



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0004398

(51) **B82Y 30/00; C25B 11/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2022-00127

(22) 30/03/2022

(45) 27/10/2025 451

(43) 27/03/2023 420A

(73) Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng (VN)

54 Nguyễn Lương Bằng, phường Hòa Khánh Bắc, quận Liên Chiểu, thành phố Đà Nẵng

(72) Lưu Đức Bình (VN); Nguyễn Bá Kiên (VN); Lê Quốc Huy (VN).

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU TRÊN CƠ SỞ MOS₂/RGO CÓ KHOẢNG CÁCH LỚP MỞ RỘNG DÙNG LÀM VẬT LIỆU CA-TỐT CHO PIN LƯU TRỮ NĂNG LƯỢNG ZN-ION

(21) 2-2022-00127

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở molybden disulfua/oxit graphen khử (MoS_2/rGO) có khoảng cách lớp được mở rộng dùng để làm vật liệu ca-tốt cho pin sạc Zn-ion ứng dụng trong lưu trữ năng lượng. Với sự lựa chọn hợp lý các nguyên liệu đầu vào, quy trình tổng hợp vật liệu là đơn giản và kinh tế, nhờ đó có thể áp dụng ở quy mô sản xuất lớn hơn, đồng thời giảm thiểu ảnh hưởng tới môi trường. Các vật liệu thu được có khoảng cách lớp giữa các tấm MoS_2 được mở rộng tạo điều kiện thuận lợi cho sự xen kẽ của các ion Zn^{2+} , nhờ đó khi ứng dụng để làm vật liệu ca-tốt, mang lại dung lượng riêng cao và ổn định.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực vật liệu ứng dụng cho lưu trữ năng lượng, cụ thể là đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở molybden disulfua oxit graphen khử (MoS_2/rGO) dùng làm vật liệu ca-tốt để chế tạo pin sạc Zn-ion ứng dụng cho lưu trữ năng lượng.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Nhược điểm của các nguồn năng lượng tái tạo chính như năng lượng mặt trời, năng lượng gió là tính gián đoạn và không ổn định vốn có của chúng. Do đó, các công nghệ lưu trữ năng lượng điện hóa được coi là giải pháp tiềm năng nhất để lưu trữ và chuyển giao năng lượng đó một cách hiệu quả nhất.

Tại Việt Nam, hiện nay tỉ trọng các nguồn năng lượng tái tạo trên tổng công suất đặt toàn hệ thống điện đã rất cao (khoảng 25%), gây rất nhiều khó khăn trong công tác vận hành hệ thống điện, vì vậy nhu cầu tích trữ năng lượng là cấp thiết ngay từ thời điểm hiện tại, nhằm đảm bảo khai thác tối ưu các nguồn điện gió và điện mặt trời.

Pin sạc Zn-ion, nhất là khi sử dụng chất điện ly gốc nước, đang được xem là một lựa chọn tiềm năng để giải quyết các vấn đề mà pin sạc Li-ion đang gặp phải như dễ cháy nổ (do phải sử dụng chất điện ly hữu cơ) và các vật liệu dùng để chế tạo chúng thường khan hiếm, đắt đỏ và gây ra ô nhiễm môi trường.

Để có được một hệ pin sạc có năng lượng riêng lớn, ổn định và có hiệu suất cao, vật liệu làm ca-tốt đóng vai trò rất quan trọng. Việc thiếu các vật liệu ca-tốt thích hợp đang được xem là cản trở lớn nhất cho sự phát triển và ứng dụng thực tế của pin sạc Zn-ion. Do đó việc tổng hợp các loại vật liệu rẻ tiền, thân thiện môi trường có thể áp dụng làm vật liệu ca-tốt cho pin sạc Zn-ion là yêu cầu cấp thiết.

Gần đây, molybden disulfua (MoS_2) là vật liệu có cấu trúc lớp đặc trưng, được nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu ca-tốt cho pin Zn-ion. Tuy vậy, nếu như chỉ sử dụng vật liệu MoS_2 nguyên sơ mà không có thêm nhưng thay đổi khác, tính thuận-nghịch về dung lượng sẽ không đạt yêu cầu. Một trong những lý do chính đó là năng lượng xen kẽ các ion Zn^{2+} cao do bán kính của các ion Zn^{2+} ngâm nước lớn. Wee Siang Vincent Lee và các đồng tác giả đã chỉ ra các chiến lược chính để cải thiện hiệu suất của các vật liệu trên cơ sở MoS_2 là 1) mở rộng khoảng cách giữa các lớp, 2) kỹ thuật tạo ra các sai lệch, 3) lai hóa, 4) kỹ thuật tạo pha. (Xem tài liệu: Lee, Wee Siang Vincent, et al. "Unraveling MoS_2 and Transition Metal Dichalcogenides as Functional Zinc-Ion Battery Cathode: A Perspective." *Small Methods*, vol. 5, no. 1, 2021, pp. 1–14.).

Trong công bố của Shengwei Li và các đồng tác giả, vật liệu $\text{MoS}_2/\text{graphen}$ đã được tổng hợp thành công với khoảng cách giữa các lớp MoS_2 được mở rộng đồng thời lai hóa với rGO (oxit graphen khử) có tính dẫn điện cao, kết quả là vật liệu này đạt dung lượng thuận-nghịch và tính ổn định cao khi ứng dụng làm vật liệu ca-tốt cho pin Zn-ion. Tuy

nhiên hạn chế của quy trình tổng hợp mà các tác giả sử dụng có sử dụng các hóa chất dễ gây cháy như n-BuLi và chất gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người như cetrimonium bromide (Xem tài liệu: Li, Shengwei, et al. “Sandwich-Like Heterostructures of MoS₂/Graphene with Enlarged Interlayer Spacing and Enhanced Hydrophilicity as High-Performance Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries.” *Advanced Materials*, vol. 33, no. 12, 2021, pp. 1–9.). Để pin Zn-ion có thể áp dụng thực tế, cần tiếp tục phát triển các vật liệu trên cơ sở MoS₂ bằng các quy trình tổng hợp đơn giản hơn, sử dụng các vật liệu đầu vào thân thiện hơn với môi trường hơn.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là khắc phục những nhược điểm của quy trình tổng hợp vật liệu MoS₂/graphen nêu trên. Để đạt được mục đích đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở MoS₂/rGO dùng làm vật liệu ca-tốt cho pin Zn-ion. Vật liệu được tổng hợp có khoảng cách giữa các lớp MoS₂ được mở rộng, đạt dung lượng cao và hiệu suất sạc-xả cao khi ứng dụng làm vật liệu ca-tốt cho pin sạc Zn-ion.

Quy trình theo giải pháp hữu ích bao gồm các công đoạn:

- a. Lựa chọn và tính toán thành phần các vật liệu đầu vào cho quy trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở molybden disulfua/oxit graphen khử (MoS₂/rGO).
- b. Chuẩn bị dung dịch phản ứng.
- c. Tổng hợp vật liệu.
- d. Thu gom vật liệu thu được.

Quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích có các đặc trưng sau:

- Đơn giản, đạt hiệu suất cao có thể mở rộng để sản xuất quy mô lớn.
- Sử dụng các vật liệu đầu vào thân thiện với môi trường hơn, đồng thời ít ảnh hưởng tới sức khỏe con người.

Với các đặc trưng nêu trên, quy trình này có thể khắc phục được những điểm hạn chế của các quy trình đã biết, tạo ra vật liệu trên cơ sở MoS₂ có dung lượng cao khi ứng dụng làm vật liệu ca-tốt cho pin sạc Zn-ion.

Vật liệu thu được có dạng bột màu đen, có khoảng cách giữa các lớp MoS₂ được mở rộng, lai hóa với rGO có tính dẫn điện tốt. Đây là các yếu tố làm giảm năng lượng xen kẽ của các ion Zn²⁺ ngậm nước.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: *Quy trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở MoS₂/rGO có khoảng cách lớp mở rộng dùng làm vật liệu ca-tốt cho pin lưu trữ năng lượng Zn-ion.*

Hình 2: *Quy trình chế tạo pin swagelok để đánh giá hiệu suất của vật liệu chế tạo.*

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Quy trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở MoS₂/rGO dùng làm vật liệu ca-tốt cho pin Zn-ion được tiến hành như sau:

- a. Lựa chọn các vật liệu đầu vào cho quy trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở MoS₂/rGO

Các vật liệu đầu vào được lựa chọn cụ thể như sau: oxit graphen (GO) giàu các nhóm chức -OH và -COOH ở dạng bột màu cafe. Đây là vật liệu khi phân tán trong nước sẽ đóng vai trò như các bề mặt phân tán để các mầm tinh thể của MoS_2 có thể bám vào và phát triển. Vi lượng của molypden (Mo) là amoni molypdat tetrahydrat $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, số CAS: 12054-85-2, độ tinh khiết $\geq 99,3\%$ của hãng LOBA Chemie, Ấn độ. Vi lượng của lưu huỳnh (S) là thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), số CAS: 62-56-6, độ tinh khiết $\geq 99,0\%$, của hãng Xilong, Trung quốc. Axit oxalic ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), số CAS: 6153-56-6, độ tinh khiết $\geq 99,0\%$, của hãng Xilong, Trung quốc. Tất cả các hóa chất sử dụng đều là hóa chất phân tích và được sử dụng trực tiếp cho tổng hợp vật liệu. Dung môi sử dụng là nước cất 2 lần.

b. Chuẩn bị dung dịch phản ứng từ các vật liệu đầu vào đã được chọn

Các vật liệu đầu vào được được phối trộn ngay trong khuôn phản ứng thủy nhiệt làm bằng vật liệu teflon màu trắng có thể tích là 100 mL. Các bước thực hiện như sau:

- Cân vừa đủ một lượng bột GO sử dụng cân phân tích (Ohaus-PX423, 420g/0,001 g, xuất xứ Mỹ).
- Đưa lượng bột GO vừa cân vào khuôn phản ứng teflon sau đó đo 35 mL nước cất 2 lần và rưới nhẹ đồng thời xoay đều vào thành trong của khuôn teflon
- Đưa khuôn phản ứng teflon đã chuẩn bị ở bước trên vào bể siêu âm Elma S60H (5,75 L, 150 W, xuất xứ Đức). Nhiệt độ trong bể siêu âm được đặt ở 30°C , sau đó cho siêu âm dung dịch trong 30 phút. Mục đích của công đoạn này là phân tán đều các tấm GO trong nước bằng sóng siêu âm.
- Sau khi kết thúc bước trên, khuôn phản ứng teflon được đưa ra khỏi bể siêu âm. Tiếp tục cân một lượng thích hợp theo thứ tự các hóa chất: axit oxalic, vi lượng molypden, và vi lượng lưu huỳnh rồi tuần tự cho vào khuôn phản ứng teflon. Đo 15 mL nước và rưới nhẹ đồng thời xoay đều vào trong thành khuôn teflon. Axit oxalic trong dung dịch phản ứng đóng vai trò quan trọng vì các proton H^+ của nó khi phân ly là cầu nối trung gian giữa các nhóm chức trên bề mặt GO và các nhóm vi lượng của molybden $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$ khi phân ly trong nước, tạo tiền đề cho sự tạo thành và phát triển của MoS_2 trên các tấm GO. Tỷ lệ theo mol của lưu huỳnh và molypden có trong các vi lượng tương ứng của chúng luôn được giữ là **2,5:1**.
- Đưa khuôn teflon vào bể siêu âm và siêu âm thêm 30 phút với các điều kiện như đã thực hiện ở trên. Mục đích của giai đoạn này là hòa tan và phân bố đều các hóa chất trong dung dịch phản ứng.
- Sau khi xong bước trên dung dịch phản ứng đã được chuẩn bị xong. Đưa khuôn phản ứng teflon vào khuôn lò phản ứng thủy nhiệt (autoclave) làm bằng thép không gỉ 304. Lắp đặt và vận hành lò phản ứng đúng kỹ thuật.
- Để bảo đảm an toàn thể tích dung dịch phản ứng luôn giữ bằng 50% thể tích lò phản ứng teflon.

c. Tổng hợp vật liệu

Trong khi chuẩn bị dung dịch phản ứng ở bước b, bật lò sấy (Mettler, 60 L, xuất xứ Đức) để lò đạt được nhiệt độ phản ứng thích hợp đã được chọn trước.

- Cho lò phản ứng thủy nhiệt ở trên vào lò sấy (dùng găng tay chuyên dụng tránh bị bỏng). Lò phản ứng thủy nhiệt được giữ ở nhiệt độ phản ứng thích hợp trong 24 tiếng.
 - Sau thời gian phản ứng 24 tiếng, khi lò sấy vẫn ở nhiệt độ phản ứng được chọn, lấy lò phản ứng thủy nhiệt ngay ra khỏi lò, để trên sàn làm nguội trong không khí trong vòng 12 tiếng. Sau khi đưa lò phản ứng thủy nhiệt ra, tắt lò sấy.
 - Ở nhiệt độ đã được chọn, phản ứng xảy ra để tạo thành MoS_2 , đồng thời GO sẽ bị khử thành rGO (oxit graphen khử) có tính dẫn điện rất tốt.
- d. Thu gom vật liệu thu được

Sau khi lò phản ứng thủy nhiệt được làm nguội về nhiệt độ phòng, tiến hành lọc sản phẩm thu được sau khi tổng hợp:

- Vận nắp mở lò phản ứng thủy nhiệt đã nguội về nhiệt độ phòng và lấy khuôn phản ứng teflon ra ngoài.
- Lọc sản phẩm (bằng phương pháp lọc thông thường) tạo thành trong khuôn phản ứng teflon sử dụng giấy lọc (Whatman 4, đường kính 47 mm, Cytiva).
- Rửa sản phẩm trên giấy lọc bằng nước cất 2 lần nhiều lần sau đó tiếp tục rửa với cồn tuyệt đối nhiều lần.
- Sản phẩm thu được được sấy khô trong lò sấy ở nhiệt độ 60°C trong vòng 12 tiếng.
- Sau khi sấy khô, sản phẩm thu được có dạng bột màu đen được thu gom vào một lọ vial thủy tinh và được cất giữ trong tủ hút ẩm.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Sản xuất 350 mg vật liệu trên cơ sở MoS_2/rGO dùng làm vật liệu làm ca-tốt cho pin Zn-ion

Vật liệu thu được có dạng bột màu đen, có kích thước nano, được tổng hợp như sau:

- Đầu tiên, cân 30 mg GO và cho vào khuôn phản ứng teflon, sau đó thêm 35 mL nước cất 2 lần và siêu âm trong vòng 30 phút, tiếp theo lần lượt cho vào khuôn phản ứng 1000 mg axit oxalic, 450 mg vi lượng molybden, và cuối cùng là 485 mg vi lượng của lưu huỳnh thiourea. Tiếp tục thêm 15 mL nước cất 2 lần vào dung dịch và siêu âm thêm 30 phút nữa. Sau khi kết thúc, khuôn phản ứng teflon được đặt vào lò phản ứng thủy nhiệt (autoclave) vận chặt và cho ngay vào lò sấy được bật sẵn có nhiệt độ 210°C . Giữ lò phản ứng thủy nhiệt trong lò 24 tiếng, sau đó lấy ra ngay làm nguội tự nhiên trong không khí.
- Sau khi để nguội tự nhiên, sản phẩm thu được trong khuôn phản ứng teflon được thu gom và làm sạch theo thứ tự bằng nước cất (lặp lại 5 lần) và tiếp theo là cồn tuyệt đối (lặp lại 5 lần). Sản phẩm được sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong vòng 12 tiếng sau đó thu gom và bảo quản trong lọ vial.

Ví dụ 2: Sử dụng vật liệu tổng hợp làm vật liệu ca-tốt để chế tạo pin sạc Zn-ion

Vật liệu được tổng hợp ở trên được dùng làm vật liệu ca-tốt, được đánh giá về dung lượng và hiệu suất trên mô hình pin swagelok, các bước chế tạo pin sạc Zn-ion cụ thể như sau:

- a. Chế tạo ca-tốt cho pin

- 80 mg vật liệu tổng hợp ở trên được sử dụng để chế tạo ca-tốt. Cụ thể, trộn vật liệu tổng hợp với muội than (carbon black) và chất kết dính PVDF với tỷ lệ 8:1:1. Sau đó, cho 600 μL dung môi NMP và trộn đều từ tính trong khoảng thời gian 12 tiếng ở nhiệt độ phòng.
- Trải đều vật liệu (bằng thanh trải doctor blade) trên tấm dẫn điện bằng thép không gỉ 304 (chiều dày 0,02 mm). Sau khi trải đều, tấm dẫn điện được làm khô trong lò chân không ở nhiệt độ 70 $^{\circ}\text{C}$ trong 8 tiếng.
- Tấm dẫn điện với vật liệu làm ca-tốt đã được sấy khô được cắt thành các đĩa hình tròn đường kính 10 mm, đây chính là ca-tốt chuẩn bị cho công đoạn lắp pin.
- Khối lượng vật liệu tổng hợp trên đĩa dẫn điện được tính ra là $\sim 1,6$ mg/đĩa hay ~ 2 mg/cm^2 .
- b. Lắp ráp pin mô hình swagelok
 - A-nốt: cắt tấm kẽm (chiều dày 0,3mm) thành các đĩa có đường kính 10 mm.
 - Cắt tấm ngăn cách (separator, màng lọc sợi thủy tinh cấp độ D) thành các đĩa bán kính 12 mm.
 - Chuẩn bị dung dịch điện ly (electrolyte) 3M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.
 - Nhỏ một giọt dung dịch điện ly xuống đế phần A của khuôn swagelok; thả a-nốt vào và chỉnh ở vị trí trung tâm.
 - Nhỏ một giọt dung dịch điện ly xuống bề mặt a-nốt, thả đĩa ngăn cách vào và điều chỉnh ở vị trí trung tâm.
 - Nhỏ khoảng 80-100 μL vào đĩa ngăn cách và đợi cho đĩa thấm hoàn toàn.
 - Thả đĩa ca-tốt vào.
 - Cẩn thận lắp phần B khuôn swagelok vào, vặn chặt khuôn với lực vừa đủ.
 - Kiểm tra ngắn mạch A-C bằng vôn kế đa năng.
 - Sau khi lắp xong mô hình pin swagelok, để pin ở trạng thái nghỉ khoảng 24 tiếng.

Sau khi thực hiện đầy đủ các công đoạn lắp pin swagelok, hiệu suất của vật liệu tổng hợp theo quy trình trên được đánh giá sử dụng thiết bị đánh giá hiệu suất pin chuyên dụng (LAND battery testing system). Kết quả chung cho thấy, sau khi sạc-xả liên tục ở tốc độ 100 mA/g, dung lượng riêng của vật liệu là ~ 178 mAh/g. Kể cả khi đĩa a-nốt và đĩa ngăn cách không có xử lý gì đặc biệt, vật liệu vẫn ổn định khi sạc-xả liên tục 100 vòng ở tốc độ cao 1000 mA/g. Quan trọng hơn, hiệu suất columbic của pin đạt ~ 100 %.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở MoS_2/rGO dùng làm vật liệu ca-tốt cho pin sạc Zn-ion sử dụng các loại vật liệu đầu vào tương đối phổ biến, giá rẻ, và ít ảnh hưởng tới môi trường. Quy trình sử dụng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ trung bình, có giá thành thấp có thể ứng dụng để sản xuất ở quy mô lớn hơn.

Sản phẩm của quy trình tổng hợp là vật liệu trên cơ sở MoS_2/rGO dưới dạng bột màu đen, khoảng cách giữa các tấm MoS_2 được mở rộng từ 6,2 Å tới $\sim 8,9$ Å. Chính sự mở rộng này làm cho năng lượng xen kẽ của các ion Zn^{2+} là nhỏ hơn, dẫn tới khi ứng dụng làm vật liệu ca-tốt cho pin Zn-ion đạt dung lượng riêng cao, ~ 178 mAh/g (ở vận tốc sạc-xả là 100 mA/g), có tính ổn định cao khi sạc-xả.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở molypden disulfua/oxit graphen khử (MoS_2/rGO) có khoảng cách lớp mở rộng dùng làm vật liệu ca-tốt cho pin lưu trữ năng lượng Zn-ion, trong đó quy trình bao gồm các bước:

a) chuẩn bị dung dịch phản ứng:

phân tán bột oxit graphen (GO) trong nước cất bằng cách siêu âm trong 30 phút ở 30°C ;

thêm lần lượt axit oxalic, amoni molypdat tetrahydrat và thiourea vào dung dịch đã chứa GO, với tỉ lệ mol của lưu huỳnh và molypden trong các vi lượng tương ứng của chúng là 2,5:1, tiếp tục siêu âm thêm 30 phút để tạo thành dung dịch phản ứng đồng nhất;

b) chuyển dung dịch phản ứng vào khuôn phản ứng Teflon, đặt trong lò phản ứng thủy nhiệt bằng thép không gỉ, giữ ở nhiệt độ 210°C trong thời gian 24 giờ để xảy ra phản ứng thủy nhiệt tạo thành vật liệu MoS_2/rGO ;

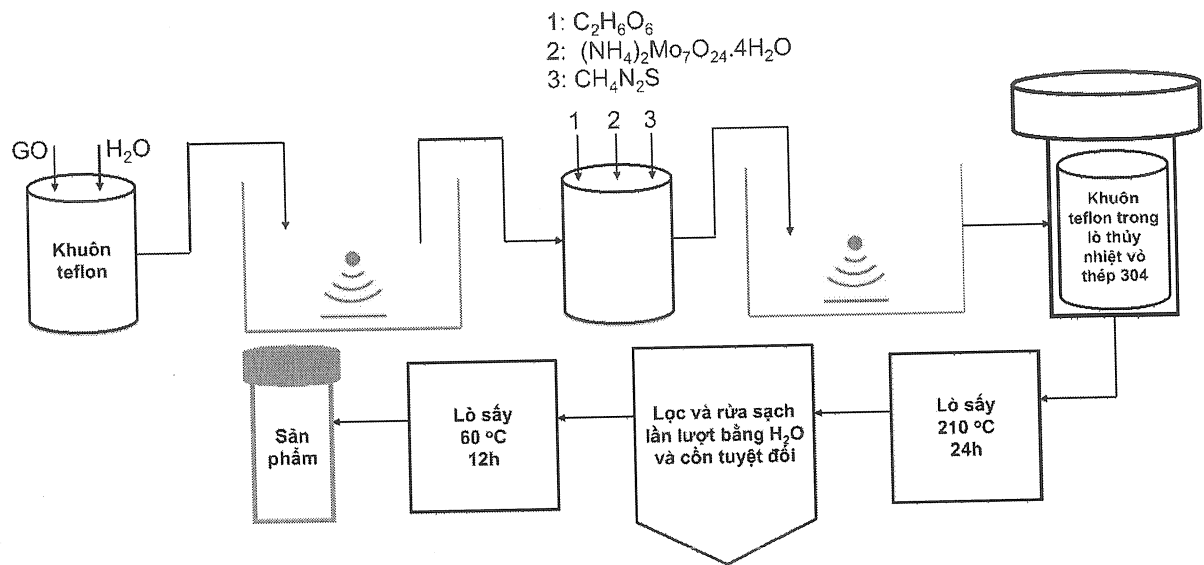
c) làm nguội lò phản ứng tự nhiên trong không khí ở nhiệt độ phòng;

d) thu gom sản phẩm:

lọc hỗn hợp sau phản ứng bằng giấy lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và cồn tuyệt đối;

sấy khô sản phẩm ở 60°C trong vòng 12 giờ để thu được vật liệu MoS_2/rGO ở dạng bột màu đen.

HÌNH 1



HÌNH 2

