



(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)



1-0042193

(51)^{2021.01} H01G 11/00; H01M 4/00; H01M 10/00 (13) B

(21) 1-2022-05413

(22) 25/08/2022

(45) 25/12/2024 441

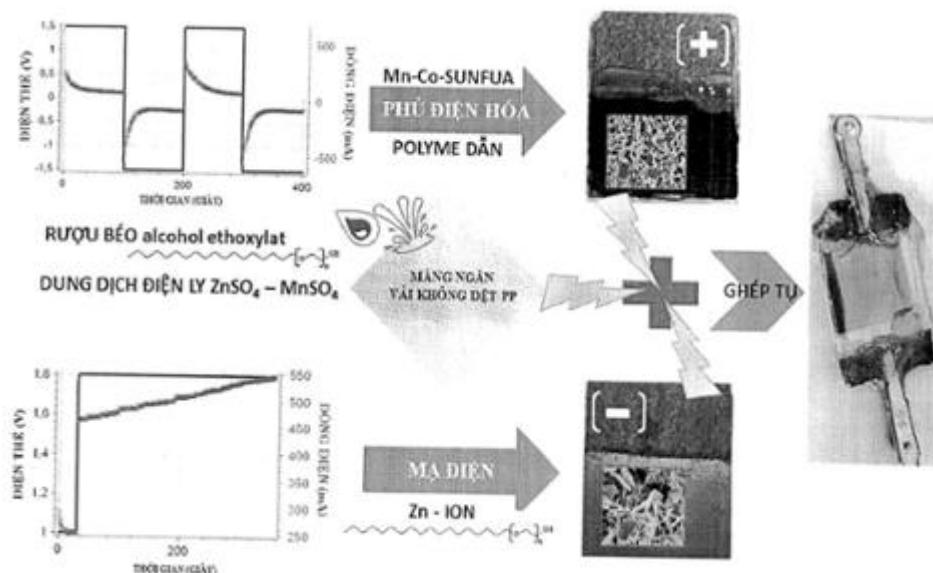
(43) 25/10/2022 415

(73) Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

(72) Lê Trọng Lư (VN); Đoàn Thanh Tùng (VN); Trần Đại Lâm (VN); Lê Thị Thanh Tâm (VN); Ngô Thanh Dung (VN); Lê Thế Tâm (VN); Phạm Thị Năm (VN); Nguyễn Thị Thu Trang (VN); Phan Ngọc Minh (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO SIÊU TỤ ĐIỆN LAI TRÊN CƠ SỞ ĐIỆN CỰC XỐP ZN VÀ MN-CO-S/POLYME DẪN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo ra siêu tụ điện lai trên cơ sở điện cực xốp Zn và Mn-Co-S/polyme dẫn, trong đó phương pháp này bao gồm các công đoạn: a) tạo điện cực dương Mn-Co-S (MCS); b) tạo điện cực âm mạ Zn và c) tạo dung dịch điện ly và màng ngăn hai điện cực thu được ở công đoạn a) và công đoạn b) ở trên để thu được thiết bị siêu tụ điện lai.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực chế tạo linh kiện, thiết bị tích trữ và chuyển đổi năng lượng, cụ thể là sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo siêu tụ điện lai trên cơ sở điện cực xốp Zn và MnCoS/polyme dẫn (trong sáng chế này là polyanilin). Sản phẩm siêu tụ điện lai tạo ra bằng phương pháp này có ưu điểm là mật độ tích trữ năng lượng cao, khả năng phóng nạp nhanh, tuổi thọ dài và giá thành thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề năng lượng hiện nay đang là chủ đề nóng trên phạm vi toàn cầu do các dạng năng lượng hóa thạch truyền thống đang ngày một cạn kiệt và gây ra ô nhiễm môi trường. Các dạng năng lượng xanh, năng lượng tái tạo ngày càng phát triển và ứng dụng rộng rãi. Đi kèm theo nó là vấn đề tích trữ năng lượng để sử dụng hiệu quả cho các thiết bị điện tử cầm tay và các phương tiện giao thông chạy điện ngày một trở nên cấp thiết. Trong số các thiết bị dự trữ năng lượng, siêu tụ điện được quan tâm đặc biệt do tính chất ưu việt như: thời gian nạp/phóng siêu nhanh, tuổi thọ dài và mật độ công suất cao. Tuy nhiên, siêu tụ điện cũng có những hạn chế lớn là mật độ năng lượng riêng thấp (thấp hơn nhiều so với pin truyền thống) dẫn tới kích thước siêu tụ điện thường rất lớn và tốc độ tự xả cao.

Để tăng mật độ năng lượng của siêu tụ điện, cách phổ biến nhất là tăng điện dung riêng của vật liệu điện cực và mở rộng điện thế làm việc. Cụ thể, các nghiên cứu hiện nay tập trung vào 4 hướng chính là: i) nghiên cứu tổng hợp các vật liệu có điện tích bề mặt riêng lớn (tăng hiệu ứng điện dung lớp điện tích kép); ii) nghiên cứu tạo ra các vật liệu điện cực có khả năng tích trữ điện tích cao dựa trên hiệu ứng giả điện dung (sử dụng cơ chế phản ứng ôxi hóa khử thuận nghịch); iii) phát triển các hệ vật liệu lai kết hợp đồng thời cả hai hiệu ứng trên; iv) Sử dụng kết hợp vật liệu điện cực siêu tụ với các chất điện ly như chất điện ly hữu cơ, chất lỏng ion để mở rộng điện thế làm việc. Theo hướng vật liệu điện cực, các siêu tụ điện có thể được chia thành ba loại: tụ điện hai lớp, tụ điện giả điện dung và tụ điện lai. Trong ba loại siêu tụ điện (tụ điện hai lớp, giả tụ và tụ lai), siêu tụ điện hai lớp hiện nay đã bắt đầu được thương mại hóa nhờ vào giá thành thấp và độ bền cao do sử dụng vật liệu điện cực làm từ cacbon hoạt tính.

Những năm gần đây, để tích hợp những lợi thế của siêu tụ điện và pin vào một thiết bị, khái niệm tụ điện lai đã được phát triển. Trong một tụ điện lai, một điện cực là

điện cực mang đặc tính Faraday của pin và điện cực còn lại là điện cực mang đặc tính điện dung của tụ. Các siêu tụ lai sử dụng điện cực của pin như điện cực ion Na, ion K hay ion Li được gọi là siêu tụ lai loại ion đơn trị. Loại siêu tụ này đã và đang được nghiên cứu khá phổ biến. Nhưng nổi bật nhất là các siêu tụ điện lai sử dụng ion đa trị, đặc biệt là ion kẽm, với giá thành thấp, độ bền, độ ổn định cao và khả năng dự trữ năng lượng tốt. Các nhà khoa học hy vọng hướng phát triển cho các tụ điện lai ion kim loại đa hóa trị là sự kế thừa và phát triển cho một hệ thống tích trữ năng lượng mới trong tương lai. Tuy nhiên, hạn chế chính đối với các loại siêu tụ là mật độ năng lượng thấp (mật độ năng lượng thông thường của tụ điện hai lớp $< 10 \text{ Wh/kg}$, của siêu tụ giả điện dung và siêu tụ lai cũng nhỏ hơn 50 Wh/kg). Một hạn chế khác của siêu tụ điện là tốc độ tự xả rất lớn. Đối với các pin truyền thống, sau khi được nạp đầy và ở chế độ không làm việc điện áp pin chỉ sụt giảm khoảng vài % giá trị ban đầu sau thời gian vài tháng trong khi điện áp của hầu hết siêu tụ điện sụt giảm tới 50 % chỉ sau khoảng 10 giờ do quá trình tự xả. Những vấn đề này ảnh hưởng rất lớn đến việc đưa vào ứng dụng rộng rãi trong thực tế của siêu tụ điện.

Mặt khác, pin/siêu tụ điện lai sử dụng kim loại kiềm Li (một số nghiên cứu gần đây sử dụng Na và K) là loại linh kiện dễ cháy, mang lại rủi ro lớn. Bên cạnh đó, sự thiếu hụt tài nguyên Lithium và phân phối không đồng đều của chúng trong trái đất đã đẩy chi phí cao hơn cho pin lithium-ion và siêu tụ điện lai Li-ion. Trong bối cảnh đó, các vật liệu điện cực sử dụng các nguyên tố phổ biến như Zn, Mg, Ca hay Al với giá thành rẻ hơn trở thành là ứng cử viên sáng giá cho vật liệu dự trữ năng lượng. Một siêu tụ điện lai ion kẽm (Zn-ion hybrid supercapacitor - ZHSC) thường có cấu trúc cơ bản gồm một điện cực kẽm (điện cực âm - anot), một điện cực cacbon (điện cực dương - catốt) và dung dịch điện ly muối kẽm sunfat. Do đó, các nghiên cứu thời gian gần đây đã bắt đầu dựa vào cấu trúc này để cải tiến loại siêu tụ lai ion Zn bằng việc thay đổi cấu trúc, thành phần vật liệu và chất điện ly khác nhau để đem lại kết quả như mong muốn. Chẳng hạn, đối với điện cực dương (catốt) thì các vật liệu cacbon với diện tích bề mặt riêng lớn thường được sử dụng. Tian và các cộng sự (2016) sử dụng ống nano cacbon (carbon nanotubes - CNTs) làm điện cực catốt và nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình biến tính CNTs đối với các đáp ứng điện hóa của siêu tụ lai ZHSC. Khi không oxy hóa bề mặt CNTs, chỉ có hiệu ứng điện dung hai lớp đơn thuần. Trong khi với việc xử lý oxy hóa CNTs, một số phản ứng oxy hóa khử thuận nghịch bổ sung xuất hiện với sự tham gia của ion Zn^{2+} , dẫn đến khả năng tăng cường đáng kể điện dung của siêu tụ lai ZHSC.

Bên cạnh vật liệu cacbon hoạt tính hoặc CNTs, các polyme dẫn điện như polyanilin (PANI) và polypyrrol (PPy) đã được sử dụng làm catốt để chế tạo siêu tụ điện lai ZHSC.

Han và cộng sự (2018) đã chế tạo vật liệu xốp graphene@PANi có cấu trúc 3D làm điện cực dương cho siêu tụ lai. Các ion Zn^{2+} được lưu trữ ở điện cực catốt qua hai con đường: điện dung tích điện lớp kép của graphene và cơ chế giả điện dung của PANi (trên thực tế, do kích thước nano và diện tích bề mặt riêng tương đối cao của các hạt PANi lắng đọng, PANi cũng có thể đóng góp một lớp điện tích kép bên cạnh hiệu ứng giả điện dung). Điện thế làm việc của siêu tụ này ở trong khoảng 0,4-1,6 V. So với hệ siêu tụ lai sử dụng than hoạt tính, siêu tụ lai sử dụng điện cực polyme dẫn cho thấy nhiều pic oxy hóa khử hơn trên đặc tính Von-Ampe tuần hoàn (cyclic voltammetry - CV). Dung lượng điện của cực dương này là 154 mAh/g (khoảng 437 F/g, ở mật độ dòng phóng/nạp 0,1 A/g). Cấu trúc xốp 3D và khung graphene dẫn điện cao đã tạo ra cực dương với hiệu suất vượt trội: dung lượng đạt 106 mAh/g ở mật độ dòng nạp 5 A/g. Các siêu tụ điện lai ZHSC cho thấy mật độ năng lượng đạt tới 205 Wh/kg trong một số trường hợp, cao hơn đáng kể so với các siêu tụ điện thông thường (cỡ 50 Wh/kg). Tuy nhiên, các điện cực trên cơ sở polyme dẫn thường có sự ổn định làm việc kém. Trong trường hợp của Han và cộng sự, kết quả thử nghiệm đã cho thấy chỉ sau 6.000 chu kỳ phóng nạp, siêu tụ điện lai ZHSC chỉ duy trì được 80,5 % dung lượng ban đầu.

Bên cạnh các phương pháp tác động vào cấu trúc điện cực catốt (như tăng độ xốp các vật liệu cacbon, sử dụng thêm các vật liệu có hiệu ứng giả điện dung như hợp chất của kim loại chuyển tiếp, polyme dẫn) và điện cực anot kẽm (như mạ điện bằng các phương pháp dòng thể khác nhau, hoặc làm tăng độ xốp bằng phương pháp ăn mòn) thì việc tác động tới dung dịch điện ly cũng được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Wang và cộng sự (2018) đã sử dụng chất điện ly hữu cơ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ trong hỗn hợp dung môi hữu cơ dimethoxyetan và 1,3-dioxolan cho siêu tụ điện ZHSC. Kết quả đo đặc trưng CV cho thấy dải điện áp làm việc có thể mở rộng trong khoảng 0-1,8 V và siêu tụ lai có dung lượng là 85 mAh/g ở mức mật độ dòng điện 0,1 A/g và mật độ năng lượng đạt 52,7 Wh/kg tại mật độ công suất 1725 W/kg. Độ ổn định khi làm việc của các ZHSC hữu cơ như vậy tương đương với ZHSC sử dụng chất điện ly nước đã nói ở trên (khả năng duy trì 91 % độ bền sau 20.000 chu kỳ sạc/xả ở mức mật độ dòng điện 2 A/g). Yoo và cộng sự (2016) chế tạo siêu tụ điện lai ZHSC trên cơ sở cực dương là vải cacbon, cực âm Zn và chất điện ly hữu cơ Zn bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($\text{Zn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$). Các siêu tụ điện lai ZHSC có dải điện áp làm việc trong khoảng 0-1,8 V. Dung lượng của chúng đạt ~ 55 mAh/g với mật độ dòng điện 5 mA/cm².

Như vậy, có thể nhận thấy các siêu tụ điện có mật độ công suất cao hơn nhiều so với các loại pin. Điều này hứa hẹn tiềm năng ứng dụng với nguồn năng lượng tái tạo không liên tục. Tuy nhiên, để vượt qua những hạn chế của siêu tụ điện hiện có, nhiều vấn đề cần được xem xét một cách tổng thể, hài hòa nhiều mặt giữa vật liệu điện cực,

dung dịch điện ly cũng như cấu trúc đóng gói của siêu tụ điện. Đồng thời, quy trình chế tạo ra siêu tụ điện phải có tính đơn giản, giá thành thấp và có khả năng mở rộng sản xuất để phù hợp với quy mô công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Pin cũng như các loại siêu tụ điện lai nói chung thường sử dụng kim loại kiềm Li (một số nghiên cứu gần đây sử dụng Na và K). Đây là loại vật liệu dễ cháy, mang lại rủi ro lớn. Bên cạnh đó, sự thiếu hụt tài nguyên Lithium và phân phối không đồng đều của chúng trong trái đất đã đẩy chi phí cao hơn cho pin lithium-ion và siêu tụ điện lai Li-ion. Trong bối cảnh đó, các vật liệu điện cực sử dụng các nguyên tố phổ biến với giá thành rẻ hơn trở thành là ứng cử viên sáng giá cho vật liệu dự trữ năng lượng. Các nguyên tố như kẽm Zn, Mg, Ca hay Al ngày càng được quan tâm. Các vật liệu điện cực trên cơ sở ion Zn với độ ổn định hóa học cao, có khả năng sạc nhanh và mật độ năng lượng lớn.

Cấu trúc của một siêu tụ điện lai Zn thường gồm một điện cực kẽm, một điện cực cacbon và dung dịch điện ly muối kẽm sunfat. Muối Zn được sử dụng thay vì các dung dịch điện ly khác, vì trong quá trình điện hóa kẽm có thể hình thành các sợi kẽm hydroxit cách điện làm giảm tuổi thọ pin. Còn trong dung dịch ZnSO_4 , điện cực kẽm cho độ bền ổn định cao.

Trong sáng chế này trình bày về quy trình chế tạo cải tiến cho siêu tụ điện lai Zn-ion nhằm mục đích nâng cao khả năng tích trữ năng lượng của tụ điện lai và duy trì độ bền làm việc cao cho thiết bị bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt là rượu béo (alcohol ethoxylat), mang lại 3 ưu điểm. Thứ nhất, rượu béo bảo vệ tốt hơn điện cực Zn khỏi sự ôxy hóa, dẫn đến điện cực có độ dẫn điện tốt hơn. Thứ hai, loại bỏ sự hình thành đuôi gai của pin sau mỗi lần phóng nạp, dẫn đến cải thiện tuổi thọ làm việc của pin. Thứ ba, rượu béo giúp cho điện cực kẽm trở nên ưa nước hơn, phù hợp hơn với các loại dung dịch điện ly sử dụng dung môi nước thân thiện môi trường. Ngoài ra, trong sáng chế này các điện cực được chế tạo bằng phương pháp xung (phương pháp điện hóa) thay thế cho các phương pháp hóa học khác (mất nhiều thời gian, chất lượng không tốt, khó chế tạo ở quy mô lớn). Với phương pháp nêu ra trong sáng chế có nhiều ưu điểm như đơn giản, chi phí thấp, tính lặp lại cao, độ xốp điện cực lớn hơn, nâng cao tuổi thọ bảo vệ cho điện cực, dễ chế tạo ở quy mô lớn.

Để giải quyết các vấn đề kỹ thuật, sáng chế sử dụng các thành phần bao gồm: Các tiền chất muối vô cơ của Mn, Co ví dụ như MnSO_4 , MnCl_2 , CoSO_4 , CoCl_2 ..., các monome của các polyme dẫn như PANi, PPy, PEDOT,... và các tiền chất có chứa thành phần lưu huỳnh như: Thioure để thực hiện phủ điện hóa vật liệu tổ hợp Mn-Co-S/polyme dẫn. Muối kẽm ZnSO_4 , một đồng phân rượu béo dùng để mạ nháy cấp điện cực kẽm,

chống hiện tượng đuôi gai kẽm, oxi hóa kẽm. Đồng thời tạo dạng vảy tăng diện tích bề mặt cho điện cực.

Phương pháp chế tạo siêu tụ điện lai trên cơ sở điện cực xốp Zn và Mn-Co-S/polyme dẫn thực hiện theo sáng chế gồm các công đoạn:

- a) chuẩn bị điện cực dương Mn-Co-S (MCS) bằng cách
 - (i) định lượng các thành phần $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, polyanilin (PANi), hoặc polypyrrol (PPy) hay Poly(3,4-etylenedioxythiophen) (PEDOT);
 - (ii) hoà tan đồng thời $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ mol 1:1 trong nước thu được dung dịch A có nồng độ 15 mM;
 - (iii) bổ sung thioure với tỷ lệ mol thioure và muối vô cơ kim loại là 1:10 vào dung dịch A, khuấy cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất B;
 - (iv) bổ sung anilin vào dung dịch B với nồng độ monome là 0,15 mM, khuấy cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất C;
 - (v) chuẩn bị đế điện cực bằng cách sử dụng hai tấm giấy graphit có bề dày 0,3 mm được ngâm trong cồn, rung siêu âm 15 phút để bề mặt được rửa sạch;
 - (vi) nối hai tấm graphit với nguồn điện bằng cách sử dụng kẹp đồng sao cho đảm bảo độ dẫn điện, tiếp xúc tốt nhất;
 - (vii) ngâm 2 điện cực graphit trong dung dịch C với chiều sâu (ngập) tương ứng với vùng diện tích muốn phủ vật liệu Mn-Co-S (MCS);
 - (viii) lấy điện cực đã được phủ rửa bằng nước cất và để khô tự nhiên thu được điện cực dương của siêu tụ lai;

Theo một phương án khác của sáng chế, monome của các polyme dẫn được sử dụng như polyanilin (PANi), polypyrrol (PPy) hay poly (3,4-etylenedioxythiophen) (PEDOT).

Theo một phương án của sáng chế, nguồn xung phát điện dạng xung có đặc điểm: xung áp dương và âm 1,5V được phát luân phiên theo chu kỳ.

Theo một phương án của sáng chế, trong đó thời gian mỗi xung nằm trong khoảng từ 5 - 10 phút và được lặp lại từ 2 đến 4 lần.

Theo một phương án của sáng chế, trong đó điện cực được đảo để lặp lại quá trình phủ.

- b) chuẩn bị điện cực âm mạ Zn bằng cách
 - (i) cho nước cất vào cốc thủy tinh, tiến hành đun nóng trong khoảng từ 60 đến 80 °C;
 - (ii) nạp rượu béo vào cốc đựng nước nóng ở trên với tỉ lệ thể tích rượu béo và nước cất là 1/20, tiến hành khuấy và duy trì nhiệt độ trong khoảng từ 60 đến 80 °C thu được dung dịch D;

(iii) bổ sung muối kẽm sunfat, khuấy đều đến khi thu được dung dịch đồng nhất E;
 (iv) chuẩn bị thanh kẽm nguyên chất để làm cực dương cho quá trình mạ;
 (v) chuẩn bị tấm graphit để làm cực âm cho quá trình mạ;
 (vi) làm sạch điện cực âm và điện cực dương nêu trên bằng cồn hoặc axit loãng;
 (vii) nhúng hai điện cực mạ vào dung dịch E;
 (viii) cấp nguồn điện một chiều nhảy cấp (giữ điện áp 1 V trong 30 giây và nhảy lên 1,8 V giữ trong 330 giây) để tiến hành quá trình mạ thu được điện cực âm mạ kẽm dạng vảy;

c) chuẩn bị dung dịch điện ly và màng ngăn bằng cách
 (i) hoà tan muối ZnSO_4 1M và MnSO_4 0,1M bằng nước cất thu được dung dịch điện ly F;
 (ii) sử dụng vải không dệt polypropylen (PP) có chiều dày $< 0,3$ mm và nhúng vào dung dịch D để thu được màng ngăn;
 (iii) ngâm màng ngăn vào dung dịch điện ly F trong thời gian 30 phút rồi lấy ra;
 (iv) lắp hệ siêu tụ lai gồm điện cực dương MSC, điện cực âm mạ kẽm và ở giữa là màng vải không dệt PP;
 (v) ngâm hệ siêu tụ lai vào dung dịch điện ly F, rồi tiến hành đóng gói thu được thiết bị siêu tụ điện lai.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu và ưu điểm của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn qua phần mô tả chi tiết các phương án làm ví dụ cùng với hình vẽ kèm theo, trong đó:

Hình 1 là sơ đồ khối phương pháp chế tạo siêu tụ điện lai trên cơ sở điện cực xốp Zn và Mn-Co-S/polyme dẫn bằng phương pháp của sáng chế.

Hình 2 là hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) với độ phóng đại của cực dương Mn-Co-S/PANi (a-c) và cực âm Zn (d-f) tạo ra bằng phương pháp của sáng chế.

Hình 3 là hình ảnh phổ tán sắc năng lượng EDX (a) và phân tích sự phân bố các nguyên tố (b-f) của vật liệu tổng hợp Mn-Co-S/PANi tạo ra bằng phương pháp của sáng chế.

Hình 4 là hình ảnh đường cong CV và GCD của catốt Mn-Co-S/PANi (a, b), Mn-Co-S/PANi-ZHSC (c, d) ở các tốc độ quét và mật độ dòng điện khác nhau tạo ra bằng phương pháp của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả cách chi tiết theo từng bước thực hiện và cùng với các hình vẽ kèm theo, trong đó các phương án làm ví dụ của sáng chế được thể hiện.

Sáng chế đề xuất quy trình chế tạo siêu tụ điện lai trên cơ sở điện cực xốp Zn và Mn-Co-S/polyme dẫn, bao gồm các công đoạn sau đây:

Công đoạn a) là công đoạn tạo điện cực dương Mn-Co-S (MCS). Đầu tiên, tiến hành pha dung dịch điện hóa theo các bước sau: (i) Lấy 50 ml nước cất 2 lần hoặc nước khử ion cho vào cốc thủy tinh. (ii) Sử dụng hai loại hóa chất tinh khiết muối $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ số mol 1:1 và nồng độ tương ứng 15 mM mỗi chất. Cho cùng lúc hai loại muối vào 50 ml nước cất. Hòa tan chúng cho tới khi được dung dịch A đồng nhất. (iii) Sử dụng hóa chất chứa nhóm lưu huỳnh nói chung như thioure với tỷ lệ 1:10 so với số mol của tiền chất muối vô cơ kim loại. Cũng hòa tan trong dung dịch A để thu được dung dịch B đồng nhất. (iv) Sử dụng monome của các polyme dẫn nói chung như polyanilin (PANI), polypyrrol (PPy) hay Poly (3,4-etylenedioxythiophen) (PEDOT),... hòa tan trong dung dịch B với nồng độ 0,1 M tới 0,2 M để thu được dung dịch đồng nhất C.

Sau đó tiến hành thực hiện quá trình phun phủ điện hóa. Chuẩn bị đế điện cực hay bộ thu điện của siêu tụ. Không bị giới hạn bởi sáng chế, hai tấm giấy graphit có bề dày 0,3 mm được ngâm trong cồn, rung siêu âm 15 phút để rửa sạch bề mặt. Kết nối hai tấm giấy graphit với nguồn điện xung đảo chiều bằng kẹp đồng, sao cho đảm bảo độ dẫn điện tốt nhất, tiếp xúc tốt nhất. Hai điện cực graphit để cách nhau không quá 2cm, ngâm trong dung dịch C với chiều sâu (ngập) tương ứng vùng diện tích muốn phủ vật liệu MCS. Nguồn xung phát điện dạng xung như được thể hiện ở hình 1.

Xung áp dương và âm 1,5V được phát luân phiên theo chu kỳ. Thời gian mỗi xung nằm trong khoảng từ 5 đến 10 phút. Chu kỳ lặp lại từ 2 đến 4 lần. Có thể đảo điện cực để lặp lại quá trình phủ. Lấy điện cực đã được phủ ra rửa qua nước cất và để khô tự nhiên. Ta thu được điện cực dương (catốt) của siêu tụ lai. Quá trình tạo điện cực MCS/polyme dẫn được thể hiện trong hình 1.

Công đoạn b) là công đoạn tạo điện cực âm mạ Zn. Đầu tiên, pha dung dịch mạ kẽm bằng cách lấy nước cất được cho vào cốc thủy tinh, đặt trên bếp khuấy từ và gia nhiệt ở nhiệt độ trong khoảng 60 tới 80 °C. Một đồng phân rượu béo (Fatty alcohol ethoxylat) được hòa tan trong dung dịch nước cất trong điều kiện khuấy từ liên tục và thể tích rượu béo và nước cất là 1: 20 thu được dung dịch D. Sau đó cho từ từ muối kẽm sunfat ZnSO_4 và hòa tan được dung dịch E. Quá trình mạ kẽm sử dụng thanh kẽm nguyên chất nói chung là cực dương (catốt), tấm graphit là cực âm (anốt). Các điện cực đều được làm sạch bằng cồn hoặc axit loãng trước khi nhúng vào trong dung dịch mạ E. Nguồn mạ một chiều cung cấp điện áp nhảy cấp như thể hiện ở hình 3 để tạo dạng vảy. Điện cực mạ kẽm có thể sử dụng luôn mà không cần rửa sạch (Hình 1).

Công đoạn c) là công đoạn tạo dung dịch điện ly và màng ngăn bằng cách. Đầu tiên, dung dịch điện ly dung môi nước cất hòa tan muối ZnSO_4 1M và MnSO_4 0,1M. Màng ngăn sử dụng vải không dệt chiều dày $< 0,3$ mm, được xử lý bề mặt bằng rượu béo (dung dịch D như trên). Sau đó, ngâm PP xử lý trong dung dịch điện ly trong khoảng thời gian nửa tiếng. Lắp hệ siêu tụ lai gồm điện cực dương MCS (có thể nhúng qua dung dịch điện ly), điện cực âm kẽm mạ (có thể nhúng qua dung dịch điện ly) và ở giữa là màng vải không dệt PP ngâm dung dịch điện ly. Đóng gói siêu tụ hoàn chỉnh thu được thiết bị siêu tụ điện.

Sau đây, tác giả sáng chế sẽ chứng minh sự tạo thành điện cực dương Mn-Co-S (MCS) dựa trên các kết quả thu được từ các phép phân tích vật lý, hoá học hiện đại. Cũng cần hiểu rằng, các giải thích này chỉ nhằm làm rõ bản chất của sáng chế, nó không được dùng để giới hạn phạm vi bảo hộ, và cũng không phải là giải thích đầy đủ cho toàn bộ các quá trình phản ứng diễn ra.

Hình 2 (a-c) cho thấy ảnh SEM của vật liệu làm catốt MCS-PANi ở các mức độ phóng đại khác nhau. Có thể thấy bề mặt không bằng phẳng. Nó có các lỗ nhỏ đường kính vài μm xen kẽ với các vảy lá xung quanh nổi lên, trên hầu hết bề mặt điện cực. Cấu trúc này tăng cường sự tiếp xúc của cực âm với chất điện phân và do đó cải thiện hiệu ứng của điện tích lớp kép và sự tham gia của các ion trong các phản ứng oxy hóa khử. Ngoài ra, sự có mặt của anilin hỗ trợ sự kết dính của vật liệu MCS với chất nền (tức là các mảng polyanilin lớn có liên kết cao với giấy graphit xốp).

Hình 2 (d-f) cho thấy hình thái giống vi hoa trên bề mặt anot Zn. Các cánh hoa kết quả có độ dày rất mỏng, có thể đạt đến sự hình thành các tấm hay vảy nano hai chiều. So với các kết quả trước đó, các lá kẽm phân bố thưa thớt hơn do sự tương tác của rượu béo trong quá trình mạ và sự cô lập của các ion kẽm. Các rượu béo hạn chế sự tiếp xúc trực tiếp của kẽm với các ion nước. Ngoài ra, chúng còn làm giảm quá trình oxy hóa, ăn mòn, sinh khí cũng như sự phát triển của đuôi gai trong quá trình chế tạo và vận hành ZHSC.

Để làm rõ thêm thành phần vật liệu thực tế được phủ trên bề mặt của giấy graphit xốp, phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) đã được thực hiện. Hình 3 cho thấy thành phần và sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu tổng hợp MCS-PANi. Thành phần phần trăm của 3 nguyên tố Mn, Co, S lần lượt là 3,37, 3,45 và 4,44%. Điều này cho thấy cấu trúc phân tử tỷ lệ thuận với dạng MnCoS . Thành phần nguyên tố nitơ cũng có mặt với 12,3%, chiếm thành phần cao hơn so với MCS. Nguyên tố C được phân bố theo vị trí của các sợi cacbon của nền graphit xốp. Cùng với đó là sự phân bố đồng đều các nguyên tố Mn, Co, S, N trên toàn bộ bề mặt khảo sát. Sau đó, người ta có thể nói rằng

phương pháp lắng đọng điện xung hai điện cực có thể lắng đọng vật liệu tổng hợp MCS-PANi trên giấy graphit với sự phân bố đồng đều và bề mặt xốp.

Điện cực dương MCS/polyme dẫn được khảo sát riêng đặc tính điện hóa trong dung dịch điện ly ZnSO_4 1,0 M và MnSO_4 0,1 M với hệ đo điện hóa ba điện cực (thiết bị đo điện hóa máy Biologic VSP 300). Có thể thấy trong hình 4a, đường cong CV thể hiện rõ các đỉnh ô xi hóa khử chứng tỏ vật liệu điện cực tương thích với dung dịch điện ly không kiềm này rất tốt. Tương đồng với đường cong CV, đặc tuyến phóng nạp GCD cũng cho thấy cơ chế giả điện dung một cách rất rõ ràng với vị trí các đoạn thẳng đi ngang tương ứng với vị trí các đỉnh trong CV (hình 4b). Giá trị điện dung đạt được cao 1048.8 F/g tại tốc độ quét CV 5 mV/s. Đối với tụ điện lai hoàn chỉnh Zn-ion được thực hiện khảo sát tính chất điện hóa trong hệ đo hai điện cực. Có thể thấy trong hình 4c, dáng điệu đường cong CV hoàn toàn tương đồng với CV của điện cực dương MCS/polyme dẫn chứng tỏ khi chế tạo tụ hoàn chỉnh với màng ngăn vải không dệt PP không những không làm suy giảm đặc tính mà còn nâng cao cửa sổ điện thế của siêu tụ lai lên 2V. Điện dung cao nhất đạt 1173.5 F/g (651.9 Wh/kg) tại tốc độ quét CV 5mV/s.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa rõ hơn qua các ví dụ sau đây, các ví dụ hoàn toàn không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ: Chế tạo siêu tụ điện lai trên cơ sở điện cực xốp Zn và Mn-Co-S/PANi

Catốt: Các vật liệu tổng hợp Mn-Co-sulfit-polyanilin (Mn-Co-S/PANi) đã được lắng vào một tờ giấy graphit đóng vai trò như một chất nền (với một nửa diện tích của nó được ngâm trong chất điện phân là $1 \times 2 \text{ cm}^2$) bằng kỹ thuật xung điện áp. Hệ thống điện hóa bao gồm hai điện cực, trong đó giấy than chì được sử dụng cho cả hai điện cực. Sau quá trình làm sạch và làm khô, giấy than chì được phủ bằng keo nhựa để cố định diện tích bề mặt hoạt động. Các thí nghiệm lắng đọng điện được thực hiện trong dung dịch nước bao gồm 7 mM $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 7 mM $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,7 M thioure và 0,1 M anilin. Thêm muối sunfat và thioure vào và khuấy đều cho đến khi tan hoàn toàn thành dung dịch đồng nhất có màu hồng nhạt. Sau đó, anilin được nhỏ từ từ bằng micropipet. Các điện áp lần lượt được đặt trong khoảng 1,5 V và -1,5 V trong 100 giây và lặp lại 4 lần (Hình 1). Tiếp theo, các điện cực âm và dương được hoán đổi cho nhau và quy trình được thực hiện thêm một lần nữa.

Anốt: Dung dịch mạ được chuẩn bị trên một máy khuấy từ được nung nóng. Nước cất hai lần được đun nóng đến 60 °C. Rượu béo ethoxylat (2 ml) sau đó được thêm dần dần vào nước cất hai lần có khuấy từ liên tục. Khi dung dịch trở nên đồng nhất, muối

ZnSO₄ được thêm vào để nồng độ vẫn ở 2 M. Quá trình mạ kẽm được thể hiện trong hình 1.

Chế tạo chất điện phân và thiết bị phân tách: Chất điện phân được điều chế bằng cách trộn lẫn ZnSO₄ 1,0 M và MnSO₄ 0,1 M trong nước đã khử ion. Dung dịch còn bèo được chuẩn bị như mô tả ở trên, được sử dụng để xử lý bề mặt vải không dệt PP. Sau khi xử lý bề mặt, vải PP có khả năng hút nước. Nó được trộn trong chất điện phân đã chuẩn bị.

Đóng gói siêu tụ lai Zn-ion: Điện cực dương Mn-Co-S/polyme dẫn và điện cực âm Zn được nhúng trong dung dịch điện ly ZnSO₄ 1,0 M và MnSO₄ 0,1 M trong khoảng 5 -10 phút. Kết nối dây dẫn đồng ra cho thiết bị. Kẹp màng ngăn vải không dệt PP đã được xử lý như ví dụ trên vào giữ hai điện cực dương và âm. Sử dụng keo nền, keo epoxy,... để đóng gói kín siêu tụ lai Zn-ion.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Phương pháp sáng chế cho phép chế tạo siêu tụ điện cho những ứng dụng đòi hỏi mật độ công suất cao như các phương tiện vận tải chạy điện và hệ thống lưới điện thông minh. Siêu tụ điện lai theo sáng chế có ưu điểm là mật độ tích trữ năng lượng cao, khả năng phóng nạp nhanh, tuổi thọ dài và giá thành thấp. Đồng thời, siêu tụ điện tạo ra theo sáng chế có thể sản xuất hàng loạt, quy mô lớn phù hợp với quy mô sản xuất công nghiệp.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp chế tạo siêu tụ điện lai trên cơ sở điện cực xốp Zn và Mn-Co-S/polyme dẫn gồm các công đoạn:

a) chuẩn bị điện cực dương Mn-Co-S (MCS) bằng cách:

- (i) định lượng các thành phần $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, polyanilin (PANi);
- (ii) hoà tan đồng thời $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ mol 1:1 trong nước thu được dung dịch A có nồng độ 15 mM;
- (iii) bổ sung thioure với tỷ lệ mol thioure và muối vô cơ kim loại là 1:10 vào dung dịch A, khuấy cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất B;
- (iv) bổ sung anilin vào dung dịch B với nồng độ monome là 0,15 mM, khuấy cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất C;
- (v) chuẩn bị đế điện cực bằng cách sử dụng hai tấm giấy graphit có bề dày 0,3 mm được ngâm trong cồn, rung siêu âm 15 phút để bề mặt được rửa sạch;
- (vi) nối hai tấm graphit với nguồn điện bằng cách sử dụng kẹp đồng sao cho đảm bảo độ dẫn điện, tiếp xúc tốt nhất;
- (vii) ngâm 02 điện cực graphit trong dung dịch C với chiều sâu (ngập) tương ứng với vùng diện tích muốn phủ vật liệu Mn-Co-S (MCS);
- (viii) lấy điện cực đã được phủ rửa bằng nước cất và để khô tự nhiên thu được điện cực dương của siêu tụ lai;

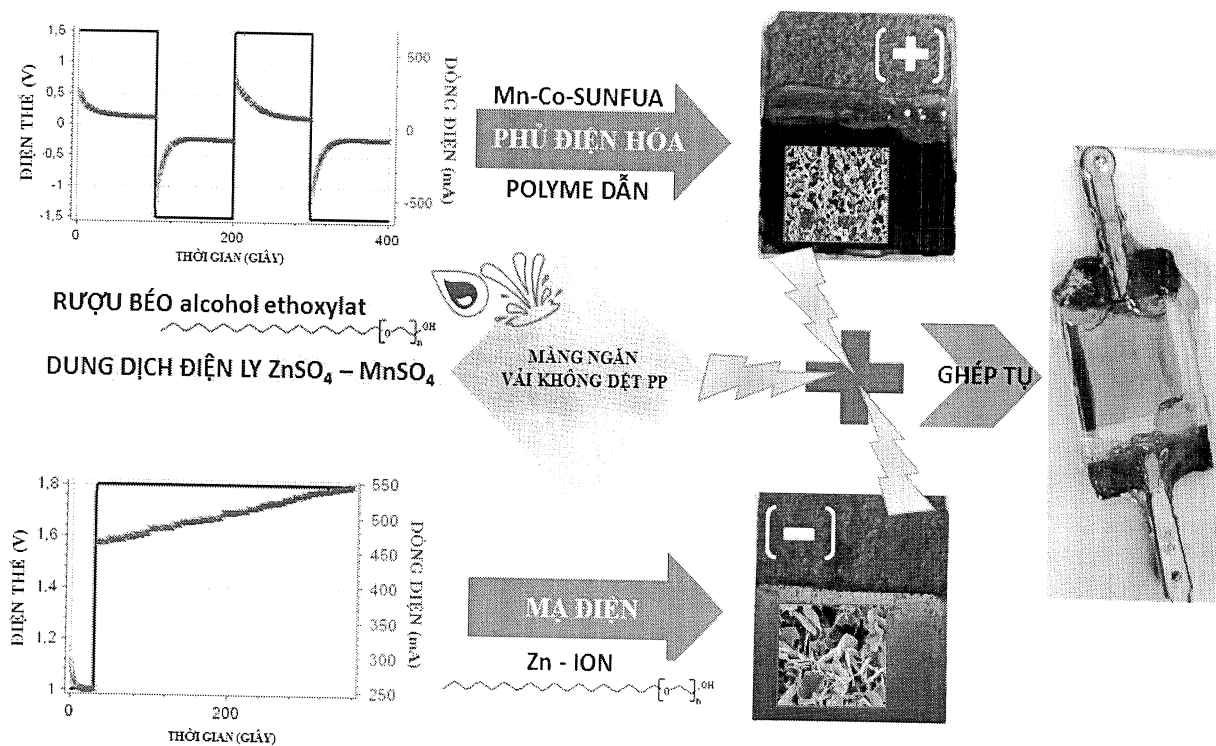
b) chuẩn bị điện cực âm mạ Zn bằng cách:

- (i) cho nước cất vào cốc thủy tinh, tiến hành đun nóng trong khoảng từ 60 đến 80 °C;
- (ii) nạp rượu béo vào cốc đựng nước nóng ở trên với tỉ lệ thể tích rượu béo và nước cất là 1/20, tiến hành khuấy và duy trì nhiệt độ trong khoảng từ 60 đến 80 °C thu được dung dịch D;
- (iii) bổ sung muối kẽm sunfat, khuấy đều đến khi thu được dung dịch đồng nhất E;
- (iv) chuẩn bị thanh kẽm nguyên chất để làm cực dương;
- (v) chuẩn bị tấm graphit để làm cực âm;
- (vi) làm sạch điện cực âm và điện cực dương bằng cồn hoặc axit loãng;
- (vii) nhúng hai điện cực vào dung dịch E;
- (viii) cấp nguồn điện một chiều nhảy cấp (giữ điện áp 1 V trong 30 giây và nhảy lên 1,8 V giữ trong 330 giây) để tiến hành quá trình mạ thu được điện cực âm mạ kẽm dạng vảy;

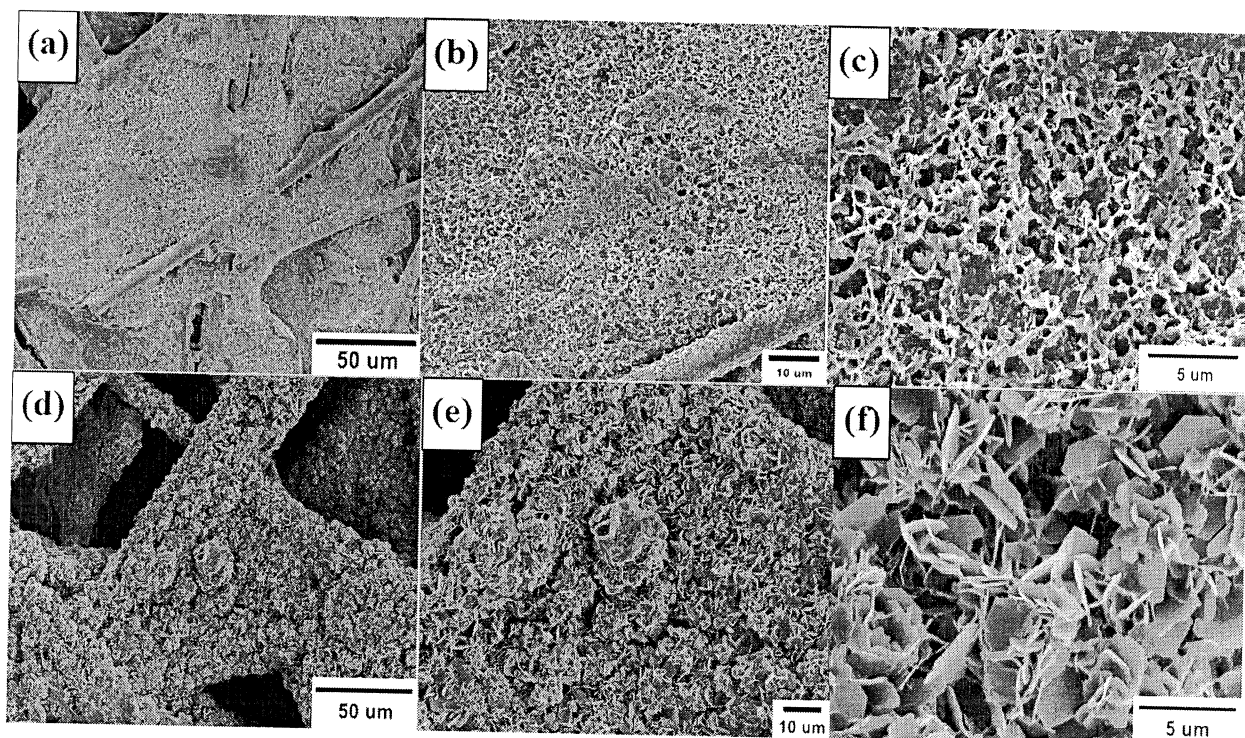
c) chuẩn bị dung dịch điện ly và màng ngăn bằng cách:

- (i) hoà tan muối ZnSO_4 1M và MnSO_4 0,1M bằng nước cất thu được dung dịch điện ly F;

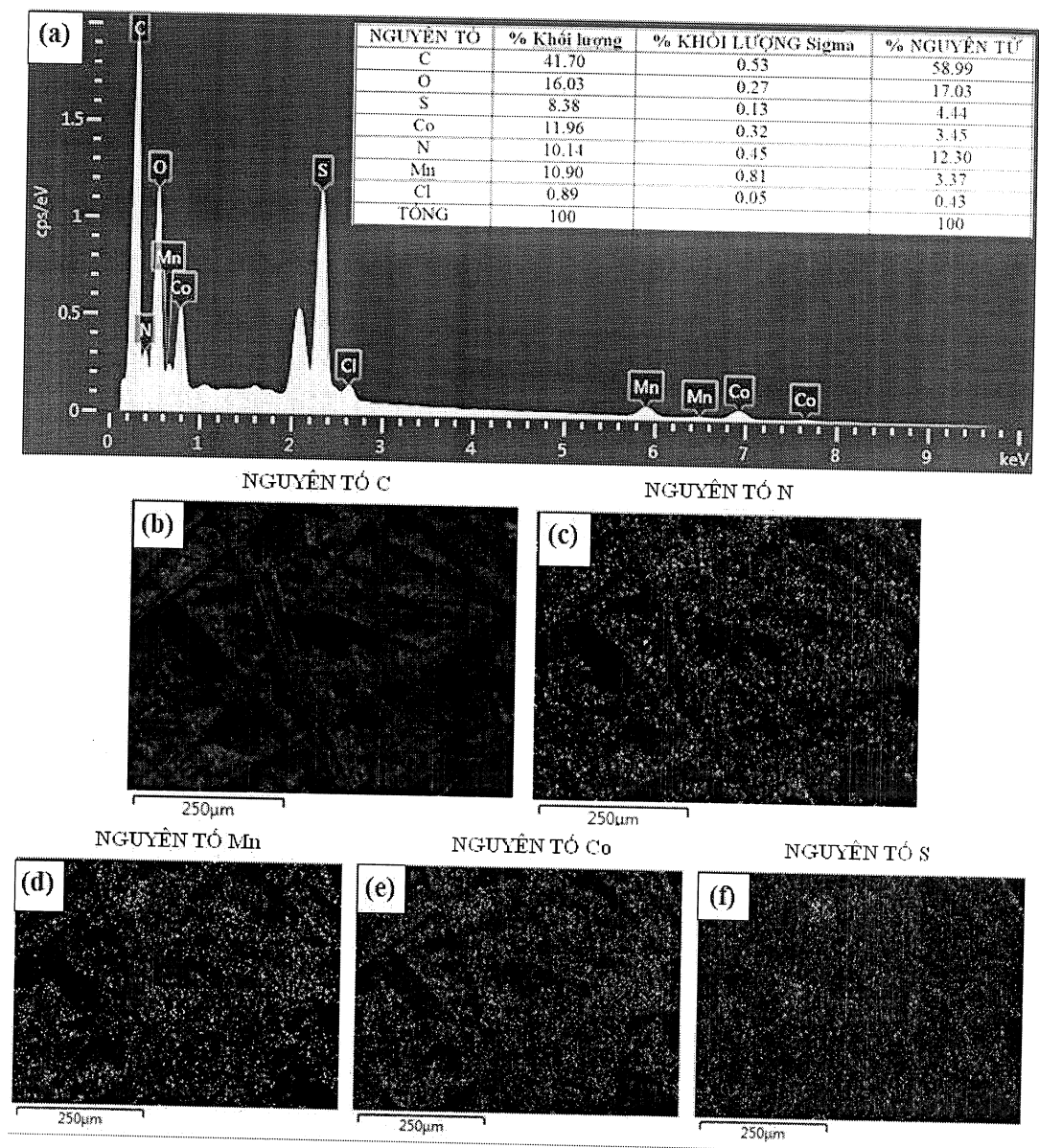
- (ii) sử dụng vải không dệt polypropylen (PP) có chiều dày $< 0,3$ mm và nhúng vào dung dịch D để thu được màng ngăn;
 - (iii) ngâm màng ngăn vào dung dịch điện ly F trong thời gian 30 phút rồi lấy ra;
 - (iv) lắp hệ siêu tụ lai gồm điện cực dương MSC, điện cực âm mạ kẽm và ở giữa là màng vải không dệt PP;
 - (v) ngâm hệ siêu tụ lai vào dung dịch điện ly F, rồi tiến hành đóng gói thu được thiết bị siêu tụ điện lai.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó monome của các polyme dẫn được sử dụng như polyanilin (PANi), hoặc polypyrrol (PPy) hoặc poly (3,4-etylenedioxythiophen) (PEDOT).
 3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguồn xung phát điện dạng xung có đặc điểm xung áp dương và âm 1,5V được phát luân phiên theo chu kỳ.
 4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thời gian mỗi xung nằm trong khoảng từ 5 - 10 phút và được lặp lại từ 2 đến 4 lần.
 5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó điện cực được đảo để lặp lại quá trình phủ.



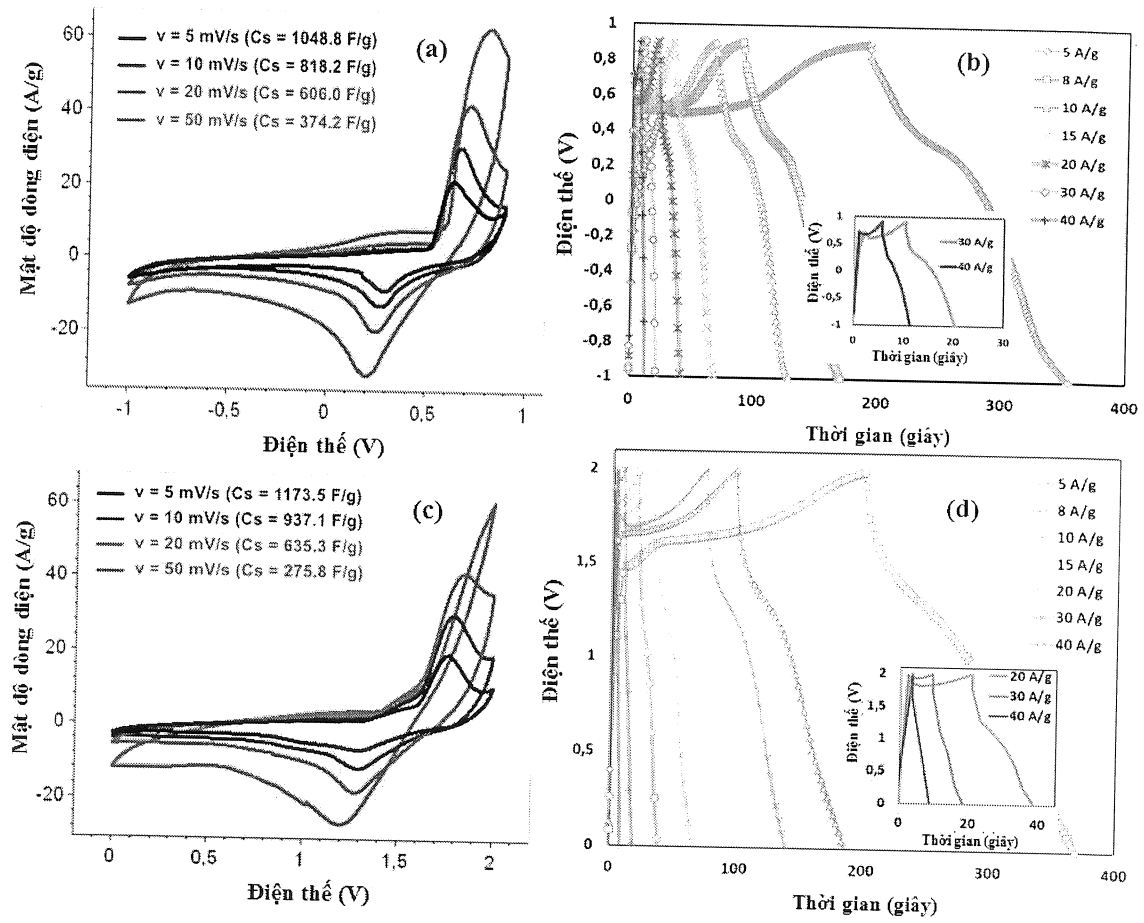
Hình 1



Hình 2



Hình 3



Hình 4