

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA MÀNG CHẤT ĐIỆN PHÂN RẮN PMMA/PVC/ PVC-g-PMMA CÓ HÓA DÈO CHỨA $Mg(ClO_4)_2$

STUDY ON CREATING AND SURVEYING CHARACTERISTICS OF SOLID ELECTROLYTE FILMS OF PMMA/PVC/PVC-g-PMMA WITH PLASTICIZERS $Mg(ClO_4)_2$

Nguyễn Thị Len¹, Nguyễn Thị Ngọc², Đinh Đức Phương², Hồ Thị Chang², Lại Thị Huyền², Lê Thế Hoài^{3,*}

TÓM TẮT

Từ MgO và HClO₄ tổng hợp muối điện ly $Mg(ClO_4)_2$. Từ PVC và methylmethacrylate (MMA) tổng hợp chất tương hợp PVC-g-PMMA bằng phương pháp dung dịch. Chế tạo màng điện phân rắn PMMA/PVC có hóa dẻo và muối điện ly $Mg(ClO_4)_2$ bằng phương pháp dung dịch. Trên cơ sở sản phẩm thu được các tính chất cơ học của màng chất điện phân đã được khảo sát. Ngoài ra, nghiên cứu đã khảo sát độ dẫn ion của màng chất điện phân rắn trên cơ sở PMMA/PVC bằng các phương pháp đo điện trở xoay chiều.

ABSTRACT

From MgO and HClO₄ synthesize the electrolytic salt $Mg(ClO_4)_2$. From PVC and methylmethacrylate (MMA) the total PVC-g-PMMA compatible substance by solution method. Fabrication of PMMA/PVC solid electrolytic films with plasticizers and electrolyte salts $Mg(ClO_4)_2$ by solution method. On the basis of the product obtained the mechanical properties of the electrolyte membrane were investigated. In addition, the study investigated the ionic conductivity of solid electrolyte films on the basis of PMMA/PVC by means of alternating resistance measurement.

¹Lớp Hóa 3 - K11, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Lớp Hóa 1 - K11, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

³Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: lethehoai2002@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

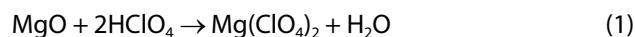
Nhờ vào những ưu điểm vượt trội so với các công nghệ pin trước đây nên ngày nay pin ion liti đã trở thành công nghệ chủ yếu để lưu trữ điện năng trong các thiết bị công nghệ cao [1]. Độ bền, nhẹ và mật độ năng lượng cao khiến cho loại pin này rất được ưa chuộng trên toàn thế giới [1-7]. Tuy nhiên do pin liti-ion chứa dung dịch điện ly dễ cháy, được nén dưới áp suất cao, nên nó trở nên đặc biệt nguy hiểm. Một số hãng sản xuất pin liti và nhiều nhà khoa học đã bắt đầu quan tâm đến giải pháp khắc phục nhằm thay thế các chất điện phân dạng lỏng này. Một trong số đó là sử dụng chất điện phân rắn cho pin liti [8]. Chất điện phân

rắn có ưu điểm là không chứa các chất dung môi dễ bắt cháy hoặc có khả năng cháy thấp, ổn định kích thước, bền nhiệt và do đó có độ an toàn cao [1]. Yêu cầu cơ bản cho loại vật liệu này là phải có độ dẫn ion tương đối cao, do đó mục tiêu nghiên cứu chung là phải đạt được xấp xỉ bằng với độ dẫn của chất điện phân dạng lỏng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế muối $Mg(ClO_4)_2$

$Mg(ClO_4)_2$ được điều chế từ HClO₄ (70%) và MgO theo phản ứng (1) được pha loãng trong methanol tới nồng độ (20%) trong bình tam giác Erlen, hệ phản ứng được đặt trong chậu thủy tinh có chứa nước làm mát và trên một bếp khuấy từ.



2.2. Quy trình tổng hợp copolyme ghép PVC-g-PMMA

Hòa tan PVC (3gam) trong hỗn hợp dung môi cyclohexanon (24mL) và DMF (3mL) trong một bình cầu 2 cổ trên một bếp khuấy từ. Khí nitơ được sục liên tục trong 30 phút tránh làm mất các gốc tự do, sau đó dùng một xy lanh chứa 1,5mL NaOH 0,1N tiêm từ từ vào bình, chất chỉ thị chuyển sang màu hồng. Hỗn hợp MMA (3gam) và BPO (0,08gam) được đưa vào dung dịch bằng một bơm kim tiêm, trong khi quá trình sục khí nito tiếp tục được duy trì thêm 15 phút trước khi đóng kín bình phản ứng, trong quá trình phản ứng cần đảm bảo bình kín. Bình được đặt vào trong chậu chứa dầu silicon nhằm ổn định nhiệt trong quá trình phản ứng. Phản ứng được tiến hành trong 6h và được kết thúc bằng cách làm nguội bình với nước đến nhiệt độ phòng.

2.3. Chế tạo màng chất điện phân PMMA/PVC/chất hóa dẻo

Các chất rắn polyme, muối $Mg(ClO_4)_2$ và chất lỏng được hòa tan trong dung môi THF ở 40°C trong 4h cho đến khi tan hoàn toàn, dung dịch được để ổn định ở nhiệt độ phòng trong 8 - 12h trước khi trải ra các khuôn làm bằng giấy chống dính đường kính 10mm. Dung môi được cho bay hơi tự nhiên trong 12h, sau đó màng được sấy chân

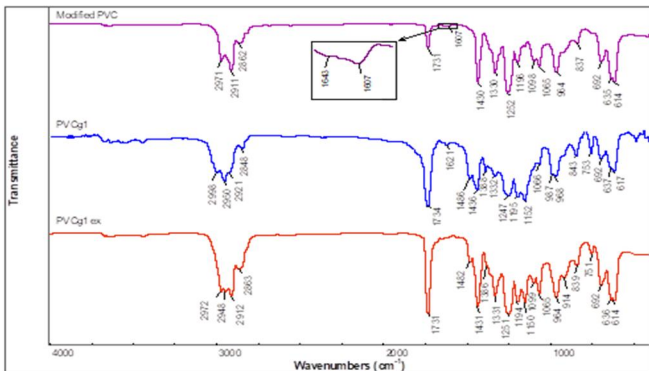
không ở 60mBar trong 24h. Các mẫu thí nghiệm dạng màng sau khi sấy được bảo quản trong bình hút ẩm ít nhất 24h trước khi xác định các tính chất.

2.4. Xác định đặc trưng tính chất

Các phép đo và xác định tính chất nêu trên được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST). Mỗi loại phép đo cho một mẫu được thực hiện ít nhất 3 lần để lấy giá trị trung bình.

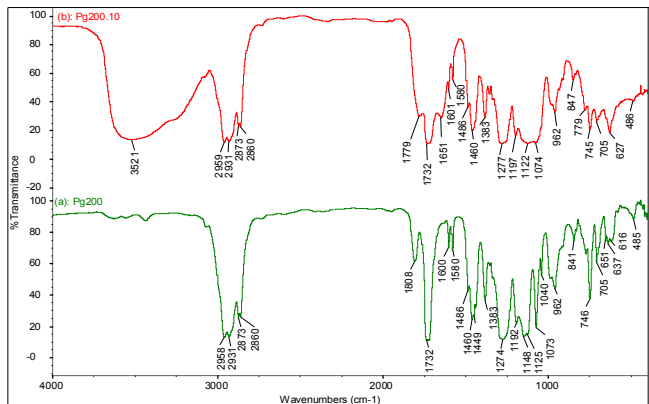
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại (FTIR) của chất điện phân trên cơ sở PMMA/PVC, PMMA/PVC-g-PMMA



Hình 1. Phổ hồng ngoại của (a)-modified PVC: PVC biến tính, (b)-PVCg1: PVC biến tính ghép MMA và (c)-PVCg1ex: mẫu PVCg1 đã được trích ly PMMA

Hình 1 là phổ FTIR của PVC biến tính, PVCg1 và PVCg1ex. So với PVC ban đầu, phổ FTIR của PVC biến tính có sự xuất hiện của 2 dải hấp thụ mới. Dải thứ nhất xuất hiện các pic ở 1043 và 1607cm⁻¹ là do dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của liên kết đôi liên hợp. Dải thứ hai xuất hiện ở 1731cm⁻¹, đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O, điều này có thể là do nhóm cloallyl của PVC biến tính dễ bị oxi hóa bởi oxi trong quá trình kết tủa để thu lấy PVC biến tính dùng cho việc ghi phổ hồng ngoại.



Hình 2. Phổ hồng ngoại của vật liệu PMMA/PVC-g-PMMA/DOP/PC không có và có 10% muối Mg(ClO₄)₂ (a- Pg200, b- Pg200.10)

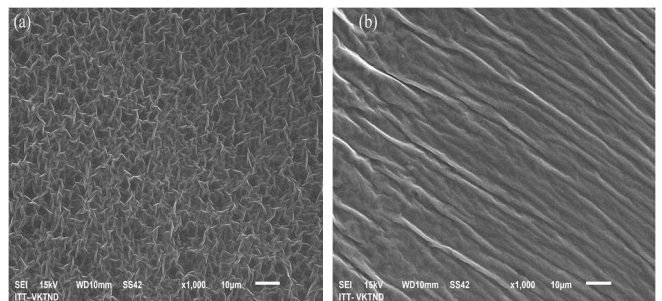
Hình 2 là phổ FTIR của màng chất điện phân Pg200 và Pg200.10 (Pg200 là mẫu PMMA/PVC-g-PMMA được hóa dẻo bởi 200% hỗn hợp DOP/PC (1:1), Pg200.10 là mẫu Pg200 có chứa thêm 10% muối Mg(ClO₄)₂). Hình 2(a) cho thấy rõ 2 pic đặc trưng của nhóm C=O của PC (pic ở

1805cm⁻¹), DOP và/hoặc PMMA (pic ở 1732cm⁻¹), dao động hấp thụ của vòng benzen (1600 và 1580cm⁻¹). Các pic hấp thụ đặc trưng khác của PMMA ở vùng 2800-3000cm⁻¹ và của nhóm C-Cl của PVC cũng đều có thể quan sát được. So sánh với mẫu Pg200, phổ FTIR của mẫu Pg200.10 cũng có 3 sự khác biệt.

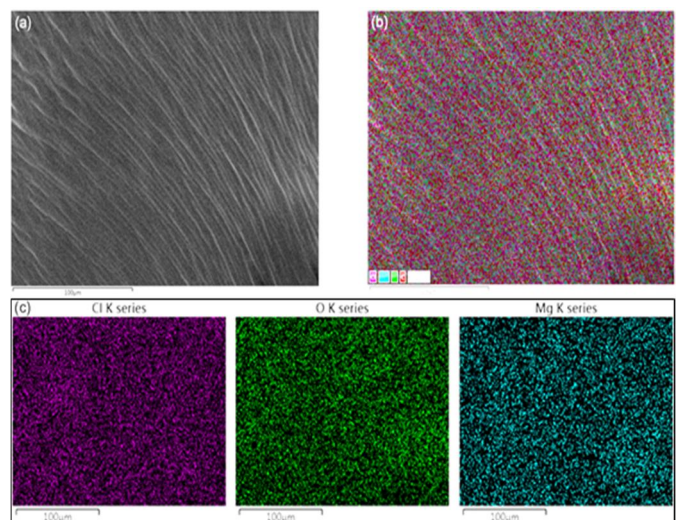
3.2. Hình thái cấu trúc và phổ tán xạ năng lượng tia X của màng chất điện phân trên cơ sở PMMA/PVC-g-PMMA

Hình 3(a) và 3(b) là các ảnh SEM của mẫu Pg200 và mẫu Pg200.20. Có thể dễ dàng quan sát thấy các nếp nhăn trên bề mặt vật liệu hình thành là do sự mềm dẻo của màng chất điện phân và sự tái định hình khi dung môi THF bay hơi khỏi dung dịch. Hình 3 cũng cho thấy không có sự tách pha rõ rệt ở trên bề mặt vật liệu, chứng tỏ muối Mg(ClO₄)₂ đã hòa tan tốt vào trong nền các chất hóa dẻo và nền polyme.

Hình 4(a) là ảnh SEM gốc (dùng để phân tích EDX) của mẫu P200.10, hình 4(b) là các tín hiệu màu thể hiện sự xuất hiện của các nguyên tố như Cl (tím), Mg (xanh dương), O (xanh lá), và C (đỏ). Hình 4(c) là các bản đồ phân bố nguyên tử của từng nguyên tố bao gồm O, Cl và Mg. Các ảnh ở hình 4 cho thấy tất cả các nguyên tố phân bố rất đều trên nền ảnh gốc của mẫu Pg200.10.



Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của màng chất điện phân (a): Pg200 và (b): Pg200.20



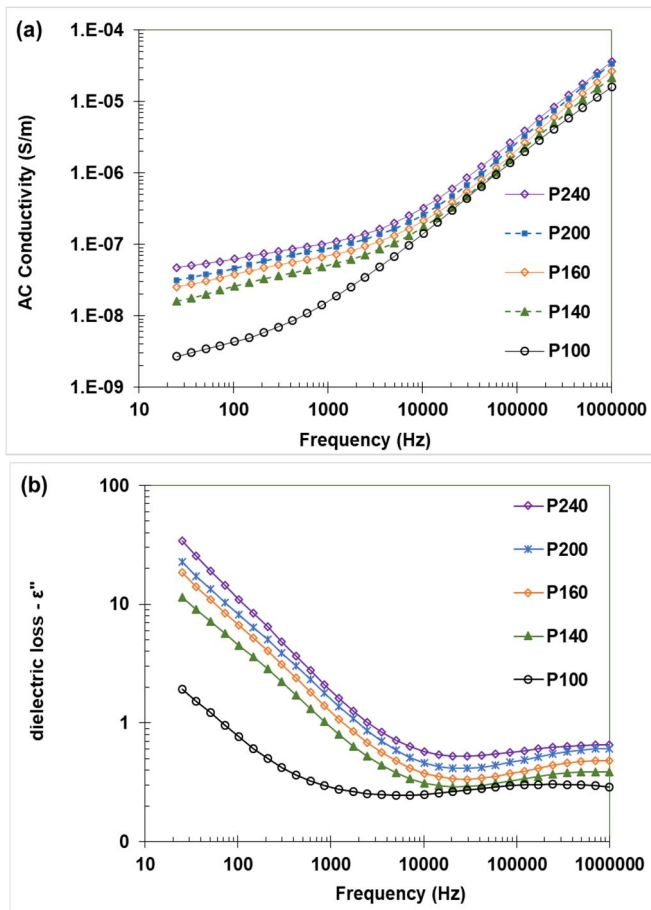
Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử gốc của mẫu Pg200.20; (b): Bản đồ nguyên tử chống chập của các nguyên tố Mg, O, C, Cl; và (c): Các bản đồ nguyên tử của từng nguyên tố O, Cl và Mg tương ứng với ảnh gốc trên bề mặt mẫu Pg200.20

Bảng 1. Hàm lượng nguyên tố phân tích từ phổ EDX của các màng chất điện phân P200.20

Spectrum 3			
Element	Line Type	Weight %	Atomic %
C	K series	65,73	75,69
O	K series	22,36	19,33
Mg	K series	1,85	1,05
Cl	K series	10,07	3,93
Total		100,00	100,00

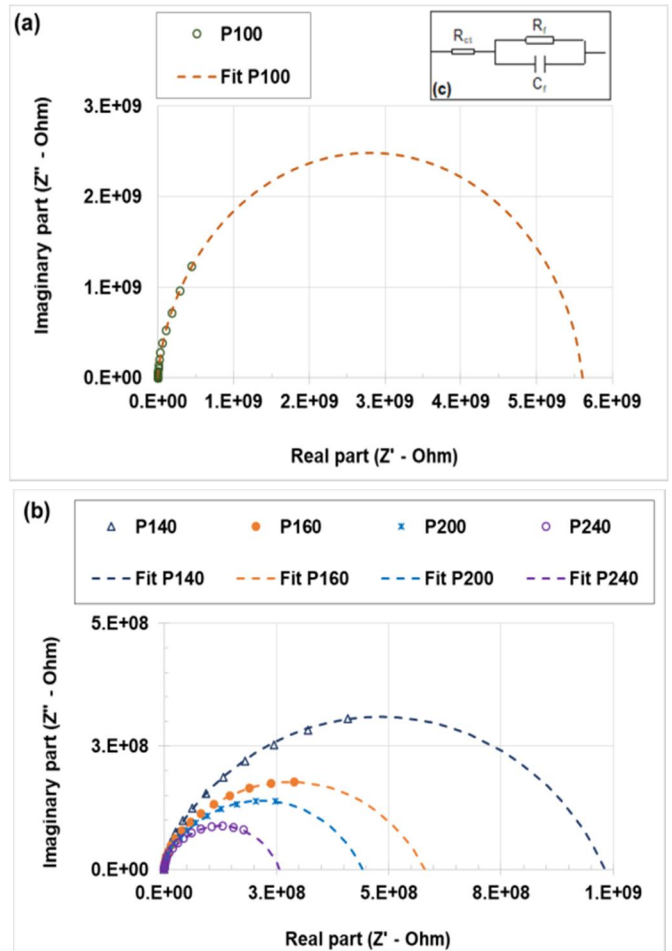
3.3. Tính chất điện của chất điện phân trên cơ sở PMMA/PVC và PVC-g-PMMA

3.3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hóa dẻo



Hình 5. Sự phụ thuộc tần số của (a): Độ dẫn điện và (b): Tổn hao điện môi của màng PMMA/PVC với các hàm lượng hóa dẻo khác nhau

Ở mỗi một tần số, khi tăng hàm lượng hóa dẻo, độ dẫn điện của màng cũng tăng lên. Nguyên nhân là do gia tăng sự đóng góp của chất hóa dẻo có bản chất chứa hàm lượng cao các nhóm phân cực mạnh (như C=O, C-O), các chất hóa dẻo cũng có vai trò làm tăng độ linh động của các lưỡng cực điện của các polyme và độ linh động của các hạt tải điện (điện tử tự do, ion), ngoài ra chúng cũng có thể có chứa một lượng nhỏ các ion tạp chất, các ion này cũng tham gia vào quá trình dẫn điện và làm tăng độ dẫn điện chung của màng.



Hình 6. Giản đồ tổng trở Z'-Z'' của các màng PMMA/PVC với các hàm lượng hóa dẻo khác nhau

Bảng 2. Các giá trị R_{ct}, R_b, độ dẫn điện σ₀ và σ_{DC} của màng PMMA/PVC với các hàm lượng hóa dẻo khác nhau

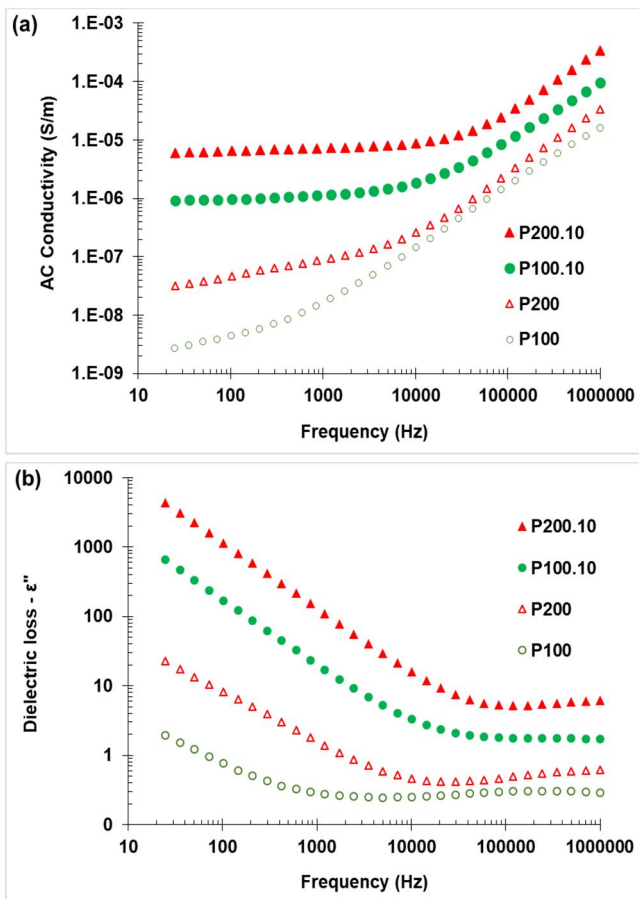
Mẫu	R _{ct} (Ω)	R _b (Ω)	σ ₀ (S/m)	σ _{DC} (S/m)
P100	984,3	5,60×10 ⁺⁹	1,82×10 ⁻⁹	1,74×10 ⁻⁹
P140	949,2	9,75×10 ⁺⁸	1,04×10 ⁻⁸	-
P160	781,2	5,80×10 ⁺⁸	1,76×10 ⁻⁸	-
P200	621,1	4,41×10 ⁺⁸	2,31×10 ⁻⁸	1,56×10 ⁻⁸
P240	418,8	2,57×10 ⁺⁸	3,48×10 ⁻⁸	-

Bảng 2 trình bày kết quả xác định điện trở khối, độ dẫn điện (σ₀), trong đó điện trở của màng (R_f) và độ dẫn điện (σ₀) của màng ở tần số bằng 0 được tính theo các công thức (1) và (2), với A là diện tích điện cực, t là chiều dày của mẫu.

$$R_f = R_b - R_{ct} \quad (1); \quad \sigma_0 = \frac{t}{A} \times \frac{1}{R_f} \quad (2)$$

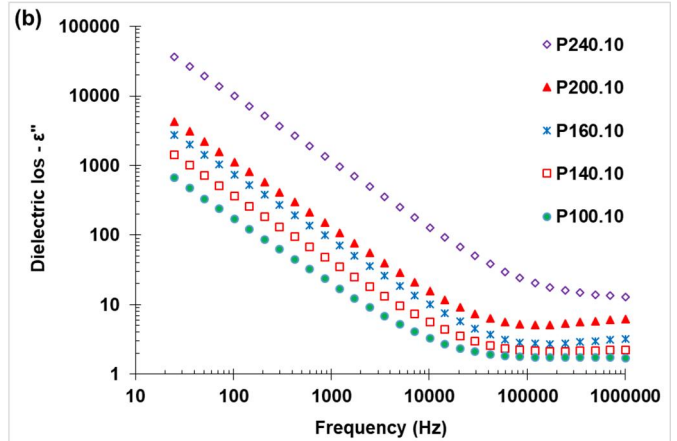
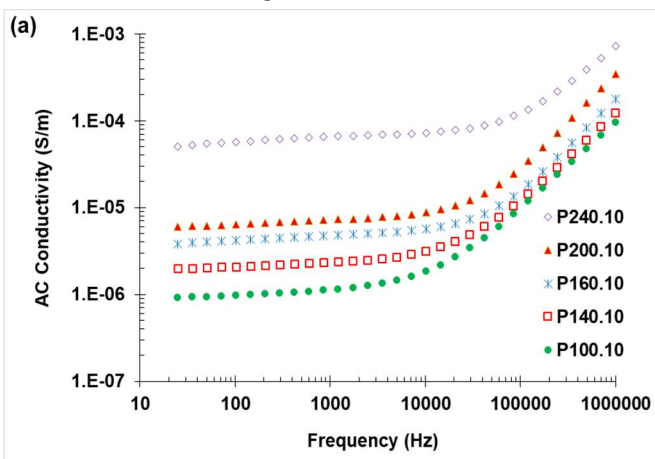
Kết quả xác định độ dẫn điện σ_{DC} của màng P100 và P200 với điện áp 1 chiều đặt vào là 1V cũng được trình bày ở bảng 2. Kết quả cho thấy màng độ dẫn (σ₀, σ_{DC}) của màng PMMA/PVC tăng nhẹ khi tăng hàm lượng chất hóa dẻo và có giá trị rất nhỏ (10⁻⁹ - 10⁻⁸S/m), tương ứng với giá trị của vật liệu cách điện. Với loại vật liệu này, hai phép xác định độ dẫn điện không khác nhau nhiều.

3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng muối $Mg(ClO_4)_2$



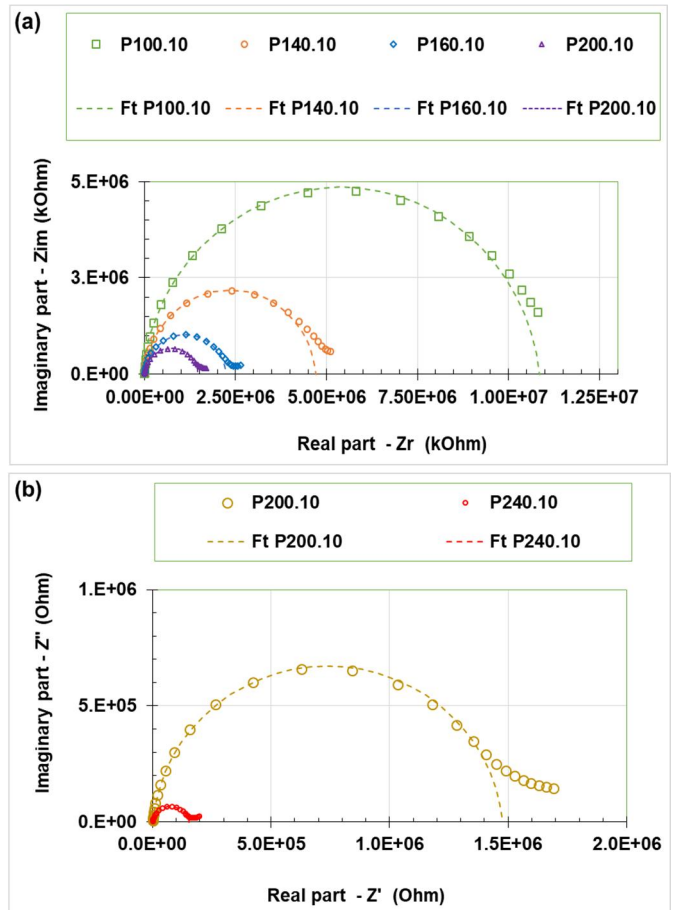
Hình 7. Sự phụ thuộc tần số của (a): Độ dẫn điện và (b): Tổn hao điện môi của màng P100, P200 không có và có 10% $Mg(ClO_4)_2$

Có thể nhận thấy rõ xu thế biến đổi theo tần số của độ dẫn và tổn hao điện môi của màng P100 và P200 có và không có 10% muối $Mg(ClO_4)_2$ là khá giống nhau. Tuy nhiên về độ lớn, các đại lượng này có sự khác nhau đáng kể, độ dẫn điện và tổn hao điện môi (ở cùng một tần số nhất định) của màng P100.10 và P200.10 tương ứng lớn hơn so với màng P100 và P200 cỡ từ 10 - 100 lần. Tương tự như vậy, độ dẫn điện và tổn hao điện môi của màng PMMA/PVC với các hàm lượng hóa dẻo khác (từ 140-240%) cũng tăng lên đáng kể khi đưa thêm 10% $Mg(ClO_4)_2$.



Hình 8. Sự phụ thuộc tần số của (a): Độ dẫn điện và (b): Tổn hao điện môi của màng PMMA/PVC có hóa dẻo và chứa 10% $Mg(ClO_4)_2$

Hình 8 cho thấy, khi tăng hàm lượng hóa dẻo, độ dẫn điện và tổn hao điện môi của các màng PMMA/PVC có chứa cùng một hàm lượng muối (10% $Mg(ClO_4)_2$) cũng tăng lên. Điều đó cho thấy vai trò quan trọng của chất hóa dẻo. Thứ nhất là để nâng cao khả năng hòa tan của muối $Mg(ClO_4)_2$, thứ hai là làm tăng độ dẫn cho màng chất điện phân, thứ ba là cải thiện sự bám dính của màng với điện cực từ đó giảm điện trở chuyển dịch điện tích và một yếu tố quan trọng nữa là để cải thiện khả năng gia công của màng.



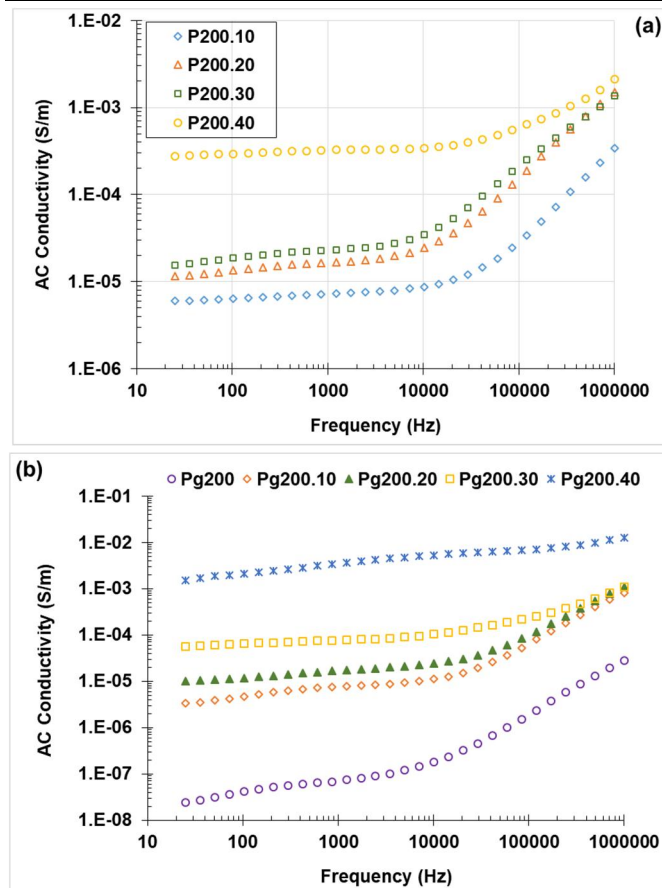
Hình 9. Giản đồ tổng trở $Z'-Z''$ của các màng PMMA/PVC có hóa dẻo và 10% $Mg(ClO_4)_2$

Tương tự như phân tích ở trên, độ dẫn điện của các mẫu PMMA/PVC/10% $Mg(ClO_4)_2$ tăng khi đưa thêm hàm lượng chất hóa dẻo. Tuy nhiên, giá trị của độ dẫn điện của màng vẫn còn khá thấp ($10^{-5}S/m$) so với một số công bố đã đạt được với ion các muối của liti.

Điện trở R_{ct} của các vật liệu này giảm theo hàm lượng chất hóa dẻo. Các giá trị độ dẫn điện $\sigma_{DC} < \sigma_0$ với của cùng một loại mẫu, điều này có thể là do sự phân cực của lớp tiếp giáp với điện cực đã làm cản trở sự dịch chuyển của các ion Mg^{2+} sau khi đặt điện áp 1 chiều vào mẫu. Lưu ý rằng, trong phép đo độ dẫn một chiều, dòng điện chạy qua mẫu được đọc ở giây thứ 60 áp dụng cho tất cả cá mẫu sau khi đặt điện áp.

Bảng 3. Các giá trị R_{ct} , R_b , độ dẫn điện σ_0 và σ_{DC} của màng PMMA/PVC với các hàm lượng hóa dẻo khác nhau có chứa 10% $Mg(ClO_4)_2$

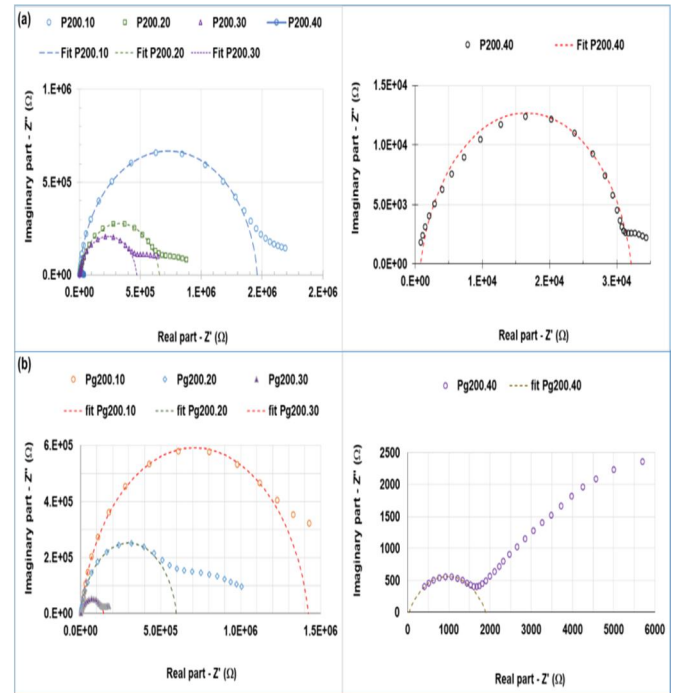
Mẫu	$R_{ct} (\Omega)$	$R_b (\Omega)$	$\sigma_0 (S/m)$	$\sigma_{DC} (S/m)$
P100.10	565,9	$1,09 \times 10^7$	$9,38 \times 10^{-7}$	$3,02 \times 10^{-7}$
P140.10	507,1	$4,70 \times 10^6$	$2,17 \times 10^{-6}$	$8,05 \times 10^{-7}$
P160.10	477,1	$2,23 \times 10^6$	$4,56 \times 10^{-6}$	$1,57 \times 10^{-6}$
P200.10	441,6	$1,46 \times 10^6$	$6,98 \times 10^{-6}$	$2,90 \times 10^{-6}$
P240.10	98,9	$1,54 \times 10^5$	$6,62 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-5}$



Hình 10. Sự phụ thuộc tần số của (a): Độ dẫn điện của màng (a): P200 và (b): Pg200 với các hàm lượng $Mg(ClO_4)_2$ khác nhau

Hình 10 cho thấy, khi tăng hàm lượng muối $Mg(ClO_4)_2$, độ dẫn điện và tổn hao điện môi của các màng P200 và

Pg200 đều tăng lên đáng kể. Ở vùng tần số thấp, độ dẫn điện của màng có thể đạt đến cỡ $10^{-4}S/m$ (hay $10^{-6}S/cm$) khi hàm lượng muối là 40%. So với màng trên cơ sở P200, các màng Pg200 với chứa cùng một hàm lượng muối đều có độ dẫn điện cao hơn.



Hình 11. Giản đồ tổng trở $Z''-Z'$ của các màng P200 và Pg200 với các hàm lượng $Mg(ClO_4)_2$ khác nhau

Hình 11 là các giản đồ tổng trở của các mẫu màng chất điện phân P200 và Pg200 với các hàm lượng $Mg(ClO_4)_2$ thay đổi từ 10% đến 40%. Với các hình dạng này có thể đưa ra mô hình mạch tương đương là $[(R_{ct}/C_{dl})nt(C_r/R_p)]$. Có thể dễ dàng nhận thấy sự giảm mạnh của đường kính của nửa cung tròn thứ nhất trên các giản đồ khi tăng hàm lượng muối từ 10% đến 40%. Phần đuôi của đường tổng trở $Z''-Z'$ có thể là đặc trưng của phần tử R_{ct} và C_{dl} . Phần này chiếm nhiều hơn khi tăng hàm lượng muối, điều đó cho thấy đã có sự hình thành lớp tiếp giáp của màng với điện cực tốt hơn khi tăng hàm lượng muối.

3.4. Tính chất cơ học của màng chất điện phân trên cơ sở PMMA/PVC

Bảng 4. Tính chất cơ học của màng chất điện phân Pg200 chứa các hàm lượng $Mg(ClO_4)_2$ khác nhau

Tên mẫu	Hàm lượng $Mg(ClO_4)_2$ (%)	E (MPa)	ϵ_b (%)	σ_b (MPa)
Pg100	0	17,21	33	4,27
Pg100.10	10	15,67	152	4,26
Pg200	0	2,83	42	1,15
Pg200.10	10	1,38	215	1,02
Pg200.20	20	0,83	197	0,95
Pg200.30	30	0,65	167	0,84
Pg200.40	40	0,57	93	0,43

Khi đưa 10% muối $Mg(ClO_4)_2$ vào các polyme blend trên, tính chất cơ học của màng thu được có sự thay đổi rõ rệt. Trước hết, muối $Mg(ClO_4)_2$ làm giảm độ bền kéo đứt và mô đun đàn hồi của màng, trong khi độ dẫn dài tăng lên rất đáng kể. Điều này có thể có nguyên nhân do sự phân tán tốt của các phân tử muối $Mg(ClO_4)_2$ trong nền polyme đã làm yếu năng lượng các liên kết giữa các đoạn mạch polyme, vì thế, chúng trở nên linh động hơn và có thể trượt dễ dàng hơn. Đối với màng chất điện phân trên cơ sở Pg200, độ bền kéo đứt và mô đun đàn hồi của vật liệu giảm mạnh khi có mặt của muối $Mg(ClO_4)_2$ và tiếp tục giảm khi đưa thêm hàm lượng muối magie vào vật liệu. Trong khi đó, độ dẫn dài khi đứt của màng chất điện phân khi có mặt của muối $Mg(ClO_4)_2$ đều lớn hơn so mẫu P200 ban đầu.

4. KẾT LUẬN

- Phân tích phổ hồng ngoại cho thấy muối $Mg(ClO_4)_2$ đã tương tác tốt với các polyme PMMA, PVC, PVC-g-PMMA và các chất hóa dẻo.

- Các ảnh SEM, phân tích EDX và bản đồ các nguyên tử cho thấy các thành phần của vật liệu chất điện phân Pg200.20 hòa tan và trộn lẫn tốt vào nhau.

- Độ dẫn điện của màng chất điện phân trên cơ sở PMMA/PVC PMMA/PVC-g-PMMA đạt được nằm trong khoảng 10^{-6} - 10^{-5} S/m, tương ứng với cấp độ dẫn cao đối với các chất điện phân dạng rắn.

- Độ bền kéo đứt của các màng chất điện phân nằm trong khoảng 0,2 - 0,8MPa, độ dẫn dài trong khoảng 90 - 215% so với màng của các chất điện phân rắn đã nghiên cứu trước đây.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Wang Y., and Zhong W.-H., 2015. *Development of Electrolytes towards Achieving Safe and High-Performance Energy-Storage Devices: A Review*. ChemElectroChem 2, 22-36.

[2]. Moore S. W., and Schneider P. J., 2001. *A Review of Cell Equalization Methods for Lithium Ion and Lithium Polymer Battery Systems*. SAE International.

[3]. Bucur C. B., in: C.B. Bucur, (Ed.), 2018. *Challenges of a Rechargeable Magnesium Battery: A Guide to the Viability of this Post Lithium-Ion Battery*. Springer International Publishing, Cham, pp. 11-38.

[4]. Su'ait M. S., Rahman M. Y. A., and Ahmad A., 2015. *Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs)*. Solar Energy 115, 452-470.

[5]. Manuel Stephan A., 2006. *Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries*. European Polymer Journal 42, 21-42.

[6]. Manuel Stephan A., and Nahm K. S., 2006. *Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries*. Polymer 47, 5952-5964.

[7]. Zhang S. S., 2006. *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources 162, 1379-1394.

[8]. Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., Piszcz M., Niedzicki L., Kalita M., Plewa-Marczewska A., Bitner A., Wiczorek P., Trzeciak T., Kasprzyk M., P.Łęzak, Zukowska Z., Zalewska A., and Wiczorek W., 2015. *Electrolytes for Li-ion transport - Review*. Solid State Ionics 276, 107-126.