

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

(Bài nhận ngày 24 tháng 01 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 21 tháng 10 năm 2007)

TÓM TẮT: Đã chế tạo và khảo sát các đặc trưng điện hóa của pin sạc Zn – Polyanilin (PANI). Pin sạc Zn-PANI có cấu tạo gồm điện cực dương được chế tạo từ điện cực graphite phủ polyaniline, điện cực âm là kẽm tinh khiết, dung dịch dẫn điện là hỗn hợp 1,0 M ZnCl₂ và 0,5 M NH₄Cl. Polyaniline được điều chế trực tiếp trên điện cực graphite bằng phương pháp điện hóa từ dung dịch anilin 0,1 M hòa tan trong H₂SO₄ 0,75 M.

Các kết quả nghiên cứu về chu kỳ phóng nạp và hiệu thế mạch hở cho thấy pin có điện thế tương đối ổn định và thời gian sống cao.

Từ khóa: polyanilin, kẽm, graphite, tổng hợp điện hóa, pin sạc.

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.

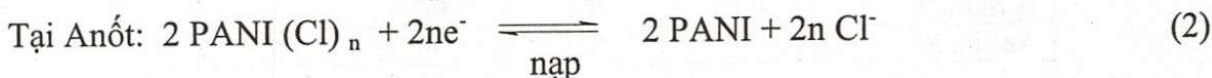
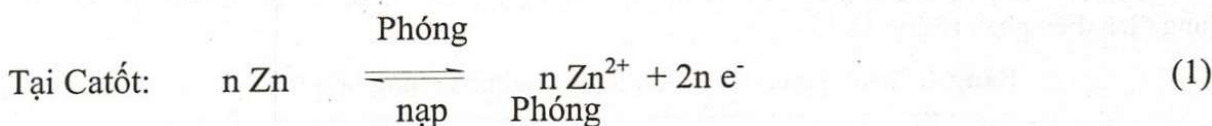
Nhờ vào tính dẫn điện cao, nhẹ, dễ chế tạo, polyanilin là vật liệu hứa hẹn trong lĩnh vực chế tạo pin sạc (rechargeable battery). Tuy nhiên loại pin này cho đến nay vẫn chưa được thương mại hóa vì vẫn còn một số nhược điểm chưa khắc phục [1-5]. Trong đề tài này, chúng tôi tiến hành chế tạo, khảo sát 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 (ZnCl₂, NH₄Cl,...)

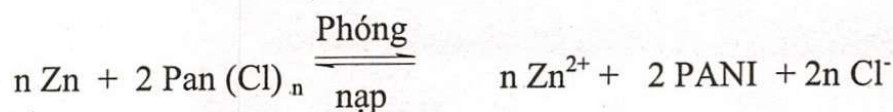
(-) Zn | ZnCl₂, NH₄Cl | PANI-carbon (+)

Cực âm là Zn, cực dương là Graphit phủ PANI, dung dịch điện ly Zn – PANI là hỗn hợp của ZnCl₂ và NH₄Cl.

Phản ứng điện cực



Phản ứng tổng quát xảy ra trong pin là:

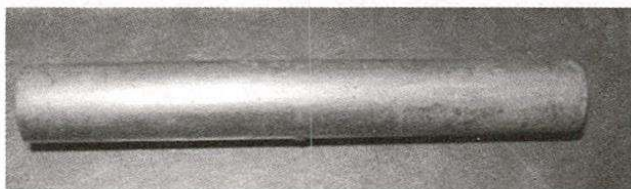


2. THỰC NGHIỆM

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:

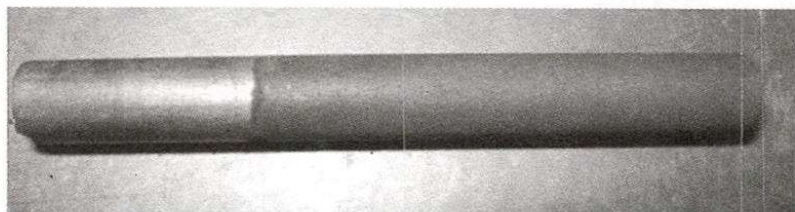
- Xử lý bề mặt bằng giấy nhám nước lần lượt qua các cấp hạt 600, 800 và cuối cùng 2000.
 - Cho điện cực vào một cốc thủy tinh chứa etanol và siêu âm khoảng 20 phút để tách các hạt cacbon bám không chặt còn dính trên điện cực.
 - Sấy khô điện cực trước khi tiến hành tổng hợp polyanilin.
- Điện cực đối 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 nên 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.

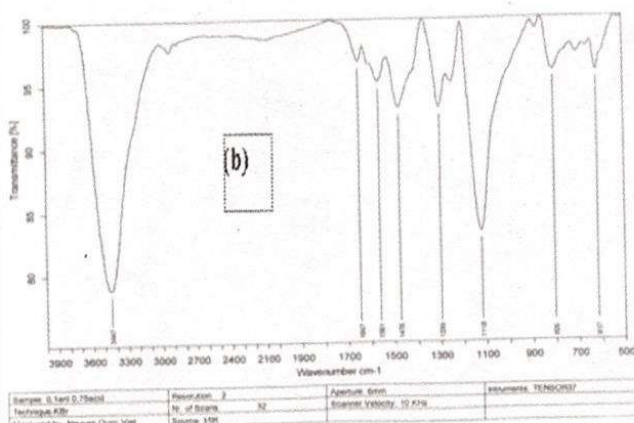
Kết quả nghiên cứu [6] cho thấy rằng, điều kiện tối ưu để tổng hợp điện hoá PANI trên graphit là: anilin 0,1 M, H₂SO₄ 0,75 M tại thế anot 0,8 V (SCE) và tốc độ quét thế 50 mV/s. Ở điều kiện này PANI bám chặt vào graphit (Hình 2) và đã chuyển thành dạng oxi hoá hoàn toàn [6].

3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích sản phẩm bằng phổ hồng ngoại

Để xác định cấu trúc PANI bám trên điện cực, chúng tôi tiến hành tổng hợp PANI tại những nồng độ khác nhau. Kết quả nhận được cho thấy phổ hồng ngoại (Hình 3) của sản phẩm PANI thu được đặc trưng bởi 7 đỉnh tương tự nhau với cường độ khá ổn định. Ngoài ra, tùy thuộc vào nồng độ của PANI mà phổ hồng ngoại cho thêm các đỉnh khác.

Trên phổ đồ hồng ngoại nhận danh được đỉnh 3447 cm⁻¹ là của O-H, 1647 cm⁻¹ và 1561cm⁻¹ là các đỉnh vòng ben zen, 1476 cm⁻¹ là đỉnh N-H, đỉnh 1304 cm⁻¹ và 1246 cm⁻¹ là các đỉnh C-N, 1118 cm⁻¹ là đỉnh C-H, đỉnh 805 cm⁻¹ là của H⁺ và 617 cm⁻¹ là của C-N-C (Bảng 2).



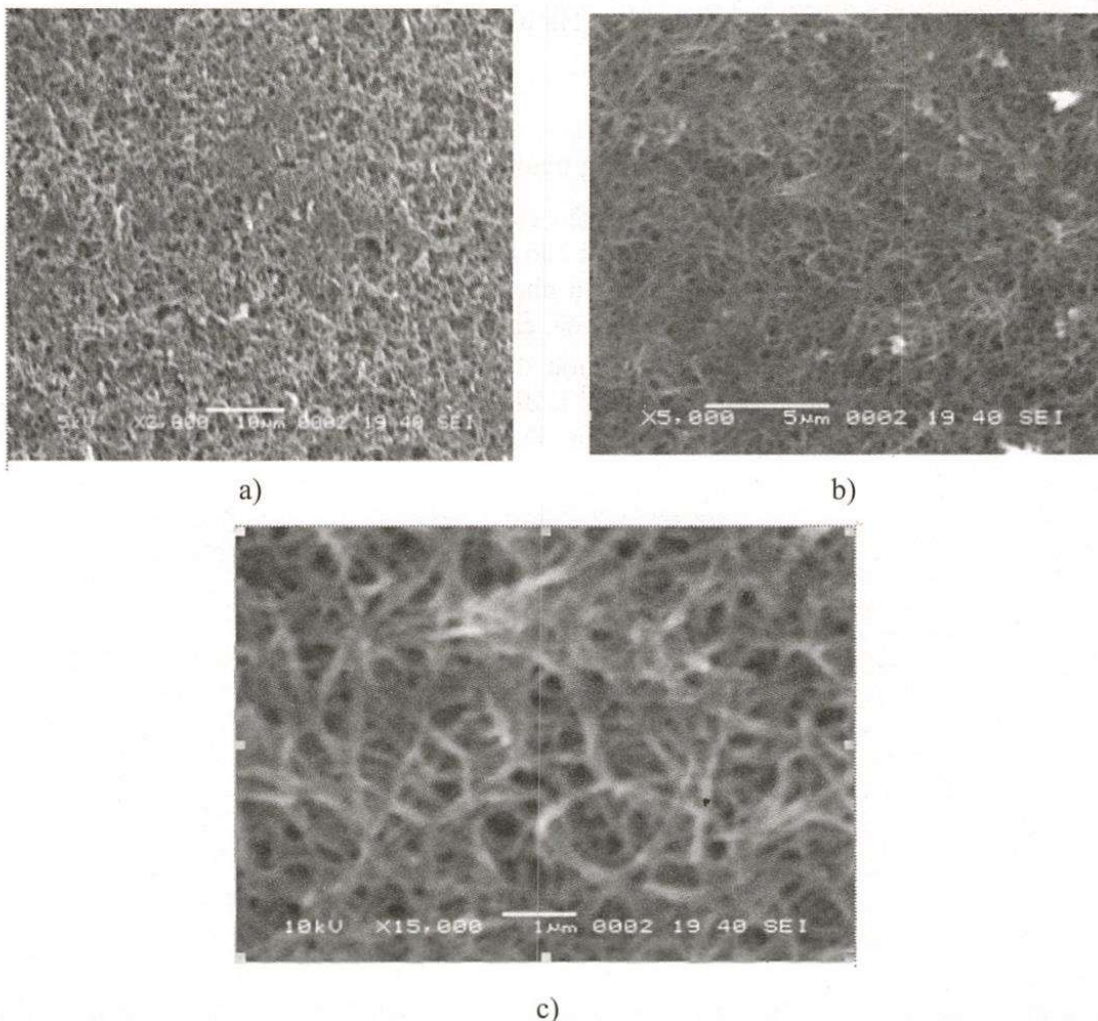
Hình 3. Phổ hồng ngoại của polyanilin tổng hợp điện hóa trên graphit từ dung dịch 0,1 M anilin + 0,25 M H₂SO₄.

Bảng 2. Các mũi phổ (cm⁻¹) IR của PANI tổng hợp điện hóa từ dung dịch anilin với những nồng độ khác nhau

0,1 M	3447		1647	1561	1476	1299	1118	805	617
0,2 M	3439	2923	1648	1565	1478	1304	1124	819	619
0,3 M	3447		1640		1493	1302	1118	803	615
0,4 M	3441	2925		1569	1487	1302	1119	816	617

3.2. Cấu trúc bề mặt

Ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên Hình 4 cho thấy, PANI bám lên graphit ở dạng sợi nano (nano wire), một mặt tạo liên kết cao với nền graphit xốp, mặt khác có diện tích bề mặt rất lớn thuận lợi cho phản ứng điện hóa xảy ra trong pin khi đóng vai trò là một điện cực. Cấu trúc nano của PANI gồm các dạng như: sợi nano, dạng dây và dạng ống chắc chắn làm tăng hiệu quả dẫn điện vì diện tích tiếp xúc lớn giữa PANI và môi trường.



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/cm^2 mặt 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/cm^2 : màng PANI bị bong ra một lượng nhỏ; khí thoát ra tại các điện cực rất nhiều. OCV bằng $2,962 \text{ V}$. Dòng nạp quá cao làm liên kết PANI/graphit không bền, hoạt động không quá 5 chu kỳ.

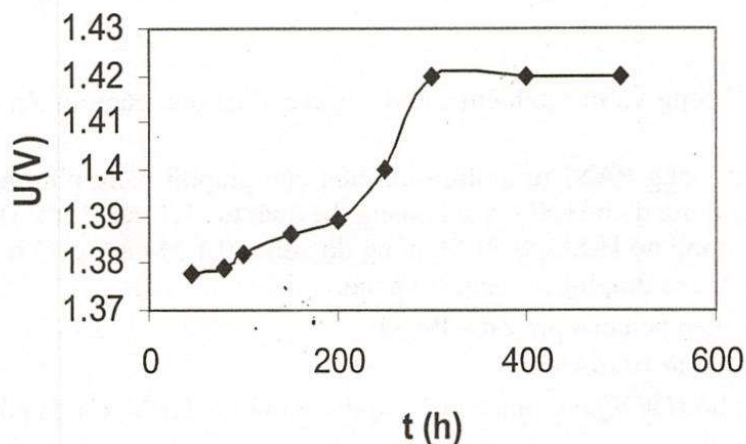
Vì vậy mật độ dòng tối ưu được chọn để nạp pin là 10 mA/cm^2 .

3.3.2. Ảnh hưởng của quá trình tự phóng

Tiến hành nạp pin 3 lần tại dòng 10 mA/cm^2 . 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 $0,028 \text{ V}$. 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/cm^2 .

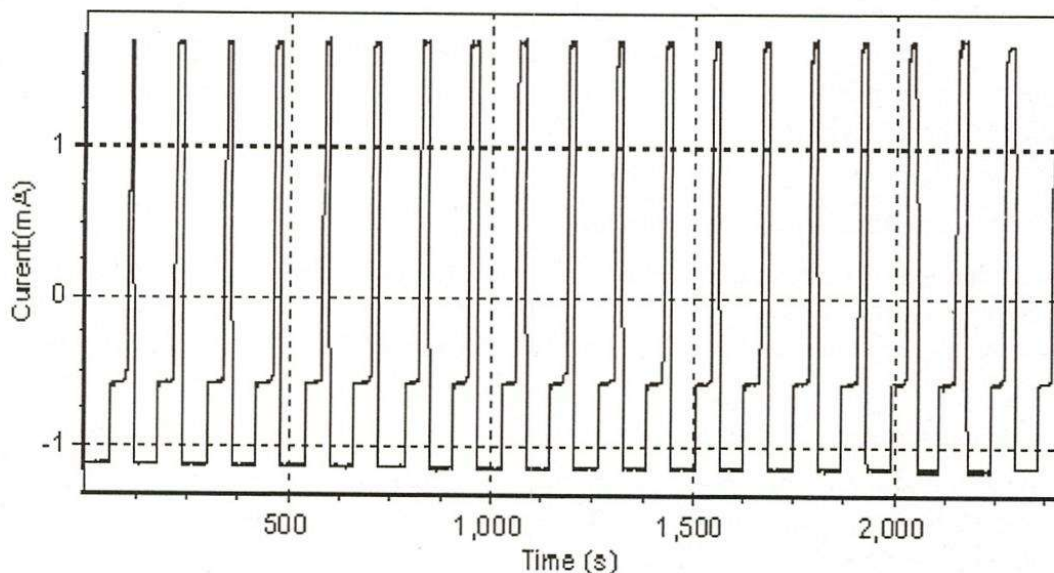


Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian nạp lên thế mạch hở OCV ở dòng nạp 10 mA/cm^2 .

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 $5,63 \text{ V}$. Kết quả này cho thấy điện thế của mỗi pin khá ổn định, khoảng $1,13 \text{ V}$, 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 $1,42 \text{ V}$. 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 $0,001 \text{ V}$. Ở các chu kỳ sau điện thế pin giảm mạnh hơn và đến chu kỳ thứ 400 thì điện thế giảm còn $1,096 \text{ V}$.



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 anốt 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.

Zn – PANI RECHARGEABLE BATTERY

Nguyen Thi Hiep, Le Viet Hai, Nguyen Thi Phuong Thoa
University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: *The Polyaniline (PANI) film is prepared on graphite electrode (graphite/Pani) in the solution consisting of aniline 0.1 M and acid sulfuric (H_2SO_4) 0.75 M by the electrochemical methods. The Zn-Pani rechargeable battery was prepared from purity Zinc and graphite/Pani as a negative and a positive electrode respectively. These electrodes were immersed in the electrolysis containing 1.0 M $ZnCl_2$ and 0.5 M NH_4Cl .*

The battery is charged and discharged by a constant current (galvanostatic). The factors affecting the cycle-life and the open-circuit potential (OCV) of Zn-polyaniline (PANI) rechargeable batteries are studied by means of electrochemical techniques and analyses of electrode surface. Results demonstrated a high current efficiency and a long cycle – life time of the prepared Zinc-Pani battery.

Key words: *Polyaniline, zinc, graphite, electrosynthesis, rechargeable cell.*

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 charaterization 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 Albuquerque, 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).