

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PIN SẠC KẼM – POLYANILINE

Nguyễn Thị Hiệp, Lê Viết Hải, Nguyễn Thị Phương Thoa

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

1. GIỚI THIỆU

Từ khi polyme dẫn được phát minh, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu các tính chất của nó nhằm phát huy ưu điểm của polyme dẫn vào trong lĩnh vực chế tạo dự trữ năng lượng.

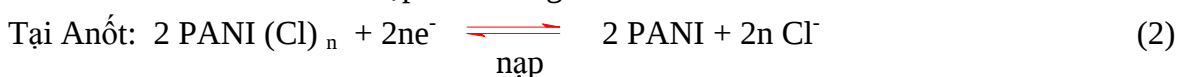
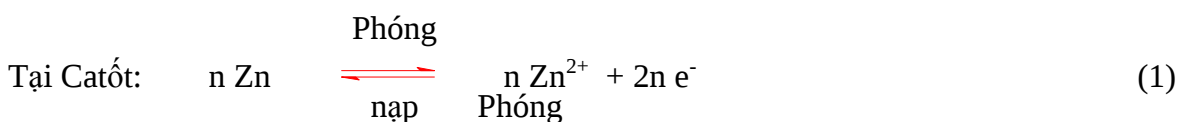
Nhờ vào tính dẫn điện cao, nhẹ, dễ chế tạo, polyanilin là vật liệu hứa hẹn trong lĩnh vực chế tạo pin sạc (rechargeable battery). Tuy nhiên loại pin này cho đến nay vẫn chưa được thương mại hóa vì vẫn còn một số nhược điểm chưa khắc phục [1-5]. Trong đề tài này, chúng tôi tiến hành chế tạo, khảo sát chu kỳ sống, điện thế và khả năng dự trữ năng lượng của pin, nhằm tìm ra những ưu điểm, nhược điểm để góp sức vào thương mại hóa loại pin này.

Pin Zn – PANI có cấu tạo gồm anot (Zn), catot (Graphit/PANI), chất dẫn điện (ZnCl_2 , NH_4Cl ,...)

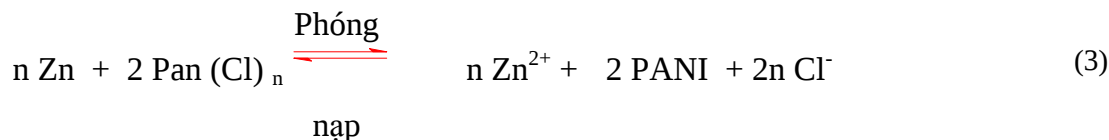
(-) Zn | ZnCl_2 , NH_4Cl | PANI-cacbon (+)

Cực âm là Zn, cực dương là Graphit phủ PANI, dung dịch điện ly Zn – PANI là hỗn hợp của ZnCl_2 và NH_4Cl .

Phản ứng điện cực



Phản ứng tổng quát xảy ra trong pin là:



2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị đo

– Hệ Potentiostat/Galvanostat HA-151 (Nhật Bản): đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) và tổng hợp điện hoá.

– Máy Fisher General Scientific của Mỹ, đo thế mạch hở (OCV).

– Đo phổ hồng ngoại (IR) bằng máy TENSOR37 của trung tâm phân tích đặt tại Đại học Bách Khoa Tp HCM.

– Xử lý điện cực trên bề siêu âm Soniclean MHT 240V 50/60Hz 320W. Serial Number 160-94-1126.

2.2.Chế tạo điện cực graphit/Pani



Hình 1.Điện cực graphit chưa phủ PANI

Điện cực làm việc (graphit) được chuẩn bị qua các bước sau:

- Xử lý bề mặt bằng giấy nhám nước lần lượt qua các cấp hạt 600, 800 và cuối cùng 2000.
- Cho điện cực vào một cốc thủy tinh chứa etanol và siêu âm khoảng 20 phút để tách các hạt cacbon bám không chặt còn dính trên điện cực.

– Sấy khô điện cực trước khi tiến hành tổng hợp polyanilin.

Điện cực đối là platin, điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa.

2.3.Chuẩn bị dung dịch điện phân

– Dùng nước cất pha loãng dung dịch axit H_2SO_4 đặc, thu được dung dịch axit ở các nồng độ khác nhau (dung dịch nền).

– Cho từ từ anilin lỏng đã được chưng cất vào dung dịch nền, thu được kết tủa trắng là muối $C_6H_5NH_3^+HSO_4^-$.

– Khuấy hỗn hợp thu được trên máy khuấy từ cho đến khi muối tan hoàn toàn, thu được dung dịch điện phân (Bảng 1).

Bảng 1.Thành phần dung dịch dùng điện phân tổng hợp PANI

H_2SO_4 , M	0,25	0,5	0,75	1
Anilin, M	0,1	0,2	0,3	0,4



Hình 2.Điện cực graphit/PANI.

Điều kiện tối ưu cho quá trình điện phân tổng hợp PANI

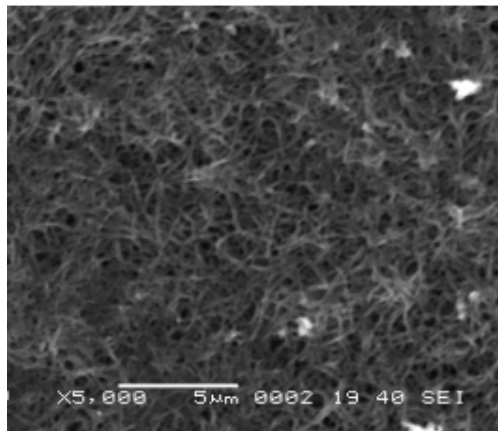
Dùng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry – CV) trên điện cực graphit trong dung dịch nền có chứa anilin (Bảng 1) để tìm ra thế tổng hợp PANI tốt nhất.

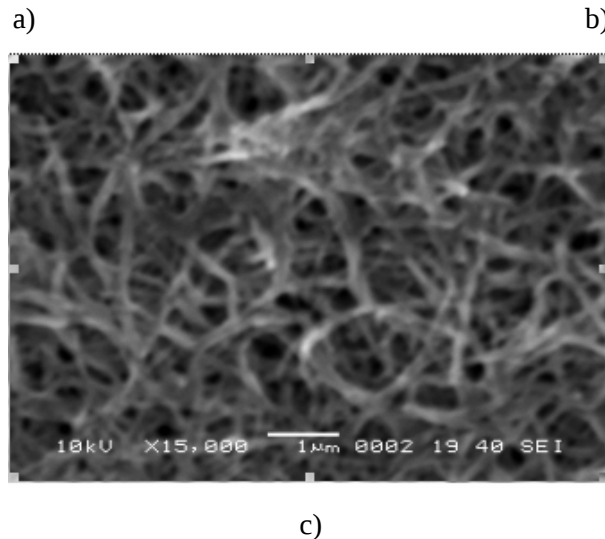
Quét thế vòng tuần hoàn (CV) để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit, nồng độ anilin, tốc độ quét và ảnh hưởng của chu kỳ đến quá trình tổng hợp PANI.

Kết quả nghiên cứu [6] cho thấy rằng, điều kiện tối ưu để tổng hợp điện hoá PANI trên graphit là: anilin 0,1 M, H_2SO_4 0,75 M tại thế anốt 0,8 V (SCE) và tốc độ quét thế 50 mV/s. Ở điều kiện này PANI bám chặt vào graphit (Hình 2) và đã chuyển thành dạng oxi hoá hoàn toàn [6].

3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích sản phẩm bằng phổ hồng ngoại





Hình 4: Ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) của bề mặt điện cực graphit/Pani.
(a) độ phóng đại 2.000 lần, (b) độ phóng đại 5.000 lần, (c) độ phóng đại 15.000 lần.

3.3. Khảo sát các đặc trưng của pin Zn - PANI

3.3.1. Ảnh hưởng của dòng nạp

Đã tiến hành phóng và nạp pin ở ba chế độ 10, 20 và 30 mA/cm² và nhận thấy:

- Dòng nạp 10 mA/cm²: màng PANI không bị bong tách; không có khí thoát ra tại các điện cực; hiệu thế mạch hở (OCV) đo được trong điều kiện này là 0,964 V, chứng tỏ màng PANI hoạt động rất tốt ở điều kiện dòng nạp 10 mA/cm².

- Dòng nạp 20 mA/cm²: màng PANI không bị bong tách; có khí thoát ra tại các điện cực; OCV bằng 1,962 V. Khí thoát ra chứng tỏ, cùng với phản ứng điện cực của PANI thì ở đây có cả phản ứng điện cực của graphit làm tăng dòng lên rất cao, dẫn đến một phần PANI đã bị bong ra. Như vậy, pin sẽ hoạt động không tốt ở điều kiện dòng nạp 20 mA/cm² mặc dù hiệu thế mạch hở lớn. Thực nghiệm trong điều kiện này cho thấy pin hoạt động không quá 20 chu kỳ.

- Dòng nạp 30 mA/cm²: màng PANI bị bong ra một lượng nhỏ; khí thoát ra tại các điện cực rất nhiều. OCV bằng 2,962 V. Dòng nạp quá cao làm liên kết PANI/graphit không bền, hoạt động không quá 5 chu kỳ.

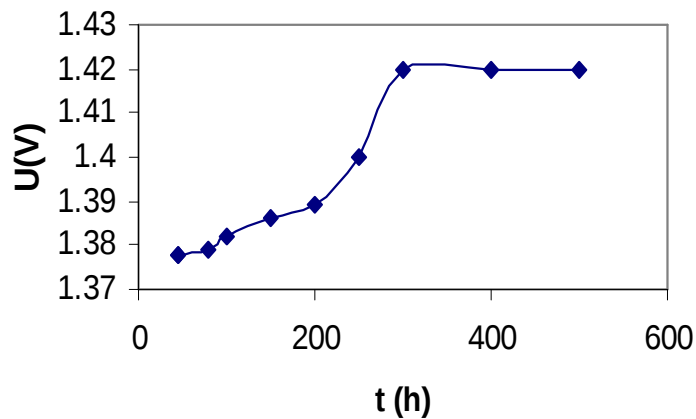
Vì vậy mật độ dòng tối ưu được chọn để nạp pin là 10 mA/cm².

3.3.2. Ảnh hưởng của quá trình tự phóng

Tiến hành nạp pin 3 lần tại dòng 10 mA/cm². Sau đó, đo thế theo thời gian để khảo sát quá trình tự phóng của pin. Kết quả cho thấy sau 5 ngày điện thế của pin giảm 0,028 V. Sự giảm thế này có thể quy kết cho quá trình tự phóng điện của pin, do không có màng ngăn giữa anốt và catốt.

3.3.3. Thời gian nạp

Tiến hành thí nghiệm trên 10 pin với thời gian nạp khác nhau. Dựng đường cong hiệu thế mạch hở OCV theo thời gian (Hình 5), nhận thấy thời gian cần thiết để nạp đầy pin là 300 s ở mật độ dòng nạp 10 mA/cm².

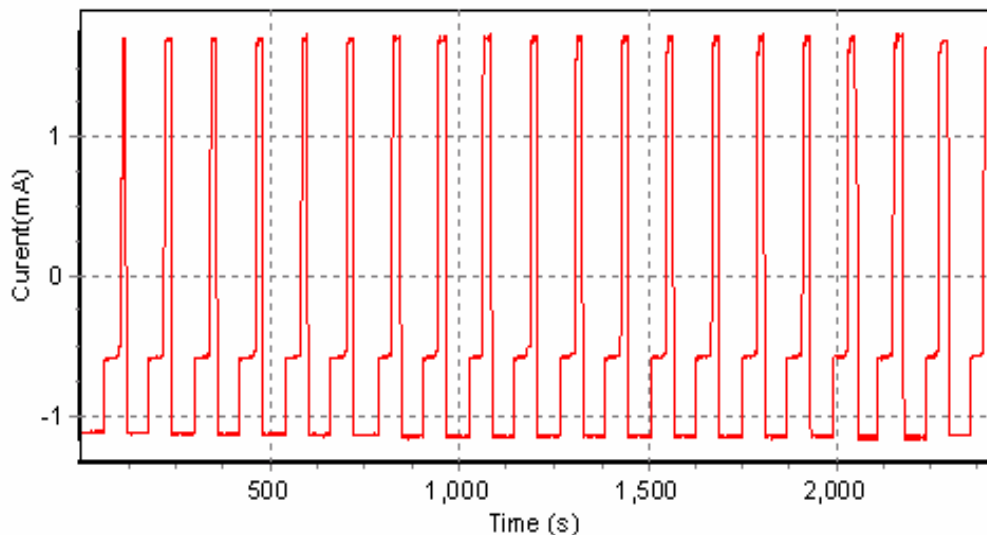


Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian nạp lên thế mạch hở OCV ở dòng nạp 10 mA/cm².

Sử dụng các điều kiện nạp tối ưu ở các thí nghiệm trên đã chế tạo mạch gồm 5 pin Zn – PANI ghép nối tiếp và theo dõi hiệu thế mạch hở của mạch này trong thời gian dài. OCV đo được cho giá trị 5,63 V. Kết quả này cho thấy điện thế của mỗi pin khá ổn định, khoảng 1,13 V, trong thời gian dài nhiều ngày.

3.3.4. Chu kỳ phóng - nạp

Thực hiện 400 chu kỳ phóng nạp, mỗi chu kỳ 120 s, điện thế đầu của pin Zn-PANI là 1,42 V. Kết quả cho thấy trong 300 chu kỳ đầu, điện thế pin khá ổn định (Hình 6), sau mỗi chu kỳ điện thế pin giảm dưới 0,001V. Ở các chu kỳ sau điện thế pin giảm mạnh hơn và đến chu kỳ thứ 400 thì điện thế giảm còn 1,096 V.



Hình 6: Đường cong dòng phóng nạp pin Zn – PANI 20 chu kỳ.

4.KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công và thử nghiệm các đặc trưng điện hóa của pin Zn – Pani. Kết quả nghiên cứu cho thấy:

1. Điện tổng hợp màng PANI từ anilin trên điện cực graphit bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch H_2SO_4 với khoảng thế quét từ -1,1 đến 2,0 V (SCE). Điều kiện tổng hợp tốt nhất là: nồng độ H_2SO_4 0,75 M, nồng độ anilin 0,1 M và tốc độ quét thế 0,05 V/s. PANI kết tủa trên điện cực graphit có dạng sợi nano.

2. Các đặc trưng điện hóa của pin Zn – PANI:

- Dòng nạp tốt nhất là 10 mA/cm².
- Điện thế mạch hở (OCV) ổn định của 1 pin đạt ở mức > 1,1 V, tối đa có thể đạt trên 1,4 V.
- Trong điều kiện không sử dụng màng ngăn giữa anot và catốt, quá trình tự phóng làm giảm 0,028 V sau 5 ngày (trên 100 giờ) sau khi nạp điện.
- Khảo sát sơ bộ cho thấy sau hơn 300 chu kỳ phóng nạp, điện cực vẫn có hoạt tính điện hóa cao, độ giảm cấp không đáng kể.

Với những kết quả đạt được, chúng tôi cho rằng cần tiếp tục tiến hành các nghiên cứu chế tạo và thử nghiệm ở quy mô lớn hơn nhằm sớm thương mại hóa loại pin này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1].H. Karami, M.F.Mousavi, M.Shamsipur, *A novel dry rechargeable battery based on polyaniline*, J. Power Sources 124, 303-308, (2003).
- [2].S. Rahmanifar, M.F. Mousavi, M.Shamsipur, M.Ghaemi, *What is the limiting factor of the cycle – life of Zn – polyaniline rechargeable batteries*, J.Power Sources 132, 296-301, (2004) .
- [3].M.S. Rahmanifar, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, H.Heli, *A study on open circuit voltage reduction as a main drawback of Zn – polyaniline rechargeable batteries*, Synth. Met 155, 480-484, (2005).
- [4]. B.Z. Jugovi, T. Lj. Trijsovi, J.S. Stevanovi, M.D. Maksimovi, B.N. Grgur, *Novel electrolyte for zinc–polyaniline batteries*, J. Power Sources 160, 1447-1450, (2006).
- [5]. Abdolreza Mirmohseni, Reza Solhjo, *Preparation and characterization of aqueous polyaniline battery using a modified polyaniline electrode*, J. European Polymer 39, 219-223, (2003).
- [6]. Nguyễn Thị Hiệp, Khóa luận tốt nghiệp, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, (2006).
- [7]. J.E. de Albuquerquea, L.H.C. Mattosob, R.M. Fariac, J.G. Mastersd, A.G. MacDiarmidd, *Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy*, J. Synth Metal 146, 1–10, (2004).