

Ứng dụng graphene cho điện cực âm của pin lithium ion dẻo

Đình Đức Anh

Trung tâm Nghiên cứu VK Tech, Viện Kỹ thuật Công nghệ cao, Đại học Nguyễn Tất Thành
ddanh@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Thiết bị điện tử dẻo (dụng cụ đeo tay, máy tính, TV... với màn hình có thể uốn cong) đòi hỏi phải có pin lithium ion dẻo (flexible lithium ion battery - FLIB), pin này có thể uốn cong theo thiết bị. Điện cực của FLIB phải có độ bền cơ lí và điện hóa. Graphene với những tính chất cơ lí, hóa học ưu việt là loại vật liệu tiềm năng cho điện cực của FLIB. Nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp tách lớp pha lỏng (liquid phase exfoliation - LPE) để tổng hợp vật liệu graphene với kích thước ~ 150 nm và độ dày ~ 5 nm. Kết quả các phân tích điện hóa cho thấy: điện lượng riêng của điện cực dẻo (flexible graphene electrode - FGE) đạt giá trị ổn định (~ 520 mAh g⁻¹ khi uốn cong và ~ 530 mAh g⁻¹ ở trạng thái phẳng) sau 100 chu kì nạp/xả với mật độ dòng điện 100 mA g⁻¹ và hiệu suất Coulomb đạt 98 %. Với mật độ dòng điện cao (200, 500 và 1000) mA g⁻¹ sau nhiều chu kì nạp/xả, điện lượng riêng của FGE (ở trạng thái uốn cong) suy giảm, nhưng khi tiếp tục được nạp/xả với mật độ dòng điện thấp ~ 100 mA g⁻¹ thì điện lượng riêng được phục hồi (~ 520 mAh g⁻¹) với hiệu suất phục hồi đạt 93 %. Các kết quả này cho thấy cấu trúc cơ lí và độ bền điện hóa của FGE uốn cong được bảo toàn như khi ở trạng thái phẳng, gợi mở các nghiên cứu đầy đủ hơn về ứng dụng graphene và vật liệu hai chiều trong chế tạo điện cực của FLIB.

Nhận 06.10.2021

Được duyệt 05.11.2021

Công bố 10.11.2021

Từ khóa

graphene nanoflakes,
điện cực âm dẻo,
phương pháp bóc tách
trong pha lỏng, pin
lithium-ion dẻo

© 2021 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Đặt vấn đề

Trong vài năm gần đây, nhu cầu sử dụng các thiết bị điện tử dẻo (flexible electronic device - FED) có khả năng uốn cong, dẻo ngày càng gia tăng, điển hình là các sản phẩm đồng hồ đeo tay màn hình cong, điện thoại màn hình gập (Samsung Galaxy Fold) và các TV màn hình cong [1]. Sự phát triển này đã dẫn đến nhu cầu cấp thiết trong việc phát triển các hệ thống lưu trữ năng lượng đi kèm với các FED, điển hình là việc phát triển các loại pin, siêu tụ điện linh hoạt có khả năng uốn dẻo theo hình dạng của các FED [1]. Một trong các hệ thống lưu trữ năng lượng linh hoạt phổ biến hiện nay là pin lithium ion (LIB) [2,3], nhờ vào những tính chất ưu việt về khả năng lưu trữ năng lượng và độ bền của nó so với các dòng pin khác [4,5]. Công nghệ sản xuất LIB hiện tại đã tạm thời đáp

ứng được cho các nhu cầu về việc sử dụng những thiết bị điện tử tiện dụng như laptop, đồng hồ thông minh, điện thoại di động và máy ảnh. Tuy nhiên, để đáp ứng được nhu cầu cho việc sử dụng FED, thì công nghệ sản xuất LIB truyền thống cần được cải tiến, và đây là một thử thách lớn trong ngành công nghiệp lưu trữ năng lượng [6,7]. Vì vậy, các dự án nghiên cứu về FLIB đã bắt đầu được triển khai và đang có được những kết quả tiềm năng. Vấn đề đầu tiên để chế tạo được FLIB là khả năng linh hoạt (sự uốn dẻo và độ bền) của điện cực nói chung và vật liệu điện cực nói riêng.

Sự phát triển của FLIB đòi hỏi việc chế tạo ra điện cực có những tính chất cơ lí cao, dung lượng riêng cao và hiệu suất năng lượng ổn định. Bên cạnh đó, qui trình tổng hợp vật liệu điện cực cũng đòi hỏi phải đáp ứng những tiêu chí về tính kinh tế, đơn giản và thân

thiện môi trường (bền vững). Tất cả những yếu tố trên cho chúng ta thấy rằng việc chế tạo thành công FLIB là một quá trình không đơn giản.

Về mặt lí thuyết, cấu tạo của một LIB/FLIB bao gồm 2 thành phần chính là điện cực dương (cathode) và điện cực âm (anode). Vật liệu cathode hoạt tính hiện nay đang được sử dụng phổ biến trên thị trường là LiCoO_2 (LCO), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), LiFePO_4 (LFPO) và $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) [8], các vật liệu này thường được tổng hợp trên đế dẫn điện bằng nhôm để chế tạo ra một điện cực dương cho LIB [9]. Vật liệu anode hoạt tính thường được sử dụng là graphite, vật liệu này được phủ lên đế bằng đồng hoặc đế polymer dẻo để chế tạo ra một viên LIB/FLIB hoàn chỉnh. Công dụng của các đế kim loại này là giữ vững cấu trúc vật liệu hoạt tính và là nơi truyền dẫn điện đến các vật liệu hoạt tính [10]. Vấn đề của FLIB là các vật liệu đế dẫn điện của cathode và anode rất khó lấy lại hình dạng ban đầu khi bị uốn cong, và quá trình uốn cong cũng làm mất đi sự gắn kết giữa vật liệu hoạt tính với các đế dẫn điện. Vì vậy, việc chế tạo FLIB hiện tại đòi hỏi việc thiết kế một vật liệu linh hoạt (dẻo, có khả năng uốn cong) dùng làm đế dẫn điện để có thể thay thế cho các đế dẫn điện truyền thống. Một số hướng nghiên cứu đã đề xuất việc chế tạo các polymer dẫn điện để thay thế cho đế dẫn điện kim loại thông thường [11]. Tuy nhiên, các quy trình xử lí điện cực luôn đòi hỏi nhiệt độ cao (trên 120°C), đây là mức nhiệt độ có thể làm chảy các đế dẫn điện polymer. Bên cạnh đó, giá thành của các đế dẫn điện polymer vẫn còn khá cao nên khả năng thương mại hóa của hướng nghiên cứu này vẫn còn hạn hẹp.

Để giải quyết được vấn đề này, một hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực chế tạo vật liệu cho điện cực FLIB đã được triển khai, đó là “điện dẻo cực không giá đỡ” (flexible free-standing electrode - FFSE) [12]. Thuật ngữ “điện dẻo cực không giá đỡ” còn được gọi ngắn gọn là “điện cực dẻo” được định nghĩa là các điện cực mà ở đó chỉ có duy nhất vật liệu hoạt tính và các vật liệu hỗ trợ cho vật liệu hoạt tính mà không cần sự có mặt của các đế dẫn điện. Để đạt được điều này, các vật liệu hoạt tính phải đạt được các yêu cầu về tính chất cơ học, tính chất điện và độ bền hóa học cao [13,14].

Các vật liệu anode điển hình được nghiên cứu để chế FFSE là các vật liệu cacbon vì chúng có độ bền cơ học tốt và độ dẫn điện cao, như graphene, sợi nano

cacbon (carbon nanofiber - CNF), ống cacbon nano (carbon nanotube - CNT), graphene oxide (GO). Tuy nhiên, hầu hết các quy trình tổng hợp các loại vật liệu này như electrophoretic deposition (EPD), pulsed laser deposition (PLD), thủy nhiệt, và ngưng tụ hơi hóa học (chemical vapor deposition - CVD) đều không đáp ứng được trong các phạm vi công nghiệp [15]. Hơn nữa, các FFSE bước đầu luôn được phủ tạm thời trên các đế kim loại như đồng, niken để định hình. Sau đó, các điện cực dẻo sẽ được gỡ ra khỏi các đế kim loại bằng phương pháp hóa học hoặc vật lí. Các quy trình này sẽ để lại sai hỏng hoặc tạp chất trong điện cực dẻo, ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ năng lượng của chúng [16 - 18]. Các phương pháp đơn giản hơn như lọc chân không cũng được ứng dụng để chế tạo điện cực dẻo, phương pháp này đã được triển khai thành công trên các vật liệu CNT, GO. Tuy nhiên, các điện cực dẻo này cho sự ổn định điện hóa thấp, hiệu suất hoạt động không cao do sự liên kết giữa các thành phần vật liệu không được chặt chẽ [6,19]. Vì vậy, sự ra đời của một phương pháp tổng hợp mới mang tính kinh tế, đơn giản và bền vững là điều cấp thiết.

Về mặt khoa học vật liệu, các vật liệu cacbon như CNF, CNT, GO đều đã được nghiên cứu và báo cáo những mặt hạn chế khi được ứng dụng trong FFSE. Đối với vật liệu CNF thì quy trình tổng hợp đơn giản, nhưng khả năng lưu trữ năng lượng của CNF còn thấp [20]. Tuy CNT có thể giải được bài toán về khả năng lưu trữ năng lượng của CNF nhưng quy trình tổng hợp của CNT lại đòi hỏi nhiều bước phức tạp và giá thành rất cao [21]. Vật liệu GO cũng là một lựa chọn đáng được quan tâm. Tuy GO cho FFSE một khả năng lưu trữ năng lượng cao nhưng các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khả năng lưu trữ năng lượng của GO không ổn định do các nhóm chức oxi làm giảm độ dẫn điện của vật liệu và quy trình tổng hợp GO rất phức tạp [22]. Vật liệu graphene sở hữu các tính chất hóa lí ưu việt có thể đáp ứng nhu cầu cho việc chế tạo điện cực dẻo như tính dẫn điện, độ bền cơ lí cao [23] và diện tích bề mặt lớn ($2600\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [22]. Tuy nhiên, việc tổng hợp graphene vẫn còn một vài hạn chế khiến cho vật liệu này vẫn chưa được thương mại hóa trong FFSE. Ví dụ, graphene tổng hợp bởi phương pháp CVD đòi hỏi nhiệt độ tổng hợp cao, nhưng hiệu suất tổng hợp lại thấp. Sản phẩm graphene sau quá trình CVD hầu hết là cấu trúc đơn lớp (single layer), cấu trúc này thể hiện

khả năng lưu trữ năng lượng lớn nhưng không ổn định [24]. Bên cạnh đó, các quy trình tổng hợp graphene bằng phương pháp hóa học tuy có thể đạt hiệu suất cao nhưng sản phẩm graphene lại có độ tinh khiết thấp [25]. Vì vậy, việc nghiên cứu graphene mới với quy trình tổng hợp đơn giản, kinh tế và bền vững là một thử thách với các nhà khoa học.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ tập trung vào việc nghiên cứu vật liệu graphene bằng phương pháp tách lớp trong pha lỏng (LPE) để dùng làm vật liệu hoạt tính trong anode dẻo (flexible anode - FA) cho FLIB. Graphene được tổng hợp bằng phương pháp LPE có cấu trúc gồm các lớp nano hai chiều với kích thước trung bình 150 nm và không có sai hỏng trên bề mặt vật liệu. Cấu trúc này đảm bảo được việc dịch chuyển của điện tử không bị gián đoạn và tăng cường khả năng lưu trữ Li^+ nhờ diện tích bề mặt lớn [26]. Phương pháp LPE cho phép sản xuất graphene với số lượng lớn, độ tinh khiết cao và chất lượng ổn định. Bên cạnh đó, quá trình chế tạo FGE được thực hiện bằng phương pháp nhỏ giọt (drop-casting) dung dịch graphene trực tiếp lên màng ngăn điện cực (separator) cũng đơn giản, không tốn nhiều thời gian. Separator là một thành phần không thể thiếu trong cấu trúc LIB/FLIB, nó là một lớp màng không dẫn điện, có tác dụng phân cách anode và cathode. Đồng thời, separator cũng là nơi chứa dung dịch điện ly trong LIB/FLIB.

Qua các khảo sát điện hoá, FGE tại trạng thái uốn cong đạt được dung lượng ổn định 520 mAh g^{-1} sau 100 chu kỳ nạp/xả tại mật độ dòng điện là 100 mA g^{-1} . Ở trạng thái phẳng (không bị uốn cong), điện cực graphene cũng cho một kết quả tương tự. Bên cạnh đó, kết quả khảo sát điện hóa với các mật độ dòng điện cao ($200, 500$ và 1000 mA g^{-1}) cho thấy sự suy giảm về dung lượng của FGE. Tuy nhiên, khi tiếp tục khảo sát ở mật độ dòng điện 100 mA g^{-1} , dung lượng riêng của FGE vẫn giữ giá trị 520 mAh g^{-1} . Kết quả này thể hiện độ bền điện hóa của FGE trong những ứng dụng yêu cầu mật độ dòng điện cao. Quy trình tổng hợp graphene và chế tạo FGE hứa hẹn là một bước mở đầu trong lĩnh vực nghiên cứu điện cực dẻo hai chiều với dung lượng ổn định và độ bền cao, ứng dụng trong các thiết bị cần mật độ năng lượng/dòng điện cao [27, 28].

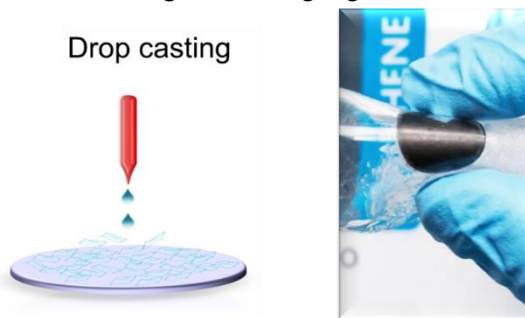
2 Phương pháp nghiên cứu

2.1 Quy trình tổng hợp graphene bằng phương pháp LPE

Graphene được tổng hợp từ vật liệu khối graphite (Merck) thông qua phương pháp LPE. Trước tiên, vật liệu khối graphite (100 g) được phân tán trong dung môi N-methyl-pyrrolidon (NMP). Hỗn hợp graphite khối trong NMP được xử lý bằng sóng siêu âm (hệ thống máy siêu âm Grandson) với tần số 30 Hz liên tục trong 6 giờ, nhiệt độ siêu âm được duy trì khoảng 35°C . Phương pháp tách lớp trong dung môi tận dụng tính ưu việt của sóng siêu âm để tạo ra áp lực trong lòng khối dung môi và làm các lớp graphene bị tách lớp ra khỏi vật liệu graphite. Tuy nhiên, hiệu suất của phương pháp này chỉ đạt được trên 80 % [29] (80 g graphene được thu hồi sau quá trình LPE). Vì vậy, chúng tôi tiếp tục áp dụng phương pháp li tâm (hệ thống máy siêu li tâm beckman coulter optima X) với tốc độ 10 000 rpm để tách nhưng mảnh graphene ra khỏi các vật liệu graphite còn sót lại trong dung dịch sau quá trình xử lý siêu âm. Vật liệu graphene thu được sau quá trình li tâm sẽ được dùng làm vật liệu điện cực âm cho FLIB.

2.2 Chế tạo FGE

Vật liệu graphene được phủ lên màng ngăn điện cực bằng phương pháp nhỏ giọt dung dịch graphene để chế tạo FGE và sấy ở nhiệt độ 80°C trong 12 giờ để loại bỏ dung môi NMP. Khối lượng graphene được kiểm soát khoảng (1 - 1,2) mg. Sau đó, FGE và điện cực so sánh lithium được kẹp vào hai lớp màng PVdF kín để tạo cấu trúc bán pin (half-cell) FLIB graphene và kiểm tra tính chất điện hóa. Quy trình chế tạo FGE được thực hiện trong môi trường argon.



Hình 1 Phương pháp chế tạo điện cực dẻo và cấu trúc FLIB graphene [30]

2.3 Các phương pháp phân tích vật liệu

Kích thước các mảnh graphene được phân tích bằng thiết bị TEM (JEOL JEM-1011) được vận hành với

nguồn điện 100 kV. Hệ thống kính hiển vi lực nguyên tử Bruker Quantax 400 (AFM) sử dụng đầu dò silicone với tần số quét 300 kHz (cho phép hệ thống ghi nhận 512 điểm dữ liệu/lần quét), được triển khai để phân tích độ dày các mảnh graphene. Phổ raman được sử dụng để đánh giá tính chất cấu trúc của graphene. Hệ thống raman (kính hiển vi renishaw in via confocal raman) được vận hành với bước sóng laser 514,5 nm. Thiết bị SEM (Jeol JSM-7500 FA) được sử dụng với điện thế 50 kV để đánh giá cấu trúc về mặt FGE. Phương pháp UV-Vis được triển khai tại dải bước sóng từ (200 – 1 100) nm để đánh giá nồng độ dung dịch graphene sau quá trình tổng hợp LPE.

2.4 Các phương pháp phân tích điện hóa

Các tính chất điện hóa FGE trong cấu trúc FLIB được phân tích bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltametry- CV) và phương pháp nạp xả nhiều chu kỳ (Galvanostatic charge/discharge, hay còn gọi là G/C). Phương pháp CV được triển khai trong phạm vi điện thế từ 3 V đến 5 V với tốc độ quét thế 50 mV s^{-1} , bằng hệ thống máy Biologic MPG2 potentiostat/galvanostat. Phương pháp G/C được sử dụng để kiểm tra dung lượng và độ bền điện hóa của FGE. FGE được kiểm tra liên tục trong 100 chu kỳ nạp/xả với mật độ dòng điện là 100 mA g^{-1} .

3 Kết quả và bàn luận

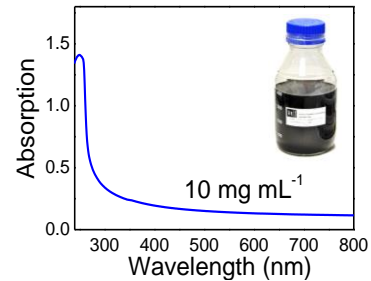
3.1 Kết quả phân tích graphene bằng phương pháp LPE

Phương pháp LPE rất hiệu quả để tổng hợp vật liệu hai chiều, trong đó yếu tố quyết định thành công là việc lựa chọn dung môi. Để có thể tách lớp được vật liệu 2D trong pha lỏng, dung môi được lựa chọn phải có sức căng bề mặt gần với năng lượng bề mặt của vật liệu 2D [31]. Chúng tôi đã sử dụng dung môi NMP trong quá trình tách lớp graphite vì dung môi này có sức căng bề mặt là $40,1 \text{ mN m}^{-1}$, khá tương thích với năng lượng bề mặt của graphene ($46,7 \text{ mN m}^{-1}$) [30].

Kết quả của quá trình tách lớp trong pha lỏng được đánh giá bằng các phương pháp UV-Vis, TEM, phổ raman, và AFM. Do hiệu suất của phương pháp LPE chỉ đạt khoảng 80 % nên nồng độ graphene trong NMP cần được xác định lại sau quá trình tổng hợp. Phương pháp UV-Vis được sử dụng để xác định nồng độ graphene trong NMP.

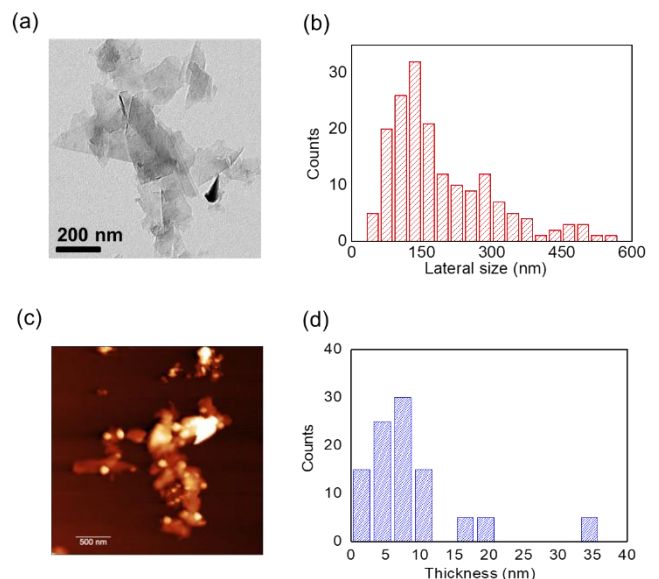
Phổ UV-Vis của dung dịch graphene trong NMP (Hình 2) thể hiện đỉnh hấp thụ quang của graphene ở

bước sóng $\sim 266 \text{ nm}$. Nồng độ graphene được xác định theo định luật Beer-Lambert tại bước sóng 660 nm với hệ số hấp thụ quang $1390 \text{ lg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ [32, 33] là 10 mg mL^{-1} .



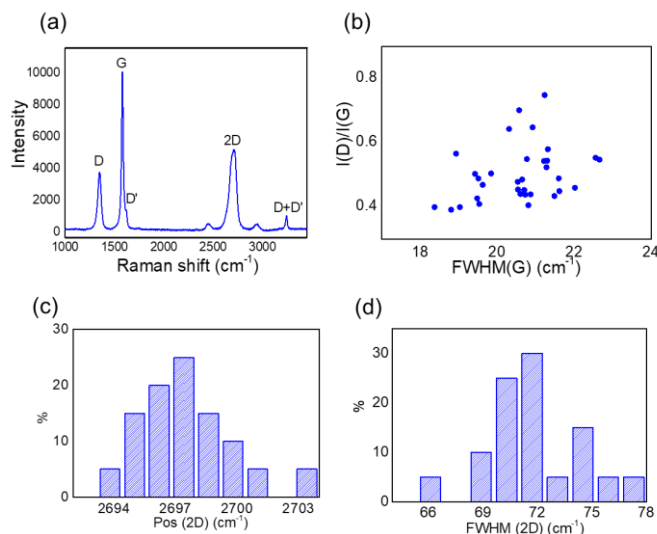
Hình 2 Phổ UV-Vis của dung dịch graphene trong NMP. Kích thước và độ dày của các mảnh graphene được phân tích chi tiết bằng TEM và AFM. Kết quả từ hình ảnh TEM (Hình 3a) thể hiện những mảnh graphene với các kích thước khác nhau. Bên cạnh đó, kết quả thống kê dựa trên 100 ảnh TEM của graphene (Hình 3b) chỉ ra rằng kích thước trung bình của các mảnh graphene (lateral size) $\sim 150 \text{ nm}$.

Xác định chiều dày và số lớp graphene bằng phương pháp phân tích AFM. Dữ liệu trích xuất từ ảnh AFM của graphene (Hình 3c) và phân tích thống kê dựa trên 100 ảnh AFM của graphene (Hình 3d) thể hiện chiều dày trung bình của một mảnh graphene $\sim 5 \text{ nm}$, tương ứng với (12 -14) lớp graphene.



Hình 3 (a) Ảnh TEM của graphene, (b) kết quả phân tích thống kê kích thước trung bình các mảnh graphene, (c) ảnh AFM của graphene và (d) kết quả phân tích thống kê độ dày trung bình các mảnh graphene. Phương pháp phổ raman được tiến hành để làm rõ những tính chất về cấu trúc của vật liệu graphene. Phổ

raman của graphene (Hình 4a) thể hiện rõ sự xuất hiện của mũi 2D và mũi G tại $\sim (1\ 346\ \text{cm}^{-1}$ và $1\ 580)\ \text{cm}^{-1}$, tương ứng với dao động A_{1g} (dao động gây ra bởi những sai hỏng trên bề mặt hoặc ở góc/cạnh mảnh graphene) và dao động gây ra bởi liên kết cacbon sp^2 [34]. Bên cạnh đó, phổ còn thể hiện mũi D' và mũi D+D' tại $(1\ 620$ và $2\ 945)\ \text{cm}^{-1}$, sự xuất hiện của 2 mũi này thể hiện độ mất trật tự trong mạng tinh thể của các nguyên tử cacbon. Mũi 2D được xác định tại $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$ thể hiện cho các dao động nội mạng, mũi 2D còn được xem là vị trí thứ 2 của mũi D [35]. Việc đánh giá độ bán rộng của vùng mũi 2D (FWHM(2D)) sẽ cung cấp thông tin về số lớp graphene. Để xác định rõ những sai hỏng xuất hiện trên bề mặt hay đến từ các góc/cạnh của các mảnh graphene, chúng tôi tiến hành phép phân tích thống kê tỉ số cường độ $I(D)/I(G)$ và độ bán rộng của mũi G (FWHM(G)) [36]. Kết quả phân tích thống kê ở Hình 4b không cho thấy sự tương quan tuyến tính giữa tỉ số cường độ $I(D)/I(G)$ và FWHM(G). Đây là một bằng chứng để kết luận rằng những sai hỏng không xuất hiện trên bề mặt graphene mà những sai hỏng này đến từ các góc cạnh của các tấm graphene, được hình thành khi các mảnh graphite bị vỡ ra dưới tác dụng của sóng siêu âm [37].



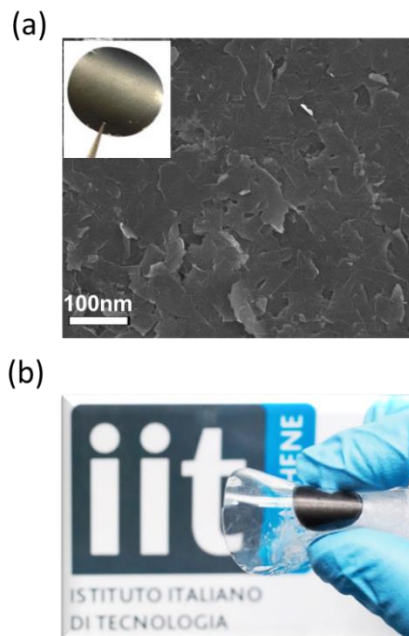
Hình 4 (a) Phổ raman của graphene, (b) kết quả phân tích thống kê dựa trên giá trị $I(D)/I(G)$ và $FWHM(G)$ của graphene, (c) kết quả phân tích thống kê dựa trên giá trị $Pos(2D)$ của graphene và (d) kết quả phân tích thống kê dựa trên giá trị $FWHM(2D)$ của graphene

Phép phân tích thống kê về $FWHM(2D)$ được thực hiện trên kết quả phổ raman của 100 mảnh graphene cho thấy sự phân bố của $FWHM(2D)$ từ $(65 - 75)\ \text{cm}^{-1}$ với giá trị $FWHM(2D)$ tập trung tại số sóng $72\ \text{cm}^{-1}$.

Bên cạnh đó, phép thống kê vị trí của mũi 2D ($Pos(2D)$) cho thấy vị trí của mũi 2D chủ yếu tập trung ở số sóng $2\ 695\ \text{cm}^{-1}$. Hai kết quả thống kê (Hình 4c và Hình 4d) chứng minh các mảnh graphene có cấu trúc đa lớp (multi-layers) [38].

Dựa trên các phương pháp phân tích về hình thái và cấu trúc của graphene, chúng tôi có thể kết luận rằng các mẫu graphene được tổng hợp bằng phương pháp tách lớp trong dung môi NMP không chứa những sai hỏng trên bề mặt.

3.2 Kết quả phân tích cấu trúc FGE



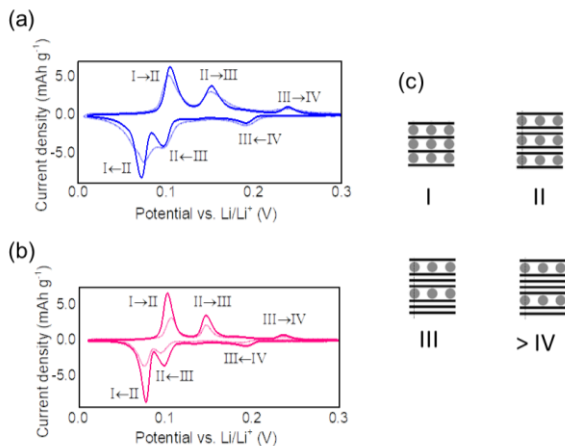
Hình 5 (a) Ảnh SEM của điện cực graphene và (b) FGE trong cấu trúc FLIB hoàn chỉnh

FGE được chế tạo bằng phương pháp drop-casting. Cụ thể, dung dịch graphene được nhỏ giọt trực tiếp lên bề mặt màng ngăn điện cực với khối lượng graphene được kiểm soát trong khoảng $(1 - 1,2)$ mg. FGE và điện cực so sánh lithium được đưa vào cấu trúc bán pin (half-cell) và cấu trúc này được kẹp giữa 2 lớp màng PVdF (Hình 5a) để tạo nên cấu trúc pin FLIB graphene. Trước khi hoàn thành FLIB graphene, cấu trúc bề mặt FGE được kiểm tra bằng SEM. Hình ảnh SEM của bề mặt FGE cho thấy sự phân bố đồng nhất của các mảnh graphene trên bề mặt điện cực, tạo nên một kết cấu đồng đều trên bề mặt điện cực (Hình 5b).

3.3 Kết quả phân tích điện hóa của FGE

Sau khi được chế tạo hoàn chỉnh, chúng tôi tiến hành 2 phép đo: quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phương pháp xả nạp nhiều chu kì (G/C) để đánh giá các tính chất điện hóa của FGE. Các phương pháp điện hóa

này được triển khai trên FLIB graphene với 2 trạng thái phẳng và uốn cong với bán kính cong là 20 mm. Kết quả CV của FGE ở trạng thái phẳng và trạng thái uốn cong (Hình 6a và Hình 6b) thể hiện vị trí các mũi anode tương đồng nhau ở vùng thế (0,12, 0,16 và 0,24) V. Các mũi này đặc trưng cho các phản ứng khử khi các Li^+ khi chúng bắt đầu khuếch tán vào cấu trúc lớp của graphene (quá trình nạp pin), tương ứng với các trạng thái lưu trữ Li^+ giữa các lớp graphene được thống kê trong Hình 6c [39]. Tương tự, ở quá trình xả pin hay quá trình oxy hóa, khi mà các Li^+ bắt đầu rời khỏi cấu trúc graphene, các trạng thái lưu trữ Li^+ của graphene được xác định tại các mũi cathode ở các vùng thế (0,19, 0,09 và 0,7) V. Kết quả CV của FGE ở trạng thái phẳng và uốn cong thể hiện các quá trình điện hóa tương tự nhau. Kết quả này chứng minh được rằng sự uốn cong không ảnh hưởng đến các phản ứng điện hóa xảy ra trong quá trình nạp/xả FGE. Hơn nữa, vật liệu graphene trong FGE vẫn có khả năng giữ được cấu trúc (không bị phá hủy) trong khi bị uốn cong.

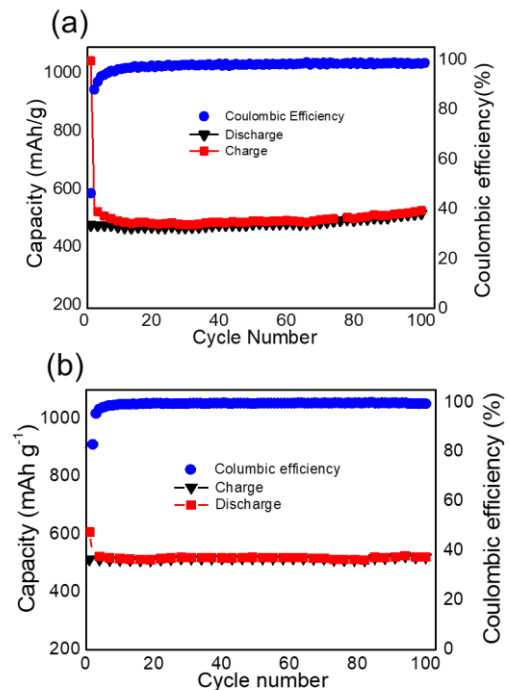


Hình 6 (a) Kết quả CV của FGE ở trạng thái phẳng, (b) kết quả CV của FGE ở trạng thái uốn cong và (c) các trạng thái lưu trữ Li^+ của các lớp graphene

Độ bền điện hóa là một trong những tiêu chí quan trọng để đánh giá chất lượng của điện cực. Vì vậy, chúng tôi tiếp tục tiến hành phép đo G/C để đánh giá độ bền điện hóa của FGE. Phương pháp G/C được thực hiện trên FGE ở trạng thái phẳng và uốn cong trong 100 chu kỳ nạp/xả với mật độ dòng điện là 100 mA g⁻¹.

Hình 7a là kết quả G/C của FGE ở trạng thái phẳng. Sau 100 chu kỳ nạp/xả, dung lượng riêng của FGE đạt được ở mức độ ổn định là 530 mA h g⁻¹. Ở trạng thái uốn cong, dung lượng riêng của FGE đạt được giá trị

ổn định là 520 mA h g⁻¹ sau 100 chu kỳ nạp/xả (Hình 7b).

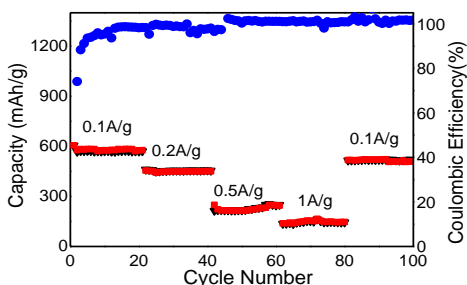


Hình 7 (a) Kết quả G/C của FGE ở trạng thái phẳng và (b) kết quả G/C của FGE ở trạng thái uốn cong

Như vậy, so với trạng thái phẳng, dung lượng riêng ở trạng thái uốn cong đã có sự sụt giảm không đáng kể (giảm 1,8 %). Sự sụt giảm này có thể bắt nguồn từ giai đoạn bắt đầu uốn cong điện cực. Khi đó, độ kết dính của các thành phần trong cấu trúc điện cực có thể bị rời rạc hoặc liên kết giữa vật liệu điện cực và đế dẻo bị ảnh hưởng nhẹ trong quá trình uốn cong. Tuy nhiên, các yếu tố này không ảnh hưởng quá nghiêm trọng đến độ bền điện hóa của FGE. Bên cạnh đó, hiệu suất Coulomb (Coulombic Efficiency) của FGE ở cả 2 trạng thái phẳng và uốn cong đều cho những giá trị tương tự nhau (trên 98 %) sau 100 chu kỳ nạp/xả. Như vậy, giá trị của hiệu suất eCoulomb thể hiện rằng dung lượng, hay khả năng lưu trữ năng lượng của điện cực không bị hao hụt trong suốt các chu kỳ nạp/xả. Hay nói cách khác, điện cực có độ bền cao, tránh được hiện tượng “chai pin” trong suốt thời gian dài sử dụng.

Để đánh giá tính linh hoạt của FGE, chúng tôi tiếp tục tiến hành phân tích dung lượng riêng của FGE tại các mật độ dòng điện khác nhau (từ thấp đến cao). Hình 8 thể hiện các giá trị dung lượng riêng của FGE ở trạng thái uốn cong sau 80 chu kỳ nạp/xả tại các mật độ dòng điện (0,1, 0,2, 0,5 và 1,0) A g⁻¹ lần lượt là (563,

453, 225 và 152) mAh g⁻¹. Dễ thấy, ở các phép đo với mật độ dòng điện cao, dung lượng riêng sau các chu kỳ nạp/xả của FGE giảm đáng kể. Đó là do hiện tượng giảm thế (voltage drop) khi cường độ hay mật độ dòng điện tăng [40, 41]. Bên cạnh đó, việc nạp/xả tại mật độ dòng điện cao cũng làm chậm quá trình động học của Li⁺, tức là, tất cả Li⁺ không có đủ thời gian để phản hồi và di chuyển đến điện cực mà chỉ một phần các Li⁺ có thể di chuyển hoàn toàn về điện cực, dẫn đến việc sụt giảm năng lượng lưu trữ tại điện cực (suy giảm điện dung) [42, 43]. Tuy nhiên, khi mật độ dòng điện được giảm xuống 0,1 A g⁻¹ từ chu kỳ thứ 80 đến 100, dung lượng riêng của điện cực được phục hồi ổn định ở giá trị 520 mAh g⁻¹ (khả năng hồi phục đạt 93 %). Kết quả này chứng minh rằng FGE ở trạng thái uốn cong vẫn duy trì được độ bền điện hóa ở các giá trị mật độ dòng điện cao. Đồng thời, sau các chu kỳ nạp/xả với mật độ dòng điện cao, dung lượng riêng của FGE không bị ảnh hưởng khi pin tiếp tục được nạp/xả ở dòng điện thấp, chứng tỏ vật liệu graphene có độ bền cơ lí tốt, cấu trúc của graphene không bị phá hủy khi điện cực được nạp/xả với mật độ dòng điện cao. [44] Vì vậy, FGE có thể được sử dụng cho các thiết bị đòi hỏi cường độ/mật độ dòng điện khác nhau.



Hình 8 Kết quả G/C của FGE ở trạng thái uốn cong tại các mật độ dòng điện khác nhau

Lời cảm ơn Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Nguyễn Tất Thành, mã đề tài 2021.01.109/HĐ-KHCN.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu graphene bằng phương pháp tách lớp trong pha lỏng (LPE). Đây là phương pháp tổng hợp vật liệu graphene nói riêng và vật liệu hai chiều nói chung đáp ứng được các tiêu chí về tính kinh tế, đơn giản và thân thiện với môi trường. Vật liệu graphene được tổng hợp bằng phương pháp LPE có kích thước trung bình ~ 150 nm với độ dày trung bình của một mảnh graphene ~ 5 nm, tương ứng với (12 đến 14) lớp graphene. Bên cạnh đó, vật liệu graphene được tổng hợp bằng phương pháp LPE không chứa các sai hỏng trên bề mặt các mảnh graphene. FGE được chế tạo thành công bằng phương pháp đơn giản drop-casting. Các kết quả kiểm tra điện hóa đã cho thấy rằng dung lượng riêng của FGE ở trạng thái uốn cong và trạng thái phẳng đạt các giá trị tương đương nhau (~ 520 và ~ 530) mAh g⁻¹ với hiệu suất Coulomb đạt trên 98 %. Bên cạnh đó, FGE cũng thể hiện khả năng phục hồi dung lượng riêng rất tốt (93 %) sau khi được nạp/xả nhiều chu kỳ với mật độ dòng điện cao. Các kết quả điện hóa này đã chứng minh được độ bền điện hóa và cơ lí của FGE. Một cách tổng quan, vật liệu graphene được tổng hợp bằng phương pháp LPE đã mở ra một hướng nghiên cứu tiềm năng trong lĩnh vực ứng dụng vật liệu hai chiều cho công nghệ FLIB. Vật liệu graphene với độ bền điện hóa và cơ lí cao có thể được ứng dụng làm vật liệu hoạt tính cho điện cực âm của FLIB. Hơn nữa, với những tính chất ưu việt về độ dẫn điện, độ bền cơ lí cao, graphene còn có tiềm năng được ứng dụng làm các vật liệu hỗ trợ cho vật liệu hoạt tính của cathode trong FLIB, tăng cường khả năng lưu trữ Li⁺ của FLIB.

Tài liệu tham khảo

1. Gao L 2017 Flexible Device Applications of 2D Semiconductors Small
2. Nitta N, Wu F, Lee J T and Yushin G 2015 Li-ion battery materials: Present and future Mater. Today
3. Goodenough J B and Park K S 2013 The Li-ion rechargeable battery: A perspective J. Am. Chem. Soc.
4. Tarascon J M and Armand M 2010 Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group
5. Chan C K, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang X F, Huggins R A and Cui Y 2008 High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires Nat. Nanotechnol.
6. Li N, Chen Z, Ren W, Li F and Cheng H M 2012 Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.
7. Hu L, Wu H, La Mantia F, Yang Y and Cui Y 2010 Thin, flexible secondary Li-ion paper batteries ACS Nano
8. Fergus J W 2010 Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries J. Power Sources
9. Scrosati B and Garche J 2010 Lithium batteries: Status, prospects and future J. Power Sources
10. Hu Y and Sun X 2014 Flexible rechargeable lithium ion batteries: Advances and challenges in materials and process technologies J. Mater. Chem. A
11. Zhang Y, Bai W, Cheng X, Ren J, Weng W, Chen P, Fang X, Zhang Z and Peng H 2014 Flexible and stretchable lithium-ion batteries and supercapacitors based on electrically conducting carbon nanotube fiber springs Angew. Chemie - Int. Ed.
12. Cui Y, Wen Z and Liu Y 2011 A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li-O₂ batteries Energy Environ. Sci.
13. Chou S L, Wang J Z, Chew S Y, Liu H K and Dou S X 2008 Electrodeposition of MnO₂ nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors Electrochem. commun.
14. Landi B J, Ganter M J, Cress C D, DiLeo R A and Raffaele R P 2009 Carbon nanotubes for lithium ion batteries Energy Environ. Sci.
15. Roselin L S, Juang R S, Hsieh C Te, Sagadevan S, Umar A, Selvin R and Hegazy H H 2019 Recent advances and perspectives of carbon-based nanostructures as anode materials for Li-ion batteries Materials (Basel).
16. Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S and Cheng H M 2011 Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition Nat. Mater.
17. He Y, Chen W, Li X, Zhang Z, Fu J, Zhao C and Xie E 2013 Freestanding three-dimensional graphene/MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes ACS Nano
18. Luo J, Liu J, Zeng Z, Ng C F, Ma L, Zhang H, Lin J, Shen Z and Fan H J 2013 Three-dimensional graphene foam supported Fe₃O₄ lithium battery anodes with long cycle life and high rate capability Nano Lett.
19. Kim M, Kim D Y, Kang Y and Park O O 2015 Facile fabrication of highly flexible graphene paper for high-performance flexible lithium ion battery anode RSC Adv.
20. Chen Y, Li X, Park K, Song J, Hong J, Zhou L, Mai Y W, Huang H and Goodenough J B 2013 Hollow carbon-nanotube/carbon-nanofiber hybrid anodes for Li-ion batteries J. Am. Chem. Soc.
21. Rahman M A, Wang X and Wen C 2014 A review of high energy density lithium-air battery technology J. Appl. Electrochem.
22. Hassoun J, Bonaccorso F, Agostini M, Angelucci M, Betti M G, Cingolani R, Gemmi M, Mariani C, Panero S, Pellegrini V and Scrosati B 2014 An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode Nano Lett.
23. Geim A K and Novoselov K S 2007 The rise of graphene Nat. Mater.
24. Li X, Magnuson C W, Venugopal A, An J, Suk J W, Han B, Borysiak M, Cai W, Velamakanni A, Zhu Y, Fu L, Vogel E M, Voelkl E, Colombo L and Ruoff R S 2010 Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process Nano Lett.

25. Guo P, Song H and Chen X 2009 Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries *Electrochem. commun.*
26. Uthaisar C and Barone V 2010 Edge effects on the characteristics of Li diffusion in graphene *Nano Lett.*
27. Wen L, Chen J, Luo H and Li F 2015 Graphene for flexible lithium-ion batteries: Applications and prospects *Kexue Tongbao/Chinese Sci. Bull.*
28. Kim H and Ahn J H 2017 Graphene for flexible and wearable device applications *Carbon N. Y.*
29. Witomska S, Leydecker T, Ciesielski A and Samorì P 2019 Production and Patterning of Liquid Phase-Exfoliated 2D Sheets for Applications in Optoelectronics *Adv. Funct. Mater.*
30. Sun H, Del Rio Castillo A E, Monaco S, Capasso A, Ansaldo A, Prato M, Dinh D A, Pellegrini V, Scrosati B, Manna L and Bonaccorso F 2016 Binder-free graphene as an advanced anode for lithium batteries *J. Mater. Chem. A* 4
31. Ferrari A C, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov K S, Roche S, Bøggild P, Borini S, Koppens F H L, Palermo V, Pugno N, Garrido J A, Sordan R, Bianco A, Ballerini L, Prato M, Lidorikis E, Kivioja J, Marinelli C, Ryhänen T, Morpurgo A, Coleman J N, Nicolosi V, Colombo L, Fert A, Garcia-Hernandez M, Bachtold A, Schneider G F, Guinea F, Dekker C, Barbone M, Sun Z, Galiotis C, Grigorenko A N, Konstantatos G, Kis A, Katsnelson M, Vandersypen L, Loiseau A, Morandi V, Neumaier D, Treossi E, Pellegrini V, Polini M, Tredicucci A, Williams G M, Hee Hong B, Ahn J H, Min Kim J, Zirath H, Van Wees B J, Van Der Zant H, Occhipinti L, Di Matteo A, Kinloch I A, Seyller T, Quesnel E, Feng X, Teo K, Rupesinghe N, Hakonen P, Neil S R T, Tannock Q, Löfwander T and Kinaret J 2015 Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems *Nanoscale*
32. Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gun'ko Y K, Boland J J, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A C and Coleman J N 2008 High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite *Nat. Nanotechnol.*
33. Torrisi F, Hasan T, Wu W, Sun Z, Lombardo A, Kulmala T S, Hsieh G W, Jung S, Bonaccorso F, Paul P J, Chu D and Ferrari A C 2012 Inkjet-printed graphene electronics *ACS Nano*
34. Ferrari A C 2007 Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects *Solid State Commun.*
35. Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G and Dresselhaus M S 2009 Raman spectroscopy in graphene *Phys. Rep.*
36. Das A, Chakraborty B and Sood A K 2008 Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects *Bulletin of Materials Science*
37. Ferrari A C and Basko D M 2013 Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene *Nat. Nanotechnol.*
38. Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J and Roth S 2007 The structure of suspended graphene sheets *Nature*
39. Sun H, Varzi A, Pellegrini V, Dinh D A, Raccichini R, Del Rio-Castillo A E, Prato M, Colombo M, Cingolani R, Scrosati B, Passerini S and Bonaccorso F 2017 How much does size really matter? Exploring the limits of graphene as Li ion battery anode material *Solid State Commun.* 251
40. Yedluri A K, Sangaraju S, Ahmed S H, Kamran Z, Waqar U, T.N.V. K, Dasha K K, Ihab M O and Hee-Je K 2020 Boosting the energy density of highly efficient flexible hybrid supercapacitors via selective integration of hierarchical nanostructured energy materials *Electrochim. Acta*
41. Sarkar A, Singh A K, Sarkar D, Khan G G and Mandal K 2015 Three-Dimensional Nanoarchitecture of BiFeO₃ Anchored TiO₂ Nanotube Arrays for Electrochemical Energy Storage and Solar Energy Conversion *ACS Sustain. Chem. Eng.*
42. Sarkar A and Gopal Khan G 2018 Synthesis of BiFeO₃ nanoparticle anchored TiO₂-BiFeO₃ nano-heterostructure and exploring its different electrochemical aspects as electrode *Materials Today: Proceedings*

43. Kumar Y A, Kumar K D and Kim H J 2020 Reagents assisted ZnCo_2O_4 nanomaterial for supercapacitor application *Electrochim. Acta*
44. Kim N, Chae S, Ma J, Ko M and Cho J 2017 Fast-charging high-energy lithium-ion batteries via implantation of amorphous silicon nanolayer in edge-plane activated graphite anodes *Nat. Commun.*

The application of graphene for anode of flexible lithium ion batteries

Duc Anh Dinh

Nguyen Tat Thanh hi-tech insitute, Nguyen Tat Thanh univeristy

ddanh@ntt.edu.vn

Abstract The development of flexible electronics (flexible/foldable displays of watches, laptops, TV, etc.) has drawn a great attention in the research field of flexible lithium-ion batteries (FLIB). FLIB is an energy storage system capable of bending according to the shapes of the electronic devices. The fabrication of FLIBs requires advance materials which have extreme mechanical and chemical properties. In this circumstance, graphene, thanks to its novel mechanical, physical and electrochemical properties, has been concerned as a potential material for FLIB electrode. In this work, we deployed the liquid phase exfoliation (LPE) method to produce graphene and utilize it for the anode of FLIBs. Graphene nanoflakes produced via LPE, has the average lateral size of ~ 150 nm and the thickness of ~ 5 nm. The electrochemical analysis shown that the flexible graphene anode at bending state and at flat state delivered a similar specific capacity of (~ 520 and 530) mAh g^{-1} , respectively, after 100 cycles at current density of 100 mA g^{-1} with Coulombic Efficiency ~ 98 %. Besides, although the flexible graphene electrode at bending state revealed the decrease in specific capacities at the test with high current density (200 , 500 and 1000) mA g^{-1} in plenty of charge/discharge cycles, it still delivered a capacity of 520 mAh g^{-1} in the consecutive charge/discharge cycles at 100 mA g^{-1} . The capacity retention of flexible graphene electrode reached 93 %. These results proved that the mechanical and electrochemical properties of flexible graphene electrode at bending state is stable during the charge/discharge cycle test, prompting further research directions in the field of graphene and related two dimensional materials for flexible electrode of FLIB.

Keywords graphene nanoflakes, flexible anode, liquid phase exfoliation, flexible lithium-ion batteries