



(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)



1-0053657

(51)^{2022.01} H01M 6/04; H01M 8/18; H01M 4/38

(13) B

(21) 1-2022-07499

(22) 17/11/2022

(45) 25/11/2025 452

(43) 27/01/2023 418A

(73) Công ty Cổ phần Công Nghệ Lưu điện Khối lớn BK (VN)

Tầng 3, tòa nhà N07-B3 đường Thành Thái, phường Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Trịnh Việt Dũng (VN); Lê Thị Thu Hằng (VN); Nguyễn Thị Thu Huyền (VN).

(54) ĐIỆN DỊCH CATOLYT DÙNG CHO ẮC QUY DÒNG CHẢY OXY HÓA KHỬ

(21) 1-2022-07499

(57) Sáng chế đề cập đến điện dịch catolyt dùng trong catot của ắc quy dòng chảy oxy hóa khử (dưới đây gọi tắt là catolyt Ce) chứa:

(i) xeri (III) metansulfonat nồng độ từ 0,2M đến 1M;

(ii) axit metasulfonic nồng độ từ 1M đến 5M;

(iii) axit sulfuric nồng độ từ 0,1M đến 1M;

(iv) phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm: amoni nitrat, axit oxalic, axit polyacrylic, pyridino, taurin, axit 1-hydroxyetyliden-1,1-diphosphonic (HEDP), axit metylacrylic, axetyl axeton, aminotris, etylendiamin tetra(axit metylen phosphonic) (EDTMPA), axit pentetic (DTPA), L-glutamic, L-leucin, L-lysin, L-serin, L-tyrosine, L-tryptophan, 1,4-Benzoquinon, 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic axit hydrat (PDA), axit 3-Aminopropylphosphonic (3APPA), Pyridinium propyl sulphobetain (PPS), natri axetat; và

(v) nước.

Việc thêm axit metasulfonic và sulfuric cùng với các phụ gia giúp cải thiện độ nhớt, độ dẫn điện và nâng cao tính năng điện hóa cho ắc quy. Đánh giá thử nghiệm phóng – nạp với hệ ắc quy dòng chảy V – Ce khi sử dụng điện dịch xeri của sáng chế và vanadi thương mại cho thấy hiệu quả tốt, ắc quy hoạt động ổn định cho hiệu suất phóng – nạp trên 82%.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực nguồn điện hóa học, cụ thể sáng chế đề cập đến điện dịch catolyt, ứng dụng trong khoang catot của ắc quy dòng chảy oxy hóa khử hay còn gọi là ắc quy dòng chảy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, nhu cầu năng lượng toàn cầu tăng mạnh do sự gia tăng và sự phát triển không ngừng của nền công nghiệp. Do hạn chế về nguồn nhiên liệu hóa thạch và sự biến đổi khí hậu toàn cầu, các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng gió, năng lượng mặt trời dần được sử dụng thay thế nhằm đáp ứng nhu cầu lớn về năng lượng đồng thời giảm lượng khí CO₂ thải ra môi trường. Tuy nhiên, nguồn năng lượng này thường không ổn định nên chúng thường được dùng kết hợp với các thiết bị lưu trữ năng lượng và đang trở thành xu hướng sản xuất nguồn năng lượng sạch, thân thiện với môi trường trong tương lai.

Ắc quy dòng chảy oxy hóa khử (Redox Flow Batteries, RFBs) hay còn gọi là ắc quy dòng chảy, thu hút được nhiều sự quan tâm đáng kể bởi ứng dụng rộng rãi của chúng trong các hệ thống tích trữ năng lượng tái tạo. Giá thành rẻ, tuổi thọ dài, khả năng phóng nạp lớn, tạo nguồn năng lượng điện sạch, hiệu quả là những ưu điểm vượt trội của loại ắc quy này so với các hệ thống lưu trữ năng lượng điện hóa khác. Song còn tồn tại một số những hạn chế mà ắc quy dòng chảy đang phải đối mặt và là thách thức trong tương lai đó là mật độ năng lượng thấp, khả năng phản ứng phụ không mong muốn làm giảm mật độ năng lượng, dung lượng và hiệu suất làm việc của ắc quy. Ắc quy dòng chảy oxy hóa khử bao gồm các thành phần chính như điện dịch catolyt, điện dịch anolyt, điện cực anot, điện cực catot, màng ngăn và các hệ thống phụ trợ.

Hiện nay, đã có nhiều công bố và sáng chế liên quan đến việc phát triển ắc quy dòng chảy oxy hóa khử. Một số loại ắc quy dòng chảy đã được phát triển và thương mại hóa trong thời gian gần đây cho thấy sự quan tâm ngày càng lớn đối với lĩnh vực lưu trữ năng lượng như ắc quy vanadi-vanadi (V-V RFBs), ắc quy kẽm-brom (Zn-Br RFBs). Tuy nhiên, những ắc quy này cho thấy một số nhược điểm như điện thế hoạt động thấp (1,26 V đối

với ắc quy V-V), dễ bị đoản mạch do gai cây Zn hình thành trong quá trình hoạt động, giá thành cao, năng suất sản xuất phụ thuộc nhiều vào yếu tố địa lý.

Ắc quy dòng oxy hóa khử sử dụng nguồn nguyên liệu xeri đã và đang được nghiên cứu, hứa hẹn sẽ khắc phục những hạn chế còn tồn tại ở các loại ắc quy dòng chảy khác và có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong thương mại với chu kỳ phóng nạp lớn, tuổi thọ lâu dài do có các ưu điểm nổi bật như điện thế mạch hở lớn (điện thế có thể đạt được 1,87 V với hệ ắc quy V-Ce, đạt được điện thế khoảng 2,2 V với hệ ắc quy Zn-Ce), thân thiện môi trường, ít độc hại do không sử dụng các halogen và dẫn xuất của chúng, đặc biệt chi phí rẻ do tận dụng nguồn nguyên liệu đất hiếm xeri có phổ biến trong lớp vỏ trái đất, nhiệt độ hoạt động rộng do độ ổn định tương đối cao của điện dịch.

CN103259024B đề cập quy trình chế tạo điện cực compozit dùng làm điện cực cho ắc quy dòng chảy Zn-Ce. Sáng chế US10424804B2 tối ưu hóa các vật liệu thương mại có sẵn trên thị trường để ứng dụng làm vật liệu chế tạo nên ắc quy dòng chảy Ce-H₂ cho hiệu suất năng lượng cao. Điện dịch catolyt được sử dụng trong CN103259024B và US10424804B2 đều là điện dịch của muối xeri methasunfonat và axit methatsunfonic.

US 2004/0202925A1 bộc lộ việc sử dụng dung dịch hỗn hợp muối của xeri methasunfonat và axit methatsunfonic với sự có mặt thêm của ion Zn²⁺ để làm điện dịch cho cả hai khoang catolyt và anolyt cho ắc quy dòng chảy Zn-Ce. Điện dịch được pha chế từ muối xeri cacbonat, axit methasufunic, kẽm oxit và nước.

Tuy sở hữu nhiều ưu điểm vượt trội như vậy nhưng ắc quy sử dụng nguồn xeri cũng có một số nhược điểm, hạn chế việc đưa ra ứng dụng rộng rãi như: động học phản ứng Ce³⁺/Ce⁴⁺ chậm do giá trị mật độ dòng trao đổi i_0 nhỏ dẫn đến sự phân cực mạnh ở toàn bộ ắc quy ở tốc độ phóng nạp cao; điện thế tiêu chuẩn $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,27 - 1,7$ V (phụ thuộc vào hệ điện dịch) lớn hơn điện thế tiêu chuẩn của nước $E_{H_2O/O_2}^0 = 1,23$ V dẫn đến sự thoát O₂ trên điện cực và tăng nồng độ H⁺ trong dung dịch, làm xuất hiện kết tủa trong điện dịch và làm giảm tuổi thọ ắc quy; độ hòa tan xeri trong môi trường nước thấp dẫn đến sự kết tủa không mong muốn trong điện dịch.

Đã biết để phát triển các ắc quy dòng chảy hiệu suất cao thì đều cần nghiên cứu cải tiến các điện dịch, đặc biệt là điện dịch catolyt cần ổn định, đáp ứng được các tiêu chí về phóng/nạp điện theo thời gian sử dụng. Do đó, luôn có nhu cầu cao đối với việc đề xuất các điện dịch, đặc biệt là điện dịch catolyt cải tiến.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là cải thiện hiệu suất, độ bền của ắc quy dòng chảy đã biết bằng cách đề xuất điện dịch catolyt được cải thiện về độ ổn định theo thời gian hoạt động, khả năng phóng/ nạp, điện thế và cường độ pic oxy hóa khử.

Mục đích của sáng chế đạt được bằng cách cải tiến điện dịch catolyt Ce^{3+} trong nền axit metansulfonic. Thông qua các nghiên cứu sâu rộng, các tác giả sáng chế nhận thấy rằng, sự tăng nồng độ của axit sulfuric trong điện dịch catolyt sẽ làm tăng tính thuận nghịch của phản ứng oxy hóa khử (tức là làm tăng hiệu suất phóng nạp của ắc quy), tuy nhiên việc tăng này khiến cho mật độ năng lượng của ắc quy có xu hướng giảm. Vì vậy, tác giả sáng chế đã khống chế nồng độ axit sulfuric trong điện dịch ở khoảng nồng độ nhất định để đảm bảo cân bằng giữa hiệu suất phóng nạp cho ắc quy với mật độ năng lượng của ắc quy, mà không làm tăng độ nhớt của điện dịch. Lưu ý rằng, độ nhớt của điện dịch tăng sẽ làm giảm độ linh động của các ion tải điện, làm độ dẫn điện của điện dịch bị giảm. Bên cạnh đó, bằng cách tìm ra các phụ gia phù hợp đã làm tăng mạnh mật độ dòng của pic catot và pic anot, giảm điện thế rơi Ohm trong quá trình phóng nạp. Bằng cách kết hợp các yếu tố này, điện dịch catolyt của sáng chế được tạo ra và thể hiện được các ưu điểm bất ngờ.

Cụ thể, sáng chế đề xuất điện dịch catolyt (dưới đây được gọi tắt là catolyt Ce) chứa:

- (i) xeri (III) metansulfonat nồng độ từ 0,2M đến 1M;
- (ii) axit metasulfonic (MSA) nồng độ từ 1M đến 5M;
- (iii) axit sulfuric nồng độ từ 0,1M đến 1M;

(iv) phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm: amoni nitrat, axit oxalic, axit polyacrylic, pyridino, taurin, axit 1-hydroxyetyliden-1,1-diphosphonic (HEDP), axit metylacrylic, axetyl axeton, aminotris, etylendiamin tetra(axit metylen phosphonic) (EDTMPA), axit pentetic (DTPA), L-glutamic, L-leucin, L-lysin, L-serin, L-tyrosine, L-tryptophan, 1,4-Benzoquinon, 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic axit hydrat (PDA), axit 3-Aminopropylphosphonic (3APPA), Pyridinium propyl sulphobetain (PPS), natri axetat; và

- (v) nước.

Theo một phương án khác, điện dịch catotyt chứa phụ gia nêu trên với lượng từ trong đó từ 0,25 đến 5% mol.

Theo một phương án khác, tốt hơn nếu phụ gia nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm: etylendiamin tetra(axit metylen phosphonic), taurin, L-lysin, L-serin; tốt nhất nếu phụ gia là taurin và nồng độ của taurin trong điện dịch là 0,5% mol.

Theo một phương án khác, điện dịch catolyt theo sáng chế chứa:

- (i) xeri (III) metansulfonat nồng độ từ 0,6M đến 0,8M
- (ii) axit metasulfonic nồng độ từ 2,5M đến 3,5M;
- (iii) axit sulfuric nồng độ 0,2 M đến 0,5M;
- (iv) taurin 0,5% mol; và
- (v) nước.

Theo một phương án khác, điện dịch catolyt theo sáng chế còn bao gồm thêm điện dịch catalyt $\text{VO}(\text{SO}_4)$ trong axit H_2SO_4 (dưới đây gọi tắt là catolyt V) với tỷ lệ catolyt V/catolyt Ce (điện dịch catolyt của sáng chế) là 1/9 đến 2/9, tốt hơn nếu catolyt V chứa ion V^{3+} có nồng độ là 1M trong nền axit H_2SO_4 có nồng độ là 2M.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn thông qua phần mô tả chi tiết cùng với các hình vẽ minh họa kèm theo, trong đó:

Hình 1: Cấu trúc hoá học của các chất phụ gia

Hình 2: Quy trình pha chế điện dịch catolyt

Hình 3: Sự thay đổi của độ dẫn điện của điện dịch catolyt vào hàm lượng MSA và H_2SO_4

Hình 4: Sự thay đổi của độ nhớt của điện dịch catolyt vào hàm lượng MSA và H_2SO_4

Hình 5: Đồ thị quét thế vòng (Cyclic Voltammetry, CV) của điện dịch catolyt không có và có mặt chất phụ gia với các hàm lượng khác nhau ở tốc độ quét 20 mV/s.

Hình 6: Đồ thị quét thế vòng (CV) của điện dịch catolyt chứa phụ gia (a) Taurine và (b) L-Lysine với các hàm lượng khác nhau

Hình 7: Sự thay đổi của đường CV của điện dịch catolyt (a) không chứa và (b) chứa 2% mol phụ gia Taurine ở tốc độ quét 20 mV/s trong 100 chu kỳ. Điện cực làm việc là điện cực Pt.

Hình 8: Đồ thị quét thế vòng (CV) của điện dịch catolyt (a) không chứa phụ gia và (b) chứa 2% mol phụ gia Taurine ở tốc độ quét khác nhau. Điện cực làm việc là điện cực Pt.

Hình 9: Phổ tổng trở dạng Nyquist của điện dịch catolyt khi có hoặc không có sự hiện diện của chất phụ gia.

Hình 10: Cấu tạo của cell ắc quy dòng chảy oxy hóa khử.

Hình 11: (a) Đường CV của điện cực graphit ni trong dung dịch anolyt có chứa 5 mM V^{3+} và dung dịch catolyt có chứa 5 mM Ce^{3+} ở tốc độ quét thế 3 mV/s. (b,c) Đường

điện thế phóng nạp của ắc quy V-Ce sử dụng điện dịch catolyt có phụ gia L-Lysin với hàm lượng 2% mol ở cường độ dòng phóng nạp 50 mA.

Hình 12: Hiệu suất phóng nạp của ắc quy V-Ce sử dụng điện dịch catolyt có phụ gia L-Lysine với hàm lượng 2% mol ở cường độ dòng phóng nạp 50 mA.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn theo từng phương án thực hiện hoặc các hợp phần của điện dịch catolyt, nhưng không nhằm mục đích giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Điện dịch là thuật ngữ phổ thông đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Điện dịch hay còn được gọi là chất điện phân (electrolyte) là dung dịch chứa chất tải điện thường được dùng trong các pin, ắc quy. Khi sử dụng trong pin dòng chảy, điện dịch trong khoang anot sẽ gọi là anolyt, điện dịch trong khoang catot sẽ gọi là catolyt.

Nồng độ %mol là nồng độ mol của một chất so với tổng số mol các chất trong dung dịch, không tính số mol của nước. Chẳng hạn như khi đề cập đến

Xeri (III) metansulfonat có mặt trong điện dịch với vai trò là chất tải điện. Về mặt lý thuyết thì nồng độ chất tải điện tăng thì độ dẫn điện của điện dịch và mật độ năng lượng của ắc quy. Tuy nhiên, khi nồng độ tăng đến một ngưỡng nhất định, sẽ làm giảm tính linh động của ion, dẫn đến giảm độ dẫn. Điều này càng rõ hơn đối với ion Ce^{3+} do nó có kích thước lớn. Bên cạnh đó, ở mức nồng độ tăng cao, sẽ xu hướng tạo kết tủa xeri oxit sẽ tăng lên, dẫn đến làm suy giảm hiệu năng của ắc quy theo thời gian sử dụng. Thông qua các thử nghiệm chuyên sâu, các tác giả sáng chế đã tìm ra khoảng nồng độ tối ưu để cân bằng giữa độ dẫn điện và mật độ năng lượng, độ ổn định theo thời gian hoạt động. Theo đó, nồng độ của nó trong điện dịch nằm trong khoảng từ 0,2M đến 1M, tốt hơn là từ 0,6M đến 0,8M, tốt nhất là bằng 0,6M.

Xeri (III) metansulfonat có thể được tạo ra theo cách bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Do trong điện dịch catolyt của sáng chế chứa metansulfonic, tốt nhất nó được tạo ra từ phản ứng của muối xeri với lượng dư axit metansulfonic.

Axit metansulfonic (viết tắt là MSA) có bán sẵn trên thị trường. MSA có vai trò chính là chất điện giải, cung cấp ion H^+ nhằm tăng độ dẫn điện của điện dịch và cải thiện tính thuận nghịch của phản ứng oxy hóa khử. Tuy nhiên, do nó có độ nhớt lớn nên khi tăng nồng độ MSA sẽ dẫn đến tăng độ nhớt, làm giảm độ linh động của các ion tải điện. Vì vậy, cần lựa chọn khoảng trị số MSA phù hợp để cân bằng giữa độ dẫn điện và hiệu suất phóng

nạp của ắc quy. Qua các khảo sát thực nghiệm, MSA có có mặt trong điện dịch catolyt của sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 1M đến 5M, tốt hơn nếu từ 2,5 đến 3,5M. Tùy vào mục đích sử dụng của ắc quy, nếu xét từ góc độ kinh tế và độ bền cơ lý của ắc quy thì nên chọn nồng độ MSA tối ưu là 3M; nếu xét từ góc độ tối ưu hiệu suất phóng nạp thì nên chọn nồng độ MSA tối ưu là 4M.

Axit sulfuric có vai trò tương tự như MSA. Nồng độ thích hợp của nó trong điện giải catolyt của sáng chế nằm trong khoảng từ 0,1M đến 1M, tốt hơn nếu từ 0,2M đến 0,5M. Nếu thấp hơn 0,1M thì hiệu suất phóng nạp của ắc quy sẽ thấp. Hiệu suất phóng nạp sẽ tăng theo sự tăng nồng độ của axit sulfuric. Tuy nhiên, ở nồng độ axit sulfuric cao, chẳng hạn như cao trên 1M, sẽ có xu hướng làm cho độ tan của muối Ce^{3+} giảm, dẫn đến giảm độ bền và hiệu năng của ắc quy.

Nhằm cải thiện tính thuận nghịch cũng như động học của phản ứng oxy hóa khử, các chất phụ gia cụ thể đã được lựa chọn và bổ sung vào điện giải catolyt của sáng chế. Phụ gia thích hợp dùng trong sáng chế này được chọn từ nhóm bao gồm: amoni nitrat, axit oxalic, axit polyacrylic, pyridino, taurin, axit 1-hydroxyetylidene-1,1-diphosphonic (HEDP), axit metylacrylic, axetyl axeton, aminotris, etylendiamin tetra(axit metylen phosphonic) (EDTMPA), axit pentetic (DTPA), L-glutamic, L-leucin, L-lysin, L-serin, L-tyrosine, L-tryptophan, 1,4-Benzoquinon, 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic axit hydrat (PDA), axit 3-Aminopropylphosphonic (3APPA), Pyridinium propyl sulphobetain (PPS), natri axetat. Lượng của phụ gia nêu trên nằm trong khoảng từ 0,25 đến 5% mol. Tốt hơn nếu phụ gia nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm: etylendiamin tetra(axit metylen phosphonic), taurin, L-lysin, L-serin; tốt nhất nếu phụ gia là taurin và nồng độ của taurin trong điện dịch là 0,5% mol. Công thức cấu tạo của một số phụ gia được thể hiện trên hình 1.

Nước sẽ được bổ sung vào điện dịch catolyt của sáng chế cùng với các thành phần riêng rẽ nêu trên và/hoặc bổ sung sau cùng sao cho đạt được nồng độ của các thành phần như mong muốn. Trong sáng chế này, khi đề cập đến nước thì được hiểu là nước có độ sạch nhất định theo các yêu cầu của nhà sản xuất, nó thường là nước khử ion hoặc nước cất, nước cất nhiều lần.

Theo một phương án ưu tiên khác, để tránh hiện tượng hiệu suất dòng phóng nạp thấp ở chu kỳ đầu tiên của ắc quy dòng oxy hóa khử, điện dịch catolyt $VO(SO_4)$ trong nền axit H_2SO_4 (dưới đây gọi tắt là catolyt V) được bổ sung vào điện dịch catolyt theo sáng chế

(dưới đây gọi tắt là catolyt Ce) với tỷ lệ theo thể tích catolyt V/catolyt Ce là 1/9 đến 2/9. Nếu bổ sung với lượng lớn sẽ ảnh hưởng đến hiệu năng của ắc quy do một phần điện dịch catolyt của sáng chế đã bị thay bằng các điện dịch catolyt V thông thường. Các điện dịch catolyt V thích hợp dùng trong sáng chế này có bán sẵn trên thị trường, tốt hơn nếu nó là loại chứa $\text{VO}(\text{SO}_4)$ nồng độ 1M và H_2SO_4 nồng độ 2M.

Để tạo ra điện dịch catolyt của sáng chế, cách thường gặp nhất là phối trộn các thành phần nêu trên vào nhau để tạo ra dung dịch với nồng độ định trước. Cách thức thực hiện đã được chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này biết đến. Hình 2 thể hiện vắn tắt sơ đồ pha chế điện dịch của sáng chế. Như thể hiện trên hình 2, nguồn xeri sẽ là muối xeri cacbonat công nghiệp. Muối này được hòa tan trong dung dịch MSA có sẵn hydro pentoxit. Sử dụng hydro pentoxit nhằm phá vỡ lớp xeri oxit bền vững bên ngoài muối cacbonat (hình thành do quá trình oxy hóa khi vận chuyển, lưu kho, sản xuất).

Điện dịch catolyt của sáng chế thích hợp dùng trong khoang catot của các ắc quy dòng chảy oxy hóa khử mà không bị giới hạn bất kỳ về điện dịch anolyt và điện cực. Như vậy, nó dễ dàng sử dụng trong các ắc quy mới hoặc cải tiến các ắc quy cũ một cách dễ dàng.

Thông dụng nhất, điện dịch catolyt theo sáng chế sẽ được ghép cặp với điện dịch anolyt vanadi trong nền axit sulfuric, đặc biệt là điện dịch anolyt chứa $\text{VO}(\text{SO}_4)$ nồng độ 1M và H_2SO_4 nồng độ 2M.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tiếp theo, sáng chế sẽ được mô tả theo một vài ví dụ cụ thể hoặc các ví dụ khảo sát để chứng minh khả năng thực hiện và hiệu quả kỹ thuật do việc lựa chọn các khoảng trị số.

Ví dụ 1: Điều chế điện dịch catolyt chứa $0,6 \text{ M Ce}^{3+} + 4 \text{ M MSA} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Trong tủ hút, lấy cốc định mức đong 95,5ml axit methansulfonic (MSA, 99%) cho vào cốc thủy tinh đã chứa 200 ml nước cất. Tiếp đó, lấy pipet hút 6,8 ml axit đặc H_2SO_4 98% tiếp tục cho thêm vào trong cốc nước cất và dùng thìa thủy tinh khuấy đều. Kiểm tra nhiệt độ của cốc dung dịch, tránh để nhiệt độ của dung dịch axit cao trên 50°C . Tiếp tục cho thêm vào hệ dung dịch axit 7,5 ml H_2O_2 30% rồi khuấy đều. Chuẩn bị sẵn 34,5 g xeri cacbonat ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$) và thêm từ từ vào cốc dung dịch axit đã chuẩn bị ở trên đồng thời khuấy trộn cho đến khi xeri cacbonat hòa tan hoàn toàn. Lọc qua phễu bằng giấy lọc để tách các tạp bẩn không tan trong dung dịch. Thêm nước cất để đạt được thể tích 250 ml.

Ví dụ 2: Pha chế điện dịch catolyt chứa 0,8 M Ce^{3+} + 4M MSA + 0,5 M H_2SO_4 và 3mol.% L-lysin

Trong tủ hút, lấy cốc định mức đong 104,4 ml axit methansulfonic (MSA, 99%) cho vào cốc thủy tinh đã chứa 200 ml nước cất. Tiếp đó, lấy pipet hút 6,8 ml axit đặc H_2SO_4 98% tiếp tục cho thêm vào trong cốc nước cất và dùng thìa thủy tinh khuấy đều. Kiểm tra nhiệt độ của cốc dung dịch, tránh để nhiệt độ của dung dịch axit cao trên $50^\circ C$. Tiếp tục cho thêm vào hệ dung dịch axit 7,5 ml H_2O_2 30% rồi khuấy đều. Cân 46 g xeri cacbonat ($Ce_2(CO_3)_3$) và thêm từ từ vào cốc dung dịch axit đã chuẩn bị ở trên đồng thời khuấy trộn cho đến khi xeri cacbonat hòa tan hoàn toàn. Tiếp đó cho thêm 0,43 g L-lysin vào hòa tan rồi lọc qua phễu bằng giấy lọc để tách các tạp bản không tan trong dung dịch. Thêm nước cất để đạt được thể tích 250 ml.

Ví dụ 3: Đánh giá đặc tính hóa lý (độ dẫn điện và độ nhớt) của điện dịch catolyt.

Độ nhớt và độ dẫn điện của các điện dịch catolyt với các nồng độ khác nhau sẽ được đánh giá thông qua sử dụng thiết bị đo độ nhớt Ostwald (hãng Cannon) mao quản 0,8 mm và máy đo độ dẫn điện CDM210 (hãng MeterLab Radiometer). Dải nhiệt độ đo: từ $0-60^\circ C$. Kết quả thu được được thể hiện trên hình 4 và hình 5. Có thể thấy rằng, ở nhiệt độ phòng ($25^\circ C$) khi thay đổi nồng độ MSA thì độ dẫn điện của điện dịch thay đổi lớn, nằm trong khoảng 226 S/cm đến 370 S/cm. Trong đó, dù ở bất kỳ nồng độ xeri nào (từ 0,6 M đến 1 M) thì độ dẫn điện của điện dịch vẫn đạt cực đại ứng với nồng độ MSA là 3 M (hình 4a). Điều này có thể lý giải là do khi tăng nồng độ MSA thì cũng làm tăng lượng ion tải điện trong điện dịch khiến cho độ dẫn điện của điện dịch tăng lên. Nhưng khi tăng nồng độ MSA lên thì độ nhớt của điện dịch cũng tăng lên (hình 5a) điều này khiến cho linh độ của các ion tải điện bị suy giảm. Khi nồng độ MSA cao trên 3M thì linh độ của các ion tải điện là yếu tố chiếm ưu thế dẫn đến độ dẫn điện của điện dịch bị suy giảm. Tuy nhiên, đáng chú ý sự có mặt của axit H_2SO_4 hầu như không ảnh hưởng đến độ dẫn điện và độ nhớt của điện dịch (hình 4b, hình 5b).

Ví dụ 4: Đánh giá đặc tính thuận nghịch của hệ điện dịch catolyt có chứa các loại phụ gia khác nhau

Đặc tính thuận nghịch của điện dịch catolyt được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry-CV) trên hệ đo ba điện cực bao gồm: 1 điện cực so sánh (reference electrode) là điện cực calomen bão hòa, điện cực đối platin lưới và điện

cực làm việc là điện cực platin tấm trong hệ điện dịch catolyt có và không có chứa phụ gia. Tốc độ quét thế được cài đặt là 20 mV/s.

Trong khoảng quét thế từ 1,0 V đến 2,0 V, đường CV của các điện dịch catolyt có phụ gia và không có phụ gia đều cho thấy sự xuất hiện của hai pic oxy hóa khử rất rõ ràng (hình 6). Pic oxy hóa xuất hiện ở khoảng điện thế 1,0 – 1,3 V trong khi đó pic khử xuất hiện chủ yếu ở khoảng điện thế 0,9– 1,0 V. Sự có mặt của các chất phụ gia có làm thay đổi ít nhiều đến điện thế của pic oxy hóa-khử và làm giảm mật độ dòng oxy hóa-khử của quá trình chuyển hóa Ce^{3+} thành Ce^{4+} và quá trình chuyển hóa ngược lại (Bảng 1). Tuy nhiên, quan trọng là mức độ thuận nghịch của phản ứng chuyển hóa giữa Ce^{3+} và Ce^{4+} được phản ánh thông qua tỷ lệ giữa mật độ dòng của pic catot và pic anot đã tăng lên đáng kể, tăng từ tỷ lệ 0,37 đối với điện dịch không có chứa phụ gia đến 0,69 đối với điện dịch có sử dụng phụ gia Taurin hay tăng lên 0,94 đối với điện dịch có sử dụng phụ gia Ethylene Diamine Tetra (Axit metylen phosphonic) (EDTMPA). Đồng thời sự có mặt của các chất phụ gia này cũng làm giảm điện thế rơi Ohm trong quá trình phóng nạp của ắc quy, điều này được thể hiện qua sự chênh lệch điện thế giữa hai đỉnh pic oxy hóa và pic khử của quá trình chuyển hóa giữa Ce^{3+} và Ce^{4+} . Ví dụ, đối với điện dịch catolyt không có chứa phụ gia, điện thế rơi Ohm chỉ là 0,19 V. Nhưng khi đưa thêm phụ gia L - Tyrosine hay phụ gia EDTMPA thì điện thế rơi Ohm chỉ còn 0,18 V.

Trong các loại phụ gia được sử dụng, phụ gia Taurin đang cho thấy khả năng cải thiện đặc tính thuận nghịch cho quá trình chuyển hóa giữa Ce^{3+} và Ce^{4+} là tốt nhất xét cả về góc độ động học thể hiện thông qua cường độ tín hiệu pic oxy hóa và pic khử cũng như tỷ lệ cường độ dòng oxy hóa khử là gần cao nhất.

Bảng 1- Các thông số điện thế và cường độ pic oxy hóa khử của các điện dịch có mặt 2% mol các loại phụ gia khác nhau

Dung dịch	i_{pc} (mA/cm ²)	i_{pa} (mA/cm ²)	i_{pc}/i_{pa}	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE (V)
Không phụ gia	-13,02	35,2	0,37	1	1,19	0,19
3 amino	-13,28	38,09	0,35	0,998	1,21	0,212
NH ₄ NO ₃	-9,27	32,04	0,29	0,961	1,27	0,309
Oxalic acid	-9,26	37,00	0,25	1,00	1,23	0,23

Polyacrylic acid	-8,91	30,47	0,29	0,96	1,26	0,3
Pyridino	-13,17	36,70	0,36	0,98	1,22	0,24
Taurin	-12,16	17,69	0,69	0,97	1,21	0,24
HEDP	-11,03	29,52	0,37	0,93	1,22	0,29
Metylacrylic acid	-13,6	31,4	0,43	0,978	1,23	0,252
Axetyl axeton	-10,14	27,66	0,37	0,97	1,24	0,27
Aminotris	-1,1	1,92	0,57	0,66	1,04	0,38
EDTMPA	-2,35	2,22	0,94	0,94	1,12	0,18
DTPA	-6,92	16,98	0,41	0,95	1,21	0,26
L - Glutamic	-9,13	33,2	0,275	0,97	1,26	0,29
L - Leucin	-9,85	33,55	0,29	0,97	1,21	0,24
L - Lysin	-10,27	34,73	0,3	0,98	1,22	0,24
L - Serin	-9,85	15,74	0,63	0,91	1,23	0,32
L - Tyrosine	-0,28	6,87	0,04	0,92	1,10	0,18
L - Trytophan	-6,49	13,99	0,46	0,93	1,24	0,31

Ví dụ 5: Đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia đến đặc tính thuận nghịch của hệ điện dịch catolyt

Để đánh giá sự ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia đến đặc tính thuận nghịch của điện dịch catolyt cũng như tìm ra thành phần tối ưu của chất phụ gia, phương pháp quét CV đã được sử dụng. Lượng phụ gia L-Lysin và Taurin được đưa vào trong điện dịch có thành phần thay đổi từ 0,25 mol%–5 mol%. Như quan sát trên hình 6, cho thấy khi thay đổi hàm lượng phụ gia cường độ tín hiệu của pic oxy hóa khử và vị trí của đỉnh pic cũng có sự thay đổi nhẹ. Dựa theo kết quả đo đạc từ hình 6a và bảng 2, bảng 3 có thể thấy, đối với phụ gia Taurin khi tăng hàm lượng chất phụ gia thì mức độ thuận nghịch của phản ứng oxy hóa khử suy giảm nhẹ sau đó và hàm lượng tối Taurin tối ưu là 0,5% mol. Còn đối với phụ gia L-Lysin (hình 6b và bảng 3), quy luật cũng tương tự. Hàm lượng tối ưu của L-Lysin là 0,25% mol.

Bảng 2- Các thông số điện thế và cường độ pic oxy hóa khử của các điện dịch có mặt phụ gia Taurin với các hàm lượng khác nhau

Taurin (% mol)	i_{pc} (mA/cm ²)	i_{pa} (mA/cm ²)	i_{pc}/i_{pa}	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE (V)
0,5	-10,58	25,84	0,41	0,93	1,30	0,37
1,0	-10,54	27,03	0,39	0,94	1,29	0,35
1,5	-10,1	27,88	0,36	0,95	1,33	0,38
2,0	-9,92	26,47	0,37	0,95	1,33	0,35
2,5	-8,85	25,37	0,35	0,95	1,31	0,36
3,0	-10,31	25,96	0,40	0,93	1,29	0,36
4,0	-9,0	24,71	0,36	0,95	1,28	0,33
5,0	-9,05	26,63	0,34	0,95	1,32	0,37

Bảng 3- Các thông số điện thế và cường độ pic oxy hóa khử của các điện dịch có mặt phụ gia L-Lysin với các hàm lượng khác nhau

L-Lysin (% mol)	i_{pc} (mA/cm ²)	i_{pa} (mA/cm ²)	i_{pc}/i_{pa}	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE (V)
0,0	-13,02	35,2	0,37	1,0	1,19	0,19
0,25	-14,23	28,49	0,50	0,95	1,24	0,29
0,5	-11,27	28,85	0,39	0,93	1,34	0,41
0,75	-10,55	26,98	0,39	0,92	1,33	0,41
1,0	-11,51	27,25	0,42	0,92	1,31	0,39
1,5	-10,06	25,99	0,39	0,91	1,35	0,44
2,0	-9,24	24,31	0,38	0,89	1,40	0,51

Ví dụ 6: Đánh giá độ bền thuận nghịch của điện dịch catolyt có mặt chất phụ gia

Độ bền đặc tính điện hóa của điện dịch được phản ánh qua sự suy giảm cường độ tín hiệu dòng oxy hóa và dòng khử của điện dịch sau nhiều chu kỳ quét CV. Hình 7 cho thấy sự biến đổi của đường CV của điện dịch catolyt không chứa phụ gia và có chứa 2 mol% phụ gia Taurin. Có thể thấy rằng sau 100 chu kỳ, đường CV của điện dịch có chứa phụ gia gần như không thay đổi cả về cường độ pic oxy hóa -khử lẫn vị trí đỉnh pic. Trái lại, đối với điện dịch không có phụ gia, đường CV đã suy giảm nhanh chóng. Cường độ pic oxy hóa giảm từ 30,3 mA/cm² xuống 24,9 mA/cm² tương ứng với sự suy giảm 17,8% sau 100 chu kỳ. Trong khi đó, với điện dịch có chứa phụ gia cường độ pic oxy hóa chỉ giảm từ 15,9 mA/cm² xuống 13,5 mA/cm² tương ứng với 151% sau 100 chu kỳ quét thế vòng. Điều này cho thấy độ bền của phản ứng chuyển hóa Ce³⁺ thành Ce⁴⁺ và ngược lại đã được cải thiện rất nhiều khi có mặt một lượng phù hợp chất phụ gia. Sự cải thiện đặc tính chuyển hóa

trong phản ứng oxy hóa khử này bắt nguồn từ việc thay đổi động học điện hóa của phản ứng oxy hóa khử chuyển hóa $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ khi có mặt chất phụ gia cũng như sự thay đổi về điện trở chuyển điện tích trong phản ứng oxy hóa khử. Như được chỉ ra từ kết quả đo đặc trên hình 8, và sau khi tính toán hệ số khuếch tán dựa theo phương trình Randles-Sevcik có thể thấy rằng hệ số khuếch tán đối với chất oxy hóa/khử không có chất khuếch tán lần lượt là $6,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ và $3,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tuy nhiên, khi có mặt phụ gia Taurin, hệ số khuếch tán tương ứng đã tăng lên là $1,38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ và $4,12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Trong khi đó trên hình 9, bán cung đặc trưng cho quá trình chuyển điện tích của $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ đã suy giảm đồng thời độ dốc của phổ tổng trở ở vùng tần số thấp của tăng dần với sự có mặt của các loại phụ gia khác nhau.

Ví dụ 7: Đánh giá khả năng phóng nạp của ắc quy dòng chảy V-Ce có sử dụng điện dịch catolyt có mặt chất phụ gia

Để có chứng minh tiềm năng ứng dụng thực tiễn của điện dịch catotlyt được pha chế đi từ nguồn muối xeri cacbonat và có sử dụng thêm một số chất khác như chất điện giải, chất phụ gia, một cell dòng chảy oxy hóa khử V-Ce được chế tạo (Hình 10) trong đó có sử dụng điện dịch catotlyt xeri và điện dịch anolyt vanadi thương mại với nồng độ ion V^{3+} là 1 M và axit H_2SO_4 với nồng độ 2 M. Kích thước của cell là cao 7,5 cm, rộng 8,5 cm, dày 2,4 cm với diện tích điện cực biểu kiến là $2,25 \text{ cm} \times 2,25 \text{ cm}$.

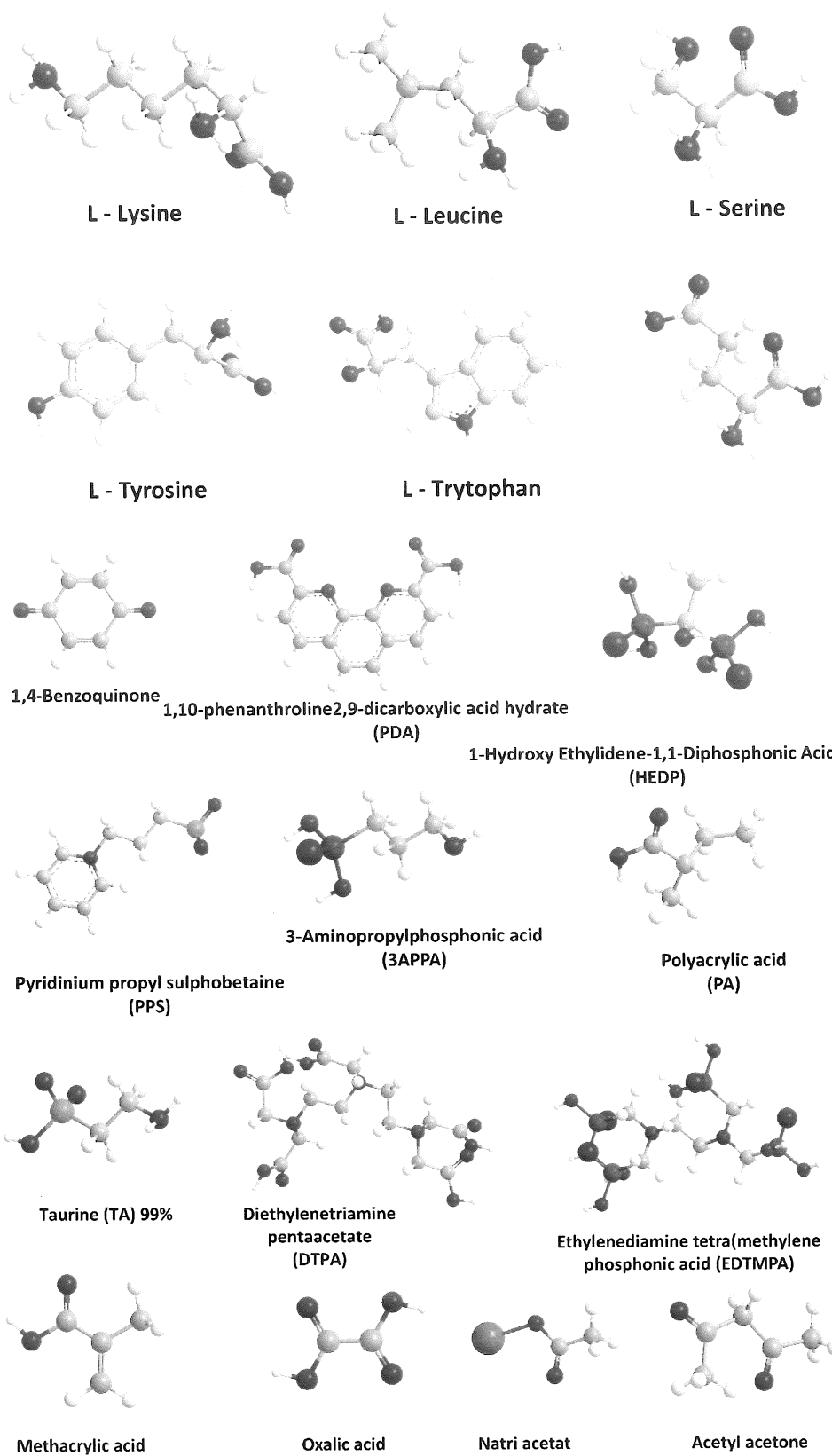
Hình 11a cho thấy cell V-Ce hoạt động trong khoảng ngưỡng điện thế phóng nạp là 0 V-2,8 V. Cũng có thể thấy rằng, tùy thuộc vào ngưỡng điện thế phóng nạp lựa chọn mà sẽ có các quá trình oxy hóa khử khác nhau xảy ra ở bên khoang anolyt. Có thể là có sự chuyển hóa giữa các cặp oxy hóa khử $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ và ngược lại, trong khi đó ở bên khoang catolyt chỉ có sự chuyển hóa của cặp oxy hóa khử $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ và ngược lại. Trong khoảng điện thế 0,8 V -1,8 V, cell có thể cung cấp được dung lượng phóng trung bình là 65 mAh ở cường độ dòng phóng là 50 mA. Trong quá trình nạp điện, cell có điện thế nạp điện ổn định 1,3 V (Hình 11b,c). Trong khi đó đối với quá trình phóng điện, cell phóng điện ổn định ở điện thế 1,0 V. Cell cho hiệu suất phóng nạp (hiệu suất coulomb) ở chu kỳ đầu tiên tuy hơi thấp, cỡ 45,5%. Tuy nhiên, từ những chu kỳ sau trở đi dung lượng cung cấp của cell rất ổn định và luôn duy trì ở hiệu suất phóng nạp >82% (Hình 12).

Hiệu quả đạt được của sáng chế

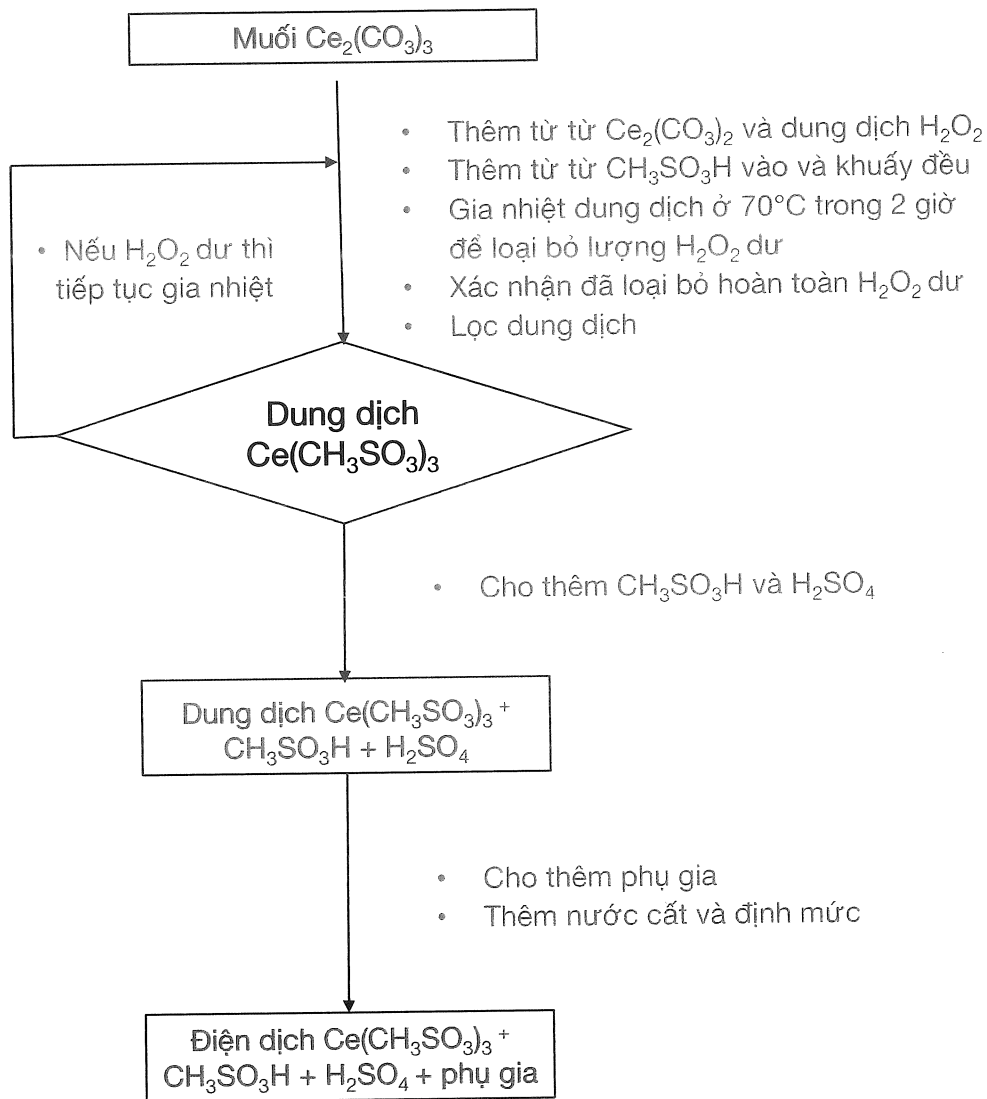
Sáng chế đã đề xuất thành công điện dịch catolyt đáp ứng được các yêu cầu ngày càng cao của ắc quy dòng chảy oxy hóa khử, độ bền ổn định theo thời gian sử dụng.

Yêu cầu bảo hộ

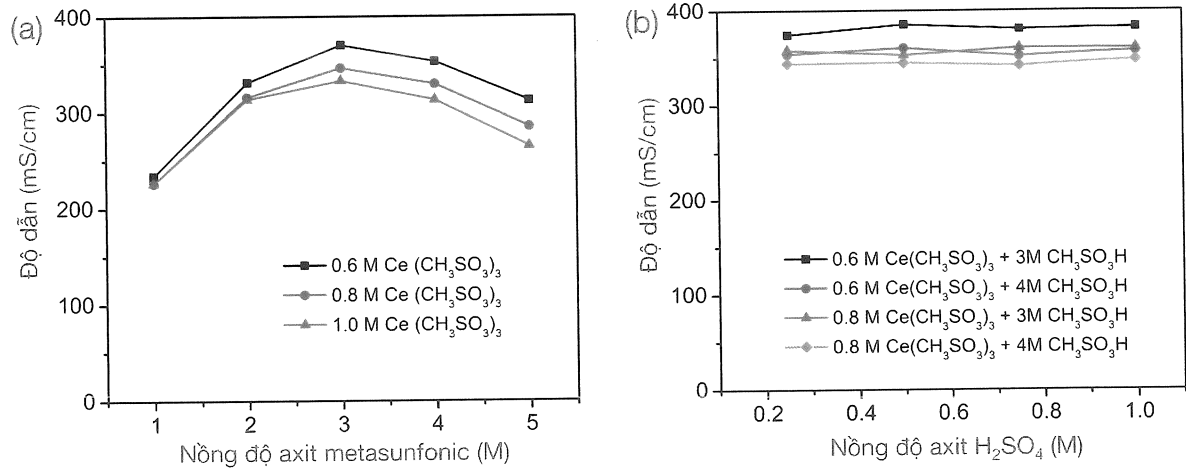
1. Điện dịch catolyt dùng trong catot của ắc quy dòng chảy oxy hóa khử (dưới đây gọi tắt là catolyt Ce) chứa:
 - (i) xeri (III) metansulfonat nồng độ từ 0,2M đến 1M;
 - (ii) axit metasulfonic nồng độ từ 1M đến 5M;
 - (iii) axit sulfuric nồng độ từ 0,1M đến 1M;
 - (iv) phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm: amoni nitrat, axit oxalic, axit polyacrylic, pyridino, taurin, axit 1-hydroxyetyliden-1,1-diphosphonic (HEDP), axit metylacrylic, axetyl axeton, aminotris, etylendiamin tetra(axit metylen phosphonic) (EDTMPA), axit pentetic (DTPA), L-glutamic, L-leucin, L-lysin, L-serin, L-tyrosine, L-tryptophan, 1,4-Benzoquinon, 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic axit hydrat (PDA), axit 3-Aminopropylphosphonic (3APPA), Pyridinium propyl sulphobetain (PPS), natri axetat; và
 - (v) nước.
2. Điện dịch catotyt theo điểm 1, trong đó điện dịch này chứa phụ gia với lượng từ 0,25 đến 5% mol.
3. Điện dịch catotyt theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm etylendiamin tetra(axit metylen phosphonic), taurin, L-lysin, L-serin.
4. Điện dịch catotyt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó phụ gia là taurin và nồng độ của taurin trong điện dịch là 0,5% mol.
5. Điện dịch catotyt theo điểm 1, trong đó điện dịch này chứa:
 - (i) xeri (III) metansulfonat nồng độ từ 0,6M đến 0,8M
 - (ii) axit metasulfonic nồng độ từ 2,5M đến 3,5M;
 - (iii) axit sulfuric nồng độ 0,2 M đến 0,5M;
 - (iv) taurin 0,5% mol; và
 - (v) nước.
6. Điện dịch catolyt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó điện dịch catolyt này còn chứa điện dịch catolyt VO(SO₄) trong nền axit H₂SO₄ (dưới đây gọi tắt là catolyt V) với tỷ lệ theo thể tích catolyt V/catolyt Ce là 1/9 đến 2/9.
7. Ắc quy dòng chảy oxy hóa khử bao gồm điện dịch catolyt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.



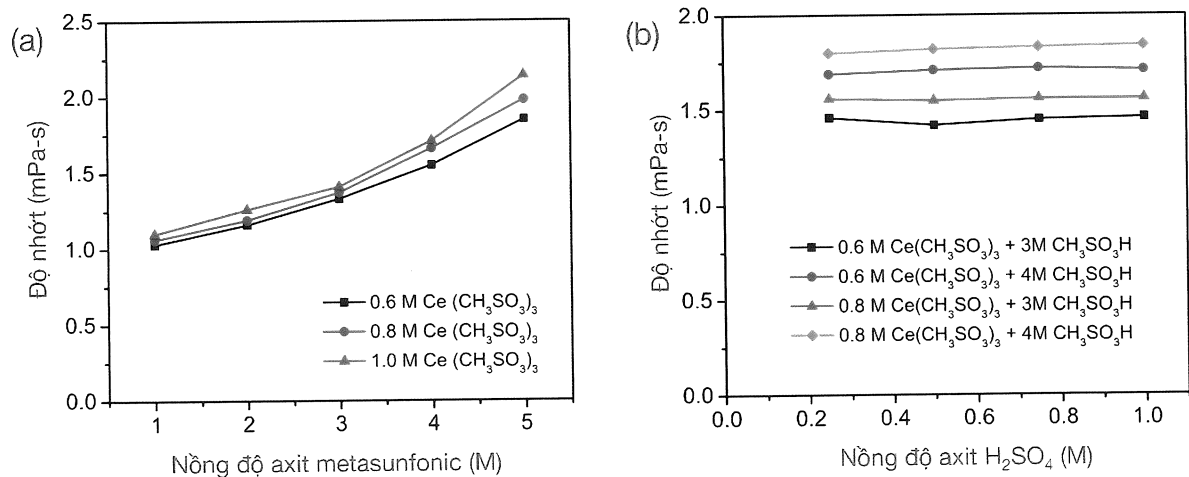
Hình 1: Cấu trúc hoá học của các chất phụ gia



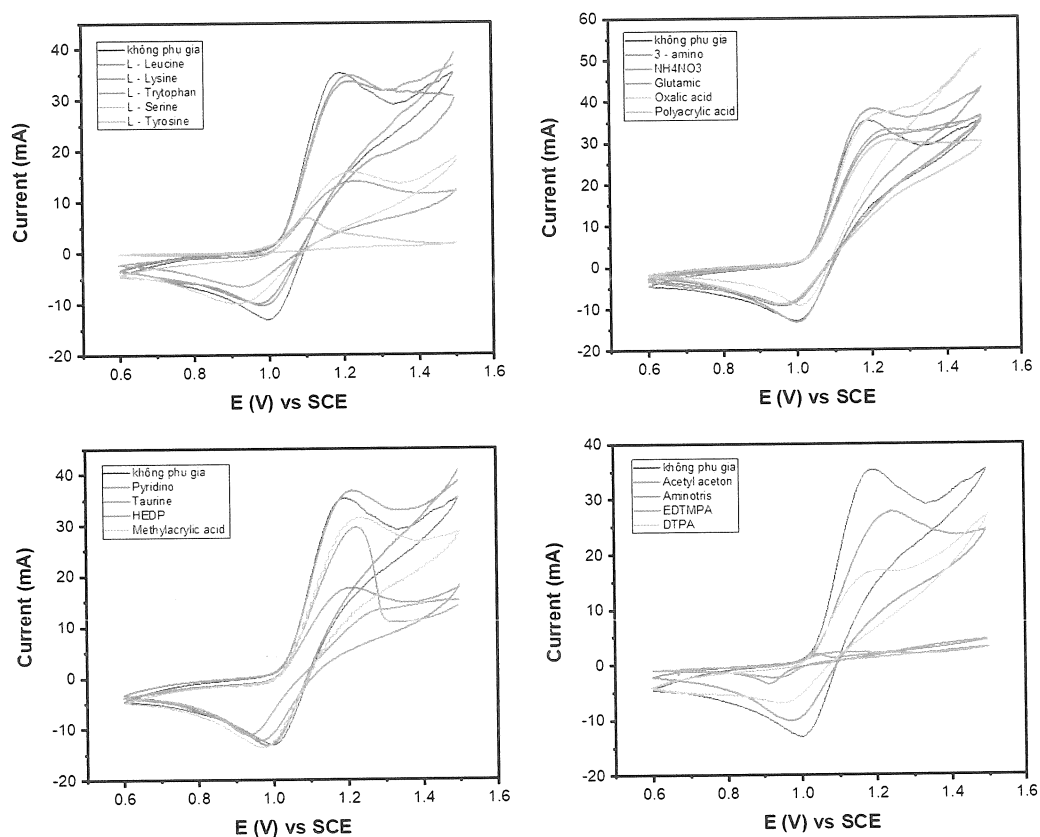
Hình 2: Quy trình pha chế điện dịch catolyt



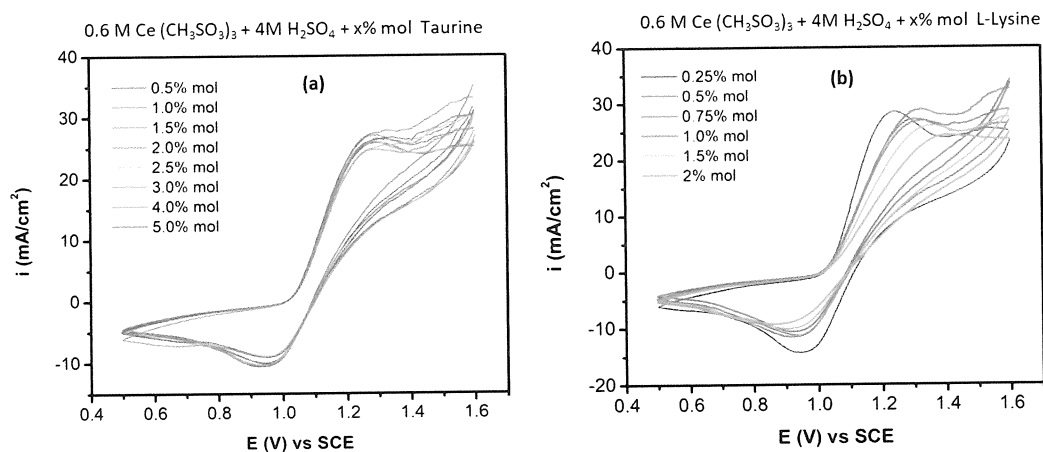
Hình 3: Sự thay đổi của độ dẫn điện của điện dịch catolyt vào hàm lượng axit MSA và H_2SO_4



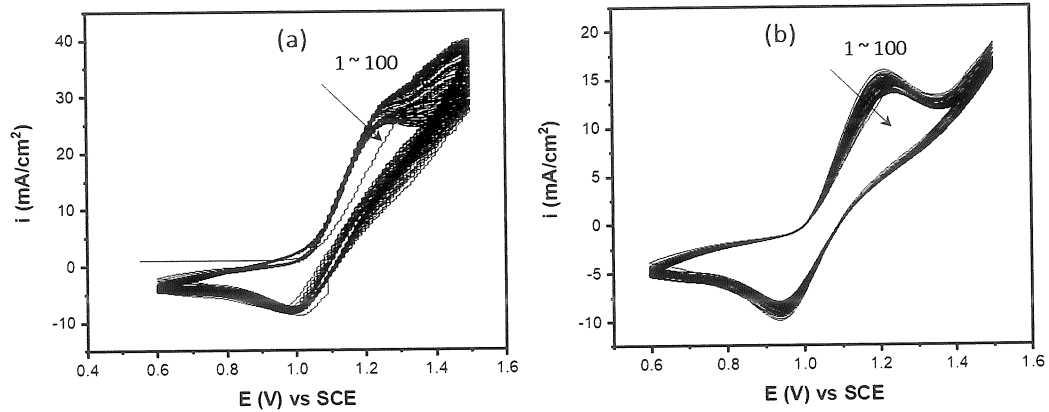
Hình 4: Sự thay đổi của độ nhớt của điện dịch catolyt vào hàm lượng MSA và H_2SO_4



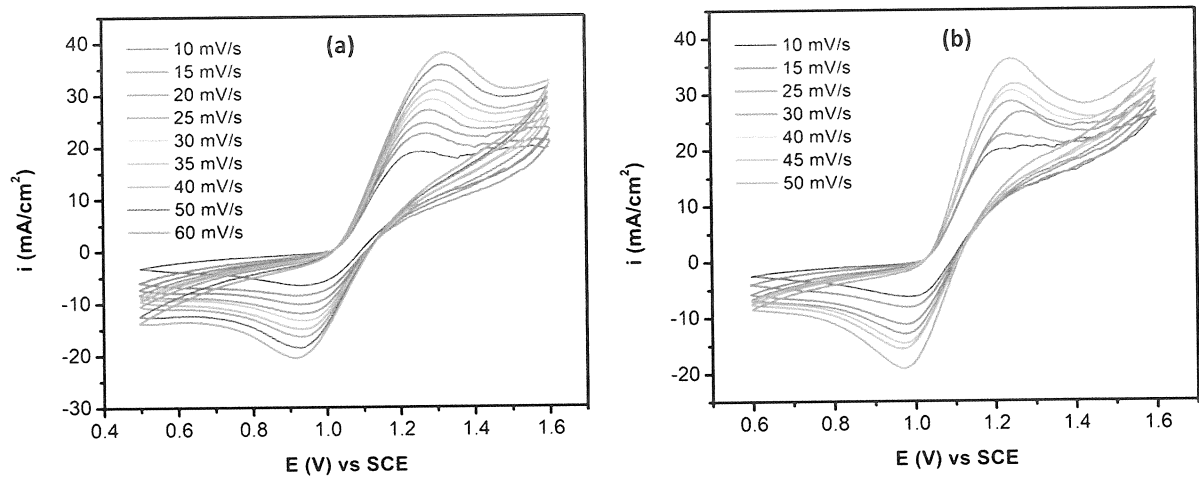
Hình 5: Đồ thị quét thế vòng (Cyclic Voltammetry, CV) của điện dịch catolyt không có và có mặt chất phụ gia với các hàm lượng 2% mol ở tốc độ quét 20 mV/s. Điện cực làm việc là điện cực Pt.



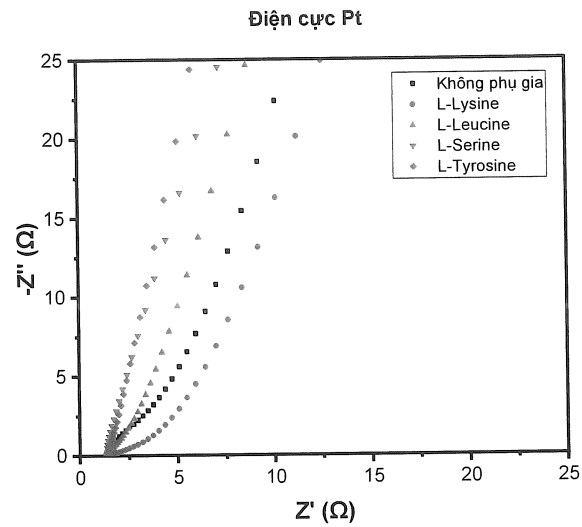
Hình 6: Đồ thị quét thế vòng (CV) của điện dịch catolyt chứa phụ gia (a) Taurine và (b) L-Lysine với các hàm lượng khác nhau



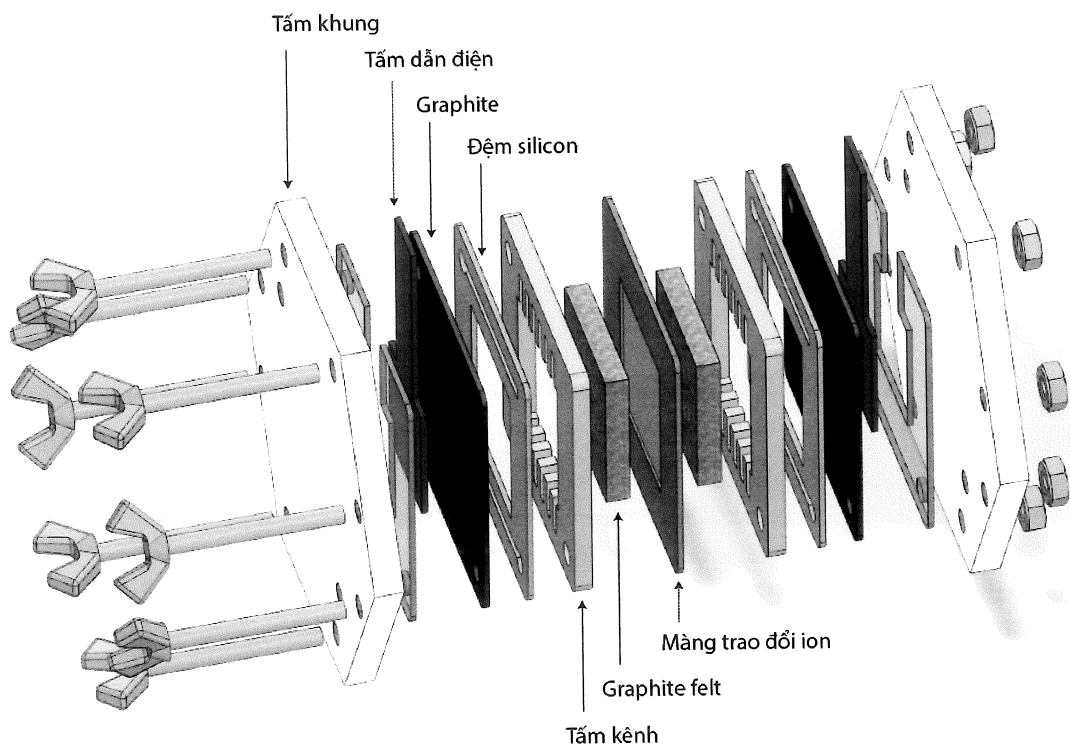
Hình 7: Sự thay đổi của đường CV của điện dịch catolyt (a) không chứa và (b) chứa 2% mol phụ gia Taurine ở tốc độ quét 20 mV/s trong 100 chu kỳ. Điện cực làm việc là điện cực Pt.



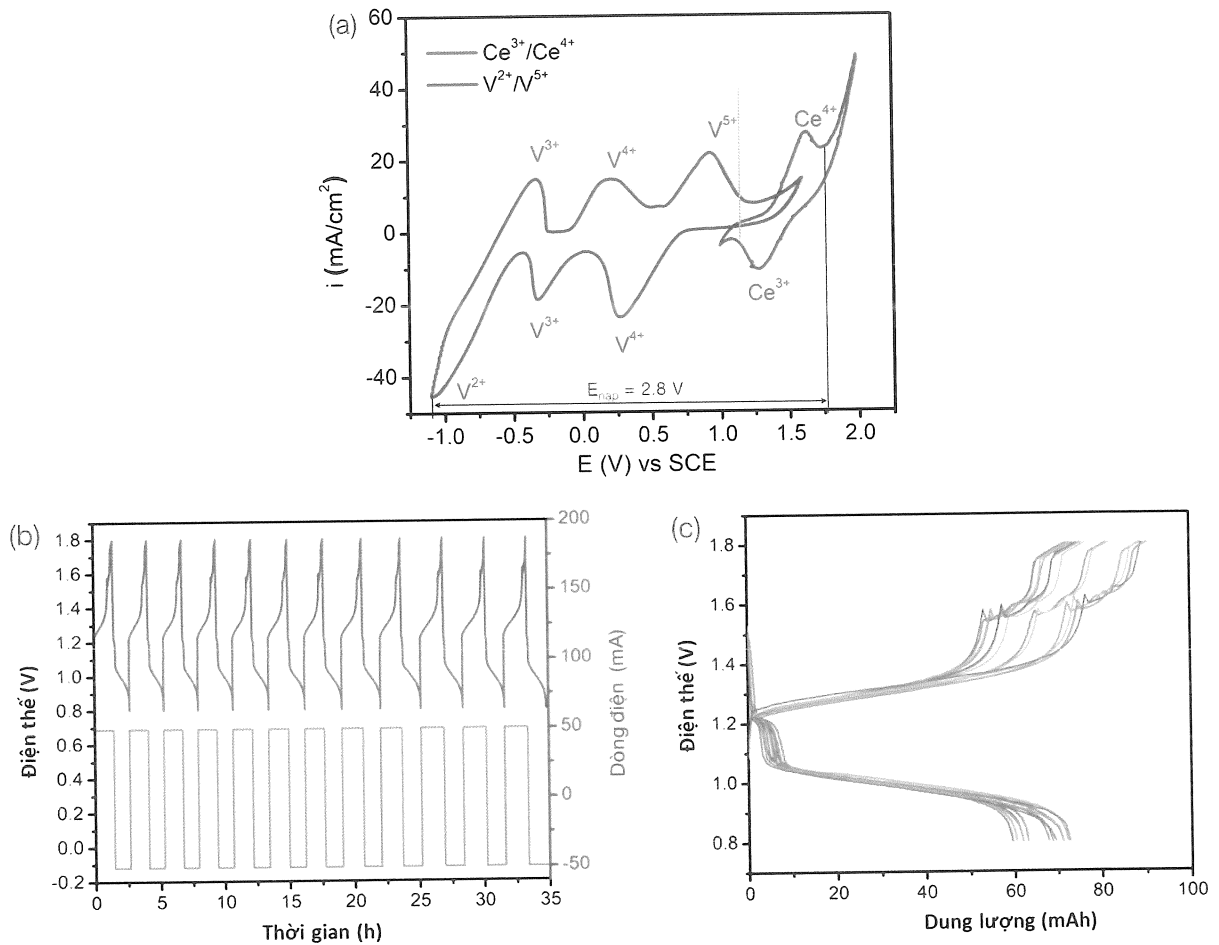
Hình 8: Đồ thị quét thế vòng (CV) của điện dịch catolyt (a) không chứa phụ gia và (b) chứa 2% mol phụ gia Taurine ở tốc độ quét khác nhau. Điện cực làm việc là điện cực Pt.



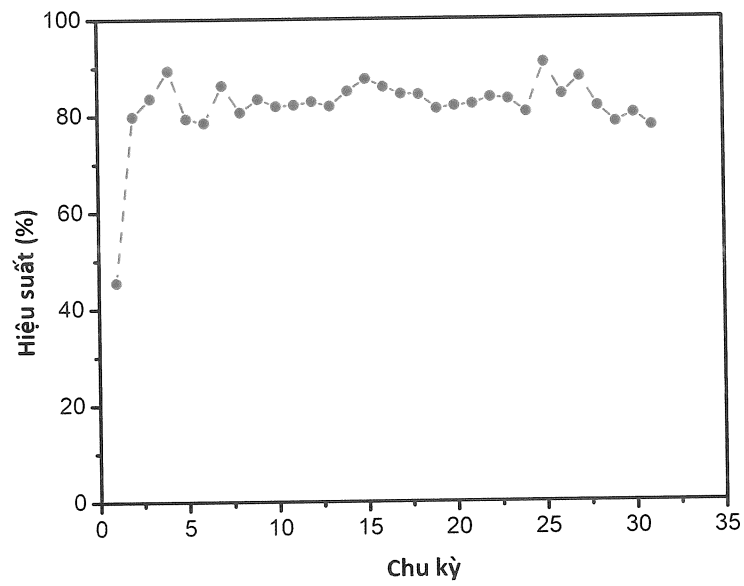
Hình 9: Phổ tổng trở dạng Nyquist của điện dịch catolyt khi có hoặc không có sự hiện diện của chất phụ gia.



Hình 10: Cấu tạo của cell ắc quy dòng chảy oxy hóa khử



Hình 11: (a) Đường CV của điện cực graphit nỉ trong dung dịch anolyt có chứa 5 mM V^{3+} và dung dịch catolyt có chứa 5 mM Ce^{3+} ở tốc độ quét thế 3 mV/s. (b,c) Đường điện thế phóng nạp của ắc quy V-Ce sử dụng điện dịch catolyt có phụ gia L-Lysine với hàm lượng 2% mol ở cường độ dòng phóng nạp 50 mA.



Hình 12: Hiệu suất phóng nạp của ắc quy V-Ce sử dụng điện dịch catolyt có phụ gia L-Lysine với hàm lượng 2% mol ở cường độ dòng phóng nạp 50 mA.