

Tổng hợp sợi nano carbon phủ dây nano xúc tác PtSn nhằm tăng cường hiệu quả điện hóa của điện cực cathode trong pin Li-O₂

Phan Ngọc Hân, Bùi Trung Hiếu*

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao, Đại học Nguyễn Tất Thành

*bthieu@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Tấm điện cực được cấu tạo từ các sợi nano carbon phủ dây nano xúc tác PtSn trên bề mặt (CNF@PtSn NWs) đã được tổng hợp bằng phương pháp electrospinning kết hợp với khử dung dịch, ứng dụng làm điện cực cathode cho pin lithium-oxygen (Li-O₂). Sở hữu các lỗ xốp lớn liên kết với nhau và diện tích bề mặt lớn, điện cực CNF tích trữ dung lượng riêng khoảng 2001 mAh/g_c tại mật độ dòng 500 mA/g_c. Với sự có mặt của dây nano xúc tác PtSn (PtSn NWs), pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF@PtSn NWs thể hiện hiệu quả điện hóa cao hơn đáng kể với dung lượng riêng tăng lên 4340 mAh/g_c tại 500 mA/g_c. Nghiên cứu đã chứng minh được rằng, PtSn NWs dẫn đến hình thành Li₂O₂ nghèo tinh thể, giúp làm giảm sự quá thế cho cả quá trình xả và nạp. Đặc tính này cũng giúp kéo dài tuổi thọ của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF@PtSn NWs (165 vòng) so với pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF (73 vòng) tại dung lượng giới hạn 1000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c.

Nhận 10.11.2020

Được duyệt 10.10.2020

Công bố 30.10.2020

Từ khóa

pin Li-O₂,
electrospinning,
sợi nano carbon,
hợp kim platinum

© 2020 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Cùng với sự phát triển của năng lượng tái tạo và xe điện, pin Li-oxygen (LOB) thu hút sự chú ý lớn trong công nghệ tích trữ năng lượng vì chúng có mật độ năng lượng lý thuyết lớn (3500 Wh/kg) và cơ chế thân thiện môi trường [1-3]. Pin LOB có cấu tạo mở và tạo ra dòng điện thông qua phản ứng oxi hóa khử tại cathode (phản ứng Li-O₂): $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ [3,4]. Phản ứng này và thiết kế mở của pin, tương tự pin nhiên liệu (fuel cell), thiết bị cũng hoạt động dựa trên phản ứng khử oxi (ORR) và phản ứng giải phóng oxi (OER). Tuy nhiên, trong pin lithium, quá trình ORR/OER phức tạp hơn. Khả năng dẫn điện kém của sản phẩm rắn Li₂O₂ gây cản trở sự khuếch tán ion, tắc lỗ xốp và sự quá thế lớn đối với cả 2 quá trình ORR/OER [5,6]. Vì vậy, việc thiết kế điện cực cathode để xúc tác cho phản ứng Li-O₂ trong LOB là một thách thức lớn cho các nhà nghiên cứu.

Nhìn chung, điện cực cathode cho pin LOB thường được xây dựng bằng phương pháp phủ quét một hỗn hợp gồm vật liệu carbon, chất liên kết polymer, và xúc tác thích hợp lên bộ một cơ cấu khung của vật liệu hỗ trợ (tấm bột xốp Ni hoặc carbon). Tuy nhiên, các chất kết dính thông thường, như Polyvinylidene fluoride (PVDF) hoặc Polytetrafluoroethylene (PTFE), được cho rằng không chỉ dẫn đến các

phản ứng phụ không mong muốn bởi sự tấn công nucleophilic từ các tác nhân oxygen, mà còn làm tăng trở kháng của sự chuyển điện tích trong điện cực [3]. Thêm vào đó, chất kết dính có thể gây sự phân tách giữa vật liệu hoạt tính với dung dịch điện phân và thêm khối lượng không cần thiết vào điện cực cathode. Bởi vậy, rất nhiều nỗ lực nghiên cứu đã và đang cố gắng chế tạo điện cực carbon không có chất kết dính.

Để làm giảm sự quá thế trong quá trình OER, rất nhiều loại xúc tác, bao gồm kim loại, hợp kim, hoặc oxide đã được ứng dụng trong thiết kế điện cực cathode [7-10]. Hơn nữa, rất nhiều báo cáo đã chứng minh rằng sự giảm quá thế của quá trình OER có thể phụ thuộc vào cấu trúc và hình thái của Li₂O₂ hình thành trong quá trình xả [11,12]. Gần đây, Eda *et al.* báo cáo rằng hạt nano RuO₂ giúp hình thành Li₂O₂ với tính chất tinh thể thấp, điều này đóng góp vào sự phân hủy của sản phẩm xả ở điện thế thấp hơn khi quá trình OER bắt đầu [13]. Độ dẫn Li⁺ và electron của Li₂O₂ vô định hình là cao hơn nhiều so với Li₂O₂ tinh thể, điều này dẫn đến sự quá thế OER nhỏ hơn [13]. Trong số các xúc tác, kim loại quý và hợp kim của nó đã được dùng rộng rãi để giảm sự quá thế trong phản ứng điện cực cathode trong pin Li-O₂. Trong một nghiên cứu gần đây, chúng tôi đã



chứng minh rằng hạt nano Pt trong điện cực CNF@Pt làm tăng dung lượng pin, giảm sự quá thế cho cả quá trình ORR và OER, và tăng tuổi thọ của pin Li-O₂ [14,15]. Kết quả này có sự đóng góp của sự hình thành sản phẩm xá mà thành phần chủ chốt của Li₂O₂ dạng phim vô định hình trên bề mặt sợi CNF@Pt trong giai đoạn đầu của quá trình xá. Do đó, có thể phát triển một điện cực không chất kết dính kết hợp với một xúc tác hiệu quả có khả năng tạo ra Li₂O₂ với cấu trúc và hình thái mong muốn.

Nghiên cứu này, cung cấp một giải pháp chế tạo dễ dàng tấm vật liệu cathode từ sợi nano carbon (CNF) không chất kết dính bằng phương pháp electrospinning. Với những ưu điểm của tấm vật liệu CNF, dây nano PtSn (PtSn NWs) đã được phủ lên bề mặt của sợi CNF (CNF@PtSn NWs) thông qua phương pháp khử dung dịch dùng formic acid. CNF@PtSn NWs thể hiện cấu trúc sợi 1-D với sự phân bố đồng đều của dây nano xúc tác PtSn dọc theo bề mặt sợi. Đặc biệt, dây nano xúc tác PtSn thúc đẩy quá trình hình thành Li₂O₂ nghèo tinh thể trên bề mặt CNF@PtSn NWs cathode. Bởi vậy, pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF@PtSn NWs thể hiện độ ổn định tốt hơn trong chu kỳ xả-nạp với hơn 165 vòng ở điều kiện giới hạn dung lượng 1000 mAh/g tại cường độ dòng 500 mA/g.

2 Thực nghiệm

2.1 Nguyên liệu

Polyacrylonitrile (PAN, M_w = 150,000), chloroplatinic acid hexahydrate (H₂PtCl₆.6H₂O), tin chloride dihydrate (SnCl₂.2H₂O), N,N-Dimethylformamide (DMF, 99.0%) được đặt từ Sigma-Aldrich (Korea). Tất cả hóa chất đều được dùng trực tiếp mà không cần làm sạch thêm.

2.2 Chuẩn bị tấm điện cực CNF không chất kết dính

Trước hết, sợi nano polymer PAN được electrospun từ dung dịch PAN 10 wt% trong dung môi là DMF. Quá trình electrospinning được thực hiện với điều kiện như sau: điện áp đặt vào là +8,5 kV, khoảng cách từ kim phun đến điểm thu mẫu là 20 cm, và tốc độ phun 0,5 mL/h. Tấm sợi nano electrospun PAN được thu thập trên lớp aluminum foil. Tiếp theo, màng PAN được làm bền trong không khí tại 280°C trong 4 giờ (tốc độ nâng nhiệt là 3°C/phút) sử dụng lò nung [14]. Các mẫu sau đó được nung đến các nhiệt độ khác nhau của 800, 1000, và 1200°C với tốc độ 5°C/phút trong 2 giờ trong khí N₂. Trong suốt quá trình xử lý nhiệt, các tấm alumina (AP) đã được dùng để tạo cấu trúc AP-fiber mat-AP sandwich nhằm giúp tấm CNF trở nên phẳng.

2.3 Trồng PtSn lên CNF

CNF@PtSn NWs đã được tổng hợp bằng phương pháp khử sử dụng acid formic [3,4]. Một cách tối ưu, 8 mg H₂PtCl₆.6H₂O và 0,3 mL formic acid đã được thêm vào 7 mL nước cất trong lọ thủy tinh 70 mL. Tiếp theo, một tấm 4 cm² của CNF (khoảng 6 mg) được ngâm trong dung dịch đã chuẩn bị ở trên và giữ trong tủ lạnh ở nhiệt độ 6°C trong 72

giờ. Sau đó, mẫu được lắng đọng thêm Sn bằng cách ngâm trong dung dịch SnCl₂.2H₂O và acid formic tại cùng nhiệt độ trong 48 giờ với tỉ lệ nguyên tử Pt/Sn mong muốn là 3/1.

2.4 Phân tích đặc tính

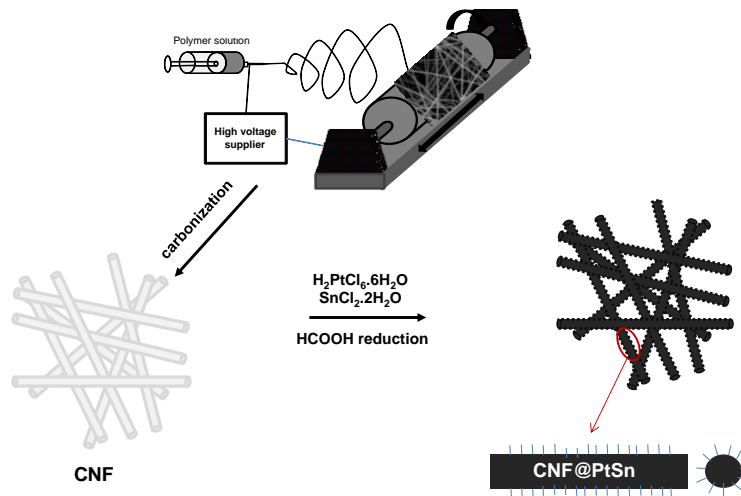
Hình thái của sợi nano trong các mẫu đã được phân tích dùng phương pháp field-emission scanning electron microscope (FESEM) (Tescan VEGA- II LSU), thực hiện tại điện áp 10-20 kV. Phần mềm TOMORO ScopeEye 3.6 được dùng để xác định đường kính trung bình của sợi từ ảnh chụp SEM. Phổ Raman đã thu được từ thiết bị kính hiển vi Raman (Renishaw) với bước sóng 532 nm laser và độ phóng đại ×100. Độ dẫn điện của tấm vật liệu được đo bằng phương pháp 4-điểm dò. Phân tích transmission electron microscopy (TEM) được thực hiện bởi máy (Tecnaei G², FEI) với điện thế gia tốc 200 kV. Phổ Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) được ghi lại bởi máy FT-IR spectrometer (Nicolet 6700, Thermo Scientific).

2.5 Phép đo điện hóa

Thử nghiệm điện hóa của các tấm vật liệu đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng pin Swagelok-type Li-O₂. Các mẫu đã được ứng dụng trực tiếp thành điện cực cathode trong pin Li-O₂ mà ko cần thêm chất kết dính hay phụ gia dẫn điện sau khi được dập thành tấm tròn với đường kính 12 mm. Các nguyên vật liệu khác như là Li foil (Honzo metal), sợi lọc nhỏ bằng thủy tinh (GF/C, Whatman), tấm thép không gỉ (200 mesh) được sử dụng như là điện cực anode, tấm màng ngăn (separator) và phần thu điện (current collector) một cách tương ứng. Đối với dung dịch điện li, 1 M LiNO₃ trong DMAc đã được sử dụng. Muối LiNO₃ được nghiền, sau đó làm khô tại nhiệt độ 150°C trong tủ sấy chân không. DMAc được làm khô sử dụng molecular sieves (4 Å). Lượng nước trong dung dịch điện li thấp hơn 10 ppm, được xác định bằng máy chuẩn độ Karl Fischer coulometer (C30, Mettler Toledo). Tất cả pin Li-O₂ được ghép trong tủ glovebox (MBraun, H₂O < 1 ppm). Phân tích điện hóa của pin Li-O₂ được tiến hành sử dụng VMP3 potentiostat (Biologic Science Instrument) tại nhiệt độ phòng.

3 Kết quả và thảo luận

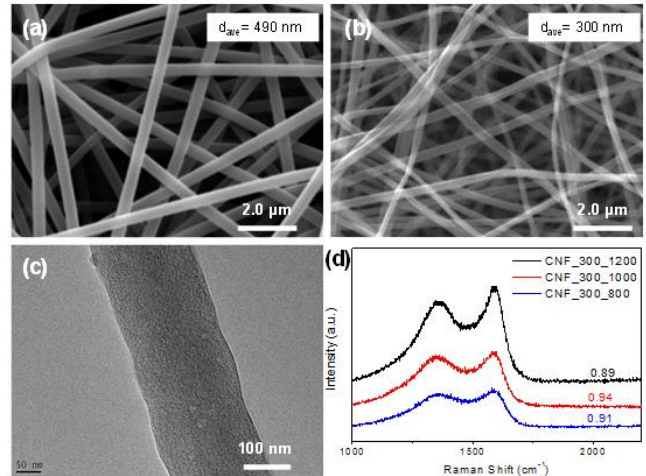
Mục đích của nghiên cứu là chế tạo tấm vật liệu cathode từ các sợi nano carbon với các lỗ xốp thông nhau giúp thuận tiện cho quá trình chuyển khối và chuyển điện tích, kết hợp dây nano xúc tác PtSn nhằm làm giảm sự quá thế của pin Li-O₂. Quá trình chế tạo tổng quát cho vật liệu CNF và CNF@PtSn NWs được mô phỏng trong Hình 1. Tấm vật liệu CNF được chuẩn bị bằng phương pháp electrospinning một dung dịch chứa polymer PAN, sau đó carbon hóa trong khí N₂ với sự hỗ trợ của các tấm alumina. CNF@PtSn NWs được tổng hợp bằng cách trồng dây nano PtSn lên trên bề mặt CNF thông qua phản ứng khử tiền chất H₂PtCl₆ và SnCl₂ sử dụng formic acid.



Hình 1 Mô phỏng quá trình tổng hợp CNF và CNF@PtSn NWs

Hình 2 thể hiện ảnh SEM, TEM và phổ Raman của sợi electrospun PAN và sợi CNF. Hình 2a cho thấy, sợi electrospun PAN thể hiện hình thái sợi liên tục với kích thước đồng nhất và đường kính trung bình của sợi là 490 nm. Sau khi sợi electrospun PAN được carbon hóa, sợi CNF thu được vẫn duy trì hình thái 1-D tương tự như PAN với đường kính giảm về khoảng 300 nm. Hiện tượng này là do quá trình co lại của PAN do mạch polymer được chuyển thành carbon trong suốt quá trình xử lý nhiệt [16]. Mặc dù không thể hiện kết quả, trong nghiên cứu này sợi CNF thu được từ quá trình electrospinning dung dịch PAN tại nồng độ 11 và 12 wt% cũng đã được khảo sát. Sợi CNF thu được từ PAN 11 và 12 wt% có kích thước 500 và 700 nm, một cách tương ứng. Như vậy, với mong muốn tạo ra một điện cực có diện tích bề mặt lớn, thuận lợi cho quá trình xả của pin Li-O₂, chúng tôi chỉ chọn sợi CNF với kích thước 300 nm để khảo sát. Ảnh TEM của CNF (Hình 2c) cũng chỉ ra một cách rõ ràng kích thước cũng như hình thái bề mặt của sợi. Sợi CNF thể hiện bề mặt hơi nhám do quá trình carbon hóa làm mất đi các nguyên tố ngoài C như H, N, O [17]. Phổ Raman của CNF tại các nhiệt độ khác nhau của 800, 1000, và 1200°C, phản ánh cấu trúc micro trên bề mặt sợi được thể hiện trong Hình 2d. Phổ Raman của CNF thể hiện 2 peak chính tại 1345 và 1588 cm⁻¹, tương ứng với D band và G band [14]. Tỷ lệ của 2 peak (I_D/I_G) của CNF tại 800, 1000, và 1200°C là 0,90, 0,94, và 0,91, tương ứng. Nhìn chung, sợi CNF là một màng không dẹt ngẫu nhiên với rất nhiều tinh thể C (turbostratic carbon crystallites) trên bề mặt, do đó yếu tố định hướng (orientation effect) có thể bị loại bỏ và tỷ lệ (I_D/I_G) có thể phản ánh mật độ graphite của vật liệu [18]. Kết quả Raman trong Hình 2d thể hiện rằng, sự sắp xếp cấu trúc graphite của sợi CNF-300-1200 cao hơn sợi CNF-300 xử lý tại nhiệt độ 800 và 1000°C. Sự tăng cường này có thể do sự phát triển của các lớp mới từ carbon vô định hình (amorphous carbon) vào các tinh thể micro carbon có sẵn

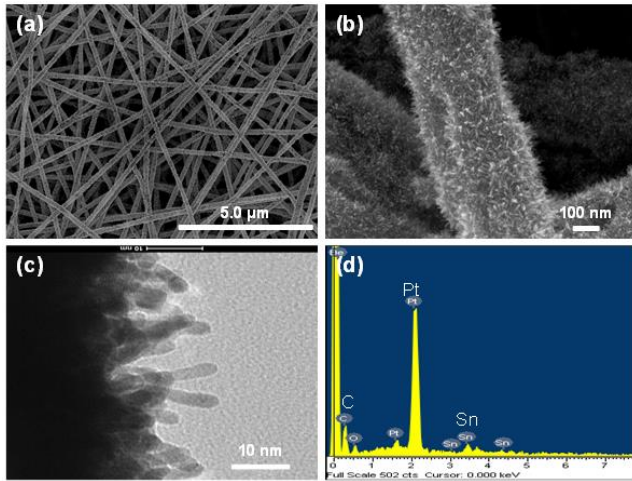
[18]. S. Arshad *et al.* cũng đã chứng minh rằng, độ dày trung bình của lớp tinh thể carbon tăng từ 3,3 lớp tại 800°C lên 6,6 lớp tại 1400°C [19]. Độ dẫn điện của CNF xử lý nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau cũng được xác định bằng phương pháp 4 điểm. Sự tăng độ dẫn điện từ 0,9 lên 9,2 S/cm khi nhiệt độ tăng từ 800 lên 1200°C đã được quan sát.



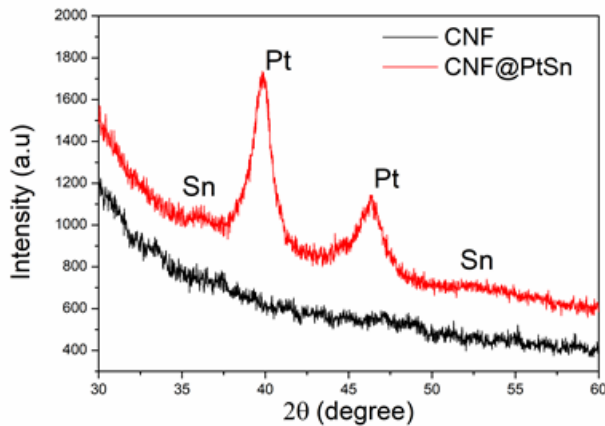
Hình 2 Ảnh SEM của (a) sợi nano electrospun PAN, (b) sợi nano carbon sau khi nung, (c) ảnh TEM của sợi nano CNF, và (d) phổ Raman của sợi nano CNF-300 tại các nhiệt độ khác nhau

Trong nghiên cứu trước, chúng tôi đã thấy rằng, hạt nano Pt và dây nano Pt (CNF@Pt) có thể hoạt động như một xúc tác 2 chức năng cho cả quá trình ORR và OER [14,20]. Pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF@Pt tăng cường đáng kể hiệu quả điện hóa về mặt dung lượng riêng, tốc độ sạc - xả, hiệu quả năng lượng, tuổi thọ khi so sánh với điện cực CNF và các xúc tác kim loại khác. Trên cơ sở các kết quả này, que hợp kim PtSn đã được thí nghiệm trồng trên sợi CNF thông qua phản ứng khử dung dịch dùng formic acid [21]. Hình 3 thể hiện ảnh SEM, TEM, và EDX của mẫu CNF@PtSn NWs. Như thể hiện trên hình 3a, mẫu CNF@PtSn NWs vẫn giữ được nhưng tính chất hình thái đặc trưng của CNF như cấu

trúc 1-D và các lỗ mở liên kết nhau, trong khi bề mặt như phủ một lớp lông tơ do sự hình thành của PtSn NWs dọc theo bề mặt sợi. Hình thái của sợi CNF@PtSn NWs có thể quan sát rõ hơn trong ảnh TEM (Hình 3b, 3c) với độ phân giải cao hơn. Cấu trúc giống như dây nano với đường kính 3-5 nm và chiều dài 20-30 nm đã được quan sát. Ảnh TEM với độ phân giải lớn (Hình 3c) và ảnh EDX (Hình 3d) đã chỉ ra sự hiện diện của Pt và Sn trong mẫu. Phổ XRD (Hình 3S) khẳng định sự có mặt của tinh thể PtSn trong tấm CNF@PtSn NWs, với các peak tại $2\theta = 39,8$ và $46,3^\circ$, đại diện cho mặt (111) và (200) của tinh thể *fcc* Pt (JCPDS 04-0802) cũng như peak cường độ nhỏ tại $2\theta = 36,0$ và $52,5$ đại diện cho Sn [21].



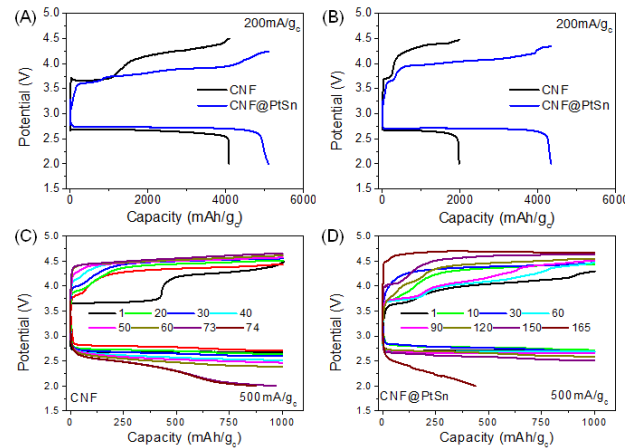
Hình 3 (a,b) Ảnh SEM của sợi nano CNF@PtSn NWs, (c) ảnh TEM của sợi nano CNF@PtSn NWs, (d) phổ EDX của sợi nano CNF@PtSn NWs



Hình 3S Phổ nhiễu xạ XRD của hai điện cực CNF và CNF@PtSn NWs

Để đánh giá hiệu quả điện hóa của các mẫu, pin Swagelok Li-O₂ đã được ghép với các thành phần như sau: Li foil là anode, màng glass microfiber là vách ngăn, lưới thép không gỉ dùng để thu dòng điện, và dung dịch điện li là 1 M LiNO₃ trong DMAc. Cả 2 mẫu CNF và CNF@PtSn NWs đều là điện cực không cần chất kết dính, có thể dùng trực tiếp cho pin bằng cách đập lỗ với kích thước định trước.

Hình 4A, 4B thể hiện dữ liệu sạc - xả hết dung lượng cho vòng đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF@PtSn NWs tại mật độ dòng 200 và 500 mA/g_c. Mặc dù dữ liệu sạc - xả tổng quan của pin Li-O₂ là tương tự đối với 2 mẫu, một sự khác biệt rõ ràng về dung lượng riêng và điện thế trong quá trình sạc - xả đã được quan sát. Đối với CNF, dung lượng riêng của pin tại 200, 500 mA/g_c là 4079, 2001 mAh/g_c, một cách tương ứng. Trong khi đó, pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF@PtSn NWs có dung lượng riêng 5052, 4340 mAh/g_c tại 200, 500 mA/g_c. Khi mật độ dòng tăng từ 200 lên 500 mA/g_c, sự giảm bớt dung lượng riêng của điện cực CNF@PtSn NWs (14 %) nhỏ hơn rất nhiều so với điện cực CNF (51%). Điều này chỉ ra rằng xúc tác PtSn đã cải thiện tốc độ xả nạp của pin Li-O₂. Thêm vào đó, sự quá thế ở cả quá trình xả và nạp của điện cực CNF@PtSn NWs là thấp hơn của điện cực CNF rất nhiều. Kết quả thu được khá tương quan với một số nghiên cứu trước đây [22,23]. Được cổ vũ bởi những kết quả này, thí nghiệm về tuổi thọ của pin đã được tiến hành ở điều kiện dung lượng 1000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c. Hình 4C, 4D thể hiện dữ liệu điện thế xả-nạp cũng như số vòng lặp của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF@PtSn NWs. Dữ liệu thể hiện sự khác nhau đáng kể của pin Li-O₂ sử dụng 2 điện cực. Hiệu suất năng lượng cho vòng lặp đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF@PtSn NWs là 74% trong khi với điện cực CNF là 67%.

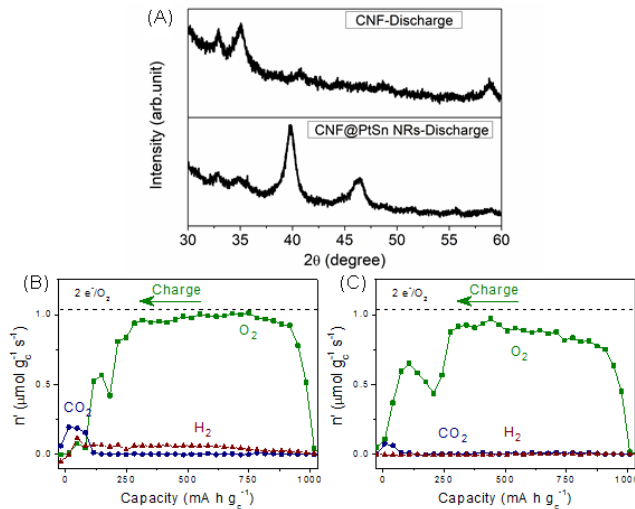


Hình 4 (a,b) dữ liệu sạc - xả dung lượng tối đa cho vòng đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF@PtSn NWs tại mật độ dòng 200 và 500 mA/g_c, dữ liệu sạc - xả đẳng dòng của (c) sợi nano CNF và (d) CNF@PtSn NWs với dung lượng giới hạn 1000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c.

Điều này có được là do sự đóng góp từ tính chất xúc tác cho quá trình ORR và OER của PtSn NWs. Trong suốt quá trình thí nghiệm số chu kỳ sạc - xả của pin, sự quá thế của pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF cũng tăng nhanh hơn đáng kể khi so sánh với pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF@PtSn NWs. Bởi những điều trên, pin Li-O₂ sử dụng điện cực

CNF@PtSn NWs thể hiện số vòng lặp lên tới 165 vòng, lớn hơn gấp 2 lần so với pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF (73 vòng).

Phân tích cấu trúc và xác định thành phần hóa học của sản phẩm xả trên điện cực cathode là quan trọng để tìm hiểu lý do cho sự khác nhau về dung lượng, quá thế và tuổi thọ của pin Li-O₂. Trong nghiên cứu này, sản phẩm xả đã được phân tích bằng phương pháp XRD và phương pháp *in-situ* vi phân điện hóa phổ khối (DEMS), Hình 5. Ảnh XRD cho 2 điện cực CNF và CNF@PtSn NWs sau quá trình xả ở hình 5A cho thấy peak nhiễu xạ tại $2\theta = 32,8^{\circ}$, 35° và $58,7^{\circ}$, tương ứng với tinh thể hexagonal của Li₂O₂ (JCPDS #09e0355). Tuy nhiên, có thể dễ dàng nhận thấy cường độ của peak của Li₂O₂ trong điện cực CNF@PtSn NWs là nhỏ hơn rất nhiều so với cường độ của peak của Li₂O₂ trong điện cực CNF.



Hình 5 (a) Phổ nhiễu xạ XRD của điện cực CNF và CNF@PtSn NWs sau quá trình xả tối đa dung lượng. (b,c) kết quả *in-situ* vi phân điện hóa phổ khối của hai điện cực với dung lượng giới hạn 1000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c.

Kích thước tinh thể của Li₂O₂ sau quá trình xả được ước lượng khoảng 23,5 nm đối với điện cực CNF và 7 nm đối với điện cực CNF@PtSn NWs sử dụng phương trình Scherrer. Kết quả *in-situ* DEMS hỗ trợ hơn cho khẳng định sản phẩm Li₂O₂ hình thành trong quá trình xả và phân hủy để giải phóng O₂ trong quá trình nạp (hình 5B, 5C). Hiệu quả giải phóng O₂ là 73% đối với điện cực CNF và 84% đối với điện cực CNF@PtSn NWs. Kết quả này hàm ý rằng, xúc tác dây nano PtSn ảnh hưởng đến pin tương ứng với phản ứng ORR và OER.

4 Kết luận

Tấm điện cực không chất kết dính CNF đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp electrospinning. Điện cực CNF thể hiện các lỗ xốp lớn 2 - 4 μm liên kết với nhau. Dây nano xúc tác PtSn (20-30 nm) với kích thước và sự phân bố đồng đều đã được phủ lên bề mặt sợi bằng phương pháp khử dung dịch dùng formic acid. Nhờ cấu trúc xốp và sự có mặt đồng đều của xúc tác PtSn NWs, pin Li-O₂ sử dụng điện cực này cung cấp một dung lượng riêng 5052, 4340 mAh/g_c tại 200, 500 mA/g_c. Đặc biệt, điện cực CNF@PtSn NWs tạo ra sản phẩm xả là Li₂O₂ nghèo tinh thể hơn điện cực CNF. Điều này làm giảm sự quá thế của pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF@PtSn NWs trong cả 2 quá trình xả nạp khi so sánh với pin sử dụng CNF. Hơn nữa, sự giảm quá thế này giúp cho pin Li-O₂ kéo dài tuổi thọ từ 73 vòng lặp lên 165 vòng tại dung lượng giới hạn 1000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Nguyễn Tất Thành, mã số đề tài 2020.01.001/HĐ-KHCN.

Tài liệu tham khảo

1. A. Eftekhari, B. Ramanujam, *In pursuit of catalytic cathodes for lithium–oxygen batteries*, Journal of Materials Chemistry A 5(17) (2017) 7710-7731.
2. D. Aurbach, B.D. McCloskey, L.F. Nazar, P.G. Bruce, *Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries*, Nature Energy 1 (2016) 16128.
3. A.C. Luntz, B.D. McCloskey, *Nonaqueous Li–Air Batteries: A Status Report*, Chem. Rev. 114(23) (2014) 11721-11750.
4. D.Y. Kim, M. Kim, D.W. Kim, J. Suk, O.O. Park, Y. Kang, *Flexible binder-free graphene paper cathodes for high-performance Li–O₂ batteries*, Carbon 93 (2015) 625-635.
5. A. Kraysberg, Y. Ein-Eli, *Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective*, J. Power Sources 196(3) (2011) 886-893.
6. E. Nasybulin, W. Xu, M.H. Engelhard, Z. Nie, X.S. Li, J.-G. Zhang, *Stability of polymer binders in Li–O₂ batteries*, J. Power Sources 243 (2013) 899-907.
7. K.-N. Jung, J.-I. Lee, S. Yoon, S.-H. Yeon, W. Chang, K.-H. Shin, J.-W. Lee, *Manganese oxide/carbon composite nanofibers: electrospinning preparation and application as a bi-functional cathode for rechargeable lithium–oxygen batteries*, J. Mater. Chem. 22(41) (2012) 21845-21848.
8. Y. Shen, D. Sun, L. Yu, W. Zhang, Y. Shang, H. Tang, J. Wu, A. Cao, Y. Huang, *A high-capacity lithium–air battery with Pd modified carbon nanotube sponge cathode working in regular air*, Carbon 62 (2013) 288-295.
9. W.-H. Ryu, T.-H. Yoon, S.H. Song, S. Jeon, Y.-J. Park, I.-D. Kim, *Bifunctional Composite Catalysts Using Co₃O₄ Nanofibers Immobilized on Nonoxidized Graphene Nanoflakes for High-Capacity and Long-Cycle Li–O₂ Batteries*, Nano Lett. 13(9) (2013) 4190-4197.
10. X. Huang, H. Yu, H. Tan, J. Zhu, W. Zhang, C. Wang, J. Zhang, Y. Wang, Y. Lv, Z. Zeng, D. Liu, J. Ding, Q. Zhang, M. Srinivasan, P.M. Ajayan, H.H. Hng, Q. Yan, *Carbon Nanotube-Encapsulated Noble Metal Nanoparticle Hybrid as a Cathode Material for Li-Oxygen Batteries*, Adv. Funct. Mater. 24(41) (2014) 6516-6523.
11. C. Yang, R.A. Wong, M. Hong, K. Yamanaka, T. Ohta, H.R. Byon, *Unexpected Li₂O₂ Film Growth on Carbon Nanotube Electrodes with CeO₂ Nanoparticles in Li–O₂ Batteries*, Nano Lett. 16(5) (2016) 2969-2974.
12. J. Lu, L. Cheng, K.C. Lau, E. Tyo, X. Luo, J. Wen, D. Miller, R.S. Assary, H.-H. Wang, P. Redfern, H. Wu, J.-B. Park, Y.-K. Sun, S. Vajda, K. Amine, L.A. Curtiss, *Effect of the size-selective silver clusters on lithium peroxide morphology in lithium–oxygen batteries*, Nature Communications 5(1) (2014) 4895.
13. S. Ma, Y. Wu, J. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Yan, Y. Wei, P. Liu, J. Wang, K. Jiang, S. Fan, Y. Xu, Z. Peng, *Reversibility of Noble Metal-Catalyzed Aprotic Li–O₂ Batteries*, Nano Lett. 15(12) (2015) 8084-8090.
14. H.T. Bui, D.Y. Kim, D.W. Kim, J. Suk, Y. Kang, *Carbon nanofiber@platinum by a coaxial electrospinning and their improved electrochemical performance as a Li–O₂ battery cathode*, Carbon 130 (2018) 94-104.
15. S.J. Ye, H.T. Bui, Y.Y. Kim, K. Liao, K.M. Cho, H.-T. Jung, Y. Kang, D.Y. Kim, O.O. Park, *Facile Synthesis of Composition-Controlled Graphene-Supported PtPd Alloy Nanocatalysts and Their Applications in Methanol Electro-Oxidation and Lithium-Oxygen Batteries*, Chemistry – A European Journal 23(67) (2017) 17136-17143.
16. H. Nie, C. Xu, W. Zhou, B. Wu, X. Li, T. Liu, H. Zhang, *Free-Standing Thin Webs of Activated Carbon Nanofibers by Electrospinning for Rechargeable Li–O₂ Batteries*, ACS Applied Materials & Interfaces 8(3) (2016) 1937-1942.
17. Z. Wangxi, L. Jie, W. Gang, *Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers*, Carbon 41(14) (2003) 2805-2812.
18. T. Gruber, T.W. Zerda, M. Gerspacher, *Raman studies of heat-treated carbon blacks*, Carbon 32(7) (1994) 1377-1382.
19. S.N. Arshad, M. Naraghi, I. Chasiotis, *Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile*, Carbon 49(5) (2011) 1710-1719.
20. H.T. Bui, D.Y. Kim, Y.Y. Kim, N.H. Le, D.W. Kim, J. Suk, Y. Kang, *Macroporous carbon nanofiber decorated with platinum nanorods as free-standing cathodes for high-performance Li–O₂ batteries*, Carbon 154 (2019) 448-456.
21. Y.-Z. Guo, S.-Y. Yan, C.-W. Liu, T.-F. Chou, J.-H. Wang, K.-W. Wang, *The enhanced oxygen reduction reaction performance on PtSn nanowires: the importance of segregation energy and morphological effects*, Journal of Materials Chemistry A 5(27) (2017) 14355-14364.
22. Y.-C. Lu, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *Catalytic Activity Trends of Oxygen Reduction Reaction for Nonaqueous Li-Air Batteries*, J. Am. Chem. Soc. 133(47) (2011) 19048-19051.
23. J.R. Harding, Y.-C. Lu, Y. Tsukada, Y. Shao-Horn, *Evidence of catalyzed oxidation of Li₂O₂ for rechargeable Li–air battery applications*, PCCP 14(30) (2012) 10540-10546.

Investigating of carbon nanofiber-supported PtSn nanowires and their application in Li-O₂ battery

Han Ngoc Phan, Hieu Trung Bui*

Hi-Tech Insitute, Nguyen Tat Thanh University

*bthieu@ntt.edu.vn

Abstract In this study, we successfully designed and synthesized the nanorods of PtSn on carbon nanofiber (CNF) surface with interconnected pores for high-performance Li-O₂ battery cathodes. The CNF were prepared by electrospinning the solution of PAN polymer, followed by carbonization process. The CNF exhibited the uniform 1-D structure with diameter of 300 nm and interconnected pore of 2-4 μm . Subsequently, PtSn nanorods (PtNRs) are grown on the CNF surface (CNF@PtSn NWsNWs) as catalysts in order to enhance the performance of Li-O₂ battery using the cathodes. Especially, a Li-O₂ cell using the CNF@PtSn NWsNWs cathode exhibits higher electrochemical performance in terms of rate capability, energy efficiency as well as cycle stability. We have proved that the growth of PtNRs results in the formation of poorly crystalline Li₂O₂, which can significantly reduce overpotentials both during a discharge and a charge. It also contributes to considerably prolonged cycle life of a Li-O₂ cell using the CNF@PtSn NWsNWs (165 cycles) in comparison to a cell using the CNF cathode (73 cycles) with limiting capacity of 1000 mAh/g_c at a current density of 500 mA/g_c.

Keywords Li-O₂ battery, electrospinning, carbon nanofiber, platinum alloy.