



Nghiên cứu cải thiện đặc tính điện hóa sử dụng các chất phụ gia cho điện dịch trong ắc quy dòng chảy Vanadi Enhancement of electrochemical behavior with additives for vanadium redox flow battery electrolyte

Trịnh Việt Dũng¹, Nguyễn Thị Hương¹, Phạm Thị Thúy¹, Nguyễn Vĩnh Lương¹, Nguyễn Thị Thu Huyền^{1,*}

¹ Trường Hóa & Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

* Email: huyen.nguyenthithu@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 04/05/2024

Accepted: 26/09/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

Energy storage

Redox flow battery

Vanadium electrolyte Additives

Electrochemical behavior

ABSTRACT

The electrolyte is the key component in vanadium redox flow batteries (V-RFB), serving both as an ion-conducting medium to complete the electrical circuit and as a storage for energy in its chemical form. The electrolyte's concentration directly affects the battery's storage capacity. Typically, the electrolyte in a V-RFB consists of a vanadium-based mixture in various oxidation states, combined with supporting solvents like hydrochloric (HCl) and sulfuric (H₂SO₄) acids. To enhance these batteries' performance, improving the electrolyte's properties is essential, particularly to sustain charge/discharge cycles over time. This research assessed the impact of various organic additives on the electrolyte's performance in V-RFBs. Techniques like cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge testing were employed to study their electrochemical effects. The findings indicate that these additives enhance the redox reaction's reversibility, diminish the potential drop during charging and discharging, and amplify the peaks of oxidation and reduction signals. In tests, the V-RFBs, when augmented with suitable additives, demonstrated stable operation with a charge-discharge efficiency exceeding 75%.

Giới thiệu chung

Trong bối cảnh khủng hoảng năng lượng thế giới hiện nay, sự phụ thuộc vào các nguồn năng lượng tái tạo như điện mặt trời, điện gió ngày càng tăng. Tuy nhiên, hạn chế của những nguồn năng lượng này là tính chất không ổn định và phụ thuộc vào thời tiết. Do đó, hệ thống lưu trữ năng lượng (Energy Storage System - ESS) là một mảnh ghép không thể thiếu, đóng một vai trò quan trọng trong việc quản lý và điều tiết năng lượng. Các hệ thống này giúp cân bằng mạng lưới điện bằng cách lưu trữ năng lượng dư thừa vào thời

điểm sản lượng cao (hoặc nhu cầu sử dụng thấp) và cung cấp năng lượng đã tích trữ này khi nhu cầu sử dụng tăng cao (giờ cao điểm từ 17h00-20h00) hoặc khi sản lượng năng lượng tái tạo giảm hay không khả dụng.

Gần đây, ắc quy dòng chảy oxy hóa khử (Redox Flow Battery – RFB) nổi lên như một công nghệ tích trữ năng lượng tiềm năng, thu hút sự quan tâm của các bên liên quan. Ưu điểm vượt trội của hệ thống này là độ an toàn cao, không gây cháy nổ do sử dụng dung môi nước, tuổi thọ cao, mức độ suy giảm dung lượng không đáng kể, có thể lưu trữ trong thời gian dài mà

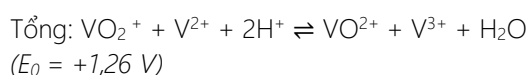
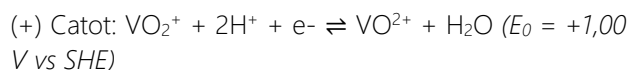
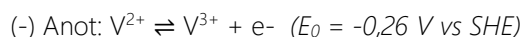
<https://doi.org/10.62239/jca.2024.087>

không có hiện tượng tự phóng và sử dụng vật liệu có thể tái chế [1].Ắc quy dòng chảy oxy hóa khử Vanadi (Vanadium Redox Flow Battery – VRFB) là một hệ thống tích trữ năng lượng điển hình, được đề xuất lần đầu tiên bởi Skyllas – Kazacos tại Đại học South Wales (UNSW) vào những năm 1980, đã được nghiên cứu hàng thập kỉ ở quy mô phòng thí nghiệm, quy mô thực tế và hiện nay đã được thương mại hóa [2].

Về cấu tạo, hệ thống VRFB cơ bản bao gồm thiết bị phản ứng quyết định cho công suất hệ thống (kW), dung dịch điện ly đựng trong hai bể chứa ngoài (điện dịch) – đặc trưng cho khả năng lưu trữ năng lượng (kWh) và hệ thống bơm tuần hoàn dung dịch [3,4,5]. Khi ắc quy hoạt động, dung dịch ở hai bể chứa ngoài được bơm tuần hoàn vào khoang catolyt và anolyt của thiết bị trao đổi, tại đây diễn ra phản ứng oxi hóa khử giúp ắc quy lưu trữ và phóng ra điện năng. Hai khoang catolyt và anolyt được ngăn cách nhau bởi màng ngăn. Có nhiều loại màng ngăn được sử dụng như màng trao đổi ion hoặc màng trao đổi proton.

Điện dịch sử dụng trong VRFB là hỗn hợp dung dịch chứa muối vanadi trong axit H_2SO_4 và một số phụ gia. Các ion vanadi ở các trạng thái oxi hóa khử khác nhau (V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} [V^{4+}] và VO_2^+ [V^{5+}]) để tạo thành hai cặp oxy hóa khử trong hai khoang điện dịch [6].

Phản ứng xảy ra ở các điện cực của ắc quy là [7]:



Nhằm cải thiện tính thuận nghịch cũng như động học của phản ứng oxy hóa khử, các chất phụ gia với hàm lượng tối ưu được bổ sung vào điện dịch. Các phụ gia có chứa các nhóm chức $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{S}-$ có các nguyên tố nito, oxi, lưu huỳnh có các cặp electron độc thân có khả năng phối hợp với các ion vanadi trong điện dịch để tạo thành các hợp chất trung gian ổn định hơn, ức chế sự hình thành kết tủa V_2O_5 , giúp tăng độ hòa tan của ion vanadi. Các nhóm chức này có khả năng hấp phụ lên trên bề mặt điện cực, từ đó tình thành nên các tâm hoạt động. Điều này làm giảm điện trở của lớp kép trên bề mặt phân chia pha giữa điện cực và điện dịch, quá trình chuyển điện tích của ion vanadi được thúc đẩy từ đó làm tăng cường động học các phản ứng oxy hóa khử trong acquy. Ngoài ra các nhóm chức này có tính ưa nước, chúng giúp cải thiện khả năng thẩm ướt của ion vanadi, nâng cao hoạt tính của cả điện cực và điện dịch, giúp đẩy nhanh các phản ứng oxy hóa khử của ion vanadi ở tất cả các số oxi hóa

[8,9]. Sự có mặt của các phụ gia giúp tăng mức độ thuận nghịch của phản ứng oxy hóa khử, làm giảm điện trở rơi Ohm trong quá trình phóng nạp ắc quy, đồng thời tăng cường độ tín hiệu pic oxy hóa và pic khử. Phụ gia thích hợp được lựa chọn bao gồm: L-Leucine, Glutamic, Dimethylsulfoxyde (DMSO), Glucozo. Glucozo là một hợp chất cacbohydrat có chứa nhiều nhóm $-\text{OH}$ liền kề được nghiên cứu làm phụ gia cho anolyt của acquy dòng chảy vanadi [10]. L-Leucine và Glutamic là các amino axit chứa nhóm chức $-\text{NH}_2$ và $-\text{COOH}$, cùng với Dimethylsulfoxyde chứa nhóm $-\text{SO}-$ được nghiên cứu và trình bày kết quả trong bài báo này.

Điện dịch cho acquy dòng chảy Vanadi nghiên cứu trong bài báo này được pha chế từ oxit V_2O_5 thay vì được pha từ muối VOSO_4 so với các nghiên cứu được công bố trước đây [10,11,12]. V_2O_5 là nguồn nguyên liệu rẻ tiền hơn nhiều so với muối VOSO_4 , vì vậy giá thành của ắc quy dòng chảy vanadi khi sử dụng điện dịch được pha chế từ V_2O_5 sẽ giảm xuống, giúp tăng tính kinh tế, nâng cao hiệu quả sử dụng của ắc quy. Do đó, việc nghiên cứu các phụ gia để đánh giá sự phù hợp và hiệu quả sử dụng cho điện dịch được pha từ V_2O_5 được tiến hành trong nghiên cứu này.

Cùng với đó, với mục tiêu tiếp cận ứng dụng công nghiệp, hệ thiết bị acquy dòng chảy vanadi hoàn chỉnh với một cell ắc quy với kích thước khá lớn 10cmx10cm, cùng các thiết bị phụ trợ đã được nhóm chúng tôi nghiên cứu thiết kế, chế tạo và đã được sử dụng trong nghiên cứu này. Cell ắc quy này được sử dụng để thực hiện nghiên cứu đo phóng nạp.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chuẩn bị dung dịch

Điện dịch vanadi 1,5 M được tổng hợp bằng phản ứng oxy hóa khử giữa vanadi (V) oxit (V_2O_5 ; 99,5 %) với axit oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 99,5%) trong môi trường axit sunfuric 4 M (H_2SO_4 98%). Axit sunfuric đóng vai trò làm tăng độ dẫn điện cho điện dịch và cung cấp các ion H^+ cho phản ứng tại catot. Quá trình phản ứng được tiến hành ở 40°C và có khuấy trộn dung dịch bằng thiết bị khuấy từ với tốc độ 300 vòng/phút trong vòng 72 giờ. Dung dịch được đem đi lọc chân không để loại bỏ tạp chất rắn không hòa tan. Các phụ gia L-Leucine, Glutamic, Dimethylsulfoxyde (DMSO) và Glucozo được thêm vào cả điện dịch catolyt và anolyt với nồng độ 2% mol. Trạng thái hóa trị của vanadi trong điện dịch thu được là hỗn hợp V^{3+} và V^{4+} (gọi tắt là $\text{V}^{3,5+}$) do V^{5+} (trong V_2O_5) bị khử thành V^{4+} và V^{4+} có thể bị khử thành V^{3+} [13].

Xử lý điện cực và lắp đặt hệ đo 3 điện cực

Điện cực làm việc (WE) được làm từ vật liệu graphit nỉ, có diện tích làm việc là 10x10x5mm. Xử lý điện cực làm việc bằng cách siêu âm trong ethanol và nước cất tỉ lệ 1:1 về thể tích trong thời gian 15-20 phút. Sau đó điện cực được rửa sạch và sấy khô. Quá trình xử lý điện cực có vai trò làm tăng độ thấm ướt của dung dịch trên bề mặt hoạt động của điện cực. Điện cực đối (CE) được sử dụng là lưới platin (Pt) có kích thước 20x20mm còn điện cực so sánh (RE) là điện cực calomen bão hòa (SCE).

Lắp đặt hệắc quy dòng chảy V-RFB

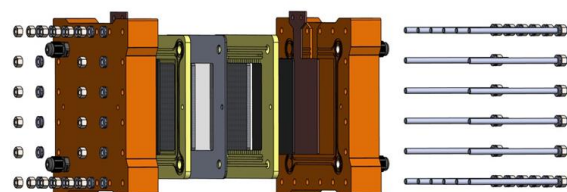
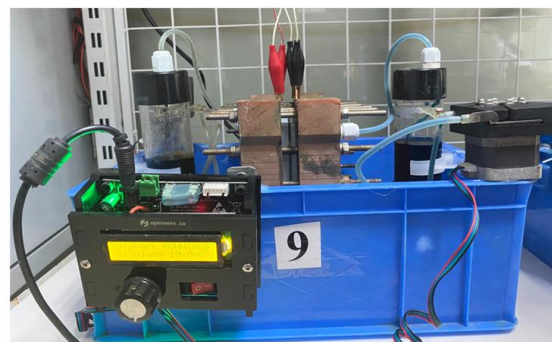
Hình 1 mô tả các thành phần của hệ thống ắc quy dòng chảy oxy hóa khử (RFB) và cấu tạo của thiết bị trao đổi trong hệ thống RFB. Mỗi khoang trong thiết bị trao đổi trong hệ thống RFB có cấu tạo cơ bản gồm một tấm khung chịu lực, tấm dẫn điện, tấm kênh dẫn dung dịch, tấm điện cực graphit và điện cực xốp là vật liệu graphit nỉ. Màng ngăn được sử dụng trong ắc quy thử nghiệm là màng trao đổi cation Nafion 212 (N212) dày 50µm.

Trước khi sử dụng, màng N212 cần được hoạt hóa bằng cách ngâm trong dung dịch H₂O₂ 5% gia nhiệt ở 80°C trong 1 giờ để loại bỏ các tạp chất hữu cơ có ở trên màng rồi rửa nhiều lần bằng nước cất ở 80°C để loại bỏ hoàn toàn H₂O₂. Sau đó để hoạt hóa, ngâm màng trong dung dịch H₂SO₄ 1M ở 80°C trong 1 giờ để trở thành màng trao đổi ion H⁺. Rửa sạch màng bằng nước cất ở 80°C để loại bỏ hoàn toàn H₂SO₄. Màng sau hoạt hóa được làm khô ở nhiệt độ phòng và tiến hành lắp vào thiết bị trao đổi.

Thể tích điện dịch ở cả hai khoang catolyt và anolyt là 120 mL. Điện dịch được bơm tuần hoàn vào ngăn ắc quy bằng bơm nhu động với vận tốc 10 mL/phút.

Bảng 1: Chi tiết cấu tạo và thành phần của thiết bị trao đổi trong hệ thống VRFB

Cấu tạo	Số lượng	Vật liệu	Kích thước (mm)
Khung chịu lực	2	Bakelit	180x1800x30
Tấm dẫn điện	2	Đồng	150x100x2
Tấm kênh dẫn dung dịch	2	Nhựa PVC	150x150x6
Tấm lưỡng cực	2	Graphit	100x100x2
Điện cực xốp	2	Graphit nỉ	100x100x5
Màng ngăn	1	Nafion 212	110x110
Gioăng	2	Silicon	150x150x1
Thanh ren M6	18	Inox 304	M6x160
Bulong M6	36	Inox 304	M6x5



Hình 1: Thành phần của hệ thống ắc quy dòng chảy VRFB & cấu tạo thiết bị trao đổi

Thiết bị đo điện hóa và phóng nạp ắc quy

Thiết bị đo điện hóa (OPENSENS potentiostat [14]) do nhóm nghiên cứu tự thiết kế và chế tạo. Thiết bị phóng nạp ắc quy (Battery Testing System – Hãng Neware, Trung Quốc) với cell ắc quy do nhóm nghiên cứu tự thiết kế và lắp đặt.

Các phương pháp nghiên cứu

Để nghiên cứu ảnh hưởng của các loại phụ gia, chúng tôi tiến hành đánh giá độ thuận nghịch của điện dịch bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn trên hệ đo ba điện cực với điện dịch có và không có mặt chất phụ gia (WE: điện cực graphit nỉ, CE: điện cực Pt lưới; RE: điện cực Calomen bão hòa). Sau đó, chúng tôi tiến hành đánh giá các thông số liên quan như dung lượng, hiệu suất phóng nạp của ắc quy theo thời gian trong hệ quy dòng chảy V-RFB bằng phương pháp đo ở dòng điện cố định $I = 1A$, với ngưỡng điện thế phóng nạp là 1.1 – 1.6V.

Kết quả và thảo luận

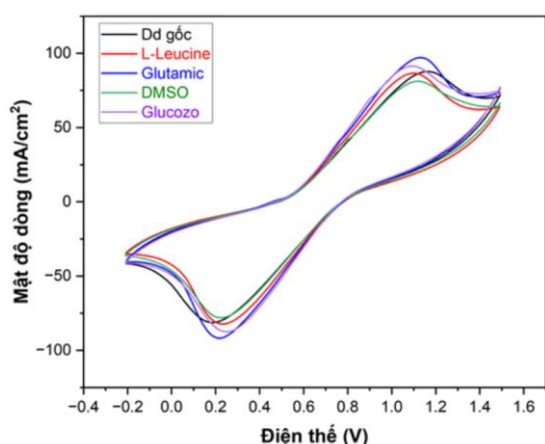
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của phụ gia đến đặc tính điện hóa của điện dịch

Hình 2 mô tả đường CV của điện dịch khoang catolyt trong dung dịch có chứa ion vanadi nồng độ 1.5M, khi có và không có mặt phụ gia trong khoảng điện thế quét từ -0.2 – 1.5V. Có thể thấy sự xuất hiện của hai pic oxy hóa và pic khử rất rõ ràng. Pic oxy hóa xuất hiện ở khoảng điện thế 1,0 – 1,2 V trong khi đó pic khử xuất hiện chủ yếu ở khoảng điện thế 0,1 – 0,3 V. Sự có mặt của các chất phụ gia có làm thay đổi đến điện thế của

pic oxy hóa - khử và mật độ dòng oxy hóa-khử của quá trình chuyển hóa V^{4+} thành V^{5+} và quá trình chuyển hóa ngược lại.

Bảng 2: Dữ liệu quét thế vòng CV của điện dịch catolyt khi không có và có 2 %mol phụ gia ở tốc độ quét 5 mV/s với điện thế quét từ -0,2 - 1,5 V

Phụ gia	E_a , V	i_{pa} , mA	E_c , V	$ i_{pc} $, mA	$ i_{pc}/i_{pa} $	$ \Delta E $
Không phụ gia	1,163	87,78	0,186	81,31	0,926	0,977
L-Leucine	1,100	86,61	0,233	82,28	0,950	0,867
Glutamic	1,131	97,157	0,218	91,82	0,945	0,913
DMSO	1,119	81,19	0,225	78,06	0,961	0,894
Glucozo	1,090	91,40	0,252	87,50	0,957	0,838



Hình 2: Đường CV của điện dịch catolyt khi không có và có 2% mol phụ gia ở tốc độ quét 5 mV/s với điện thế quét từ -0,2 - 1,5 V

Từ số liệu thu được ở bảng 2, phản ứng chuyển hóa giữa V^{4+} và V^{5+} được phản ánh thông qua tỷ lệ giữa mật độ dòng của pic catot và pic anot hay độ thuận nghịch của cặp V^{4+}/V^{5+} đã tăng lên đáng kể, tăng từ tỷ lệ 0,926 đối với điện dịch không có chứa phụ gia đến 0,961, 0,957, 0,95 và 0,945 đối với điện dịch có sử dụng phụ gia lần lượt là Dimethylsulfoxyde (DMSO), Glucozo, L-Leucine và Glutamic. Đồng thời sự có mặt của các chất phụ gia này cũng làm giảm điện thế rơi Ohm trong quá trình phóng nạp của ắc quy, điều này được thể hiện qua sự chênh lệch điện thế giữa hai đỉnh pic oxy hóa và pic khử của quá trình chuyển hóa giữa V^{4+} và V^{5+} . Ví dụ, đối với điện dịch catolyt không có

chứa phụ gia, điện thế rơi Ohm là 0,977 V. Nhưng khi đưa thêm phụ gia Glucozo, L-Leucine, Dimethylsulfoxyde (DMSO) và Glutamic thì điện thế rơi Ohm giảm xuống lần lượt là 0,838, 0,867, 0,894 và 0,913. Về độ thuận nghịch của cặp V^{4+}/V^{5+} thì phụ gia DMSO mang lại hiệu quả cải thiện tốt nhất còn điện thế rơi Ohm giảm mạnh nhất khi sử dụng phụ gia Glucozo. Xét về cả hai yếu tố cải thiện về độ thuận nghịch và điện thế rơi Ohm thì trong các loại phụ gia được khảo sát, phụ gia DMSO cho thấy khả năng cải thiện đặc tính thuận nghịch cho quá trình chuyển hóa giữa V^{4+} và V^{5+} tương đối tốt đồng thời cũng giúp làm giảm rõ rệt điện thế rơi Ohm trong quá trình phóng nạp của ắc quy.

So sánh với một nghiên cứu đã được công bố trước đây, tác giả W. Gang và cộng sự [15] đã khảo sát ảnh hưởng của các phụ gia hữu cơ và vô cơ đến độ ổn định và đặc tính điện hóa của điện dịch catolyt ắc quy dòng chảy vanadi. Trong đó, một số phụ gia cho tác động tích cực đến đặc tính điện hóa của dung dịch vanadi điển hình như: HCl; H_3BO_3 ; PAA (Polyacrylic axit); $(COOH)_2$; CF_3SO_3H , kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Dữ liệu quét thế vòng CV của điện dịch catolyt (3 M V^{5+} / 5 M H_2SO_4) khi không có và có 5 %mol phụ gia ở tốc độ quét 50 mV/s, 20°C [15]

	ΔV_p (V)	i_{pa}/i_{pc}
Dung dịch gốc	0,2	0,93
HCl	0,19	0,96
B_3BO_3	0,2	0,94
PAA	0,21	0,95
$(COOH)_2$	0,20	0,95
CF_3SO_3H	0,19	0,96

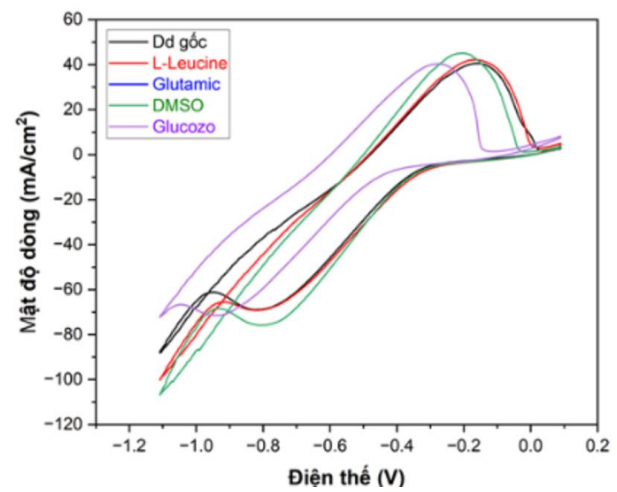
Các phụ gia này đều làm tăng mức độ thuận nghịch của cặp V^{4+}/V^{5+} , còn về điện thế rơi Ohm thì phụ gia gần như không làm thay đổi nhiều. Từ các kết quả trên, có thể nhận thấy rằng kết quả về độ thuận nghịch của cặp V^{4+}/V^{5+} là tốt hơn so với kết quả của W. Gang và cộng sự khi các phụ gia được nhóm chúng tôi sử dụng có nồng độ 2% mol thấp hơn giá trị là 5% mol được W. Gang và cộng sự sử dụng đã làm cải thiện độ thuận nghịch của cặp V^{4+}/V^{5+} và có kết quả khá tương đồng so với kết quả của W. Gang và cộng sự. Về kết quả điện thế rơi Ohm của nhóm chúng tôi từ 0,926 V – 0,961 V là khá lớn so với kết quả 0,19 V – 0,21 V của W. Gang và cộng sự. Điều này có thể do khác biệt về nồng độ ion vanadi cũng như thành phần điện dịch khác nhau. Ngoài ra với tốc độ quét của phép đo

CV của nhóm chúng tôi là 5 mV/s cũng sẽ mang lại kết quả chính xác hơn về các giá trị về đặc tính điện hóa so với tốc độ 50 mV/s trong phép đo CV của W. Gang và cộng sự.

Đối với điện dịch khoảng anolyt, trong khoảng quét thế từ -1,1 – 0,1 V, pic oxy hóa xuất hiện ở khoảng điện thế -0,3 đến -0,1 V, trong khi đó pic khử xuất hiện chủ yếu ở khoảng điện thế -1,0 đến -0,8 V (Hình 3)

Bảng 4: Dữ liệu quét thế vòng CV của điện dịch anolyt khi không có và có 2 %mol phụ gia ở tốc độ quét 3 mV/s với điện thế quét từ -1,1 – 0,1 V

Phụ gia	E_a , V	i_{pa} , mA	E_c , V	$ i_{pc} $, mA	$ i_{pa}/i_{pc} $	$ \Delta E $
Không phụ gia	-0,161	40,58	-0,820	57,50	0,706	0,659
L-Leucine	-0,168	42,19	-0,820	56,59	0,746	0,652
Glutamic	-0,166	38,81	-0,903	50,95	0,762	0,737
DMSO	-0,205	45,06	-0,810	62,91	0,716	0,605
Glucozo	-0,275	40,32	-0,928	53,16	0,758	0,653



Hình 3: Đường CV của điện dịch anolyt không có và có 2% mol các chất phụ gia khác nhau ở tốc độ quét 3 mV/s trong khoảng điện thế từ -1,1 – 0,1 V

Tỷ lệ giữa mật độ dòng của pic catot và pic anot phản ánh mức độ thuận nghịch của phản ứng chuyển hóa giữa V^{2+} và V^{3+} tăng từ tỷ lệ 0,706 đối với điện dịch không có chứa phụ gia đến 0,762 đối với điện dịch sử dụng phụ gia Glutamic hay tăng lên 0,758 đối với điện dịch sử dụng phụ gia Glucozo. Đồng thời sự có mặt của một số phụ gia này cũng làm giảm điện thế rơi Ohm trong quá trình phóng nạp của ắc quy. Ví dụ, đối

với điện dịch anolyt không chứa phụ gia, điện thế rơi Ohm là 0,659 V. Nhưng khi đưa thêm phụ gia Glucozo thì điện thế rơi Ohm chỉ còn 0,653 V hay thêm phụ gia DMSO thì điện thế rơi Ohm chỉ còn 0,605 V. Dựa vào kết quả ở bảng 4, có thể thấy, phụ gia Glucozo cho thấy khả năng cải thiện đặc tính thuận nghịch tương đối tốt, đồng thời cũng làm giảm điện thế rơi Ohm so với dung dịch không chứa phụ gia (0,653 V).

So sánh với một nghiên cứu đã được công bố trước đây, tác giả L. Chen và cộng sự [10] đã khảo sát ảnh hưởng của một số loại cacbohydrat đến độ ổn định và đặc tính điện hóa của điện dịch anolyt ắc quy dòng chảy vanadi. Các phụ gia được sử dụng là D(+)-xylose, Glucozo, Sucrozo và α - Lactose monohydrat, kết quả được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5: Dữ liệu quét thế vòng CV của điện dịch anolyt (1,8 M V^{3+} / 3 M H_2SO_4) khi không có và có 1 % khối lượng phụ gia [10]

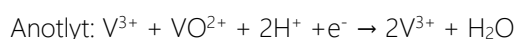
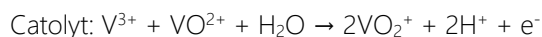
	ΔV_p (V)	i_{pa}/i_{pc}
Dung dịch gốc	0,333	0,73
D(+)-xylose	0,305	0,76
Glucozo	0,390	0,74
Sucrozo	0,358	0,76
α - Lactose monohydrat	0,285	0,77

Các phụ gia này đều làm tăng mức độ thuận nghịch của cặp V^{2+}/V^{3+} . Trong khi đó thì các phụ gia D(+)-xylose và α - Lactose monohydrat làm giảm điện thế rơi Ohm, còn các phụ gia Glucozo và Sucrozo làm tăng điện thế rơi Ohm so với dung dịch gốc. Từ các kết quả trên, có thể nhận thấy rằng các phụ gia L-Leucine, Glutamic và Glucozo được nhóm chúng tôi sử dụng có kết quả về độ thuận nghịch của cặp V^{2+}/V^{3+} là tương đồng so với kết quả của L. Chen và cộng sự. Đặc biệt với cùng phụ gia Glucozo được cả hai nhóm sử dụng thì độ thuận nghịch của cặp V^{2+}/V^{3+} của nhóm chúng tôi đã có kết quả tốt hơn. Về kết quả điện thế Ohm của nhóm chúng tôi từ 0,605 V – 0,737 V lớn hơn so với kết quả 0,285 V – 0,390 V của L. Chen và cộng sự. Điều này có thể do phương pháp điều chế điện dịch khác nhau khi nhóm chúng tôi sử dụng phương pháp điều chế từ V_2O_5 còn L. Chen và cộng sự pha từ muối $VOSO_4$ với độ tinh khiết cao.

Kết quả phóng nạp đặc quy

Để chứng minh tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong lưu trữ năng lượng, một hệ V-RFB được chạy thử nghiệm phóng nạp với dòng điện không đổi. Điện dịch

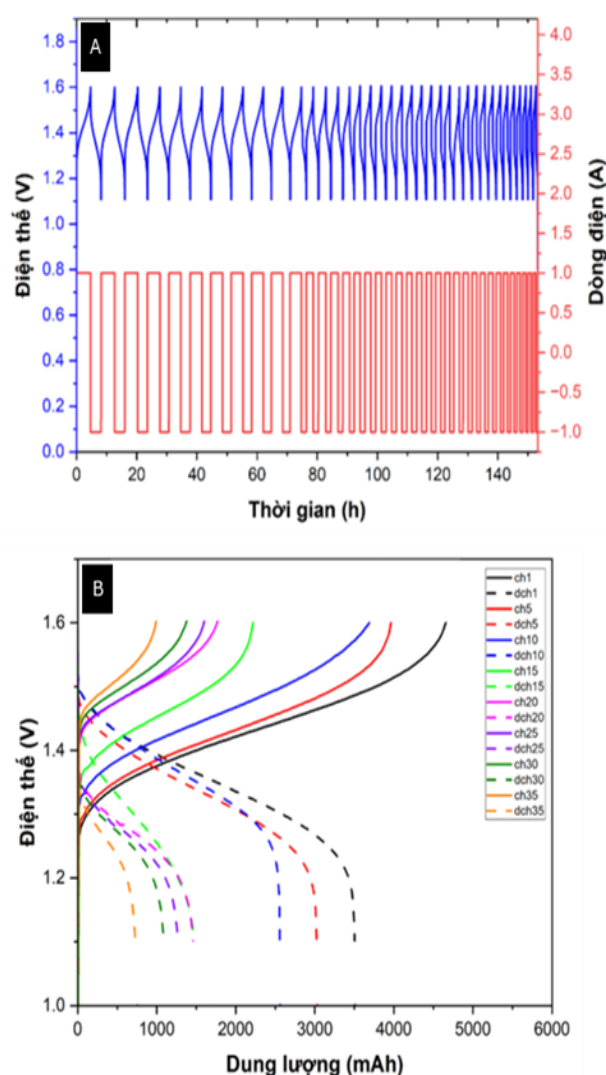
vanadi được sử dụng ở cả hai khoang. Trong đó, điện dịch vanadi khoang catolyt được thêm 2 %mol DMSO; điện dịch anolyt được thêm 2% mol Glucozo. Ban đầu, điện thế của ắc quy bằng 0 V do ion vanadi trong điện dịch hai khoang ở trạng thái giống nhau ($V^{3,5+}$), vì vậy cần quá trình nạp khởi đầu để ắc quy đi vào hoạt động. $V^{3,5+}$ bị oxy hóa thành V^{4+} (VO^{2+}) trong khoang catolyt và bị khử thành V^{3+} trong khoang anolyt. Trạng thái nạp (SOC) của ắc quy lúc này là 0%. Phương trình nạp khởi đầu [13]:



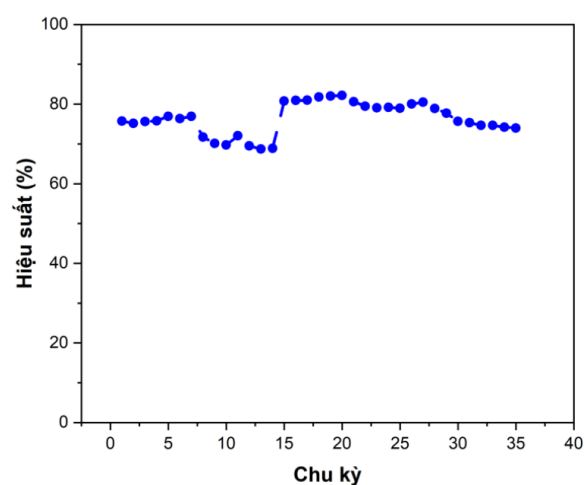
Sau đó, V^{4+} (VO^{2+}) bị oxy hóa thành V^{5+} (VO_2^{+}) và V^{3+} bị khử thành V^{2+} , tức trạng thái SOC đạt 100 %. Hệ V-RFB hoạt động ổn định trong khoảng ngưỡng điện thế phóng nạp là 1,1 - 1,6 V. Hình 4 A,B cho thấy kết quả đo dung lượng theo chu kỳ phóng nạp của hệ ắc quy, cụ thể như sau: Dung lượng của ắc quy sau các chu kỳ 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 lần lượt là: 3502,57; 3018,52; 2552,03; 1467,89; 1450,23; 1267,05; 1083,52 mAh. Có thể thấy dung lượng sụt giảm đáng kể sau 30 chu kỳ hoạt động, điều này xảy ra là do hiện tượng “cross over” của dung dịch từ khoang anolyt sang khoang catolyt qua màng khi ắc quy ở trạng thái nạp. Do đó, thể tích điện dịch khoang anolyt giảm dần dẫn đến sự sụt giảm dung lượng của ắc quy. Kết quả phóng nạp cũng cho thấy rằng ắc quy có thể cung cấp dung lượng là 3500 mAh ở dòng điện là 1 A.

Kết quả phóng nạp ắc quy VRFB hoàn chỉnh khi cho thêm 2 %mol DMSO vào điện dịch catolyt và 2 %mol Glucozo vào điện dịch anolyt cho dạng đường phóng nạp tương đối ổn định. Ắc quy có hiệu suất phóng nạp (hiệu suất Coulom) ở chu kỳ đầu khoảng 76% và duy trì ở hiệu suất phóng nạp trên 75 % (Hình 5). Tuy nhiên, điện áp và dung lượng qua các chu kỳ giảm dần. Tại chu kỳ thứ 8 xảy ra hiện tượng hiệu suất giảm đột ngột và tăng lên tại chu kỳ thứ 15. Sự tăng giảm hiệu suất đột ngột này có thể do ảnh hưởng của nhiệt độ, khi nhiệt độ hoạt động của ắc quy biến đổi khiến cho nồng độ ion vanadi hoạt động giảm. Sự sụt giảm điện áp từ chu kỳ 16 trở đi chủ yếu là do điện trở rơi cao gây ra do điện trở màng ngăn, điện trở dây dẫn, hoạt động của bơm và thao tác vận hành cùng với cách lắp ráp chế tạo ắc quy.

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.087>



Hình 4 A,B: Đồ thị phóng nạp của hệ ắc quy V-RFB với điện dịch catolyt chứa 2% mol DMSO và anolyt chứa 2% mol glucozo (nồng độ ion V] = 1.5M)



Hình 5: Hiệu suất phóng nạp của hệ ắc quy V-RFB với điện dịch catolyt chứa 2% mol DMSO và anolyt chứa 2% mol glucozo (nồng độ ion V] = 1.5M)

Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của 4 phụ gia L-Leucine, Glutamic, Dimethylsulfoxyde (DMSO) và Glucozo cho cả khoang catolyt và anolyt. Kết quả quét thể vòng tuần hoàn đã chỉ ra rằng, khi thêm 2% mol DMSO tính thuận nghịch của cặp V^{4+}/V^{5+} đạt cao nhất là 96,1%, so với 95,7% khi thêm phụ gia Glucozo, 95% với L-Leucine và 94,5% với Glutamic. Đồng thời, phụ gia này cũng giúp giảm điện thế rơi Ohm trong quá trình phóng nạp ắc quy. Tương tự, với cặp V^{2+}/V^{3+} trong dung dịch anolyt, kết quả cũng cho thấy 2% mol Glucozo được thêm vào cho kết quả tốt nhất khi vừa tăng được độ thuận nghịch của cặp V^{2+}/V^{3+} lên 76,2% và giảm điện thế rơi Ohm xuống còn 0,653V. Kết quả phóng nạp cũng cho thấy hiệu suất phóng nạp của ắc quy khi có thêm các phụ gia này duy trì khá ổn định ở khoảng 76% tương đồng với kết quả thu được từ phương pháp quét thể vòng tuần hoàn.

Lời cảm ơn

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Đại học Bách khoa Hà nội (HUST) theo đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ mã số CT2022.04. BKA.05

Tài liệu tham khảo

1. A. Aluko and A. Knight, IEEE Access, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. 11 (2023) 13773–13793. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2023.3243800>
2. K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, and S. Tasnim, Journal of Energy Storage, Elsevier Ltd, 25 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100844.3>
3. J. Martin, K. Schafner, and T. Turek, Energy Technology 8(9) (2020). <https://doi.org/10.1002/ente.202000522>
4. A. Loskutov, A. Kurkin, I. Kuzmin, and I. Lipuzhin, Batteries, 8(9) (2022). <https://doi.org/10.3390/batteries8090120>
5. Y. Guo, J. Huang, and J. K. Feng, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Korean Society of Industrial 118 (2023) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.037>
6. M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, and A. Mousa, ChemSusChem, Wiley-VCH Verlag 9(13) (2016) 1521–1543. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600102>
7. M. Ding, T. Liu, and Y. Zhang, Energy and Fuels 34(5) (2020) 6430–6438. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00063>
8. W. Tian, H. Du, J. Z. Wang, J. J. Weigand, J. Qi, S. Wang and L. Li, Materials 16(13) (2023) 4582. <https://doi.org/10.3390/ma16134582>
9. L. Cao, M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas and J. Noack, Journal of Energy Chemistry 27(5) (2018) 1269–1291. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.04.007>
10. L. Chen, T. Liu, Y. Zhang, H. Liu, M. Ding and D. Pan, Energies 15(7) (2022) 2454. <https://doi.org/10.3390/en15072454>
11. Z. H. Zhang, L. Wei, M.C. Wu, B. F. Bai and T. S. Zhao, Applied Energy 289 (2021) 116690. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116690>
12. J. Hwang, B. Kim, J. Moon, A. Mehmood and H. Y. Ha, Journal of Materials Chemistry A 6 (2018) 4695–4705. <https://doi.org/10.1039/c7ta10211a>
13. W. Li, R. Zaffou, C. C. Sholvin, M. L. Perry, and Y. She, ECS Trans 53(7) (2013) 93–99. <https://doi.org/10.1149/05307.0093ecst>
14. T. V. Dung, L. M. Khang, L. P. Linh, H. A. Tam, N. H. Anh, T. T. Tuan, H. T. B. Thuy, N. T. T. Huyen, H. L. T. Nguyen and H. D. Chinh, Journal of Applied Electrochemistry 54 (2023) 783–789. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-02004-9>
15. G. Wang, J. Chen, X. Wang, J. Tian, H. Kang, X. Zhu, Y. Zhang, X. Liu, R. Wang, Journal of Energy Chemistry 23(1) (2014) 73–81. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60120-0](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60120-0)