

## FABRICATION OF NANO-CARBON MATERIALS FROM ANTHRACITE COAL (VANG DANH, QUANG NINH) FOR Li-ION BATTERY ANODE APPLICATIONS

Do Tra Huong<sup>1</sup>, Phomthavongsy Song<sup>1</sup>, Bui Duc Nguyen<sup>1</sup>, Ha Xuan Linh<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>TNU- University of Education, <sup>2</sup>TNU – International School

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 13/01/2025	This study has fabricated PC (porous carbon) carbon nanomaterials from Vang Danh anthracite coal, Quang Ninh by hydrothermal method combined with ZnCl <sub>2</sub> activation. The porous material, size 10-20 nm, specific surface area was 510 m <sup>2</sup> /g, C content accounted for 80.59%, O accounted for 14.13% by mass. The ratio of porous carbon nanomaterial: graphite: carbon nanotube: Polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer was chosen as 70:10:10:10, pressing force of 5 tons, electrode drying temperature of 250 °C was optimal for the process of fabricating anode electrodes. LiPF <sub>6</sub> 1M solution mixed in solvent with volume ratio EC: DEC: DMC equal to 1:1:1 in the composition of the electrode reduced the mass loss of the electrode and increased the explosion-proof ability of the electrode. The pressing force of 5 tons has the best compressive strength and hardness. Results showed that PC electrode worked well and stably with the ability to maintain capacitance of 55.65% after 900 cycles.
Revised: 27/02/2025	
Published: 27/02/2025	
<b>KEYWORDS</b>	
Coal	
Anthracite	
Hydrothermal	
Nano carbon	
Anode	

## CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO CARBON TỪ THAN ĐÁ ANTHRACITE (VÀNG DANH, QUẢNG NINH) ỨNG DỤNG LÀM ANODE TRONG PIN Li-ION

Đỗ Trà Hương<sup>1</sup>, Phomthavongsy Song<sup>1</sup>, Bùi Đức Nguyên<sup>1</sup>, Hà Xuân Linh<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên, <sup>2</sup>Khoa Quốc tế - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 13/01/2025	Nghiên cứu này đã chế tạo vật liệu nano carbon PC (porous carbon) từ than đá anthracite Vàng Danh, Quảng Ninh bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hoạt hóa ZnCl <sub>2</sub> . Vật liệu xốp, kích thước 10-20 nm, diện tích bề mặt riêng là 510 m <sup>2</sup> /g, hàm lượng C chiếm 80,59 %, O chiếm 14,13% về khối lượng. Nghiên cứu đã lựa chọn tỉ lệ vật liệu nano carbon xốp : graphite : carbon nanotube : Polyme Polyvinylidene fluoride (PVDF) bằng 70:10:10:10, lực ép 5 tấn, nhiệt độ sấy điện cực 250 °C tối ưu cho quá trình chế tạo điện cực anode. Dung dịch LiPF <sub>6</sub> 1M pha trong dung môi theo tỷ lệ về thể tích EC: DEC : DMC bằng 1:1:1 có trong thành phần của điện cực đã giảm sự mất khối lượng của điện cực và tăng khả năng chống cháy nổ của điện cực. Kết quả nghiên cứu cho thấy điện cực PC làm việc tốt, ổn định với khả năng duy trì điện dung là 55,65 % sau 900 chu kỳ.
Ngày hoàn thiện: 27/02/2025	
Ngày đăng: 27/02/2025	
<b>TỪ KHÓA</b>	
Than đá	
Anthracite	
Thủy nhiệt	
Nano carbon	
Anode	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11878>

\* Corresponding author. Email: haxuanlinh@tnu.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Một trong những tính chất quan trọng nhất của carbon xốp là diện tích bề mặt riêng (SSA, tính bằng  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) thường có xu hướng tăng khi nhiệt độ nhiệt phân tăng, do đó thông số nhiệt phân là yếu tố có ảnh hưởng rộng rãi để đạt được các giá trị SSA cao hơn [1] – [3]. Để phát triển hiệu quả các vật liệu carbon xốp, bước hoạt hóa là rất quan trọng để thu được các vật liệu có giá trị SSA cao. Quá trình hoạt hóa có thể là vật lý và/hoặc hóa học có thể diễn ra trong quá trình nhiệt phân theo quy trình một hoặc hai giai đoạn. Đối với quá trình hoạt hóa hóa học, vật liệu phải được trộn với các hóa chất và các hóa chất thường được sử dụng nhất là  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  và  $\text{FeCl}_3$ , v.v. [4], [5]. Tóm lại, các vật liệu carbon để điều chỉnh đường như là thế hệ tiếp theo của các ứng cử viên anode có mật độ năng lượng cao cho pin Li-ion. Than đá là một loại nhiên liệu hóa thạch tương tự như khí đốt tự nhiên và dầu mỏ, ở dạng đá rắn. Than được hình thành bằng cách tích tụ các mảnh vụn thực vật trong các đầm lầy. Quá trình này kéo dài hàng nghìn năm. Thành phần chính của than đá là carbon và một số nguyên tố khác như: hydrogen, oxygen, nitrogen, sulfur. Chính vì vậy nó được làm nguyên liệu để chế tạo vật liệu carbon [6] – [9]. Thủy nhiệt là một trong các phương pháp được lựa chọn để chế tạo vật liệu nano. Ngoài ra các nhà khoa học thường hoạt hóa than đá bằng các tác nhân hóa học như axit, base hoặc muối. Tuy nhiên cho đến hiện nay chưa có công trình nào trên thế giới chế tạo vật liệu nano carbon đi từ than đá bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với hoạt hóa bằng  $\text{ZnCl}_2$ . Chính vì vậy, trong bài báo này chúng tôi chế tạo vật liệu nano carbon từ than đá Anthracite Vàng Danh, Quảng Ninh có diện tích bề mặt lớn, nghiên cứu quy trình chế tạo điện cực, bước đầu đánh giá khả năng chống cháy nổ, tích thoát của điện cực để định hướng ứng dụng làm anode trong pin Li-ion.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hoá chất

Than đá Anthracite Vàng Danh (Quảng Ninh) được sử dụng làm nguyên liệu đầu vào. Hóa chất  $\text{ZnCl}_2$  (hãng Merck, độ tinh khiết 99%), cùng với các thành phần khác bao gồm graphite, carbon nanotube, dung môi N-methylpyrrolidine, chất kết dính Polyme polyvinylidene fluoride (PVDF), lưới Ni xốp, dung dịch điện ly thương mại  $\text{LiPF}_6$  1 M trong hỗn hợp dung môi ethylene carbonate:dimethyl carbonate:diethyl carbonate (EC:DMC:DEC) theo tỷ lệ 1:1:1 xuất xứ hàng Trung Quốc.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu nano carbon

Chế tạo vật liệu nano carbon từ than đá Anthracite (CD) bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với hoạt hóa  $\text{ZnCl}_2$  theo quy trình đã nghiên cứu như sau:

**Bước 1:** 15,0 g than đá Anthracite và 200 mL nước cất được đưa vào bình Autoclave, đưa vào lò nung ở nhiệt độ 200 °C trong 6 giờ. Sau đó bình Autoclave được để nguội đến nhiệt độ phòng, sản phẩm được lọc và rửa bằng nước cất nhiều lần, rồi sấy khô ở 110 °C trong 24 giờ.

**Bước 2:** Lấy 15 gam than đá đã được thủy nhiệt ở bước 1 và 5 gam  $\text{ZnCl}_2$  trộn đều trong 12 giờ. Sau đó đem nung ở 900 °C, trong 6 giờ, môi trường khí  $\text{N}_2$ , rồi để mẫu nguội tự nhiên. Mẫu được lắc đều và ngâm trong dung dịch HCl 0,1 M từ 1- 2 giờ, sau đó rửa lại nhiều lần bằng dung dịch HCl 0,05 M. Sau đó, sản phẩm được đun sôi trong nước cất khoảng 10 phút và tiếp tục rửa bằng nước cất ở nhiệt độ phòng cho đến khi nước rửa có môi trường trung tính. Cuối cùng, sản phẩm đã rửa được sấy khô ở 100 °C trong khoảng 24 giờ. Vật liệu sau khi chế tạo được ký hiệu là PC (porous carbon).

### 2.3. Đánh giá tính chất của vật liệu PC

Xác định đặc điểm hình thái bề mặt, hình dạng, kích thước của vật liệu PC sử dụng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM đo trên thiết bị MS-7001F (Jeol, Tokyo, Japan) và kính hiển vi điện tử truyền qua TEM trên thiết bị TECNAI G2 20 vận hành với hiệu điện thế 200 kV. Để

xác định cấu trúc vật liệu PC, phép đo nhiễu xạ Ronghen XRD đã được thực hiện trên thiết bị SIMENS D-5005. Thiết bị đo là D8 Advance (Bruker, Đức) ống phát CuK-alpha 40kV 40mA, detector nhấp nháy NaI và phổ tán xạ Raman trên thiết bị máy quang phổ Micro-Raman LAB RAM-1B của hãng Jobin - Yvon (Pháp). Để xác định thành phần, vật liệu PC được đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) tích hợp cùng thiết bị đo SEM. Sự thay đổi khối lượng của PC ứng với các quá trình biến đổi xảy ra ở một nhiệt độ xác định được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trên thiết bị Labsys TGA 1600, Setaram - Pháp. Nhóm chức bề mặt của PC được xác định bằng phổ hồng ngoại FT-IR trên thiết bị Simadzu – Nhật Bản. Diện tích bề mặt riêng của PC được xác định trên thiết bị Tri Star 3000 V6.07 của hãng Micromeritics (Mỹ).

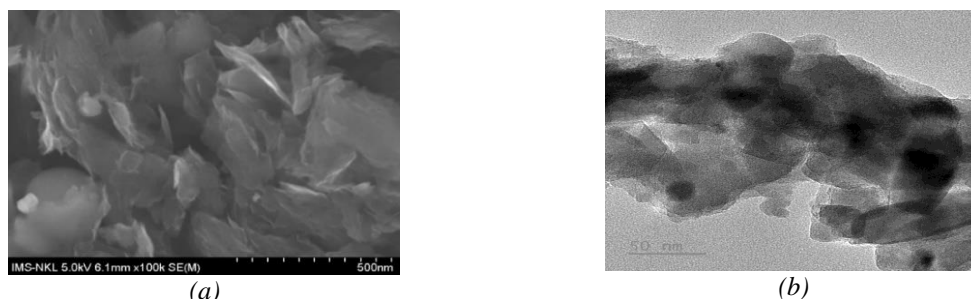
#### 2.4. Chế tạo điện cực

Cân vật liệu PC, chất phụ gia (chất dẫn điện graphite, chất dẫn điện carbon nanotube), chất kết dính Polyme Polyvinylidene fluoride (PVDF) theo tỉ lệ khối lượng PC : graphite : carbon nanotube : chất kết dính PVDF bằng 70 : 10 : 10 : 10. Cho các chất này vào cối mã não và trộn đều. Sau đó cho từ từ dung môi N-methylpyrrolidine để hòa tan chất kết dính PVDF, trộn đều hỗn hợp vật liệu đến dạng sệt như hồ. Hỗn hợp hồ được trải lên hai mặt lá nickel có đường kính 1 cm và cán mỏng (có độ dày lớp màng mỏng là 200  $\mu\text{m}$ ), rồi ép với lực ép 5 tấn trong vòng 5 phút trên máy ép thủy lực (Trung tâm Thí nghiệm - Thực hành - Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên). Điện cực sau đó sấy khô trong tủ sấy chân không ở 250  $^{\circ}\text{C}$  trong thời gian 6 giờ. Sau đó, điện cực được ngâm trong dung dịch KOH 6M trong 12 giờ để đo điện hóa.

Điện cực ký hiệu PC1 chế tạo giống như trên. Điện cực PC2 có tỉ lệ thành phần điện cực là khối lượng vật liệu nano carbon PC: carbon nanotube: chất kết dính PVDF bằng 80 : 10 : 10, không có chất dẫn điện graphite, để nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần điện cực đến khả năng lưu trữ, tích thoát năng lượng của điện cực. Các điện cực PC100, PC200 và PC250 được chế tạo để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ sấy đến khả năng lưu trữ và tích thoát năng lượng. Quy trình chế tạo tương tự như điện cực PC, nhưng khác biệt ở điều kiện sấy sau khi ép. Cụ thể, điện cực PC100 được sấy ở 100  $^{\circ}\text{C}$  trong 6 giờ, PC200 được sấy ở 200  $^{\circ}\text{C}$  trong 6 giờ, và PC250 được sấy ở 250  $^{\circ}\text{C}$  trong 6 giờ. Điện cực PC3; PC4; PC5; PC6; PC7 với các lực ép thay đổi là 3, 4, 5, 6, 7 tấn để nghiên cứu ảnh hưởng của lực ép đến tính chất điện hóa của vật liệu. Điện cực PC5A chế tạo giống điện cực PC1. Điện cực PC5A và điện cực PC5 được ngâm trong dung dịch  $\text{LiPF}_6$  1M pha trong dung môi theo tỷ lệ về thể tích EC: DEC : DMC bằng 1:1:1 trong 24 giờ để nghiên cứu khả năng cháy nổ của chất điện ly  $\text{LiPF}_6$  1M trong điện cực bằng phương pháp phân tích nhiệt trên thiết bị Labsys TGA 1600 (hãng Setaram – Pháp) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia - Hà Nội.

### 3. Kết quả và thảo luận

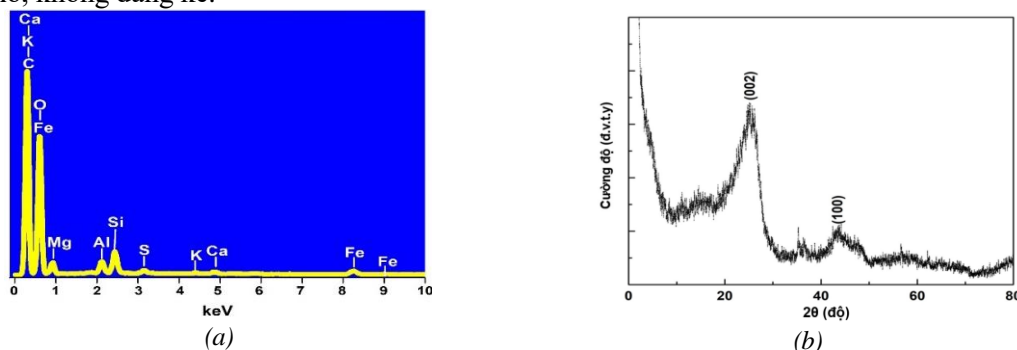
#### 3.1. Khảo sát đặc trưng hóa lý, đặc điểm bề mặt của vật liệu PC



**Hình 1.** (a) Ảnh SEM và (b) ảnh TEM của vật liệu PC

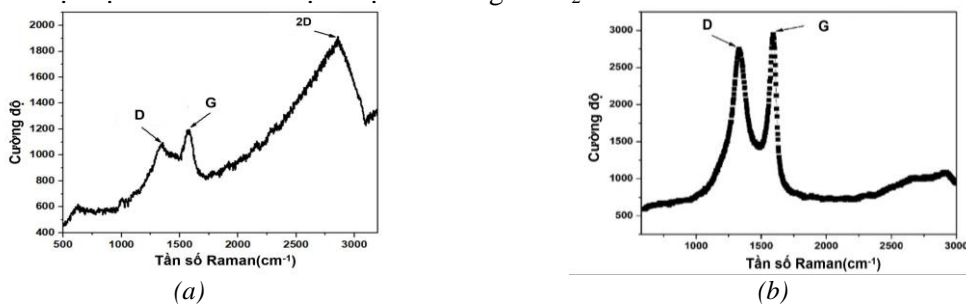
Kết quả chụp ảnh SEM, TEM (Hình 1) cho thấy vật liệu PC cấu trúc xốp gồm các nanoplate có kích thước rộng khoảng 15-20 nm. Kết quả phân tích EDX (Hình 2a) cho thấy vật liệu có

thành phần chủ yếu là C chiếm 80,59% về khối lượng, O chiếm 14,13% khối lượng; ngoài ra còn lẫn một số tạp chất khác như Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe. Tuy nhiên, hàm lượng các nguyên tố này rất nhỏ, không đáng kể.



**Hình 2.** (a) Phổ EDX và (b) Phổ XRD của vật liệu PC

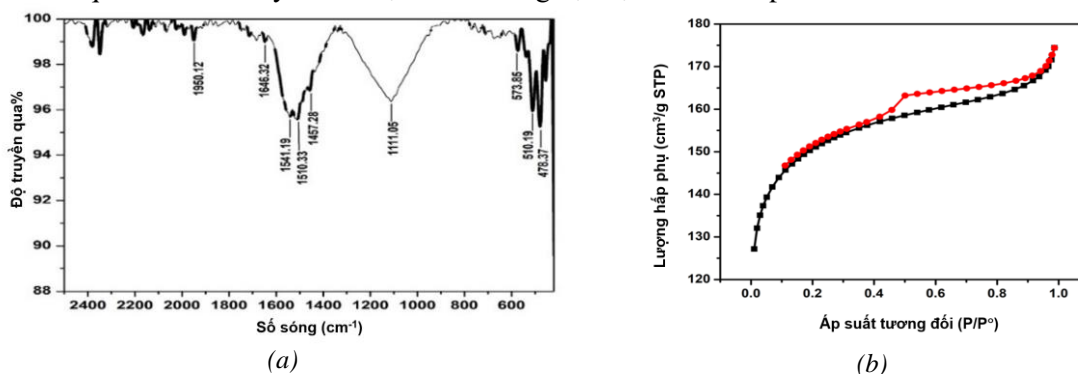
Giản đồ XRD (Hình 2b) được lập trên thẻ chuẩn (PCPDF số: 89-8487) cho thấy PC có đỉnh nhiễu xạ (002) ở góc  $2\theta = 24,5^\circ$  tương ứng với carbon vô định hình và đỉnh nhiễu xạ (001) ở góc  $2\theta = 43^\circ$  tương ứng với cấu trúc graphite. Do đó, mẫu có cấu trúc carbon vô định hình và graphite [10], [11]. Cấu trúc nhiều lớp của graphite cho phép pin lithium xen kẽ (trượt giữa các lớp). Điều này có nghĩa là các ion lithium từ anode của pin di chuyển đến cực cathode graphite và nằm giữa các lớp của nó khi pin nạp. Trong quá trình phóng, các ion này di chuyển trở lại anode, giải phóng năng lượng trong quá trình này. Đặc điểm của cấu trúc graphite cũng được khẳng định thông qua đo phổ Raman. Hình 3a và Hình 3b cho thấy cả vật liệu CD và PC tại đỉnh G ( $1592\text{ cm}^{-1}$ ) biểu thị dao động kéo dài trong mặt phẳng của C=C, giá trị này dịch chuyển số sóng lớn hơn so với của graphite ( $1570\text{ cm}^{-1}$ ) bởi sự oxi hóa graphite. Tại đỉnh D ( $1349\text{ cm}^{-1}$ ) đặc trưng cho sự hình thành khuyết tật ở các cạnh carbon lai hóa  $sp^2$ . Mặt khác ở đỉnh 2D ( $2945\text{ cm}^{-1}$ ), pic này rất nhỏ ở CP là do sự phá vỡ các lớp trật tự stacking (stacking order) [12]. Như vậy có thể thấy, quá trình hoạt hóa CD thành PC bằng  $\text{ZnCl}_2$  đã bóc tách các mặt phẳng của graphite tạo thành các graphite và sau đó bị oxi hóa thành graphene oxide. Điều này cho thấy vật liệu PC sẽ cung cấp nhiều năng lượng hơn, các vị trí phản ứng điện hóa và cải thiện tốc độ phản ứng xảy ra trên bề mặt vật liệu và do đó làm tăng khả năng lưu trữ công suất của pin Li-ion. Còn than cốc CD đỉnh 2D ( $2945\text{ cm}^{-1}$ ) có đỉnh nhọn, nền cao và sắc nét cho thấy sự hiện diện của nhiều cạnh và khuyết tật hơn trong cấu trúc vi mô của CD; hay nói cách khác là CD có cấu trúc tinh thể chưa trật tự như vật liệu PC sau khi được hoạt hóa bằng  $\text{ZnCl}_2$ .



**Hình 3.** Phổ Raman của vật liệu (a) CD và (b) PC

Kết quả phổ FT-IR của PC trên Hình 4a cho thấy vân phổ ở  $1950,12\text{ cm}^{-1}$  được gán dao động C=O của este béo no và cacboxylic. Vân phổ có cường độ mạnh tại  $1646,32\text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động của nhóm C=O, vân phổ  $1541,19$ ,  $1510,33$  và  $1457,28\text{ cm}^{-1}$  có thể là do dao động kéo dài của C=C trong chất hữu cơ [13]. Các dải hấp thụ ở  $1100\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến dao động hóa trị C-O trong acid, rượu, phenol, ether và/hoặc nhóm ester. Kết quả này cũng cho thấy vật liệu có

thành phần chủ yếu là carbon. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FT-IR cho thấy phù hợp với kết quả phân tích EDX thành phần chính của vật liệu là C và O. Hình 4b là đường hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitrogen của PC cho thấy PC có kích thước mao quản trung bình là chủ yếu. Than là những chất xốp có nhiều loại lỗ rỗng khác nhau, từ lỗ rỗng lớn ( $> 50$  nm) đến lỗ rỗng trung bình (2-50 nm), và đôi khi là một số lượng nhỏ lỗ rỗng vi mô ( $< 2$  nm) tùy thuộc vào quá trình hoạt hóa [13]. Hình 4b đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ nitrogen đã tính được diện tích bề mặt riêng của PC là  $510,00$  m<sup>2</sup>/g cao hơn nhiều so với vật liệu CDPC chế tạo từ than đá bitum của mỏ than Phân Mễ - Thái Nguyên theo phương pháp Hummer cải tiến ( $33,06$  m<sup>2</sup>/g) [6]. Từ các kết quả trên cho thấy đã chế tạo thành công vật liệu carbon xốp PC từ CD.

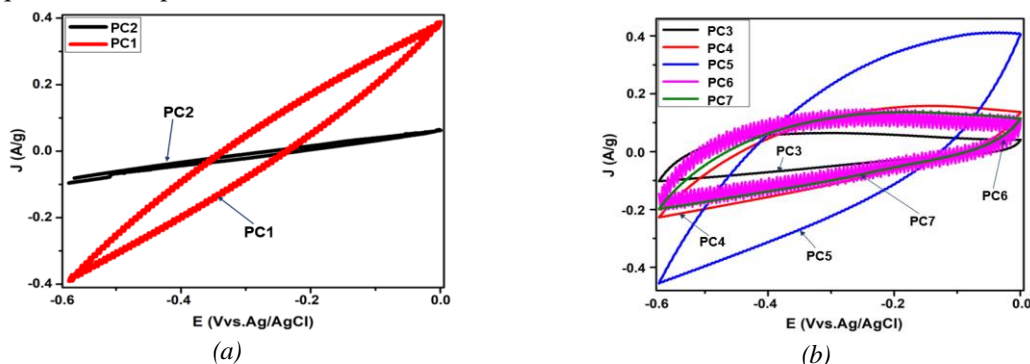


Hình 4. (a) Phổ hồng ngoại FT-IR và (b) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen của vật liệu PC

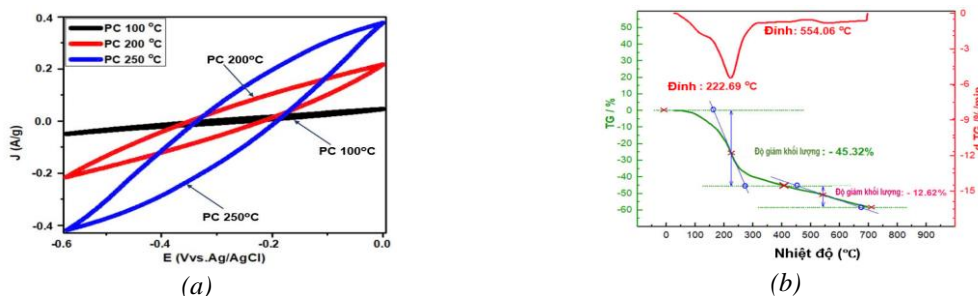
### 3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần vật liệu, lực ép, nhiệt độ sấy đến khả năng lưu trữ, tích thoát năng lượng của vật liệu nano carbon

Tiến hành đo quét thế vòng đa chu kỳ với hệ 3 điện cực gồm điện cực làm việc là PC, điện cực đối Pt, điện cực so sánh là silver clorua trong dung dịch KOH 6M, khoảng quét thế từ -1,0 đến 0, tốc độ quét thế là 100 mV/s. Ảnh hưởng của thành phần vật liệu đến tính chất của điện cực PC1, PC2 được thể hiện trên Hình 5a. Có thể thấy rằng thành phần vật liệu có ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ, tích thoát năng lượng của vật liệu nano carbon. Cụ thể điện cực PC1 phổ CV to, rộng hơn đường CV của điện cực PC2. Giá trị mật độ dòng dương và dòng âm của điện cực PC1 lớn hơn PC2. Do đó, chúng tôi lựa chọn thành phần vật liệu điện cực tối ưu là khối lượng vật liệu nano carbon PC : graphite : carbon nanotube : chất kết dính PVDF bằng 70 : 10 : 10 : 10.

Ảnh hưởng của lực ép đến tính chất điện hóa của điện cực PC3; PC4; PC5; PC6; PC7 được thể hiện trên Hình 5b. Kết quả này cho thấy phổ CV của điện cực PC5 to, rộng, giá trị mật độ dòng dương, mật độ dòng âm lớn hơn các điện cực PC3, PC4, PC6, PC7, do đó chúng tôi chọn lực ép tối ưu cho quá trình chế tạo điện cực là 5 tấn.



Hình 5. (a) Phổ CV ở của điện cực PC1, PC2 ở 100 chu kỳ;  
(b) CV của điện cực PC3; PC4; PC5; PC6; PC7 ở 100 chu kỳ

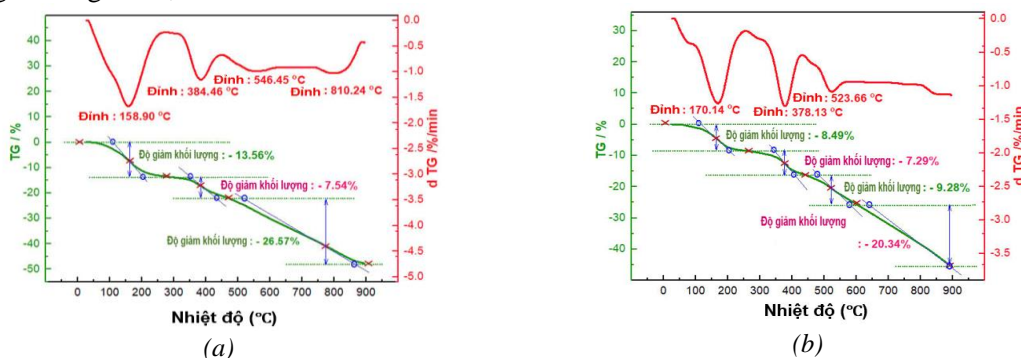


**Hình 6.** (a) Phổ CV của điện cực PC100; PC 200; PC 250 ở 100 chu kỳ;  
(b) Kết quả đo phân tích nhiệt của vật liệu PC có ngâm trong dung dịch LiPF<sub>6</sub>

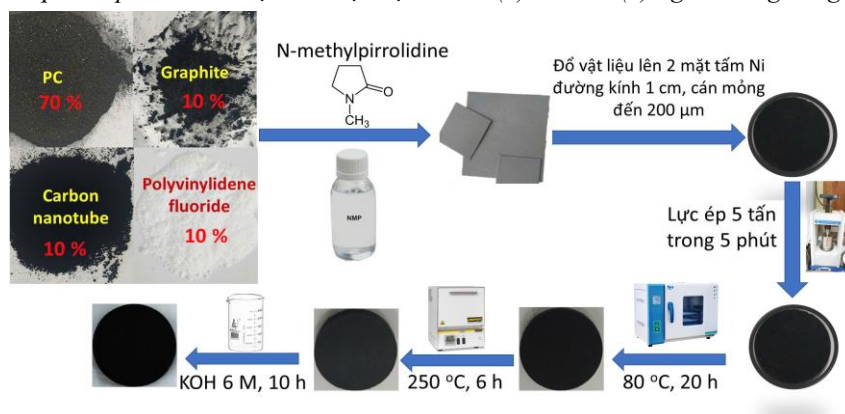
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ sấy đến khả năng lưu trữ, tích thoát năng lượng của điện cực được thể hiện trên Hình 6a. Nhiệt độ sấy điện cực có ảnh hưởng đến tính chất lưu trữ, tích thoát năng lượng của điện cực, khi nhiệt độ sấy tăng thì mật độ dòng phóng và dòng nạp cũng tăng (Hình 6a). Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ sấy lên 300 °C thì điện cực bị bỏ ra khi ngâm trong dung dịch KOH 6M. Do đó, nhiệt độ sấy tối ưu được chọn cho quá trình chế tạo điện cực là 250 °C.

**3.3. Nghiên cứu khả năng chống cháy nổ của chất điện ly LiPF<sub>6</sub> 1M trong điện cực**

Kết quả đo khả năng chống cháy nổ của vật liệu PC không ngâm, điện cực PC5 và PCA5 ngâm dung dịch LiPF<sub>6</sub> 1M pha trong dung môi theo tỷ lệ về thể tích EC: DEC: DMC bằng 1:1:1 thời gian 24 giờ được chỉ ra trên Hình 6b đến Hình 7.



**Hình 7.** Kết quả đo phân tích nhiệt của điện cực PC5A (a) và PC5 (b) ngâm trong dung dịch LiPF<sub>6</sub>

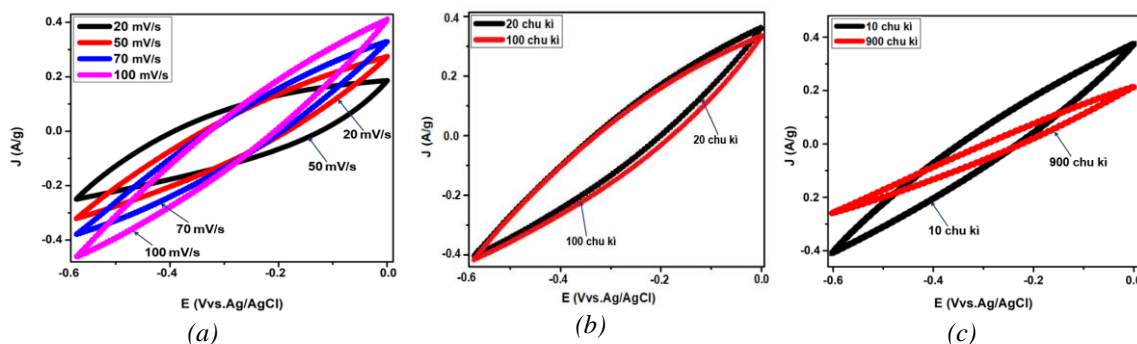


**Hình 8.** Quy trình chế tạo điện cực PC

Kết quả phân tích nhiệt vật liệu PC (có thêm dung dịch LiPF<sub>6</sub> 1M pha trong dung môi theo tỷ lệ về thể tích EC: DEC: DMC bằng 1:1:1) cho thấy trên đường TG ở nhiệt độ 222,69 °C tương

ứng với độ giảm khối lượng của vật liệu PC là 45,32%. Hình 7a là kết quả phân tích nhiệt của điện cực CP5A có ngâm dung dịch  $\text{LiPF}_6$  1M cho thấy trên đường TG trong khoảng nhiệt độ từ 158,90 °C đến 384,46 °C tương ứng với độ giảm khối lượng là 21,1%. Hình 7b là kết quả phân tích nhiệt điện cực PC5 có thêm dung dịch  $\text{LiPF}_6$  1M cho thấy trên đường TG trong khoảng nhiệt độ khảo sát từ 170,14 °C đến 378,13 °C tương ứng với độ giảm khối lượng là 15,78%. Từ kết quả phân tích trên Hình 6b và Hình 7 cho thấy điện cực sau khi chế tạo có thêm dung dịch  $\text{LiPF}_6$  có trong thành phần của điện cực đã giảm sự mất khối lượng của điện cực PC5A và PC5. Điều này có thể được giải thích là điện cực sau khi chế tạo thành phần, tính chất thay đổi so với vật liệu PC ban đầu. Chính vì vậy, dung dịch  $\text{LiPF}_6$  có trong thành phần điện cực đã khuếch tán sâu vào trong vật liệu nano carbon xốp và làm giảm sự mất khối lượng, tăng độ bền của điện cực hay làm tăng khả năng chống cháy nổ của điện cực. Sự mất khối lượng điện cực PC5 có nhỏ hơn PC5A cho thấy điện cực PC5 bền và khả năng chống cháy nổ tốt hơn điện cực PC5A. Từ đó chúng tôi rút ra quy trình chế tạo điện cực PC như Hình 8.

### 3.4. Kết quả đo khả năng lưu trữ, tích thoát năng lượng của điện cực PC



**Hình 9.** (a) Kết quả đo phổ CV điện cực PC với  $v = (20 - 100 \text{ mV/S})$ ; (b) CV tại các chu kỳ 10, 100 với  $v = 100 \text{ mV/s}$ ; (c) CV tại các chu kỳ 10, 900 với  $v = 100 \text{ mV/s}$

Để đánh giá nhanh khả năng lưu trữ, tích thoát năng lượng của điện cực PC, phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ CV được sử dụng. Điện cực sau khi chế tạo được hoạt hóa CV với tốc độ quét thế thay đổi 20, 50, 70, 100 mV/s, khoảng quét thế - 0,6 đến 0 V/SCE trong dung dịch KOH 6M. Sau đó được hoạt hóa 50 chu kỳ, khi điện cực PC hoạt động ổn định tiếp tục quét CV đến 900 chu kỳ, tốc độ quét 100 mV/S, khoảng quét thế - 0,6 đến 0 V/SCE trong dung dịch KOH 6M. Kết quả đo phổ CV ở các tốc độ quét các nhau của điện cực PC được trình bày trên Hình 9a. Từ các phổ CV ở Hình 9a cho thấy không có các vân pic phản ứng phụ, chỉ có đường nạp điện và đường phóng điện. Khi tốc độ quét thế tăng thì mật độ dòng nạp (giá trị dương), mật độ phóng (giá trị âm) tăng dần. Điều này cho thấy điện cực PC có tính thuận nghịch cao. Kết quả Hình 9b cho thấy phổ CV điện cực PC với tốc độ quét thế 100 mV/s ở 10, 20, 30, 40 và 50 chu kỳ, mật độ dòng nạp (giá trị dương), mật độ phóng (giá trị âm) tăng dần theo chu kỳ phóng nạp. Điều này có thể được giải thích là khi mới bắt đầu quá trình phản ứng thì điện cực PC cần phải có thời gian thấm ướt để dung dịch chất điện ly KOH có thể đi vào trong cấu trúc xốp PC và hoạt hóa các vị trí phản ứng cũng như loại bỏ các tạp chất nếu còn, giai đoạn này còn gọi là giai đoạn hoạt hóa điện cực. Kết quả Hình 9c cho thấy sau các chu kỳ CV hoạt hóa điện cực thì mật độ dòng nạp và mật độ dòng phóng ở chu kỳ 900 đều giảm. Điều này chứng tỏ điện dung của điện cực PC giảm dần theo số chu kỳ phóng nạp. Kết quả tính điện dung riêng của điện cực ở chu kỳ đầu tiên là 9,026, ở chu kỳ 900 là 5,023 F/g. Như vậy, sau 900 chu kỳ phóng nạp điện dung riêng của PC giảm còn 55,65% so với điện dung riêng ban đầu. So với điện cực CDPC chế tạo từ than đá của mỏ than Phần Mễ - Thái Nguyên theo phương pháp Hummer cải tiến thì điện dung riêng của điện cực PC chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt kết hợp hoạt hóa KOH cao hơn [6].

#### 4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công vật liệu nano carbon PC từ than đá Anthracite Vàng Danh, Quảng Ninh bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hoạt hóa  $ZnCl_2$ . Vật liệu có cấu trúc xốp gồm các nanoplate có kích thước rộng khoảng 15-20 nm, diện tích bề mặt riêng là 510.00  $m^2/g$ , hàm lượng C chiếm 80,59%, O chiếm 14,13% về khối lượng. Nghiên cứu đã lựa chọn được tỉ lệ vật liệu nano carbon xốp PC : graphite : carbon nanotube : Polyme Polyvinylidene fluoride (PVDF) bằng 70:10:10:10, lực ép 5 tấn, nhiệt độ sấy điện cực 250 °C tối ưu cho quá trình chế tạo điện cực anode. Dung dịch  $LiPF_6$  có trong thành phần của điện cực đã giảm sự mất khối lượng của điện cực và tăng khả năng chống cháy nổ của điện cực. Điện cực PC làm việc tốt, ổn định với khả năng duy trì điện dung là 55,65% sau 900 chu kỳ phóng nạp. Các kết quả trên bước đầu cho thấy có thể sử dụng PC làm anode trong pin Li-ion.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. Guy, M. Mathieu, I. P. Anastopoulos, M. G. Martínez, F. Rousseau, G. L. Dotto, H. P. de Oliveira, E. C. Lima, M. Thyrel, S. H. Larsson, and G. S. dos Reis, "Process Parameters Optimization, Characterization, and Application of KOH-Activated Norway Spruce Bark Graphitic Biochars for Efficient Azo Dye Adsorption," *Molecules*, vol. 27, 2022, Art. no. 456.
- [2] C. Bouchelta, M. S. Medjram, M. Zoubida, F. A. Chekkat, N. Ramdane, and J. P. Bellat, "Effects of Pyrolysis Conditions on the Porous Structure Development of Date Pits Activated Carbon," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 215-222, 2012.
- [3] M. Ahmad, S. S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J. K. Sung, J. E. Yang, and Y. S. Ok, "Effects of Pyrolysis Temperature on Soybean Stover- and Peanut Shell-Derived Biochar Properties and TCE Adsorption in Water," *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 536-544, 2012.
- [4] G. S. dosReis, S. H. Larsson, M. Thyrel, T. N. Pham, E. C. Lima, H. P. de Oliveira, and G. L. Dotto, "Preparation and Application of Efficient Biobased Carbon Adsorbents Prepared from Spruce Bark Residues for Efficient Removal of Reactive Dyes and Colors from Synthetic Effluents," *Coatings*, vol. 11, 2021, Art. no. 772.
- [5] G. S. dos Reis, M. Guy, M. Mathieu, M. Jebrane, E. C. Lima, M. Thyrel, G. L. Dotto, and S. H. Larsson, "A Comparative Study of Chemical Treatment by  $MgCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ,  $ZnCl_2$ , and KOH on Physicochemical Properties and Acetaminophen Adsorption Performance of Biobased Porous Materials from Tree Bark Residues," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 642, 2022, Art. no. 128626.
- [6] T. H. Do, V. T. Nguyen, T. N. Nguyen, X. L. Ha, Q. D. Nguyen, and T. K. N. Tran, "Synthesis of Porous Carbon Nanomaterials from Vietnamese Coal: Fabrication and Energy Storage Investigations," *Appl. Sci.*, vol. 14, 2024, Art. no. 965, doi: 10.3390/app14030965.
- [7] G. Qin, Z. Jia, S. Y. Sun, H. Wu, K. Hu, D. Liu, Y. Gao, and J. Chen, "Carbon-Coated Si Nanosheets as Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 7, pp. 7595-7604, 2024, doi: 10.1021/acsanm.4c00264.
- [8] Y. Liu, X. Guo, X. Tian, and Z. Liu, "Coal-Based Semicoke-Derived Carbon Anode Materials with Tunable Microcrystalline Structure for Fast Lithium-Ion Storage," *Nanomaterials*, vol. 12, 2022, Art. no. 4067.
- [9] P. U. Nzereogu, A. D. Omah, and F. I. Ezema, "Anode materials for lithium-ion batteries: A review," *Applied Surface Science Advances*, vol. 9, 2022, Art. no. 100233.
- [10] M. Dopita, M. Rudolph, A. Salomon, M. Emmel, C. G. Aneziris, and D. Rafaja, "Simulations of X-Ray Scattering on Two-Dimensional, Graphitic and Turbostratic Carbon Structures," *Advanced Engineering Materials*, vol. 15, no. 12, pp. 1280-1291, 2013.
- [11] F. Bonhomme, J. C. Lassègues, and L. Servant, "Raman Spectroelectrochemistry of a Carbon Supercapacitor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, pp. E450-E458, 2001.
- [12] S. E. Lee, J. H. Kim, Y. S. Lee, B. C. Bai, and J. S. Im, "Effect of crystallinity and particle size on coke-based anode for lithium ion batteries," *Carbon Letters*, vol. 31, pp. 911-920, 2020.
- [13] S. Husien, R. M. Eltaweel, A. I. Salim, I. S. Fahim, L. A. Said, and A. G. Radwan, "Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modeling," *Curr. Re. Green Sustainable Chem.*, vol. 5, 2022, Art. no. 100325, doi: 10.1016/j.crgsc.2022.100325.