacitors, *Diamond and Related Materials*, 137, 110151.
111. Ke Jing Huang, Ji Zong Zhang, Yang Liu, Yan Ming Liu, 2015, Synthesis of reduced graphene oxide wrapped-copper sulfide hollow spheres as electrode material for supercapacitor, *International Journal of Hydrogen energy*, 40(32), pp. 10158-10167.
112. Zhao Yue, Zhang Haiyan, Lin Yingxi, Chen Jianfei, Li Kuan, Cheng Ao, 2020, Design and construction of nickel-cobalt-sulfide nanoparticles in-situ grown on graphene with enhanced performance for asymmetric supercapacitors, *Diamond and Related Materials*, 108, pp. 107925.

113. Cai K., Shi R., Qu T., Liu Q., Li L., Lang X., 2023, Cobalt nickel sulfide anchored on graphene for high performance all-solid-state asymmetric supercapacitors, *Diamond and Related Materials*, 140, 110447.
114. Cai K., Shi R., Qu T., Liu Q., Li L., Lang X., 2023, Cobalt nickel sulfide anchored on graphene for high performance all-solid-state asymmetric supercapacitors, *Diamond and Related Materials*, 140, 110447.
115. Aparna Paul, Prakas Samanta, Haradhan Kolya, Chun-Won Kang, Naresh Chandra Murmu, Tapas Kuila, 2023, Rational design of asymmetric aqueous supercapacitor based on the composites of reduced graphene oxide with manganese-doped nickel sulfide-tin sulfide as positive electrode and manganese sulfide negative electrode, *Journal of Power Sources*, 580, 233352.
116. Adere Tarekegne Habte, Delele Worku Ayele, 2019, Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019(1), 5058163.
117. Lu Le T., Dung Ngo T., Tung Le D., Thanh Cao T., Quy Ong K., Chuc Nguyen V., Maenosono, Shinya, Thanh, Nguyen T. K., 2015, Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: the influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions, *Nanoscale*, 7(46), pp. 19596–19610.
118. Charoen-amornkitt, Patcharawat; Pholauyphon, Wasinee; Suzuki, Takahiro; Tsushima, Shohji, 2024, Perspectives on accurately analyzing cyclic voltammograms for surface- and diffusion-controlled contributions, *Electrochemistry Communications*, 159, 107654.
119. Sharma Swati, Chand Prakash, 2023, Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review, *Results in Chemistry*, 5, 100885.
120. Balducci Andrea, Bélanger Denis, Brousse Thierry, Long Jeffrey W., Sugimoto Wataru, 2017, A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices, *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), pp. A1487–A1488.

121. Aguedo, Juvissan, Lenka Lorencová, Marek Barath, Pavol Farkas, Jan Tkáč, 2020, Electrochemical Impedance Spectroscopy on 2D Nanomaterial MXene Modified Interfaces: Application as a Characterization and Transducing Tool, *Chemosensors*, 8(4), pp. 127.
122. Mei Bing Ang, Munteshari Obaidallah, Lau Jonathan, Dunn Bruce, Pilon Laurent, 2018, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), pp. 194–206.
123. Mathis Tyler S., Narendra Kurra, Xuehang Wang, David Pinto, Patrice Simon, Yury Gogotsi, 2019, Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, *Advanced Energy Materials*, 9(39), pp. 1902007.
124. Dong Wenjun, Xuebin Wang, Bingjie Li, Lina Wang, Benyong Chen, Chaorong Li, Xiao Li, Tierui Zhang, Zhan Shi, 2011, Hydrothermal synthesis and structure evolution of hierarchical cobalt sulfide nanostructures, *Dalton Transactions*, 40(1), pp. 243–248.
125. Wang Qinghong, Jiao Lifang, Du Hongmei, Yang Jiaqin, Huan Qingna, Peng Wenxiu, Si Yuchang, Wang Yijing, Yuan Huatang, 2011, Facile synthesis and superior supercapacitor performances of three-dimensional cobalt sulfide hierarchitectures, *CrystEngComm*, 13(23), pp. 6960-6963.
126. Ying Liu, Lechun Song, Chenze Li, Caicheng Song, Xiang Wu, 2024, Recent Advances in High-Performance Carbon-Based Electrodes for Zinc-Ion Hybrid Capacitors, *Batteries*, 10(11), pp. 396.
127. Xia Xinhui, Zhu Changrong, Luo Jingshan, Zeng Zhiyuan, Guan Cao, Ng Chin Fan, Zhang Hua, Fan Hong Jin, 2014, Synthesis of free-standing metal sulfide nanoarrays via anion exchange reaction and their electrochemical energy storage application, *Small*, 10(4), pp. 766-773.
128. Raha Himadri, Pradhan Debabrata, Guha Prasanta K., 2023, Ultrahigh coulombic efficiency in alkali metal incorporated biomass derived carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 931, pp. 117193.
129. Li Hong-Bin, Xiao Guo-Feng, Zeng Hong-Yan, Cao Xiao-Jue, Zou Kai-Min, Xu Sheng, 2020, Supercapacitor based on the CuCo₂S₄@NiCoAl

- hydrotalcite array on Ni foam with high-performance, *Electrochimica Acta*, 352, pp. 136500.
130. Sedláková Vlasta, Šíkula Jakub, Majzner Jiří, Sedlák Pavel, Kuparowitz Tomáš, Buergler Bernhard, Vašina Petr, 2015, Supercapacitor equivalent electrical circuit model based on charges redistribution by diffusion, *Journal of Power Sources*, 286, pp. 58–65.
 131. Tatsuki Hashimoto, Yoshihiko Kanemitsu, Kenji Sumiyama, 2008, Synthesis of chalcopyrite nanoparticles via thermal decomposition of metal-thiolate, *Materials Transactions*, 49(3), pp. 492-496.
 132. Y. Huang, J. Zhang, Y. Chen, Z. Liu, C. Zhang, 2019, *MnCo₂S₄/FeCo₂S₄ 'lollipop' arrays on a hollow N-doped carbon skeleton as flexible electrodes for hybrid supercapacitors*, *Journal of Materials Chemistry A*, 7(36), pp. 20778–20789.
 133. P. M. Anjana, S. R. Sarath Kumar, R. B. Rakhi, 2023, *MnCo₂S₄ nanoflowers directly grown over nickel foam as cathode for high-performance asymmetric hybrid supercapacitors*, *Journal of Energy Storage*, 61, 106672.
 134. W. Kong, Z. Liu, C. Zhang, H. Zhou, 2022, *Hierarchical MnCo₂S₄/Ni–Co–S with 3D network structure constructed by nanosheets for asymmetric supercapacitor applications*, *SSRN Electronic Journal*.
 135. A. Thirugnanasundar, N. Vijayakumar, 2024, *Design and fabrication of MnCo₂O₄@MnCo₂S₄ Core@Shell nanostructured arrays decorated over rGO sheets for high-performance asymmetric supercapacitor*, *Chemical Physics Impact*, 9, 100734.
 136. Liu W., Niu H., Yang J., Cheng K., Ye K., Zhu K., Wang G., Cao D., Yan J., 2018, Ternary Transition Metal Sulfides Embedded in Graphene Nanosheets as Both the Anode and Cathode for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *Chemistry of Materials*, 30(3), pp. 1055-1068.
 137. Manikandan M., Prasankumar T., Manikandan E., Papanasam E., Ramesh K., Ramesh S., 2024, Hydrothermal synthesis of rGO and MnCoS composite for enhanced supercapacitor application, *Scientific Reports*, 14, pp. 25596.

138. S. Adhikari, G. H. Noh, A. T. Sivagurunathan, D. H. Kim, 2023, *Atomic surface regulated nanoarchitected MnCo_2S_4 @ALD- CoO_x positrode with rich redox active sites for high-performance supercapacitors*, *Chemical Engineering Journal*, 466, 143177.
139. A. Aslani-Vadoud, S. Ghasemi, S. R. Hosseini, 2025, *Nanostructured MnCo_2S_4 /reduced graphene oxide for high performance asymmetric supercapacitor*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36(1), pp. 14041–14056.
140. A. M. Elshahawy, A. M. Youssef, M. A. Khedr, 2017, *Controllable MnCo_2S_4 nanostructures for high-performance hybrid supercapacitor*, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), pp. 13098–13109.

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano sulfide kim loại chuyển tiếp (Co, Cu, Mn) định hướng ứng dụng làm điện cực siêu tụ điện**” 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 9 tháng 3 năm 2026

Tác giả luận án



Hà Minh Nguyệt

LỜI CẢM ƠN

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

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

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

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

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

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày 9 tháng 3 năm 2026

Tác giả luận án



Hà Minh Nguyệt

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC CÁC BẢNG	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH	viii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng	4
1.1.1. Pin	5
1.1.2. Tụ điện	6
1.2. Vật liệu điện cực cho siêu tụ điện	9
1.2.1. Vật liệu siêu tụ điện hóa lớp kép	9
1.2.2. Vật liệu siêu tụ giả điện dung	16
1.2.3. Vật liệu siêu tụ điện lai hóa	28
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	37
2.1. Nguyên liệu và hóa chất	37
2.2. Thực nghiệm	38
2.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở CoS	38
2.2.2. Chế tạo điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4	39
2.2.3. Chế tạo điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4	40
2.2.4. Thử nghiệm chế tạo siêu tụ điện	41
2.3. Phương pháp đặc trưng tính chất	42
2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử	42
2.3.2. Phương pháp tán sắc năng lượng tia X	43
2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X	43
2.3.4. Phổ quang điện tử tia X	43
2.3.5. Phương pháp đo thế zeta	44

<i>2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng</i>	44
<i>2.3.6. Các phương pháp điện hóa</i>	45
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	49
3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu điện cực trên cơ sở CoS	49
<i>3.1.1. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt</i>	49
<i>3.1.2. Vật liệu CoS tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion</i>	62
3.2. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu trên cơ sở CuCo₂S₄	74
<i>3.2.1. Chế tạo điện cực trên cơ sở CuCo₂S₄/rGO</i>	74
<i>3.2.2. Khảo sát tính điện hóa của điện cực CuCo₂S₄/rGO</i>	77
3.3. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu trên cơ sở MnCo₂S₄	83
<i>3.3.1. Vật liệu MnCo₂S₄ –NS</i>	84
<i>3.3.2. Vật liệu MnCo₂S₄/rGO</i>	98
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	114
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	116
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	117
TÀI LIỆU THAM KHẢO	118

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AFM	Atomic force microscope	Kính hiển vi lực nguyên tử
CNT	Carbon nanotube	Ống nano Carbon
CV	Cyclic voltammetry	Quét thế vòng tuần hoàn
Co(acac) ₂	Cobalt acetylacetonate	
DDT	1-dodecanethiol	
DMF	dimethylformamide	
EDLC	Electrochemical Double Layers Capacitor	Siêu tụ điện điện hóa lớp kép
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
EIS	Electrochemical Impedance spectroscopy	Phổ tổng trở
GCD	Galvanostatic charge – discharge	Phóng nạp dòng tĩnh
GO	Graphene oxide	
LDHs	Layered Double Hydroxides	Hydroxide lớp kép
Mn(acac) ₂	Manganese acetylacetonate	
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube	Ống nano carbon đa vách
ODE	1-octadecene	
PVP	Polyvinyl pyrrolidone	
PANI	Polyaniline	
PPy	Polypyrrole	
PTh	Polythiophene	
PEDOT	Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)	
rGO	Reduced graphene oxide	Graphene oxide dạng khử
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SWCNT	Single-walled carbon nanotube	Ống nano carbon đơn vách
SS	Sodium sulfide	

TEM	Transmission electron microscope	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TU	Thioure	
XRD	X-ray diffraction	Nhiều xạ tia X
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Quang phổ quang điện tử tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Thành phần nguyên tử mỗi nguyên tố trong các vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian phản ứng khác nhau	51
Bảng 3.2. Điện dung riêng của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	54
Bảng 3.3. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán và oxy hóa khử bề mặt của điện cực CoS-6/CNT	58
Bảng 3.4. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán và oxy hóa khử bề mặt của các điện cực CoS/CNT ở cùng tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	58
Bảng 3.5. Giá trị các thành phần của mạch tương đương của điện cực CoS/CNT	61
Bảng 3.6. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán của các điện cực Co ₃ O ₄ /CNT, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT ở tốc độ quét 5 mVs ⁻¹	69
Bảng 3.7. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực CuCo ₂ S ₄ /rGO ở các tốc độ quét khác nhau	79
Bảng 3.8. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực MnCo ₂ S ₄ –NS ở các tốc độ quét khác nhau	91
Bảng 3.9. Điện dung bị kiểm soát bởi quá trình oxi hóa khử bề mặt và khuếch tán của điện cực MnCo ₂ S ₄ /rGO ở các tốc độ quét khác nhau	103

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Nguyên lý hoạt động của pin Lithium	6
Hình 1.2. Cơ chế tích điện của siêu tụ điện EDLC	7
Hình 1.3. Các dạng phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch của giả tụ điện hóa	8
Hình 1.4. Biểu đồ Ragone so sánh mật độ năng lượng và mật độ công suất của các thiết bị tích trữ và chuyển hóa năng lượng	9
Hình 1.5. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (a) và đường GCD ở mật độ dòng 0.5 Ag^{-1} của điện cực CNT	11
Hình 1.6. Ảnh SEM của CNT rời (a) và CNT thẳng đứng (b), ảnh minh họa sự khuếch tán của các ion trong điện cực chế tạo từ CNT tối và CNT thẳng đứng	12
Hình 1.7. Sự hình thành các dạng vật liệu carbon từ graphene	13
Hình 1.8. Tổng hợp graphene từ graphite	14
Hình 1.9. So sánh graphene và graphene xốp	15
Hình 1.10. Cấu trúc LDHs	18
Hình 1.11. Đường CV của điện cực Co_3S_4 ở các tốc độ quét khác nhau (a), so sánh đường CV của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng tốc độ quét (b), đường GCD của điện cực Co_3S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (c), so sánh đường GCD của điện cực Co_3O_4 và Co_3S_4 ở cùng mật độ dòng.	20
Hình 1.12. Mô phỏng sự hình thành các cấu trúc khác nhau của vật liệu CoS_2 (a), ảnh SEM và TEM của vật liệu CoS_2 hình cầu rỗng (b-f), đường CV (g), điện dung riêng ở các mật độ dòng khác nhau (h) và độ bền phóng nạp (i) của các vật liệu CoS_2	21
Hình 1.13. Sơ đồ chế tạo vật liệu composite ZCS/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ trực tiếp trên đế Ni xốp (a), nguyên mẫu siêu tụ điện đối xứng (b), đường CV ở các tốc độ quét khác nhau (c), đường GCD ở các mật độ dòng khác nhau (d), độ bền phóng nạp và hiệu suất Coulombic (sau 10000 chu kỳ) (e) của siêu tụ điện, hình ảnh siêu tụ điện trong mạch điện (f)	23

Hình 1.14. Mô tả sự hình thành và phát triển cấu trúc nhiều vỏ rỗng của vật liệu NiCo_2S_4	24
Hình 1.15. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$, (c) điện dung riêng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN}$ ở các mật độ dòng khác nhau và (d) đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-HNN//Carbon}$ hoạt tính khi so sánh với các thiết bị tích trữ năng lượng khác	25
Hình 1.16. Sơ đồ tổng hợp vật liệu MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 (a), ảnh FESEM của tiền chất Mn-Co (b), MnCo_2O_4 (c) và MnCo_2S_4 (d), so sánh điện dung riêng của điện cực MnCo_2O_4 và MnCo_2S_4 ở các mật độ dòng khác nhau (e) và điện dung riêng của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{//Carbon}$ hoạt tính ở các mật độ dòng khác nhau (f)	27
Hình 1.17. Tổng hợp vật liệu composite $\text{VO}(\text{OH})_2/\text{CNT}$	30
Hình 1.18. Quy trình tổng hợp C@MoS_2 (f), ảnh FESEM và TEM của C@MoS_2 (g, h)	31
Hình 1.19. Quy trình tổng hợp $\text{GO/Ni}_2\text{ZnS}_4\text{@NiCo}_2\text{S}_4$	33
Hình 1.20. Đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của vật liệu MoS_2 (a) và MoS_2/rGO (b), mối liên hệ giữa i_p và $v^{1/2}$ của vật liệu MoS_2 (c), bảng so sánh i_p của các vật liệu và để Ni xấp ở cùng tốc độ quét	34
Hình 2.1. Mô hình máy in 3D và các điện cực chế tạo bằng phương pháp in trực tiếp	39
Hình 2.2. Quy trình tổng hợp và chế tạo điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	40
Hình 2.3. Quy trình tổng hợp và chế tạo mực in $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{-NS}$	41
Hình 2.4. Quy trình tổng hợp và chế tạo nguyên mẫu siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	42
Hình 2.5. Hệ ba điện cực trong khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu siêu tụ điện	45
Hình 2.6. Phương pháp Dunn	46
Hình 3.1. Ảnh SEM vật liệu CoS tổng hợp ở thời gian khác nhau	50

Hình 3.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X của CoS tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau: 3 giờ (a), 6 giờ (b), 9 giờ (c) và 12 giờ (d)	52
Hình 3.3. Giảm đồ XRD của CoS tổng hợp ở các thời gian khác nhau	53
Hình 3.4. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}	54
Hình 3.5. Đường CV trong dung dịch KOH 6M ở các tốc độ quét khác nhau của điện cực CoS/CNT	55
Hình 3.6. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực CoS/CNT	57
Hình 3.7. So sánh sự đóng góp của quá trình khuếch tán và quá trình điện hóa của điện cực CoS/CNT: (a) CoS-6/CNT ở các tốc độ quét khác nhau, (b) các điện cực CoS/CNT ở tốc độ quét 5 mVs^{-1}	57
Hình 3.8. Đường GCD của điện cực CoS-6/CNT ở các mật độ dòng khác nhau và độ bền phóng nạp của vật liệu sau 3000 chu kỳ	59
Hình 3.9. Hiệu suất Coulombic của điện cực CoS-6/CNT	60
Hình 3.10. Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực CoS/CNT	61
Hình 3.11. Ảnh SEM của các mẫu: Co-Urea, Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU ở các độ phóng đại khác nhau	63
Hình 3.12. Phổ EDX của các mẫu: Co-Urea, Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU	64
Hình 3.13. Giảm đồ XRD của các mẫu: Co_3O_4 , CoS-SS và CoS-TU	65
Hình 3.14. Phổ XPS của Co 2p và S 2p của mẫu CoS-TU	66
Hình 3.15. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực ở cùng tốc độ quét 5 mVs^{-1} , và các điện cực ở các tốc độ quét khác nhau	67
Hình 3.16. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT	69
Hình 3.17. Điện dung bị kiểm soát bởi hai quá trình tích trữ năng lượng của các điện cực: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, (b) CoS-SS/CNT), (c) CoS-TU/CNT và (d) so sánh điện dung riêng bị kiểm soát bởi từng quá trình của các điện cực	70

Hình 3.18. Đường GCD của các điện cực ở mật độ dòng 2.5 Ag^{-1} (a), các điện cực ở các mật độ dòng khác nhau: (b) CoS-SS.CNT , (c) CoS-TU/CNT và (d) so sánh độ bền phóng nạp của các điện cực	71
Hình 3.19. Phổ EIS và sơ đồ mạch đương đương của các điện cực $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, CoS-SS/CNT và CoS-/CNT	72
Hình 3.20. Hiệu suất Coulombic của các điện : (a) CoS-3/CNT, (b) CoS-SS/CNT và CoS-TU/CNT	73
Hình 3.21. Ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	75
Hình 3.23. Giảm đồ XRD của vật liệu $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	76
Hình 3.23. Ảnh SEM của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	76
Hình 3.24. Phổ EDX (a) và bản đồ EDX (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	77
Hình 3.25. Đường CV của đế graphite ở tốc độ quét 20 mV/s (màu đen) và của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau	78
Hình 3.26. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	79
Hình 3.27. Đường GCD (a) và giá trị điện dung riêng tính ở các mật độ dòng khác nhau (b) của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	80
Hình 3.28. Độ bền phóng nạp của điện cực xoắn $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ sau 20000 chu kỳ phóng nạp với mật độ dòng 125 Ag^{-1}	80
Hình 3.29. Hiệu suất Coulombic của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trong 20000 chu kỳ phóng nạp	81
Hình 3.30. Đồ thị Nyquist và sơ đồ mạch tương đương của điện cực $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	82
Hình 3.31. Ảnh SEM và TEM của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$	84
Hình 3.32. Đồ thị BET của $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$	85
Hình 3.33. (a) Giảm đồ nhiễu xạ tia X, (b) phổ tán xạ năng lượng và (c) bản đồ nguyên tố của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$	87
Hình 3.34. Giảm đồ TGA của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4\text{--NS}$ trước và sau khi biến tính với NOBF_4	85

Hình 3.35. Thế zeta của mẫu MnCo_2S_4 –NS sau khi biến tính NOBF_4 trong dung môi DMF	88
Hình 3.36. (a)-(b) Ảnh SEM và (c) Phổ tán sắc năng lượng của điện cực MnCo_2S_4 –NS sau 5000 chu kỳ phóng nạp	88
Hình 3.37. Đường CV để graphite và điện cực MnCo_2S_4 –NS ở các tốc độ quét khác nhau	89
Hình 3.38. Sự phụ thuộc của $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ (a) và sự đóng góp của hai quá trình tích trữ năng lượng của điện cực MnCo_2S_4 –NS	90
Hình 3.39. Đường GCD (a) và điện dung riêng của điện cực MnCo_2S_4 –NS ở các mật độ dòng khác nhau (b)	91
Hình 3.40. Độ bền phóng nạp của điện cực MnCo_2S_4 –NS	92
Hình 3.41. Hiệu suất Coulombic của điện cực MnCo_2S_4 –NS	93
Hình 3.42. Đồ thị Nyquist trước và sau 5000 vòng phóng nạp và sơ đồ mạch tương đương của điện cực MnCo_2S_4 –NS	95
Hình 3.43. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS ở các tốc độ quét khác nhau	96
Hình 3.44. Đường GCD của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS ở các mật độ dòng khác nhau	97
Hình 3.45. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện MnCo_2S_4 –NS	98
Hình 3.46. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện đối xứng	98
Hình 3.47. Ảnh TEM của (a) các hạt nano MnCo_2S_4 dạng cầu và (b) vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, ảnh SEM của (c) rGO và (d) $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	99
Hình 3.48. Đồ thị BET của vật liệu $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	100
Hình 3.49. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu rGO, MnCo_2S_4 và $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	100
Hình 3.50. Phổ EDX và bản đồ thành phần nguyên tố và bản đồ nguyên tố của mẫu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	101
Hình 3.51. Đường CV trong dung dịch KOH 6M của các điện cực trên cơ sở MnCo_2S_4 –NPs ở tốc độ quét 6mVs^{-1}	102

Hình 3.52. Đường CV của điện cực composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau	102
Hình 3.53. Sự phụ thuộc $i(v)/v^{1/2}$ theo $v^{1/2}$ và đóng góp của mỗi quá trình tích trữ năng lượng của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	103
Hình 3.54. So sánh điện dung riêng của hai cơ chế tích trữ năng lượng của các điện cực trên cơ sở CuCo_2S_4 và MnCo_2S_4 ở tốc độ quét 5mVs^{-1}	104
Hình 3.55. (a) Đường phóng nạp dòng không đổi GCD của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ và (b) điện dung riêng của $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau	105
Hình 3.56. (a) Độ bền phóng nạp và (b) đường CV của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4 - \text{NPs}/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp	106
Hình 3.57. Hiệu suất Coulombic của vật liệu composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	106
Hình 3.58. (a) Phổ tổng trở và sơ đồ mạch tương đương của điện cực composite $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$, (b) so sánh phổ tổng trở và các thông số mạch tương đương của điện cực $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ trước và sau 22000 chu kỳ phóng nạp	108
Hình 3.59. Đường CV của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các tốc độ quét khác nhau	109
Hình 3.60. Đường phóng nạp GCD của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ ở các mật độ dòng khác nhau	109
Hình 3.61. Đồ thị Nyquist của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	110
Hình 3.62. Đồ thị Ragone của siêu tụ điện $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$	111