

Chế tạo tấm điện cực linh hoạt cấu tạo từ sợi nano carbon xốp bằng phương pháp electrospinning ứng dụng trong pin Li-O₂

Lê Đăng Mạnh^{1,2}, Phạm Hoài Phương², Đinh Đức Anh², Nguyễn Mạnh Tiến³,
Trần Đại Lâm⁴, Nguyễn Thị Thu Trang⁴, Bùi Trung Hiếu^{2*}

¹Khoa Vật lý - Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, phường Chợ Quán, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, 300A Nguyễn Tất Thành, phường Xóm Chiếu, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Năng lượng, Viện KRICT, 141 Gajeong-ro, quận Yuseong-gu, TP Daejeon, Hàn Quốc

⁴Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 30/10/2023; ngày chuyển phản biện 2/11/2023; ngày nhận phản biện 13/11/2023; ngày chấp nhận đăng 20/11/2023

Tóm tắt:

Tấm vật liệu gồm các sợi nano carbon xốp có khả năng uốn cong (FCNF) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp electrospinning ứng dụng làm điện cực cathode trong pin Li-O₂. Việc sử dụng acid terephthalic (PTA) làm chất thăng hoa, kết hợp với quá trình carbon hoá ở 1200°C trong N₂ đã tạo ra các lỗ xốp liên kết với nhau dọc theo sợi FCNF. Hơn nữa, các lỗ xốp lớn khoảng 2-4 μm giữa các sợi FCNF riêng lẻ giúp cho điện cực không bị tắc khi hình thành sản phẩm xả. Kính hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích diện tích bề mặt (BET), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phổ Raman (Raman) đã được sử dụng để phân tích tính chất vật liệu của điện cực FCNF. Phương pháp này làm cho FCNF có diện tích bề mặt riêng lên tới 156 m²g⁻¹, cao hơn so với sợi nano carbon (CNF) (94 m²g⁻¹). Kết quả hiệu suất điện hoá của pin Li-O₂ đã cho thấy việc sử dụng điện cực FCNF đạt dung lượng 5270 mAh g⁻¹ tại mật độ dòng 200 mA g⁻¹. Tuổi thọ của pin Li-O₂ cũng đã được kiểm tra, điện cực FCNF đạt 262 vòng so với 73 vòng của điện cực CNF tại dung lượng giới hạn 1000 mAh g⁻¹ và mật độ dòng 500 mA g⁻¹.

Từ khóa: điện cực cathode, electrospinning, pin lithium-oxygen, sợi nano carbon xốp.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.2, 2.5

Flexible binder-free electrode of porous carbon nanofibers by electrospinning for Li-O₂ batteries

Dang Manh Le^{1,2}, Hoai Phuong Pham², Duc Anh Dinh², Manh Tien Nguyen³,
Dai Lam Tran⁴, Thi Thu Trang Nguyen⁴, Trung Hieu Bui^{2*}

¹Faculty of Physics and Engineering Physics, University of Science, Vietnam National University - Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu Street, Cho Quan Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

²NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University, 300A Nguyen Tat Thanh Street, Xom Chieu Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Energy Materials Research Center, Division of Advanced Materials, KRICT, 141 Gajeong-ro Street, Yuseong-gu District, Daejeon City, Republic of Korea

⁴Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

Received 30 October 2023; revised 13 November 2023; accepted 20 November 2023

Abstract:

Free-standing cathodes composed of porous, bendable carbon nanofibers (FCNFs) were fabricated by electrospinning for use in lithium-oxygen (Li-O₂) batteries. By using terephthalic acid (PTA) as the sublimating agent, one-step carbonisation at 1200°C for 2 hours under nitrogen converts the as-prepared samples to have interconnected pores along the FCNFs. Furthermore, the pores with a size of 2-4 μm between the individual FCNFs help prevent electrode clogging during discharge product formation. The physicochemical properties of FCNF were further carefully characterised by scanning electron microscopy (SEM), surface area analysis (BET), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectra (Raman). This strategy makes the FCNFs with a specific surface area of up to 156 m²g⁻¹, which is significantly higher than the CNFs with 94 m²g⁻¹. Electrochemical test results exhibited that the FCNFs have a high discharge capacity of 5270 mAh g⁻¹ at 200 mA g⁻¹. The cycle life of the Li-O₂ battery was also tested, the FCNF electrode showed 262 cycles compared to 73 cycles of the CNF electrode at a limited capacity of 1000 mAh g⁻¹ and a current density of 500 mA g⁻¹.

Keywords: cathode, electrospinning, lithium-oxygen batteries, porous carbon nanofibers.

Classification numbers: 1.3, 2.2, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: bthieu@ntt.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Sự phát triển của pin lithium oxygen (LOB) nhận được sự quan tâm lớn do mật độ năng lượng lý thuyết của LOB lên tới 3436 Wh L^{-1} , cao hơn đáng kể so với pin lithium ion (1015 Wh L^{-1}) [1]. LOB có cấu tạo mở và tạo ra dòng điện thông qua phản ứng oxy hoá khử tại cathode: $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2e^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ [2]. Cấu tạo điển hình của pin LOB bao gồm lithium anode, dung dịch điện ly và cathode O_2 xốp. Mỗi thành phần này đều có những thách thức riêng tác động đến vấn đề chung của LOB như: quá thể lớn, tốc độ sạc - xả thấp và tuổi thọ ngắn [3]. Tại cathode của LOB, sản phẩm xả Li_2O_2 sẽ được hình thành và phát triển, tuy nhiên do sản phẩm xả này có độ dẫn điện và độ hoà tan thấp nên gây tắc các lỗ xốp, dẫn đến cản trở quá trình khuếch tán của Li^+ và O_2 , ngăn cản quá trình khử O_2 (ORR), đồng thời gây ra quá thể lớn trong LOB [2]. Những thách thức trên đã làm cho carbon trở thành một trong những vật liệu tiềm năng ứng dụng làm cathode trong LOB do tính dẫn điện khá tốt, khối lượng nhẹ và có thể điều chỉnh độ xốp dễ dàng. Vì vậy, nhiều nghiên cứu gần đây đã tập trung nghiên cứu, thiết kế cathode trên cơ sở vật liệu carbon hoặc carbon/xúc tác để tăng cường hiệu suất, mật độ năng lượng và tuổi thọ của LOB.

Cathode trong LOB thường được chế tạo bằng cách kết hợp chất kết dính polyme với vật liệu hoạt tính, sau đó phân tán hỗn hợp này trong dung môi hữu cơ để tạo hỗn hợp sệt. Bằng cách sử dụng phương pháp doctor blade, hỗn hợp sệt sau đó được phủ lên tấm vật liệu nền như tấm carbon hoặc tấm Ni. Hiện nay, polyvinylidene fluoride (PVDF) vẫn đang là chất kết dính được sử dụng nhiều nhất trong LOB [4]. Tuy nhiên, do cấu trúc không phân cực của PVDF nên chỉ có thể hình thành tương tác yếu giữa các phân tử với vật liệu hoạt động và bộ thu dòng, do đó sau nhiều chu kỳ sạc - xả, cấu trúc đồng nhất của điện cực bị phá vỡ, gây ra sự xuống cấp của điện cực [5]. Hơn nữa, chất kết dính có thể làm phân tách các thành phần điện cực khỏi bộ thu dòng và tăng thêm khối lượng cho cathode trong LOB. Do đó, một trong các chiến lược để đạt được hiệu suất điện hóa cao của LOB là tìm cách loại bỏ chất kết dính.

Electrospinning là phương pháp top-down đơn giản và hiệu quả để chế tạo mạng sợi nano polymer 1D với kích thước sợi từ nanomet đến micromet [6]. Thông qua việc lựa chọn tiền chất polymer và xử lý nhiệt, sợi electrospun polymer có thể được chuyển hoá thành sợi nano carbon (CNF) với khả năng dẫn điện tốt, khuếch tán nhanh Li^+/e^- . Sợi CNF mang lại nhiều lợi ích đặc biệt so với ống nano carbon và graphene như chi phí thấp, khả năng tạo ra nhiều hình thái và cấu trúc, quy trình chế tạo dễ dàng [7]. Đối với ứng dụng LOB cathode, khoảng cách giữa các sợi CNF riêng lẻ nằm trong khoảng micromet nên sẽ không bị lấp kín bởi Li_2O_2 trong quá trình xả. Sợi CNF từ phương pháp

electrospinning và composite của nó tổng hợp dưới dạng màng 3D dùng trực tiếp làm điện cực đã được báo cáo bởi một số tác giả [8]. Tuy nhiên, tấm điện cực trong các nghiên cứu này có bề mặt thường không bằng phẳng, giòn và dễ vỡ, có thể cản trở việc sử dụng thực tế của chúng trong pin LOB. Phần lớn các nghiên cứu sử dụng CNF làm cathode cho LOB tập trung vào xúc tác tải lên CNF như Co/CNF [9], RuO_2/CNF [10]... mà bỏ qua các yếu tố quan trọng khác như tối ưu hoá kích thước, độ xốp và phân bố lỗ xốp. Một vài nghiên cứu gần đây đã chứng minh độ xốp của CNF có thể ảnh hưởng đến động thái điện hoá của vật liệu anode pin lithium-ion [11]. Tuy nhiên, trong ứng dụng LOB cathode, rất ít nghiên cứu khảo sát mối liên hệ giữa độ xốp của CNF với hiệu suất của pin.

Trong nghiên cứu này, sợi nano carbon xốp đã được chế tạo thành công thông qua quá trình phân huỷ PTA trong giai đoạn xử lý nhiệt, nhằm tăng cường hiệu suất điện hóa của cathode trong LOB. Sợi nano electrospun đã được chuẩn bị bằng cách sử dụng hỗn hợp PAN/PTA trong dung dịch N, N-dimethylformamide được carbon hóa ở 1.200°C trong N_2 để tạo ra FCNF. Đường kính trung bình của sợi FCNF thu được khoảng 580 nm có tính chất linh hoạt đủ tốt để đập trực tiếp thành điện cực. Cấu trúc tinh thể, tính chất điện tử và ảnh hưởng đến hiệu quả điện hóa khi ứng dụng trong pin LOB của FCNF đã được kiểm tra cùng với sự quan sát sản phẩm xả.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Polyacrylonitrile (PAN, $M_w=150,000$), acid terephthalic (PTA), N, N-dimethylformamide (DMF), N, N-Dimethylacetamide (DMAc). Tất cả hoá chất đều được cung cấp bởi Công ty Sigma-Aldrich.

2.2. Chế tạo điện cực có khả năng uốn cong

Đầu tiên, hỗn hợp PAN/PTA được electrospun từ dung dịch gồm: 0,5 g PAN và 0,5 g PTA được hoà tan trong 9,18 g dung môi DMF. Hỗn hợp này được gia nhiệt ở 60°C và khuấy từ trong 5 giờ. Tiếp theo, dung dịch được electrospun qua bộ kim phun có đường kính kim là 0,38 mm. Tốc độ đẩy của dung dịch được kiểm soát cố định ở 0,4 ml/h thông qua bơm micro (KDS 200, Mỹ). Điện thế áp vào là 10 kV và khoảng cách từ đầu kim phun đến bộ thu mẫu là 15 cm. Cuối cùng, tấm vật liệu gồm các sợi nano electrospun PAN/PTA được thu thập trên tấm aluminum. Tấm electrospun PAN/PTA này được xử lý nhiệt trong môi trường không khí ở 300°C trong 2 giờ sử dụng lò nung. Sau đó, mẫu tiếp tục được carbon hoá ở $1200^\circ\text{C}/2$ giờ trong N_2 . Trong quá trình carbon hoá, các tấm alumina (AP) được sử dụng để tạo cấu trúc sandwich AP-fiber mat-AP, nhằm giữ phẳng cho tấm điện cực.

2.3. Tính chất vật liệu

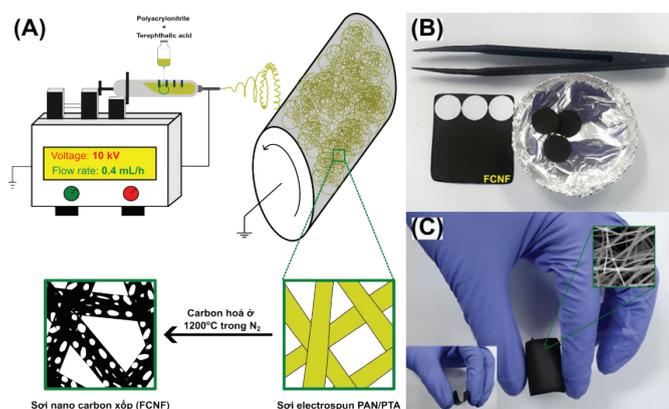
Hình thái và đường kính của FCNF được phân tích thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Tescan VEGA-II LSU) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (Tecnai G2, FEI). Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) (Nicolet 6700, Thermo Scientific) được sử dụng để xác định các liên kết và nhóm chức của electrospun PAN/PTA, CNF và FCNF. Phổ Raman thu được từ thiết bị quang phổ Raman (Renishaw) với bước sóng của laser là 532 nm. Phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Quantachrome Nova) cũng được sử dụng để phân tích diện tích bề mặt của điện cực.

2.4. Tính chất điện hoá

Hiệu suất điện hóa của các tấm vật liệu được nghiên cứu bằng cách sử dụng pin Swagelok-type Li-O₂. Các mẫu điện cực sau khi dập thành tấm tròn với đường kính 12 mm được sử dụng trực tiếp làm cathode trong pin Li-O₂ mà không cần thêm chất kết dính. Các thành phần khác như Li foil, tấm lọc sợi thủy tinh (GF/C, Whatman), lưới thép không gỉ (200 mesh) được sử dụng lần lượt là điện cực anode, tấm màng ngăn (separator) và phần thu điện (current collector). Dung dịch điện ly được sử dụng là LiNO₃ 1M trong DMAc. 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 máy phân tích điện hoá VMP₃ (Biologic Science Instrument). Phổ tổng trở (EIS) của LOB được ghi lại với tần số quét từ 0,1-10⁵ Hz.

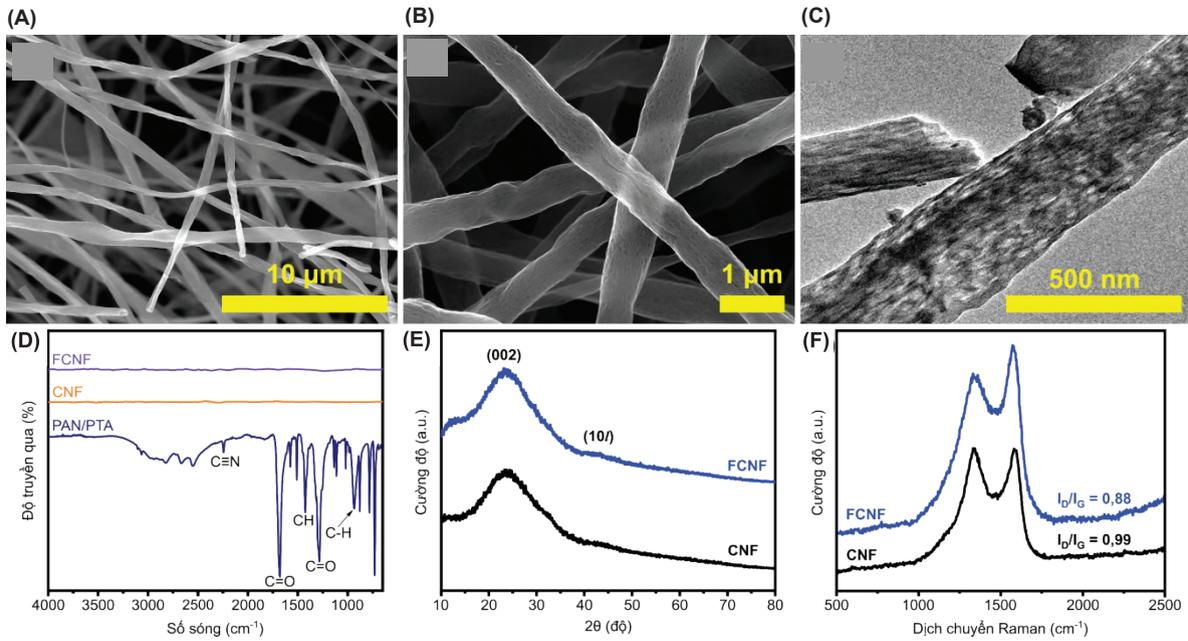
3. Kết quả và bàn luận

Quá trình chế tạo điện cực FCNF được minh họa ở hình 1A. Mặc dù các hạt keo polystyrene (PS) khâu mạch trước đây đã được nhóm sử dụng để chế tạo sợi nano carbon macroporous (MCNF) [12], PTA được lựa chọn vì khả năng dễ dàng tái sử dụng sau khi xử lý nhiệt, giúp tối ưu hoá chi phí chế tạo điện cực. Ngoài ra, PTA phân tán hiệu quả trong dung dịch PAN/DMF có thể tạo ra các lỗ xốp phân bố bên trong sợi CNF, điều này sẽ làm giảm ứng suất khi CNF bị uốn cong, giúp cải thiện tính chất cơ học của điện cực FCNF [13]. Dung dịch electrospinning gồm PAN là nguồn carbon và PTA là vật liệu khuôn tạo lỗ xốp. Thành phần PTA bị phân huỷ trong khi PAN chuyển hoá thành carbon sau khi xử lý nhiệt. Quá trình phân huỷ PTA dẫn đến hình thành các lỗ xốp liên kết với nhau bên trong CNF, tạo ra các sợi nano carbon xốp. Hình 1B, 1C thể hiện tấm điện cực FCNF thu được sau quá trình carbon hoá có thể dập lỗ, uốn cong.

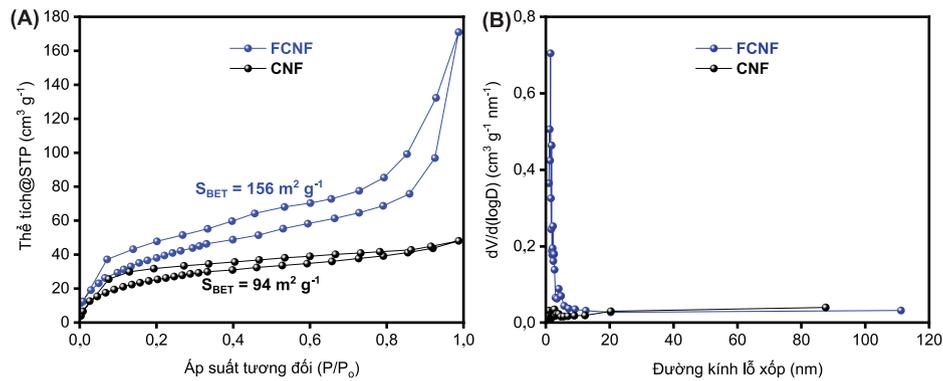


Hình 1. Minh họa quá trình chế tạo điện cực FCNF (A); điện cực FCNF có thể dập lỗ, uốn cong (B, C).

Hình thái, đường kính sợi, các nhóm chức của điện cực FCNF đã được phân tích bằng SEM, TEM và FTIR (hình 2). Qua phân tích ảnh SEM, sợi có hình thái không đồng đều với sự xuất hiện của các lỗ xốp mở, phân bố dọc theo sợi, đường kính sợi trung bình thu được khoảng 580 nm (hình 2A, 2B). Sự tương phản trong ảnh TEM (hình 2C) đã minh chứng rõ ràng hơn cấu trúc xốp của sợi nano FCNF. Phổ FTIR của các mẫu electrospun PAN/PTA, CNF, FCNF thể hiện ở hình 2D. Mẫu electrospun PAN/PTA xuất hiện mũi hấp thụ của PAN tại vị trí số sóng 2242 và 1453 cm⁻¹, ứng với các dao động kéo dãn của nhóm nitrile (C≡N) và dao động uốn CH_x của mạch béo [14]. Bên cạnh đó, các mũi hấp thụ của PTA cũng xuất hiện tại vị trí số sóng 1683, 1283 và 935 cm⁻¹ ứng với kéo dãn bất đối xứng của C=O, dao động uốn bên trong và bên ngoài mặt phẳng của C-H [15]. Cấu trúc tinh thể và tính chất điện tử của điện cực CNF và FCNF cũng đã được xác minh bằng giản đồ nhiễu xạ tia X và quang phổ Raman (hình 2E, 2F). Giản đồ XRD ở hình 2E cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ=25° và 2θ=45° tương ứng với các mặt mạng (002) và (10l) đặc trưng của vật liệu carbon [8]. Tính chất điện tử của điện cực CNF và FCNF cũng đã được đánh giá bằng phổ Raman (hình 2F). Kết quả đã cho thấy sự xuất hiện của hai đỉnh D band và G band tại vị trí số sóng 1340 và 1580 cm⁻¹ ở cả hai điện cực. D band thể hiện khuyết điểm và cấu trúc mất trật tự của mạng carbon ứng với liên kết sp³ và G band cho thấy sự sắp xếp có trật tự theo phương ngang của mạng carbon ứng với liên kết sp² [16]. Tỷ lệ I_D/I_G của CNF và FCNF lần lượt là 0,99 và 0,88. Như vậy có thể thấy rằng, độ graphite hoá của điện cực FCNF cao hơn so với điện cực CNF.



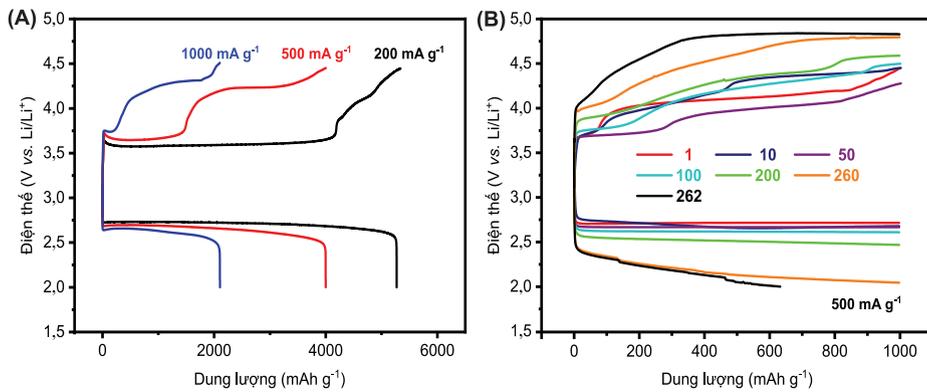
Hình 2. Ảnh SEM (A, B), TEM (C) của FCNF, phổ FTIR của electrospun PAN/PTA, CNF và FCNF (D), phổ XRD (E) và Raman của CNF và FCNF (F).



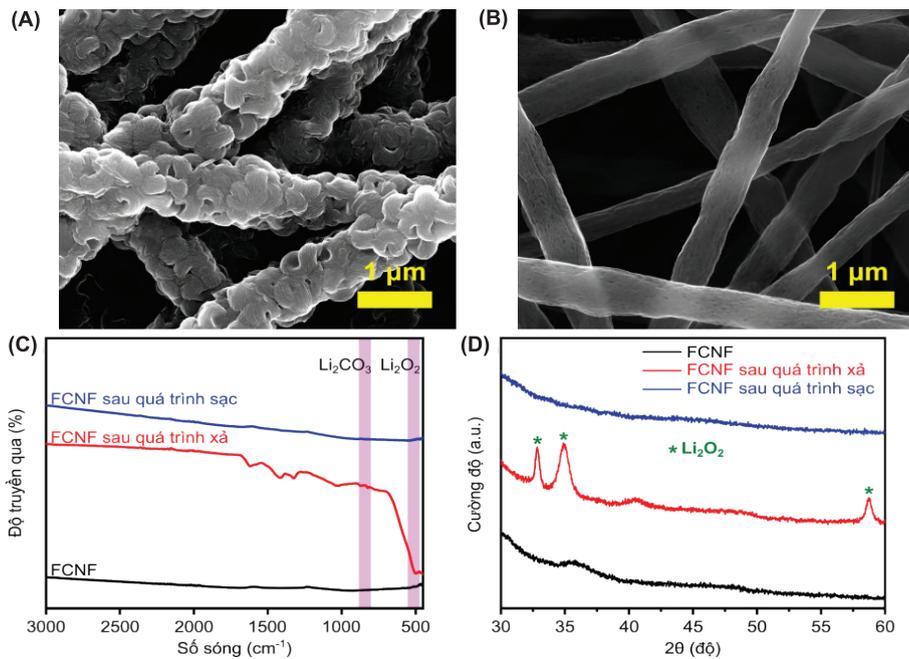
Hình 3. Đường cong hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen (A); phân bố đường kính lỗ xốp của CNF và FCNF (B).

Để phân tích và đánh giá cấu trúc xốp của CNF và FCNF, phương pháp đo diện tích bề mặt BET cũng đã được sử dụng. Điện cực FCNF có diện tích bề mặt BET ước tính là 156 m² g⁻¹, lớn hơn đáng kể so với CNF (94 m² g⁻¹) (hình 3A). Sự phân bố kích thước lỗ xốp thu được từ các đường đẳng nhiệt giải hấp phụ đối với CNF và FCNF cũng chỉ ra rằng, FCNF có thể tích lỗ xốp của micropores (<2 nm) và mesopores (2-50 nm) lớn hơn CNF (hình 3B). Ngoài ra, tổng thể tích lỗ xốp của FCNF (0,344 cm³ g⁻¹) cũng cao hơn đáng kể so với CNF (0,158 cm³ g⁻¹). Như vậy, có thể thấy rằng, quá trình thăng hoa của PTA sau khi xử lý nhiệt sợi electrospun PAN/PTA đã góp phần hình thành các lỗ xốp có kích thước micropores và mesopores, kết hợp với các lỗ xốp có kích thước macropores (>50 nm) được tạo ra giữa các sợi FCNF riêng lẻ đã dẫn đến sự gia tăng diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của FCNF. Hiệu suất điện hóa của điện cực có thể được tăng cường nhờ tính chất xốp này, giúp thúc đẩy sự khuếch tán Li⁺ và O₂ cũng như cung cấp không gian cho quá trình hình thành sản phẩm xả Li₂O₂.

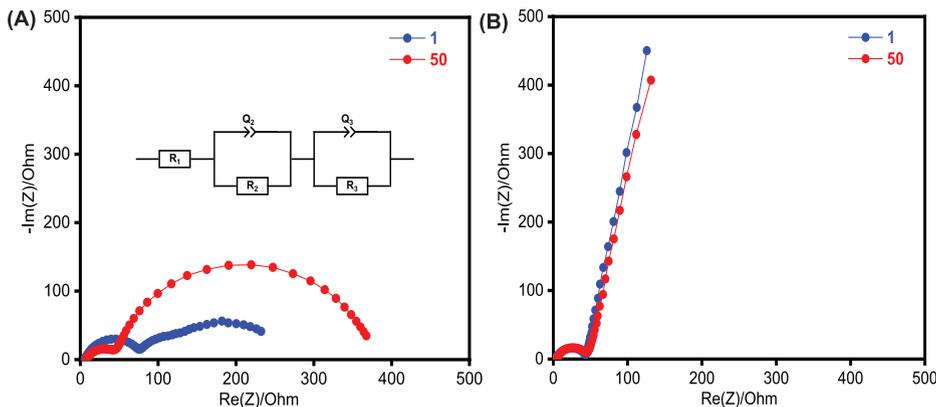
Hiệu quả điện hóa của điện cực FCNF đã được nghiên cứu để đánh giá ưu điểm của nó khi ứng dụng trực tiếp làm cathode trong pin LOB. Điện cực CNF và FCNF đều được phân tích với đường kính là 12 mm, độ dày khoảng 30 μm và khối lượng trong khoảng 0,3-0,4 mg. Điện cực FCNF có thể sử dụng trực tiếp cho pin bằng cách đập lỗ với kích thước định trước mà không cần thêm chất kết dính. Hình 4A thể hiện dữ liệu sạc-xả dung lượng tối đa cho vòng đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode FCNF, tại các mật độ dòng 200, 500 và 1.000 mA g⁻¹, ứng với dung lượng đạt được lần lượt là 5.270, 4.000 và 2.106 mAh g⁻¹. Như vậy có thể thấy, kết quả này cao hơn đáng kể so với sợi CNF mà nhóm đã tiến hành nghiên cứu trước đây, khi pin chỉ đạt dung lượng 1600 mAh g⁻¹ tại mật độ dòng 200 mA g⁻¹ [17]. Hiệu suất điện hóa được cải thiện rõ rệt là do việc thêm các lỗ xốp vào cấu trúc sợi nano carbon đã cung cấp số lượng lớn các điểm hoạt hóa để Li₂O₂ hình thành và phát triển, mà không làm ảnh hưởng đến quá trình vận chuyển của Li⁺ và O₂. Hình 4B thể hiện số vòng lặp của điện cực FCNF với



Hình 4. Dữ liệu sạc - xả dung lượng tối đa cho vòng đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode FCNF tại mật độ dòng 200, 500, 1.000 mA g⁻¹ (A). Dữ liệu sạc - xả đẳng dòng của điện cực FCNF với dung lượng giới hạn 1.000 mAh g⁻¹ và mật độ dòng 500 mA g⁻¹ (B).



Hình 5. Ảnh SEM của điện cực FCNF. (A) Sau khi xả hết dung lượng; (B) Sau khi sạc hết dung lượng; (C) Phổ FTIR và (D) Phổ XRD trước và sau quá trình sạc - xả.



Hình 6. Phổ tổng trở của pin Li-O₂ sử dụng cathode FCNF hoạt động sạc - xả tại điều kiện dung lượng 1000 mAh g⁻¹ và mật độ dòng 500 mA g⁻¹. (A) Sau khi xả; (B) Sau khi sạc.

dung lượng giới hạn 1000 mAh g⁻¹ và mật độ dòng 500 mA g⁻¹. Pin Li-O₂ sử dụng điện cực FCNF có số vòng lặp lên tới 262 vòng, cao hơn đáng kể so với điện cực CNF (73 vòng) mà nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu trước đây [17].

Nghiên cứu về quá trình hình thành, phát triển và phân hủy sản phẩm xả tại cathode của pin LOB là rất quan trọng để đánh giá khả năng sạc - xả cũng như hiệu quả điện hoá của pin. Vì vậy, sản phẩm xả tại điện cực cathode đã được phân tích bằng các phương pháp SEM, FTIR và XRD (hình 5). Hình 5A cho thấy, hình thái của sản phẩm xả sau khi xả hết dung lượng ở chu kỳ đầu tiên, sản phẩm xả Li₂O₂ đã được hình thành và phát triển có dạng toroid với đường kính khoảng 1 μm đã bao phủ lên toàn bộ bề mặt của sợi FCNF. Sau quá trình sạc, các hạt toroidal Li₂O₂ này đã phân hủy gần như hoàn toàn và bề mặt điện cực FCNF đã được hoàn nguyên trạng thái ban đầu (hình 5B). Quá trình hình thành, phát triển và phân hủy sản phẩm xả Li₂O₂ đã được xác nhận lại bằng phương pháp FTIR và XRD. Hình 5C cho thấy sự xuất hiện mũi hấp thụ tại vị trí số sóng 534 và 862 cm⁻¹, ứng với chất chuẩn Li₂O₂ và Li₂CO₃. Có thể thấy, sản phẩm chính sau quá trình xả chủ yếu vẫn là Li₂O₂ với một ít sản phẩm phụ Li₂CO₃. Giảm đồ XRD của điện cực FCNF trước và sau quá trình sạc - xả được thể hiện ở hình 5D. Kết quả đã cho thấy điện cực FCNF sau quá trình xả xuất hiện ba đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ=32,8, 35 và 58,7° ứng với cấu trúc lục giác (hexagonal) của tinh thể Li₂O₂ [18]. Sau quá trình sạc, các đỉnh nhiễu xạ này biến mất hoàn toàn, kết quả này cùng với ảnh SEM và phổ FTIR của sản phẩm xả đã minh chứng rõ ràng cho phản ứng thuận nghịch lý tưởng xảy ra trong pin Li-O₂. Cụ thể, trong quá trình xả đã có sự hình thành, phát triển của sản phẩm xả Li₂O₂ dạng toroid và ở trong quá trình sạc, sản phẩm xả Li₂O₂ đã phân hủy hoàn toàn.

Phổ tổng trở (EIS) của pin LOB trước và sau khi xả được trình bày trong hình 6, chứng tỏ sự ổn định của FCNF sau nhiều chu kỳ. Bán cung ở vùng tần số cao thể hiện điện trở Ohm (R_s), bán cung ở vùng tần số trung bình thể hiện điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) và Z_Q là phần tử pha không đổi. Bán cung 1 thường liên quan đến quá trình chuyển điện tích ở anode, bán cung 2 thường liên quan đến cathode [19]. Sau khi xả lần 1, điện trở Ohm R_s (R_1) và R_{ct} (R_2, R_3) là 5, 203 và 76 Ω . Sau 50 chu kỳ ở điều kiện dung lượng 1.000 mAh g^{-1} và mật độ dòng 500 mA g^{-1} , điện trở R_s (R_1) và R_{ct} (R_2, R_3) có giá trị 9, 327 và 69 Ω biến đổi không nhiều so với tại chu kỳ đầu (hình 6A). Đặc biệt, phổ tổng trở sau khi sạc tại chu kỳ 1 và 50 thể hiện sự tương đồng trong giá trị R_s và R_{ct} là 4 và 50 Ω (hình 6B). Điều này đã chứng minh thêm cho khả năng hoạt động ổn định của điện cực FCNF sau nhiều vòng lặp.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, sợi nano carbon xốp đã được chế tạo thành công bằng phương pháp electrospinning thông qua việc sử dụng PTA làm vật liệu hy sinh. Hình thái, cấu trúc, diện tích bề mặt riêng và thành phần liên kết hóa học của điện cực đã được đánh giá bằng SEM, TEM, FTIR, BET, XRD và quang phổ Raman. Điện cực FCNF đã chuẩn bị có cấu trúc lỗ xốp phân cấp, với các lỗ xốp lớn liên kết với nhau phân bố dọc theo bên trong FCNF. Vì vậy, điện cực FCNF được chế tạo có diện tích bề mặt riêng lên tới 156 $m^2 g^{-1}$. Đáng chú ý, pin Li-O₂ sử dụng FCNF làm cathode đạt dung lượng khoảng 5.270 mAh g^{-1} sau chu kỳ đầu tiên, tại mật độ dòng 200 mA g^{-1} và số vòng lặp lên tới 262 vòng so với 73 vòng của điện cực CNF ở điều kiện giới hạn dung lượng 1.000 mA g^{-1} tại mật độ dòng 500 mA g^{-1} . Các kết quả trên đã cho thấy, cấu trúc xốp của điện cực cathode trong LOB là rất cần thiết, góp phần trực tiếp nâng cao hiệu suất điện hóa. Hơn nữa, phương pháp chế tạo FCNF được đề xuất có thể được mở rộng để chế tạo các vật liệu có độ xốp cao khác cho các hệ thống lưu trữ năng lượng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.99-2020.67. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, et al. (2012), "Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage", *Nature Materials*, **11**, pp.19-29, DOI: 10.1038/nmat3191.

[2] R. Padbury, X. Zhang (2011), "Lithium-oxygen batteries-limiting factors that affect performance", *Journal of Power Sources*, **196**, pp.4436-4444, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.032.

[3] D. Geng, N. Ding, T.A. Hor, et al. (2016), "From lithium-oxygen to lithium-air batteries: Challenges and opportunities", *Advanced Energy Materials*, **6**, DOI: 10.1002/aenm.201502164.

[4] J.K. Papp, J.D. Forster, C.M. Burke, et al. (2017), "Poly (vinylidene fluoride)(PVDF) binder degradation in Li-O₂ batteries: A consideration for the characterization of lithium superoxide", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, pp.1169-1174, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00040.

[5] H. Chen, M. Ling, L. Hencz, et al. (2018), "Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices", *Chemical Reviews*, **118**, pp.8936-8982, DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00241.

[6] A.L. Andraday (2008), "Science and technology of polymer nanofibers", *John Wiley & Sons*, **3**, pp.55-80, DOI: 10.1002/9780470229842.

[7] R. Sharma, K.K. Kar (2020), "Characteristics of carbon nanofibers", *Springer, Cham.*, **300**, pp.215-245, DOI: 10.1007/978-3-030-43009-2_7.

[8] W. Li, M. Li, M. Wang, et al. (2015), "Electrospinning with partially carbonization in air: Highly porous carbon nanofibers optimized for high-performance flexible lithium-ion batteries", *Nano Energy*, **13**, pp.693-701, DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.03.027.

[9] S.M. Crespiera, D. Amantia, E. Knipping, et al. (2017), "Cobalt-doped mesoporous carbon nanofibres as free-standing cathodes for lithium-oxygen batteries", *Journal of Applied Electrochemistry*, **47**, pp.497-506, DOI: 10.1007/s10800-016-1035-0.

[10] L. Zhao, Y. Xing, N. Chen, et al. (2020), "A robust cathode of RuO₂ nH₂O clusters anchored on the carbon nanofibers for ultralong-life lithium-oxygen batteries", *Journal of Power Sources*, **463**, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228161.

[11] L. Ji, Z. Lin, A.J. Medford, et al. (2009), "Porous carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile/SiO₂ composites as an energy storage material", *Carbon*, **47**, pp.3346-3354, DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.002.

[12] H.T. Bui, Y.Y. Kim, N.H. Le, et al. (2019), "Macroporous carbon nanofiber decorated with platinum nanorods as free-standing cathodes for high performance Li-O₂ batteries", *Carbon*, **154**, pp.448-456, DOI: 10.1016/j.carbon.2019.08.025.

[13] H. Liu, C.Y. Cao, F.F. Wei, et al. (2014), "Flexible macroporous carbon nanofiber film with high oil adsorption capacity", *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, pp.3557-3562, DOI: 10.1039/C3TA14468B.

[14] J. Li, S. Su, L. Zhou, et al. (2013), "Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition during the carbonization of polyacrylonitrile fibers", *Journal of Applied Physics*, **113**, DOI: 10.1063/1.4774218.

[15] Y. Wang, K. Kretschmer, J. Zhang, et al. (2016), "Organic sodium terephthalate@graphene hybrid anode materials for sodium-ion batteries", *RSC Advances*, **6**, pp.57098-57102, DOI: 10.1039/C6RA11809G.

[16] W. Cai, Y. Zhang, Y. Jia, et al. (2020), "Flexible heteroatom-doped porous carbon nanofiber cages for electrode scaffolds", *Carbon Energy*, **2**, pp.472-481, DOI: 10.1002/cey2.46.

[17] M.D. Le, P.H. Pham, H.T. Bui (2022), "Synthesis of carbon nanofibers from electrospun polyvinylidene fluoride nanofibers for cathode electrodes in Li-O₂ batteries", *VNUHCM Journal of Natural Sciences*, **6**, pp.2193-2202, DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1193 (in Vietnamese).

[18] H.T. Bui, D.W. Kim, J. Suk, et al. (2018), "Carbon nanofiber@platinum by a coaxial electrospinning and their improved electrochemical performance as a Li-O₂ battery cathode", *Carbon*, **130**, pp.94-104, DOI: 10.1016/j.carbon.2017.12.111.

[19] J. Højberg, B.D. McCloskey, J. Hjelm, et al. (2015), "An electrochemical impedance spectroscopy investigation of the overpotentials in Li-O₂ batteries", *ACS Applied Materials*, **7**, pp.4039-4047, DOI: 10.1021/am5083254.