

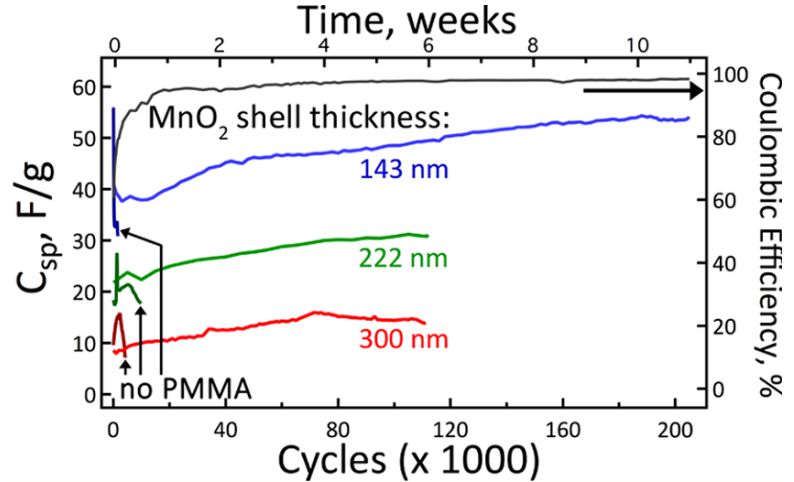
Công nghệ giả tụ điện siêu bền sử dụng điện cực dây nano

Trịnh Xuân Thắng - Ngô Võ Kế Thành

Các nhà khoa học ở Đại học California tại Irvine (UCI) vừa có khám phá mang tính đột phá trong việc nâng cao số lần nạp-xả của giả tụ điện sử dụng điện cực là các dây nano Au@δ-MnO₂ (lõi vàng và được bao bọc bởi màng MnO₂). Bằng cách thay thế dung dịch điện giải Propylene Carbonate (PC) bởi chất điện giải có chứa poly(methyl methacrylate) (PMMA), số chu kỳ nạp-xả ổn định của loại giả tụ điện này đã được nâng từ 2000-8000 chu kỳ lên hơn 100000 chu kỳ.

➤ Pin sạc, giả tụ điện và siêu tụ

Với sự phát triển của các thiết bị điện tử di động và các loại phương tiện giao thông sử dụng điện năng, nhu cầu về các nguồn lưu trữ điện năng với kích thước nhỏ, mật độ năng lượng cao, có khả năng nạp lại điện năng sau khi sử dụng đang ngày càng tăng mạnh. Hiện nay, các thiết bị lưu trữ điện năng trên thị trường chủ yếu là pin lithium-ion. Nhằm giảm thời gian nạp điện, các thiết bị lưu trữ điện năng kiểu tụ điện như giả tụ (pseudocapacitor) và siêu tụ (supercapacitor) thường được sử dụng. Điểm khác nhau cơ bản giữa pin và các loại tụ điện là điện áp trong quá trình sử dụng pin hầu như không đổi, trong khi điện áp trong quá trình sử dụng tụ điện sẽ giảm dần. Thông thường, một siêu tụ thường có cấu tạo gồm một giả tụ và một tụ điện 2 lớp (Electric Double Layer Capacitor - EDLC). Trong đó, giả tụ lưu trữ điện năng ở dạng năng lượng điện hóa và tụ EDLC lưu trữ điện năng theo dạng năng lượng tĩnh điện. Cơ chế lưu trữ điện năng của giả tụ có nhiều nét tương đồng với các pin lithium-ion.



Hình 1: Sự phụ thuộc của dung lượng riêng C_{sp} của giả tụ vào số lần nạp-xả khi sử dụng chất điện giải PMMA và PC. Việc sử dụng chất điện giải PMMA giúp tăng số lần nạp-xả của pin lên vài chục lần mà không bị suy giảm dung lượng của giả tụ. Trong hình trên, đường liền nét màu đen miêu tả sự phụ thuộc hiệu suất Coulomb của giả tụ vào số lần nạp-xả ứng với lớp vỏ MnO₂ có chiều dày 222 nm [1].

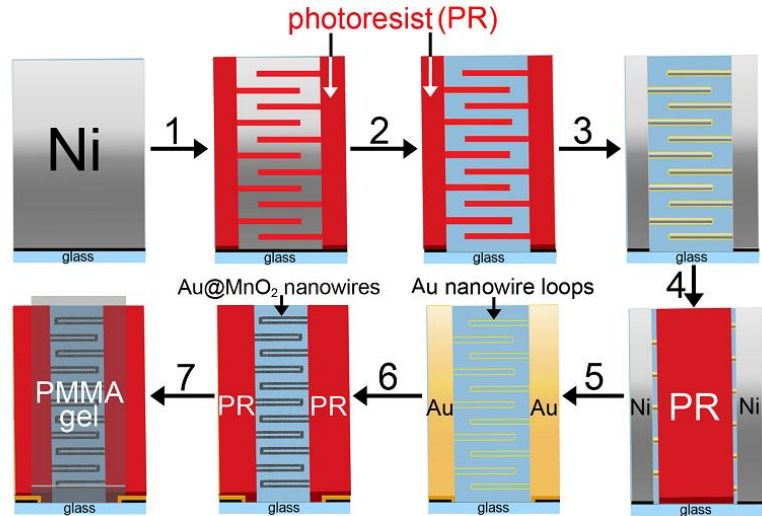
Cấu trúc chính của pin lithium-ion bao gồm điện cực âm (anode), chất điện giải (electrolyte) và điện cực dương (cathode). Trong quá trình hoạt động của pin (quá trình xả), các ion lithium Li⁺ nằm trong anode sẽ di chuyển từ anode qua lớp điện giải và sang cathode của pin và ngược lại, trong quá trình nạp pin, các ion lithium Li⁺ di chuyển từ cathode sang anode của pin. Trong pin lithium-ion, điện cực được cấu tạo từ các hợp chất lithium xen kẽ (intercalated lithium compound). Đây là những hợp chất có khả năng lưu trữ và giải phóng các ion Lithium trong quá trình nạp-xả của pin. Trong điều kiện lý tưởng, điện tử chỉ có thể di chuyển theo mạch ngoài và đi từ anode (thiết bị tiêu thụ điện năng) qua tải về cathode để tạo thành mạch kín (lớp điện giải ngăn không cho điện tử di chuyển qua nó, trừ ion lithium Li⁺). Do đó lớp điện giải cần có độ dẫn ion Li⁺ lớn và độ dẫn điện tử nhỏ. Trong các loại pin lithium-ion, các điện cực cathode và anode được chế tạo từ các vật liệu khác nhau. Cấu trúc của giả tụ

tương tự như của pin lithium-ion, ngoại trừ hai điện cực của giả tụ được chế tạo giống hệt nhau (có thể coi như giả tụ có hai cathode). Yêu cầu về chất điện giải của giả tụ cũng tương tự như chất điện giải trong pin lithium-ion: dẫn ion tốt và không dẫn điện tử. Tất nhiên, điện cực của pin lithium-ion và giả tụ thường được chế tạo bằng các loại vật liệu khác nhau.

Hai thông số quan trọng hàng đầu của pin lithium-ion và giả tụ là dung lượng của pin và số chu kỳ nạp-xả ổn định. Dung lượng của pin và giả tụ là thông số đánh giá khả năng lưu trữ điện tích của pin và là một trong những thông số quan trọng nhất của pin lithium-ion nói riêng và các loại pin khác nói chung. Nhằm mục đích dễ dàng so sánh khả năng lưu trữ điện tích và kích thước của pin, giá trị dung lượng riêng (dung lượng của pin trên một đơn vị khối lượng của điện cực) thường được sử dụng. Với nhu cầu giảm kích thước và tăng dung lượng sử dụng của pin cho các thiết bị điện tử di động, rất nhiều

các nghiên cứu khoa học về pin hiện nay đều nhằm mục đích tăng dung lượng riêng của pin và giá tụ. Đây cũng chính là một trong những lí do chính cho việc sử dụng ion Li^+ trong pin lithium-ion và giá tụ. Lithium là chất có khối lượng nguyên tử rất nhỏ (chỉ lớn hơn H và He), do đó tỷ lệ điện tích/khối lượng của Li^+ rất lớn. Thông thường, các loại pin lithium-ion và giá tụ sẽ bị suy giảm dung lượng đáng kể sau vài trăm cho đến vài ngàn lần chu kỳ nạp-xả. Nguyên nhân của sự suy giảm dung lượng của pin lithium-ion và giá tụ là do sự suy giảm chức năng của các điện cực gây ra bởi các phản ứng hóa học trong quá trình sử dụng pin. Số chu kỳ nạp-xả ổn định là thông số đánh giá số lần nạp-xả của pin và giá tụ lớn nhất mà không làm suy giảm dung lượng của pin. Ngoài ra, việc giảm giá thành, sử dụng các công nghệ và hợp chất không độc hại trong quá trình chế tạo pin và giá tụ cũng luôn là vấn đề quan tâm hàng đầu của các nhà khoa học và các nhà sản xuất pin, giá tụ.

Các nghiên cứu khoa học chỉ ra rằng các loại điện cực của pin hay giá tụ có cấu tạo từ dây nano có khả năng cải thiện dung lượng riêng của pin và giá tụ so với việc sử dụng điện cực là các loại màng mỏng cùng chất liệu [1–6]. Tuy nhiên, điện cực có cấu tạo bằng dây nano có nhược điểm lớn là số chu kỳ nạp-xả ổn định nhỏ [1,2,7]. Nguyên nhân là do các dây nano có kích thước bề ngang rất nhỏ và do đó dễ dàng bị phân hủy và đứt gãy trong quá trình hoạt động của pin và giá tụ [1]. Trong trường hợp sử dụng cấu trúc dây nano Au@MnO_2 (lõi vàng, vỏ MnO_2) trước đây, số chu kỳ nạp-xả ổn định của giá tụ đạt được 4000 lần trong điều kiện tốc độ quét của hiệu điện thế là 100 mV/s và chất điện giải là LiClO_4 , Acetonitrile khô [2,4].



Hình 2: Quy trình chế tạo cấu trúc giá tụ trên đế kính theo 7 bước chính của UCI [1]. Giá tụ được chế tạo với các điện cực làm bằng dây nano Au@MnO_2 và chất điện giải dạng gel có chứa PMMA. Chi tiết các bước chế tạo có trong phần văn bản phía dưới.

➤ Công nghệ chế tạo giá tụ điện của UCI

Trong nghiên cứu gần đây của UCI, chất điện giải được chế tạo từ các dung dịch Propylene Carbonate (PC) khô (là dung dịch PC có tỷ lệ nước gần như bằng không), Poly(methyl methacrylate) (PMMA) và 1.0 M LiClO_4 . Trong đó, PMMA (khối lượng mol $M=120\ 000\text{g/mol}$, độ tinh khiết 99.99%) và LiClO_4 (độ tinh khiết 99.99%) được cung cấp bởi công ty Sigma-Aldrich; PC khô (độ tinh khiết 99.7%) được cung cấp bởi công ty Fisher [1]. Hai chất điện giải (i) và (ii) được chế tạo để khảo sát số chu kỳ nạp-xả ổn định của giá tụ. Chất điện giải (i) có cấu tạo gồm 1.0 M LiClO_4 trong dung dịch PC khô. Chất điện giải (ii) được chế tạo bằng cách cho 20% khối lượng chất PMMA vào dung dịch 1.0 M LiClO_4 trong chất PC khô. Sau đó hỗn hợp này được phân tán tại nhiệt độ 115 °C rồi giảm nhiệt độ từ từ xuống nhiệt độ phòng để tạo ra chất điện giải dạng gel (có cấu trúc tương tự thủy tinh hữu cơ Plexiglas) [1].

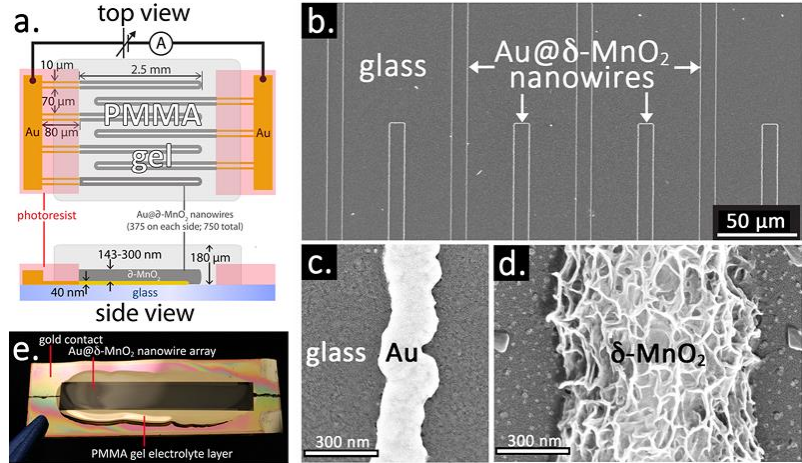
Điện cực cấu trúc bằng dây nano Au@MnO_2 của giá tụ được chế tạo theo 7 bước. Trong bước đầu tiên, một lớp Ni có chiều dày 40 nm được bốc bay nhiệt lên bề mặt của 1 tấm kính (kích thước tấm kính là 5 cm × 1.27 cm). Sau đó, lớp cản quang dương (PR, Shipley, S1808) được phủ lên trên màng Ni bằng phương pháp quay phủ và ủ nhiệt (ở nhiệt độ 90 °C trong vòng 30 phút). Lớp cản quang dương được chiếu sáng bằng bước sóng 365 nm thông qua 1 mask chromium/quartz. Sau khi chiếu sáng, các vị trí bị chiếu sáng của lớp cản quang dương bị biến đổi tính chất và dễ dàng được tẩy rửa bằng dung dịch tẩy rửa chất cản quang (Shipley, MF-319). Sang bước thứ 2, lớp Ni được trên bề mặt được loại bỏ bằng phương pháp ăn mòn hóa học (sử dụng dung dịch 0.8 M HNO_3 và thời gian ăn mòn là 5 phút). Tại những vị trí không bị chiếu sáng, lớp cản quang giữ nguyên tính chất và lớp Ni ở bên dưới vị trí đó không bị tẩy rửa trong quá trình ăn mòn bằng dung dịch HNO_3 . Do đó, sau bước thứ 2 hệ điện cực Ni trên đế kính được hình thành.

Trong bước thứ 3, các dây nano vàng được kết tủa xung quanh các điện cực Ni bằng phương pháp điện hóa trong thời gian 1000 s. Sau đó, lớp cảm quang được tẩy rửa bằng Acetone. Trong các bước 4 và 5, các lớp tiếp xúc điện bằng vàng được chế tạo bằng phương pháp bốc bay và sử dụng lớp cảm quang để bảo vệ cấu trúc điện cực Au/Ni. Sau khi kết thúc bước 5, lớp cảm quang này được loại bỏ bằng dung dịch Acetone và điện cực Ni được loại bỏ nhờ dung dịch HNO₃. Sang bước thứ 6, một lớp cảm quang khác được sử dụng làm lớp bảo vệ cho điện cực dẫn vàng. Lớp cảm quang này được ủ nhiệt ở 190 °C trong vòng 30 phút để tránh bị hòa tan trong dung dịch hữu cơ. Tiếp theo, lớp vỏ MnO₂ của dây nano vàng được kết tủa bằng phương pháp điện hóa trong thời gian 5 s- 40 s. Kết thúc bước thứ 6, mẫu được rửa sạch bằng nước, khí khô và ủ nhiệt ở 90 °C trong 30 phút. Trong bước thứ 7, gel điện giải (~180 μm) được phủ lên trên bề mặt và tạo thành cấu trúc giả tụ hoàn chỉnh [1].

➤ Kết quả nổi bật của UCI

Điện cực của các giả tụ được chế tạo bằng 750 dây nano Au@MnO₂ (375 dây ở mỗi bên điện cực). Do dây nano Au@MnO₂ được mọc xung quanh điện cực Ni trong quá trình chế tạo, chiều dài của dây nano Au@MnO₂ có thể ước tính là ~ 5 mm (= 2 × 2.5 mm). Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM-Scanning Electronic Microscope) cho thấy kích thước của lõi Au của dây nano Au@MnO₂ là ~ 35 nm × 240 nm và bề dày của lớp vỏ MnO₂ thay đổi từ 122 nm – 300 nm tùy theo thời gian kết tủa của chúng.

Với giá trị bề dày lớp vỏ MnO₂ trong khoảng 122 nm – 300 nm, dung lượng tổng cộng của giả tụ tăng theo chiều dày lớp vỏ trong khi dung lượng riêng

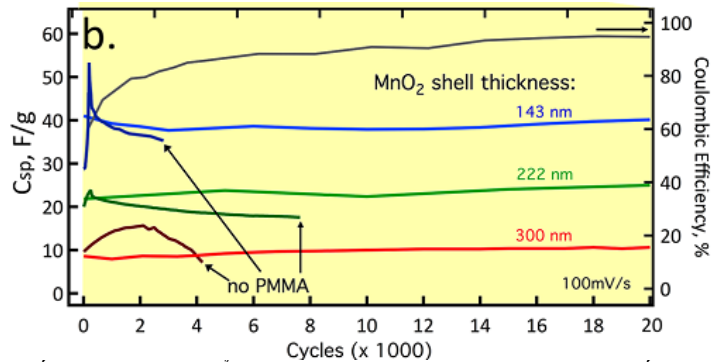


Hình 3: Cấu trúc của giả tụ chế tạo bởi các nhà khoa học ở UCI. Hình (a) mô tả cấu trúc chung của các siêu tụ, hình (b) là ảnh SEM độ phân giải thấp của dây nano Au@MnO₂, hình (c) và (d) là ảnh SEM độ phân giải cao của lõi vàng với kích thước mặt cắt là 35 nm × 240 nm và dây nano Au@MnO₂ với bề dày lớp MnO₂ là 124 nm, hình (e) là hình ảnh của giả tụ bao gồm 750 dây nano Au@MnO₂ (375 mỗi bên điện cực) [1].

(là giá trị dung lượng chia cho khối lượng lớp vỏ MnO₂) giảm theo chiều dày lớp vỏ. Tính chất này cũng phù hợp với các công bố khoa học trước đây và thường được giải thích là do điện trở lớn của lớp vỏ MnO₂ tăng khi chiều dày tăng [1,2]. Đặc biệt, việc cho thêm chất PMMA vào chất điện giải không làm thay đổi tính chất điện hóa và làm suy giảm giá trị dung lượng riêng [1].

Trong dung dịch điện giải (i), số chu

kỳ nạp-xả ổn định của giả tụ điện nằm trong khoảng 2000-8000 chu kỳ đối với cả 3 trường hợp lớp vỏ MnO₂ dày 143 nm, 222 nm và 300 nm [1]. Giá trị này cũng tương tự so với trường hợp sử dụng chất điện giải là Acetonitrile khô [2]. Trong trường hợp sử dụng chất điện giải (ii) có chứa chất PMMA, số chu kỳ ổn định tăng lên hơn 100000 đối với chiều dày lớp vỏ MnO₂ là 222 nm và 300 nm và tăng lên hơn 20000 đối với chiều dày lớp vỏ MnO₂ là 143 nm. Số chu kỳ ổn định này được xác



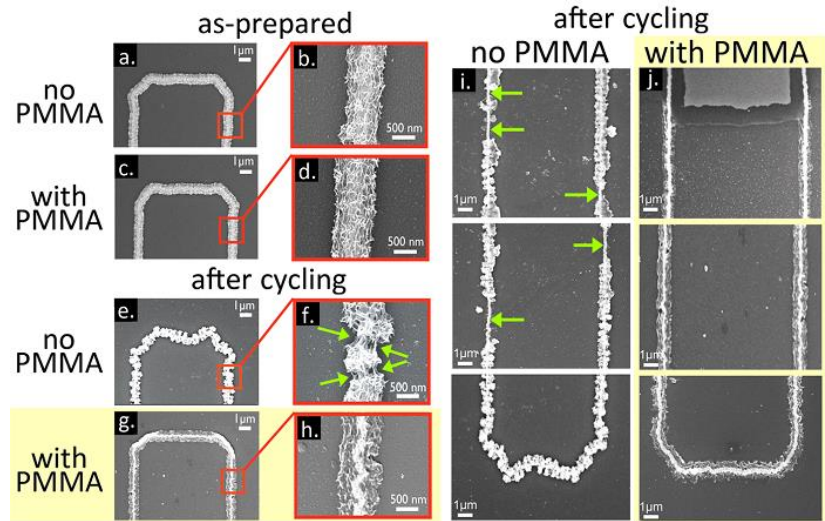
Hình 4: Số chu kỳ nạp-xả ổn định của siêu giả tụ khi sử dụng chất điện giải (i) (không chứa PMMA) và chất điện giải (ii) (có chứa PMMA). Đường liền nét màu đen miêu tả sự phụ thuộc hiệu suất Coulomb của giả tụ vào số lần nạp-xả ứng với lớp vỏ MnO₂ có chiều dày 222 nm [1].

định là số chu kỳ nạp-xả trước khi giá trị dung lượng riêng suy giảm 10% [1]. Các giá trị chu kỳ nạp-xả ổn định trên 100000 chu kỳ là các giá trị lớn nhất được công bố cho đến thời điểm này của các giả tụ hoặc pin sử dụng điện cực là các dây nano [1]. Ngoài ra, hiệu suất Coulomb của giả tụ sử dụng chất điện giải (ii) có chứa PMMA cũng đạt ~ 96% sau hơn 100000 chu kỳ nạp-xả [1].

Nhằm mục đích tìm hiểu chất điện giải (ii) cải thiện số chu kỳ nạp-xả ổn định của giả tụ như thế nào, các nhà khoa học tại UCI đã tiến hành khảo sát ảnh SEM của điện cực trong quá kỳ nạp-xả của giả tụ trong hai trường hợp sử dụng chất điện giải (i) và (ii). Ngay sau khi giả tụ được chế tạo hoàn thiện, cấu trúc của dây nano Au@MnO₂ trong hai trường hợp sử dụng chất điện giải (i) và (ii) là hoàn toàn tương tự nhau. Tuy nhiên, sau 4000 chu kỳ nạp-xả, lớp vỏ MnO₂ của dây nano của giả tụ sử dụng chất điện giải (i) bị mất đi. Trong khi đó, lớp vỏ MnO₂ của dây nano của giả tụ sử dụng chất điện giải (ii) vẫn giữ nguyên hình dạng sau 100000 chu kỳ nạp-xả và là nguyên nhân giải thích số chu kỳ nạp-xả ổn định của giả tụ khi sử dụng chất điện giải (ii) có thể lớn hơn 100000 chu kỳ.

➤ Xu hướng phát triển

Đây là công bố khoa học đầu tiên về khả năng nâng cao số chu kỳ nạp-xả ổn định của các giả tụ hoặc pin có điện cực cấu tạo bằng dây nano. Nghiên cứu này mở ra ý tưởng về sử dụng các chất điện giải có tác dụng bảo vệ dây nano ở điện cực trong quá trình hoạt động của pin hoặc giả tụ. Tuy nhiên, cơ chế chất PMMA bảo vệ lớp vỏ của dây nano Au@MnO₂ vẫn chưa rõ ràng. Có hai vấn đề cần phải giải quyết để kết quả này có thể ứng dụng trong các sản phẩm thương mại của pin. Vấn đề thứ



Hình 5: Ảnh SEM của dây nano Au@MnO₂ khi sử dụng hai chất điện giải (i) không chứa PMMA và chất điện giải (ii) có chứa PMMA trước và sau các chu kỳ nạp-xả. Trong trường hợp sử dụng chất điện giải (i), lớp vỏ MnO₂ bị mất đi sau 4000 chu kỳ nạp-xả (hình f) và phạm vi mất đi mở rộng ra với kích thước lớn hơn micromet (hình i). Trong trường hợp sử dụng chất điện giải (ii), lớp vỏ MnO₂ không bị suy giảm sau khi nạp-xả 100000 chu kỳ.

nhất là cần mở rộng nghiên cứu cho cả hai cực của pin. Vấn đề thứ hai là giảm giá thành sản xuất vì điện cực ở trong nghiên cứu này được chế tạo từ vàng là loại kim loại đắt tiền.

Tài liệu tham khảo

- [1] M. Le Thai, G. T. Chandran, R. K. Dutta, X. Li, and R. M. Penner, "100k Cycles and Beyond: Extraordinary Cycle Stability for MnO₂ Nanowires Imparted by a Gel Electrolyte," ACS Energy Lett., vol. 1, p. 57, 2016.
- [2] W. Yan, M. Le Thai, R. Dutta, X. Li, W. Xing, and R. M. Penner, "A Lithographically Patterned Capacitor with Horizontal Nanowires of Length 2.5 mm," ACS Appl. Mater. interfaces, vol. 6, p. 5018, 2014.
- [3] M. Song, S. Cheng, H. Chen, W. Qin, K. Nam, S. Xu, X. Yang, A. Bongiorno, J. Lee, J. Bai, T. A. Tyson, and J. Cho, "Anomalous Pseudocapacitive Behavior of a Nanostructured, Mixed-Valent Manganese Oxide Film for Electrical Energy Storage," Nano Lett., vol. 12, p. 3483, 2012.
- [4] W. Yan, J. Y. Kim, W. Xing, K. C. Donovan, T. Ayvazian, and R. M. Penner, "Lithographically Patterned Gold/Manganese Dioxide Core/Shell Nanowires for High Capacity, High Rate, and High Cyclability Hybrid Electrical Energy Storage," Chem. Mater., vol. 24, p. 2382, 2012.
- [5] R. Inoue, Y. Nakashima, K. Tomono, and M. Nakayama, "Electrically Rearranged Birnessite-Type MnO₂ by Repetitive Potential Steps and Its Pseudocapacitive Properties," vol. 159, no. 4, pp. 445–451.
- [6] Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson, and J. Liu, "Nanospheres / Carbon Nanotubes / Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrodes," pp. 2727–2733, 2010.
- [7] J. Cho and S. T. Picraux, "Silicon Nanowire Degradation and Stabilization during Lithium Cycling by SEI Layer Formation," Nano Lett., vol. 14, p. 3088, 2014.