

SỞ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ TP.HCM
TRUNG TÂM THÔNG TIN VÀ THỐNG KÊ KH & CN



BÁO CÁO PHÂN TÍCH XU HƯỚNG CÔNG NGHỆ

Chuyên đề:

SIÊU TỤ ĐIỆN CÔNG NGHỆ NANO THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG VÀ XU HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG TIẾT KIỆM NĂNG LƯỢNG VÀ ỔN ĐỊNH NGUỒN ĐIỆN



Biên soạn: Trung tâm Thông tin và Thống kê Khoa học và Công nghệ

Với sự cộng tác của:

- TS. Đỗ Hữu Quyết, CN. Trần Phước Toàn
- Trung tâm Nghiên cứu Triển khai – Ban Quản lý Khu CNC TP. HCM

TP.Hồ Chí Minh, 05/2017

MỤC LỤC

I. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG SIÊU TỤ ĐIỆN TRÊN THẾ GIỚI VÀ VIỆT NAM	3
1. Tình hình nghiên cứu siêu tụ điện nói chung trên thế giới	3
2. Tình hình nghiên cứu siêu tụ điện ở Việt Nam và trung tâm nghiên cứu triển khai, khu CNC - TPHCM.....	4
3. Đặc điểm và một số ứng dụng của siêu tụ điện	5
II. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU SIÊU TỤ ĐIỆN TRÊN CƠ SỞ SỐ LIỆU SÁNG CHẾ QUỐC TẾ.....	9
1. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về nghiên cứu siêu tụ điện theo thời gian.	9
2. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về nghiên cứu siêu tụ điện ở các quốc gia	10
3. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về siêu tụ điện theo các hướng nghiên cứu	12
4. Giới thiệu một số sáng chế:.....	14
III. GIỚI THIỆU SIÊU TỤ ĐIỆN CÔNG NGHỆ NANO MỚI PHÁT TRIỂN TẠI TRUNG TÂM NGHIÊN CỨU TRIỂN KHAI – BAN QUẢN LÝ KHU CÔNG NGHỆ CAO TP.HCM	17
1. Giới thiệu siêu tụ điện dẻo công nghệ Nano.....	17
2. Kết quả kiểm tra sản phẩm siêu tụ điện công nghệ nano so với các sản phẩm thương mại trên thị trường hiện nay.....	18
2.1 Hình ảnh siêu tụ điện.....	18
2.2 Kiểm tra điện dung và điện áp	18
2.3 Kiểm tra tuổi thọ nạp xả.....	19
2.4 Kiểm tra lưu giữ điện áp trong 1 ngày	20
2.5 Kiểm tra nhiệt độ làm việc	21
2.6 Nội trở và mạch điện tương đương	21
2.7 So sánh các thông số Stack bipolar 3 tụ.....	24
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	27

SIÊU TỤ ĐIỆN CÔNG NGHỆ NANO THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG VÀ XU HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG TIẾT KIỆM NĂNG LƯỢNG VÀ ỔN ĐỊNH NGUỒN ĐIỆN

I. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG SIÊU TỤ ĐIỆN TRÊN THẾ GIỚI VÀ VIỆT NAM

1. Tình hình nghiên cứu siêu tụ điện nói chung trên thế giới

Siêu tụ điện (tiếng Anh là supercapacitor, electrochemical capacitor hay ultracapacitor) có thể được coi là một mô hình lưu trữ điện trung gian giữa pin (công suất thấp/năng lượng cao) và tụ điện (công suất cao/năng lượng thấp)

Nhằm tăng khả năng thâm nhập thị trường, đáp ứng nhu cầu đa dạng cho nhiều ứng dụng công nghệ khác nhau (máy tính, thiết bị công cụ cầm tay, thiết bị lưu trữ điện gia dụng và công nghiệp, hệ thống lưu trữ điện trong các phương tiện giao thông vận tải...) cũng như tiếp tục cải thiện các thông số vận hành, nhiều nghiên cứu về siêu tụ đang thu hút sự đầu tư mạnh mẽ của các công ty, tập đoàn lớn trên thế giới cũng như các trung tâm nghiên cứu, trường đại học ở nhiều nước. Hiện nay, siêu tụ điện nhóm hybrid capacitor (siêu tụ thế hệ mới nhất) đang thu hút sự quan tâm đặc biệt do có thể kết hợp được nhiều ưu điểm của các dạng siêu tụ thế hệ trước cùng với các tính năng nổi bật đặc thù của tụ điện truyền thống và pin/ắc quy, cũng như có thể cung cấp những tính năng vận hành đặc biệt cho các yêu cầu chuyên dụng. Nhóm siêu tụ này có thể được chia ra thành 3 phân nhóm nhỏ dựa trên đặc tính của electrode (điện cực) bao gồm composite, asymmetric và battery-type.

- *Asymmetric electrode*: với dạng siêu tụ này, 2 điện cực dương và âm được chế tạo từ những vật liệu khác nhau. Thông thường, polymer dẫn điện được chọn làm điện cực dương trong khi carbon hoạt tính làm điện cực âm [1]. Sự kết hợp này dẫn đến dạng siêu tụ này có chỉ số mật độ công suất và năng lượng cao hơn siêu tụ dạng double – layer và có tuổi thọ sử dụng cao hơn siêu tụ dạng pseudo [9-11].

- *Battery – type electrode*: siêu tụ ở dạng này có cấu trúc tương tự với asymmetric electrode. Điểm khác biệt duy nhất là 1 điện cực hoạt động theo cơ chế siêu tụ (vật liệu thường sử dụng carbon hoạt tính) và 1 còn lại hoạt động theo cơ chế của battery (vật liệu thường dùng là nickel hydroxide, chì dioxide, hoặc LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)). Cấu trúc siêu tụ dạng này được cho là có thể kết hợp được ưu điểm nổi bật của battery (khả năng tích trữ năng lượng cao) với các đặc điểm nổi bật của siêu tụ (mật độ công suất lớn, tuổi thọ dài, thời gian nạp nhanh) [12-14].

- *Composite electrode*: Hai nhóm trên tối ưu hóa các đặc tính của tụ điện dựa trên thiết kế hai bản cực tụ sử dụng các loại điện cực khác nhau. Vì thế điều quan trọng vẫn là phải tìm ra được vật liệu tốt để làm điện cực. Loại vật liệu đang được

chú trọng phát triển trên thế giới cho linh kiện dự trữ năng lượng nói chung và siêu tụ điện nói riêng là vật liệu composite của những dạng vật liệu carbon (đặc biệt là CNTs [18]) và polymer dẫn điện hoặc oxide kim loại hay một số các vật liệu ở dạng nano. Đặc điểm nổi bật của loại điện cực dạng này là kết hợp được cả 2 nguyên lý tạo ra điện dung (tĩnh điện và điện hóa). Vật liệu carbon tạo ra điện dung qua cơ chế double – layer, đồng thời cũng đóng vai trò là hệ khung có diện tích bề mặt riêng lớn để các vật liệu khác bám dính lên, qua đó tạo ra điện dung cho siêu tụ qua cơ chế giả điện dung. Trong đó, hệ điện cực composite được nghiên cứu khá kỹ và cho những kết quả tốt là hệ CNT – polypyrrole, graphene/polyaniline nanofiber hay graphene/MnO₂ với những tính năng vượt trội khi so sánh với điện cực chế tạo đơn thuần từ CNT hay polypyrrole đơn lẻ [4-6]. Một số công trình được công bố gần đây cũng cho những kết quả tương đối khả quan cho hệ composite CNT – polyaniline [7] hoặc nano Si – polyaniline (PANI) [8].

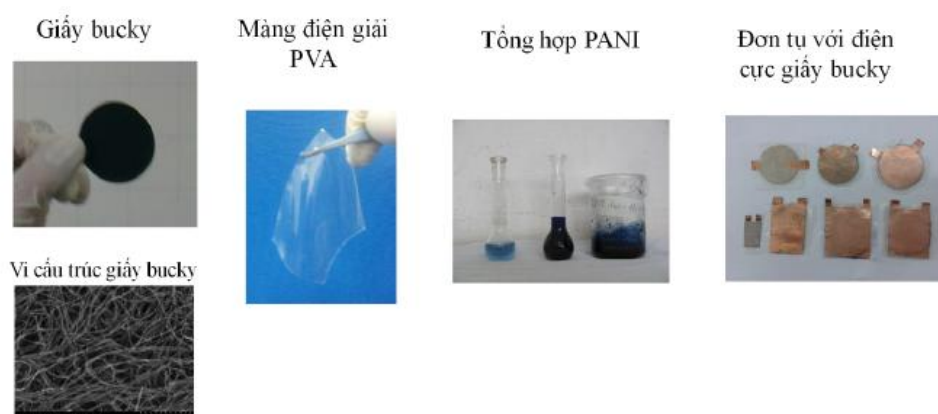
Ngoài điện cực đóng vai trò rất quan trọng trong việc quyết định độ lớn của điện dung và nguyên lý hoạt động của siêu tụ, 2 thành phần cơ bản khác trong cấu trúc siêu tụ cũng có những ảnh hưởng quan trọng tới hiệu quả hoạt động của toàn bộ linh kiện, đó là chất điện giải và màng ngăn cách. Chất điện giải sử dụng trong siêu tụ thông thường ở dạng lỏng, có thể là dung môi hữu cơ hoặc ở dạng dung dịch nước. Tuy nhiên, điều này tạo ra nhiều hạn chế trong quá trình sử dụng và bảo quản nên gần đây, các chất điện giải dẻo đã và đang được nghiên cứu, sử dụng để thay thế cho các chất điện giải lỏng truyền thống. Chất điện giải dẻo cùng với điện cực, điện cực dẫn dẻo sẽ tạo ra siêu tụ dẻo, một sản phẩm đang thu hút sự quan tâm rất lớn các nghiên cứu hiện nay bởi các ứng dụng tiềm năng của nó trong linh kiện điện tử, xe điện, năng lượng tái tạo ...

2. Tình hình nghiên cứu siêu tụ điện ở Việt Nam và trung tâm nghiên cứu triển khai, khu CNC - TPHCM

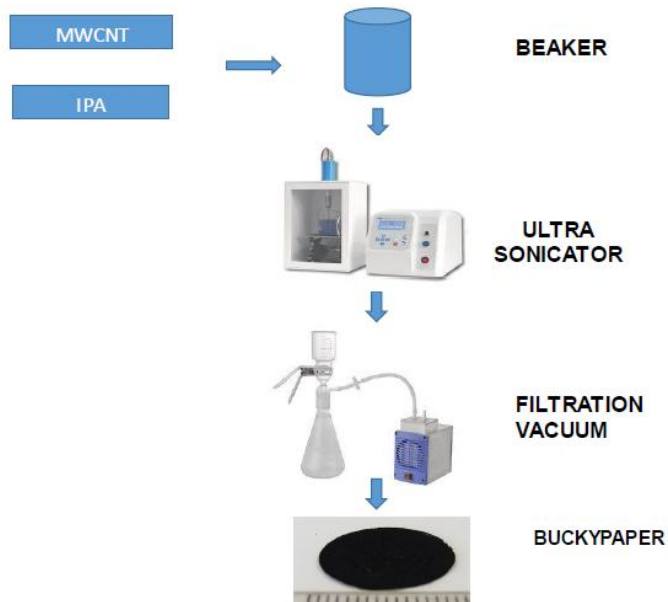
Do sự hấp dẫn của thị trường siêu tụ, nghiên cứu về vật liệu cho loại linh kiện này cũng đã được chú ý ở Việt Nam. Đã có một số công bố nghiên cứu về chế tạo vật liệu MnO₂ làm điện cực theo cơ chế giả điện dung, trong đó đáng chú ý là công bố kết quả điện dung 199 F/g của nhóm nghiên cứu ở Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, thuộc Đại Học Quốc Gia Thành Phố Hồ Chí Minh [36]. Ngoài ra, cũng đã có nghiên cứu về vật liệu cho điện cực lớp kép, sử dụng cấu trúc thớ nano (nanofibrillar) [37]. Nhìn chung, nghiên cứu về tụ điện ở Việt Nam mới dừng lại ở chế tạo và khảo sát một số vật liệu khá phổ biến để làm điện cực. Cho nên, để phát triển công nghệ siêu tụ điện ở nước ta, sẽ rất cần những nghiên cứu sâu hơn về vật liệu mới cũng như nghiên cứu chế tạo linh kiện hoàn chỉnh.

Trên tinh thần này, trung tâm nghiên cứu triển khai thuộc khu CNC – TPHCM đã có những nghiên cứu quan trọng ban đầu về vật liệu cũng như linh kiện siêu tụ điện. Các vật liệu như CNTs, PANI đã được tổng hợp cũng như siêu tụ đơn dẻo dựa trên giấy bucky và màng điện giải dẻo PVA đã được chế tạo. Qua kiểm tra, đo đặc các đặc tính điện hóa, giấy bucky và polymer PANI đã thể hiện điện dung riêng lần lượt khoảng 20 F/g và 48.5 F/g, tương đương với mức điện dung mà đã được công

bổ trong các tài liệu nghiên cứu khoa học [38]. Những kết quả này sẽ là tiền đề quan trọng cho việc thực hiện thành công đề tài. Sắp tới, nhóm nghiên cứu cũng sẽ tiến hành tổng hợp và kiểm tra tính chất điện hóa của vật liệu V_2O_5 trên giấy bucky. Vật liệu oxit này đã thể hiện được khả năng dự trữ điện rất lớn (hơn 1000 F/g) khi được phủ lên giấy bucky trong môi trường siêu tới hạn, theo nghiên cứu tiền sử của thành viên chủ nhiệm đề tài (TS. Đỗ Hữu Quyết) [39-40]. Trong nghiên cứu ở trung tâm nghiên cứu triển khai, V_2O_5 sẽ được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa để có giá thành thấp và dễ dàng triển khai sản xuất quy mô lớn.



Hình 1: Một số kết quả nghiên cứu siêu tụ điện ban đầu ở Trung tâm Nghiên cứu triển khai



Hình 2: Quy trình chế tạo giấy Bucky bằng phương pháp lọc chân không

3. Đặc điểm và một số ứng dụng của siêu tụ điện

Siêu tụ điện có điện dung rất lớn so với tụ điện thông thường nên chứa được rất nhiều điện (năng lượng điện bằng $1/2CU^2$). Hơn nữa quá trình nạp điện, phóng điện là một quá trình vật lý, điều khiển điện tích chuyển động bằng điện trường, không dùng đến các phản ứng hóa học. Nhờ đó siêu tụ điện rất bền, không chóng bị suy thoái: thời gian sử dụng hàng chục năm, nạp đi nạp lại được hơn 500.000 lần (ắc quy, pin nạp loại tốt nạp đi nạp lại được vài ngàn lần, thời gian sử dụng cỡ một vài năm).

Việc nạp điện hay phóng điện cho siêu tụ điện có thể tiến hành rất nhanh vì đây là cách dùng điện trường điều khiển các ion chuyển động để chạy vào các lỗ nhỏ ở than hoạt tính (khi nạp) hoặc cho electron chạy ở mạch ngoài để cân bằng loại các ion dương và âm tập trung ở các điện cực than (khi phóng). Ở pin nạp phải chờ thời gian trao đổi của phản ứng hóa học nên không thể nạp nhanh hoặc phóng nhanh.

Do cấu tạo của lớp điện tích kép, giữa hai cực của một siêu tụ điện chỉ chịu được hiệu điện thế cỡ 2, 3 vôn. Vì vậy muốn làm việc ở điện thế cao, phải ghép nối tiếp nhiều siêu tụ điện.

Cũng do cấu tạo của các điện cực bên trong rất gần nhau điện tích nạp cho siêu tụ điện dễ bị rò rỉ nên không giữ được lâu. Siêu tụ điện tự bị sệt thế nhanh hơn là ở pin nạp, ở ắc quy.

- Những thông số kỹ thuật đáng chú ý là đặc điểm về kích thước và giá thành.

Đối với các nguồn điện lưu động người ta đưa ra tiêu chuẩn năng lượng tạo ra được ứng với một đơn vị khối lượng của nguồn: Wh/kg (Watt giờ/kilogram).

Xét về mặt này siêu tụ điện loại tốt hiện nay có mật độ năng lượng xấp xỉ 60Wh/kg, chỉ bằng một nửa của pin nạp tốt nhất Li-ion 120Wh/kg. Tuy nhiên những nghiên cứu về công nghệ nano cho thấy đã làm được siêu tụ điện với ống nanocarbon mật độ công suất đến trên 100kWh/kg nghĩa là ba bậc cao hơn mật độ công suất ở pin nạp tốt nhất hiện nay.

Về giá thành người ta thường tính theo đơn vị đôla trên Farad nghĩa là để chứa được một Farad thì mất bao nhiêu tiền. Năm 1980 siêu tụ điện 2,3 vôn; điện dung 470 Farad do hãng Panasonic chế tạo tính ra giá thành là 2 đôla một Farad. Hiện nay giá thành đối với một siêu tụ điện như vậy giảm xuống chỉ còn 0,1 đôla một Farad và dự tính nay mai sẽ giảm xuống còn 0,005 đôla một Farad.

Có thể kể một vài ứng dụng của siêu tụ điện hiện nay.

- Ứng dụng trong giao thông:

Trung Quốc đã thử nghiệm từ 2005 ở Thượng Hải loại xe buýt điện mới gọi là Capabus (Capacitor Bus). Loại xe này được trang bị động cơ điện chạy bằng điện chứa ở siêu tụ điện. Dọc đường xe chạy không có đường dây căng ở trên để xe có cần lấy điện từ đường dây như xe buýt chạy điện thông thường. Ở các trạm đỗ xe dọc đường có chỗ lấy điện để nạp nhanh điện cho siêu tụ điện, thời gian nạp điện ngắn hơn thời gian hành khách lên xuống, ở các trạm dừng xe đầu và cuối có chỗ nạp điện thật no cho siêu tụ điện.

Năm 2001 và 2002 nước Đức đã thử nghiệm tuyến xe buýt công cộng sử dụng kết hợp diesel và siêu tụ điện. Từ năm 2003 tại Mannheim Sadbahn, nước Đức đã vận hành tuyến đường sắt nhẹ sử dụng siêu tụ điện để tích năng lượng phanh. Siemens AG đã phát triển Sibac Energy Storage dựa trên siêu tụ điện dùng cho phương tiện di động. Công ty Senelec cũng đã phát triển hệ thống giao thông dựa trên siêu tụ điện. Cùng với sự phát triển của công nghệ nano, các siêu tụ điện có tương lai đầy hứa hẹn.

Bên cạnh đó, công nghệ siêu tụ điện hiện đang được ứng dụng cho các xe điện ở Tây Ban Nha và Pháp cũng như cho các xe điện và xe bus “lai” trên toàn thế giới. Đối với xe bus, công nghệ này có thể giảm khoảng 30% lượng khí thải carbon. MAN, một công ty sản xuất phương tiện trọng tải lớn tại Munich đã ước tính những toa xe có lắp thiết bị siêu tụ điện có thể tiết kiệm khoảng 4500 USD một năm chi phí nhiên liệu.

- Ứng dụng trong năng lượng tái tạo:

Đặc điểm của năng lượng tái tạo như năng lượng mặt trời, năng lượng gió v.v... là lúc có, lúc không, lúc có rất nhiều, lúc lại rất ít. Thí dụ pin mặt trời cung cấp điện tốt vào một số giờ ban ngày, lúc nắng to cho dòng điện rất mạnh, lúc mưa gió, trời tối dòng điện rất yếu hoặc bằng không. Lâu nay, người ta phải dùng ắc quy để tích điện, nhưng để nạp điện cho ắc quy no phải chờ từ vài giờ đến hơn nửa ngày. Nếu dùng siêu tụ điện, điện từ pin mặt trời mạnh đến bao nhiêu đều tích hết vào siêu tụ điện, không để “lãng phí” một chút nào. Đối với năng lượng gió cũng vậy, lúc gió to, siêu tụ điện kịp chứa hết điện năng sinh ra. Mặt khác trở ngại chính hiện nay khi sử dụng năng lượng tái tạo là phải dùng ắc quy để chứa điện nhưng ắc quy chỉ nạp lại được một số lần, nói chung là cỡ nửa năm, hay một năm phải thay ắc quy mới vừa tốn kém lại mất thời giờ. Còn dùng siêu tụ điện phải hơn mười năm mới phải thay.

Tại Việt Nam, 2 tác giả Võ Trần Tấn Quốc và Nguyễn Chí Ngôn, Trường đại học Cần Thơ đã có đề tài khoa học “Nghiên cứu ứng dụng siêu tụ điện” - Nghiên cứu này tìm kiếm một giải pháp ứng dụng siêu tụ điện để tích trữ năng lượng điện mặt trời thay thế cho ắc-quy; nhằm mục đích phục vụ các ứng dụng công suất thấp

như đèn chiếu sáng, đèn cảnh báo, cấp nguồn cho các thiết bị điện tử quan trắc môi trường, các cảm biến công nghiệp trong môi trường độc hại, hay thay thế bình ắc quy của xe gắn máy – vốn rất phổ biến tại Việt Nam.

Nhưng siêu tụ điện cũng có nhược điểm là tích điện không được lâu vì rò điện nội bộ giữa hai cực. Giải pháp tối ưu trong một số trường hợp hiện nay là dùng song song cả siêu tụ điện cả ắc quy.

Nguồn điện tái tạo (pin mặt trời hoặc năng lượng gió chẳng hạn) tạo ra được bao nhiêu điện năng, siêu tụ điện chứa ngay được hết và siêu tụ điện lại từ từ nạp điện cho ắc quy. Nhờ đó ắc quy luôn được nạp điện đầy đủ vừa luôn luôn có điện để dùng, vừa lâu mới phải thay ắc quy vì ắc quy rất chóng hỏng nếu nạp điện cho ắc quy không đầy đủ, để cho ắc quy cạn kiệt.

Siêu tụ điện đặc biệt có ích khi dùng để ***thu gom năng lượng mất mát, bỏ đi***. Một chiếc xe ô tô phải mất mát bao nhiêu năng lượng xăng dầu để lăn bánh, lúc phanh lại, ô tô mất hết động năng đã tích lũy được. Người ta lắp vào ô tô bộ phận phát ra dòng điện mạnh khi xe ô tô hãm phanh. Điện năng phát ra đó được chứa ngay vào siêu tụ điện. Người ta lại dùng điện năng chứa trong tụ điện này để khởi động xe vì lúc khởi động, xe từ đứng yên đến chuyển động tốn rất nhiều năng lượng.

Tương tự khi cái cần cẩu nâng một vật lên cao tốn rất nhiều năng lượng trong đó có năng lượng để nâng vật nhưng không ít năng lượng để nâng bản thân cái cần cẩu và các bộ phận để kẹp giữ vật nâng. Người ta làm bộ phận tự động phát điện khi cần cẩu hạ xuống, dòng điện sinh ra rất mạnh trong thời gian tương đối ngắn này được tích lũy lại ở siêu tụ điện và dùng để phục vụ cho việc nâng cần cẩu lên ở thời gian tiếp sau đó.

Hiện nay nhiều nhà nghiên cứu, nhiều hãng đang đẩy mạnh việc cải tiến, chế tạo siêu tụ điện, đặc biệt vận dụng công nghệ nano sử dụng vật liệu có nhiều lỗ nhỏ, diện tích mặt ngoài cực lớn như vật liệu làm từ ống nanô cacbon. Siêu tụ điện có vai trò rất quan trọng trong xu thế tiết kiệm năng lượng, sử dụng năng lượng xanh hay năng lượng sạch đang được toàn thế giới khuyến khích đẩy mạnh hiện nay.

II. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU SIÊU TỤ ĐIỆN TRÊN CƠ SỞ SỐ LIỆU SÁNG CHẾ QUỐC TẾ

Siêu tụ điện là một giải pháp lưu trữ năng lượng mới đang dần thay thế các tụ điện thông thường và pin sạc, các siêu tụ phát triển chủ yếu vào việc ứng dụng trong các phương tiện vận chuyển như tàu hỏa, cần cẩu, ô tô, xe buýt, thang máy và các loại xe điện. Các đơn vị nhỏ hơn của các siêu tụ được sử dụng làm bộ nhớ sao lưu cho bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên tĩnh (SRAM). Ngoài ra, các siêu tụ cũng được sử dụng trong các ứng dụng liên quan đến năng lượng mặt trời, pin, pin dự phòng, và đèn flash.

Theo Công ty nghiên cứu thị trường đa quốc gia Lux Research cho biết, thị trường cho các siêu tụ điện sẽ tăng gấp đôi từ 466 triệu USD năm 2013 lên 836 triệu USD vào năm 2018.

1. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về nghiên cứu siêu tụ điện theo thời gian

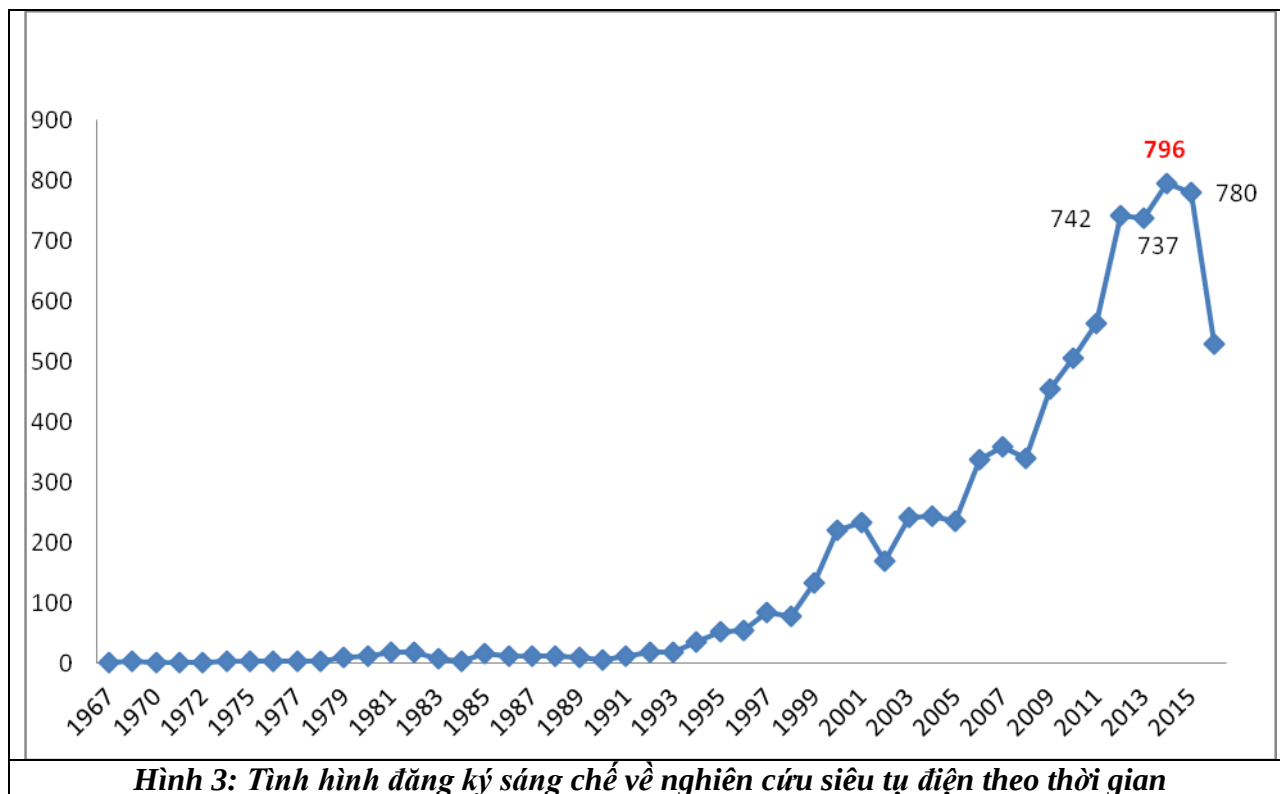
Theo nguồn CSDL sáng chế Derwent Innovation, sáng chế nghiên cứu về siêu tụ điện được đăng ký vào cuối thập niên 60, từ năm 1967 đến nay có khoảng 8.129 sáng chế đăng ký. Vào năm 1967 có 1 sáng chế được đăng ký bảo hộ ở Mỹ có số đơn là US1967655975A, tác giả là: O. Raleigh Douglas. Sáng chế đăng ký về “Bộ siêu tụ điện trạng thái rắn của ion”

Có thể nói, 2 thập niên đầu, 70 và 80 là giai đoạn tiền nghiên cứu về siêu tụ điện, do đó, lượng sáng chế đăng ký về nghiên cứu siêu tụ điện không nhiều, trung bình mỗi năm có khoảng 7 sáng chế đăng ký

Sang thập niên 90, lượng sáng chế đăng ký về nghiên cứu siêu tụ điện tăng nhẹ, trung bình mỗi năm có khoảng 48 sáng chế đăng ký.

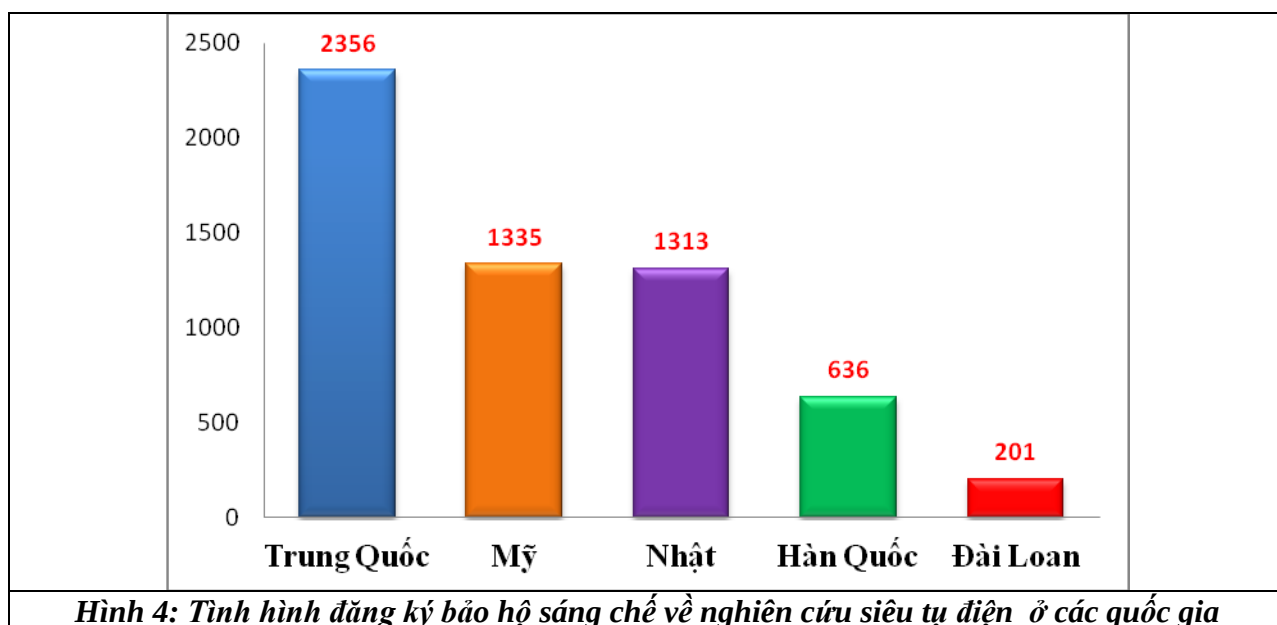
Từ năm 2000 đến nay, lượng sáng chế đăng ký về nghiên cứu siêu tụ điện bắt đầu tăng mạnh, từ 221 sáng chế đăng ký vào năm 2000, tăng dần lên và đạt cao nhất vào năm 2014 với lượng sáng chế đăng ký là 796. Trong 5 năm trở lại đây, từ năm 2012 – 2015, lượng sáng chế đăng ký về nghiên cứu siêu tụ điện rất cao, trên 700 sáng chế – điều này cho thấy tiềm năng rất lớn của siêu tụ điện.

Năm	2012	2013	2014	2015
Lượng sáng chế đăng ký	742	737	796	780



2. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về nghiên cứu siêu tụ điện ở các quốc gia

Hiện nay, sáng chế về nghiên cứu siêu tụ điện được đăng ký bảo hộ ở khoảng 48 quốc gia trên toàn thế giới và 2 tổ chức [WO - tổ chức thế giới (762 SC), EP – tổ chức châu Âu (498 SC)]. Trong đó, 5 quốc gia tập trung nhiều sáng chế đăng ký bảo hộ: Trung Quốc: 2.356 SC, Mỹ: 1.335 SC, Nhật Bản: 1.313 SC, Hàn Quốc: 636 SC, Đài Loan: 201 SC. Trong 5 quốc gia dẫn đầu về số lượng sáng chế đăng ký bảo hộ thì có đến 4 quốc gia thuộc khu vực Châu Á.

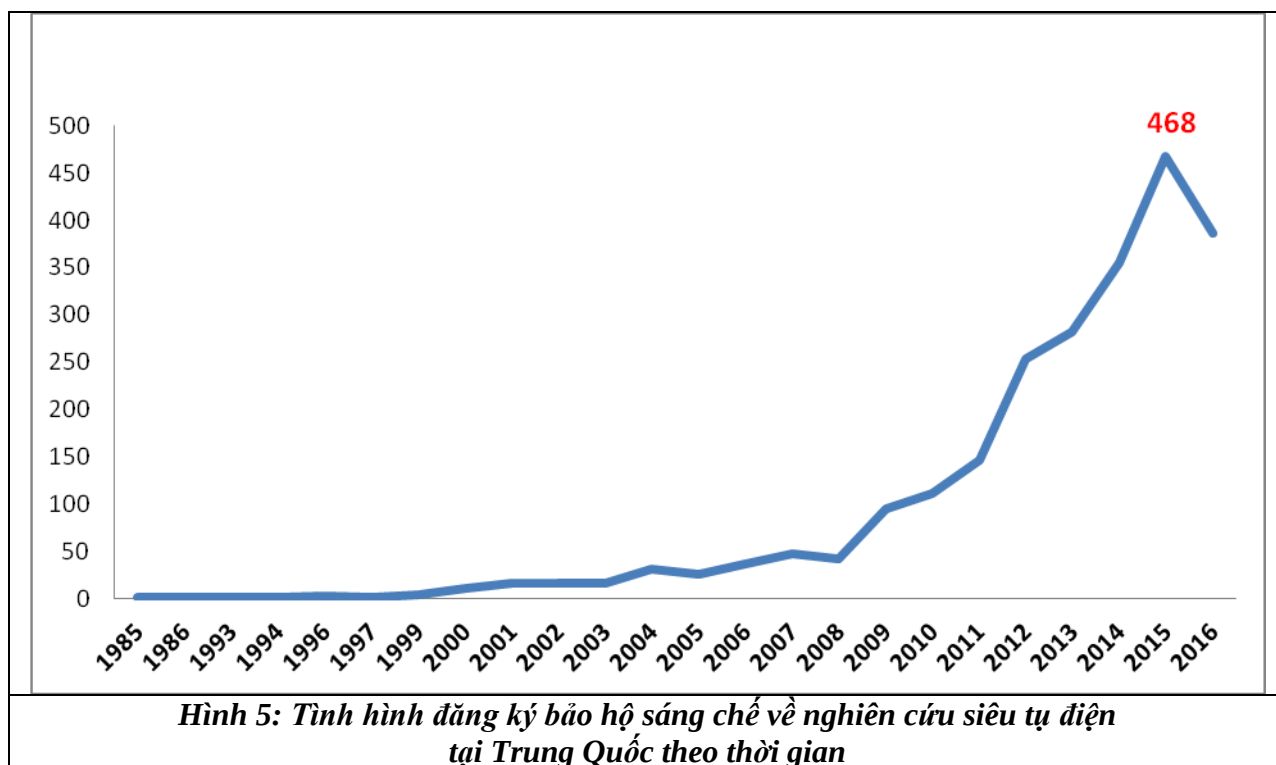


Xét về năm bắt đầu có sáng chế đăng ký bảo hộ về siêu tụ điện, thì trong 5 quốc gia dẫn đầu về số lượng sáng chế đăng ký bảo hộ về siêu tụ điện, Trung Quốc tuy là quốc gia dẫn đầu về số lượng sáng chế đăng ký bảo hộ, nhưng quốc gia có sáng chế đầu tiên đăng ký bảo hộ là Mỹ (năm 1967), 2 năm sau, năm 1969, tại Nhật có 1 sáng chế đăng ký bảo hộ. Tiếp đến là tại Trung Quốc, vào năm 1985 có 2 sáng chế đăng ký bảo hộ, 1 năm sau, năm 1986, tại Hàn Quốc có 1 sáng chế đăng ký bảo hộ. Cuối cùng là Đài Loan, đến năm 1994, tại Đài Loan có 2 sáng chế đăng ký bảo hộ.

Khoảng thời gian từ năm 1969 – 1985, và từ 1986 – 1994, tại các quốc gia có sáng chế đầu tiên đăng ký bảo hộ về siêu tụ điện gồm: Đức, Pháp, Rumania, Anh, Đan Mạch, Canada, Thụy Sĩ, Hungary, Tây Ban Nha, Israel, và Singapore (cụ thể xem bảng thống kê bên dưới)

Nơi đăng ký bảo hộ	Năm sáng chế đầu tiên đăng ký
Mỹ	1967
Nhật Bản	1969
Đức	1970
Pháp	
Rumania	1976
Anh	1979
Đan mạch	1980
Canada	1981
Thụy Sĩ	1982
Hungary	1983
Trung Quốc	1985
Hàn Quốc	1986
Tây Ban Nha	1989
Israel	
Singapore	1991
Đài Loan	1994

Như vậy, Trung Quốc tuy là nơi có sáng chế đăng ký bảo hộ sau Mỹ, Nhật và nhiều quốc gia, nhưng lượng sáng chế đăng ký tại Trung Quốc đã gia tăng nhanh chóng, đặc biệt là trong 5 năm trở lại đây, từ 2012-nay, trung bình mỗi năm, tại Trung Quốc có khoảng 350 sáng chế đăng ký bảo hộ về siêu tụ điện.



3. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về siêu tụ điện theo các hướng nghiên cứu

Từ 8.129 sáng chế nghiên cứu về siêu tụ điện, khi đưa vào bảng phân loại sáng chế quốc tế IPC (International Patent Classification), nhận thấy 2 hướng nghiên cứu tập trung nhiều sáng chế đăng ký:

- Hướng nghiên cứu chế tạo siêu tụ điện bằng các công nghệ:

- Hóa vô cơ:
- Hóa hữu cơ
- Hợp chất cao phân tử hữu cơ
- Nano

- Hướng nghiên cứu ứng dụng siêu tụ điện chủ yếu trong 2 lĩnh vực:

- Hệ thống cung cấp / phân phối năng lượng điện
- Cung cấp điện năng cho các trang bị phụ của phương tiện vận tải như: phanh điện, mô tơ điện, v.v.

a. Hướng nghiên cứu chế tạo siêu tụ điện theo 4 công nghệ chính có khoảng 2.264 sáng chế, gồm: Công nghệ hóa vô cơ, công nghệ hóa hữu cơ, công nghệ hợp chất cao phân tử hữu cơ, và công nghệ nano. Trong đó, ứng dụng công nghệ nano để chế tạo siêu tụ điện có sáng chế đầu tiên đăng ký vào năm 1997, sáng chế đăng ký liên quan đến màng BaTiO_3 có cấu trúc nano có khả năng lưu trữ điện từ 1000 đến 10.000 lần, có dung lượng lưu trữ $\geq 0,3 \text{ Farad} / \text{cm}^3$. Từ năm 2012 đến nay,

lượng sáng chế đăng ký về việc ứng dụng công nghệ nano trong chế tạo siêu tụ điện mỗi năm một tăng theo xu hướng chung về nghiên cứu chế tạo siêu tụ điện.

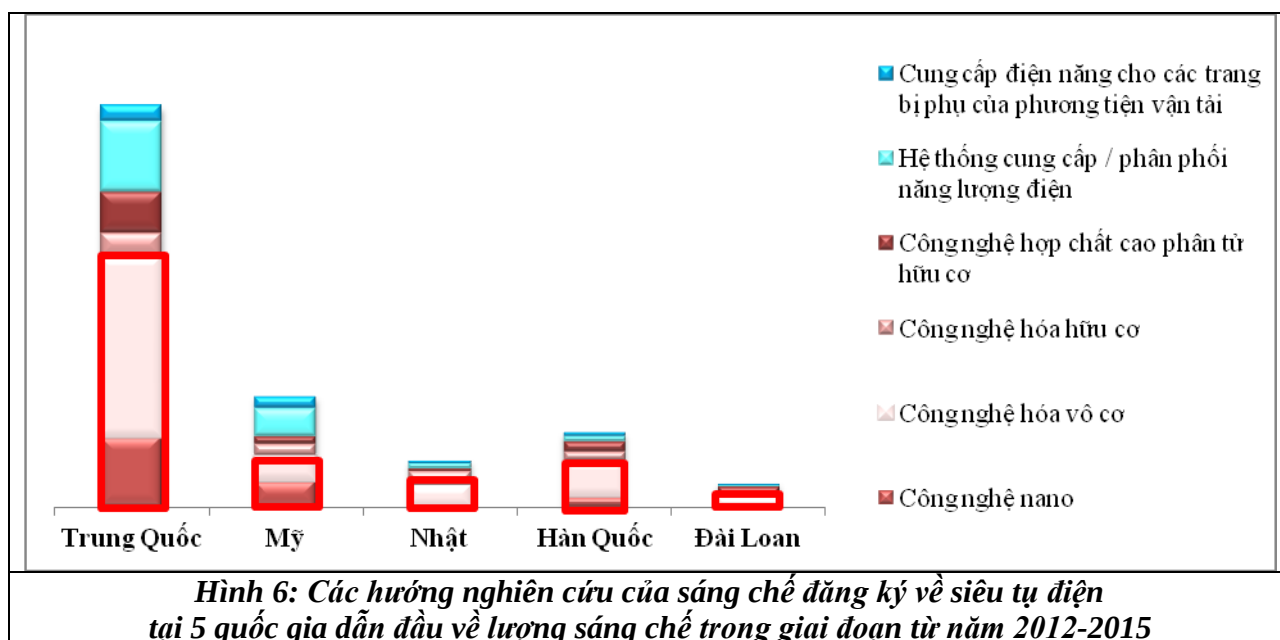
b. Hướng nghiên cứu ứng dụng siêu tụ điện trong 2 lĩnh vực có lượng sáng chế đăng ký nhiều nhất là: Hệ thống cung cấp / phân phối năng lượng điện; và Cung cấp điện năng cho các trang bị phụ của phương tiện vận tải như: phanh điện, mô-tơ điện, v.v. Trong đó, hướng nghiên cứu ứng dụng siêu tụ điện trong lĩnh vực cung cấp / phân phối năng lượng điện có khoảng 675 sáng chế đăng ký, cụ thể trong hướng nghiên cứu này, các sáng chế đăng ký nghiên cứu về các thiết bị nạp, phóng điện, sạc điện cho pin, ắc quy, các thiết bị cung cấp điện áp cao, các thiết bị nguồn.

Xét các hướng nghiên cứu của sáng chế đăng ký tại 5 quốc gia dẫn đầu về lượng sáng chế trong 4 năm từ 2012-2015 là những năm có nhiều sáng chế đăng ký nhất, nhận thấy:

- Tại hầu hết 5 quốc gia Trung Quốc, Mỹ, Nhật, Hàn Quốc và Đài Loan, trong giai đoạn từ năm 2012-2015 các sáng chế đăng ký đều tập trung hướng nghiên cứu chế tạo siêu tụ điện, hướng nghiên cứu ứng dụng siêu tụ điện chiếm tỷ lệ còn tương đối ít.

- Tại Trung Quốc và Mỹ, các sáng chế đăng ký tập trung theo hướng nghiên cứu chế tạo siêu tụ điện sử dụng công nghệ hóa vô cơ và nano.

- Tại Nhật, Hàn Quốc và Đài Loan, các sáng chế đăng ký tập trung theo hướng nghiên cứu chế tạo siêu tụ điện sử dụng công nghệ hóa vô cơ.



KẾT LUẬN:

Tình hình đăng ký sáng chế về nghiên cứu siêu tụ điện trên thế giới đang được phát triển mạnh mẽ trong 5 năm gần đây đặc biệt là tại Trung Quốc. Hầu hết các sáng chế đăng ký tại Trung Quốc đều tập trung theo hướng nghiên cứu chế tạo siêu tụ điện bằng công nghệ hóa vô cơ và nano.

4. Giới thiệu một số sáng chế:

❖ Tại Việt Nam, ngày 02/07/2012 có 1 sáng chế của Pháp nộp đơn tại Việt Nam có số đơn là **VN20134154A**, số đơn ưu tiên nộp tại Pháp là FR20112075A vào ngày 01/07/2011. Sáng chế đề cập đến bộ thu dòng để sử dụng trong việc tiến hành điện cực cho hệ thống lưu trữ năng lượng điện, tức là siêu tụ điện. Bộ thu có lớp dẫn điện che chắn, trong đó trọng lượng của chất khô của ma trận copolymer trong lớp dẫn điện che chắn dao động từ 30 đến 85%. Tỷ lệ trọng lượng chất khô của chất dẫn điện trong lớp dẫn điện che chắn dao động từ 15 đến 70%, và tỷ trọng trọng lượng của chất kết dính rắn đạt được tổng cộng 100% trong lớp dẫn điện che chắn, do đó độ bền cao và tính dẫn điện của điện cực dẫn điện có thể được tối ưu hóa. Các chất lót dẫn được chọn từ các ống nano cacbon đen, than chì và / hoặc cacbon.

❖ **Phương pháp sản xuất thiết bị siêu tụ điện kích thước micro công nghệ nano dựa trên cấu trúc đa cực polyaniline được hỗ trợ graphene**

CN104637694 (A)

Ngày nộp đơn: 03/02/2015

Sáng chế đề cập đến vật liệu điện cực gồm:

- Vàng: là một bộ thu làm lớp đầu tiên của vật liệu điện cực, có độ dày 10-20 nanomet;
- Graphene xốp: được gắn vào lớp vàng, là lớp thứ hai của vật liệu điện cực, có độ dày từ 20-40 nanomet;
- Polyaniline: được phủ trên graphene xốp và là lớp bề mặt của vật liệu điện cực, có độ dày từ 20-40 nanomet.

Thiết bị siêu tụ điện này có khả năng lưu trữ năng lượng lớn, đảm bảo dẫn điện cao, do đó công suất và mật độ năng lượng của siêu tụ điện tăng lên.

❖ **Phương pháp sản xuất siêu tụ điện sử dụng hợp chất graphene ba chiều làm vật liệu điện cực**

US2015340170 (A1)

Ngày nộp đơn: 04/02/2015

Hợp chất graphene ba chiều làm vật liệu điện cực, bao gồm:

- Một kim loại chuyển tiếp hydroxit dạng nano
- Một oxit kim loại chuyển tiếp
- một polymer dẫn điện được hấp phụ lên bề mặt của bột graphene ba chiều

Siêu tụ điện đạt được công suất tĩnh điện tăng cường và mật độ năng lượng cao bằng cách sử dụng cấu trúc nhựa tạo bọt tạo ra từ một khung graphene mỏng để đạt được trọng lượng nhẹ và cũng có hiệu quả lưu giữ cấu trúc nano

❖ Phương pháp và hệ thống phục hồi năng lượng lưu trữ phanh của đường sắt đô thị dựa trên siêu tụ điện

CN104802646 (A)

Ngày nộp đơn: 20/04/2015

Phương pháp bao gồm các bước sau để kết nối lưới điện trực tiếp của đường sắt đô thị thông qua một bộ phận cắt (chopping unit) và một bộ phận siêu tụ, trong đó:

- bộ phận cắt bao gồm hai mô-đun cắt hai chiều được nối liền nhau hoặc song song;
- hai mô-đun cắt hai chiều được kết nối trực tiếp vào lưới điện và siêu tụ, kiểm soát việc sạc và xả của bộ phận siêu tụ.

Đặc điểm của sáng chế này là phục hồi và cung cấp lại năng lượng phanh của đường sắt đô thị và hệ thống trên cũng có thể được áp dụng cho các mạng lưới đường trục dòng điện 1500V / 750V.

❖ Phương pháp kiểm soát điện áp cao siêu tụ điện

CN104901360 (A)

Ngày nộp đơn: 15/05/2015

Phương pháp kiểm soát xác định số lượng các siêu tụ trong một hệ thống ngân hàng siêu tụ điện theo nguyên tắc là điện áp cao nhất. Kiểm soát điện áp đầu ra của ngân hàng siêu tụ theo nguyên lý cộng hưởng cho phép điện áp của siêu tụ điện đạt gấp đôi điện áp vào Thời gian cộng hưởng

❖ Bộ kiểm soát năng lượng cho siêu tụ điện

US2015311840 (A1)

Ngày nộp đơn: 06/07/2015

Bộ kiểm soát năng lượng gồm:

C1: siêu tụ điện

C2: tụ lọc

R1: điện trở đầu ra

R2: điện trở mẫu

H: động cơ

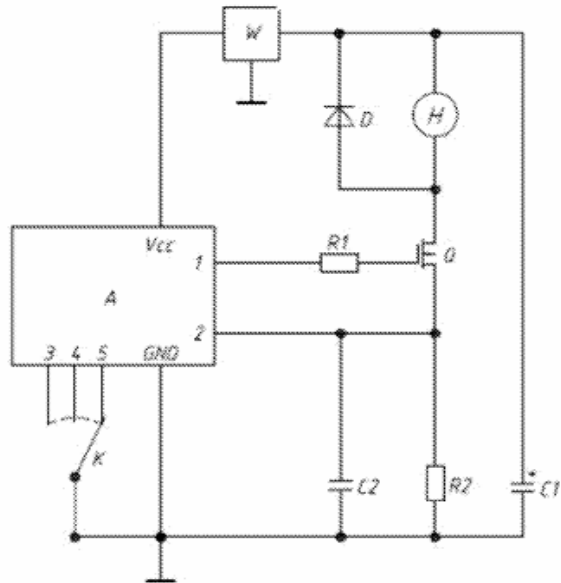
Q: ống chuyển mạch

A: thiết bị báo

W: thiết bị ổn định điện áp

D: diode bán vòng

K: công tắc



Các siêu tụ, động cơ, các ống chuyển mạch và điện trở mẫu được kết nối theo chuỗi để tạo thành một mạch chính. Đầu ra của tín hiệu được kết nối với điện cực kích hoạt của ống chuyển mạch qua điện trở đầu ra. Thiết bị báo được kết nối với điện trở mẫu. Điện trở mẫu được kết nối song song với tụ lọc. Động cơ được kết nối song song với diode bán xe. Đầu Vcc của thiết bị báo được nối với siêu tụ qua thiết bị ổn định điện áp. Điểm cuối của thiết bị báo được kết nối với GND và thông qua công tắc

Mục tiêu của sáng chế là cung cấp bộ kiểm soát năng lượng cho các siêu tụ, cho phép động cơ được trang bị có thể hoạt động trơn tru và ổn định trong điều kiện có thể điều chỉnh được

III. GIỚI THIỆU SIÊU TỤ ĐIỆN CÔNG NGHỆ NANO MỚI PHÁT TRIỂN TẠI TRUNG TÂM NGHIÊN CỨU TRIỂN KHAI – BAN QUẢN LÝ KHU CÔNG NGHỆ CAO TP.HCM

1. Giới thiệu siêu tụ điện dẻo công nghệ Nano

Nhu cầu thay thế pin truyền thống trong các thiết bị điện tử cầm tay hoặc đeo trên người mà đặc biệt là các thiết bị mềm dẻo đã thúc đẩy mạnh mẽ các nghiên cứu về siêu tụ dẻo [19, 20]. Nhóm tác giả mà dẫn đầu là Giáo sư Munir Nayfeh đã chế tạo siêu tụ dẻo dựa trên điện cực là composite CNT – polyaniline và chất điện giải dẻo polyvinyl alcohol (PVA), đạt mật độ công suất từ 0.004 đến 0.2 kW Kg⁻¹ và mật độ năng lượng từ 0.3 đến 0.6 Wh Kg⁻¹ [7,8]. Kết quả này khá khiêm tốn do sử dụng phương pháp chế tạo đơn giản là trộn composite và quét lên bề mặt chất điện giải dẻo PVA. Cũng từ các vật liệu này, nhóm tác giả từ đại học Thanh Hoa chế tạo điện cực cho kết quả tốt hơn bằng cách chế tạo polymer PANI trực tiếp trên mạng CNTs thông qua quá trình điện hóa [17]. Để cải thiện hơn nữa khả năng dự trữ điện của vật liệu điện cực, ta có thể tích hợp thêm các hạt nano Silic vì loại vật liệu này đã được chứng minh là có khả năng lưu trữ năng lượng rất lớn trong công nghệ pin Lithium. Nhóm tác giả của Giáo sư Munir Nayfeh cũng đã chứng minh giả thuyết này bằng phương pháp đơn giản là trộn nano Si với polyaniline dưới dạng dung dịch phân tán. Composite được tạo ra làm điện cực có điện dung cao gấp 5 lần điện cực làm từ polyaniline thuần túy. Vì thế nếu có thể tích hợp các hạt nano Silic và PANI trực tiếp trên mạng CNT dựa trên quá trình điện hóa thì có thể đạt kết quả cao hơn so với kết quả tụ điện của hai nhóm trên. Trong đề tài này, siêu tụ điện dẻo có hiệu năng cao sẽ được chế tạo trên cơ sở hệ composite nano Si, PANI và CNTs. Công nghệ điện hóa sẽ được sử dụng để tổng hợp hệ vật liệu và so sánh với phương pháp khuấy trộn – quét mà nhóm giáo sư Nayfeh đã thực hiện.

Ngoài nano Silic, V₂O₅ cũng là vật liệu tiềm năng để lắng đọng lên màng xốp CNTs-PANI. V₂O₅ đã được nghiên cứu và sử dụng cho tụ điện theo cơ chế giả điện dung từ lâu [21-37] và cũng là vật liệu được ưa thích để chứa ion Li⁺ cho pin [28-34]. Ngoài giá thành thấp, Vanadium có dải hóa trị rộng và trọng lượng phân tử nhỏ làm cho mật độ lưu trữ điện dung rất cao. Tuy nhiên thách thức lớn nhất đối với V₂O₅ là tuổi thọ phóng nạp và khả năng dẫn điện thấp. Do điện tích chỉ có thể chứa trong một lớp mỏng trên bề mặt của lớp oxit nên để làm cho vật liệu có hiệu quả cao hơn thì oxit này cần được chế tạo để có bề mặt riêng cao và cần được dựa trên các vật liệu dẫn điện tốt, chẳng hạn như mạng lưới CNTs-PANI. Để thương mại hóa siêu tụ dựa trên nền tảng V₂O₅, thì chu kỳ phóng nạp của vật liệu này cần được cải thiện. Một nghiên cứu gần đây đã chứng minh rằng chất điện giải làm từ polymer có thể cải thiện rất tốt tuổi thọ phóng nạp của V₂O₅ [35]. Do đó siêu tụ dẻo làm từ mạng composite CNTs-PANI- V₂O₅ và chất điện giải dẻo PVA được mong đợi không chỉ có mật độ năng lượng và mật độ công suất cao mà còn có tuổi thọ dài.

2. Kết quả kiểm tra sản phẩm siêu tụ điện công nghệ nano so với các sản phẩm thương mại trên thị trường hiện nay

2.1 Hình ảnh siêu tụ điện

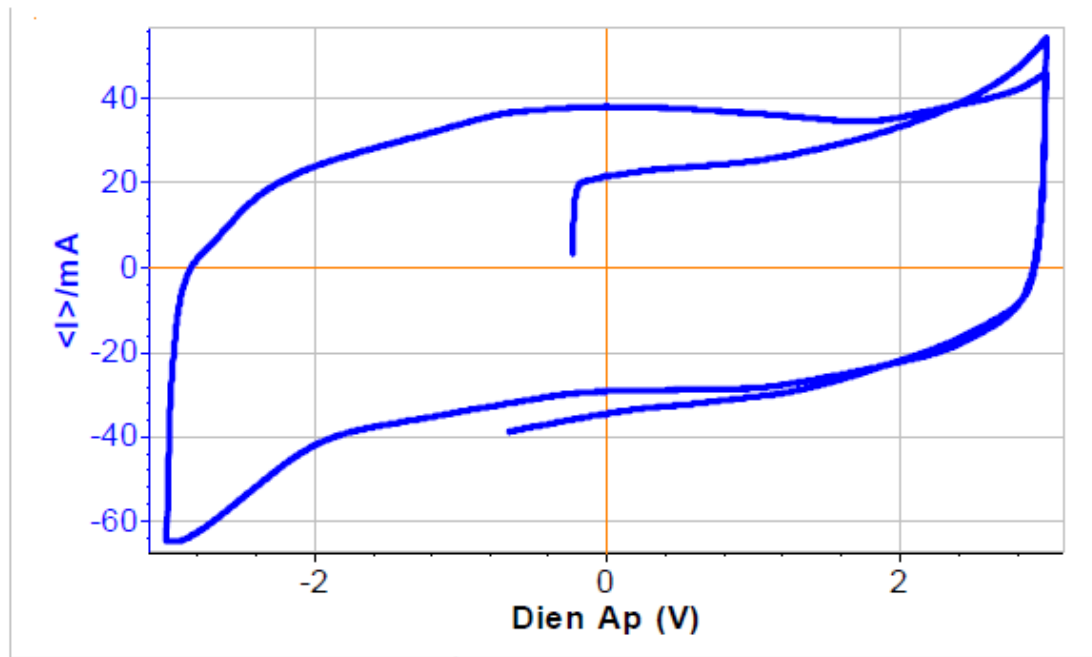
Ảnh chụp mẫu stack siêu tụ điện ghép lưỡng cực, với kích thước chưa thu gọn: 12 cm^2 và số lớp đơn tụ là 3 lớp được thể hiện trên hình 7. Trên hình, đèn LED xanh dương với điện áp chiếu sáng khoảng 3V đã được siêu tụ điện nạp đầy chiếu sáng. Điều này chứng tỏ điện áp của tụ điện được nạp vượt quá 3V.



Hình 7: Hình ảnh stack siêu tụ điện ghép bipolar 3 lớp

2.2 Kiểm tra điện dung và điện áp

Để kiểm tra các tính chất điện hóa như điện dung, điện áp làm việc, phản ứng oxi hóa khử, phép đo quét thế vòng là phương pháp hữu hiệu để đánh giá. Đường cong quét thế vòng ở 10 mV/s , từ -3 V đến 3 V của stack siêu tụ được thể hiện trên hình 8. Dòng điện trung bình khi nạp/xả tụ điện là $\sim 34\text{ mA}$. Do đó, điện dung trung bình ($C = I/s$) đạt khoảng $3,4\text{ F}$. Trong vùng phóng nạp -3 V đến 3 V , không có sự đột biến của dòng điện, chứng tỏ điện áp làm việc của tụ đạt hơn 3 V . Phần đuôi cong lên ở gần 3 V và cong xuống ở gần -3 V có thể là do tác động của dòng rò.

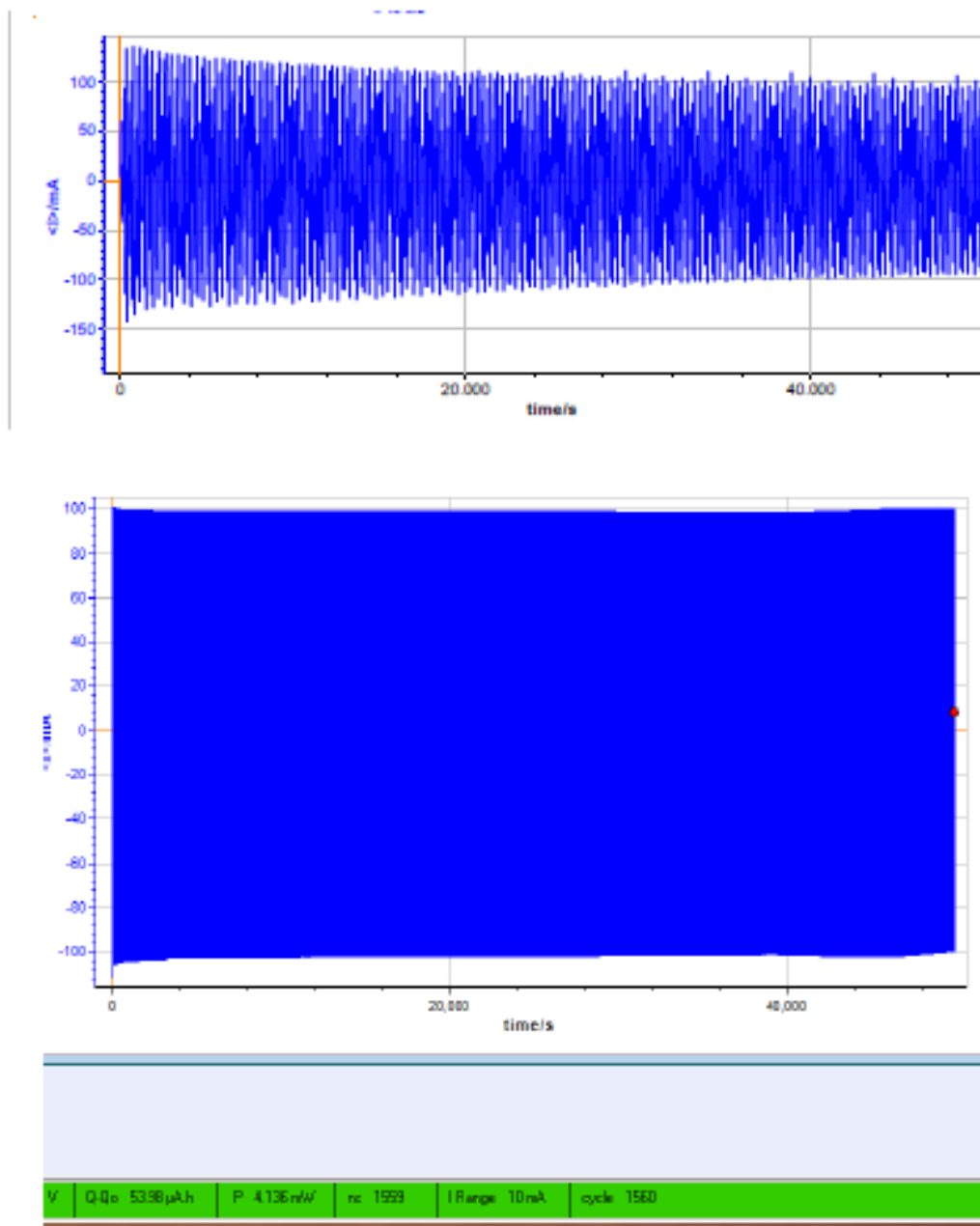


Hình 8: Đặc trưng CV ở tốc độ quét 10mV/s của stack siêu tụ

2.3 Kiểm tra tuổi thọ nạp xả

Điện dung của pin, ắc quy thường bị giảm dần theo số lần phóng nạp. Siêu tụ điện cũng có hiện tượng như vậy, mặc dù sự suy giảm nhỏ hơn rất nhiều. Để kiểm tra điều này, stack siêu tụ điện được nạp xả với tốc độ cao (100 mV/s) trong 500 vòng và đồ thị dòng điện với thời gian được thể hiện như trên hình 9. Điện dung của siêu tụ tỷ lệ với dòng điện. Từ đồ thị, ta có thể thấy điện dung giữ được 82% sau 500 vòng nạp xả. Sự suy giảm này chủ yếu là do các phản ứng bất thuận nghịch thường xảy ra ở các chu kỳ đầu phóng nạp. Càng về sau, sự suy giảm càng nhỏ dần. Sự suy giảm cũng có thể do các tạp chất trong dung dịch sau 1 thời gian, lắng đọng trên bề mặt điện cực, làm giảm khả năng tích trữ điện tích của vật liệu điện cực. Ngoài ra, sự thoái hóa vật liệu điện cực cũng là nguyên nhân quan trọng của vấn đề này.

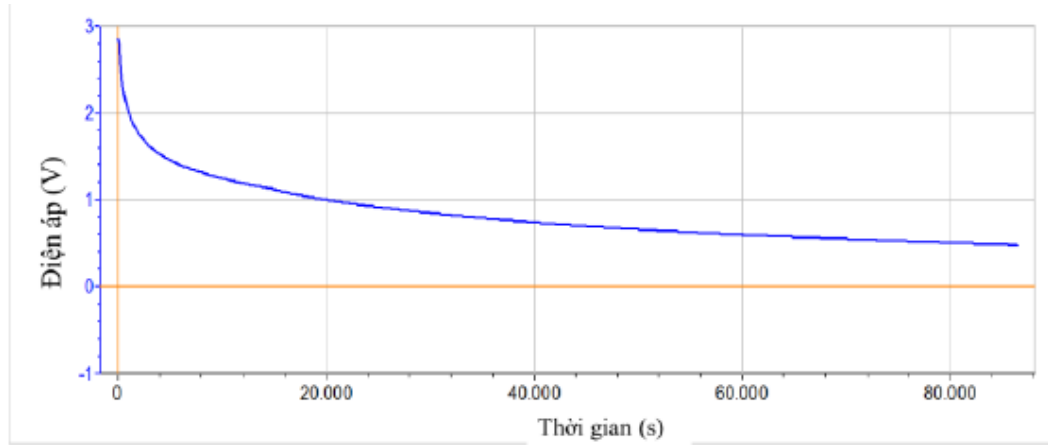
Để cải tiến các vấn đề này, trong quy trình chế tạo, các nguyên vật liệu được xử lý sạch sẽ, cẩn thận và tránh làm ăn mòn thoái hóa điện cực dẫn, tuổi thọ của siêu tụ đã tăng lên đáng kể như ở hình 9, khi phóng nạp 1560 lần, nhưng vẫn giữ được 99% dòng điện.



Hình 9: Đặc trưng dòng điện quét kiểm tra tuổi thọ nạp xả

2.4 Kiểm tra lưu giữ điện áp trong 1 ngày

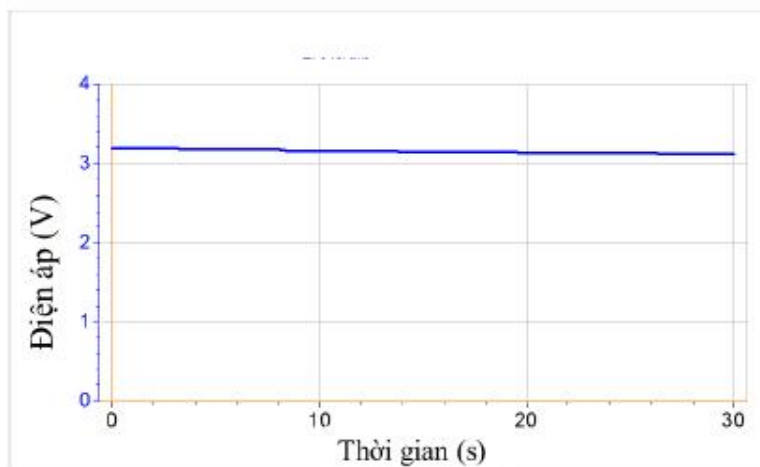
Để kiểm tra khả năng giữ điện áp, stack siêu tụ được nạp đến 3V và giữ trong 20 phút. Sự biến thiên điện áp trong 1 ngày trong điều kiện không tải được thể hiện trên hình 10. Sau khi ngừng nạp, điện áp giữ được vào khoảng 2,8 V và sụt giảm dần về 0,6 V trong 1 ngày. Sự suy giảm nhanh ban đầu là do tác động của nội trở. Sự suy giảm về sau do dòng rò và sự phân bố lại điện tích bên trong điện cực siêu tụ điện.



Hình 10: Sự sụt điện áp của stack siêu tụ do hiện tượng tự xả

2.5 Kiểm tra nhiệt độ làm việc

Khi giảm nhiệt độ về 0°C bằng cách nhúng siêu tụ trong túi nilon vào nước đá đang tan, siêu tụ điện có điện áp lưu trữ được còn cao hơn trong điều kiện nhiệt độ phòng. Hình 11 thể hiện điện áp stack siêu tụ đạt được 3,2 V sau khi nạp nhanh đến 3,3 V. Điều này do ở nhiệt độ lạnh, sự khuếch tán của các ion nhỏ hơn, dẫn tới sự rò rỉ điện tích thông qua lớp bề mặt tiếp xúc của điện cực và chất điện giải nhỏ hơn. Và do đó, siêu tụ điện giữ được điện áp cao hơn.



Hình 11: Thí nghiệm kiểm tra nhiệt độ làm việc và kết quả

2.6 Nội trở và mạch điện tương đương

Công suất của siêu tụ là lượng năng lượng siêu tụ giải phóng/thu nạp được trên 1 đơn vị thời gian. Công suất có thể thay đổi được và phụ thuộc vào tải tiêu thụ (r)/nguồn nạp, và được tính bởi công thức:

$$P = iu = \frac{u^2}{r}$$

Trong đó P là công suất, i là dòng điện và u là điện áp ngoài của siêu tụ trong lúc làm việc.

Tuy nhiên, công suất của siêu tụ không phải là thông số vô hạn, kể cả khi cho tải tiêu thụ ở mức tối đa (r tiến tới 0) bởi vì công suất bị giới hạn bởi điện áp tối đa (V) của siêu tụ và nội trở của (r_i) của nó. Khi r càng nhỏ thì u cũng nhỏ theo.

Khi siêu tụ có điện áp tối đa, công suất của tụ như sau:

$$P = ui = \frac{u^2}{r} = i^2 r = \frac{E^2}{(r + r_i)^2} r$$

Công suất của siêu tụ đạt tối đa khi $r = r_i$.

Khi đó

$$P = P_{\max} = \frac{V^2}{4r_i}$$

Công suất của siêu tụ càng lớn thì càng hữu ích vì nhiều ứng dụng cần có công suất cao như khởi động động cơ, ổn định mạng lưới điện, đóng mở/xoay chuyển các thiết bị, cửa thoát hiểm ...

Để đánh giá công suất tối đa siêu tụ, nhất thiết phải đo được nội trở r_i của nó. Phương pháp đo phổ tổng trở được sử dụng để đo r_i và khảo sát các đặc tính điện/điện hóa của siêu tụ.

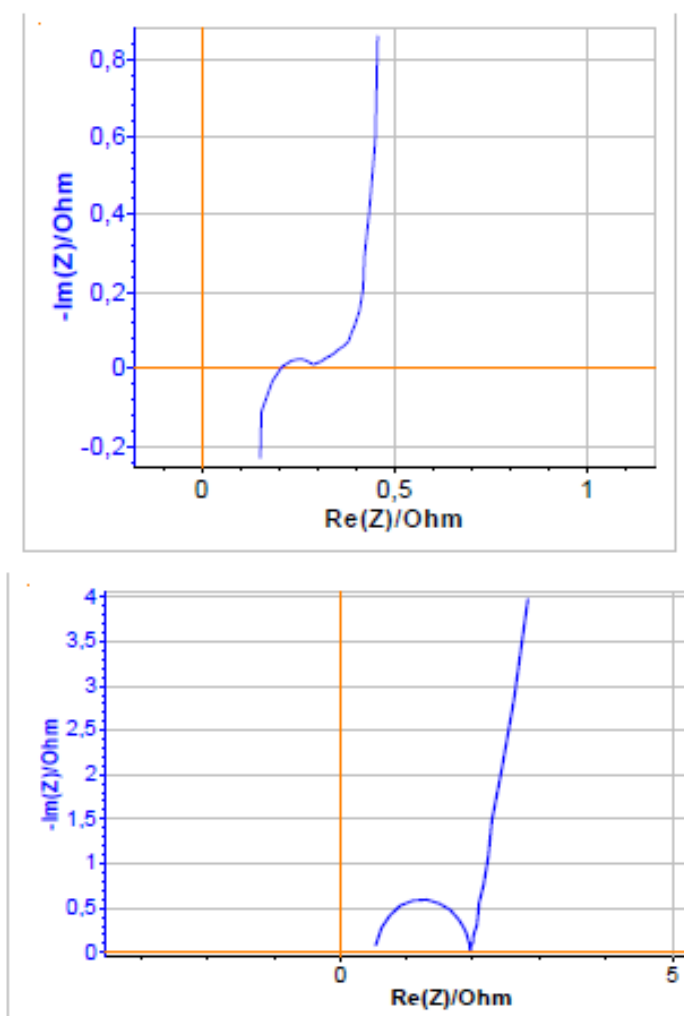
Phổ tổng trở dạng Nyquist của 1 stack ghép lưỡng cực được thể hiện như trên Hình 12. Đường phổ là kết quả của phép đo điện trở thực và ảo của tụ điện ở các tần số khác nhau từ 10.000 Hz đến 100 mHz, với điện áp dao động +/- 10 mV xung quanh giá trị điện áp hở mạch. Phần ảo là thể hiện dung kháng của tụ, trong khi phần thực là điện trở Ohmic. Trên hình ta thấy bắt đầu là 1 vài điểm ở điện trở ảo âm, tức siêu tụ thể hiện tính cảm kháng, có thể do nhiễu ở tần số rất cao. Tiếp đến là vòng bán nguyệt, có các điểm đầu và cuối sát trục hoành, có điện trở thực khoảng 0,2 Ohm và 0,29 Ohm.

Ở tần số (ω) cao, dung kháng gần bằng 0 vì:

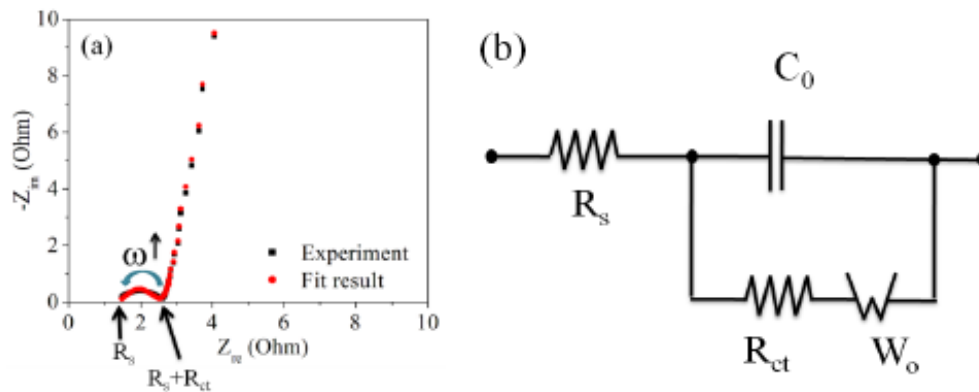
$$Z_c = \frac{1}{\omega C}$$

Khi đó, tụ điện chỉ còn thuần túy trở kháng Ohmic (R_s), bao gồm điện trở của điện cực, dây dẫn, mối nối và điện trở của ion trong dung dịch điện giải. Để hiểu sự hình thành của vòng bán nguyệt có thể dựa trên bản chất hai loại điện dung của vật liệu điện cực làm việc, là điện dung double-layer (C_0) và giả điện dung (C_s). Điện dung double-layer là điện dung tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu và lớp tiếp xúc điện giải. Còn giả điện dung song song với điện dung double-layer, sinh ra là do phản ứng oxi hóa khử giữa vật liệu điện cực và dung dịch điện giải. Phản ứng oxi hóa khử sẽ kèm theo 1 điện trở Faradaic trao đổi điện tích (R_{ct}) nối tiếp.

Như vậy có thể hình dung mạch điện tương đương gồm điện trở R_s nối tiếp với 1 cụm 2 mạch song song là C_0 và (C_s nối tiếp với R_{ct}). Cần phải xem xét thêm, khi siêu tụ đặt dưới 1 dao động điện thì tạo ra 1 dạng sóng các lớp hạt tích điện trong dung dịch, và trong điện cực làm việc. Do đó thành phần (C_s nối tiếp với R_{ct}) có thể được biểu diễn bởi cấu trúc Warburg Circuit (W_o) như trên hình 13. Từ mạch tương đương, có thể chuẩn hóa mô hình, tính ra các thông số vật lý, hóa học của siêu tụ điện bằng phần mềm Zview. Trong trường hợp siêu tụ ở hình 13a, điểm giao sát trục hoành của vòng bán nguyệt tại điện trở Ohmic 0,2 và 0,29 Ohm chính là R_s và $R_s + R_{ct}$. Do đó nội trở ($R_s + R_{ct}$) của siêu tụ đạt là 0,29 Ohm.



Hình 12: Phổ tổng trở của siêu tụ



Hình 13: Phổ tổng trở và mô hình mạch điện tương đương

2.7 So sánh các thông số Stack bipolar 3 tụ

Như ở phần trên đã trình bày, khi đo đặc được nội trở $r_i = R_s + R_{ct}$ của siêu tụ điện, ta có thể tính được công suất riêng cực đại của siêu tụ:

$$P = P_{\max} = \frac{V^2}{4 m r_i}$$

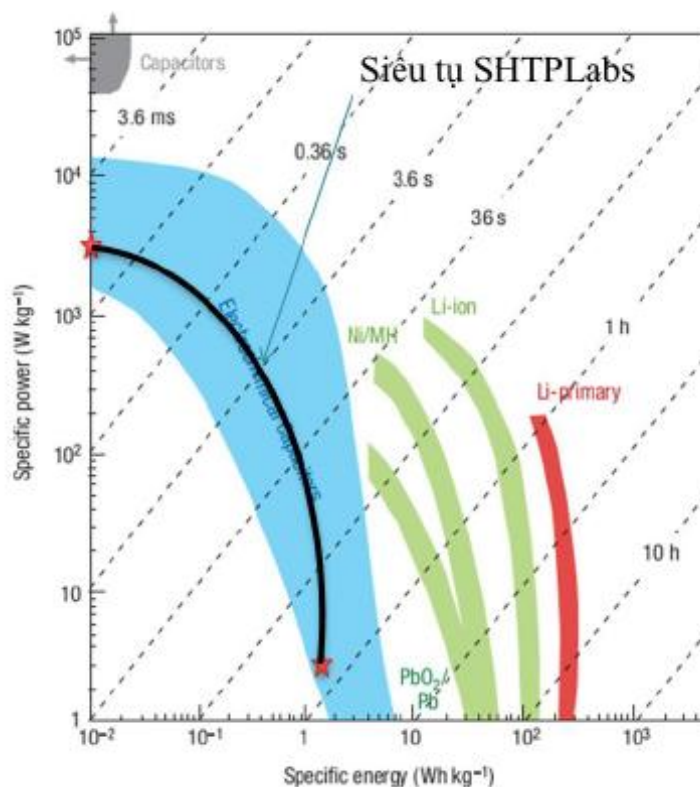
$$P = E_{\max} = \frac{CV^2}{2 m}$$

Các thông số của stack siêu tụ như sau:

- Khối lượng $m = 4.8 \text{ g}$
- Điện dung $C = 3,6 \text{ F}$
- Kích thước: $3 \times 4 \text{ cm}^2$
- Nội trở: $r_i = 0.29 \text{ ohm}$
- $V_{\max} = \sim 3.3 \text{ V}$

Mật độ năng lượng và công suất tính được như sau:

- $P_{\max} = 2,33 \text{ kW/kg}$
- $E_{\max} = 1.35 \text{ Wh/kg}$



Hình 14: Giảm đồ Ragon so sánh các thông số năng lượng và công suất

Trong giản đồ Ragone (hình 14) có thể thấy rằng các siêu tụ điện chiếm một vị trí quan trọng về mặt năng lượng và công suất. Hiện nay việc lưu trữ năng lượng là một vấn đề hết sức cần thiết và điều này được đáp ứng bởi các siêu tụ điện do có mật độ công suất cao và mật độ năng lượng lớn. Ngoài ra, các stack siêu tụ có thể hoạt động trong một phạm vi rộng của nhiệt độ và có tuổi thọ nạp xả dài cũng là điểm nổi bật cho các ứng dụng hiện nay. Các tụ điện hóa học (electrochemical capacitor, EC) thương mại hiện nay không có mật độ năng lượng lớn như của pin, để đáp ứng cho các thiết bị có trọng lượng từ 5 đến 10 kg. Tuy nhiên, mật độ công suất của EC lại vượt xa so với pin, với khả năng sạc và xả năng lượng tích trữ trong vài giây và có tuổi thọ lên đến hơn 10⁶ chu kỳ nạp xả trong phạm vi nhiệt độ làm việc rộng, đáp ứng các tiêu chuẩn về môi trường và các thiết bị này cũng có thể tái chế.

KẾT LUẬN:

Tóm lại, nhóm nghiên cứu đã đạt được quy trình chế tạo điện cực composite với 3 thành phần CNT/Nano Si/PANI với điện dung cao nhất là 612.7 F/g và CNT/PANI/V₂O₅ là 415 F/g cao hơn so với điện dung điện cực đã đăng ký từ 200 – 350 F/g

Các mẫu tế bào siêu tụ dẻo với tính năng vượt trội về mật độ năng lượng và công suất. Các sản phẩm này sẽ là cơ sở để tiến tới ghép nối chế tạo bộ siêu tụ hoàn chỉnh cho các thiết bị điện tử dẻo, mang trên người.

Khảo sát các cách chế tạo đơn tụ dựa trên các điện cực khác nhau thì các kết quả khác nhau: sử dụng điện cực là giấy bucky thì kết quả điện dung thu được là 20F/g ở tốc độ quét 2mV/s. Kết quả này tương đối ổn cho thấy phương pháp chế tạo tương đối ổn định.

Qua nghiên cứu khảo sát trên điện cực dẫn bằng phôi đồng, phôi bạc và giấy tấm CNT thu được kết quả sử dụng giấy tấm quét CNT cho điện dung và điện áp ổn định nhất.

Nghiên cứu chế tạo đơn tụ dựa trên điện cực xốp bucky tổng hợp PANI cho điện dung và điện áp cao điện dung đạt 170 F/g điện áp lên tới 1.3 volt.

Các bước tiếp theo là tiến hành tối ưu, chế tạo đơn tụ sử dụng điện cực xốp CNT/PANI/ V_2O_5 hoặc nano Si. Đồng thời tiến hành chế tạo stack siêu tụ để ứng dụng vào các mạch điện tử làm nguồn điện thấp sáng đèn led hoặc nguồn sạc điện thoại.

KIẾN NGHỊ:

Từ những kết quả nghiên cứu của đề tài thì nhóm đề tài kiến nghị tiếp tục nghiên cứu chế tạo thử nghiệm và đưa sản phẩm siêu tụ điện ra ứng dụng rộng rãi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Adam M N. *A survey of electrochemical supercapacitor technology (technical report)*. University of Technology – Sydney. 2003. Nguồn: *Frost &Sullivan report*. World Ultracapacitor Markets. 2009.
2. Marin S H., James C E.. *Supercapacitors – A brief overview*. MITRE nanosystems group. 2006.
3. Wu Q, Xu Y, Yao Z, Liu A, Shi G. *Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films*. ACS Nano. 2010;4(4):1963-70.
4. Frackowiak E., Khomenko V., et al.. *Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites*. Journal of Power Sources. 2005;2;153:413–418.
5. He Y, Chen W, Li X, Zhang Z, Fu J, Zhao C, et al. *Freestanding Three-Dimensional Graphene/MnO₂ Composite Networks As Ultralight and Flexible Supercapacitor Electrodes*. ACS Nano. 2012;7(1):174-82.
6. Qiang L, Munir H. Nayfeh, Siu-Tung Yau, *Brushed-on flexible supercapacitor sheets using a nanocomposite of polyaniline and carbon nanotubes*, Journal of Power Sources, 2010, 195, 7480–7483.
7. Qiang Liu, Munir H. Nayfeh, Siu T Y. *Supercapacitor electrodes based on polyaniline–silicon nanoparticle composite*. Journal of Power Sources. 2010;195:3956–3959.
8. Arbizzani, C., M. Mastragostino, et al.. *New trends in electrochemical Supercapacitors*. Journal of Power Sources. 2001;100(1-2):164-170.
9. Laforgue, A., P. Simon, et al.. *Activated carbon/conducting polymer hybrid Supercapacitors*. Journal of the Electrochemical Society. 2003;150(5):A645-A651.
10. Mastragostino, M., C. Arbizzani, et al.. *Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors*. Solid State Ionics. 2002;148(3-4):493-498.
11. Li, H. Q., L. Cheng, et al.. *A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5V Li-ion battery cathode and active carbon*. Electrochemical and Solid State Letters. 2005;8(9): A433-A436.
12. Pell, W. G. and B. E. Conway. *Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes*. Journal of Power Sources. 2004;136(2): 334-345.
13. Wang, X. and J. P. Zheng. *The optimal energy density of electrochemical capacitors using two different electrodes*. Journal of the Electrochemical Society. 2004;151(10): A1683-A1689.
14. Jayalakshmi M., Balasubramanian K.. *Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview*. International Journal of Electrochemical Science. 2008;3:1196 – 1217.
15. Patrice Simon, Yury Gogotsi. *Materials for electrochemical capacitors*. Nature materials, 2008;7:845 – 854.
16. Meng C, Liu C, et al. *Highly Flexible and All-Solid-State Paperlike Polymer Supercapacitors*. Nano Letters. 2010;10:4025–4031.

17. De Volder MFL, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ. *Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications*. Science. 2013;339(6119):535-9.
18. Lu X, Yu M, Wang G, Tong Y, Li Y. *Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications*. Energy & Environmental Science. 2014;7(7):2160-81.
19. Xu Y, Lin Z, Huang X, Liu Y, Huang Y, Duan X. *Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional Graphene Hydrogel Films*. ACS Nano. 2013;7(5):4042-9.
20. Chen Z, Augustyn V, Wen J, Zhang Y, Shen M, Dunn B, et al. *High-Performance Supercapacitors Based on Intertwined CNT/V₂O₅ Nanowire Nanocomposites*. Advanced Materials. 2011;23(6):791-5.
21. Fang W-C. *Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide/Carbon Nanotube Composites for Supercapacitors*. The Journal of Physical Chemistry C. 2008;112(30):11552-5.
22. Kim I-H, Kim J-H, Cho B-W, Lee Y-H, Kim K-B. *Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Pseudocapacitor Applications*. Journal of The Electrochemical Society. 2006;153(6):A989-A96.
23. Lee HY, Goodenough JB. *Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte*. Journal of Solid State Chemistry. 1999;144(1):220-3.
24. Perera SD, Patel B, Nijem N, Roodenko K, Seitz O, Ferraris JP, et al. *Vanadium Oxide Nanowire–Carbon Nanotube Binder-Free Flexible Electrodes for Supercapacitors*. Advanced Energy Materials. 2011;1(5):936-45.
25. Reddy R. *Vanadium oxide electrode material for electrochemical capacitors*, Electrochemical Society Proceedings, 2003-24.
26. Wee G, Soh HZ, Cheah YL, Mhaisalkar SG, Srinivasan M. *Synthesis and electrochemical properties of electrospun V₂O₅ nanofibers as supercapacitor electrodes*. Journal of Materials Chemistry. 2010;20(32):6720-5.
27. Hu C-C, Chang K-H. *Hydrothermal Synthesis of V₂O₅. 1.9 H₂O Single Crystals with Novel Electrochemical Characteristics*. Electrochemical and Solid-State Letters. 2004;7(11):A400-A3.
28. Coustier F, Hill J, Owens BB, Passerini S, Smyrl WH. *Doped Vanadium Oxides as Host Materials for Lithium Intercalation*. Journal of The Electrochemical Society. 1999;146(4):1355-60.
29. Lee K, Wang Y, Cao G. *Dependence of Electrochemical Properties of Vanadium Oxide Films on Their Nano- and Microstructures*. The Journal of Physical Chemistry B. 2005;109(35):16700-4.
30. Spahr ME, Stoschitzki-Bitterli P, Nesper R, Haas O, Novak P. ChemInform Abstract: *Vanadium Oxide Nanotubes. A New Nanostructured Redox-Active Material for the Electrochemical Insertion of Lithium*. ChemInform. 1999;30(47).
31. Nordlinder S, Edstrom K, Gustafsson T. *The Performance of Vanadium Oxide Nanorolls as Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery*. Electrochemical and Solid-State Letters. 2001;4(8):A129-A31.

32. Seng KH, Liu J, Guo ZP, Chen ZX, Jia D, Liu HK. *Free-standing V₂O₅ electrode for flexible lithium ion batteries*. *Electrochemistry Communications*. 2011;13(5):383-6.
33. Wang Y, Cao G. *Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries*. *Advanced Materials*. 2008;20(12):2251-69.
34. Wang G, Lu X, Ling Y, Zhai T, Wang H, Tong Y-X, et al. *LiCl/PVA Gel Electrolyte Stabilizes Vanadium Oxide Nanowire Electrodes for Pseudocapacitors*. *ACS Nano*. 2012.
35. The An Ha, Van Man Tran and My Loan Phung L. *Nanostructured composite electrode based on manganese dioxide and carbon vulcan–carbon nanotubes for an electrochemical supercapacitor*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2013;4(3):035004.
36. Tran T-H, Ho S-T, Nguyen T-D. *Nanofibrillar alginic acid-derived hierarchical porous carbon supercapacitors*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2014;92(5):796-802.
37. Boukhalfa S, Evanoff K, Yushin G. *Atomic layer deposition of vanadium oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes*. *Energy & Environmental Science*. 2012;5(5):6872-9.
38. Do QH, Zeng C, Zhang C, Wang B, Zheng J. *Supercritical Fluid Deposition of Vanadium Oxide on Multi-walled Carbon Nanotube Buckypaper for Supercapacitor Electrode Application*. *Nanotechnology*. 2011;22(36):365402.
39. Do QH, Smithyman J, Zeng C, Zhang C, Liang R, Zheng JP. *Toward binder-free electrochemical capacitor electrodes of vanadium oxide-nanostructured carbon by supercritical fluid deposition: Precursor adsorption and conversion, and electrode performance*. *Journal of Power Sources*. 2014;248(0):1241-7.
40. I.-H. Kim, J.-H. Kim, B.-W. Cho, Y.-H. Lee, and K.-B. Kim, “*Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Pseudocapacitor Applications*,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 6, p. A989, Jun. 2006.
41. A. Ghosh, E. J. Ra, M. Jin, H. K. Jeong, T. H. Kim, C. Biswas, and Y. H. Lee, “*High pseudocapacitance from ultrathin V₂O₅ films electrodeposited on self-standing carbon-nanofiber paper*,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2541–2547, 2011.
42. A. Manuscript, “*Electro-Codeposition of Vanadium Oxide-Polyaniline Composite Nanowire Electrodes for High Energy Density Supercapacitors*,” vol. 1, pp. 10882–10888, 2014.
43. J. Bao, X. Zhang, L. Bai, W. Bai, M. Zhou, J. Xie, M. Guan, J. Zhou, and Y. Xie, “*All-solid-state flexible thin-film supercapacitors with high electrochemical performance based on a two-dimensional V₂O₅·H₂O/graphene composite*,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 28, p. 10876, Jun. 2014.
44. G. Wang, X. Lu, Y. Ling, T. Zhai, H. Wang, Y. Tong, and Y. Li, “*LiCl/PVA gel electrolyte stabilizes vanadium oxide nanowire electrodes for pseudocapacitors*,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 10296–10302, 2012.
45. Alexis Laforge, Development of New Generation, Canada
46. Adam M N. *A survey of electrochemical supercapacitor technology (technical report)*. University of Technology – Sydney. 2003.

47. Byoung-Jin Kim, Seong-Geun Oh, Moon-Gyu Han, Seung-Soon Im, *Synthetic Metals* 122 (2001) 297-304
48. C. Zhuo, J.Han, R.Guo, *Macromolecules* 42 (2009) 1252-1257
49. Cynthia Oueiny, Sophie Berlioz, Francois-Xavier Perrin, *Progress in Polymer Science* 39 (2014) 707-748
50. Boukhalfa S, Evanoff K, Yushin G. *Atomic layer deposition of vanadium oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes*. *Energy & Environmental Science*. 2012;5(5):6872-9
51. Dr.Jian Guo Zhu, University of technology, Sydney Faculty of Engineering, 23 June 2003
52. Do QH, Zeng C, Zhang C, Wang B, Zheng J. *Supercritical Fluid Deposition of Vanadium Oxide on Multi-walled Carbon Nanotube Buckypaper for Supercapacitor Electrode Application*. *Nanotechnology*. 2011;22(36):365402.
53. Do QH, Smithyman J, Zeng C, Zhang C, Liang R, Zheng JP. *Toward binder-free electrochemical capacitor electrodes of vanadium oxide- nanostructured carbon by supercritical fluid deposition: Precursor adsorption and conversion, and electrode performance*. *Journal of Power Sources*. 2014;248(0):1241-7.
54. H. Mi, X.Zhang, S. Yang, X. Ye, J. Luo, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 127-131
55. Marcelar A.Bavio, Geardo G.Acosta, Teresita Kessler, *Journal of Power sources* 245 (2014) 475-481
56. Munir H.Nayfeh, Qiang Liu, Siu-Tung Yau, *Journal of Power sources* 195 (2010) 3956-3959
57. M. Meyyappan (2005). *Carbon Nanotubes Science and Applications*. NASA Ames Research Center. 15.
58. Marin S H., James C E.. *Supercapacitors – A brief overview*. MITRE nanosystems group. 2006
59. Tran T-H, Ho S-T, Nguyen T-D. *Nanofibrillar alginic acid-derived hierarchical porous carbon supercapacitors*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2014;92(5):796-802.
60. P.C.Ramamurthy, W. R.Harrell, R.V.Gregory, B.Sadanadan, A.M.Rao, *Synthetic Metals* 137 (2003) 1497-1498
61. Qiang Liu, Munir H.Nayfeh, Siu-Tung Yau, *Journal of Power sources* 195 (2010) 7480-7483
62. J. Hone (2004). *Carbon Nanotubes: Thermal Properties*. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 607.
63. Frackowiak E., Khomenko V., et al.. *Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites*. *Journal of Power Sources*. 2005;2;153:413–418.
64. Veluru Jagadeesh Babu, Sesha Vempati, Seeram Ramakrishna, *Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation*, *Materials Sciences and Applications*, Vol.4 No.1 (2013)

65. Xiang Kewei [CN]; Ge Qicong [CN], *Power controller for supercapacitor*, US2015311840, 29/10/2015
66. Gao Yinghui; Liu Kun; Fan Ailong; Fu Rongyao, *Control method for supercapacitor cascading high-voltage device*, CN104901360, 09/09/2015
67. Chen Guangzan; Jin Shoujie; He Wen;..., *Method and system for recovering regenerative brake energy of energy storage type urban rail based on supercapacitor*, CN104802646, 29/07/2015
68. Jun Seong Chan [KR]; Sohn Ji Soo [KR]; Patil Umakant Mahadev [KR],..., *Three-dimensional graphene composite, preparation method for the same, and supercapacitor comprising the same*, US2015340170, 26/11/2015
69. Mai Liqiang; Xiao Bei; Tian Xiaocong; Xu Xu; Yan Mengyu, *Micro super capacitor nano-device based on porous graphene-supported polyaniline heterostructure and manufacturing method thereof*, CN104637694, 20/05/2015
70. *Conductive electrode and process for manufacturing metallic current collector*, VN20134154, 01/07/2011
71. *Tạp chí Tự động hóa ngày nay*, <http://automation.net.vn/Cong-nghe-Ung-dung/Sieu-tu-dien.html>
72. *Khoa học Công nghệ, Bộ Giao thông vận tải*, <http://www.mt.gov.vn/mkhcn/tin-tuc/1001/33147/sieu-tu-dien--tiem-nang-phat-trien-phuong-tien-cong-cong-xanh.aspx>
73. *Tạp chí Khoa học – Trường Đại học Cần Thơ*, <https://sj.ctu.edu.vn/ql/docgia/tacgia-43050/baibao-39286.html>
74. *Liên hiệp các Hội Khoa học và Kỹ thuật Việt Nam*, <http://www.vusta.vn/vi/news/Thong-tin-Su-kien-Thanh-tuu-KH-CN/Sieu-tu-dien-24997.html>
75. *Market for Supercapacitors to Grow 128% to \$836 Million in 2018*, <http://www.luxresearchinc.com/news-and-events/press-releases/read/market-supercapacitors-grow-128-836-million-2018>