

Chế tạo prototype siêu tụ dẻo dựa trên hệ điện cực composite và chất điện giải polymer

- Lương Thị Anh Đào
- Đỗ Hữu Quyết

Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao TP HCM

(Nhận bài ngày 17 tháng 12 năm 2015, đăng bài ngày 21 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Siêu tụ là một thiết bị quan trọng để lưu trữ năng lượng với mật độ công suất và mật độ năng lượng cao. Các siêu tụ thương mại thường được chế tạo bằng cách sử dụng chất kết dính để dính kèm bột điện cực với điện cực dẫn kim loại. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một phương pháp để chế tạo các siêu tụ điện sử dụng điện cực là hệ composite mềm dẻo có liên kết mạnh mẽ giữa tính chất cơ và tính chất điện để có kích thước nhỏ gọn, trọng lượng nhẹ và linh hoạt. Để thu được mật độ

năng lượng và mật độ công suất cao, chúng tôi sử dụng điện cực nanocomposite ống than nano (CNTs)-polyaniline (PANI). Siêu tụ được chế tạo dựa trên điện hệ composite này kết hợp với chất điện giải polyvinyl alcohol (PVA) cho kết quả điện dung 170 F/g với điện năng tích trữ lên tới 1,2 volt, là điện áp tối đa có thể đạt được đối với tế bào siêu tụ sử dụng chất điện giải là PVA chứa nước.

Từ khóa: siêu tụ, ống than nano, polyaniline, giấy bucky, điện cực composite, điện dung

MỞ ĐẦU

Ngày nay, với thị trường lớn các thiết bị điện tử, yêu cầu đối với các linh kiện dự trữ năng lượng không chỉ là năng lượng và công suất cao mà còn phải có các đặc tính mềm dẻo và nhẹ. Các mạch điện tử ứng dụng trong các thiết bị không dây, sensor, MEMs (MicroElectroMechanical) cũng cần chế tạo ở trạng thái dẻo để dễ dàng thu nhỏ và tích hợp hơn. Các sản phẩm pin và siêu tụ thương mại không có tính mềm dẻo và kém an toàn vì chúng sử dụng chất điện giải lỏng dễ bị rò rỉ và sử dụng điện cực dẫn là các lá kim loại cứng. Vì vậy việc nghiên cứu và chế tạo các loại pin, siêu tụ dẻo đang được rất quan tâm và phát triển nghiên cứu trên thế giới [1, 4].

Để chế tạo siêu tụ dẻo có năng lượng công suất cao các nhà nghiên cứu sử dụng vật liệu composite làm điện cực cho siêu tụ [4, 6]. Chất điện giải để chế tạo là các polymer có khả năng dẫn ion như

PVA, lapheon,...vv [6]. Ưu điểm chất điện giải này là dẻo, an toàn, không cần bao bọc như điện giải lỏng. Tuy nhiên, để dẫn ion tốt cần thêm các chất tan như muối LiCl và làm mỏng để giảm điện trở nhưng phải đảm bảo độ bền cơ lý hóa [7]. Siêu tụ mềm dẻo từ hệ composite CNTs-PANI được tạo ra bằng kỹ thuật trộn và quét nhưng hiệu quả của thiết bị không cao, điện dung riêng 16 F/g và điện áp đạt xấp xỉ 1 volt [4, 6]. Mặc dù những kỹ thuật này ít tốn kém nhưng sự đồng nhất liên kết của những thành phần trong điện cực và chất điện phân không tốt. Sự lắng đọng polymer lên mạng lưới CNTs không chỉ nâng cao khả năng tiếp xúc và độ dẫn mà còn cho phép các ion xâm nhập vào cấu trúc dễ dàng hơn [8, 10]. Do đó cấu trúc được thiết kế cho siêu tụ dẻo dựa trên mạng lưới composite CNTs-PANI và điện giải PVA/LiCl được mong đợi không chỉ có mật độ năng lượng và mật độ

công suất cao mà còn có tuổi thọ dài. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp nhúng tờ giấy lọc trong dung dịch keo PVA/LiCl và hút chân không để chế tạo màng điện giải [6], kiểm tra điện dung, thiết kế cân bằng điện dung nhằm tạo điện áp làm việc lớn nhất đồng thời có độ tự xả nhỏ nhất.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

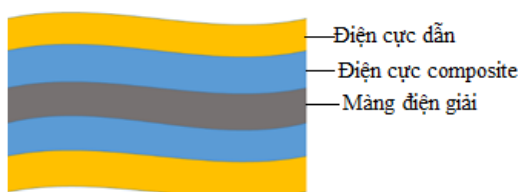
Vật liệu

Chlohydric acid (37 %), phosphoric acid (85 %) do hãng Merck sản xuất; aniline (99,5 %), lithium chloride (LiCl), polyvinyl alcohol (PVA), Polyaniline (emeraldine base), vanadium (IV) oxide sulfate hydrate 97 % do hãng Sigma- Aldrich sản xuất; ống than nano đa thành (MWCNTs) (100 %) để chế tạo giấy bucky do hãng Cheaptubes sản xuất.

Phương pháp

Thiết bị tổng hợp và đo đặc: tổng hợp điện cực trên thiết bị điện hóa EC epsilon (BASi), thiết bị chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét FE-SEM: S-480 (HITACHI), thiết bị đo bề dày Mitutoyo, các thông số CV (Cyclic Voltammetry) điện dung, điện áp của siêu tụ được đo trên thiết bị EC- epsilon model SP-150, đo diện tích bề mặt bằng phương pháp BET trên máy Nova Station A.

Cấu trúc siêu tụ đơn gồm ba phần chính như trong Hình 1, gồm điện cực dẫn, điện cực composite và chất điện giải.



Hình 1. Cấu trúc siêu tụ đơn

Khi chế tạo đơn tụ, điều quan trọng nhất là làm sao để các bề mặt trong điện cực composite được tiếp xúc tốt nhất với chất điện giải. Điều này giúp cho siêu tụ có khả năng dự trữ điện cao nhất nhờ

sử dụng tối đa bề mặt điện cực để tích trữ điện. Ngoài ra điện trở tiếp xúc giữa các lớp composite và điện cực dẫn phải nhỏ cũng như độ dẫn ion của lớp điện giải phải cao, để cho nội trở của siêu tụ có giá trị nhỏ nhất. Để đạt được các mục tiêu này, các công việc cụ thể cần làm như sau: Đầu tiên là thiết kế và tạo hình cho siêu tụ có hình dạng chữ nhật kích thước 1,5x2,5 cm². Màng điện giải PVA, điện cực composite, điện cực dẫn và siêu tụ đơn được nghiên cứu thiết kế phù hợp với kích thước tạo hình ở dạng bản mỏng và đảm bảo các bộ phận này không bị nhả nheo, bị rã nứt của xung quanh.

Chế tạo màng điện giải

Dung dịch PVA/LiCl được chế tạo từ bột PVA pha với dung dịch H₂O theo tỉ lệ 1:7 rồi pha với muối LiCl theo tỉ lệ PVA: H₂O: LiCl = 1:7:2 [2, 7]. Sau đó dùng giấy lọc nhúng vào trong dung dịch rồi hút chân không để dung dịch keo PVA/LiCl có thể thấm thấu sâu vào bên trong giấy lọc.

Chế tạo điện cực composite

Màng xốp làm điện cực CNT/ PANI được điều chế bằng cách phủ in situ PANI trên màng xốp CNT với diện tích bề mặt của CNTs là 211 m²/g.

Đầu tiên cho than ống nano vào dung môi IPA. Sau đó tiến hành phân tán than ống nano trong dung môi bằng thiết bị siêu âm cao tần. Đưa dung dịch phân tán vào thiết bị lọc chân không và thu được sản phẩm giấy bucky có mật độ là 3 mg/cm² chiều dày từ 50–80 μm. [11]

Vật liệu composite CNTs/PANI được tổng hợp bằng kỹ thuật điện hóa quét thể tuần hoàn Cyclic Voltammetry (CV) trên hệ điện hóa 3 điện cực gồm điện cực làm việc (working electrode - WE) là điện cực Pt dạng sợi, điện cực so sánh (reference electrode - RE) Ag/AgCl trong dung dịch KCl bão hòa và điện cực đối (counter electrode - CE) Pt dạng xoắn. Hệ 3 điện cực này được nối với máy điện hóa EC epsilon và được hoạt hóa điện hóa trong dung dịch HCl 1 M, aniline 0,3 M; khoảng quét thế là 0,2 V–0,8 V; tốc độ quét 10 mV/s; số vòng quét 10 vòng.

Lắp ghép prototype siêu tụ

Các điện cực xốp, màng điện giải là giấy lọc được nhúng và hút chân không trong dung dịch keo PVA/LiCl để dung dịch keo PVA/LiCl có thể thẩm thấu sâu vào bên trong điện cực. Sau đó lấy điện cực, màng điện giải lắp ghép lại theo cấu trúc như trình bày Hình 1. Cuối cùng gắn lớp điện dẫn bằng băng keo đồng hoặc keo Ag và đóng gói bằng một lớp parafilm bảo vệ chống bị oxy hóa.

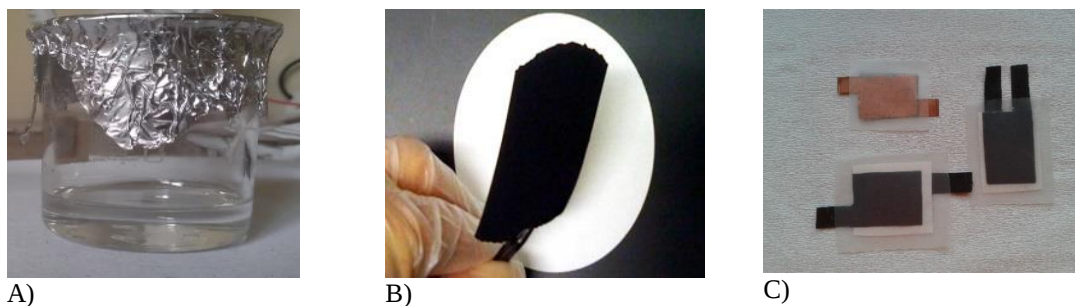
Hình thái và vi cấu trúc của mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM model S4800- Hitachi). Điện dung, nội trở, điện áp hoạt động tối đa, vòng đời phóng nạp là 4 thông số chính để đánh giá hiệu quả hoạt động của siêu tụ [11]. Các thông số trên đặc trưng cho khả năng lưu

trữ, tốc độ nạp/xả, điện áp làm việc và tuổi thọ của siêu tụ. Phương pháp quan trọng nhất để đánh giá các thông số điện hóa là quét thế vòng (cyclic voltammetry) EC–epsilon model và thiết bị EC–epsilon model SP-150. Phương pháp này đo dòng điện thu được khi tăng hoặc giảm điện áp của điện cực trong dung dịch điện giải với các tốc độ quét khác nhau: điện cực làm việc gắn với 1 cực của siêu tụ; điện cực tham chiếu, điện cực đối gắn với cực còn lại của siêu tụ. Tiến hành đo với các thông số điện áp làm việc, tốc độ quét, dòng điện khác nhau và khảo sát. Từ kết quả đo có thể tính được mật độ điện dung (C) theo công thức:

$$C = \frac{I}{m \frac{dV}{dt}} \quad (1)$$

Trong đó I là dòng điện trung bình, m là khối lượng mẫu và dV/dt là tốc độ quét [20].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

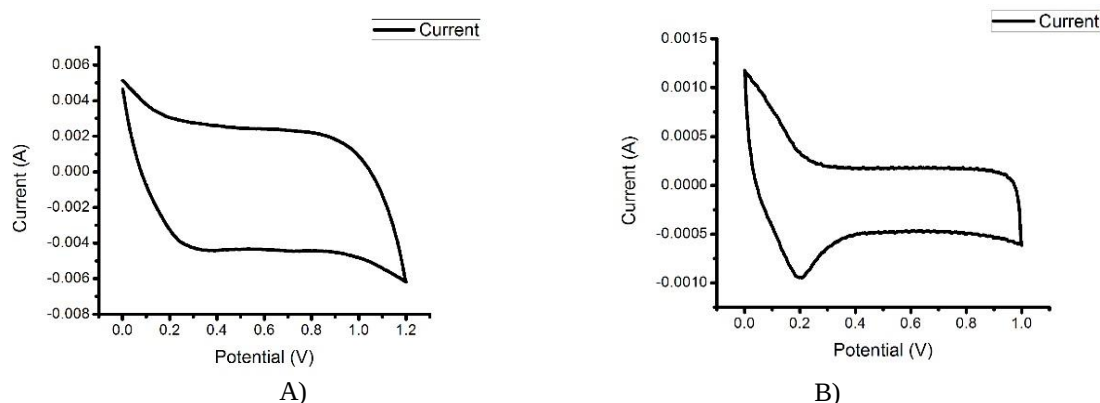


Hình 2. (A) Dung dịch gel PVA/LiCl; (B) điện cực CNTs/PANI; (C) Hình ảnh siêu tụ điện đơn

Hình 2A là hình ảnh của dung dịch PVA/LiCl theo tỉ lệ PVA:H₂O:LiCl = 1:7:2. Hình 2B là hình ảnh điện cực hệ composite PANI được tổng hợp trên nền giấy bucky. Hình 2C là hình ảnh siêu tụ được chế tạo hoàn chỉnh.

Khảo sát với tốc độ quét khác nhau

Đầu tiên chúng tôi tiến hành lắp ghép các đơn tụ dựa trên điện cực giấy bucky sau đó tiến hành khảo sát đặc tính CV ở các tốc độ quét khác nhau và thu được kết quả trình bày ở Hình 3.

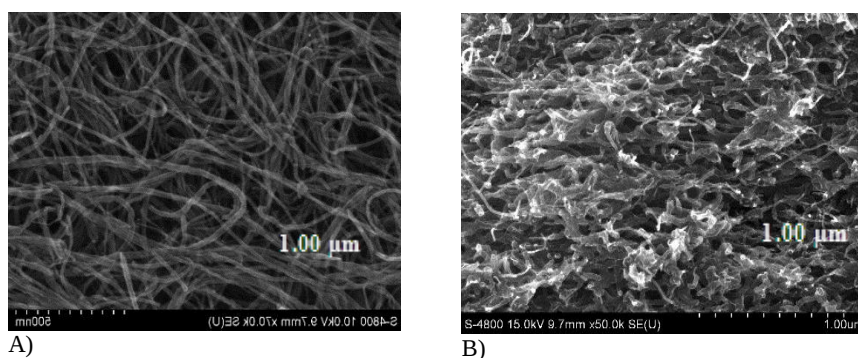


Hình 3. Kết quả đo CV mẫu đơn tụ sử dụng điện cực giấy bucky: A) với tốc độ quét 10 mV/s; B) với tốc độ quét 1 mV/s

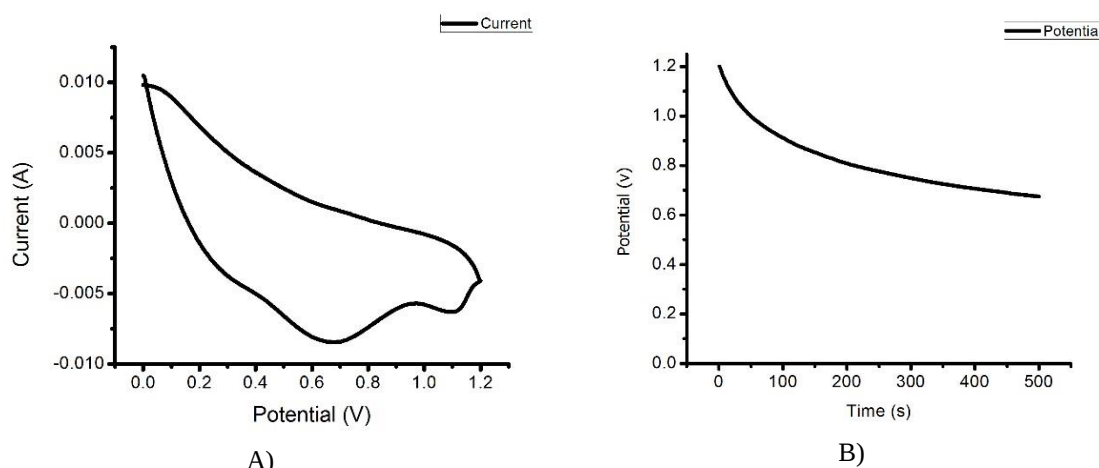
Từ kết quả đo CV và theo công thức (1) tính được điện dung của tụ lần lượt trong hai trường hợp là $C_1=15$ (F/g) ở tốc độ quét 10 mV/s và $C_2=20$ (F/g) ở tốc độ quét 1 mV/s, điện áp tích lũy là 0,97 volt. Điều này cho thấy tốc độ quét càng nhỏ thì điện dung thu được càng lớn. Tuy nhiên, điện dung và điện áp của nó vẫn còn thấp. Sự kết hợp của các vật liệu khác nhau một cách thông minh có thể có được những đặc tính này. Các vật liệu hỗ trợ thường có độ dẫn thấp nên cần một số vật liệu dẫn điện điện cao như carbon đen hoặc CNTs bên trong để làm cho độ dẫn hơn cao hơn.

Các lỗ nano cung cấp diện tích bề mặt rất lớn, tạo điều kiện cho chất điện phân thấm qua và cho phép nó tích trữ năng lượng cao hơn nhiều các thiết kế thông thường [5, 9, 10, 24].

Hình 4 là hình ảnh chụp SEM cho thấy PANI bám vào các sợi CNTs tạo các lỗ xốp trên điện cực, các dây nano PANI được phủ đều trên toàn bộ điện cực, ổn định và bám dính tốt với đường kính dây trung bình từ 50–100 nm, chiều dài dây cỡ micromét. Ảnh SEM cũng chỉ ra cấu trúc của lớp vật liệu xốp và có diện tích bề mặt riêng lớn.



Hình 4. Hình ảnh SEM của: (A) điện cực CNTs; (B) điện cực CNTs/ PANI ở tốc độ quét 10 mV/s; cường độ dòng: 100 mA; số vòng quét: 10 vòng; thế đầu: -200 mV; thế cuối: 800 mV với nồng độ aniline 0,3 M.



Hình 5. Kết quả đo CV mẫu đơn tụ sử dụng điện cực CNTs/ PANI: A) điện dung của tụ điện với tốc độ quét 2 mV/s; B) tốc độ tự xả của tụ đơn trong vòng 100 s

Sau khi tổng hợp điện cực composite CNTs/ PANI, chúng tôi lắp ghép đơn tụ và tiến hành khảo sát đặc tính CV và thu được kết quả như Hình 5.

Sử dụng điện cực composite như một thiết kế kết cấu lai kiểm soát cấu trúc, sự liên kết chắc chắn giữa hóa học, điện và nhiệt để đạt được những hiệu năng mong muốn. So sánh kết quả Hình 4 và Hình 5 cho thấy 2 peak xuất hiện chứng tỏ có sự tham gia phản ứng của vật liệu PANI, các điện cực không chỉ có điện dung riêng cao hơn mà còn làm cho các đường cong nạp/xả đối xứng giống như một tụ điện lý tưởng. Hình 5 là kết quả đo CV của đơn tụ sử dụng điện cực CNTs/PANI, nhận thấy xuất hiện các đỉnh thể hiện phản ứng oxi hóa khử, tạo ra điện dung lớn theo cơ chế giả điện dung (pseudo-capacitance). Điện dung riêng của siêu tụ sử dụng điện cực CNTs/PANI là $C_r=170$ F/g cao so với điện dung riêng của nhóm tác giả khác [6], điện áp tích trữ của nó lên tới 1,2 Volt trong khi siêu tụ của các nhóm tác giả khác chỉ đạt xấp xỉ 1 Volt [3, 6, 7]. Hình 4 cho thấy khi quét ở tốc độ chậm thì phản ứng xảy ra rõ ràng hơn ở tốc độ nhanh. Từ kết quả trên có thể thấy tỷ lệ đóng góp điện dung của PANI gấp tám đến chín lần CNTs, độ tự xả tương đối ổn định. Điện cực và giấy lọc làm chất điện giải được hút chân không trong dung

dịch keo PVA/LiCl làm dung dịch keo thấm sâu vào bên trong nên cho kết quả điện dung và điện áp dự trữ của tụ cao hơn nhiều.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo được hoàn chỉnh prototype siêu tụ dẻo dựa trên điện cực xốp bucky tổng hợp PANI bằng phương pháp điện hóa và sử dụng màng điện giải là màng giấy lọc thấm thấu CNTs. Siêu tụ này cho điện dung và điện áp cao, điện dung đạt 170 F/g điện áp lên tới 1,2 volt - điện áp tối đa mà chất điện giải PVA đạt được. Khi ghép nối các đơn tụ lại cho điện áp tích trữ cao và có thể làm sáng được đèn led. Các mẫu tế bào siêu tụ dẻo với tính năng vượt trội về mật độ năng lượng và công suất. Các sản phẩm này sẽ là cơ sở để tiến tới ghép nối chế tạo bộ siêu tụ hoàn chỉnh cho các thiết bị điện tử dẻo, có thể mang trên người [3, 4, 6, 25].

Lời cảm ơn: Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn Sở Khoa học Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh, Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao, Phòng thí nghiệm Công nghệ nano, Tổ năng lượng đã hỗ trợ kinh phí, máy móc thiết bị để thực hiện nghiên cứu này.

Fabricating a flexible super capacitor prototype based on nano - composite electrode and polymer electrolyte

• Luong Thi Anh Dao

• Do Huu Quyet

Saigon High-Tech Park, R&D Center

ABSTRACT

Super capacitor is an important device for energy storage and usage with high power and high efficiency. Commercial super capacitors are typically fabricated by using binder to attach electrode powder to the metal foil current collector. In this paper, we present a method to fabricate super capacitors using binder-free electrodes and carbon current collector to enhance

the compact size, light weight and flexibility. To obtain high power and high energy density, nano composite electrode of CNTs-polyaniline was employed. The super capacitors with PVA electrolyte achieved the electrode capacitance of 170 F/g and charged voltage can be up to 1.2 volt, which is the maximum voltage achieved by aqueous PVA electrolyte.

Keywords: Super capacitors, carbon nano tubes, polyaniline, bucky paper, composite electrode, capacitor

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. W. Si, X. Wu, J. Zhou, F. Guo, S. Zhuo, H. Cui, W. Xing, Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes., *Nanoscale Research Letters*, 8, 1, 247 (2013).
- [2]. B. Hsia, J. Marschewski, S. Wang, J.B. In, C. Carraro, D. Poulikakos, C.P. Grigoropoulos, R. Maboudian, Highly flexible, all solid-state micro-supercapacitors from vertically aligned carbon nanotubes, *Nanotechnology*, 25, 5, 055401 (2014).
- [3]. C. Meng, C. Liu, L. Chen, C. Hu, S. Fan, Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors, *Nano Lett.*, 10, 10, 4025–4031 (2010).
- [4]. Q. Liu, O. Nayfeh, M.H. Nayfeh, S.T. Yau, Flexible supercapacitor sheets based on hybrid nanocomposite materials, *Nano Energy*, 2, 1, 133–137 (2013).
- [5]. P. Gajendran, R. Saraswathi, Polyaniline-carbon nanotube composites, *Pure Appl. Chem.*, 80, 11, 2377–2395 (2008).
- [6]. Q. Liu, M.H. Nayfeh, S.T. Yau, Brushed-on flexible supercapacitor sheets using a nanocomposite of polyaniline and carbon nanotubes, *J. Power Sources*, 195, 21, 7480–7483 (2010).
- [7]. G. Wang, X. Lu, Y. Ling, T. Zhai, H. Wang, Y. Tong, Y. Li, LiCl/PVA gel electrolyte stabilizes vanadium oxide nanowire electrodes for pseudocapacitors, *ACS Nano*, 6, 11, 10296–10302 (2012).
- [8]. X. G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. Kluwer Academic, Plenum Publishers (2001).
- [9]. X. Yan, Z. Han, Y. Yang, B. Tay, Fabrication of carbon nanotube – polyaniline composites via electrostatic adsorption in aqueous colloids fabrication of carbon nanotube - polyaniline composites via electrostatic adsorption in

- aqueous colloids, *J. Phys.Chem. C*, 3, 4125–4131 (2007).
- [10]. J. Vivekanandan, V. Ponnusamy, A. Mahudeswaran, P.S. Vijayanand, Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods, *Archivers of Applied Science Research*, 3, 6, 147–153 (2011).
- [11]. Q.H. Do, C. Zeng, C. Zhang, B. Wang, J. Zheng, Supercritical fluid deposition of vanadium oxide on multi-walled carbon nanotube bucky paper for supercapacitor electrode application, *Nanotechnology*, 22, 36, 365402 (2011).
- [12]. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, John Wiley & Son, Inc., 2, 1–595 (2005).
- [13]. A. Burke, Testing of Supercapacitors: capacitance, resistance, energy and power capacity Andrew Burke Institute of Transportation Studies University of California-Davis Outline of the Presentation Introduction and objectives, *ISEE'Cap09*, 1–42 (2009).
- [14]. L. Current, S. Characterizations, Test Procedures for Capacitance, ESR, Leakage current and self-discharge characterizations of ultracapacitors, Maxwell Technologies', 1–10 (2009).
- [15]. J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A. Šenfels, T. Thien, D. Wijaya, D. U. Sauer, Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors, *J. Power Sources*, 196, 1, 573–579 (2011).
- [16]. A. Lasia, Electrochemical Impedance spectroscopy and its applications, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 32, 143–248 (1999).
- [17]. F. Li, J. Shi, X. Qin, Synthesis and supercapacitor characteristics of PANI/CNTs composites, *Chinese Sci. Bull.*, 55, 11, 100–1106 (2010).
- [18]. C. Measurement, Application Note AN1005 revision 2.1 Simple Measurement of Supercapacitor Parameters, 1–7 (2008).
- [19]. T. Nakamura, K. Homma, and K. Tachibana, Impedance spectroscopy of manganite films prepared by metalorganic chemical vapor deposition., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 9, 8408–11 (2011).
- [20]. B.W. Ricketts, C. Ton-That, Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes, *J. Power Sources*, 89, 1, 64–69 (2000).
- [21]. B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors, New York: Kluwer Academic- Plenum (1999).
- [22]. CooperBussmann_supercapacitors_measuring.pdf, Cooper Electronic Technologies (2007).
- [23]. J. Porhonen, Carbon-based flexible supercapacitors in a printed energy harvester, THESIS - Tampere Univ. Technol., (2013).
- [24]. G.R. Li, Z.P. Feng, J.H. Zhong, Z. L. Wang, Y. X. Tong, Electrochemical synthesis of polyaniline nanobelts with predominant electrochemical performances, *Macromolecules*, 43, 5, 2178–2183 (2010).
- [25]. M. Ervin, B. Miller, SWCNT Supercapacitor Electrode Fabrication Methods, ARL-TR-5438, US. Army Res. Lab.: Adelphi, MD (2011).