

Chế tạo vật liệu cấu trúc lõi/vỏ dạng sợi nano carbon/cobalt ứng dụng làm điện cực pin Li-O₂

Bùi Trung Hiếu, Lê Đăng Mạnh, Phạm Hoài Phương, Ngô Hoàng Long

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành
bthieu@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Màng không dệt cấu tạo từ các sợi nano carbon với xúc tác hạt nano Cobalt (Co) trên bề mặt (CNF/Co) đã được chế tạo bằng phương pháp electrospinning đồng trục, ứng dụng làm điện cực cathode cho pin lithium-oxygen (Li-O₂). Quá trình electrospinning đồng trục được tiến hành với dung dịch lõi/vỏ là polyacrylonitrile/ (hỗn hợp cobalt acetylacetonate và polyvinylpyrrolidone), tương ứng. Sau quá trình xử lý nhiệt, tấm CNF/Co không chất kết dính thu được với các hạt nano Co phân bố đồng đều trên bề mặt sợi CNF. Với sự có mặt của xúc tác nano Co, pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF/Co thể hiện hiệu quả điện hóa cao hơn đáng kể với dung lượng riêng 4650 mAh/g_c so với 3360 mAh/g của CNF tại 500 mA/g_c. Kết quả cho thấy, hạt nano Co dẫn đến hình thành Li₂O₂, với tính tinh thể kém, điều này giúp làm giảm sự quá thế cho quá trình xả và nạp. Hiệu suất năng lượng của pin Li-O₂ dùng điện cực CNF/Co cao hơn 20 % so với dùng điện cực CNF tại cả hai điều kiện xả - nạp đẳng dòng toàn bộ dung lượng và dung lượng giới hạn 1000 mAh/g_c. Đặc tính này cũng giúp kéo dài tuổi thọ của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF@Co (> 80 chu kì) so với pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF (67 chu kì) tại dung lượng giới hạn 1.000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c.

Nhận 07/05/2023
Được duyệt 23/05/2023
Công bố 12/09/2023

Từ khóa
pin Li-O₂,
electrospinning,
không chất kết dính,
sợi nano carbon,
xúc tác cobalt

© 2023 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Cùng với sự phát triển nhanh chóng của các phương tiện giao thông điện và hybrid, pin Li-oxygen (LOB) thu hút sự chú ý lớn trong công nghệ tích trữ năng lượng vì có mật độ năng lượng lý thuyết lớn (> 3 kWh/kg) và cơ chế thân thiện môi trường [1-3]. Cấu tạo mở (Li^{anode} | (dung dịch điện li (electrolyte) | oxygen^{cathode}) của pin LOB tạo ra dòng điện qua phản ứng oxi hóa-khử oxi tại cathode (phản ứng ORR/OER): $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2e^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ [3, 4]. Cấu tạo pin LOB bao gồm điện cực anode Li, dung dịch điện li và điện cực cathode. Mỗi thành phần cấu tạo đều có những thách thức riêng tác động đến vấn đề chung của pin LOB hiện nay là: quá thế lớn, tốc độ xả-nạp thấp, và đặc biệt là tuổi thọ ngắn. Đối với điện cực cathode, do sản phẩm xả Li₂O₂ có độ dẫn điện và độ hòa tan kém nên có thể

gây tắc các lỗ xốp ngăn cản sự khuếch tán O₂ và ion Li⁺, sự phát triển của quá trình ORR, đồng thời gây ra sự quá thế lớn [5, 6]. Quá trình này làm cho carbon trở thành một vật liệu cuốn hút nhất để tạo ra cathode vì nó sở hữu khả năng dẫn điện tốt và có thể điều chỉnh độ xốp thuận lợi cho việc hình thành và phát triển của sản phẩm Li₂O₂. Do đó, rất nhiều nỗ lực đã tập trung vào sử dụng carbon hoặc carbon/xúc tác như sợi mangan oxide/carbon [7], palladium/CNT [8], cobalt oxide/graphene [9], phân tán hạt nano kim loại quý với các loại carbon khác nhau [10-13] để tăng cường hiệu suất cũng như mật độ năng lượng và tuổi thọ pin LOB. 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 một bộ cơ cấu khung của vật liệu hỗ

trợ (tám 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 tác động 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 li và thêm khối lượng không cần thiết vào điện cực cathode. Bởi vậy, rất nhiều 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 khử oxygen (ORR), oxi hóa oxygen (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, 8, 14, 15]. Gần đây, Eda *et al.* báo cáo rằng hạt nano RuO_2 giúp hình thành Li_2O_2 có tính 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 [16]. Các nghiên cứu gần đây cũng đã chỉ ra rằng hạt nano Pt trên bề mặt sợi trong điện cực CNF@Pt và hợp kim PtPd trong graphene đã thể hiện chức năng xúc tác hướng tới làm tăng dung lượng, giảm quá thế cho cả quá trình ORR/OER và tăng số chu kỳ xả- nạp [17, 18, 20]. Tuy nhiên, giá thành cao của Pt, Pd, và Ru đặt ra vấn đề cho các nhà nghiên cứu cần tìm xúc tác kim loại khác. Gần đây, các kim loại chuyển tiếp/oxit kim loại như Co, Ni, và Mn đã được nghiên cứu rộng rãi để thay thế xúc tác trên cơ sở kim loại quý bởi nhiều ưu điểm như giá thành rẻ, phong phú và khả năng tăng cường cho phản ứng ORR/OER [19-22]. Có thể lấy ví dụ như nhóm tác giả V.C. Hoang *et al.* đã tổng hợp xúc tác Ni/NiO trên nền carbon hoạt hóa để thu được kết quả rất tốt trong ứng dụng phân tách nước [23]. Các oxit của Co, Ni, và Mn cũng đã thể hiện được các tính chất xúc tác điện hóa trong các phản ứng ORR/OER nói chung và Li-O_2 nói riêng [24, 25]. Do đó, phát triển điện cực carbon không chất kết dính kết hợp với xúc tác kim loại chuyển tiếp có khả năng giảm quá thế quá trình OER là khả thi.

Nghiên cứu này phát triển vật liệu tám xốp không chất kết dính từ các sợi nano có cấu trúc lõi vỏ CNF/Co dùng phương pháp electrospinning với mục tiêu xúc tác bền vững cho phản ứng Li-O_2 trong pin LOB. Đối với phương pháp electrospinning một trục bình thường, phần lớn xúc tác sẽ nằm trong sợi CNF, dẫn đến giới hạn khả năng xúc tác cho phản ứng trong pin Li-O_2 .

Electrospinning đồng trục là phương pháp hữu hiệu để có thể vượt qua giới hạn này bằng cách sử dụng đầu kim bao gồm hai ống dẫn đồng tâm, qua đó hai thành phần dung dịch khác nhau có thể electrospin đồng thời. Bằng cách này, xúc tác có thể phân bố hoàn toàn trên bề mặt sợi CNF, dẫn đến tăng cường vị trí xúc tác. Qua quá trình xử lý nhiệt trong khí trơ, sợi nano lõi/vỏ PAN/(PVP + $\text{Co}(\text{AcAc})_2$) chuyển hóa thành sợi nano CNF/Co với tính chất linh hoạt đủ tốt để có thể đập trực tiếp thành điện cực và hạt nano Co phân bố đồng đều dọc theo bề mặt sợi CNF. Đặc biệt, hạt nano Co thúc đẩy quá trình hình thành Li_2O_2 với tính bán tinh thể trên bề mặt CNF/Co cathode. Bởi vậy, pin Li-O_2 sử dụng điện cực CNF/Co thể hiện độ ổn định trong chu kỳ xả- nạp với hơn 80 chu kỳ ở điều kiện giới hạn dung lượng 1.000 mAh/g tại cường độ dòng 500 mA/g.

2 Thực nghiệm

2.1 Nguyên liệu

Polyacrylonitrile (PAN, $M_w = 150.000$), polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_w = 1.300.000$), cobalt acetylacetonate ($\text{Co}(\text{AcAc})_2$), *N,N*-Dimethylformamide (DMF, 99,0 %) được mua từ Sigma-Aldrich (Hà Quốc). Tất cả hóa chất đều được dùng trực tiếp mà không cần làm sạch thêm.

Chuẩn bị tám điện cực CNF/Co không chất kết dính

Trước hết, sợi nano cấu trúc lõi vỏ được electrospin từ dung dịch: PAN (10 % khối lượng) trong DMF là dung dịch lõi và PVP (18 % khối lượng) cùng $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ (40 % khối lượng so với PVP) trong DMF là dung dịch vỏ. Dung dịch lõi, vỏ này đã được electrospin qua bộ kim được thiết kế đồng trục. Đường kính của kim bên trong là 0,35 mm, trong khi đó đường kính của kim bên ngoài là 1,05 mm. Dung dịch lõi, vỏ được đưa vào hai xylanh (syringes) riêng biệt, sau đó kết nối với bộ kim đồng trục. Tốc độ đẩy của dung dịch lõi, vỏ được điều khiển bởi hai bơm micro riêng biệt trong thiết bị electrospinning (Nano NC, Hà Quốc). Kẹp cá sấu bằng kim loại được dùng để kết nối kim với bộ nguồn cao thế. Khoảng cách từ kim đến bộ thu mẫu là 18 cm. Tốc độ phun của dung dịch lõi, vỏ được cài đặt cố định ở 0,5 và 1 mL/h, tương ứng. Cuối cùng, sợi nano PAN/PVP- $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ (lõi/vỏ) đã được thu trên tấm nhôm đặt trên bộ phận thu mẫu.

Tiếp theo, màng được làm bền trong không khí tại 280 °C trong 4 giờ (tốc độ nâng nhiệt là 3 °C/min) sử dụng lò nung [17]. Các mẫu sau đó được nung đến nhiệt độ

1000 °C với tốc độ 5 °C/min trong 2 giờ trong khí ni tơ (N₂). Trong suốt quá trình xử lý nhiệt, các tấm alumina (AP) đã được dùng để tạo cấu trúc lớp-lớp AP-fiber mat-AP nhằm giúp tấm CNF trở nên phẳng. Tấm CNF cũng được chuẩn bị để so sánh hiệu quả điện hóa bằng cách electrospinning chỉ dung dịch polymer PAN, sau đó xử lý nhiệt với quy trình tương tự trên.

2.2 Sự phân tích đặc tính

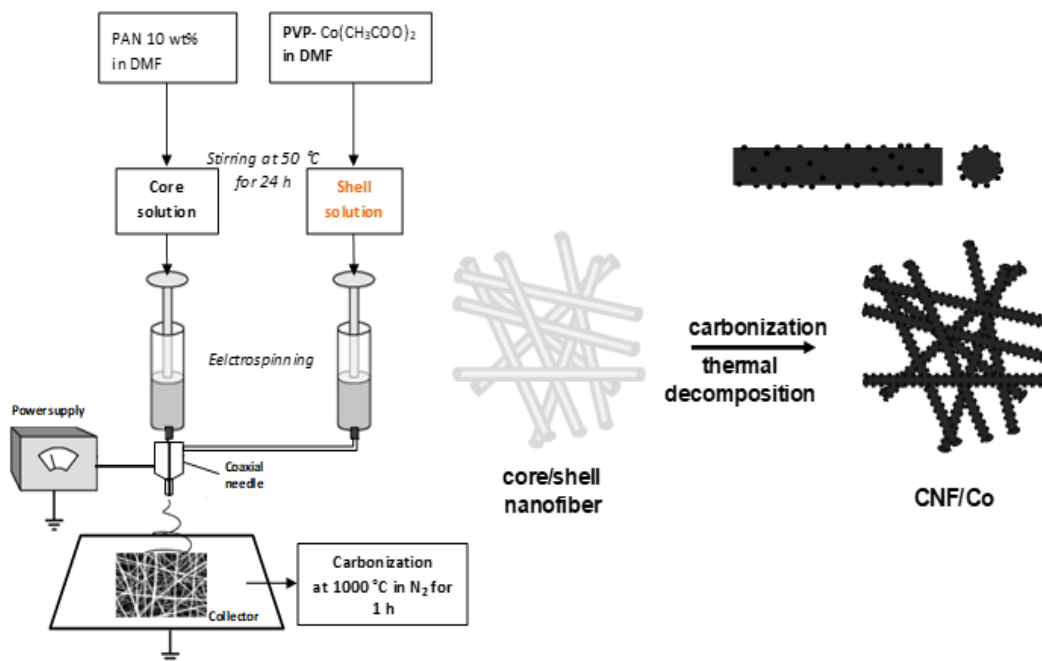
Hình thái của sợi nano trong các mẫu đã được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (FE-SEM) trên thiết bị Tescan VEGA- II LSU (Mĩ), thực hiện tại điện áp 10-20 kV. Phần mềm TOMORO ScopeEye 3.6 được dùng để xác định đường kính trung bình của sợi từ ảnh chụp SEM. Phổ Raman đã thu được từ thiết bị kính hiển vi Raman (Renishaw, Anh) với bước sóng 532 nm laser và độ phóng đại 100 lần. Độ dẫn điện của tấm vật liệu được đo bằng phương pháp 4 điểm dò. Phân tích hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được thực hiện bởi máy FEI Tecnai G2 (Mĩ) với điện thế gia tốc 200 kV. Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được ghi lại bởi máy Nicolet 6700 (Thermo Scientific, Mĩ). Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được tiến hành với thiết bị Q500, (TA Instruments, Mĩ), trong khoảng nhiệt độ 25 °C đến 750 °C trong không khí với tốc độ 10 °C/min để xác định phần trăm Co trong mẫu. Phân tích nhiễu xạ tia X

(XRD) được thu thập bằng máy Ultima IV (Rigaku, Nhật Bản) sử dụng tia CuK α .

2.3 Đo điện hóa

Đặc tính điện hóa của các tấm vật liệu đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng pin loại Swagelok Li-O₂. Các mẫu đã được ứng dụng trực tiếp thành điện cực cathode trong pin Li-O₂ mà không cần thêm chất kết dính hay phụ gia dẫn điện sau khi được đập thành tấm tròn với đường kính 12 mm. Các vật liệu khác như tấm lithium (Honzo metal), tấm lọc sợi thủy tinh (glass microfiber) (GF/C, Whatman) và lưới thép không gỉ (200 mesh) được sử dụng như là điện cực anode, tấm màng ngăn (separator) và phần thu điện (current collector), tương ứng. Đối với dung dịch điện li, LiNO₃ 1M trong DMAc đã được sử dụng. Bột muối LiNO₃ được nghiền sau đó làm khô tại nhiệt độ 150 °C trong tủ sấy chân không. DMAc được làm khô sử dụng hạt hút ẩm (molecular sieves 4 Å). Lượng nước trong dung dịch điện li là thấp hơn 10 ppm, được xác định bằng máy chuẩn độ Karl Fischer coulometer (C30, Mettler Toledo, Mĩ). 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.

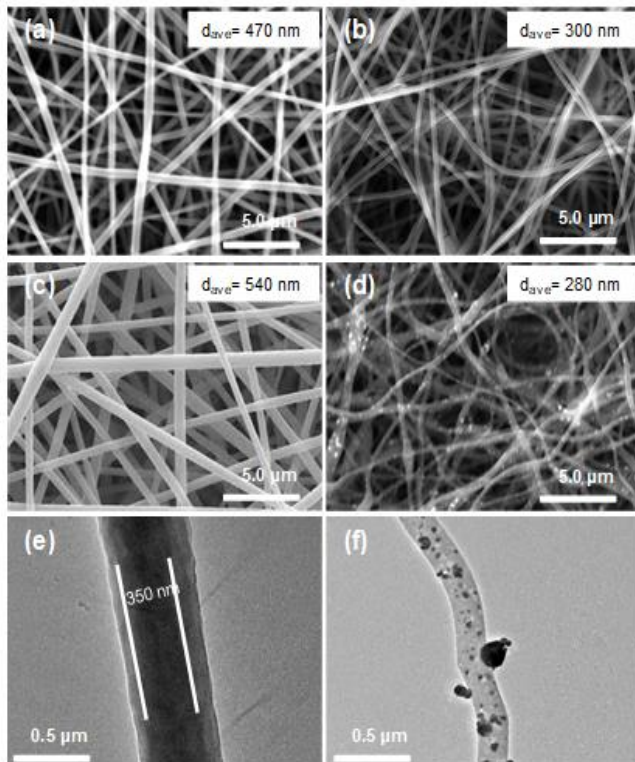
3 Kết quả và thảo luận



Hình 1 Mô phỏng quá trình tổng hợp tấm điện cực CNF/Co.

Mục đích của nghiên cứu là chế tạo tấm vật liệu điện cực cathode từ các sợi nano carbon với các lỗ xốp thông nhau giúp dễ dàng cho quá trình chuyển khối và chuyển điện tích, kết hợp xúc tác Co nhằm làm giảm sự quá thế của pin LOB. Quá trình chế tạo vật liệu CNF/Co được mô phỏng trong Hình 1. Tấm CNF/Co thu được bằng cách carbon hóa màng cấu tạo từ các sợi nano cấu trúc lõi/vỏ được chế tạo bằng phương pháp electrospinning đồng trục. Sợi nano lõi/vỏ được cấu tạo với PAN là lớp lõi và PVP cùng tiền chất muối cobalt acetylacetonate là lớp vỏ. Khi xử lý nhiệt tại 1000 °C trong khí N₂, polymer PAN chuyển hóa thành carbon và muối cobalt acetylacetonate bị khử thành hạt nano Co tạo ra sợi nano CNF/Co [19].

Hình 2 thể hiện ảnh SEM, TEM của sợi electrospun PAN, PAN/PVP-Co(AcAc)₂ và sợi CNF, CNF/Co. Theo như thấy trên Hình 2a, sợi electrospun PAN thể hiện hình thái sợi liên tục với kích thước đồng nhất và đường kính trung bình của sợi là 470 nm. Sau khi sợi electrospun PAN được carbon hóa, sợi CNF thu được vẫn duy trì hình thái 1-D tương tự như PAN NF với đường kính giảm về khoảng 300 nm (Hình 2b).



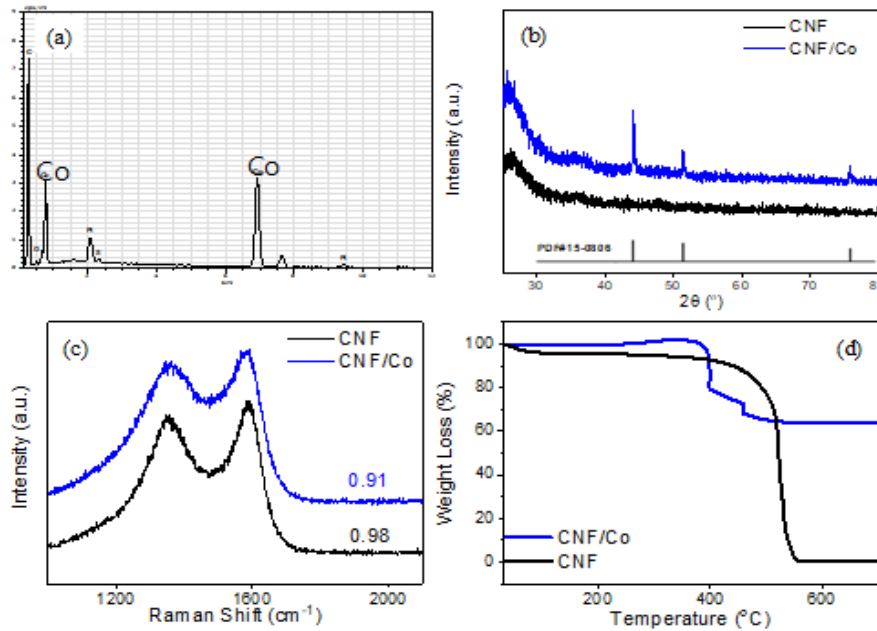
Hình 2 Ảnh SEM ở độ phóng đại 20000 lần của (a) sợi nano electrospun PAN, (b) sợi nano carbon sau khi nung, (c) sợi nano lõi/vỏ PAN/PVP-Co(AcAc)₂, và (d) sợi nano CNF/Co. Ảnh TEM của (e) sợi nano lõi/vỏ PAN/PVP-Co(AcAc)₂, và (f) sợi nano CNF/Co

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 [24]. Đối với PAN/PVP-Co(AcAc)₂, đường kính trung bình của sợi khoảng 540 nm (Hình 2c). Sự tương phản trong ảnh TEM (Hình 2e) chỉ ra cấu trúc lõi/vỏ của sợi nano PAN/PVP-Co(AcAc)₂. Đường kính phần lõi của sợi nano khoảng 350 nm và độ dày của lớp vỏ khoảng 95 nm, dẫn đến đường kính sợi trong ảnh là 540 nm. Ảnh SEM cho thấy sợi nano CNF/Co vẫn giữ được cấu trúc 1-D với đường kính đồng đều khoảng 280 nm (Hình 2d). Sự giảm đường kính sợi sau khi carbon hóa là do sự cháy của PVP ngoài lớp vỏ cũng như sự loại bỏ các nguyên tố phi carbon như H, N, O trong polymer PAN [19]. Quá trình carbon hóa cũng chuyển đổi Co(AcAc)₂ thành hạt nano Co trên bề mặt sợi CNF (Hình 2d, Hình 2f). Các hạt nano Co có kích thước nhỏ hơn 50 nm và phân bố đồng đều dọc theo bề mặt sợi CNF (Hình 2f).

Sự có mặt của Co trong mẫu cũng như tính chất tinh thể và tính chất điện tử được xác minh bằng phương pháp EDX, XRD, Raman và TGA. Ảnh phân tích nguyên tố EDX (Hình 3a) thể hiện rõ ràng các peak của nguyên tố Co. Các hạt nano của mẫu CNF/Co được xác minh là tinh thể Co dựa trên phương pháp nhiễu xạ X-ray (XRD) (Hình 3b). Giảm đồ XRD ghi lại từ phân tích mẫu CNF/Co thể hiện 3 peak đáng chú ý tại $2\theta = (44, 52, 76)$ độ. Những peak này tương ứng nhiễu xạ tia X trên các mặt mạng (111), (200), và (220) của cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) của tinh thể Co (JCPDS #16-0808). Tính chất điện tử của điện cực CNF và CNF/Co cũng đã được khảo sát bằng phổ Raman. Hình 3c thể hiện 2 peak D-band và G-band của vật liệu tại $(1.340-1.350) \text{ cm}^{-1}$ và $(1.580-1.590) \text{ cm}^{-1}$, một cách tương ứng. D-band thể hiện cấu trúc không trật tự và khiếm khuyết của mạng carbon tương ứng với liên kết sp^3 . Trong khi đó, G-band đại diện cho sự sắp xếp có trật tự của mạng tinh thể carbon theo phương ngang tương ứng với liên kết sp^2 của mạng graphit (hay còn gọi là tinh graphit). Tỷ lệ (I_D/I_G) có sự khác biệt đáng kể giữa hai mẫu: 0,98 cho CNF và 0,91 cho CNF/Co. Điều này thể hiện sự có mặt của hạt nano Co trong quá trình chuẩn bị mẫu CNF/Co đã làm tăng tính graphit của vật liệu [12]. Độ dẫn điện của CNF, CNF/Co được xác định bằng phương pháp đầu dò bốn điểm. Sự tăng độ dẫn điện từ 3,4 S/cm đối với CNF lên 16 S/cm đối với CNF/Co đã được ghi nhận. Khối lượng Co trong mẫu CNF/Pt là 45 % dựa vào phương pháp phân tích nhiệt

trọng lượng TGA (Hình 3d) [9]. Sự giảm khối lượng mạnh tại nhiệt độ ~ 400 °C là do sự cháy của carbon.

Sau đó, khối lượng mẫu thể hiện giá trị ổn định trong khoảng (600-750) °C là do Co₃O₄ còn lại [9].

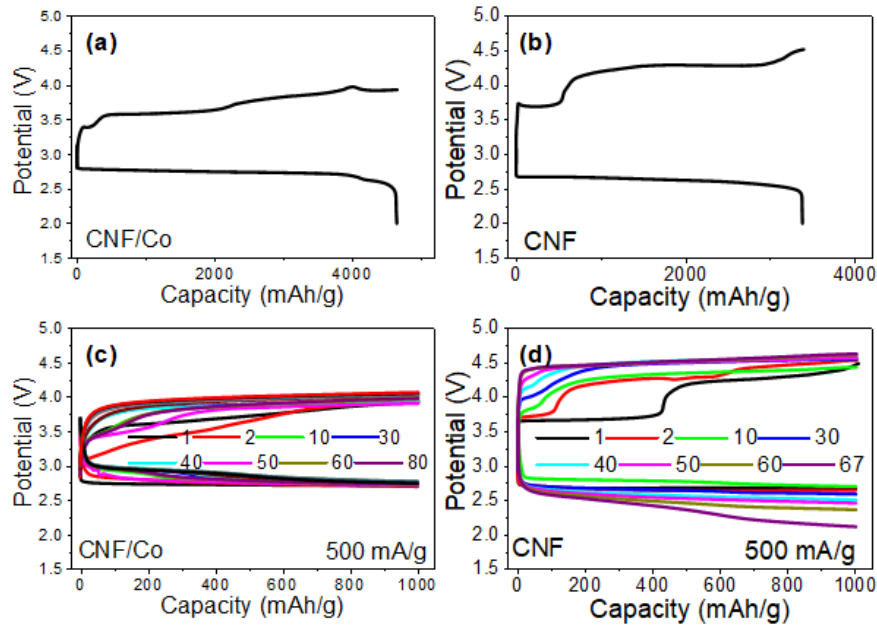


Hình 3 (a) Phổ EDX của sợi nano CNF/Co, (b) Giảm nhiễu xạ XRD của CNF và CNF/Co, (c) Phổ Raman của hai vật liệu CNF và CNF/Co, (d) Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của CNF và CNF/Co.

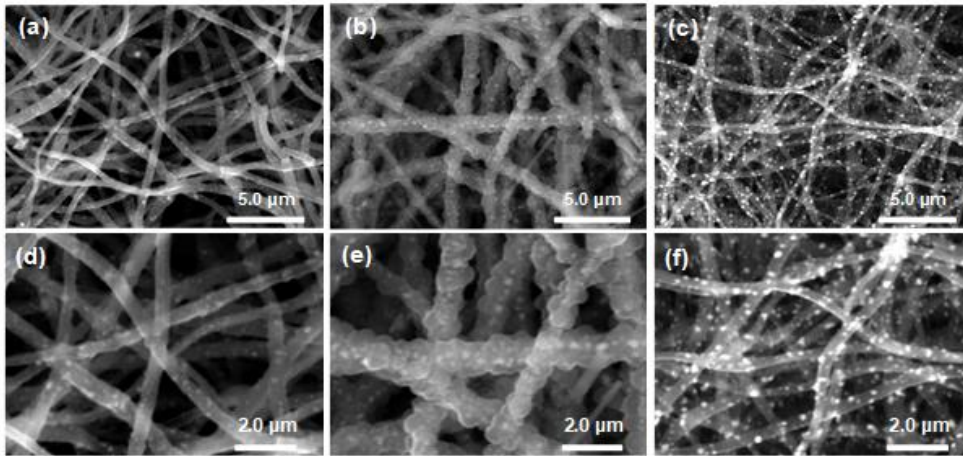
Để đánh giá hiệu quả điện hóa của các mẫu, pin Swagelok Li-O₂ đã được ghép với các thành phần như sau: Li là anode, tấm lọc sợi thủy tinh (glass microfiber) là vách ngăn, lưới thép không gỉ dùng để thu dòng điện, và dung dịch điện li là LiNO₃ 1M trong DMAc. Cả 2 mẫu CNF và CNF/Co đều là điện cực không cần chất kết dính, có thể dùng trực tiếp cho pin bằng cách đập lỗ với kích thước định trước. Hình 4a, Hình 4b thể hiện dữ liệu nạp-xả hết dung lượng cho vòng đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF/Co tại mật độ dòng 500 mA/g_c. Mặc dù dữ liệu nạp-xả tổng quan của pin Li-O₂ là tương tự đối với hai mẫu, một sự khác biệt rõ ràng về dung lượng riêng và điện thế trong quá trình nạp-xả đã được ghi nhận. Đối với CNF, dung lượng điện riêng của pin tại 500 mA/g là 3360 mAh/g. Trong khi đó, pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF/Co có dung lượng điện riêng 4650 mAh/g_c tại 500 mA/g_c. Điều này chỉ ra rằng xúc tác Co đã cải thiện dung lượng điện riêng và 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/Co là thấp hơn của điện cực CNF rất nhiều. Điện thế của quá trình sạc của điện cực CNF/Co trung bình là 3,7 V, trong khi đó ở điện cực

CNF là 4,2 V. Điều này dẫn đến hiệu quả năng lượng của pin LOB là 65 % đối với điện cực CNF và 76 % đối với điện cực CNF/Co. Kết quả thu được tương quan với một số nghiên cứu trước đây dùng xúc tác Pt [23, 25, 26].

Tiếp theo, thí nghiệm về tuổi thọ của pin đã được tiến hành ở điều kiện dung lượng 1.000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c. Hình 4c, Hình 4d thể hiện dữ liệu điện thế xả-nạp cũng như số chu kỳ của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF/Co. Dữ liệu thể hiện sự khác nhau đáng kể của pin Li-O₂ sử dụng hai điện cực. Hiệu suất năng lượng cho chu kỳ đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF/Co là 81% trong khi với điện cực CNF là 67%. Điều này có được là do sự đóng góp từ tính chất xúc tác cho quá trình ORR và OER của Co. Trong suốt quá trình thí nghiệm số chu kỳ nạp-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/Co. Bởi những điều trên, pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF/Co thể hiện số chu kỳ lên tới hơn 80 vòng, lớn hơn so với pin Li-O₂ sử dụng điện cực CNF (67 vòng).



Hình 4 (a,b) Dữ liệu nạp-xả dung lượng tối đa cho vòng đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF/Co tại mật độ dòng 500 mA/g_c. (c,d) Dữ liệu nạp-xả đẳng dòng của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF/Co với dung lượng giới hạn 1.000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c.

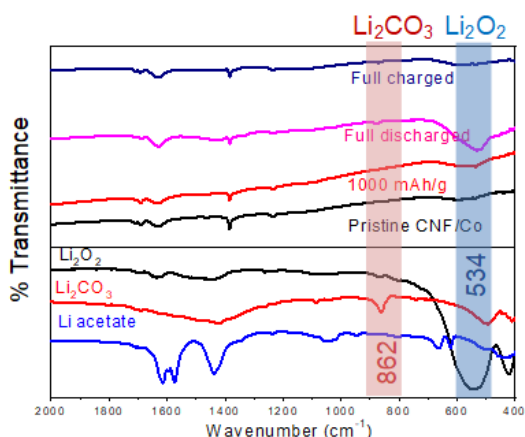


Hình 5 Ảnh SEM với độ phóng đại 20.000x, 40.000x của điện cực CNF/Co (a,d) sau khi xả đến dung lượng 1.000 mAh/g_c, (b,e) xả hết dung lượng đến 4.650 mAh/g_c, và (c,f) sạc hết dung lượng.

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 lí 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 SEM và FTIR (Hình 5 và 6). Hình 5 thể hiện ảnh SEM của điện cực CNF/Co tại trạng thái xả đến 1000 mAh/g_c, xả hết dung lượng và nạp hết dung lượng. Thông thường, sản phẩm tại điện cực cathode trong quá trình xả của pin Li-O₂ là các hạt tinh thể Li₂O₂ hình xuyên [5-7]. Tuy nhiên, đối với điện cực cathode CNF/Co tại dung lượng 1000

mAh/g_c rất ít hạt hình xuyên của sản phẩm xả được quan sát. Các sợi nano CNF/Co dường như được phủ một lớp phim và đường kính sợi tăng từ 280 nm lên 300 nm (Hình 5a và d). Khi quá trình xả tiếp tục và đạt 4650 mAh/g_c, các hạt Li₂O₂ hình xuyên đã hình thành, lớn dần và đạt kích thước ~ 1 μm phủ gần như kín bề mặt sợi CNF/Co (Hình 5b và e). Các hạt hình xuyên Li₂O₂ này sau đó đã phân hủy hoàn toàn và bề mặt điện cực trở lại trạng thái ban đầu sau quá trình sạc (Hình 5c và f). Kết quả quan sát được tương đồng với các nghiên cứu trước của chúng tôi cũng như một số nghiên cứu

khác [10, 16, 17, 23]. Điều này có thể lí giải rằng xúc tác Co trên bề mặt sợi đã biến đổi tính chất tinh thể của Li_2O_2 trong quá trình hình thành và phát triển. Sự hình thành, phát triển và phân hủy của sản phẩm xả Li_2O_2 cũng đã được công nhận lại bằng phương pháp FT-IR (Hình 6). Vị trí peak tại 534 cm^{-1} trên hình tương ứng với chất chuẩn Li_2O_2 và peak 862 cm^{-1} thể hiện peak đặc trưng của Li_2CO_3 . Có thể thấy, sản phẩm chính của quá trình xả là Li_2O_2 với một chút sản phẩm phụ Li_2CO_3 và LiCOOCH_3 . Cường độ của peak đặc trưng cho sản phẩm xả Li_2O_2 cũng tăng dần khi quá trình xả tăng từ (1.000 đến 4.650) mAh/g_c , và kết thúc khi quá trình nạp hoàn thành.



Hình 6 Phổ FT-IR của điện cực CNF/Co tại các trạng thái nạp-xả khác nhau.

4 Kết luận

Điện cực không chất kết dính CNF/Co đã được chế tạo thành công bằng phương pháp electrospinning đồng trục dung dịch PAN và dung dịch PVP-Co(AcAc)₂. Hạt nano Co (< 50 nm) với sự phân bố đồng đều đã được tải lên bề mặt sợi CNF sau quá trình xử lí nhiệt sợi nano lõi/vỏ PAN/PVP-Co(AcAc)₂. Nhờ vào cấu trúc xốp và sự có mặt đồng đều của xúc tác nano Co, pin LOB sử dụng điện cực này cung cấp một dung lượng riêng 4.650 mAh/g_c tại 500 mA/g_c cao hơn đáng kể dung lượng 3.360 mAh/g_c của điện cực CNF. Xúc tác Co cũng làm giảm sự quá thế của pin LOB trong cả hai quá trình xả nạp khi so sánh với pin LOB sử dụng CNF. Hơn nữa, sự giảm quá thế này giúp cho pin Li-O₂ kéo dài tuổi thọ từ 67 chu kì lặp lên hơn 80 chu kì tại dung lượng giới hạn 1.000 mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c . Sự hình thành của sản phẩm xả là Li_2O_2 với tính bán tinh thể có thể là nguyên nhân tăng cường thể hiện điện hóa của điện cực CNF/Co cathode. Kết quả thu được gợi mở hướng nghiên cứu với các kim loại hoặc hợp kim khác để chế tạo điện cực CNF/xúc tác ứng dụng cho các hệ thống tích trữ năng lượng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, mã đề tài 2022.01.124/HĐ-KHCN.

Tài liệu tham khảo

1. Eftekhari, A., & Ramanujam, B. (2017). In pursuit of catalytic cathodes for lithium–oxygen batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(17), pp. 7710-7731.
2. Aurbach, D., McCloskey, B. D., Nazar, L. F., & Bruce, P. G. (2016). Advances in understanding mechanisms underpinning lithium-air batteries. *Nature Energy*, 1(9), pp. 1-11.
3. Luntz, A. C., & McCloskey, B. D. (2014). Nonaqueous Li–air batteries: a status report. *Chemical Reviews*, 114(23), pp. 11721-11750.
4. Kim, M., Kim, D. W., Suk, J., Park, O. O., & Kang, Y. (2015). Flexible binder-free graphene paper cathodes for high-performance Li-O₂ batteries. *Carbon*, 93, pp. 625-635.
5. Kraysberg, A., & Ein-Eli, Y. (2011). Review on Li-air batteries - Opportunities, limitations and perspective. *Journal of Power Sources*, 196(3), pp. 886-893.
6. Nasybulin, E., Xu, W., Engelhard, M. H., Nie, Z., Li, X. S., & Zhang, J. G. (2013). Stability of polymer binders in Li-O₂ batteries. *Journal of Power Sources*, 243, pp. 899-907.
7. Jung, K. N., Lee, J. I., Yoon, S., Yeon, S. H., Chang, W., Shin, K. H., & Lee, J. W. (2012). Manganese oxide/carbon composite nanofibers: Electrospinning preparation and application as a bi-functional cathode for rechargeable lithium–oxygen batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(41), pp. 21845-21848.
8. Shen, Y., Sun, D., Yu, L., Zhang, W., Shang, Y., Tang, H., ... & Huang, Y. (2013). A high-capacity lithium-air battery with Pd modified carbon nanotube sponge cathode working in regular air. *Carbon*, 62, pp. 288-295.

9. Ryu, W. H., Yoon, T. H., Song, S. H., Jeon, S., Park, Y. J., & Kim, I. D. (2013). Bifunctional composite catalysts using Co_3O_4 nanofibers immobilized on nonoxidized graphene nanoflakes for high-capacity and long-cycle Li-O₂ batteries. *Nano Letters*, 13(9), pp. 4190-4197.
10. Huang, X., Yu, H., Tan, H., Zhu, J., Zhang, W., Wang, C., ... & Yan, Q. (2014). Carbon nanotube-encapsulated noble metal nanoparticle hybrid as a cathode material for Li-oxygen batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(41), pp. 6516-6523.
11. Kim, B. G., Kim, H. J., Back, S., Nam, K. W., Jung, Y., Han, Y. K., & Choi, J. W. (2014). Improved reversibility in lithium-oxygen battery: Understanding elementary reactions and surface charge engineering of metal alloy catalyst. *Scientific Reports*, 4(1), pp. 4225.
12. Lei, Y., Lu, J., Luo, X., Wu, T., Du, P., Zhang, X., ... & Amine, K. (2013). Synthesis of porous carbon supported palladium nanoparticle catalysts by atomic layer deposition: application for rechargeable lithium-O₂ battery. *Nano Letters*, 13(9), pp. 4182-4189.
13. Zhang, S. S., Foster, D., & Read, J. (2010). Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery. *Journal of Power Sources*, 195(4), pp. 1235-1240.
14. Huang, J., Zhang, B., Xie, Y. Y., Lye, W. W. K., Xu, Z. L., Abouali, S., ... & Kim, J. K. (2016). Electrospun graphitic carbon nanofibers with in-situ encapsulated Co-Ni nanoparticles as freestanding electrodes for Li-O₂ batteries. *Carbon*, 100, pp. 329-336.
15. Huang, X., Yu, H., Tan, H., Zhu, J., Zhang, W., Wang, C., ... & Yan, Q. (2014). Carbon nanotube-encapsulated noble metal nanoparticle hybrid as a cathode material for Li-oxygen batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(41), pp. 6516-6523.
16. Ma, S., Wu, Y., Wang, J., Zhang, Y., Zhang, Y., Yan, X., ... & Peng, Z. (2015). Reversibility of noble metal-catalyzed aprotic Li-O₂ batteries. *Nano letters*, 15(12), pp. 8084-8090.
17. Bui, H. T., Kim, D. W., Suk, J., & Kang, Y. (2018). Carbon nanofiber@ platinum by a coaxial electrospinning and their improved electrochemical performance as a Li-O₂ battery cathode. *Carbon*, 130, pp. 94-104.
18. Ye, S. J., Bui, H. T., Kim, Y. Y., Liao, K., Cho, K. M., Jung, H. T., ... & Park, O. O. (2017). 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), pp. 17136-17143.
19. Jung, K. N., Lee, J. I., Yoon, S., Yeon, S. H., Chang, W., Shin, K. H., & Lee, J. W. (2012). Manganese oxide/carbon composite nanofibers: Electrospinning preparation and application as a bi-functional cathode for rechargeable lithium-oxygen batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(41), pp. 21845-21848.
20. Dinh, K. N., & Gomes, V. G. (2020). Hybrid Ni/NiO composite with N-doped activated carbon from waste cauliflower leaves: A sustainable bifunctional electrocatalyst for efficient water splitting. *Carbon*, 157, 515-524.
21. Wang, Z. L., Xu, D., Xu, J. J., & Zhang, X. B. (2014). Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chemical Society Reviews*, 43(22), pp. 7746-7786.
22. Peng, S., Li, L., Lee, J. K. Y., Tian, L., Srinivasan, M., Adams, S., & Ramakrishna, S. (2016). Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage. *Nano Energy*, 22, pp. 361-395.
23. Bui, H. T., Kim, Y. Y., Le, N. H., Kim, D. W., Suk, J., & Kang, Y. (2019). Macroporous carbon nanofiber decorated with platinum nanorods as free-standing cathodes for high-performance Li-O₂ batteries. *Carbon*, 154, pp. 448-456.
24. Nie, H., Xu, C., Zhou, W., Wu, B., Li, X., Liu, T., & Zhang, H. (2016). Free-standing thin webs of activated carbon nanofibers by electrospinning for rechargeable Li-O₂ batteries. *ACS applied materials & Interfaces*, 8(3), pp. 1937-1942.
25. Lu, Y. C., Gasteiger, H. A., & Shao-Horn, Y. (2011). Catalytic activity trends of oxygen reduction reaction for nonaqueous Li-air batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 133(47), pp. 19048-19051.
26. Harding, J. R., Lu, Y. C., Tsukada, Y., & Shao-Horn, Y. (2012). Evidence of catalyzed oxidation of Li₂O₂ for rechargeable Li-air battery applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(30), pp. 10540-10546.

Constructing carbon nanofiber/cobalt core/coating material for Li-O₂ battery cathodes

Hieu Trung Bui, Manh Le Dang, Phuong Pham Hoai, Long Ngo Hoang

¹Hi-Tech Insitute, Nguyen Tat Thanh University
bthieu@ntt.edu.vn

Abstract In this study, we successfully design and synthesize the non-woven mats constructed from carbon nanofibers with cobalt attached on its surface (CNF/Co) by coaxial electrospinning (ES) for high-performance Li-O₂ battery cathode. The coaxial ES process involved a solution of polyacrylonitrile as core fluid and a blend of Co acetylacetonate and polyvinylpyrrolidone solution as sheath fluid. For CNF/Co cathode, Co (45 wt%) with nanosize (most of them were lower than 50 nm) is well distributed on the surface of CNF. Electrochemical tests of the CNF/Co as Li-O₂ cathode exhibited that the specific capacity of 4650 mAh/g_c compared with 3360 mAh/g of the CNF at 500 mA/g_c. The Co nanoparticles leads to the formation of Li₂O₂ with low crystalization rate, which reduces overpotential during the discharging and injecting steps. The energy efficiency of Li-O₂ batteries using CNF/Co cathodes is 20% higher than using CNF cathodes at whole capacity (1000 mAh/g_c) discharge/injection. It contributes to considerably prolonged cycle life of the LOB using the CNF/Co (> 80 cycles) in comparison to the cell using the CNF cathode (67 cycles) with limiting capacity of 1000 mAh/g_c at a current density of 500 mA/g_c.

Keywords pin Li-O₂, electrospinning, free-standing, carbon nanofiber, cobalt