

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC PHENIKAA



TRẦN VIỆT CƯỜNG

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MÀNG COMPOSITE TỪ CHẤT
LỎNG ION, TRITON-X100 VÀ TiO_2 BẰNG CÔNG NGHỆ
PLASMA ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG
ẮC QUY LITI ION

LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

HÀ NỘI – 2024

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC PHENIKAA

TRẦN VIỆT CƯỜNG

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MÀNG COMPOSITE TỪ CHẤT
LỎNG ION, TRITON-X100 VÀ TiO_2 BẰNG CÔNG NGHỆ
PLASMA ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG
ẮC QUY LITI ION

Ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 8520301

LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- PGS.TS Đào Văn Dương
- TS Phạm Thị Lánh

HÀ NỘI - 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi tên là Trần Việt Cường mã học viên 21800059 xin cam kết tuân thủ tất cả các quy định của về sở hữu trí tuệ, sử dụng các thông tin hay kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học khác được dẫn chứng đầy đủ rõ ràng về nguồn, tác giả. Số liệu và kết quả báo cáo trung thực, chính xác. Tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm về nội dung trong toàn bộ kết quả báo cáo luận văn của mình.

Hà Nội , ngày tháng năm 2024

Người cam đoan

Trần Việt Cường

Copies for internal use only in Pherikaa University

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình hoàn thành bản luận văn tốt nghiệp em đã nhận được sự chỉ bảo tận tình của các thầy giáo, cô giáo trong Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường - Trường Đại học Phenikaa. Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô, đặc biệt em xin chân thành cảm ơn sâu sắc nhất tới PGS.TS Đào Văn Dương và TS Phạm Thị Lánh - Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường đã giúp em hoàn thành bản báo luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy giáo, cô giáo !

Tác giả

Trần Việt Cường

Copies for internal use only in Phenikaa University

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	2
LỜI CẢM ƠN	3
DANH MỤC VIẾT TẮT.....	6
DANH MỤC BẢNG BIỂU	7
MỞ ĐẦU.....	10
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN	12
1. Tổng quan về ắc quy lithium ion.....	12
1.1 Ắc quy lithium ion	12
1.2 Vật liệu điện cực dương	13
1.3. Vật liệu điện cực âm.....	13
1.4 Chất điện phân.....	14
1.5 Màng separators	15
2. Tổng quan về separator	16
2.1 Yêu cầu với Separator	17
2.2 Bền hóa chất	18
2.3 Khả năng thấm ướt.....	19
2.4 Độ dày.....	19
2.5 Độ xốp	19
2.6 Kích thước lỗ xốp và sự phân bố	20
2.7 Khả năng thấm thấu.....	20
2.8 Ổn định kích thước.....	21
2.9 Cơ ngót nhiệt.....	21
3. Vai trò của separator trong LiB.....	21
3.1 Cách điện	21
3.2 Đặc tính nhiệt và shutdown.....	22
3.3 Độ bền đâm thủng	23
4. Plasma.....	24

4.1 Tổng quan về plasma.....	24
4.2 Trùng hợp Plasma	25
CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	29
1. Hóa chất và dụng cụ	29
1.1 Các loại hóa chất	29
1.2 Thiết bị và dụng cụ thí nghiệm	29
2. Đối tượng nghiên cứu	31
3. Phương pháp nghiên cứu.....	31
4. Quy trình tổng hợp	32
4.1 Quy trình tổng hợp màng composite	32
4.2 Quy trình đóng Pin để đo độ dẫn ion.....	34
5. Các phương pháp phân tích	35
5.1. Kính hiển vi điện tử quét.....	35
5.2. Quang phổ hồng ngoại.....	36
5.3 Phân tích nhiệt khối lượng	37
5.4. Phân tích nhiệt quét vi sai.....	38
5.5. Phổ tổng trở	38
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	40
1.Cơ chế tạo màng polymer/composite.....	40
2 Khảo sát sự phân tán TiO ₂ trong màng polymer tạo composite.....	42
3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng TiO ₂ đến độ dày màng composite ...	49
4. Khảo sát ảnh hưởng của TiO ₂ đến độ dẫn ion của màng composite	56
CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	63
CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN VĂN	65
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	66

DANH MỤC VIẾT TẮT

Ký hiệu viết tắt	Tên đầy đủ
IL	Ionic liquid
LIB	Lithium-ion battery
EIS	Quang phổ trở kháng
FTIR	Phổ hồng ngoại
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
TGA	Phân tích nhiệt khối lượng

Copies for internal use only in Penikaa University

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Danh mục bảng biểu	Trang
Bảng 1.1 Danh sách các thông số kỹ thuật yêu cầu đối với màng separator của LiB.	19
Bảng 2.1 Các hóa chất sử dụng	29
Bảng 2.2 Các thiết bị và dụng cụ sử dụng trong thí nghiệm	30
Bảng 2.3 Thành phần mẫu ban đầu	33
Bảng 3.1 Bảng phối liệu tạo màng composite	50
Bảng 3.2 Sự phụ thuộc nhiệt độ phân hủy màng composite với hàm lượng TiO ₂ khác nhau	56
Bảng 3.3 Danh sách màng separator	58
Bảng 3.4 Kết quả tính độ dẫn ion của các màng	62

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Danh mục hình ảnh	Trang
Hình 1.1 Sơ đồ minh họa các thành phần chính của LIB	13
Hình 1.2. Sơ đồ hình thành plasma	25
Hình 1.3. Tổng hợp polymer bằng công nghệ lắng đọng plasma	28
Hình 2.1. Mô hình minh họa quy trình tổng hợp màng composite từ Triton X-100, ionic liquid và TiO ₂ bằng công nghệ plasma	34
Hình 2.2. Quy trình chế tạo màng composite bằng công nghệ plasma	34
Hình 2.3. Quy trình đóng cell đo độ dẫn	35
Hình 2.4. Thiết bị phân tích phổ FTIR Spectrum Two, Perkin Elmer (Mỹ)	37
Hình 2.5. Thiết bị phân tích nhiệt TGA4000, Perkin Elmer, Mỹ	38
Hình 3.1. Sự hình thành supramolecular	40
Hình 3.2. Cơ chế ghép nối giữ hạt TiO ₂ với màng polymer tạo composite	42
Hình 3.3. Ảnh chụp mẫu màng với (a) 0%TiO ₂ và (b) 0,25% TiO ₂	43
Hình 3.4. Ảnh SEM chụp bề mặt của mẫu màng với (a) 0%TiO ₂ và (b) 0,25% TiO ₂	44
Hình 3.5. Ảnh SEM chụp mặt cắt của mẫu màng với (a) 0%TiO ₂ và (b) 0,25% TiO ₂	45
Hình 3.6. Ảnh SEM-EDS-mapping của mẫu chứa 0,25%TiO ₂	47

Hình 3.7. Phổ FTIR màng với 0% TiO ₂ và 0,25% TiO ₂	47
Hình 3.8. Giảm đồ TGA của màng composite với 0% TiO ₂ và 0,25 % TiO ₂	49
Hình 3.9. Hình ảnh màng composite sau khi tổng hợp bằng công nghệ plasma với các hàm lượng TiO ₂ khác nhau	50
Hình 3.10. Ảnh SEM chụp bề mặt của các màng composite được tổng hợp với các hàm lượng TiO ₂ khác nhau	52
Hình 3.11: Chụp mặt cắt SEM cross-sectional của các mẫu với hàm lượng TiO ₂ khác nhau	54
Hình 3.12: Giảm đồ TGA của các màng composite với hàm lượng khối lượng TiO ₂ khác nhau	55
Hình 3.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ phân hủy màng composite với hàm lượng TiO ₂ khác nhau	56
Hình 3.14. EIS của cell với Polypropylen separator	59
Hình 3.15. EIS của cell với composite chứa 0% TiO ₂	60
Hình 3.16. EIS của cell với composite chứa 0,65% TiO ₂	61

MỞ ĐẦU

Ắc quy lithium-ion đang được ứng dụng rộng rãi cho các sản phẩm tiêu dùng, xe điện và lưu trữ. Vì thế, nó đòi hỏi phải tăng cường hơn nữa về mật độ năng lượng, vòng đời và độ an toàn, tất cả đều dựa vào đặc điểm cấu trúc và hóa lý của các thành phần tế bào. Màng ngăn (separator) là thành phần quan trọng trong ắc quy lithium ion, nó nằm giữa hai điện cực dương và âm để ngăn chặn sự tiếp xúc vật lý đồng thời cho phép dẫn ion qua chất điện phân. Mặc dù là thành phần không hoạt động trong tế bào, nhưng separator có tác động mạnh đến sự vận chuyển ion, hiệu suất, tuổi thọ của tế bào và độ an toàn của pin. Ngày nay có rất nhiều loại màng separator đang được sử dụng hoặc đang được xem xét, bao gồm polyolefin, composite.

Đề tài nghiên cứu tổng hợp màng composite từ ionic liquid và TiO_2 , Triton X-100 bằng công nghệ plasma định hướng ứng dụng trong ắc quy lithium ion. Các đặc tính của màng được khảo sát thông qua SEM, FTIR, TGA, DTA. Tính chất điện hóa của màng được tiến hành thông qua đo phổ tổng trở (EIS). Các kết quả chỉ ra rằng, màng composite đã được tổng hợp thành công và có khả năng ứng dụng làm màng ngăn của ắc quy liti ion.

Mục đích của nghiên cứu:

Nghiên cứu tổng hợp màng composite trên cơ sở ionic liquid, triton X-100 và TiO_2 bằng công nghệ plasma thân thiện môi trường, ở nhiệt độ thấp, thời gian ngắn và không cần phải sử dụng hóa chất độc hại. Màng tổng hợp được định hướng ứng dụng trong ắc quy liti ion.

Nội dung nghiên cứu

- Tổng hợp màng composite từ ionic liquid, triton X-100 và TiO_2 bằng công nghệ plasma
- Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2 đến độ dày và độ bền nhiệt của màng composite
- Đánh giá độ dẫn của màng có và không có TiO_2 .

Ý nghĩa khoa học:

Nghiên cứu đưa TiO_2 vào màng polymer tạo thành composite là cực kỳ quan trọng trong việc cải thiện độ dày của màng, tăng tính chất cơ lý và độ dẫn của màng. Từ đó, màng tổng hợp được định hướng ứng dụng trong ắc quy liti ion. Một điểm rất quan trọng trong nghiên cứu này là công nghệ tổng hợp mới, dùng plasma tổng hợp màng composite ở điều kiện nhiệt độ phòng, áp suất khí quyển, thời gian nhanh và dễ vận hành, có thể dễ dàng ứng dụng trong công nghiệp.

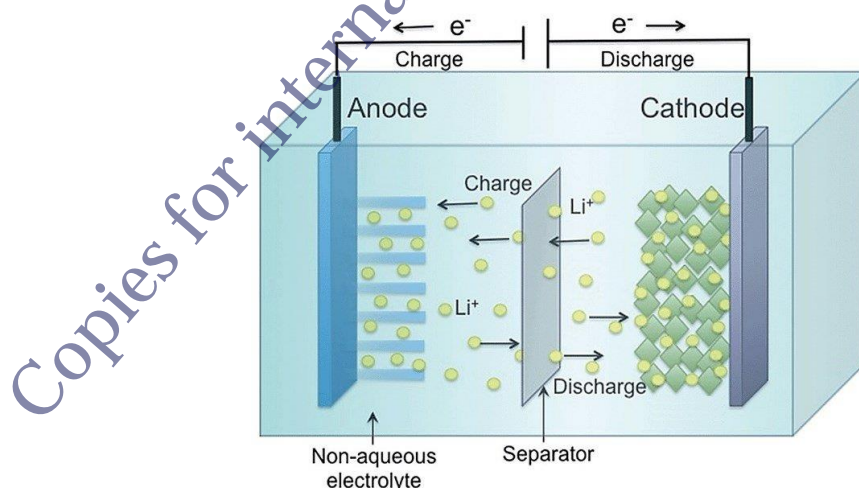
Copies for internal use only in Phenikaa University

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

1. Tổng quan về ắc quy lithium ion

1.1 Ắc quy lithium ion

Với nhu cầu năng lượng ngày càng tăng và sự cạn kiệt nhanh chóng của nhiên liệu hóa thạch, việc thăm dò các nguồn năng lượng bền vững và phát triển các công nghệ lưu trữ/chuyển đổi năng lượng điện hóa tương ứng đang được quan tâm những năm gần đây. Những công nghệ này bao gồm pin sạc, siêu tụ điện và pin nhiên liệu cho các ứng dụng trong xe điện (EV), thiết bị điện tử cầm tay và nhà máy điện cố định. Trong số một số loại pin có thể sạc lại, ắc quy lithium-ion (LIB) có triển vọng nhất vì mật độ năng lượng và điện áp hoạt động tương đối cao, cũng như tuổi thọ dài, tỷ lệ tự phóng điện thấp và ô nhiễm môi trường thấp. LIB cũng linh hoạt hơn về mặt thiết kế cho nhiều ứng dụng trong các thiết bị điện tử cầm tay, có thể được sản xuất với nhiều kích cỡ và hình dạng khác nhau để lấp đầy không gian sẵn có một cách hiệu quả. LIB thương mại bao gồm một số thành phần chính: điện cực dương và âm, bộ thu dòng kim loại, chất điện phân và màng separator. Hình 1.1 thể hiện các thành phần cơ bản của một LIB. Trong những năm gần đây, sự gia tăng nhanh chóng của các phương tiện sử dụng năng lượng mới, bao gồm xe điện hybrid (HEV), xe điện hybrid cắm điện (PHEV) và xe điện thuần túy (EV) [1], đã làm tăng đáng kể yêu cầu về hiệu suất LIB.



Hình 1.1. Sơ đồ minh họa các thành phần chính của LIB

Tuy nhiên, việc ứng dụng và thương mại hóa LIB trên quy mô lớn trong các phương tiện sử dụng năng lượng mới vẫn bị cản trở bởi một số rào cản công nghệ lớn, bao gồm chi phí cao, vòng đời không đủ, đặc tính an toàn kém về bản chất và hiệu suất kém ở nhiệt độ thấp [2,3]. Ngoài ra, để tăng quãng đường đi được của các phương tiện sử dụng năng lượng mới, các yêu cầu về hiệu suất của hệ thống pin đã trở nên khắt khe hơn, cần mật độ năng lượng cao hơn, hiệu suất pin cao hơn, tốc độ sạc nhanh hơn, hoạt động ở nhiệt độ thấp hơn và an toàn tốt hơn trong môi trường khắc nghiệt [4].

Hiện nay, khi các thiết kế pin công nghiệp trở nên tiêu chuẩn hóa, các cải tiến về đặc tính LIB sẽ chủ yếu phụ thuộc vào tiến bộ kỹ thuật của một số vật liệu chính và công nghệ liên quan của chúng.

1.2 Vật liệu điện cực dương

Một thành phần quan trọng của LIB là vật liệu điện cực dương (hay gọi là vật liệu cathode). Vật liệu này đóng một vai trò quan trọng trong việc xác định mật độ năng lượng/năng lượng và vòng đời của pin. Với nhu cầu ngày càng tăng về mật độ năng lượng LIB, mật độ năng lượng, vòng đời và độ an toàn trong xe điện tốt hơn, các vật liệu tích cực có hiệu suất tốt hơn cần được phát triển hơn nữa. Hiện nay, việc phát triển vật liệu cathode là một trong những hướng phát triển quan trọng nhất trong lĩnh vực LIBs [5–7]. Hiện tại, có ba loại vật liệu cathode chính: vật liệu olivin (ví dụ LiFePO_4), vật liệu Spinel (ví dụ LiMn_2O_4) và vật liệu phân lớp (ví dụ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$), đang được ứng dụng rộng rãi trong LIB, đặc biệt là cho các phương tiện sử dụng năng lượng mới [5–12].

1.3. Vật liệu điện cực âm

Vật liệu điện cực âm (hay còn gọi là vật liệu anode) là một thành phần quan trọng khác trong LIB. Than chì được sử dụng thương mại làm vật liệu anode vì tính dẫn điện cao và giá thành tương đối thấp. Nhưng than chì có mật độ năng lượng hạn chế, vì cứ sáu nguyên tử carbon chỉ có thể chứa một nguyên tử lithium [13–17]. Để cải thiện năng lượng riêng của LIB, nên sử dụng các điện cực anode có dung lượng riêng cao. Một số vật liệu anode được sử dụng hiện nay bao gồm silicon, thiếc và oxit kim loại, cũng như vật liệu nanocomposite của chúng.

1.4 Chất điện phân

Chất điện phân là thành phần chính của LIB, ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất điện hóa, độ an toàn và độ ổn định lâu dài của thiết bị. Dung dịch điện phân cho LIB phải đủ phân cực để phân ly muối nhưng vẫn trở về mặt điện hóa trong phạm vi thế rộng (0–5,0 V so với Li/Li⁺) [18] cùng một lúc. Yêu cầu này giới hạn việc lựa chọn chất điện phân và dung môi về cơ bản chỉ ở một số họ hợp chất hữu cơ không proton. Và bởi vì các vật liệu điện cực cathode khác nhau đang được chú ý gần đây vì là ứng cử viên đầy triển vọng để cải thiện mật độ năng lượng LIB hoạt động ở điện áp cao, nên hệ thống điện phân tương ứng cũng cần ổn định ở điện áp cao và một số phương pháp đã được khám phá để phát triển hệ thống điện phân thích hợp có đủ điện áp, sự ổn định. Ví dụ, dung môi dinitril, [19] chất lỏng ion [20] và dung môi gốc sulfone [21,22] có độ ổn định cao dưới điện áp cao đã được sử dụng trong hệ thống LIB nhằm giảm thiểu sự phân hủy oxy hóa không mong muốn của chất điện phân ở điện áp cao lớn hơn 4,4 V so với Li/Li⁺. Tuy nhiên, tất cả các dung môi này đều có độ nhớt nội tại cao và sự phân hủy mạnh vật liệu điện cực anode. Do đó, việc hình thành màng SEI ổn định trên bề mặt điện cực âm là điều kiện tiên quyết quan trọng để duy trì sự ổn định của hoạt động điện hóa LIB. Gần đây, fluorination thường được sử dụng để biến đổi cấu trúc dung môi của chất điện phân, trong đó việc đưa các nguyên tử fluorine vào các phân tử chất điện phân có thể làm giảm mức năng lượng đối với quỹ đạo phân tử chiếm tỷ lệ cao nhất (HOMO) và quỹ đạo phân tử không bị chiếm thấp nhất (LUMO). Việc giảm mức năng lượng của HOMO có thể cải thiện các tính chất điện hóa và vật lý như độ phân cực, độ bền oxy hóa, phạm vi nhiệt độ chất lỏng và khả năng không cháy vì fluorua có thể mang lại độ âm điện mạnh và độ phân cực yếu. Sự giảm mức năng lượng của LUMO dẫn đến lực cản chống lại sự giảm yếu hơn, nhưng cũng có thể tạo ra sự hình thành màng tốt hơn nếu sự hình thành bắt đầu ở điện thế cao hơn. Cấu trúc và các thành phần của màng rắn/chất điện phân được điều chỉnh bởi sự hình thành màng này sau đó có thể cải thiện hiệu suất của chu trình LIB [23].

1.5 Màng separators

Với sự phát triển không ngừng của LIB, nhu cầu cải thiện độ an toàn của pin đã trở nên quan trọng và một thành phần quan trọng cho cải tiến này là separator và cần có những cải tiến lớn. Hiện nay, các separator được sử dụng trong LIB thương mại bao gồm màng poly(ethylene) hoặc poly(propylene) vi xốp hoặc kết hợp cả hai [24]. Trong điều kiện bình thường, hiệu suất điện hóa của các màng xốp này bị ảnh hưởng bởi sự phân phối chất điện phân lỏng. Do đó, độ xốp và độ dài lỗ xốp và khả năng thấm ướt của màng có liên quan chặt chẽ với nhau [25,26]. Trong điều kiện hoạt động bình thường, màng polyolefin có bán trên thị trường chỉ có độ xốp khoảng 40%. Ngoài ra, các màng olefin này dễ bị co lại ở nhiệt độ cao hơn, dẫn đến hiện tượng đoạn mạch các điện cực trong các phản ứng điện hóa tỏa nhiệt bất ngờ trong pin.

Do đó, để cải thiện hiệu suất tổng thể của LIB, độ ổn định của separator là rất quan trọng. Các separator có độ ổn định nhiệt được nâng cao và khả năng thấm ướt tốt trong chất điện phân lỏng hữu cơ rất được mong muốn để đảm bảo hoạt động của hệ thống LIB an toàn và đáng tin cậy [27,28]. Dựa trên điều này, Syzdek và cộng sự [29] đã giới thiệu một màng polyme-trong-gốm mới mang lại hiệu quả lâu dài sự ổn định. Để tăng độ ổn định nhiệt của separator, Jeong và cộng sự [30] đã phủ Al_2O_3 lên cả hai mặt của màng polyetylen xốp và phân tích cấu hình chu kỳ của separator với kết quả đầy hứa hẹn [31]. Nunes-Pereira và cộng sự [32,33] và Lopes và cộng sự [34] đã nghiên cứu tính chất vật lý và đặc tính điện hóa của màng vi xốp montmorillonite (MMT)/P(VdF-TrFE) với nồng độ MMT (montmorillonite) khác nhau và kết luận rằng màng xốp MMT/P (VdF-TrFE) với hàm lượng chất độn 4% là tối ưu cho các ứng dụng pin trong về độ ổn định điện hóa và tính chất cơ học. Costa và cộng sự [35] cũng đã xem xét các separator dựa trên polyme và copolyme vinylidene fluoride (VDF) cho các ứng dụng LIB.

Màng PU/PVdF xốp và co giãn được chế tạo bằng phương pháp quay điện [35]. Màng này có độ xốp cao có thể mang lại khả năng vận chuyển Li-ion cao và hiệu suất điện hóa tốt. Vật liệu gốm sứ giòn, dễ nứt; tuy nhiên, nếu vật liệu gốm được đặt trong một nền polyme liên tục và có tính thấm thì độ ổn định của nó có thể được cải thiện [37]. Trong

những năm gần đây, đất sét nano MMT, một loại khoáng sét được gọi là “smectites” hoặc “smectite clay”, đã thu hút được sự quan tâm nhờ các đặc tính nổi trội của nó như tỷ lệ khung hình cao và các đặc tính xen kẽ/tẩy da chết độc đáo [36,37]. Điện tích âm tổng thể của đất sét cũng có thể được cân bằng bởi các ion natri và canxi được hòa tan bởi các phân tử nước trong lớp xen kẽ [38]. Trong trường hợp này các hạt MMT được giam giữ trong chuỗi polyme, chất điện phân lỏng được hấp thụ có thể di chuyển theo đường chéo đến độ dẫn điện, số lần truyền ion, tính chất bề mặt, tính chất cơ học và độ ổn định nhiệt được nâng cao [39,40].

Phương pháp phủ sử dụng Al_2O_3 đã được chứng minh là có hiệu quả trong việc cải thiện hiệu suất của separator [41]. Ví dụ, separator trên cơ sở Al_2O_3 /PET có thể được chế tạo thành công thông qua quy trình phủ nhúng dễ dàng và thể hiện độ xốp cao hơn, được tăng cường độ thấm ướt của chất điện phân, khả năng hấp thụ chất điện phân cao hơn và độ dẫn ion cao hơn so với Celgard 2500 thương mại. Hơn nữa, Al_2O_3 /PET còn tạo ra độ ổn định nhiệt cao cấp, cải thiện đáng kể độ an toàn LIB [41].

2. Tổng quan về separator

LIB đã cách mạng hóa các thiết bị điện tử chạy bằng pin với khả năng lưu trữ năng lượng cao và tuổi thọ dài. Kể từ khi được giới thiệu vào năm 1991, chúng đã phát triển thành một thị trường trị giá 2 tỷ đô la vào năm 2010 và chiếm ưu thế trong lĩnh vực cung cấp năng lượng cho các thiết bị điện tử công thông tin bao gồm máy tính xách tay, điện thoại di động và máy ảnh kỹ thuật số [42]. Mặc dù vậy, những nỗ lực chuyên sâu vẫn đang được tiến hành để cải thiện hơn nữa công nghệ. Gần đây, phạm vi ứng dụng của LIB đã được mở rộng sang thiết bị điện, xe đạp chạy bằng pin, xe điện hybrid (HEV), v.v.[43] Mục tiêu chính của nỗ lực này không chỉ là ngành công nghiệp ô tô bằng cách đạt được mật độ năng lượng và năng lượng cao hơn mà còn là thị trường lưu trữ năng lượng để bổ sung cho các nguồn năng lượng thân thiện với môi trường như năng lượng mặt trời và tua-bin gió.

Một LIB bao gồm một cực dương, một cực âm và một separator. Màng separator ngăn cách hai điện cực và đóng vai trò là phương tiện vận chuyển lithium-ion giữa hai điện cực để kiểm soát số lượng ion lithium và khả năng di chuyển của chúng. Cấu trúc xốp của màng

separator chứa đầy chất điện phân lỏng (muối lithium hòa tan trong hỗn hợp một hoặc nhiều dung môi). Khi sạc pin, một nguồn điện bên ngoài sẽ bơm các electron vào cực dương. Đồng thời, cực âm từ bỏ một số ion lithium của nó, chúng di chuyển qua chất điện phân đến cực dương và vẫn ở đó. Trong quá trình này, điện được lưu trữ trong pin dưới dạng năng lượng hóa học. Sau khi xả pin, các ion lithium di chuyển ngược qua chất điện phân đến cực âm, cho phép giải phóng các electron ra mạch ngoài để thực hiện công việc.

Màng separator là thành phần quan trọng của pin vì các đặc tính của nó có tác động mạnh mẽ đến quá trình sản xuất pin, hiệu suất, tuổi thọ của pin và quan trọng nhất là độ tin cậy và an toàn, mặc dù nó không “trực tiếp” tham gia vào bất kỳ phản ứng nào [44–47]. Hơn nữa, nhu cầu mới của thị trường, xuất phát từ các ứng dụng mới nổi về lưu trữ năng lượng cố định và hỗ trợ hệ thống truyền động điện trong môi trường ô tô, đã dẫn đến các yêu cầu mới được đặt ra đối với vật liệu separator. Hiện tại, separator thường là màng polyolefin, cho thấy một số hạn chế về công nghệ liên quan đến độ ẩm, độ xốp, độ co ngót và tan chảy. Hãy nhớ rằng các mối quan tâm về độ tin cậy và an toàn của pin là hết sức quan trọng và chúng có liên quan chặt chẽ đến các đặc tính của vật liệu separator, nên ngày càng có nhu cầu tăng cường độ an toàn và độ tin cậy của pin mà không ảnh hưởng đến hiệu suất và chi phí, điều này đã đưa separator rất được quan tâm nghiên cứu và phát triển trên toàn thế giới trong giới học thuật và công nghiệp.

2.1 Yêu cầu với Separator

Mặc dù được phân loại là thành phần ắc quy không hoạt động, nhưng các đặc tính của separator đóng vai trò quan trọng trong việc hoạt động tối ưu cũng như độ an toàn của LiB. Một số yếu tố cần được xem xét để lựa chọn được separator thích hợp cho các ứng dụng cụ thể. Ngoài việc sở hữu những đặc tính tối ưu ban đầu để đáp ứng yêu cầu cho một ứng dụng cụ thể, các đặc tính vật liệu phải đồng nhất và ổn định trong suốt thời gian tồn tại mong muốn. Những đặc điểm này rất cần thiết để đạt được mật độ năng lượng và công suất cao cho các ứng dụng yêu cầu các thuộc tính hiệu suất như vậy. Danh sách các thông số yêu cầu đối với separator được đưa ra trong Bảng 1.

Bảng 1.1. Danh sách các thông số kỹ thuật yêu cầu đối với màng separator của LiB.

Thông số kỹ thuật	Yêu cầu
Bền hóa chất và ổn định điện hóa	Ổn định trong thời gian dài
Thấm ướt	Thấm ướt hoàn toàn
Độ dày (μm)	20-25
Độ xốp	40-60%
Kích thước lỗ xốp (μm)	< 1
Khả năng thấm thấu [48]	< 11
Thấm khí [44]	$\sim 25/25,4 \mu\text{m}$
Tính chất cơ lý [44]	$< 2\%$ tại 1000 psi
Khả năng đánh thủng [49]	$> 300 \text{ g}/25,4 \mu\text{m}$
Ổn định kích thước	Nằm phẳng và không cuộn tròn
Khả năng co nhiệt [50]	Độ co rút $< 5\%$ sau 60 phút ở 90°C
Shutdown	ở nhiệt độ cao
Ổn định ở nhiệt độ cao	Duy trì tính chất cơ học ở nhiệt độ cao

2.2 Bền hóa chất

Để có tuổi thọ cao, separator phải có độ ổn định hóa học cao để chống lại sự xuống cấp và/hoặc mất độ bền cơ học do phản ứng với hoặc hòa tan bởi chất điện phân [44,46]. Chúng không được tạo ra tạp chất có thể cản trở hoạt động của pin. Hơn nữa, các separator phải ổn định về mặt điện hóa trước môi trường oxy hóa và khử mạnh trong hoạt động của pin gây ra.

2.3 Khả năng thấm ướt

Tính thấm ướt là một đặc tính quan trọng vì sự hấp thụ chất điện phân lỏng là cần thiết cho quá trình vận chuyển ion. Màng separator phải có khả năng hấp thụ lượng đáng kể chất điện phân lỏng và cũng có thể giữ lại lượng hấp thụ trong quá trình vận hành của pin. Hai thông số này góp phần giảm điện trở của màng separator nhằm nâng cao hiệu quả hoạt động của pin. Ngoài ra, màng separator phải được làm ướt nhanh chóng bằng chất điện phân để tạo điều kiện thuận lợi cho việc điền đầy chất điện phân và lắp ráp LiB. Tốc độ làm ướt có liên quan đến thời gian làm đầy chất điện phân và phụ thuộc vào loại polyme của chất phân tách, kích thước lỗ rỗng, độ xốp và độ quanh co [44,46].

2.4 Độ dày

Độ dày màng separator tối thiểu là cần thiết cho các ứng dụng năng lượng cao và công suất cao. Hiện tại, độ dày 20–25 μm đối với các dải phân cách thương mại dường như là tiêu chuẩn [44,46]. Tuy nhiên, điều này có thể có tác động tiêu cực đến độ bền cơ học và độ an toàn. Màng separator càng mỏng thì độ bền cơ học càng thấp và khả năng hình thành vết thủng trong quá trình lắp ráp LiB càng cao, điều này có thể dẫn đến đoản mạch bên trong. Mặt khác, các separator dày hơn mang lại điện trở cao hơn, do đó làm giảm hiệu suất của LiB. Tính đồng nhất về độ dày cũng là điều mong muốn vì sự thay đổi về độ dày có thể dẫn đến làm giảm hiệu suất của LiB.

2.5 Độ xốp

Cần có độ xốp tối ưu để giữ đủ lượng chất điện phân trong các lỗ nhằm duy trì độ dẫn ion cao. Thông thường, separator có độ xốp là 40% [44]. Tuy nhiên, độ xốp quá cao có thể ảnh hưởng xấu đến hiệu suất tắt máy (shutdown). Mặt khác, các separator có độ xốp rất thấp có thể giữ lại ít chất điện phân hơn, dẫn đến tăng điện trở trong.

Độ xốp của separator được định nghĩa là tỷ lệ giữa thể tích trống và thể tích hình học biểu kiến và có thể được tính theo phương trình sau: [44]

$$\text{Độ xốp (\%)} = 1 - \frac{\frac{\text{khối lượng mẫu}}{\text{thể tích mẫu}}}{\text{Khối lượng riêng}} \times 100\%$$

Phương pháp thiết thực nhất để đo độ xốp là trọng lượng trước và sau khi hấp thụ chất điện phân lỏng:[4c]

$$\text{Độ xốp (\%)} = 1 - \frac{W - W_0}{\rho_L V_0} \times 100\%$$

trong đó W_0 và W lần lượt là trọng lượng của separator trước và sau khi ngâm trong chất lỏng, ρ_L là mật độ của chất lỏng và V_0 là thể tích hình học của separator.

2.6 Kích thước lỗ xốp và sự phân bố

Sự phân bố kích thước lỗ đồng đều cũng là điều mong muốn trong tổng diện tích của separator để tránh tổn thất hiệu suất, bắt nguồn từ sự phân bố dòng điện không đồng đều. Kích thước lỗ rỗng phải nhỏ hơn kích thước hạt của các thành phần điện cực. Trong các trường hợp thực tế, kích thước lỗ dưới micromet đã được chứng minh là đủ trong việc giảm khả năng xảy ra đoản mạch bên trong bằng cách ngăn chặn sự xâm nhập của các hạt vật liệu điện cực lớn hơn hoặc bằng kim loại lithium đuôi gai. Phép đo độ xốp thủy ngân thường được sử dụng để mô tả các đặc tính phân tách liên quan đến tỷ lệ phần trăm độ xốp, sự phân bố kích thước lỗ rỗng và kích thước lỗ rỗng trung bình [44].

2.7 Khả năng thấm thấu

Đặc tính quan trọng của separator là tính thấm của nó, vì sự hiện diện của separator làm tăng đáng kể điện trở hiệu dụng của chất điện phân dẫn ion. Tỷ lệ điện trở của bình tách chứa đầy chất điện phân chia cho điện trở của riêng chất điện phân được gọi là số MacMullin [48]. Số MacMullin cao tới 8 đã được sử dụng trong pin lithium công suất cao; tuy nhiên đối với pin sử dụng trong xe điện hybrid, số MacMullin phải càng thấp càng tốt. Độ thoáng khí có thể được sử dụng gián tiếp để ước tính số MacMullin. Độ thoáng khí được biểu thị bằng số Gurley, [44] được định nghĩa là thời gian cần thiết để một lượng không khí cụ thể đi qua separator dưới một áp suất cụ thể. Số Gurley là một phương pháp dễ dàng và chính xác để mô tả đặc tính của màng, và những sai lệch so với các giá trị cụ thể là dấu hiệu tốt cho thấy có vấn đề [44,45,47]. Số Gurley thấp cho thấy separator có độ xốp cao và độ quanh co thấp. Thông thường, số lượng dải phân cách Gurley nhỏ hơn 25 giây trên 25,4 mm được đo theo tiêu chuẩn ASTM D726. Separator có độ thấm đồng đều

là điều cần thiết cho tuổi thọ dài của pin. Sự thay đổi độ thấm sẽ dẫn đến sự phân bố mật độ dòng điện không đồng đều, đó là nguyên nhân chính hình thành dendrite lithium trên điện cực âm.

2.8 Ổn định kích thước

Các separator phải phẳng và không bị cuộn tròn khi đặt ra và tấm chất điện phân lỏng. Tuy nhiên, trong thực tế, người ta thường quan sát thấy một số độ cong có thể gây ra sai lệch giữa các điện cực và separator trong quá trình lắp ráp [44]. Các separator phải duy trì kích thước ổn định trong điều kiện vận hành và bảo quản pin trong phạm vi nhiệt độ rộng.

2.9 Co ngót nhiệt

Tất cả các vật liệu được sử dụng để lắp ráp pin phải được làm khô trước khi mang đi đóng LiB ở nhiệt độ 80 °C trong chân không, các separator phải có độ co rút tối thiểu và không được nhăn trong các điều kiện sấy khô này. Yêu cầu về độ co nhiệt thường nhỏ hơn 5% sau 60 phút ở 90 °C [50].

Ngoài những yêu cầu này, chi phí của separator cũng rất quan trọng vì nó có thể vượt quá 20% tổng chi phí của pin công suất cao và có thể là yếu tố hạn chế đối với các ứng dụng mở rộng của chúng. Vì vậy, việc nghiên cứu các phương pháp sản xuất mới để tạo ra các separator chi phí thấp là cần thiết để hướng tới việc phát triển pin lithium-ion dung lượng cao.

3. Vai trò của separator trong LiB

Các đặc tính của separator đóng vai trò quan trọng trong việc đạt được hiệu suất tối ưu của tế bào và sự an toàn vốn có của LiB.

3.1 Cách điện

Các separator phải có cấu trúc lỗ đồng nhất và có điện trở thấp hoặc độ dẫn ion cao để đạt được hiệu suất tốt. Đặc tính separator điện trở thấp có ảnh hưởng rõ rệt đến công suất, hiệu suất tốc độ, khả năng sạc nhanh, điện trở tổng thể của LiB và vòng đời [44]. Điện trở thấp có thể đạt được khi các separator hấp thụ và giữ lại một lượng lớn chất điện phân lỏng.

Tuy nhiên, do những lo ngại về an toàn, lợi ích của việc sử dụng màng mỏng có thể ảnh hưởng đến tính an toàn và tính chất cơ lý của màng.

3.2 Đặc tính nhiệt và shutdown

Separator không được co lại đáng kể và chắc chắn không được nhăn khi nhiệt độ tăng trong quá trình vận hành LiB. Nhiệt độ có thể tăng lên do sinh nhiệt nếu pin lithium-ion vô tình bị sạc quá mức hoặc lạm dụng. Trong những điều kiện này, hiện tượng thoát nhiệt có thể xảy ra khi nhiệt độ tăng làm thay đổi các điều kiện theo hướng khiến nhiệt độ tăng thêm.

Đặc tính ngừng hoạt động (shutdown) của polyme separator có thể mang lại mức độ an toàn bên trong chống lại hiện tượng đoản mạch bên ngoài, tình trạng quá tải ngẫu nhiên hoặc tình trạng lạm dụng dẫn đến nhiệt độ LiB tăng cao. Tuy nhiên, cơ chế tắt máy sẽ cung cấp rất ít khả năng bảo vệ khỏi hiện tượng đoản mạch bên trong hoặc quá tải ở mật độ dòng điện cao kèm theo tốc độ gia nhiệt bên trong nhanh chóng gây ra sự co rút của separator hoặc thậm chí tan chảy [44-47].

Vật liệu separator cũng phải bền nhiệt và bền cơ học cao. Sau khi xảy ra tắt máy, nhiệt độ LiB có thể sẽ tiếp tục tăng. Separator phải duy trì tính chất cơ học ổn định và trở kháng cao theo thời gian ở nhiệt độ cao để ngăn các điện cực tiếp xúc vật lý và tạo ra mối nguy hiểm an toàn do đoản mạch bên trong. Separator nhiều lớp được thiết kế với tính năng tắt máy, trong đó hai lớp có nhiệt độ chuyển pha khác nhau. Khi nhiệt độ của LiB tăng lên, thành phần nóng chảy thấp hơn sẽ tan chảy và lấp đầy các lỗ của lớp rắn khác và ngừng vận chuyển ion cũng như dòng điện trong LiB [46]. Trong màng separator PP/PE/PP kết hợp polypropylen (PP) và polyethylene (PE), do sự khác biệt về điểm nóng chảy PP và PE ($T_m=165\text{ }^\circ\text{C}$ đối với polypropylene và $130\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ đối với polyethylene), lớp PE bên trong tan chảy và lấp đầy các lỗ rỗng để ức chế sự dẫn ion, trong khi các lớp PP tiếp tục cung cấp sự hỗ trợ cơ học lên đến điểm nóng chảy của chúng [51,52]. Do đó, thiết kế nhiều lớp này có thể ngăn chặn sự thoát nhiệt nhanh của LiB. Đặc tính ngừng hoạt động của vật liệu separator có thể được đặc trưng bằng cách theo dõi trở kháng vật liệu separator bão hòa chất điện phân khi nhiệt độ tăng cao [52–54].

3.3 Độ bền đâm thủng

Độ bền đâm thủng được sử dụng để biểu thị xu hướng của các separator cho phép đoản mạch trong quá trình lắp ráp pin. Hiện tại có hai quy trình lắp ráp ngăn xếp chính cho pin lithium-ion khổ lớn: quy trình cuộn dây xoắn ốc và quy trình tấm xếp chồng lên nhau.[5] Trong quá trình cuộn dây xoắn ốc, mỗi điện cực được đặt chặt giữa hai separator trong quá trình cuộn dây. Separator phải có đủ độ bền để không bị gãy hoặc giảm chiều rộng dưới tác dụng của cuộn dây. Hơn nữa, trong quá trình quấn dây, các mảnh vật liệu điện cực nhỏ có thể bong ra và bị ép vào separator do ứng suất cuộn dây. Separator không được chọc thủng, nếu không pin sẽ bị chập.

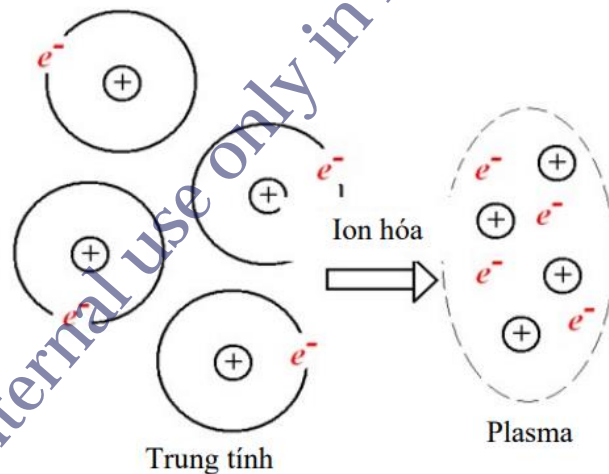
Độ bền đâm thủng cũng phải được cung cấp bởi separator trong quy trình tấm xếp chồng lên nhau, trong đó ngăn xếp được nén và ép vào hộp, hoặc các điện cực và separator được ép lại với nhau trước khi đóng túi. Các bước nén hoặc cán tạo áp lực lên separator. Các bộ phận tách cũng phải có khả năng tránh sự xâm nhập của kim loại lithium đuôi gai có thể được hình thành trong các điều kiện quá tải tế bào không mong muốn [44].

Độ bền cơ học của separator được đặc trưng bởi đặc tính kéo và cường độ đâm thủng theo hướng máy (MD) và hướng ngang (TD) [44-46]. Tất cả các thông số này được mô tả bởi Mô đun Youngs. Vì Mô đun Young rất khó đo lường nên lợi suất bù đắp 2% là thước đo tốt; Độ lệch nhỏ hơn 2% ở 1000 psi (14,5 psi = 1 bar) có thể chấp nhận được đối với hầu hết các máy quấn dây (ASTM D-882). Độ bền đâm thủng cao cũng cần thiết để chống lại sự xâm nhập của vật liệu điện cực. Độ bền đâm thủng là tải trọng tối đa phải tác dụng lên kim để chọc thủng một separator nhất định [15]. Nếu các vật liệu dạng hạt từ các điện cực đi qua separator, hiện tượng đoản mạch của pin sẽ xảy ra. Độ bền đâm thủng của separator 25 μm đối với các ứng dụng LiB thông thường phải ít nhất là 300 g khi sử dụng ASTM D3763.

4. Plasma

4.1 Tổng quan về plasma

Khi cung cấp năng lượng cho một chất rắn, sự chuyển động tương đối giữa những nguyên tử hoặc phân tử tăng lên làm vật chất trước hết chuyển sang trạng thái lỏng, sau đó thành trạng thái khí. Nếu tiếp tục cung cấp năng lượng cao hơn nữa thì quá trình va chạm giữa các hạt trong chất khí trở nên mãnh liệt và đủ mạnh khiến các hạt vỡ thành từng phần tạo thành các hạt mang điện tích là các electron và ion. Trạng thái này được gọi là plasma hay “trạng thái thứ tư” của vật chất. Plasma là một hệ tựa trung tính toàn thể bao gồm những hạt mang điện như điện tử, ion và cả hạt trung tính (bao gồm cả gốc tự do), được tạo ra do phóng điện ở áp suất thấp hay áp suất thường trong một nền khí trung hòa về điện tích (Hình 1.2). Gọi là trung tính toàn thể vì trong tổng thể khối plasma có sự cân bằng nhau giữa điện tích âm và điện tích dương.



Hình 1.2. Sơ đồ hình thành plasma

Đặc trưng của plasma là các hạt tích điện và có năng lượng cao. Môi trường plasma có thể phát ra ánh sáng từ bức xạ hồng ngoại với bước sóng vài trăm micromet tới bước sóng ngắn nằm trong vùng tử ngoại. Plasma nhiệt độ cao ngoài tia tử ngoại còn bức xạ cả tia Roentgen.

Nguyên nhân của những biến đổi hóa học xảy ra khi vật chất bị plasma tương tác là do những va chạm của các loại hạt có năng lượng cao, trong đó cách thức va chạm của các hạt

trong plasma đóng một vai trò quan trọng. Plasma tạo thành do một chất khí hoặc một hỗn hợp khí được đặt trong điện trường thích hợp. Trường điện từ sẽ truyền năng lượng tới các electron khí (đây là phần lớn những dạng tích điện di động). Chính năng lượng điện này sẽ tiếp tục truyền tới các dạng trung tính bằng những va chạm. Những loại va chạm này làm thay đổi trạng thái và tính chất của plasma, góp phần vào các quá trình hóa học và vật lý phức tạp trong môi trường này. Các loại va chạm này cũng quan trọng trong việc hiểu và điều khiển các ứng dụng của plasma trong nhiều lĩnh vực khác nhau như công nghệ, y học, và năng lượng.

4.2 Trùng hợp Plasma

Phản ứng trùng hợp plasma đề cập đến sự hình thành vật liệu polyme bằng cách sử dụng trạng thái monome trong plasma hoặc các loại phản ứng được tạo ra ở trạng thái plasma. Plasma là trạng thái thứ tư của vật chất, bao gồm phần lớn khí bị ion hóa duy trì tính trung hòa điện tổng thể. Plasma được sử dụng để hình thành vật liệu polyme được gọi là 'plasma nhiệt độ thấp' hoặc 'plasma áp suất thấp', trong đó trạng thái cân bằng nhiệt không được duy trì giữa các electron, ion và các chất trung tính. Động năng (kT) của electron, biểu thị bằng nhiệt độ electron, nằm trong khoảng 60 000 K, trong khi giá trị tương ứng của các ion và các loại trung tính thường nằm trong khoảng 300–500 K.

Plasma nhiệt độ thấp có thể được tạo ra bằng nhiều cách khác nhau; thực tế nhất, để hình thành vật liệu polyme trong phòng thí nghiệm và trong các ứng dụng công nghiệp, là sự phóng điện phát sáng được tạo ra bằng cách sử dụng các nguồn năng lượng đa dạng như DC và lò vi sóng. Do đó, thuật ngữ “sự trùng hợp phóng điện phát sáng” được sử dụng đồng nghĩa với “sự trùng hợp plasma”, mặc dù plasma phóng điện phát sáng chỉ đại diện cho một khía cạnh của plasma. Việc sử dụng plasma nhiệt độ cao cho vật liệu hữu cơ là không thực tế vì đặc tính không bền với nhiệt của chúng. Mặt khác, quá trình trùng hợp plasma không chỉ giới hạn ở các vật liệu hữu cơ và về nguyên tắc, quá trình tổng hợp bằng plasma của các vật liệu vô cơ phải được đưa vào quá trình trùng hợp plasma [56-61].

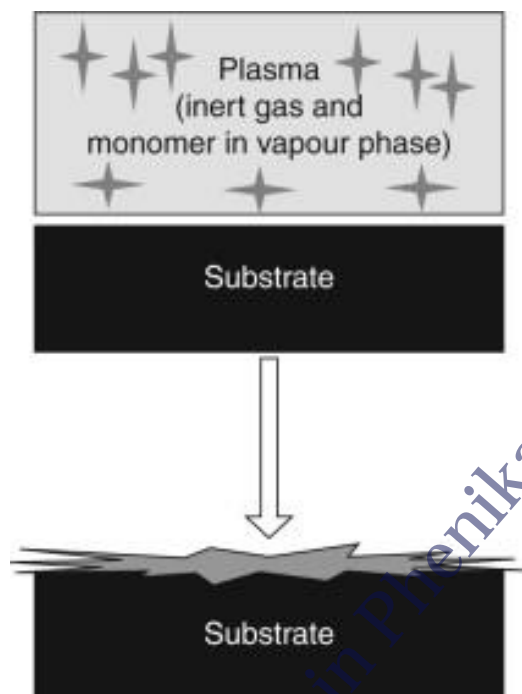
Sự hình thành các phản ứng được sử dụng để hình thành vật liệu polyme diễn ra trong plasma. Tùy thuộc vào vị trí của các quá trình hình thành polyme tiếp theo, quá trình trùng

hợp plasma có thể được chia thành hai loại chính: (i) trùng hợp ở trạng thái plasma và (ii) trùng hợp do plasma gây ra. Nói một cách đơn giản, trùng hợp ở trạng thái plasma là sự lắng đọng chân không của các polyme; Phản ứng trùng hợp do plasma gây ra là phản ứng trùng hợp pha ngưng tụ (lỏng và rắn) của các monome được bắt đầu bởi tác động của plasma. Loại thứ hai thường được gọi là trùng hợp bắt đầu từ plasma; tuy nhiên, “sự trùng hợp do plasma gây ra” có vẻ phù hợp hơn, bởi vì quá trình trùng hợp được bắt đầu bởi các loài phản ứng được tạo ra dưới tác động của huyết tương chứ không phải bởi chính huyết tương.

Sự lắng đọng polyme từ các monome trong chân không không xảy ra trong các phản ứng trùng hợp thông thường [62]. Do nhiệt độ trần thấp cho quá trình trùng hợp trong chân không, hầu hết các phản ứng trùng hợp, chẳng hạn như trùng hợp cộng các monome vinyl, không tạo ra vật liệu có trọng lượng phân tử đủ cao để được nhận biết như các polyme. Sự trùng hợp ở trạng thái plasma dường như là một ngoại lệ trong đó vật liệu polyme lắng đọng từ chân không. Một ví dụ đáng chú ý khác về phản ứng trùng hợp lắng đọng chân không là sự lắng đọng chân không được khởi tạo bằng nhiệt của các dẫn xuất của paracyclophene được gọi là “phản ứng trùng hợp parylene”. Các nghiên cứu gần đây về các nguyên tắc cơ bản của trùng hợp parylene [63-67] đã cho thấy sự tương đồng đáng kinh ngạc giữa trùng hợp plasma và trùng hợp parylene, và cả hai quá trình dường như chiếm phần lớn trong quá trình trùng hợp lắng đọng chân không. Không có gì đáng ngạc nhiên khi các nguyên tắc cơ bản giống nhau của sự hình thành polyme trong chân không đều áp dụng cho cả hai quá trình.

Trùng hợp plasma hoặc lắng đọng plasma được mô tả như trong Hình 1.3. Một monome đi vào plasma ở pha hơi. Monome được plasma chuyển đổi thành các mảnh phản ứng, chúng sẽ kết hợp lại thành polyme ở pha khí. Những polyme này có thể được lắng đọng trên chất nền, do đó tạo ra lớp phủ polyme lắng đọng plasma trên bề mặt [61]. Do monome ban đầu bị tách nhỏ trong plasma nên lớp polymer được tạo ra sẽ không nhất thiết phải có cấu trúc và thành phần tương tự như các polyme đạt được bằng cách trùng hợp thông thường của cùng một monomer. Quá trình trùng hợp plasma có thể diễn ra với nhiều

monome ở pha hơi, ngay cả khi chúng không có liên kết không bão hòa hoặc cấu trúc tuần hoàn.



Hình 1.3. Tổng hợp polymer bằng công nghệ lắng đọng plasma

Sự khác biệt chính giữa trùng hợp plasma và ghép plasma là ở chỗ trùng hợp plasma phủ lên chất nền chứ không phải liên kết cộng hóa trị với bề mặt polyme biến. Do đó, nếu sử dụng cùng một monome, các polyme được trùng hợp trong plasma sẽ thể hiện các tính chất vật lý và hóa học khác nhau so với các polyme thu được bằng phương pháp tổng hợp thông thường.

Monome được sử dụng thường xuyên nhất trong quá trình trùng hợp plasma trên các polymer phân hủy sinh học là allylamine [68] để tạo ra các bề mặt có tính ưa nước cao (WCA từ 20° trở xuống) do sự có mặt của nhóm amin. Quá trình trùng hợp plasma trên nền 3D PLA đã được báo cáo trong nghiên cứu của Barry et al. (2005), người đã so sánh việc ghép plasma với quá trình trùng hợp plasma bằng cách sử dụng allylamine [68]. Đối với cả hai quy trình, nền đều được xử lý trước bằng plasma oxy. Với phương pháp ghép plasma, các mẫu được xử lý trước được tiếp xúc với hơi allylamine, trong khi với quá trình trùng hợp plasma, các nền được xử lý trước phải tiếp xúc với plasma được tạo ra trong hơi

allylamine. XPS cho thấy rằng việc ghép plasma dẫn đến nồng độ nitơ đồng nhất hơn trên bề mặt bên trong của giàn giáo; đối với quá trình trùng hợp plasma, nồng độ nitơ qua nền mà trên đó polymer được lắng đọng đã giảm từ rìa đến lõi của nền. Nhưng quá trình trùng hợp plasma không được coi là kém hiệu quả hơn, vì ngay cả ở nồng độ nitơ thấp nhất, nồng độ nitơ trên bề mặt bên trong của nền polymer hóa plasma vẫn lớn hơn bề mặt được ghép. Ngoài ra, các nền được phủ plasma cho thấy hoạt động trao đổi chất cao hơn so với các mẫu được ghép bằng plasma [68].

Copies for internal use only in Phenikaa University

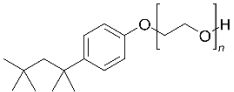
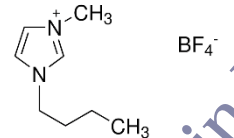
CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Hóa chất và dụng cụ

1.1 Các loại hóa chất

Các loại hóa chất sử dụng trong nghiên cứu được liệt kê trong bảng dưới đây:

Bảng 2.1: Các hóa chất sử dụng

STT	Tên hóa chất	Công thức phân tử	Đặc tính	Nguồn gốc
1	Triton X-100		Khối lượng phân tử 647 Da	Đức
2	Ionic liquid (1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)		Khối lượng phân tử 226,02 Da	Đức
3	Titanium(IV) oxide, Aeroxide(R)	TiO ₂	Khối lượng phân tử 79,87 Da	Trung Quốc
4	Acetone	CH ₃ COCH ₃	Hàm lượng 99,9%	Trung Quốc
7	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Hàm lượng ≥99,7%	Trung Quốc
8	Lithium hexafluorophosphate	LiPF ₆	Hàm lượng 99,9%	Đức

1.2 Thiết bị và dụng cụ thí nghiệm

Các thiết bị, dụng cụ sử dụng trong nghiên cứu được liệt kê trong Bảng 2.2.

Bảng 2.2: Các thiết bị và dụng cụ sử dụng trong thí nghiệm

STT	Thiết bị	Hình ảnh minh họa	Đặc tính
1	Máy Plasma		Gồm hệ thống chiếu Plasma và giá di chuyển
2	Tủ sấy		Sử dụng nhiệt độ từ 40-60°C, dùng để sấy mẫu và dụng cụ thí nghiệm.
3	Cân phân tích		Sai số cân 0.0001g sử dụng để cân khối lượng các mẫu có trọng lượng nhỏ, cần có độ chính xác cao.
4	Máy lắc tròn		Máy lắc tròn để phân tán đều các chất trước khi chạy Plasma.
5	Một số dụng cụ, vật tư khác		Cốc thủy tinh, micropipet, tấm kính 20x20....

2. Đối tượng nghiên cứu

Đề tài này hướng tới tạo màng composite định hướng ứng dụng làm màng separator trong LiB. LiB mang đến tiềm năng cách mạng hóa các ngành công nghiệp từ xe điện đến hệ thống năng lượng tái tạo.

3. Phương pháp nghiên cứu

Vấn đề nghiên cứu lựa chọn của đề tài liên quan đến công nghệ chế tạo tổng hợp màng polymer/composite. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ dày màng như tỷ lệ ionic liquid, với Triton X-100, hàm lượng phụ gia (TiO_2) và điều kiện tổng hợp như loại khí sử dụng, tốc độ quét plasma, tốc độ khí, công suất máy plasma, thời gian tổng hợp, v.v. Để giải quyết các vấn đề nghiên cứu mà đề tài lựa chọn, chúng tôi sử dụng các cách tiếp cận sau:

- Tiếp cận thông tin: Khai thác và xử lý các thông tin liên quan đến vấn đề nghiên cứu, liên quan đến tính chất màng polymer/composite, cơ chế hình thành màng, các yếu tố ảnh hưởng đến độ dày màng cũng như khả năng dẫn ion lithitum của màng.
- Tiếp cận kế thừa và phát triển: Tổng kết, phân tích và chọn lọc để kế thừa những vấn đề, những kết quả nghiên cứu đã thực hiện trong giai đoạn trước của nhóm nghiên cứu và của các nhóm nghiên cứu trên thế giới về tổng hợp màng polymer/composite dung công nghệ plasma và định hướng ứng dụng trong pin li-ti ion. Trên cơ sở các vấn đề nghiên cứu chưa được hoàn thiện hoặc chưa được thực hiện sẽ là tiền đề để thực hiện nghiên cứu của đề tài nhằm có được các kết quả mới và tiến tới giải quyết một số vấn đề còn tồn tại như đã nêu ở trên.
- Tiếp cận thực nghiệm: Sử dụng các phương pháp thực nghiệm thích hợp, đã phát triển được tại nhóm nghiên cứu, tại cơ sở nghiên cứu và tại các cơ sở nghiên cứu hiện đại khác ở trong nước.
- Tiếp cận lý thuyết: Khai thác các lý thuyết liên quan đến vấn đề nghiên cứu để có những hiểu biết sâu sắc hơn cơ chế hấp tổng hợp, cơ chế dẫn ion li-ti, cách cải thiện độ dày màng và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả dẫn ion li-ti.

Đề tài này sử dụng nhiều phương pháp nghiên cứu khác nhau, tuy nhiên các phương pháp nghiên cứu chính, quan trọng mà đề tài lựa chọn như sau:

- Công nghệ plasma lỏng sử dụng tổng hợp màng polymer/composite.
- Phương pháp chuyển để bóc tách màng.
- Kỹ thuật phân tích đặc tính vật liệu lai rất quan trọng, sau đây là những phép phân tích sẽ được lựa chọn như nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét, kính hiển vi điện tử truyền qua, phổ quang điện tia X, quang phổ tử ngoại khả kiến, phân tích nhiệt quét sai.
- Kỹ thuật phân tích tính chất điện hóa: Phổ tổng trở EIS được đo trên máy IVIUM stat.

4. Quy trình tổng hợp

4.1 Quy trình tổng hợp màng composite

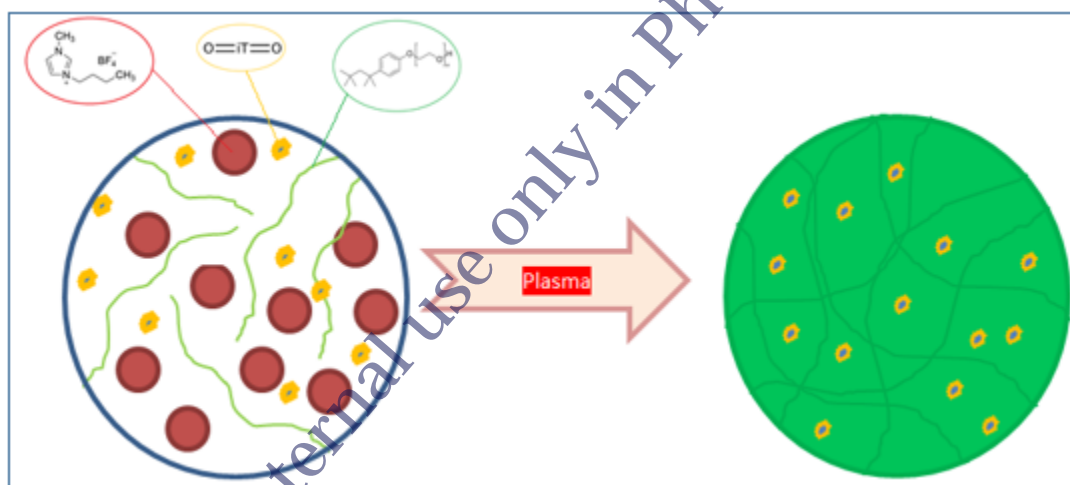
Quy trình tổng hợp màng composite được tiến hành theo Choi cùng cộng sự [69]. Theo đó, dung dịch chứa 1,5% mol Triton X-100 trong ionic liquid được chuẩn bị trước. Tiếp theo đó, phụ gia TiO₂ được cho vào dung dịch với các hàm lượng khác nhau từ 0,25 đến 2% khối lượng theo Bảng 2.3.

Bảng 2.3: Thành phần mẫu ban đầu

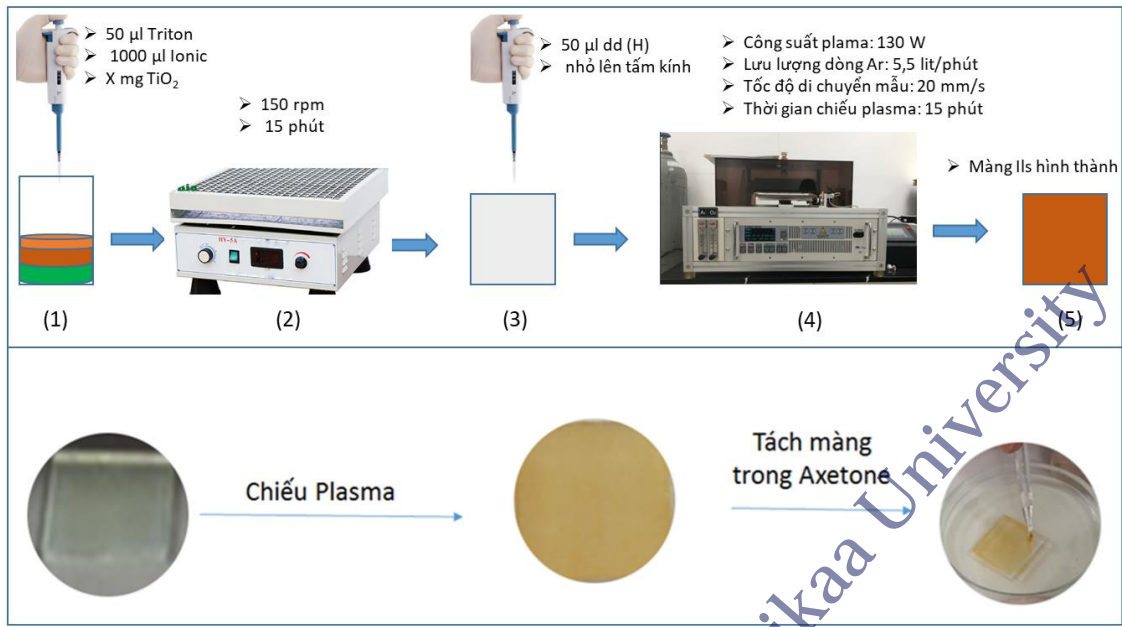
Tên mẫu	Hàm lượng khối lượng TiO ₂
M1	0
M2	0,25
M3	0,65
M4	1,0
M5	2,0

Sau khi phân tán đều TiO_2 trong dung dịch ionic liquid và Triton bằng cách sử dụng Máy trộn Vortex-KMC-1300 V trong 15 phút, 0,5 mL hỗn hợp được nhỏ lên đế kính diện tích 2 x 2 cm. Sau khi hỗn hợp dung dịch được trải đều trên bề mặt tấm kính. Mẫu được mang đi xử lý plasma trong điều kiện áp suất khí quyển, thời gian 10 phút, công suất 150 W và lưu lượng khí 5L/phút, tốc độ di chuyển để 20 mm/s. Màng sau đó được rửa với acetone và nước cất vài lần trước khi mang đi sử dụng. Quy trình tổng hợp màng composite được mô tả như Hình 2.1 và Hình 2.2.

Như Hình 2.2 mô tả, hỗn hợp dung dịch ban đầu không màu. Sau khi xử lý bằng plasma 10 phút, màng đã chuyển từ không màu sang màu cánh gián. Sự thay đổi màu chứng tỏ có sự hình thành màng polymer/composite sau khi xử lý bằng plasma.



Hình 2.1. Mô hình minh họa quy trình tổng hợp màng composite từ Triton X-100, ionic liquid và TiO_2 bằng công nghệ plasma

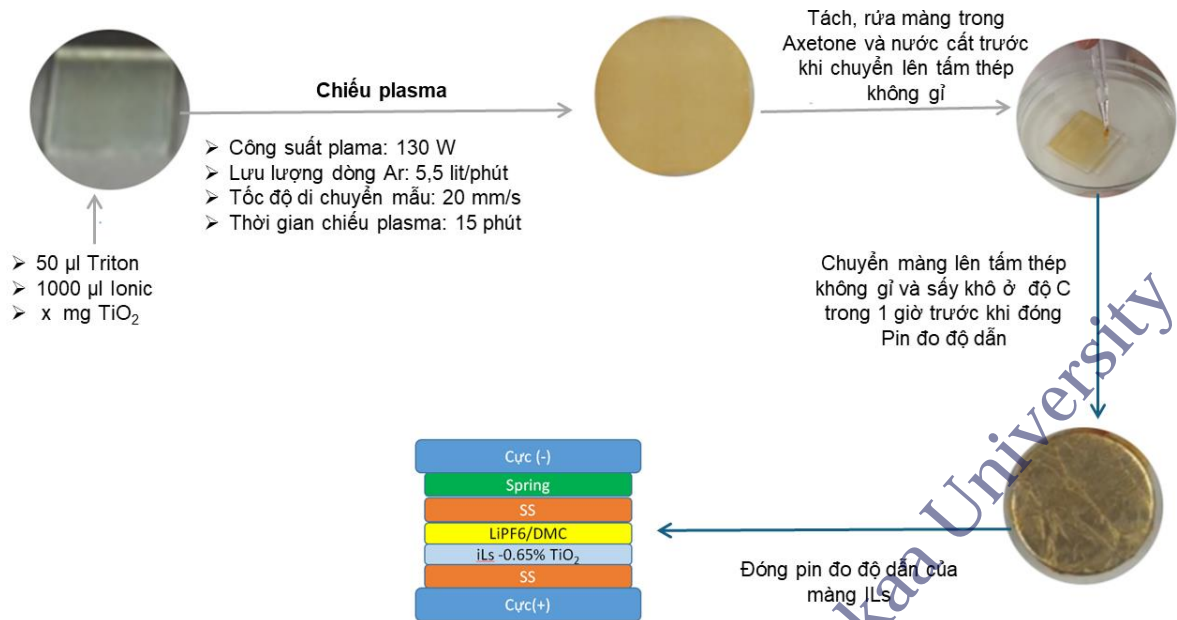


Hình 2.2: Quy trình chế tạo màng composite bằng công nghệ plasma

4.2 Quy trình đóng Pin để đo độ dẫn ion

Quy trình đóng pin được thực hiện trong buồng khí trơ Argon như mô tả Hình 2.3. Các bước thực hiện cụ thể như sau:

- + Vỏ pin
- + Đặt tấm thép không gỉ SS đã có màng composite
- + Phủ lớp màng separator (trường hợp hợp tấm thép không gỉ chưa được phủ màng composite)
- + Nhỏ 50 µl dung dịch LiPF₆
- + Đặt tiếp tấm thép không gỉ SS
- + Đặt tấm Spring lên trên tấm thép không gỉ SS
- + Đặt vỏ pin còn lại lên trên cùng
- + Đưa toàn bộ vào máy dập pin và dập ở 1 bar trong môi trường khí trơ
- + Lấy pin ra khỏi máy và buồng đóng mẫu để tiến hành đo độ dẫn



Hình 2.3. Quy trình đóng cell đo độ dẫn

5. Các phương pháp phân tích

5.1. Kính hiển vi điện tử quét

Phương pháp đo SEM (scanning electron microscope) là phương pháp sử dụng chùm tia điện tử để tạo thành ảnh mẫu nghiên cứu. Ảnh SEM cross-sectional cho phép xác định chiều dày màng và phân bố hạt TiO_2 trong màng.

SEM là công nghệ sử dụng một loại kính hiển vi điện tử tạo ra hình ảnh của mẫu bằng cách quét bề mặt bằng chùm electron tập trung. Các electron tương tác với các nguyên tử trong mẫu, tạo ra các tín hiệu khác nhau chứa thông tin về địa hình bề mặt và thành phần của mẫu. Chùm tia điện tử được quét theo kiểu quét raster và vị trí của chùm tia được kết hợp với cường độ tín hiệu được phát hiện để tạo ra hình ảnh. Trong chế độ SEM phổ biến nhất, các electron thứ cấp phát ra từ các nguyên tử bị kích thích bởi chùm tia điện tử được phát hiện bằng máy dò điện tử thứ cấp (máy dò Everhart-Thornley). Số lượng electron thứ cấp có thể được phát hiện và do đó cường độ tín hiệu phụ thuộc vào địa hình mẫu vật. Một số SEM có thể đạt được độ phân giải tốt hơn 1 nanomet.

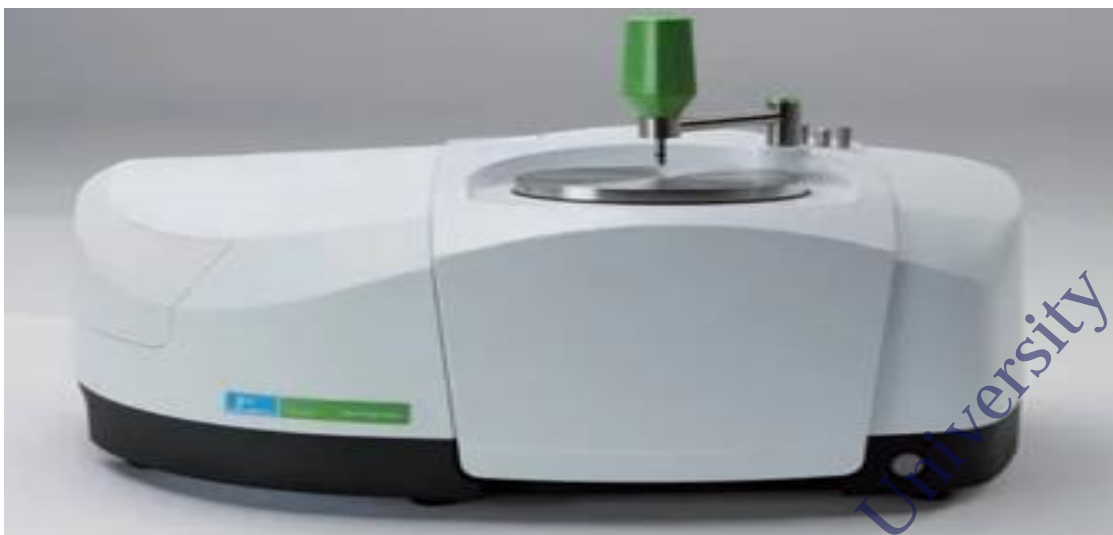
Các mẫu được quan sát trong chân không cao trong SEM thông thường hoặc trong điều kiện chân không hoặc ẩm ướt thấp trong áp suất thay đổi hoặc SEM môi trường và ở phạm vi nhiệt độ đông lạnh hoặc cao bằng các dụng cụ chuyên dụng.

5.2. Quang phổ hồng ngoại

Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) là phương pháp mối quan hệ giữa phần trăm độ truyền của ánh sáng hồng ngoại với bước sóng sẽ bị hấp thụ bởi các nhóm chức và tạo nên quang phổ đặc trưng FTIR. FTIR là một kỹ thuật được sử dụng để thu được phổ hồng ngoại của sự hấp thụ hoặc phát xạ của chất rắn, chất lỏng hoặc chất khí. Máy quang phổ FTIR đồng thời thu thập dữ liệu quang phổ có độ phân giải cao trên dải phổ rộng.

FTIR là một công cụ tối ưu trong lĩnh vực mô tả đặc tính vật liệu để nghiên cứu các liên kết hóa học của vi nhựa. Quang phổ FTIR được thực hiện thông qua giao thoa ánh sáng, cho phép quét tất cả các tần số có trong bức xạ hồng ngoại. Bằng cách áp dụng phép biến đổi Fourier, giao thoa được chuyển đổi thành quang phổ với các đỉnh tương ứng với các liên kết hóa học hoặc dao động phân tử cụ thể. Vùng quang phổ ghi lại ở chế độ hấp thụ trong phạm vi 4000 đến 400 cm^{-1} .

Thực nghiệm: Trong luận án này, các mẫu đo phổ hồng ngoại FTIR được thực hiện trên thiết bị phân tích phổ FTIR Spectrum Two, Perkin Elmer (Mỹ) với dải bước sóng 8300-350 cm^{-1} , độ phân giải phổ 0,5 cm^{-1} , độ chính xác bước sóng 0,1 cm^{-1} tại 3000 cm^{-1} , thực hiện tại trung tâm Polyme – Tập đoàn Phenikaa.



Hình 2.4. Thiết bị phân tích phổ FTIR Spectrum Two, Perkin Elmer (Mỹ)

Dựa vào quang phổ FT-IR để xác định các liên kết mới phát sinh, nhóm chức mới được tạo thành hay sự có mặt của TiO_2 trong màng composite.

5.3 Phân tích nhiệt khối lượng

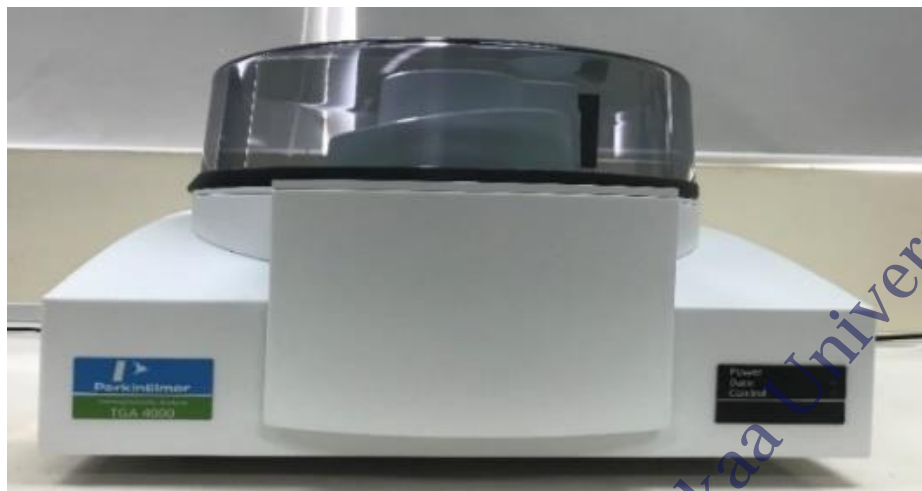
Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng là phương pháp dựa trên cơ sở xác định khối lượng của mẫu vật chất bị mất đi hoặc nhận vào trong quá trình chuyển pha để xây dựng hàm của nhiệt độ.

Khi ở nhiệt độ cao, khối lượng của mẫu thử có sự biến thiên do quá trình bay hơi hoặc do các phản ứng hóa học xảy ra giải phóng khí. Một số mẫu có thể gia tăng khối lượng do phản ứng với không khí trong điều kiện nhất định.

Qua phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng xác định được khối lượng bị mất trong quá trình chuyển đổi giữa các pha, khối lượng bị mất theo thời gian, nhiệt độ trong quá trình chuyển pha. Sự thay đổi khối lượng mẫu là kết quả của quá trình chuyển đổi, hình thành các liên kết vật lý- hóa học tại một nhiệt độ xác định, từ đó xảy ra quá trình bay hơi hoặc tạo thành các sản phẩm có trọng lượng lớn hơn.

Các mẫu đo TGA trong luận án này được chuẩn bị ở dạng màng rắn khối lượng $10 \div 15 \text{ mg}$ /mẫu và chu trình đo từ $30 \text{ }^\circ\text{C}$ đến $700 \text{ }^\circ\text{C}$ với tốc độ gia nhiệt $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$ thực hiện trên thiết bị phân tích nhiệt TGA4000, Perkin Elmer (Mỹ) với khả năng cân 1500 mg ,

độ chính xác $\pm 0,01\%$, độ nhạy $1\mu\text{g}$, độ chính xác nhiệt độ $\pm 0,8^\circ\text{C}$, tốc độ quét $0,1^\circ\text{C}/\text{phút}$ đến $200^\circ\text{C}/\text{phút}$, thực hiện tại trung tâm Polyme – Tập đoàn Phenikaa.



Hình 2.5. Thiết bị phân tích nhiệt TGA4000, Perkin Elmer, Mỹ

5.4. Phân tích nhiệt quét vi sai

Phương pháp quét nhiệt vi sai là phương pháp xác định lưu lượng nhiệt vi sai cần thiết để duy trì nhiệt độ của mẫu thử và mẫu chuẩn bằng nhau. Qua phương pháp này giúp ta xác định được những thông tin về sự chuyển pha của vật chất, nhiệt dung, độ phát xạ nhiệt và độ tinh khiết của mẫu thử. Dựa vào phương pháp này có thể giúp đo được các hiện tượng của quá trình chuyển pha như nóng chảy, kết tinh, thủy tinh hóa, v.v.

Các mẫu đo DTA trong luận án này được chuẩn bị ở dạng màng rắn khối lượng $10\div 15\text{mg}/\text{mẫu}$ và chu trình đo từ 30°C đến 700°C với tốc độ gia nhiệt $20^\circ\text{C}/\text{phút}$ thực hiện trên thiết bị phân tích nhiệt TGA4000, Perkin Elmer (Mỹ) với khả năng cân 1500mg , độ chính xác $\pm 0,01\%$, độ nhạy $1\mu\text{g}$, độ chính xác nhiệt độ $\pm 0,8^\circ\text{C}$, tốc độ quét $0,1^\circ\text{C}/\text{phút}$ đến $200^\circ\text{C}/\text{phút}$, thực hiện tại trung tâm Polyme – Tập đoàn Phenikaa.

5.5. Phổ tổng trở

Phổ tổng trở (EIS) là một phương pháp được sử dụng để nghiên cứu tính chất dẫn ion rất hữu hiệu. Phương pháp EIS bao hàm việc sử dụng một tín hiệu nhỏ của điện thế hoặc dòng điện. Tín hiệu là một sóng hình sin đơn hoặc sự chồng chất của một số sóng hình sin với các tần số khác nhau. Tín hiệu đáp ứng đo được thường lệch pha so với tín hiệu áp đặt.

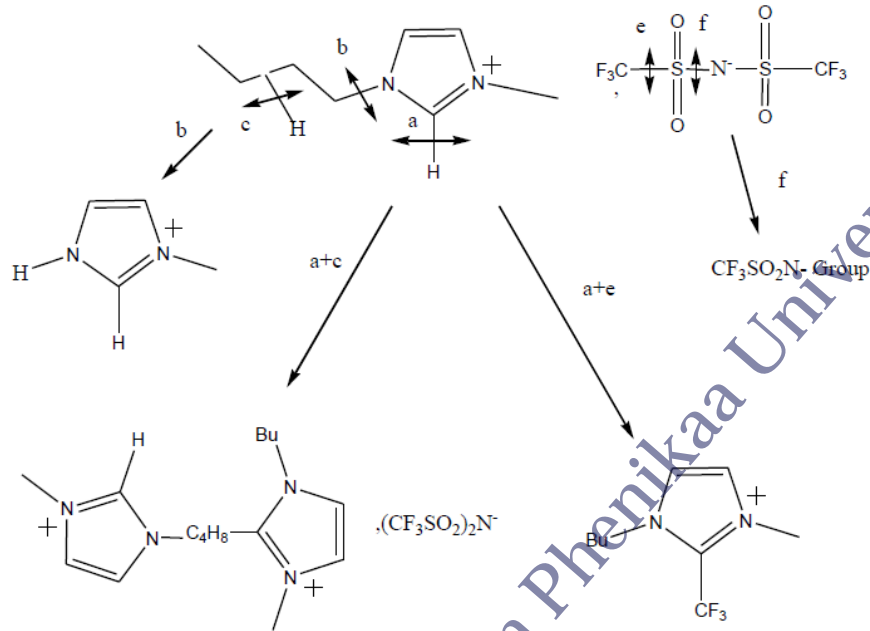
Từ những tín hiệu sử dụng và tín hiệu đáp ứng đo được, tổng trở và sự lệch pha được xác định.

Độ dẫn Ion của màng composite được đo bằng phương pháp quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) bằng thiết bị IviumStat, Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường - Trường Đại học Phenikaa. Dữ liệu EIS được thu thập với dải tần số từ 100 mHz đến 100 kHz và biên độ AC 10mV.

Copies for internal use only in Phenikaa University

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

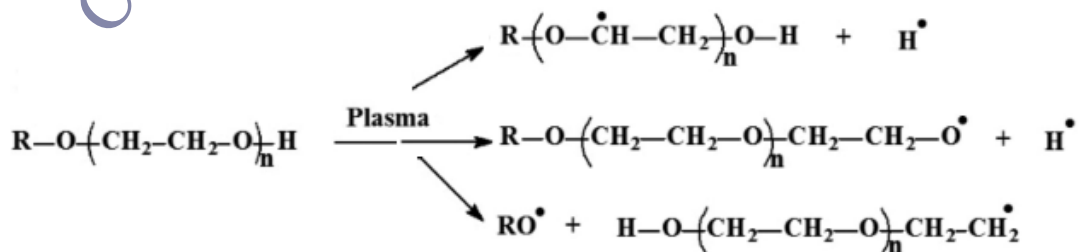
1. Cơ chế tạo màng polymer/composite

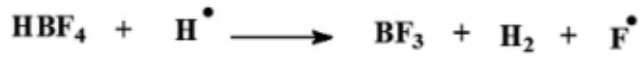


Hình 3.1. Sự hình thành supramolecular

Dưới tác dụng của plasma, có sự tách các ionic liquid để hình thành các gốc mới. Như mô tả trên Hình 3.1, có rất nhiều các gốc ionic liquid mới được hình thành với các mạch phân tử ngắn hơn mạch ban đầu. Ở giai đoạn tiếp theo, các mạch phân tử ngắn của các gốc ionic liquid tương tác với nhau và hình thành các mạch có khối lượng phân tử cao hơn (supramolecular) [70]. Việc này cũng sẽ xảy ra đồng thời và tương tự với PEO và từ đó hình thành được mạch đại phân tử polymer. Chi tiết quá trình hình thành mạch đại phân tử được Choi cùng cộng sự đưa ra theo cơ chế trùng hợp gốc tự do qua 03 giai đoạn: Khởi mào, phát triển và khâu mạch:

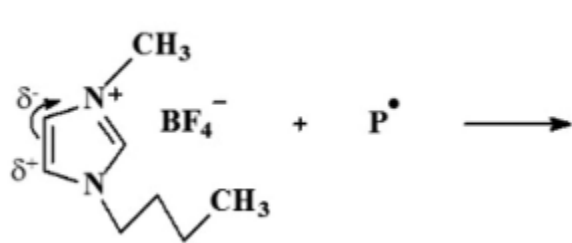
Giai đoạn khởi mào



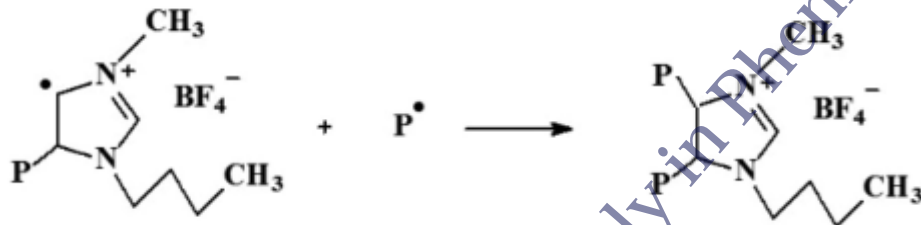


Các gốc tự do tạo ra ở giai đoạn khơi mào gọi chung là P*

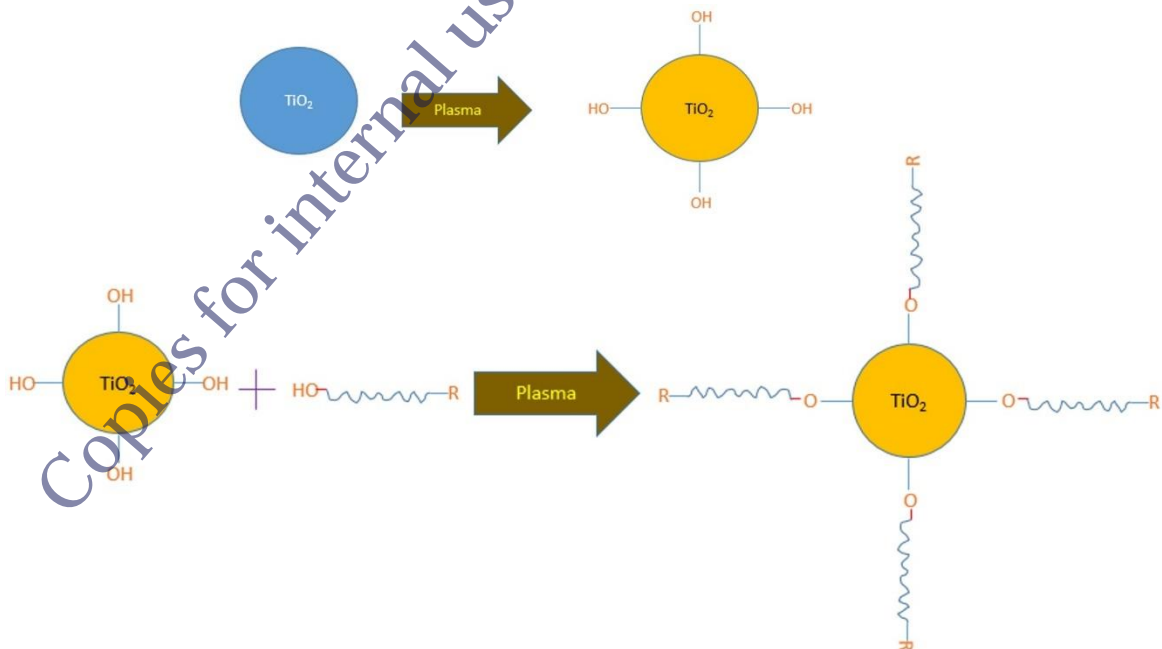
Giai đoạn phát triển mạch



Giai đoạn khâu mạch



Cơ chế ghép nối giữ hạt TiO₂ với màng polymer tạo composite

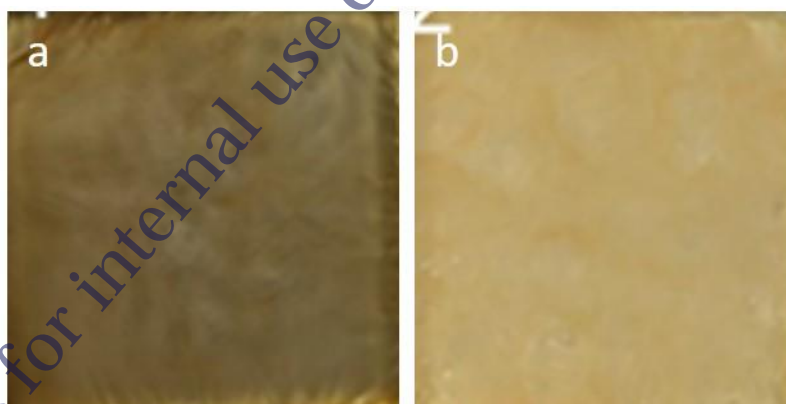


Hình 3.2. Cơ chế ghép nối giữ hạt TiO₂ với màng polymer tạo composite

Trong quá trình tái tổ hợp các gốc ionic liquid mới được tạo ra từ quá trình tách dưới năng lượng plasma, các nhóm chức trên bề mặt TiO_2 có thể tham gia và tạo liên kết với supramolecular và polymer. Từ đó, TiO_2 được liên kết vào trong màng polymer và tạo ra composite. Dưới tác dụng của dòng plasma, cung cấp năng lượng hoạt hóa bề mặt các hạt TiO_2 để tạo ra các nhóm -OH trên bề mặt. Các nhóm -OH trên bề mặt TiO_2 sẽ kết hợp với các nhóm -OH của màng polymer tạo liên kết giúp màng dày lên và có độ bền được tăng cường nhờ các hạt TiO_2 .

2 Khảo sát sự phân tán TiO_2 trong màng polymer tạo composite

Để chứng minh vai trò của TiO_2 trong việc làm tăng độ dày màng polymer, tạo composite, đề tài tiến hành thí nghiệm với việc tạo mẫu 0% TiO_2 và mẫu có hàm lượng khối lượng 0,25% TiO_2 . Quá trình tổng hợp màng composite theo mục 2.1 từ hỗn hợp tiền chất bao gồm ionic liquid, triton X-100 và TiO_2 được đưa lên nền kính. Sau khi dàn đều trên mặt kính, mẫu được đưa vào xử lý plasma. Kết quả cho thấy sự biến đổi màu sắc rõ ràng của mẫu trước và sau khi xử lý từ màu trắng trong chuyển sang màu vàng cánh gián. Kết quả thu được màng sau khi xử lý plasma 15 phút được cho trên Hình 3.3.

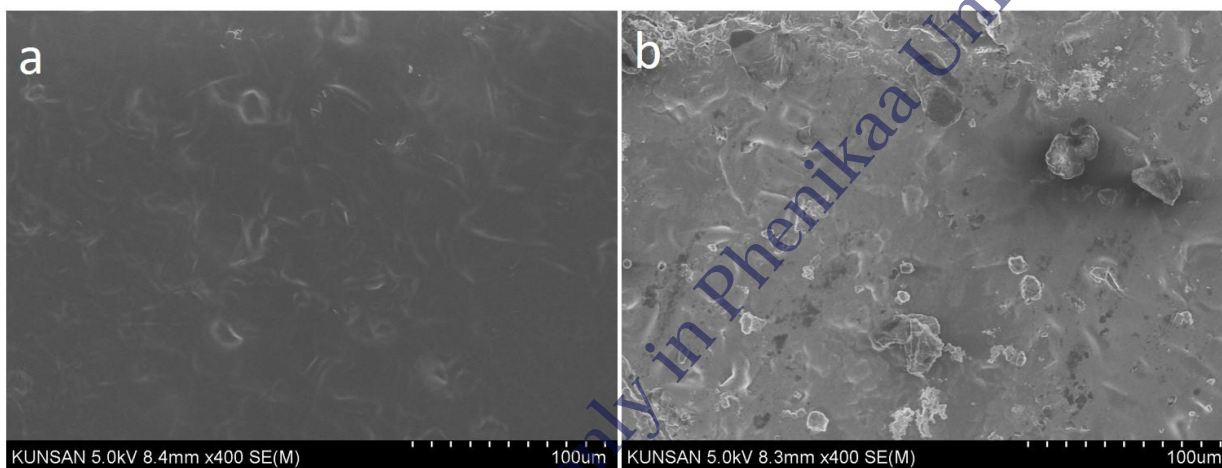


Hình 3.3. Ảnh chụp mẫu màng với (a) 0% TiO_2 và (b) 0,25% TiO_2

Như Hình 3.3 có thể thấy rõ, màu sắc của hai màng 0% TiO_2 và 0,25% TiO_2 có sự khác biệt rõ ràng. Với mẫu chưa 0% TiO_2 có màu cánh gián đậm trong khi mẫu có 0,25% TiO_2 có màu cánh gián nhạt. Màu cánh gián đậm thu được của màng polymer không sử dụng TiO_2 hoàn toàn giống với kết quả nghiên cứu trước đây của Choi và cộng sự [69]. Kết quả chứng tỏ rằng, TiO_2 đã được phân tán thành công vào trong màng. Sự có mặt của TiO_2 có

màu trắng đã làm giảm màu sắc của màng polymer ban đầu và tạo thành màng composite trên cơ sở TiO_2 với màng polymer được tạo thành bằng công nghệ plasma. Ngoài ra, sự khác biệt về màu sắc cũng có thể bởi nguyên nhân từ độ dày màng khác nhau.

Để khẳng định thêm việc phân tán thành công TiO_2 vào trong màng polymer và ảnh hưởng của TiO_2 đến độ dày của màng, đề tài tiến hành các phép đo bề mặt và chiều dày màng bằng kính hiển vi điện tử quét và bản đồ phân bố nguyên tố. Các kết quả được đưa ra trên các Hình 3.4, 3.5, 3.6.



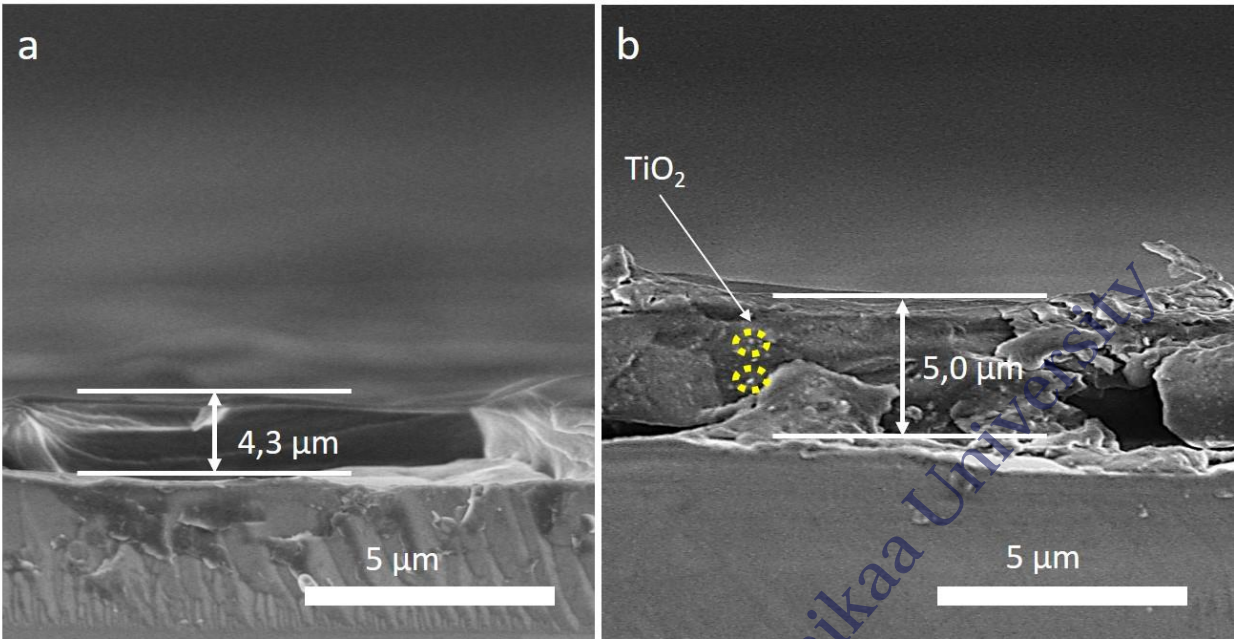
Hình 3.4. Ảnh SEM chụp bề mặt của mẫu màng với (a) 0% TiO_2 và (b) 0,25% TiO_2

Như kết quả thu được trên Hình 3.4a của màng tổng hợp không chứa TiO_2 , bề mặt màng nhìn chung tương đối phẳng. Có một vài vết gợn sóng trên bề mặt, điều đó chứng tỏ việc tổng hợp màng polymer bằng công nghệ plasma. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với Choi cùng cộng sự đã công bố năm 2016 [69]. Phải lưu ý rằng, việc vận hành plasma hoạt động dưới áp suất khí quyển cần điều kiện rất khắt khe về độ tinh khiết của ionic liquid. Nếu ionic liquid có độ tinh khiết thấp nghĩa là có chứa một hàm lượng nước trong ionic liquid sẽ ảnh hưởng đến việc vận hành plasma và chất lượng của màng tạo thành. Màng polymer được tổng hợp trước đây của Choi và cộng sự [69] phải dùng độ tinh khiết cao từ nguồn Sigma-Aldrich. Ở đây chúng tôi sử dụng hoàn toàn nguồn hóa chất từ Trung Quốc với độ tinh khiết thấp hơn nhiều Sigma-Aldrich. Vì thế, việc tổng hợp thành công màng polymer với các điều kiện tại Việt Nam như nguồn hóa chất mang tính thương mại, độ ẩm cao trong không khí là một thành công lớn. Nó đảm bảo việc làm chủ công nghệ tổng hợp

và có thể chuyển giao vận hành tổng hợp với quy mô lớn trong công nghiệp do nguồn nguyên vật liệu nhập từ Trung Quốc thuận lợi và giá thành thấp hơn nhiều so với Sigma-Aldrich.

Hình 3.4b mô tả ảnh SEM chụp bề mặt của mẫu được tổng hợp với hàm lượng khối lượng TiO_2 là 0,25%. Có thể thấy rõ ràng sự khác biệt trên bề mặt của mẫu không có TiO_2 (Hình 3.4a) với màng có chứa TiO_2 (Hình 3.4.b). Độ nhám trên bề mặt của màng chứa TiO_2 cao hơn nhiều so với màng không chứa TiO_2 . Sự không bằng phẳng trên bề mặt màng composite có thể đến từ TiO_2 phân tán vào trong màng chưa thực sự đồng đều hoặc có thể do xúc tác của TiO_2 làm tang độ dày màng tại các điểm chứa TiO_2 . Một nguyên nhân khác cũng có thể xem xét đến là sự phân tán không đều của đám TiO_2 trong quá trình phân tán ban đầu. Tuy nhiên, với kết quả thu được từ kính hiển vi điện tử quét chụp bề mặt, chúng tôi thấy rằng, màng polymer được tổng hợp thành công bằng công nghệ plasma trong điều kiện áp suất khí quyển, độ ẩm cao, thời gian ngắn, và dùng hóa chất với độ tinh khiết chưa cao. Công nghệ này được áp dụng và phân tán thành công TiO_2 vào trong màng.

Để khẳng định hơn nữa việc tổng hợp thành công màng polymer và phân tán thành công TiO_2 vào màng, chúng tôi tiến hành chụp mặt cắt mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét. Kết quả thu được của hai mẫu được đưa ra trên Hình 3.5.

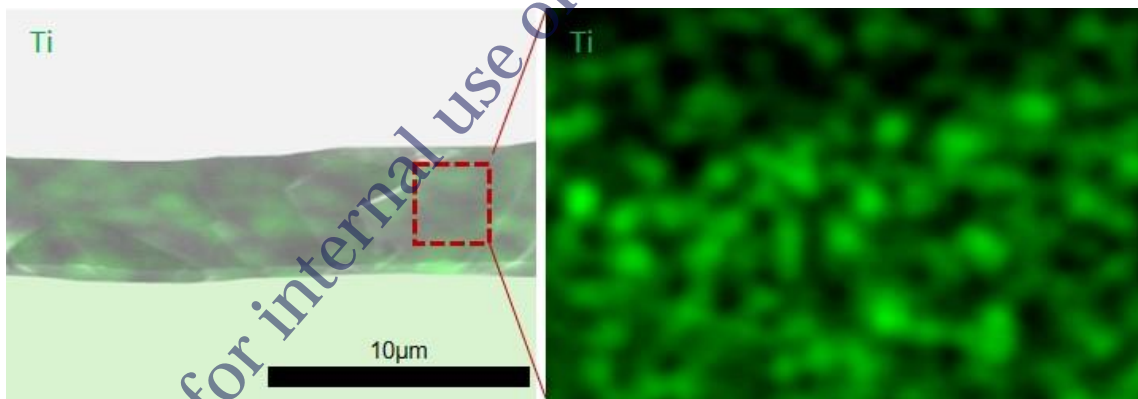


Hình 3.5. Ảnh SEM chụp mặt cắt của mẫu màng với (a) 0%TiO₂ và (b) 0,25% TiO₂

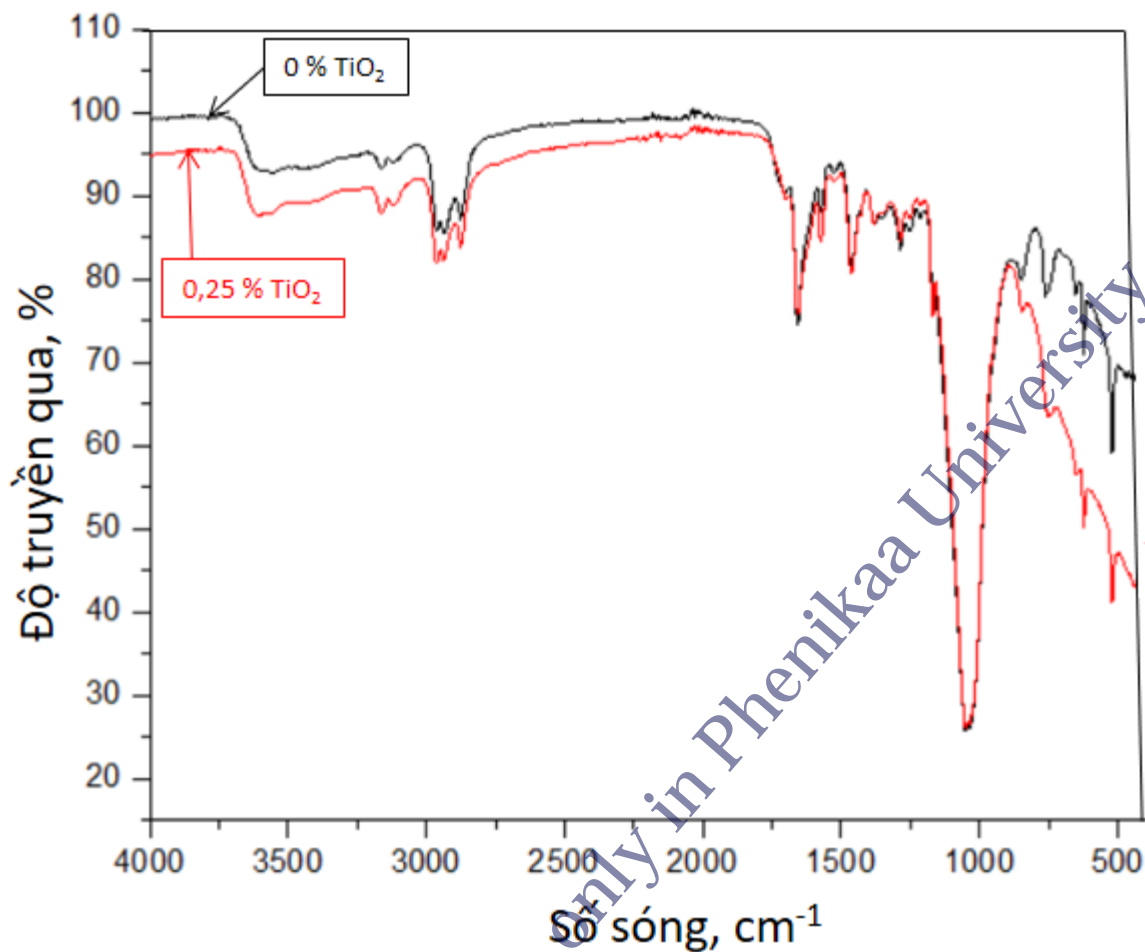
Hình 3.5a mô tả mặt cắt của màng polymer không chứa TiO₂ hay hàm lượng TiO₂ là 0%. Chúng ta có thể thấy rõ ràng bề mặt màng polymer tương đối bằng phẳng. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả chụp bề mặt màng polymer bằng kính hiển vi điện tử quét (Hình 3.4a). Độ dày màng thu được là 4,3 μm. Kết quả này cao hơn 4 μm thu được từ Choi và cộng sự [69]. Điều kiện thí nghiệm về độ ẩm và độ tinh khiết của hóa chất có thể được xem là nguyên nhân gây ra sự khác biệt này. Kết quả cũng chỉ ra rằng, tạp chất trong nguyên vật liệu ban đầu cũng có thể là xúc tác để làm tăng độ dày màng. Kết quả cũng gợi ý rằng, việc thêm TiO₂ vào trong hỗn hợp tiền chất ban đầu sẽ làm tăng độ dày của màng composite thu được. Hình 3.5b mô tả ảnh chụp mặt cắt của màng composite với hàm lượng 0,25% khối lượng TiO₂. Độ dày của màng tăng lên đáng kể từ 4,3 lên 5,0 μm chứng tỏ vai trò của TiO₂ là rất quan trọng. Ngoài ra, ảnh chụp mặt cắt ngang Hình 3.5b cũng cho thấy bề mặt màng composite thu được có độ nhám cao hơn nhiều so với màng không chứa phụ gia TiO₂. Ảnh mặt cắt ngang Hình 3.5 cũng cho thấy sự có mặt của TiO₂ trong màng tổng hợp chứa TiO₂ (Hình 3.5b) so với màng không chứa TiO₂ (Hình 3.5a). Những chấm trắng trong mặt cắt ngang của màng composite chứng tỏ sự phân tán thành công TiO₂ vào màng polymer. Nói cách khác, màng composite đã được tổng hợp thành công bằng công nghệ

plasma. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với ảnh chụp bề mặt và ảnh chụp màu sắc của màng. Việc cải thiện độ dày màng có ý nghĩa quan trọng trong việc cải thiện tính chất cơ lý của màng polymer. Sự có mặt TiO_2 trong màng không chỉ làm tăng tính chất cơ lý mà đồng thời còn làm tăng độ xốp cho màng. Từ đó ngăn chặn khả năng thâm thấu màng của gai cây liti và tăng độ dẫn ion cho màng separator.

Để khẳng định hơn nữa sự phân tán thành công TiO_2 vào trong màng polymer. Chúng tôi tiến hành đo SEM-EDS-mapping để đánh giá sự phân bố TiO_2 trong màng. Kết quả được mô tả trên Hình 3.6. Có thể thấy rằng Ti nguyên tố màu xanh được trải đều trên màng. Kết quả cho thấy, TiO_2 phân bố đồng đều trên màng chế tạo được. Nói một cách khác, màng composite đã được tổng hợp thành công trên cơ sở ionic liquid, triton X-100 và TiO_2 bằng công nghệ plasma. Kết quả này hoàn toàn phù hợp các các kết quả phía trên.



Hình 3.6. Ảnh SEM-EDS-mapping của mẫu chứa 0,25% TiO_2



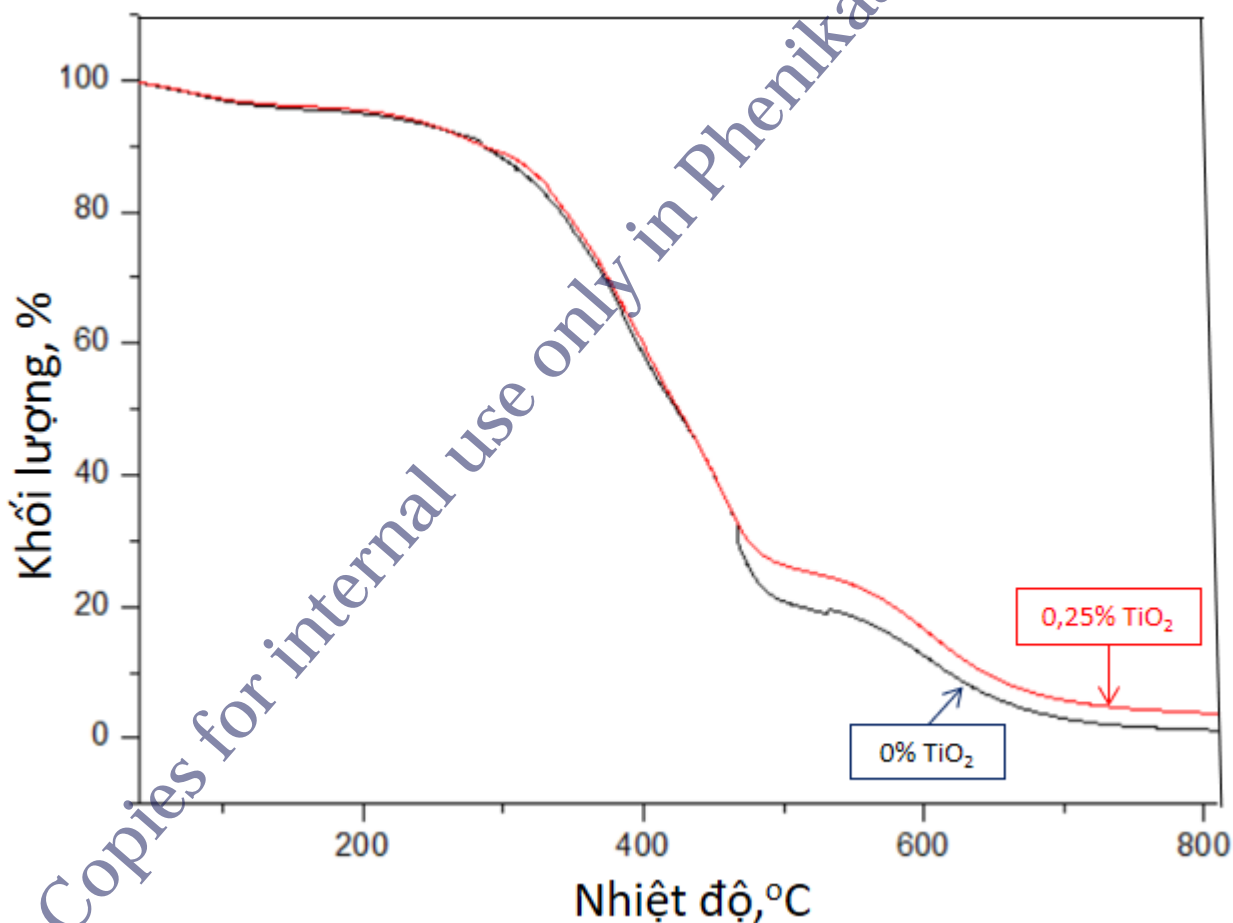
Hình

3.7. Phổ FTIR màng với 0% TiO₂ và 0,25% TiO₂

Hình 3.7 thể hiện ảnh chụp FTIR của các màng chế tạo bằng công nghệ plasma và được so sánh cùng TiO₂. Kết quả thu được của polymer tổng hợp từ ionic liquid và Triton X100, một số pic đặc trưng. Hai dải ở 1725 và 1660 cm⁻¹ trong phổ IR của polymer tổng hợp tương ứng với độ giãn C=O và C=C tương ứng. Trong vùng 1540–1204 cm⁻¹ của polymer, các đỉnh nhỏ, thậm chí dải cường độ cao ở 1511 cm⁻¹, có thể được đặc trưng là dao động kéo dài của nhóm benzenoid trong Triton X100, cũng như CH₃, CH₂ không đối xứng [71,72]. Đỉnh chính của màng polymer được quan sát thấy trong khoảng từ 900 đến 1200 cm⁻¹ (Hình 3.7) tương ứng với pic 1109 cm⁻¹ đối với C–O–C và 1053 cm⁻¹ đối với B–F. Liên kết C–O–C được liên kết với sự hiện diện của các đơn vị etylen oxit trong cấu trúc Triton X-100 [73] trong khi đoạn B–F được gán cho các anion BF₄⁻ trong ionic liquid. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả của nghiên cứu trước đây [69]. Các đỉnh pic

của các mẫu có chứa TiO_2 tương tự với các đỉnh pic của mẫu không chứa TiO_2 . Điều đó chứng tỏ với việc trộn TiO_2 vào hỗn hợp ionic liquid và triton X-100 không ảnh hưởng đến cấu tạo màng polymer. Nói cách khác, không có sự hình thành liên kết giữa TiO_2 và màng polymer. Điều đó gợi ý rằng, không phải toàn bộ TiO_2 được phân tán ban đầu đã đi vào màng polymer. Kết quả cũng chỉ ra rằng, hàm lượng TiO_2 sẽ ảnh hưởng rất lớn đến độ dày, tính chất cơ lý của màng composite tổng hợp được.

Để khẳng định chắc chắn hơn về sự thành công của việc phân tán TiO_2 vào màng polymer của mẫu (b) với 0,25% TiO_2 , chúng tôi tiếp tục khảo sát phổ TGA của 02 màng đã được chế tạo ở trên. Kết quả đo TGA được mô tả trên Hình 3.8.



Hình 3.8. Giảm đồ TGA của màng composite với 0% TiO_2 và 0,25 % TiO_2

Phân tích trọng trường (TGA) của các màng composite được mô tả trên Hình 3.8. Với chất rắn TiO_2 thì sau khi ra nhiệt cho đến khoảng 800 °C thì khối lượng hầu như không có

sự thay đổi. Nhưng với các màng composite thì chúng bắt đầu phân hủy ngay khi tăng nhiệt độ lên, nhưng sai lệch không đáng kể. Đến khoảng nhiệt độ 305 °C màng bắt đầu có sự phân hủy mạnh, kéo dài cho đến nhiệt độ khoảng 475 °C. Sau giai đoạn này thì màng lại phân hủy chậm lại cho đến nhiệt độ khoảng 800 °C thì khối lượng phân tử của màng polymer với 0,25% TiO₂ còn lại cao hơn màng polymer 0% TiO₂ từ 3-5%. Có thể thấy rằng, dư lượng còn lại sau khi phân hủy tồn tại trong tất cả các mẫu. Điều này được giải thích bởi sự tồn tại thành phần gốc flo trong chuỗi polymer có liên kết ngang [74,75]. Với mẫu chứa 0,25% TiO₂ thì % khối lượng cũng tăng cao hơn so với màng không có TiO₂. Kết quả này khẳng định lại sự phân tán thành công TiO₂ vào trong màng composite. Nói cách khác, màng composite đã được tổng hợp thành công bằng công nghệ plasma.

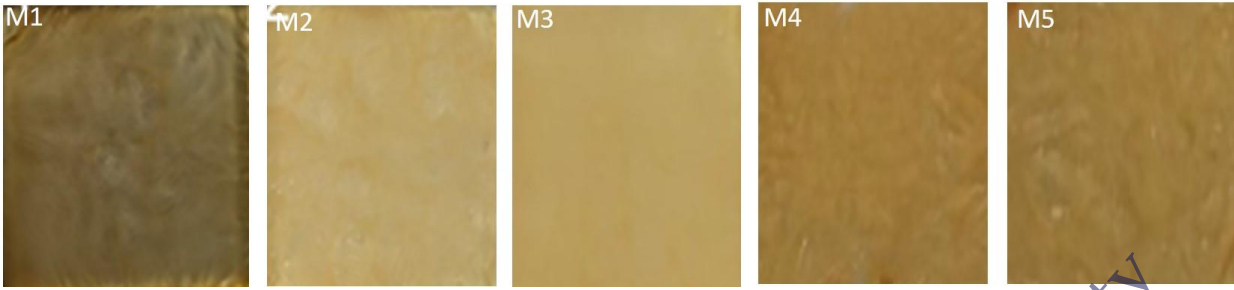
3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂ đến độ dày màng composite

Tiến hành chế tạo các màng composite với các hàm lượng TiO₂ khác nhau từ 0%; 0,25%; 0,65%; 1,0%; 2,0% khối lượng tương ứng với các mẫu M1 đến M5 theo phương pháp chế tạo màng mực 2.1. Tỷ lệ khối lượng hóa chất sử dụng cho mỗi mẫu được tính toán theo bảng phối liệu tạo màng composite bên dưới:

Bảng 3.1: Bảng phối liệu tạo màng composite

Mẫu	Triton X-100, μl	Ionic liquid, μl	L, mg	TiO ₂ , mg	% TiO ₂
M1	50	1000	1263,5	0	0,00
M2	50	1000	1263,5	3,1	0,25
M3	50	1000	1263,5	8,2	0,65
M4	50	1000	1263,5	12,4	1,00
M5	50	1000	1263,5	24,8	2,00

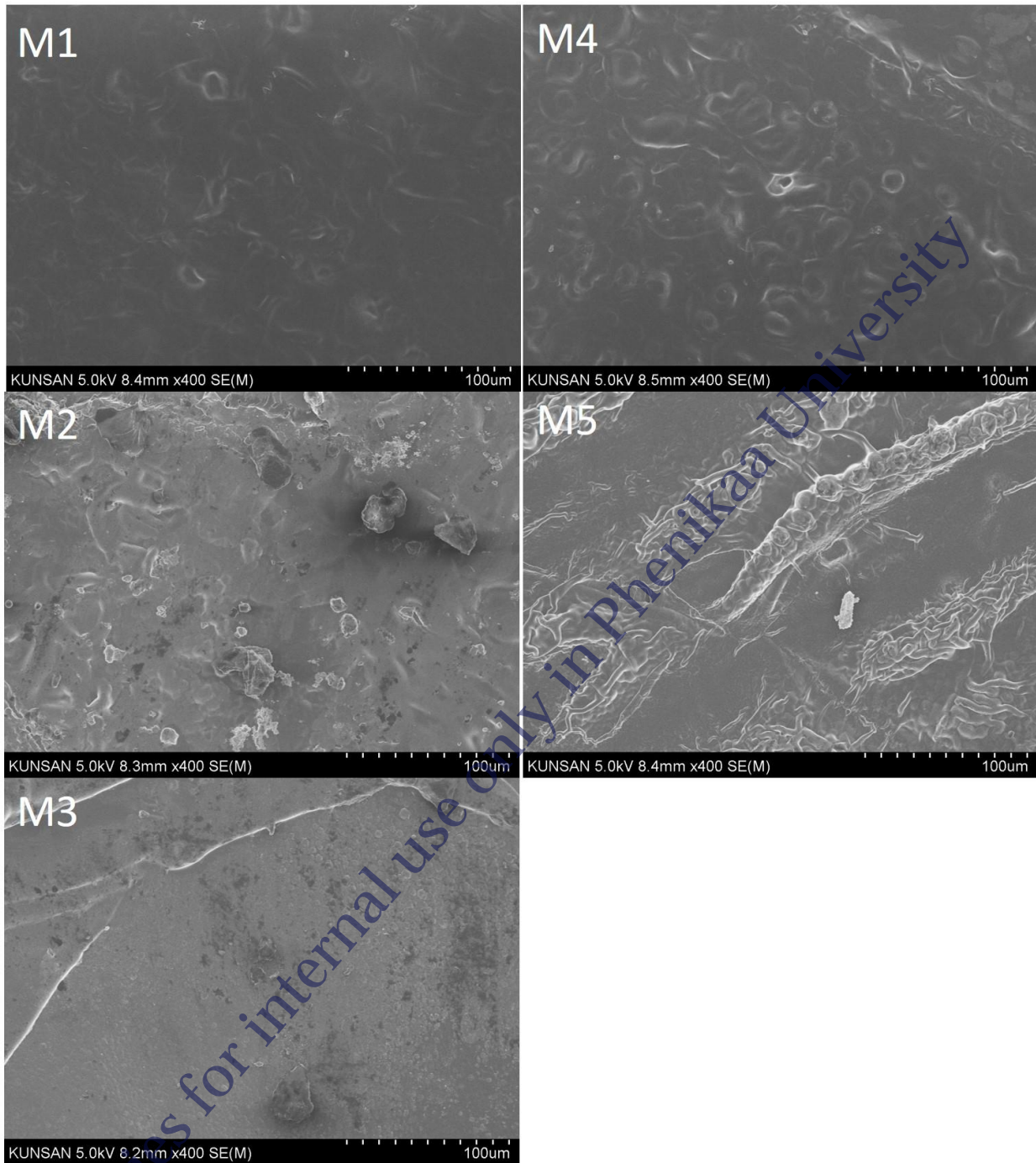
Tương tự như trên, màng composite sau khi tổng hợp được có sự thay đổi màu sắc đáng kể từ M1 đến M5. Kết quả chụp ảnh màu của các mẫu composite được tổng hợp với hàm lượng TiO₂ khác nhau được đưa ra trên Hình 3.9.



Hình 3.9. Hình ảnh màng composite sau khi tổng hợp bằng công nghệ plasma với các hàm lượng TiO_2 khác nhau

Như mô tả trên Hình 3.9, sự thay đổi hàm lượng TiO_2 dẫn đến sự thay đổi màu sắc đáng kể của màng. Với màu cánh gián đậm của M1 sang màu cánh gián nhẹ của M2 và được tăng dần độ đậm của màu cánh gián với việc tăng tỷ lệ TiO_2 từ 0,25 đến 2% khối lượng TiO_2 . Như thảo luận phía trên, sự thay đổi màu sắc có thể được gán cho nguyên nhân từ hàm lượng TiO_2 , độ dày của màng và độ nhám, độ xốp của màng với hàm lượng TiO_2 khác nhau.

Để khẳng định các nhận xét trên, chúng tôi tiến hành chụp bề mặt và mặt cắt ngang của các màng composite bằng kính hiển vi điện tử quét. Kết quả được đưa ra trên Hình 3.10 và Hình 3.11.

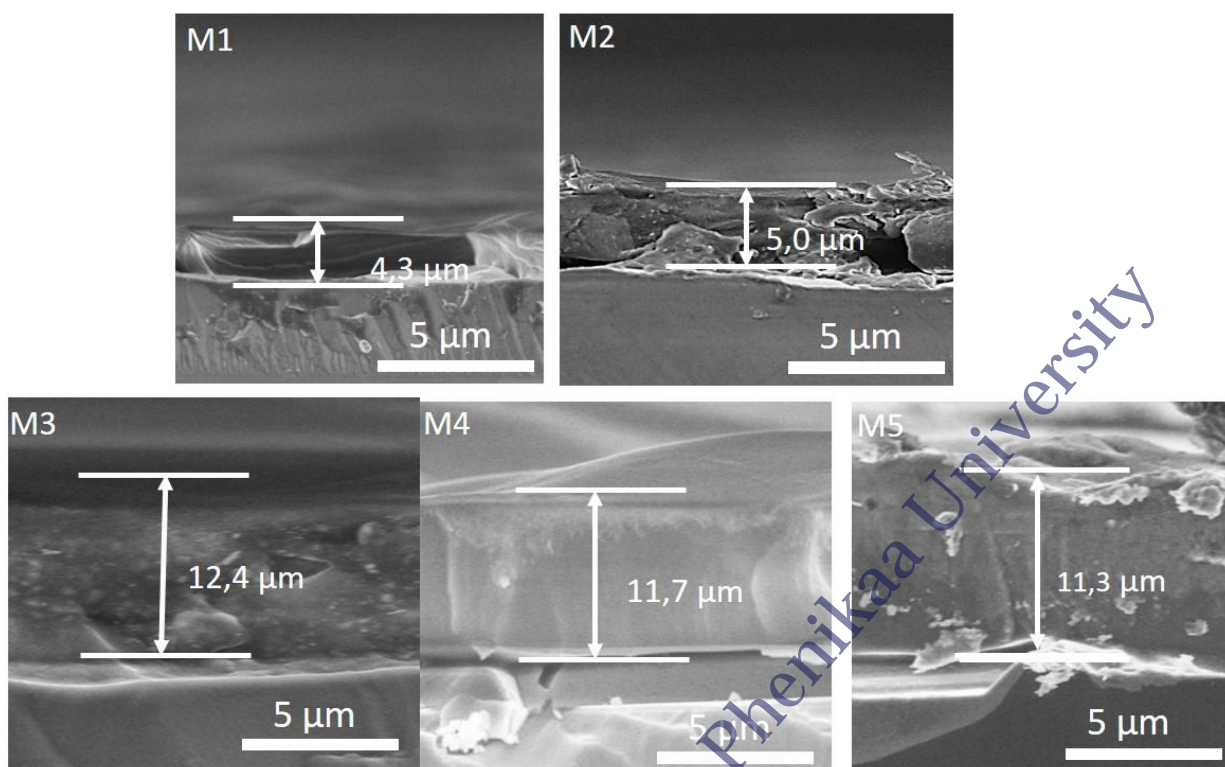


Hình 3.10. Ảnh SEM chụp bề mặt của các màng composite được tổng hợp với các hàm lượng TiO_2 khác nhau

Như mô tả trên Hình 3.10, với sự thay đổi hàm lượng TiO_2 , hình thái bề mặt màng composite cũng thay đổi đáng kể. Độ nhám bề mặt tăng dần với việc tăng dần hàm lượng TiO_2 . Cụ thể, M1 không chứa TiO_2 có bề mặt màng tương đối bằng phẳng. Nói cách khác

độ nhám của mẫu là không cao. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả tổng hợp của Choi cùng cộng sự [69]. Trái ngược với màng không chứa TiO_2 , các màng tổng hợp có chứa TiO_2 tạo thành composite có độ nhám lớn hơn hẳn. Sự có mặt của TiO_2 có thể nhận thấy trên ảnh SEM với các hạt nhỏ màu trắng trên bề mặt màng. Với các tỉ lệ khác nhau từ 0,25 đến 2,0% TiO_2 tương ứng với các mẫu từ M2 đến mẫu M5 thì sự phân bố TiO_2 trên bề mặt màng cũng có sự khác nhau rõ rệt. Ở mẫu M2 cho ta thấy với tỉ lệ 0,25% TiO_2 về khối lượng trong hỗn hợp thì TiO_2 xuất hiện khá ít trên bề mặt màng và độ phân bố cũng không đồng đều, nguyên nhân có thể là do lượng TiO_2 vẫn còn ít dẫn đến chưa đủ % khối lượng để TiO_2 có thể phân tán vào trong màng. Mẫu M3 cho thấy bề mặt tương đối bằng phẳng so với M2, chứng tỏ TiO_2 đã phân bố đồng đều hoặc hàm lượng TiO_2 đã đạt ngưỡng cho phép. Để chứng tỏ điều đó, chúng tôi khảo sát tiếp mẫu M4 và M5 với việc tiếp tục tăng hàm lượng TiO_2 từ 0,65% lên 1,0 và 2,0%. Như kết quả trên Hình 3.10, độ nhám của bề mặt tăng mạnh. Sự tăng độ gồ ghề trên bề mặt chứng tỏ hàm lượng TiO_2 phân tán đã quá mức cho phép của màng polymer. Sự không bằng phẳng này sẽ dẫn tới sự không tốt về độ dẫn ion cũng như sự an toàn cho hoạt động của LiB.

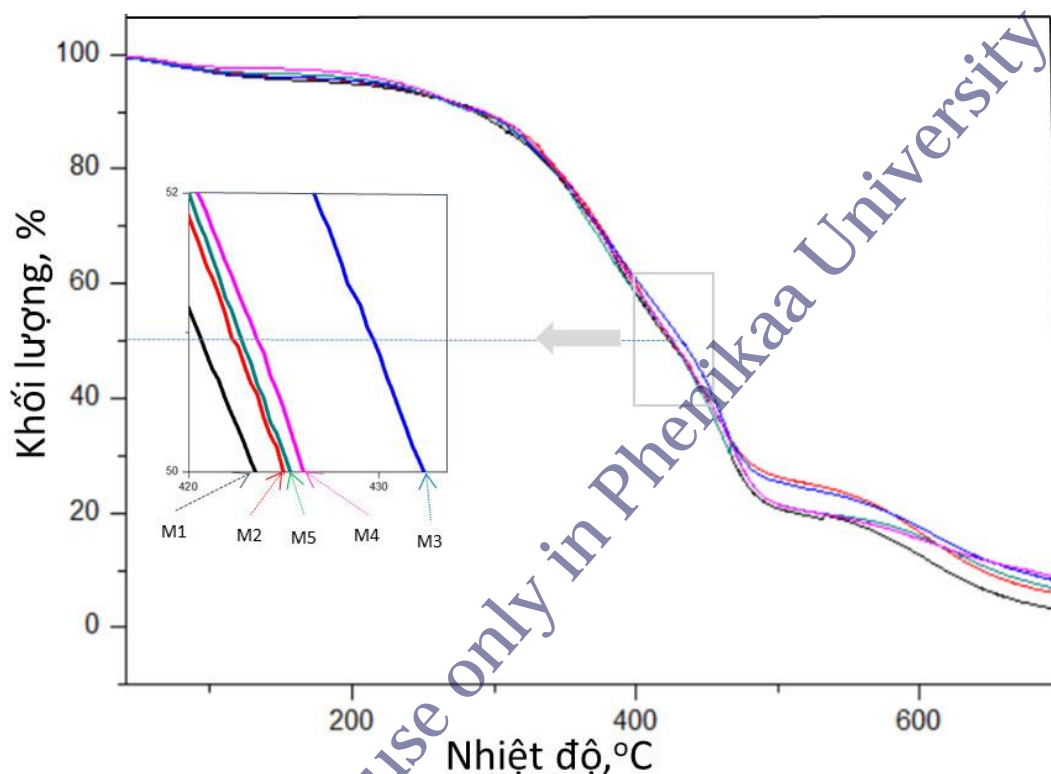
Sự thay đổi về độ nhám trên bề mặt màng composite phần nào giải thích sự khác nhau về màu sắc của các màng nhận được trên Hình 3.9. Sự tăng độ nhám có thể do nguyên nhân bởi sự không đồng đều của TiO_2 trong màng, sự vón cục, tạo đám của TiO_2 trong quá trình phân tán ban đầu.



Hình 3.11. Chụp mặt cắt SEM cross-sectional của các mẫu với hàm lượng TiO_2 khác nhau

Như kết quả trên, có thể thấy với màng tổng hợp không có TiO_2 , độ dày màng đạt được khoảng $4,3 \mu\text{m}$ và rất đều. Tuy nhiên độ dày màng tăng lên dần sau khi thêm khối lượng TiO_2 được phân tán vào màng tăng lên. Cụ thể, độ dày màng composite của M2 chứa $0,25\%$ TiO_2 lên $5,0 \mu\text{m}$, của M3 chứa $0,65\%$ TiO_2 lên tới $12,4 \mu\text{m}$, của M4 ở chứa $1,00\%$ TiO_2 lên tới $11,7 \mu\text{m}$ và của M5 chứa $2,00\%$ TiO_2 lên tới $11,30 \mu\text{m}$. Độ dày này gấp gần 2- 3 lần so với mẫu không chứa TiO_2 . Có thể nhận thấy rằng, độ dày màng composite tăng dần từ $4,3$ lên $12,9 \mu\text{m}$ khi hàm lượng khối lượng TiO_2 tăng từ 0 lên $0,65\%$. Sau đó, độ dày màng giảm dần từ $12,4$ xuống $11,3 \mu\text{m}$ khi hàm lượng khối lượng TiO_2 tiếp tục tăng vượt $0,65\%$. Kết quả cho thấy, hàm lượng TiO_2 ảnh hưởng lớn đến độ dày màng composite. Và điểm tối ưu của hàm lượng khối lượng TiO_2 đạt được là $0,65\%$. Với hàm lượng này, ngoài độ dày màng đạt cao nhất là $12,4 \mu\text{m}$ gấp 3 lần màng không chứa TiO_2 thì độ đồng đều của TiO_2 được phân tán cũng đồng đều nhất, màng phẳng với độ nhám tương đương với mẫu M1 không chứa TiO_2 . Độ dày của màng gợi ý tính chất cơ lý của màng. Theo đó, màng càng

dây tính chất cơ lý càng cao. Sự đồng đều của TiO_2 phân tán hay sự phân tán tốt của TiO_2 quyết định sự ổn định của màng separator khi vận hành LiB. Vì thế màng composite M3 sẽ là lựa chọn tốt cho việc khảo sát tính chất dẫn với định hướng ứng dụng làm màng separator trong LiB.



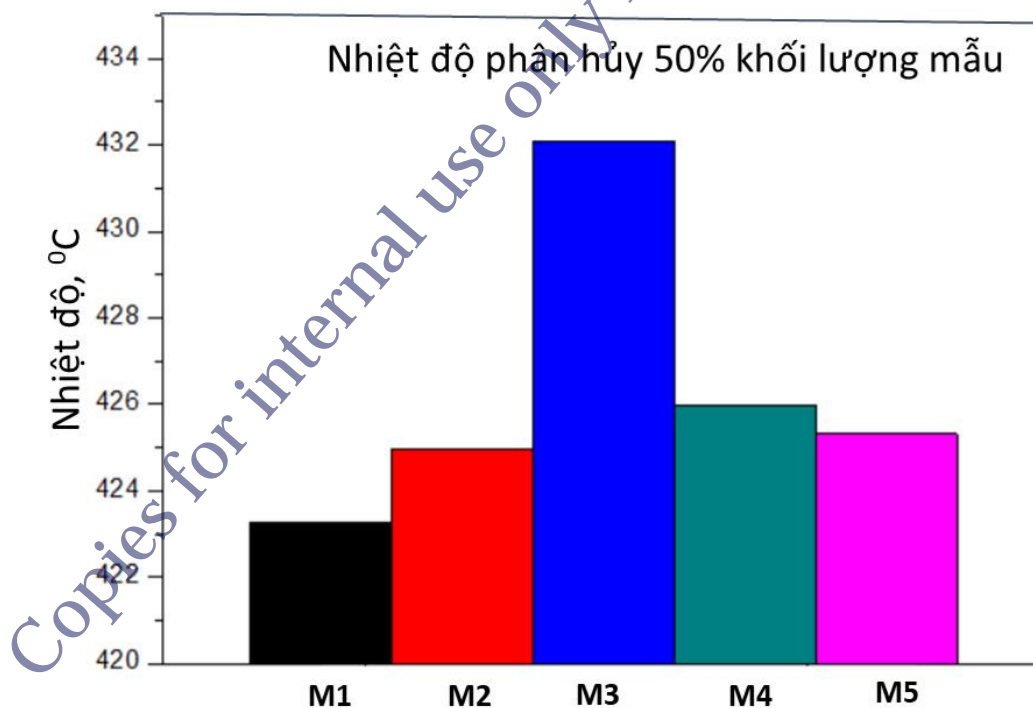
Hình 3.12. Giảm đồ TGA của các màng composite với hàm lượng khối lượng TiO_2 khác nhau

Kết quả phân tích trọng trường (TGA) của các mẫu M1-M5 được mô tả trên Hình 3.12. Kết quả khẳng định lại sự phân tán thành công của TiO_2 vào màng polymer với các hàm lượng khác nhau. Với nhiệt độ phân hủy khoảng 700 °C chúng ta không thấy sự khác biệt lớn giữa các mẫu M2-M5. Điều đó chứng tỏ hàm lượng TiO_2 phân tán vào trong màng là có giới hạn. Tuy nhiên, với sự chênh lệch về hàm lượng phân hủy, chúng ta có thể kết luận rằng, việc phân tán TiO_2 với các hàm lượng khối lượng khác nhau vào màng polymer tổng hợp bằng công nghệ plasma đã thành công.

Xét nhiệt độ phân hủy 50% khối lượng màng của các mẫu từ M1 đến M5 thu được bảng kết quả dưới đây:

Bảng 3.2: Sự phụ thuộc nhiệt độ phân hủy màng composite với hàm lượng TiO₂ khác nhau.

Tên mẫu	Nhiệt độ phân hủy 50% khối lượng, °C
M1	423,27
M2	424,97
M3	432,08
M4	425,98
M5	425,31



Hình 3.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ phân hủy màng composite với hàm lượng TiO₂ khác nhau

Căn cứ bảng kết quả nhiệt độ cần thiết để phân hủy 50% khối lượng màng, chúng tôi đánh giá khi sử dụng TiO_2 độ bền nhiệt của màng composite tăng lên, điều này có thể giải thích do TiO_2 phân tán vào màng tạo nên liên kết giữa polymer- TiO_2 làm tăng mật độ mạng, tăng liên kết giúp màng bền hơn, ngoài ra TiO_2 là hợp chất vô cơ có nhiệt độ nóng chảy 1843 °C (không bị nóng chảy tại nhiệt độ khảo sát) do vậy nó cản trở quá trình cháy giúp màng polymer bền nhiệt hơn. Với mẫu mẫu sử dụng 0,65% TiO_2 khối lượng có độ bền nhiệt tốt nhất tương ứng với nhiệt độ 432,08 °C, điều này phù hợp với giải thích chiều dày màng polymer ứng với hàm lượng TiO_2 sử dụng, do ban đầu khi hàm lượng TiO_2 ít, khả năng phân tán đều TiO_2 vào màng sẽ làm tăng liên kết TiO_2 -polymer giúp tăng mật độ mạng và làm màng bền vững hơn, tuy nhiên khi hàm lượng TiO_2 tăng lên xảy ra hiện tượng lắng và các hạt TiO_2 bị tập hợp lại làm giảm liên kết TiO_2 - polymer nên độ bền của màng không tăng lên và thậm chí bị giảm đi do hiện tượng lắng và dư TiO_2 .

Dựa trên kết quả khảo sát chiều dày màng composite, độ đồng đều của màng composite và khảo sát giản đồ TGA của các mẫu với hàm lượng TiO_2 khác nhau ta có thể lựa chọn hàm lượng 0,65% TiO_2 khối lượng tương ứng với chiều dày lớn nhất của màng và độ bền nhiệt tốt nhất của màng composite để tiến hành chế tạo mẫu đo độ dẫn màng composite đánh giá ảnh hưởng của TiO_2 đến độ dẫn ion của màng.

4. Khảo sát ảnh hưởng của TiO_2 đến độ dẫn ion của màng composite

Trên cơ sở các khảo sát phân trên, chúng tôi lựa chọn hàm lượng 0,65% TiO_2 với mục đích đảm bảo màng có độ dày cao nhất, đồng đều về bề mặt, có độ nhám, xốp và có độ bền nhiệt tốt vượt trội so với các tỷ lệ khác để tiến hành tổng hợp màng so sánh độ dẫn ion với màng composite không có chứa TiO_2 và màng separator thương mại đang sử dụng trên thị trường.

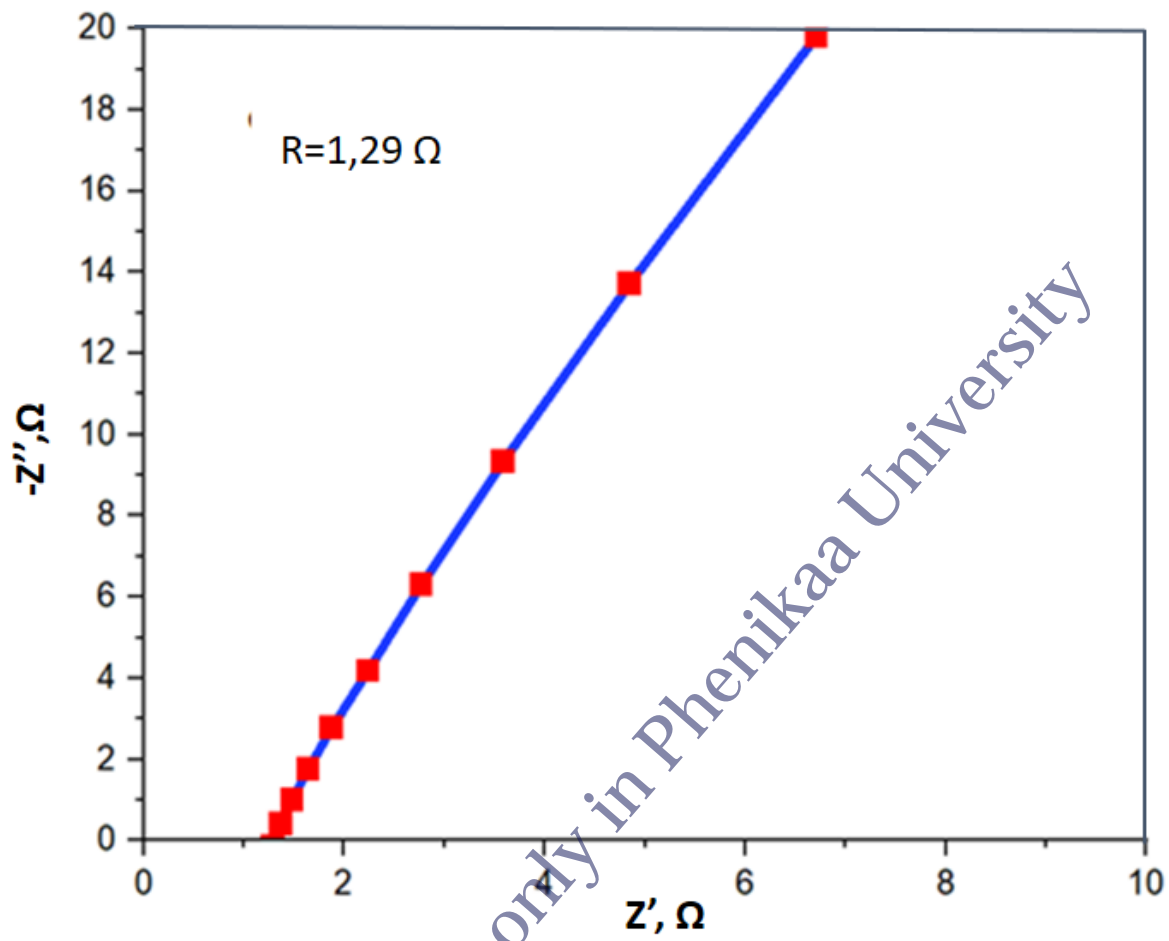
Bảng 3.3: Danh sách màng separator

	Pin 1(M1)	Pin 2 (M2)	Pin 3 (M3)
Separator	Polypropylen	0% TiO_2	0,65% TiO_2

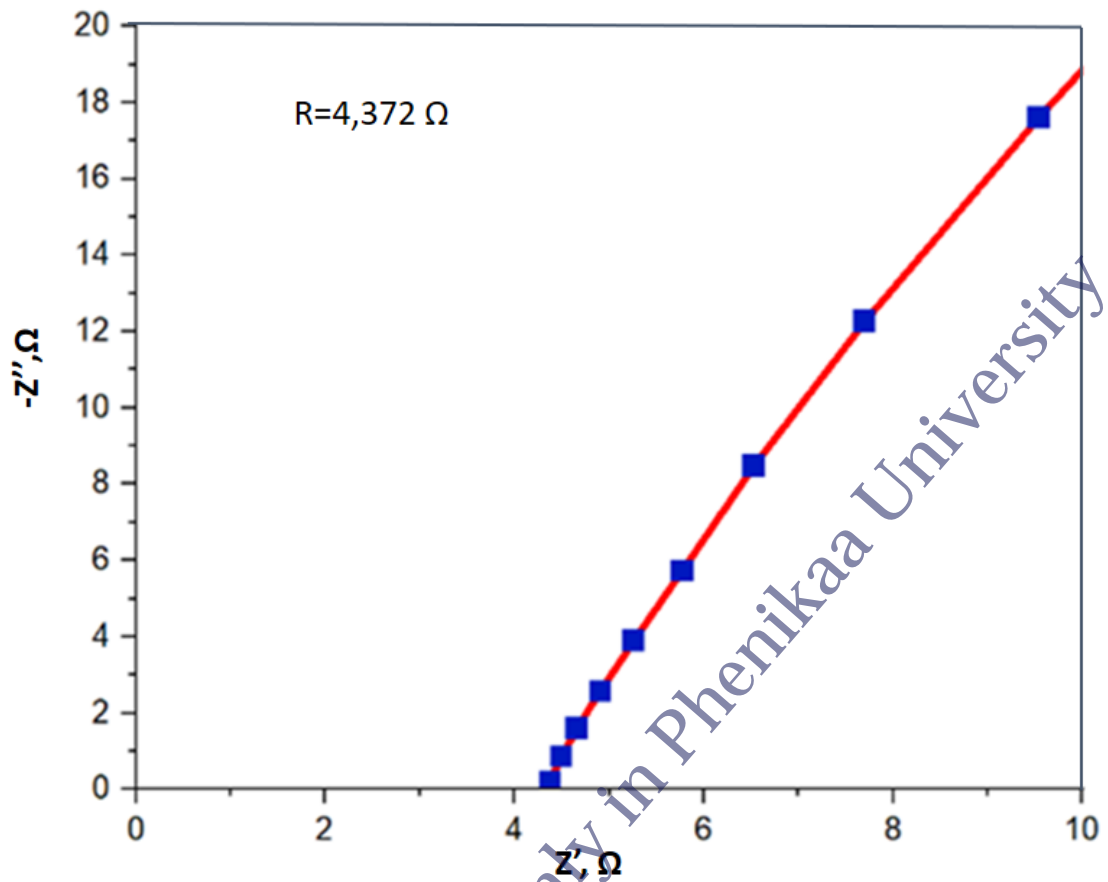
Chúng tôi lưu ý, các phép đo độ dẫn điện được thực hiện bằng cách kẹp màng polymer giữa hai tấm thép không gỉ (SS) (MTI, KOREA). Những tấm này (đường kính 15,6 mm × độ dày 1 mm) trước tiên được rửa cẩn thận nhiều lần bằng axeton trong máy siêu âm trong 10 phút và sau đó sấy khô ở 50 °C trong 2 giờ trong tủ chân không. Tiếp theo, màng polymer tổng hợp được chuyển lên một tấm SS. Sau đó, nhỏ 0,5 mL dung dịch LiPF₆/DMC 1 M lên điện cực đã chuẩn bị. Cuối cùng, các mẫu được kẹp giữa hai điện cực SS trong hộp nhiều lớp bằng nhôm. Sau đó, các pin được chuyển vào máy hút chân không để niêm phong vỏ nhôm nhiều lớp.

Độ dẫn ion của các màng được đo bằng phương pháp quang phổ tổng trở điện hóa (EIS) bằng thiết bị IviumStat. Dữ liệu EIS được thu thập với dải tần từ 100 mHz đến 100 kHz và biên độ là 10 mV đối với điều kiện mạch hở. Biên độ AC 10 mV được áp dụng với tần số quét từ 1 Hz đến 1 MHz. Tất cả các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Phần mềm thu được được trang bị bằng phần mềm Z-View (v2.8d, Scribner Associates, Inc.) có tham chiếu đến mạch tương đương được đề xuất.

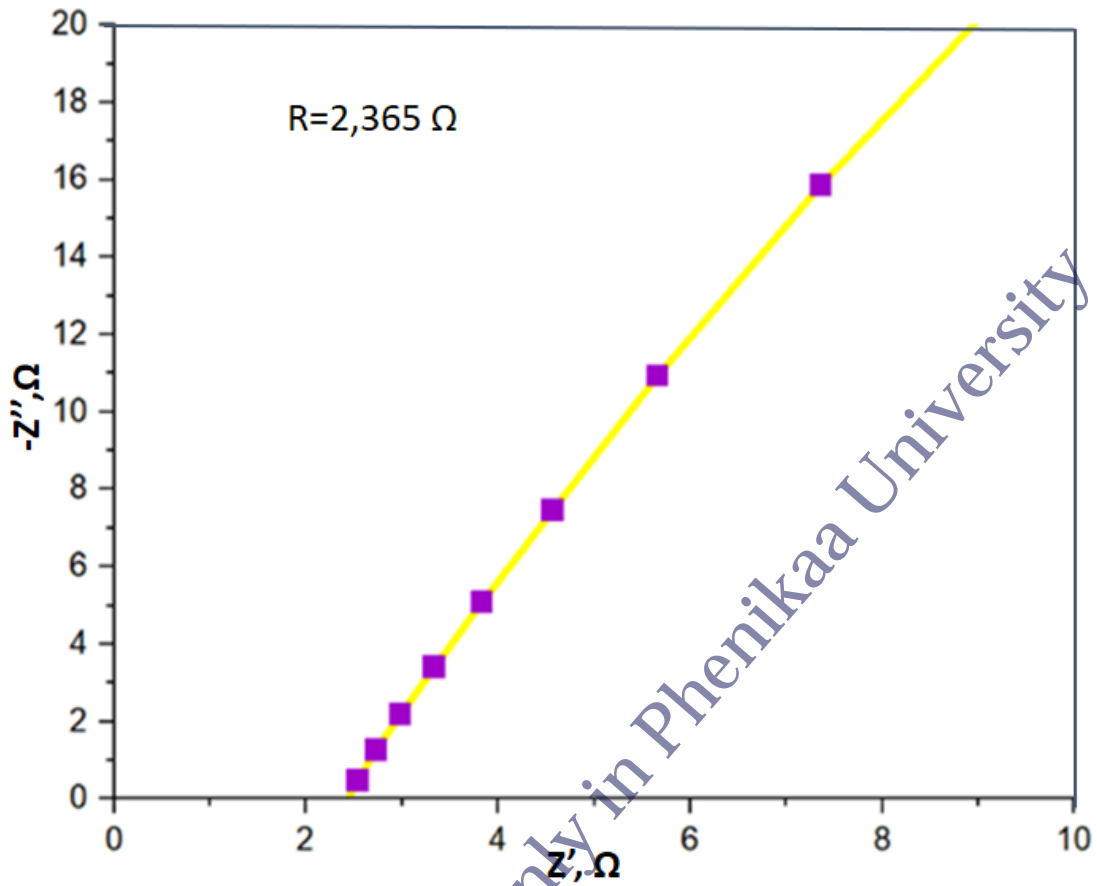
Copies for internal use only in Prelika University



Hình 3.14. EIS của cell với Polypropylen separator



Hình 3.15. EIS của cell với composite chứa 0% TiO_2



Hình 3.16. EIS của cell với composite chứa 0,65% TiO₂

Độ dẫn màng separator được tính theo công thức:

$$\sigma = L / (S \cdot R)$$

Trong đó:

σ : Độ dẫn ion của màng ngăn cách

L: Chiều dày của màng

S: Diện tích của màng

R: Điện trở xác định từ EIS

Chiều dày của các lớp màng separator được đo cụ thể:

- Màng Separator (PP) có chiều dày đo được: 180 μm (0,0018 cm)

- Màng ILs (0% TiO_2) có chiều dày theo kết quả đo SEM: 4,3 μm (0,00043 cm)

Màng ILs (0,65% TiO_2) có chiều dày theo kết quả đo SEM: 12,4 μm (0,00124 cm)

- Diện tích màng tương ứng với diện tích của tấm thép không gỉ (SS): 1,886 cm^2

Từ các số liệu trên và áp dụng công thức tính độ dẫn ion, ta có bảng số liệu sau:

Bảng 3.4: Kết quả tính độ dẫn ion của các màng

Pin	Chiều dày màng L (μm)	Diện tích màng S (cm^2)	Điện trở R (Ω)	Độ dẫn: σ (S cm^{-1})
Polypropylen	180	1,886	1,290	$7,40 \times 10^{-4}$
0% TiO_2	4,3	1,886	2,186	$1,04 \times 10^{-4}$
0,65% TiO_2	12,4	1,886	1,183	$5,56 \times 10^{-4}$

Kết quả đo độ dẫn ion của các màng được thực hiện bởi EIS như Hình 3.14, Hình 3.15 và Hình 3.16. Kết quả phân tích được mô tả trên Bảng 3.4. Chúng ta có thể thấy, độ dẫn của màng không chứa TiO_2 là $1,04 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ và được tăng lên khoảng 5 lần khi cho 0,65% khối lượng TiO_2 ($5,56 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) vào trong màng polymer. Kết quả này có được dựa trên nhiều yếu tố. Trong đó, sự phân tán tốt của TiO_2 trong màng polymer là nhân tố cực kỳ quan trọng trong khi độ dày của màng được cải thiện tăng gấp 3 lần. Sự phân tán tốt của TiO_2 trong màng composite làm tăng độ xốp, độ dày và cuối cùng tăng độ dẫn ion của màng. Kumar cùng cộng sự đã tổng hợp màng PVdF-HFP được pha tạp với các thanh nano TiO_2 và các tiểu micron TiO_2 thương mại làm chất độn [76]. Việc phân tán 5% khối lượng TiO_2 vào màng đã đưa độ dẫn màng tăng lên $\sim 1,11 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ trong khi độ dẫn màng ban đầu không có TiO_2 chỉ đạt $\sim 1,72 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Kết quả cho thấy vai trò của TiO_2 trong việc tăng độ dẫn. Kết quả nghiên cứu trong đề tài này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của Kumar cùng cộng sự. Điều này cũng được khẳng định qua nghiên cứu của

Yang cùng cộng sự [77]. Nói một cách khác, sự bổ sung TiO_2 vào màng polymer tạo thành composite sẽ cải thiện đáng kể độ dẫn của màng tổng hợp được.

So sánh với màng separator thương mại, chúng tôi nhận thấy màng composite có độ dẫn thấp hơn không đáng kể so với màng thương mại trên cơ sở propylene ($7,4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Kết quả chỉ ra triển vọng lớn của việc ứng dụng màng composite làm màng separator trong LiB. Đặc biệt ở đây là công nghệ chế tạo đơn giản, thân thiện môi trường, thời gian tổng hợp ngắn và không cần phải sử dụng hóa chất độc hại.

Copies for internal use only in Phenikaa University

CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Đề tài nghiên cứu tổng hợp thành công màng polymer và composite trên cơ sở ionic liquid, triton X-100 và phụ gia TiO₂ bằng công nghệ plasma. Tính chất của màng được khảo sát qua các phép đo SEM bề mặt, mặt cắt SEM, SEM-EDS mapping, TGA để đánh giá đặc tính màng tổng hợp được, EIS được sử dụng để đánh giá độ dẫn ion của màng composite. Cụ thể:

- Đề tài đã thành công trong việc làm chủ công nghệ tổng hợp màng polymer trên cơ sở ionic liquid và Triton X-100 với độ tinh khiết không cao, sản phẩm thương mại và không đắt bằng công nghệ plasma thân thiện môi trường, thời gian tổng hợp ngắn và không cần sử dụng bất kỳ hóa chất độc hại nào. Đặc biệt, việc tổng hợp được thực hiện tại Việt Nam với điều kiện độ ẩm cao, đây là tiền đề cho việc nâng quy mô sản xuất bởi sử dụng nguyên vật liệu thương mại và chi phí thấp.
- Đề tài đã phân tán thành công TiO₂ vào trong màng polymer với các hàm lượng khác nhau. Độ dày của màng phụ thuộc vào hàm lượng TiO₂ phân tán. Độ dày tối ưu đạt được 12,4 μm tại hàm lượng khối lượng 0,65% TiO₂ trong khi độ dày màng không có TiO₂ đạt 4,3 μm.
- Độ dẫn ion của màng composite với 0,65% khối lượng TiO₂ đạt $5,56 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ cao hơn nhiều so với màng không chứa TiO₂ ($1,04 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) và gần bằng so với màng thương mại ($7,40 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Với các đặc tính độ dày và tính chất cơ lý cải thiện, độ xốp nâng cao màng composite được tổng hợp trong nghiên cứu này có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng làm màng separator của LiB.

Kiến nghị:

- Các kết quả thu được trong nghiên cứu này ban đầu phù hợp với định hướng ứng dụng làm màng separator trong LiB. Tuy nhiên, cần thêm khảo sát các đặc tính như tính chất cơ lý, độ xốp của màng cũng như đánh giá hiệu quả của màng trong hoạt động của LiB.

- Các đặc tính khác của màng như độ thấm thấu, thấm khí, v.v. là các đặc tính quan trọng của màng separator cần được khảo sát kỹ thêm ở các nghiên cứu sau
- Độ dẫn ion của màng đạt được vẫn thấp hơn so với màng thương mại. Vì thế cần nghiên cứu cải tiến như thay đổi loại ionic liquid, surfactant, hay chất phụ gia khác để tăng được độ dẫn của màng.

Copies for internal use only in Phenikaa University

CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN VĂN

Ngoc Hung Vu, Hai-Linh Thi Dang, Hong-Ha Thi Vu, Nang Xuan Ho, **Viet-Cuong Tran**, Dang Thanh Tran, Van-Duong Dao*, “Synthesis and evaluation of electrochemical properties of layered-spinel $\text{Li}_3\text{MnTiO}_{4+z}$ cathode material applied for Li-ion batteries”, *Inorganic Chemistry Communications* 2022, 144, 109861.

Copies for internal use only in Phenikaa University

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] X. D. Zhang and J. L. Li, *Ionics*, 2014, 20, 1651–1663.
- [2] C. P. Sandhya, B. John and C. Gouri, *Ionics*, 2014, 20, 601– 620.
- [3] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua and M. Ouyang, *J. Power Sources*, 2013, 226, 272–288.
- [4] H. Zhao, Z. H. Wang and P. Lu, *Nano Lett.*, 2014, 14, 6701– 6710.
- [5] Y. Cho, P. Oh and J. Cho, *Nano Lett.*, 2013, 13, 1145–1152.
- [6] B. L. Ellis, K. T. Lee and L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 691–714.
- [7] G. Hantier, A. Jain, S. P. Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe and G. Ceder, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3495–3508.
- [8] H. Xia, H. Wang, W. Xiao, L. Lu and M. O. Lai, *J. Alloys Compd.*, 2009, 480, 696–701.
- [9] J. Ahn, D. Susanto, J.-K. Noh, G. Ali, B. W. Cho, K. Y. Chung, J. H. Kim and S. H. Oh, *J. Power Sources*, 2017, 360, 575–584.
- [10] Z. Chen, D. Chao, J. Lin and Z. Shen, *Mater. Res. Bull.*, 2017, 96, 491–502.
- [11] H. Zhang, B. M. May, J. Serrano-Sevillano, M. CasasCabanas, J. Cabana, C. Wang and G. Zhou, *Chem. Mater.*, 2016, 30, 692–699.
- [12] H. Zhang, K. Karki, Y. Huang, M. S. Whittingham, E. A. Stach and G. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 1421–1430
- [13] T. H. Hwang, Y. M. Lee, B. S. Kong, J. S. Seo and J. W. Choi, *Nano Lett.*, 2012, 12, 802.
- [14] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala and G. Yushin, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 353–358.
- [15] J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J. P. Peres, D. Talaga, M. Couzi and J. M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 1765–1774.

- [16] X. Li, J. Zhu, Y. Fang, W. Lv, F. Wang, Y. Liu and H. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, 817, 1–8.
- [17] S. Yang, Q. Wang, J. Miao, J. Zhang, D. Zhang, Y. Chen and H. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 444, 522–529.
- [18] H. D. Yoo, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon and D. Aurbach, *Mater. Today*, 2014, 17, 110–121.
- [19] A. J. Gmitter, I. Plitz and G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159, A370.
- [20] H. Duncan, N. Salem and Y. Abu-Lebdeh, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160, A838–A848.
- [21] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob and D. Aurbach, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 9938–9954.
- [22] Q. Wang, P. Pechy, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar and M. J. Grätzel, *Power Sources*, 2005, 146, 813–816.
- [23] M. Haregewoin, A. S. Wotango and B. J. Hwang, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1955–1988.
- [24] P. Arora and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 4419–4462.
- [25] A. Manuel Stephan, *Eur. Polym. J.*, 2006, 42, 21–42.
- [26] W. K. Shin and D. W. Kim, *J. Power Sources*, 2013, 226, 54–60
- [27] M. S. Wu, P. Chiang, J. C. Lin and Y. S. Jan, *Electrochim. Acta*, 2004, 49, 1803–1812.
- [28] I. Uchida, H. Ishikawa, M. Mohamed and M. Umeda, *J. Power Sources*, 2003, 119–121, 821–825.
- [29] J. Syzdek, M. Armand, M. Gizowska, M. Marcinek, E. Sasim, M. Szafran and W. Wieczorek, *J. Power Sources*, 2009, 194, 66–72.
- [30] H. S. Jeong, D. W. Kim, Y. U. Jeong and S. Y. Lee, *J. Power Sources*, 2010, 195, 6116–6121.

- [31] Y. S. Lee, Y. B. Jeong and D. W. Kim, *J. Power Sources*, 2010, 195, 6197–6201.
- [32] J. Nunes-Pereira, A. C. Lopes, C. M. Costa, R. Leones, M. M. Silva and S. Lanceros-Mendez, *Electroanalysis*, 2012, 24, 2147–2156.
- [33] J. Nunes-Pereira, A. C. Lopes, C. M. Costa, L. C. Rodrigues, M. M. Silva and S. Lanceros-Mendez, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, 689, 223–232.
- [34] A. C. Lopes, R. Goncalves, C. M. Costa, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. Neves I and S. Lanceros-Mendez, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, 12, 1–7.
- [35] C. M. Costa, M. M. Silva and S. Lanceros-Mendez, *RSC Adv.*, 2013, 3, 11404–11417.
- [36] W. Liu, J. Chen, Z. Chen, K. Liu, G. Zhou, Y. Sun, M. S. Song, Z. Bao and Y. Cui, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, 1701076.
- [37] M. A. Osman, V. Mittal and H. R. Lusti, *Rapid Commun.*, 2004, 25, 1145–1149.
- [38] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33, 1119–1198
- [39] J. W. Cho and D. R. Paul, *Polymer*, 2001, 42, 1083–1094.
- [40] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu and T. C. Chung, *Chem. Mater.*, 2008, 13, 3516–3523.
- [41] W. Li, X. Li, A. Yuan, X. Xie and B. Xia, *Ionics*, 2016, 22, 2143–2149.
- [42] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 2001, 414, 359
- [43] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* 2008, 451, 652.
- [44] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4419
- [45] S. Santhanagopalan, Z. Zhang in *Batteries for Sustainability. Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (Ed.: R. J. Brodd), Springer, New York, 2013, Chap. 6, pp. 135.
- [46] S. S. Zhang, *J. Power Sources* 2007, 164, 351
- [47] R. Spotnitz in *Handbook of Battery Materials* (Eds.: C. Daniel, J. O. Besenhard), Wiley-VCH, Weinheim, 2011, Chap. 20, pp. 693.

- [48] K. K. Patel, J. M. Paulsen, J. Desivestro, J. Power Sources 2003, 122, 144.
- [49] T. Fujii, T. Mochizuki, US Patent 5,759,678, 1998
- [50] M. Yang, J. Hou, Membranes 2012, 2, 367
- [51] R. T. Chen, C. K. Saw, M. G. Jamieson, T. R. Aversa, R. W. Callahan, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 53, 471.
- [52] G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, S. Pendalwar, J. Power Sources 1999, 77, 34.
- [53] F. Laman, M. A. Gee, J. Denovan, J. Electrochem. Soc. 1993, 140, L51.
- [54] W. C. Yu, S. E. Hux, US Patent 5,952,120, 1999.
- [55] H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druin, S. G. Plovon, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1974, 13, 2
- [56] M. S. K. Chong, C. N. Lee, S. H. Teoh, Materials Science and Engineering C- Biomimetic and Supramolecular Systems, 2007, 27, 309–312.
- [57] P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N. Huang, Materials Science and Engineering R- Reports, 2002, 36, 143–206.
- [58] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008, 266, 3086–3090.
- [59] F. S. Denes, S. Manolache, Progress in Polymer Science, 2004, 29, 815–885.
- [60] S. M. Desai, R. P. Singh, Surface modification of polyethylene. Long Term Properties of Polyolefins, 2004, 169, 231–293.
- [61] T. Desmet, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, E. Schacht, P. Dubruel, Biomacromolecules, 2009, 10, 2351–2378.
- [62] B. Eliasson, U. Kogelschatz, IEEE Transactions on Plasma Science, 1991, 19, 1063–1077
- [63] R. Foest, M. Schmidt, K. Becker, International Journal of Mass Spectrometry, 2006, 248, 87–102.

- [64] R. M. France, R. D. Short, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1997, 93, 3173–3178.
- [65] A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2005, 38, R1–R24.
- [66] V. I. Gibalov, G. J. Pietsch, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2000, 33, 2618–2636.
- [67] N. Gomathi, A. Sureshkumar, S. Neogi, *Current Science*, 2008, 94, 1478–1486.
- [68] J.A. Barry, M. C. G. Silva, V. K. Popov, K. M. Shakesheff, S. M. Howdle, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2006) 364, 249–261
- [69] Q. C. Tran, V.-T. Bui, V.-D. Dao, J.-K. Lee, H.-S. Choi, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8, 16125
- [70] V.-D. Dao, S. H. Ko, H.-S. Choi, J.-K. Lee, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 14023
- [71] T. A. Kareem, A. A. Kaliani, *Ionics*, 2013, 19, 1559–1565.
- [72] L. Yang, J. Zhu, D. Xiao, *RSC Adv*, 2012, 2, 8179– 8188.
- [73] A. G. Patil, A. M. Shanmugharaj, S. Anandhan, *Powder Technol*, 2015, 272, 241–249.
- [74] V. T. Bui, H. S. Lee, J. H. Choi, H. S. Choi, *Data Brief*, 2015, 5, 990–994.
- [75] Shalu, V. K. Singh, R. K. Singh, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 7305–7318.
- [76] A. Subramania, N. T. K. Sundaram, G. V. Kumar, *J. Power Sources* 2006, 153, 177
- [77] H. Wang, T. Wang, S. Yang, L. Fan, *Polymer* 2013, 54, 6339

Copies for internal use only in Phenikaa University