(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0038635**

(51)[2020.01] **C08C 19/04**; C08C 19/26

(13) **B**

(21) 1-2020-06463

(22) 06/11/2020

(45) 26/02/2024 431

(43) 25/05/2022 410

(73) Viện Vật liệu Xây dựng (VN)
235 Nguyễn Trãi , quận Thanh Xuân, thành phố Hà Nội

(72) Trịnh Thị Hằng (VN).

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP MÀNG ĐIỆN PHÂN TRÊN CƠ SỞ EDPNR (CAO SU TỰ NHIÊN ĐÃ LOẠI PROTEIN VÀ EPOXY HÓA - EPOXIDIZED DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER) VÀ MUỐI LITHI

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp màng điện phân trên cơ sở polyme nền là EDPNR (cao su tự nhiên đã loại protein và epoxy hóa), muối lithi, PMMA (poly(methyl methacrylate)) và chất độn SiO_2. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến màng điện phân thu được bằng quy trình này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực tổng hợp màng điện phân trên cơ sở EDPNR và muối lithi ứng dụng để làm màng điện phân rắn trong các pin lithi rắn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Màng polyme điện phân là một giải pháp thay thế tốt cho các vật liệu điện phân lỏng do không bị rò rỉ và không có vấn đề về cháy. Khi sử dụng màng polyme điện phân không cần phải có một lớp màng phân cách. Màng polyme điện phân vừa có tác dụng dẫn ion vừa có nhiệm vụ làm màng phân cách giữa các điện cực trong pin lithi. Hơn nữa, màng polyme điện phân có độ bền cơ lý tốt và độ dẻo dai nên có thể chế tạo thành các kích thước và hình dạng mong muốn mà vẫn đảm bảo tính chất cơ học của màng nên thuận lợi trong việc tạo ra các sản phẩm pin có kích thước như mong muốn. Nhược điểm chính của màng polyme điện phân là có độ dẫn thấp hơn vật liệu điện phân lỏng. Vật liệu điện phân lý tưởng nhất phải có độ dẫn của chất lỏng và độ ổn định cơ học của chất rắn.

Các nghiên cứu đầu tiên về màng polyme điện phân chủ yếu tập trung vào phức chất của PEO (polyethylene oxide) kết hợp với các muối lithi vô cơ khác nhau. Tuy nhiên, vật liệu điện phân trên cơ sở vật liệu nền PEO có độ dẫn thấp khoảng $10^{-7} \div 10^{-6}$ S.cm^{-1} ở nhiệt độ phòng và có điểm nóng chảy cao của pha tinh thể nên có thể dễ dàng kết tinh, do đó hạn chế khả năng ứng dụng thực tế. Những hạn chế của vật liệu điện phân trên cơ sở PEO đã được các nhà nghiên cứu khắc phục bằng cách sử dụng các polyme có chứa các nhóm phân cực khác như PAN (polyacrylonitrile), PVDF (polyvinyldidene fluoride), PMMA (polymethyl methacrylate),... làm polyme nền trong màng polyme điện phân. Tuy nhiên, các màng này không thân thiện với môi trường và sau khi sử dụng thì vấn đề gây ô nhiễm môi trường của các màng này cũng là một vấn đề cần phải tính đến. Trong những năm gần đây, các polyme tự nhiên như chitosan, tinh bột và cao su tự nhiên sau khi biến tính đã được tập trung nghiên cứu nhiều do thân thiện môi trường, không độc hại, sẵn có, giá thành thấp và có khả năng phân hủy sinh học. Các công trình đã công bố liên quan đến màng dẫn ion trên cơ sở cao su tự nhiên biến tính đều đi từ các nguyên liệu cao su tự nhiên epoxy hóa chứa khoảng 2 % hàm lượng protein gây ra hấp thụ nước

vào màng điện phân gây ra các ảnh hưởng xấu trong quá trình ứng dụng màng điện phân trong các pin lithi như đoản mạch, ăn mòn điện hóa. Một công trình công bố đưa ra quy trình chế tạo màng dẫn ion đi từ nguyên liệu ban đầu là cao su tự nhiên kết hợp với muối lithi $LiN(CF_3SO_2)_2$, tuy nhiên độ dẫn của màng thấp, chỉ khoảng 10^{-6} $S.cm^{-1}$.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là khắc phục các nhược điểm nêu trên bằng cách đề xuất quy trình tổng hợp màng điện phân EDPNR và muối lithi $LiCF_3SO_3$ trên cơ sở các loại nguyên liệu: cao su tự nhiên đã được loại protein và đã được biến tính bằng cách epoxy hóa EDPNR (epoxidized deproteinized natural rubber), muối lithi $LiCF_3SO_3$, PMMA (polymetyl metacrylate) và chất độn nano SiO_2, quy trình này bao gồm các bước:

- sấy muối lithi $LiCF_3SO_3$ trong 2 giờ tại nhiệt độ 130 ^0C;

- trộn PMMA với dung dịch THF (tetrahydrofuran) và khuấy đều tạo dung dịch đồng nhất PMMA/THF (dung dịch 1);

- hòa tan EDPNR trong THF tạo thành dung dịch 2;

- trộn dung dịch 1 và 2, thêm muối $LiCF_3SO_3$ vào hỗn hợp này khuấy trong khoảng 72 giờ thu được hỗn hợp dung dịch EDPNR/PMMA/ $LiCF_3SO_3$ (hỗn hợp dung dịch 3);

- bổ sung thêm bột nano SiO_2 đã được phân tán trong THF vào hỗn hợp dung dịch 3 và khuấy trong 24 giờ để đạt được dung dịch đồng nhất;

- Làm khô chậm dung dịch đồng nhất thu được ở nhiệt độ phòng, sau đó sấy khô thêm trong lò chân không trong 48 giờ ở nhiệt độ 40 ^0C thu được vật liệu màng điện phân trên cơ sở EDPNR và muối lithi.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến vật liệu màng điện phân trên cơ sở EDPNR và muối lithi thu được bằng phương pháp nêu trên.

Mô tả chi tiết các hình vẽ

Hình 1: Ảnh chụp phổ DSC (phân tích nhiệt quét vi sai) thể hiện nhiệt độ hóa thủy tinh (Tg) của hệ DPNR45/PMMA/$LiCF_3SO_3$ đối với các hàm lượng PMMA khác nhau

a, EDPNR45 (90 %)/PMMA (10 %) và $LiCF_3SO_3$

b, EDPNR45 (80 %)/PMMA (20 %) và $LiCF_3SO_3$

c, EDPNR45 (70 %)/PMMA (30 %) và $LiCF_3SO_3$

Hình 2: Ảnh chụp phổ FT-IR (hồng ngoại) của SiO_2 và hệ màng điện phân DPNR45/PMMA/$LiCF_3SO_3$/SiO_2

a, EDPNR45/PMMA/$LiCF_3SO_3$

b, nano SiO_2

c, EDPNR45/PMMA/$LiCF_3SO_3$/SiO_2

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất màng điện phân trên cơ sở EDPNR và muối lithi bao gồm các thành phần sau:

Polyme nền

Muối

Chất độn

Tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng mức độ kết tinh của polyme, nồng độ muối, hàm lượng polyme trộn hợp với EDPNR và hàm lượng chất độn ảnh hưởng đến độ dẫn của vật liệu màng điện phân.

Lựa chọn muối sử dụng để tổng hợp màng điện phân

Các muối thích hợp nhất sử dụng làm chất điện phân là muối có một cation phân cực và một anion như muối lithi superacid (siêu axit), đặt biệt là muối họ imide (imit) với các anion lớn và linh hoạt. Sự tương thích, độ hòa tan, tương tác giữa polyme và muối ảnh hưởng lớn đến hiệu quả của vật liệu điện phân. Muối lý tưởng nhất để sử dụng trong hệ vật liệu điện phân là có độ hòa tan cao, ổn định, trơ, không độc hại và tương thích. Khi lựa chọn muối cần xem xét năng lượng mạng tinh thể của muối vì giá trị này đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành phức muối – polyme. Năng lượng mạng tinh thể của muối phải thấp để muối có thể dễ dàng hòa tan trong nền polyme. Thông thường các muối có anion lớn như $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2^-$, ClO_4^-, NO_3, SCN^-, I^- đều có thể lựa chọn vì đều có năng lượng mạng tinh thể thấp. Tuy nhiên, muối trên cơ sở lithi thường được sử dụng trong vật liệu polyme điện phân là do lithi có khối lượng phân tử nhẹ và mật độ năng lượng cao nên được sử dụng nhiều trong vật liệu polyme điện phân.

Muối lithi triflat thường được sử dụng làm nguồn ion Li^+ trong màng polyme điện phân do có điện tích âm của ion triflat được định vị trên nhóm sulfonat giúp cho quá trình phân ly muối dễ dàng hơn.

Về nguyên tắc, ở nồng độ muối thấp thì độ dẫn ion bị ảnh hưởng mạnh bởi số lượng hạt mang điện và tính di động của các ion không bị ảnh hưởng. Tuy nhiên, ở nồng độ

muối cao, độ dẫn ion phụ thuộc nhiều vào sự di động của các ion và đường dẫn ion. Nồng độ muối thích hợp nhất để sử dụng là 30-35 %, tốt nhất là 35 % so với tổng khối lượng của tổng các nguyên liệu.

Lựa chọn polyme nền

Polyme nền là thành phần chính đóng vai trò dẫn ion và duy trì hình dạng của vật liệu điện phân. Các phân đoạn và chuỗi trong các phân tử polyme nền có thể có sự sắp xếp khác nhau phù hợp để vận chuyển các ion. Quá trình vận chuyển ion phụ thuộc vào loại phân tử của polyme nền, tính chất cấu trúc của đại phân tử, tính chất và vị trí của các cặp electron tự do trong các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong polyme nền. Do đó, polyme sử dụng làm polyme nền trong vật liệu điện phân cần phải có các tính chất như: các phân tử của polyme nền phải chứa một số nguyên tử như O, N, S, P hoặc các nhóm nguyên tử có thể tạo phức mạnh với các cation của muối pha trộn để tạo thành các liên kết phối trí giữa các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử này với các cation trong muối. Trong các phân tử của polyme nền, cần có các khoảng cách thích hợp của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo liên kết phối trí để có thể tạo ra liên kết đa phối trí cho các cation muối và polyme phải có Tg thấp, giá trị này biểu thị cho các đại phân tử có độ linh hoạt cao tại nhiệt độ môi trường cho phép các phân đoạn chuyển động và vận chuyển các ion.

Cao su tự nhiên đã loại protein epoxy hóa (EDPNR) được lựa chọn làm polyme nền do trong cấu trúc của EDPNR có nhóm phân cực chứa nguyên tử O, Tg thấp (vùng nhiệt độ âm). Hàm lượng nhóm epoxy trong EDPNR cũng ảnh hưởng đến tính dẫn điện của vật liệu tạo thành. Khi hàm lượng epoxy quá thấp, nguyên tử O phân cực trong màng thấp, nên màng không đạt được tính chất dẫn điện. Nếu hàm lượng epoxy quá cao, quá nhiều nguyên tử O tồn tại trong đoạn mạch cao su, dẫn đến tình trạng che chắn mạng không gian và dẫn đến việc cản trở dịch chuyển, do đó độ dẫn sẽ giảm. Hàm lượng epoxy tốt hơn là nằm trong khoảng 33-55 %mol, tốt nhất là 45 %mol.

Lựa chọn polyme trộn hợp với EDPNR

EDPNR là vật liệu có độ đàn hồi cao, độ dính bám tốt nên bề mặt màng hơi dính khó tạo ra các màng ở trạng thái tự do. Tác giả sáng chế đã nhận ra rằng, khi có thêm polyme trộn hợp với EDPNR sẽ làm cho cứng hóa màng điện phân. Các polyme này cần có độ đàn hồi thấp có thể được sử dụng, tuy nhiên tốt hơn là sử dụng PMMA vì trong cấu trúc hóa học PMMA có chứa nhóm este metacrylic, nhóm này có độ bền hóa học

tốt và có cường độ kéo cao làm giảm độ đàn hồi, giảm độ dính bề mặt của màng, tạo ra màng có độ dẫn tăng, cường độ kéo tăng và tạo được màng đứng ở trạng thái tự do. Cần phải sử dụng hàm lượng PMMA thích hợp để tạo ra hệ đồng nhất trong màng điện phân. Nếu hàm lượng PMMA cao, tạo ra hệ không đồng nhất dẫn tới độ dẫn và tính chất cơ học của màng giảm. Hàm lượng PMMA thích hợp là 10-20 % so với EDPNR, tốt nhất là 20 %.

Lựa chọn chất độn

Để cải thiện độ bền cơ học, cải thiện độ dẫn ion và cả độ ổn định điện hóa cần bổ sung thêm chất độn vào hệ thống vật liệu điện phân. Hệ thống vật liệu điện phân sau khi bổ sung thêm chất độn được gọi là hệ điện phân compozit. Sử dụng chất độn vô cơ thêm vào vật liệu điện phân mang lại một số lợi thế cho hệ thống điện phân như cải thiện độ bền cơ học, cải thiện độ dẫn ion và cả độ ổn định điện hóa. Việc tăng độ dẫn của hệ vật liệu điện phân chủ yếu là do giảm mức độ kết tinh trong polyme do có mặt của các chất độn. Ngoài ra, thêm chất độn vô cơ vào có thể ngăn chặn các polyme tái sắp xếp lại chuỗi, thúc đẩy quá trình vận chuyển ion. Các tương tác axit- bazơ Lewis giữa các nhóm trên bề mặt của chất độn oxit rắn vô cơ và các loại ion điện phân sẽ tạo điều kiện cho một lượng muối lớn hơn phân ly thông qua sự hình thành phức. Cải thiện độ dẫn ion có thể là do tương tác axit- bazơ Lewis của các nhóm OH và oxy trên bề mặt của chất độn tương tác với cation và anion dẫn tới cung cấp các vị trí tạo ra một đường dẫn thuận lợi của các chất độn để di chuyển các ion khi hàm lượng độn sử dụng thích hợp. Nhiều loại chất độn thông thường có sẵn trên thị trường có thể được sử dụng như chất độn trên cơ sở silic titan, cao lanh, có kích thước thông thường hoặc kích thước nano, v.v.. Tốt nhất là sử dụng chất độn là SiO_2 vì giúp làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của polyme và cho phép polyme vô định hình cung cấp các đặc tính giống như tính chất của chất lỏng điện phân. Tốt hơn là hàm lượng chất độn SiO_2 thấp, vì khi đó chất độn phân tán tốt nên các tương tác bề mặt giữa chất độn với các cation và anion tốt dẫn đến độ dẫn ion tăng theo nồng độ độn đưa vào. Nồng độ chất độn tốt nhất là 5 % tính % theo tổng khối lượng.

Quy trình tổng hợp màng điện phân trên cơ sở EDPNR và muối lithi $LiCF_3SO_3$ như sau:

Trước tiên, muối $LiCF_3SO_3$ cần được sấy trong 2 giờ tại nhiệt độ 130 ^{0}C để loại bỏ hết ẩm trong muối. Bột nano SiO_2 cũng được sấy ở nhiệt độ 100 ^{0}C trong thời gian 24

giờ để loại bỏ ẩm. Polyme PMMA ở thể rắn. Để trộn hợp tốt với các nguyên liệu khác, PMMA cần phải được hòa tan trong dung môi là dung dịch THF. Sử dụng máy khuấy cho đến khi tạo dung dịch đồng nhất PMMA/THF (dung dịch 1).

Để polyme nền trộn hợp tốt với các nguyên liệu khác, trước tiên polyme nền EDPNR cần phải được hòa tan trong dung môi THF. Tỷ lệ polyme nền/dung môi tốt nhất là 0,8 g/40 mL. Tại tỷ lệ dung môi này, cao su hòa tan hoàn toàn vào dung môi và kiểm soát được chiều dày màng tạo thành. Nếu lượng dung môi THF quá ít độ hòa tan không hoàn toàn, và khi hàm lượng dung môi quá nhiều chiều dày màng tạo thành mỏng không phù hợp với khuôn tạo màng. Sau khi khuấy trộn EDPNR và THF cho đến khi tạo thành dung dịch đồng nhất, thu được dung dịch 2. Trộn dung dịch 1 với dung dịch 2, sau đó cho muối $LiCF_3SO_3$ vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy cho đến khi muối được hòa tan hoàn toàn, thời gian khuấy và hòa tan kéo dài trong khoảng 72 giờ thu được hỗn hợp dung dịch EDPNR/PMMA/$LiCF_3SO_3$ trong dung môi (hỗn hợp dung dịch 3).

Bột nano SiO_2 thông thường rất dễ vón cục. Để SiO_2 ở kích thước nano phát huy tối đa hiệu quả, bột SiO_2 được phân tán đều trong dung môi THF. Sau đó cho SiO_2 đã được phân tán vào dung môi này vào hỗn hợp dung dịch 3 và khuấy trong 24 giờ để đạt được dung dịch đồng nhất. Làm khô chậm dung dịch đồng nhất này ở nhiệt độ phòng, sau đó sấy khô thêm trong lò chân không trong 48 giờ ở nhiệt độ 40 ^{0}C thu được vật liệu màng điện phân trên cơ sở EDPNR và muối lithi.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong các ví dụ thực hiện sáng chế sau đây, các mẫu được ký hiệu như sau:

NR: cao su tự nhiên;

EDPNRm: cao su tự nhiên đã loại protein và epoxy hóa chứa hàm lượng epoxy là m %mol.

Ví dụ 1:

Tổng hợp màng điện phân trên cơ sở EDPNR45 (cao su tự nhiên đã loại protein và epoxy hóa chứa hàm lượng epoxy 45 %mol) với các tỷ lệ khác nhau của muối $LiCF_3SO_3$ và tiến hành đo độ dẫn điện của các màng này, kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng muối đưa vào hệ màng điện phân

Tỷ lệ EDPNR45: $LiCF_3SO_3$	Nhiệt độ hóa thủy tinh Tg (^0C)	Độ dẫn điện σ ($S.cm^{-1}$)
100:0	-21,48	$1,74 \times 10^{-10}$
95:5	-19,45	$6,06 \times 10^{-9}$
90:10	-17,89	$6,82 \times 10^{-8}$
85:15	-15,78	$2,48 \times 10^{-7}$
80:20	-14,05	$9,62 \times 10^{-7}$
75:25	-12,36	$4,43 \times 10^{-6}$
70:30	-9,76	$7,76 \times 10^{-6}$
65:35	**-7,45**	**$1,71 \times 10^{-5}$**
60:40	-2,15	$2,31 \times 10^{-6}$
55:45	2,67	$2,79 \times 10^{-7}$
50:50	7,56	$9,97 \times 10^{-9}$

Kết quả trong Bảng 1 cho thấy nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của màng điện phân trên cơ sở EDPNR45 tăng khi hàm lượng muối sử dụng tăng. Điều này là do sự hình thành các liên kết ngang tạm bằng liên kiết phối trí nội phân tử và liên phân tử của nguyên tử oxi trong EDPNR với Li^+ hạn chế chuyển động của phân đoạn của mạch EDPNR dẫn tới tăng giá trị Tg. Độ dẫn ion tăng theo hàm lượng muối lithi sử dụng và đạt giá trị cao nhất là $1,71 \times 10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ tại hàm lượng muối lithi 35 %. Tiếp tục tăng hàm lượng muối lớn hơn 35 % thì độ dẫn màng giảm. Ở nồng độ muối thấp thì độ dẫn ion bị ảnh hưởng mạnh bởi số lượng hạt mang điện và tính di động của các ion không bị ảnh hưởng nhiều. Tuy nhiên, khi hàm lượng muối lớn hơn 35 %, độ dẫn ion phụ thuộc nhiều vào sự di chuyển của các ion và đường dẫn ion. Sự vận chuyển ion có liên quan chặt chẽ tới chế độ co giãn của polyme. Qua phân tích DSC nhận thấy giá trị Tg của hệ màng điện phân tăng cao khi nồng độ muối lớn hơn 35 %. Do đó, tính linh động của phân đoạn bị giảm đáng kể do liên kết phối trí bên trong và ở giữa mạch polyme. Ở những hàm lượng muối này, tương tác giữa muối và muối nhiều hơn tương tác giữa muối và polyme dẫn tới độ dẫn giảm. Từ kết quả này, lựa chọn được tỷ lệ EDPNR45/$LiCF_3SO_3$ = 65/35 là tối ưu nhất.

Từ các kết quả nghiên cứu trên nhận thấy màng điện phân trên cơ sở EDPNR45 và muối $LiCF_3SO_3$ có độ dẫn cao nhất tại hàm lượng muối sử dụng là 35 %.

Ví dụ 2:

Tiến hành tổng hợp màng điện phân trên cơ sở polyme nền là cao su tự nhiên (NR-natural rubber) và cao su tự nhiên đã loại protein và epoxy hóa EDPNR ở các hàm lượng epoxy khác nhau với hàm lượng muối lithi là 35 % và tiến hành đo độ dẫn điện của màng tổng hợp được, kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng nhóm epoxy trong EDPNR đến tính chất của màng điện phân

Mẫu polyme nền	Tỷ lệ polyme/muối (% khối lượng)	Độ dẫn điện σ ($S.cm^{-1}$)
NR	65:35	$1,45 \times 10^{-11}$
EDPNR12	65:35	$4,86 \times 10^{-9}$
EDPNR21	65:35	$2,62 \times 10^{-7}$
EDPNR33	65:35	$2,65 \times 10^{-6}$
EDPNR45	**65:35**	**$1,71 \times 10^{-5}$**
EDPNR55	65:35	$3,69 \times 10^{-6}$

Từ kết quả trên Bảng 2 cho thấy: khi hàm lượng nhóm epoxy tăng thì độ dẫn của màng tăng và đạt giá trị lớn nhất tại hàm lượng nhóm epoxy 45 %mol. Sau đó, độ dẫn màng giảm ở hàm lương nhóm epoxy 55 %mol. Điều này có thể là do khi hàm lượng nhóm epoxy trong EDPNR cao (EDPNR55) có nhiều vị trí phân cực làm tăng giá trị Tg của hệ màng phủ và cản trở chuyển động của các phân đoạn của EDPNR dẫn tới giảm độ dẫn. Từ kết quả này cho thấy tại hàm lượng nhóm epoxy trong EDPNR là 45 %mol, màng đạt giá trị độ dẫn cao nhất.

Từ các số liệu trên cho thấy sử dụng EDPNR45 kết hợp với 35 % $LiCF_3SO_3$, hệ màng điện phân đạt giá trị độ dẫn cao nhất là $\sigma = 1,71 \times 10^{-5}$ $S.cm^{-1}$. Tuy nhiên, giá trị độ dẫn này khá thấp để định hướng ứng dụng làm màng điện phân trong các pin lithi (độ dẫn màng polyme điện phân có thể ứng dụng được phải đạt giá trị độ dẫn khoảng 10^{-4} $S.cm^{-1}$) và màng chế tạo được có hiện tượng hơi dính bề mặt nên khó tạo ra màng ở trạng thái tự do. Do đó, đã tiến hành cải thiện độ dẫn, độ dính bề mặt bằng cách sử dụng thêm PMMA.

Ví dụ 3:

Tiến hành tổng hợp màng dẫn điện trên cơ sở polyme nền là EDPNR45, muối và PMMA với các tỷ lệ khác nhau và tiến hành đo độ dẫn điện của màng tổng hợp được. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng PMMA đến độ dẫn và khả năng tạo màng

Tỷ lệ EDPNR: PMMA: $LiCF_3SO_3$	Nhiệt độ hóa thủy tinh Tg (^0C)	Độ dẫn điện σ ($S.cm^{-1}$)	Khả năng tạo màng
65,0:0,0:35,0	0,29	$1,71 \times 10^{-5}$	Màng hơi dính bề mặt, khó cầm, bề mặt màng đồng nhất
58,5:6,5:35,0	1,4	$-2,94 \times 10^{-5}$	Màng dễ bóc tách, dễ cầm, bề mặt màng đồng nhất
52,0:13,0:35,0	**11,5**	**$6,58 \times 10^{-5}$**	**Màng dễ bóc tách, dễ cầm, bề mặt màng đồng nhất**
45,5:19,5:35,0	Tg_1= -1,2 Tg_2=95,6	$8,68 \times 10^{-6}$	Màng dễ bóc tách, có hiện tượng loang trên bề mặt màng

Từ kết quả trên cho thấy: khi sử dụng PMMA trộn hợp với EDPNR45, quá trình gia công màng dễ dàng hơn: màng dễ bóc tách ra khỏi bề mặt đế, khi cầm màng bằng tay không bị dính. Giá trị độ dẫn của màng tăng nhẹ theo hàm lượng PMMA. Tuy nhiên khi hàm lượng PMMA sử dụng 30 %, giá trị độ dẫn giảm và bề mặt màng tạo thành có hiện tượng loang không đồng đều. Điều này có thể giải thích như sau: PMMA có tác dụng làm màng điện phân cứng hơn, khi ở một hàm lượng nhỏ (không lớn hơn 20 % so với EDPNR45) có tác dụng làm màng điện phân giảm độ dính của màng với bề mặt đế, giảm độ mềm dẻo. Mặt khác, PMMA có nhóm cacbonyl (C = O) phân cực góp phần làm tăng các vị trí tạo phối trí, các nguyên tử oxy hình thành liên kết phối trí với các ion lithi trong màng điện phân dẫn tới tăng độ dẫn. Giá trị độ dẫn σ =2,94 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ khi sử dụng hàm lượng PMMA 10 % và σ =6,58 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ khi sử dụng hàm lượng PMMA 20 %. Giá trị Tg của hệ màng điện phân trên cơ sở EDPNR45 trộn hợp PMMA thấp và chỉ có một giá trị Tg khi hàm lượng PMMA sử dụng là 10 % và 20 % cho thấy hỗn hợp đồng nhất nên khả năng tạo liên kết phối trí của ion Li với nhóm epoxy trong EDPNR45 và nhóm carbonyl trong PMMA là như nhau. Do tăng vị trí tạo liên kế phối trí dẫn tới tăng độ dẫn. Giá trị độ dẫn giảm khi tăng PMMA đến 30 % do ở hàm lượng

này hỗn hợp không thể trộn lẫn dẫn tới hiện tượng không đồng nhất trong màng (quan sát bề mặt màng tạo thành có hiện tượng loang không đồng nhất và có 2 giá trị Tg khi phân tích DSC (như trên Hình 1). Tính chất cơ của hệ điện phân theo hàm lượng PMMA như trong Bảng 4.

Bảng 4: Ảnh hưởng của hàm lượng PMMA đến tính chất cơ của màng

Tỷ lệ EDPNR: PMMA: $LiCF_3SO_3$	Cường độ kéo, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %
65,0:0,0:35,0	4,0	789
58,5:6,5:35,0	5,8	745
52,0:13,0:35,0	**6,9**	**690**
45,5:19,5:35,0	5,5	615

Kết quả cho thấy: PMMA có thể cải thiện tính chất đàn hồi của màng điện phân trên cơ sở EDPNR45/$LiCF_3SO_3$. Cường độ kéo của màng tăng khi hàm lượng PMMA sử dụng tăng. Tuy nhiên, khi hàm lượng PMMA là 30 %, cường độ kéo giảm có thể là do hiện tương phân tán không đều của PMMA trong màng điện phân. Từ kết quả này, lựa chọn được hàm lượng PMMA là 20 % so với EDPNR45 (13 % so với tổng khối lượng), tại hàm lượng này độ dẫn và tính chất cơ lý đạt giá trị cao nhất.

Ví dụ 4:

Tổng hợp màng điện phân trên cơ sở EDPNR45, muối lithi, PMMA và chất độn SiO_2 với hàm lượng SiO_2 khác nhau.

Để cải thiện thêm độ dẫn của màng điện phân, đã bổ sung thêm bột nano SiO_2 và kết quả đạt được như trong Bảng 5.

Bảng 5: Ảnh hưởng của hàm lượng SiO_2 đến tính chất của hệ màng điện phân

Tỷ lệ EDPNR45: PMMA: $LiCF_3SO_3$:SiO_2	Nhiệt độ hóa thủy tinh Tg (^0C)	Độ dẫn điện σ ($S.cm^{-1}$)	Cường độ kéo, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %
52,0:13,0:35,0:0,0	11,5	$6,58 \times 10^{-5}$	6,9	690
51,4:12,9:23,7:1,0	9,2	$1,04 \times 10^{-4}$	13,8	665
50,9:12,7:34,4:2,0	7,5	$1,30 \times 10^{-4}$	14,7	632
50,4:12,6:34,0:3,0	4,5	$1,98 \times 10^{-4}$	15,1	618
49,8:12,5:33,7:4,0	3,4	$3,53 \times 10^{-4}$	15,5	602
49,4:12,3:33,3:5,0	**1,7**	**$6,58 \times 10^{-4}$**	**16,1**	**580**
48,8:12,2:33,0:6,0	2,3	$9,26 \times 10^{-5}$	13,3	541
48,3:12,0:32,6:7,0	4,5	$1,61 \times 10^{-5}$	11,2	505

Kết quả cho thấy: giá trị độ dẫn tăng và nhiệt độ Tg giảm khi hàm lượng SiO_2 sử dụng tăng cho đến khi hàm lượng SiO_2 sử dụng lớn hơn 5 % thì độ dẫn của màng giảm và Tg theo nồng độ SiO_2. Độ dẫn ion của màng đạt giá trị cao nhất là 3,54 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$ tại hàm lượng SiO_2 5 %. Tại hàm lượng SiO_2 5 %, cường độ kéo của màng đạt giá trị cao nhất sau đó có xu hướng giảm khi hàm lượng bột SiO_2 tăng. Có thể khi hàm lượng bột SiO_2 nhiều, độ phân tán không đều dẫn tới tính chất dẫn và cường độ kéo giảm. Từ các kết quả trên lựa chọn được hàm lượng SiO_2 đưa vào màng là 5 % so với tổng khối lượng.

Kết quả phân tích phổ FITR trên Hình 2 cho thấy píc đặc trưng cho liên kết C=O của PMMA xuất hiện và dịch chuyển về số sóng hấp thụ 1725 cm^{-1} thấp hơn so với số sóng hấp thụ đặc trưng cho liên kết này trong PMMA. Píc hấp thụ đặc trưng cho liên kết của nhóm epoxy bị dịch chuyển tới số sóng 1260 cm^{-1} cho thấy có sự tương tác xảy ra. Píc hấp thụ trong khoảng số sóng 870 cm^{-1} không thấy xuất hiện và xuất hiện píc hấp thụ đặc trưng cho píc của Li với oxy tại 688 cm^{-1}điều này có thể là do nhóm epoxy hóa được đã được tạo phức tối ưu với các ion Li^+.

Hiệu quả đạt được của sáng chế:

Sáng chế đã đề xuất quy trình tổng hợp màng dẫn ion có thể ứng dụng để sản xuất màng cho pin lithi góp phần giảm thiểu ô nhiễm và tạo ra màng có độ dẫn ion cao, có tính chất cơ lý tốt.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình tổng hợp màng điện phân trên cơ sở EDPNR (cao su tự nhiên đã loại protein và epoxy hóa) và muối lithi bao gồm các bước sau:

- sấy muối lithi $LiCF_3SO_3$ trong 2 giờ tại nhiệt độ 130 ^0C;

- trộn PMMA (polymethyl methacrylate) với dung dịch THF (tetrahydrofuran) và khuấy đều tạo dung dịch PMMA/THF (dung dịch 1);

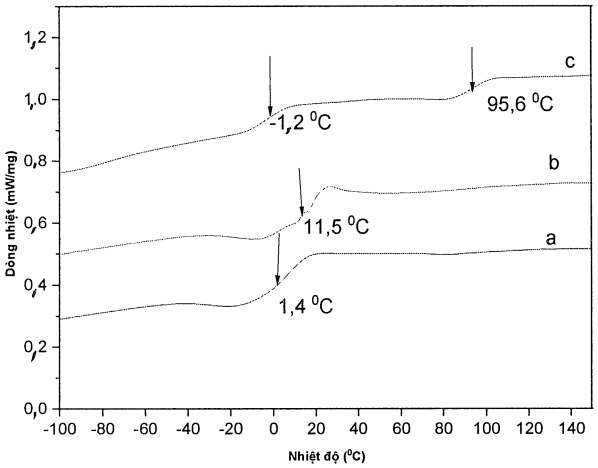
- hòa tan EDPNR có hàm lượng epoxy 45 % trong THF với tỷ lệ EDPNR/THF là 0,8 g/40 ml tạo thành dung dịch 2;

- trộn dung dịch 1 và 2, thêm muối $LiCF_3SO_3$ vào hỗn hợp này sao cho tỷ lệ EDPNR/PMMA/muối $LiCF_3SO_3$ là (52,0:13,0:35,0) theo khối lượng khuấy trong khoảng 72 giờ thu được hỗn hợp dung dịch EDPNR/PMMA/ $LiCF_3SO_3$ (hỗn hợp dung dịch 3);

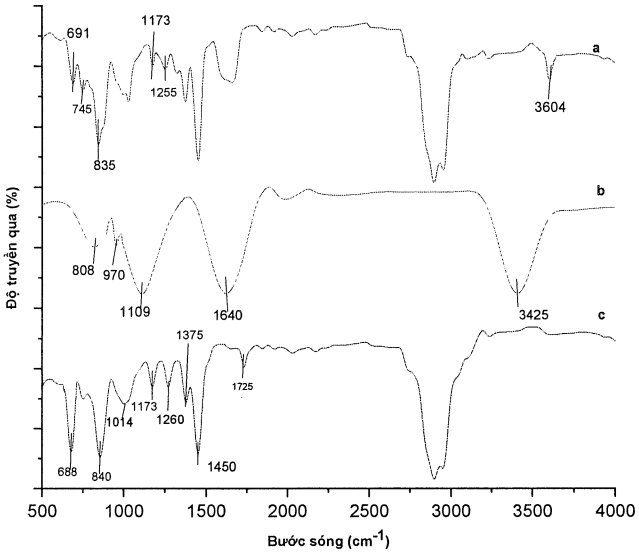
- bổ sung thêm bột nano SiO_2 đã được phân tán trong THF vào hỗn hợp dung dịch 3 với tỷ lệ EDPNR/PMMA/muối $LiCF_3SO_3/SiO_2$ là (49,4:12,3:33,3:5,0) theo khối lượng và khuấy trong 24 giờ để đạt được dung dịch đồng nhất;

- làm khô chậm dung dịch đồng nhất thu được ở nhiệt độ phòng, sau đó sấy khô thêm trong lò chân không trong 48 giờ ở nhiệt độ 40 ^0C thu được vật liệu màng điện phân trên cơ sở EDPNR và muối lithi.

2. Vật liệu màng điện phân trên cơ sở EDPNR và muối lithi thu được bằng phương pháp nêu trên.


Dòng nhiệt (mW/mg)
Nhiệt độ (°C)
c
b
a
-1,2 °C
95,6 °C
11,5 °C
1,4 °C

Hình 1


Độ truyền qua (%)
Bước sóng (cm-1)
a
b
c
691
745
835
1173
1255
3604
808
970
1109
1640
3425
1375
1725
1014
1173
1260
688
840
1450

Hình 2