# CHẾ VẬT LIỆU NANO CARBON TỪ THAN CỐC ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG LÀM ANODE TRONG PIN LI-ION

Đến tòa soạn 09-10-2023

# Đỗ Trà Hương<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Nga<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Tú,<sup>2</sup> Nguyễn Quốc Dũng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên
<sup>2</sup>Viện Hóa học Vật liệu – Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự
\* Email: huongdt.chem@tnue.edu.vn

# PREPARATION OF NANO CARBON MATERIALS FROM COKE ORIENTED FOR APPLICATION AS ANODE IN LI-ION BATTERIES

#### SUMMARY

Successfully fabricated porous carbon (CDC) nanomaterials from coke (CD) by Hummer method. The fabricated nanomaterials are porous, with an average size of 30 - 40 nm. CDC electrode works well, stably with capacitance retention of 74.7% after 1000 cycles. The constant current discharge method determined the CDC specific capacitance to be 118 F/g corresponding to a current density of 0.01 A. The specific capacitance decreased with increasing current density. CDC electrodes conducted electricity well. The charge transfer resistance was very small. The results on the electrochemical properties of the material showed that the energy storage capacity of the CDC material was good and stable.

Keywords: Porous Carbon, Coal, Electrochemical, Specific capacitance, Charge transfer resistor.

#### 1. MỞ ĐẦU

Nhu cầu thực tế sản xuất vật liệu anode cho pin Li-ion của thế giới là rất lớn, chiếm khoảng 70 triệu tấn/năm, hiện nay chỉ tập trung được ở một số nước có trình độ công nghệ phát triển như Trung Quốc, Nhật Bản, Mỹ, Nga, Hàn Quốc, Châu Âu, Ấn Độ, Indonia...[1]. Hướng nghiên cứu và cải tiến vật liệu có kích thước micro, nano ứng dụng cho pin Li-ion ngày nay đang được tập trung nghiên cứu, cũng như giải quyết các bài toán về giá thành vật liêu, thân thiên môi trường. Vật liêu anode sử dụng trong pin Li-ion phổ biến nhất hiện nay là graphite (tự nhiên hoặc nhân tạo) [2-11], tuy nhiên tổng hợp theo hướng nhân tao gây ra ô nhiễm môi trường, chi phí lớn (do cần tổng hợp ở nhiệt đô cao 2500 - 2800 °C). Thời gian gần hướng tổng hợp nano carbon đi từ than đá làm vật

liệu anode trong pin Li-ion được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu, do tính ưu việt về môi trường, điều kiện, quy trình công nghệ không quá phức tạp, giá thành đầu tư thấp. Tác giả Quan Zhou và cộng sự [10] đã tổng hợp vật liệu graphene và graphene - kim loai quý từ than đá bằng phương pháp graphit hóa xúc tác, oxy hóa hóa học và khử oxy hỗ trợ plasma phóng điện rào cản điện môi (DBD). Yaxiong Liu [4] đã chế tạo thành công điện cực dương trong pin Li-ion từ than cốc hoạt hóa bằng HF và HCl sau đó được nung ở 600 °C và 900 °C trong 1 giờ. Kết quả cho thấy mẫu nung ở 900 °C có dung lương cao. Nước ta có trữ lượng than đá lớn, tuy nhiên việc chế biến sâu thành các sản phẩm có giá thành cao để xuất khẩu chưa được nhiều. Việc đầu tư, phát triển công nghệ, cải tiến sản xuất vật liệu tiên tiến, có giá trị cao là đòi hỏi của thực tiễn hiện nay của ngành than, khoáng sản nói chung và than đá nói riêng. Hiện nay trong nước chưa có nhà khoa học nào nghiên cứu chế tạo vật liệu đi từ than đá thành vật liệu làm điện cực anode trong pin Li-ion. Trong bài báo này giới thiệu các kết quả chế tạo vật liệu carbon xốp kính thước nano đi từ than cốc nhà máy Cốc hóa - Công ty Cổ phần Gang thép Thái Nguyên và định hướng ứng dụng làm anode trong pin Li-ion.

## 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Chế tạo vật liệu carbon xốp

Chế tạo vật liệu nano carbon xốp từ than cốc theo phương pháp Hummer cải tiến như sau [7] :

Than cốc lấy từ Nhà máy Cốc hóa - Công ty Cổ phần Gang thép Thái Nguyên, kích thước 15mm, được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu để chế tạo vật liệu carbon xốp. Than cốc sau đó được nghiền và sàng thành bột và kích thước hạt thu được hơn 0,5 mm và ký hiệu là CD. Lấy dung dịch acid  $H_2SO_4$  và  $H_3PO_4$  theo tỷ lệ thể tích  $H_2SO_4$ :  $H_3PO_4$ bằng 3:1 vào cốc dung tích 500 mL, đặt lên máy khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ 80 °C trong thời gian 30 phút, cho vào cốc 1 g than cốc CD, khuấy trong 1,5 giờ. Sau đó, làm lạnh bằng cách cho vào chậu nước đá và thêm từ từ 6 g KMnO<sub>4</sub> vào dung dịch, cho cốc đựng dung dịch lên máy khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ 45 °C trong 1 giờ. Sau đó tăng nhiệt đô lên 90 °C, cho tiếp 50 mL nước cất và 4 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khuấy đều dung dịch trong 15 phút. Cuối cùng cho dung dịch HCl 36 % vào hỗn hợp, khuấy, ly tâm, rửa lai bằng nước cất cho đến khi dung dịch rửa có pH=7. Vật liệu đem đi sấy ở nhiệt độ 90 °C trong 24 giờ và được ký hiệu là CDC.

# 2.2. Khảo sát đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần của vật liệu CD và CDC

Hình thái học vật liệu CD, CDC được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), thành phần vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng (EDS), phân tích nhiệt. Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ Raman. Diện tích bề mặt riêng vật liệu được xác định bằng phương pháp (BET). Các phép đo SEM, TEM, EDS được thực hiên tại Viện Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phân tích nhiệt được đo tại Khoa Hóa học -Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, Diện tích bề mặt riêng BET được đo tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Phổ Raman được đo tại Trung tâm Thí nghiệm - Thực hành - Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên.

#### 2.3. Chế tạo điện cực từ vật liệu carbon xốp

Điện cực chế tạo từ vật liệu than cốc bao gồm những bước chính như sau:

- Cân khối lượng vật liệu CDC, chất phụ gia (chất dẫn điện graphite, carbon nanotube, chất kết dính PVA) theo tỉ lệ khối lượng CDC: chất dẫn điện graphite: carbon nanotube: chất kết dính PTFE (polytetrafluoroethylene) bằng 70 : 10 : 10 : 10.

 Trộn đều các vật liệu này với nhau trong cối mã não.

 Thêm từ từ dung môi Butyl acetate để hòa tan chất kết dính PTFE, đồng thời trộn đều các vật liệu trong cối mã não đến khi hỗn hợp có dạng sệt như hồ.

Đổ hỗn hợp hồ lên hai mặt lá nickel có đường kính 1cm và cán mỏng (có độ dày lớp màng mỏng là 200 μm), rồi ép 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).

Sấy khô điện cực trong tủ sấy chân không ở 80 °C - 110 °C trong thời gian 12 giờ. Sau đó điện cực được ngâm trong dung dịch KOH 6M trong 12 giờ để đo điện hóa.

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ điện hóa Autolab PSGTAT100 tại Khoa Hóa học -Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên.

#### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát tính chất vật lý, đặc điểm bề mặt của vật liệu CD và CDC



Hình 1: (a) Kết quả đo TG và DTA của CD; (b) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ của vật liệu CDC



Hình 2: (a) ảnh SEM; (b) ảnh TEM; (c) phổ EDX (d) và (d) giản đồ XRD của CDC; (e) phổ Raman của CD và (f) của CDC

Từ Hình 1a cho thấy trên đường DTA của vật liệu CD có hai hiệu ứng tỏa nhiệt tại 318 và 597  $^{0}$ C. Trên đường TG cho thấy có hai hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ứng với nhiệt độ gần 500  $^{0}$ C đến 650  $^{0}$ C (khối lượng giảm 82,16%) ứng với sự cháy của các chất có trong CD. Từ 800  $^{0}$ C khối lượng mẫu gần như ổn định có thể dự đoán các sản phẩm còn lại của CD chính là thành phần cốc hóa khó cháy ở nhiệt độ thấp (800  $^{0}$ C) và có thể nhiễm, lẫn một ít các oxid kim loại có lẫn trong than cốc.

Qua kết quả ảnh chụp SEM, TEM Hình 2a,b cho thấy vật liệu CDC có dạng hạt dài, kích thước cỡ 30-40 nm. Kết quả phân tích EDX (Hình 2c) cho thấy vật liệu CDC có thành phần chủ yếu là C, ngoài ra còn lẫn một số tạp chất khác như P, S, K, Mn...Giản đồ XRD (Hình 2d) cho thấy vật liệu CDC thành phần pha chủ yếu là graphite, ngoài ra trong thành phần vật liệu còn lẫn pha của MnO, MnO<sub>2</sub> và MnS, điều này phù hợp với kết quả phân tích EDX ở trên. Kết quả từ Hình 2e và Hình 2f cho thấy cả vật liệu CD và CDC tại G- band 1592 cm<sup>-1</sup>, giá tri này dịch chuyển số sóng lớn hơn so với của graphite (1570 cm<sup>-1</sup>) bởi sự oxi hóa graphite. Tai D -band (1349 cm<sup>-1</sup>) đặc trưng cho sự hình thành khuyết tật và sự biến dạng do sự hiện diện của di nguyên tử trong mặt phẳng, ranh giới hạt, chuỗi aliphatic... Mặt khác ở 2D-band (2945 cm<sup>-1</sup>), pic này nhỏ và tù ở CDC là do sự phá võ các lớp trật tự stacking (stacking oder) bởi phản ứng oxi hóa [11]. Như vậy có thể thấy, quá trình hoat hóa CD thành CDC đã bóc tách các mặt phẳng của graphite tạo thành các graphite và sau đó bị oxi hóa thành graphene oxide. Còn than cốc CD đỉnh 2D -band (2945 cm<sup>-1</sup>) có đỉnh nhọn và nền cao, chỗ này đặc trưng cho khuyết tật có lẽ là do than cốc còn nhiều khuyết tật hay nói cách khác là CD có cấu trúc tinh thể chưa trật tự như vât liệu CDC.

Hình 1b cho thấy đường hấp phụ đẳng nhiệt nitơ của vật liệu CDC tuân theo đường đẳng nhiệt loại IV theo phân loại của Liên minh Hóa học thuần túy và ứng dụng liên quốc gia (IUPAC) và vòng lặp trễ H4. Hơn nữa, vòng lặp trễ H4 thường được tìm thấy trong chất hấp phụ có kích thước hạt từ vi mao quản đến kích thước mao quản trung bình. Do các đường cong hấp phụ đẳng nhiệt nitơ quan sát được khi áp suất tương đối (p/p°) là từ 0,40 - 0,90 có liên quan đến sự hấp phụ của các hạt kích thước mao quan trung bình, trong khi các đường cong được phát hiện khi p/p° lớn hơn 0,90 có liên quan đến sự hấp phụ của các hạt có kích thước vi mao quản. Tuy nhiên vật liệu CDC có kích thước mao quản trung bình là chủ yếu. Kết quả đo BET vật liệu carbon chế tạo từ than cốc là 33,9601 m<sup>2</sup>/g, thể tích mao quản trung bình là 0,001609 cm<sup>3</sup>/g. Từ các kết quả trên cho thấy đã chế tạo thành công vật liệu nano carbon xốp từ than cốc.

#### 3.2. Kết quả đo điện hóa của điện cực CDC

#### 3.2.1. Kết quả quét thế vòng đa chu kỳ

Để đánh giá nhanh tính chất điện hóa của điện cực CDC, phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ CV được sử dụng. Điện cực sau khi chế tạo được hoạt hoá CV với tốc độ quét thế thay đổi 20, 50, 70, 100 mV/s, khoảng quét thế - 0,7 đến 1,1V/SCE trong dung dịch KOH 6M. Sau đó được hoạt hóa 50 chu kỳ, khi điện cực CDC hoạt động ổn định tiếp tục hoạt hóa tiếp đến 1000 chu kỳ, tốc độ quét 100 mV/S, khoảng quét thế - 0,7 đến 1,1 V/SCE trong dung dịch KOH 6M.





Hình 3: (a) Kết quả đo phổ CV điện cực CDC với các tốc độ quét khác nhau (20 -100 mV/S); (b) Kết quả đo phổ CV điện cực CDC tại các chu kỳ 10, 30, 50 với tốc độ quét thế 100 mV/s; (c) Kết quả đo phổ CV điện cực CDC tại các chu kỳ 1, 500, 1000 với tốc độ quét thế 100 mV/s

Kết quả đo phổ CV ở các tốc độ quét các nhau của điện cực CDC được trình bày trên Hình 3a. Từ các phổ CV ở Hình 3a cho thấy phổ CV 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 CDC có tính thuận nghịch cao. Kết quả Hình 3b cho thấy tại các chu kỳ hoạt hóa 10, 30, 50 CV, mật độ dòng nạp (giá trị dương), mật độ phóng (giá trị âm) tăng dần. Điều này cho thấy điện cực CDC hoạt động tốt và ổn định. Tuy nhiên sau 50 chu kỳ CV hoạt hóa điện cực ổn định thì mật độ dòng nạp và mật độ dòng phóng ở chu kỳ 500 và 1000 đều giảm. Điều này chứng tỏ điện dung của điện cực CDC giảm dần theo số chu kỳ phóng nạp (Hình 3c).

Có thể tính điện dung của điện cực theo phương pháp CV theo công thức sau:

$$C=rac{\int_{E_i}^{E_f}I(E)dE}{2mv(E_f-E_i)}$$

Trong đó: m là khối lượng của vật liệu điện cực (g), v là tốc độ quét thế (mV/s), ( $\mathbf{E}_{\rm f} - \mathbf{E}_{\rm i}$ ) là khoảng điện thế,  $\int_{E_i}^{E_f} I(E) dE$  là điện tích tích hợp trong đồ thi.

Từ phổ CV điện cực CDC tại các chu kỳ 1; 500; 1000 với tốc độ quét thế 100 mV/s (Hình 3c) dùng phần mềm trợ giúp tính được điện dung riêng của điện cực. Kết quả thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1: Kết quả tính điện dung riêng của điện cực CDC theo phương pháp CV

Số chu kỳ CV	Điện dung riêng (F/g)
1	6,083
500	4,736
1000	4,548

Kết quả Bảng 1 cho thấy sau 500 CV điện dung riêng còn 77,85 %, sau 1000 CV còn 74,7% so với điện dung riêng của điện cực ban đầu. Điều này cho thấy điện cực CDC hoạt động ổn định và hiệu quả. Đặc biệt từ chu kỳ 500 đến chu kỳ 1000 CV, điện dung riêng của điện cực chỉ giảm 2%.

## 3.2.2. Kết quả đo phóng nạp bằng dòng không đổi

Tiến hành đo phóng nạp điện cực CDC bằng cách áp dòng không đổi với mật độ dòng điện thay đổi 0,01; 0,02; 0,03 A/g trong thời gian là 120 giây. điện áp trong khoảng  $0,20V \div 0,45V$ . Kết quả đo phóng nạp được thể hiện trên Hình 4a và 4b. Có thể tính điện dung riêng của điện cực theo phương pháp nạp – phóng điện theo công thức sau:

$$C = rac{I\Delta t}{\Delta Vm}$$

Trong đó, I là mật độ dòng điện (A/g), m là khối lượng của vật liệu điện cực (g),  $\Delta t$  là thời gian phóng (s) và  $\Delta V$  là điện áp làm việc (V).

Từ Hình 4a cho thấy các đường cong điện nạp, phóng điện đều là hình tam giác, có tính đối xứng cao. Không quan sát thấy sự sụt giảm điện áp ở mật độ dòng điện cao, điều này cho thấy rằng vật liệu này có đặc tính điện hóa tốt trong điều kiện dòng điện phóng điện cao và quá trình lưu trữ năng lượng trên điện cực chủ yếu thông qua hấp phụ vật lý để tạo thành các lớp điện tích kép. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ các phép đo đường cong CV. Hình 4b cho thấy ở mật độ dòng điện thấp nhất là 0,01 A, điện dung riêng của CDC là 118 F/g, trong khi ở mật độ dòng điện cao nhất 0,03A, điện dung riêng của CDC là 78 F/g. Như vậy, điện dung riêng giảm dần khi mật độ dòng điện tăng lên.



Hình 4: (a): Kết quả phóng nạp ở các mật độ dòng khác nhau; (b): Kết quả tính điện dung riêng của CDC phụ thuộc vào mật độ dòng; (c): Kết quả đo tổng trở điện cực CDC

# 3.2.3. Kết quả đo tổng trở

Kết quả đo tổng trở của điện cực CDC được trình bày trên Hình 4c. Từ kết quả hình 4c cho thấy giao điểm với trục thực biểu thị điện trở điện cực/chất điện phân, hình bán nguyệt ở vùng tần số cao có thể liên quan đến điện trở chuyển điện tích, trong khi đường thẳng tần số thấp liên quan đến trở kháng khuếch tán của các ion vào điện cực, được gọi là trở kháng Warburg. Ngoài ra, không có hình bán nguyệt nào được quan sát thấy. Điều này là do thực tế là đường kính của hình bán nguyệt trong vùng tần số cao của kết quả đo tổng trở được gán cho điện trở chuyển điện tích. Điều này cho thấy điện cực CDC dẫn điện tốt, do đó điện trở chuyển điện tích rất nhỏ, vì vậy không nhìn thấy hình bán nguyệt rõ ràng [3].

Các kết quả về tính chất điện hóa của vật liệu cho thấy khả năng lưu trữ năng lượng của vật liệu CDC tôt, ổn định.

# 4. KÉT LUÂN

Chế tạo thành thành công vật liệu nano carbon xốp CDC đi từ than cốc CD bằng phương pháp Hummer. Vật liệu nano chế tạo được xốp, kích thước trung bình 30 -40 nm. Quá trình hoạt hóa đã làm giảm khuyết tật, bóc tách các mặt phẳng của graphite tạo thành các graphite và sau đó bị oxi hóa thành graphene oxide. Vật liệu CDC có diện tích bề mặt riêng 33,9601 m²/g. Điện cực CDC làm việc tốt, ổn định với khả năng duy trì điện dung riêng là 74,7 % sau 1000 chu kỳ, dẫn điện tốt, điện trở chuyển điện tích rất nhỏ. Điện dung riêng của CDC là 118 F/g ứng với mật độ dòng điện 0,01 A. Điện dung riêng giảm dần khi mật độ dòng điện tăng lên.

Các kết quả về tính chất điện hóa của vật liệu cho thấy khả năng lưu trữ năng lượng của vật liệu CDC tốt và ổn định.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài Khoa học và Công nghệ Cấp bộ, mã số B2023-TNA-07.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Ali Eftekhari, (2019). Future Lithium-ion Batteries, *The Royal Society of Chemistry*. Published on 14 March 2019. https://pubs.rsc.org,doi:10.1039/9781788016124-FP001. [2]. Riya Thomas, B. Manoj, (2021). Electrochemical efficacies of coal derived nanocarbons. *Int J Coal Sci Technol*, **8(4)**, 459-472.

[3]. Le T. H., Ngo V. H., Nguyen M. T., Nguyen V. C., Vu D. N., Pham T. D., Tran D. T, (2021). Enhanced electrochemical performance of porous carbon derived from cornstalks for supercapacitor applications. *Journal of Electronic Materials*, **50**, 6854-6861.

[4]. Liu Y., Guo X., Tian X., Liu X, (2022). Coal-Based Semicoke-Derived Carbon Anode Materials with Tunable Microcrystalline Structure for Fast Lithium-Ion Storage. *Nanomaterials*, **12**, 4067.

[5]. Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine K, (2018). High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, **1**, 35-53.

[6]. Nzereogu P., Omah A., Ezema F., Iwuoha E., Nwanya A, (2022). Anode materials for lithiumion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*, **9**, 100233.

[7]. Panicker N. J., Das J., Sahu P, (2021). Synthesis of highly oxidized graphene (HOG) by

using HNO<sub>3</sub> and KMnO<sub>4</sub> as oxidizing agents. *Materials Today: Proceedings*, **46**, 6270-6274.

[8]. Pavlovskii A. A., Pushnitsa K., Kosenko A., Novikov P., Popovich A. A, (2022). Organic Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Recent Progress and Challenges. *Materials Science*, **16**, 177.

[9]. Yan S., Lin J., Liu P., Zhao Z., Lian J., Chang W., Yao L., Liu Y., Lin H., Han S, (2018). Preparation of nitrogen-doped porous carbons for high-performance supercapacitor using biomass of waste lotus stems. *RSC advances*, **8**, 6806-6813.

[10]. Zhou Q., Zhao Z., Zhang Y., Meng B., Zhou A., Qiu J, (2012). Graphene sheets from graphitized anthracite coal: preparation, decoration, and application. *Energy*, 26, 5186-5192.

[11]. Le. e S. E., Kim J. H., Lee Y. -S., Bai B. C, (2020). Effect of crystallinity and particle size on coke-based anode for lithium ion batteries. *Carbon Letters*. https://doi.org/10.1007/s42823-020-00196-0 31.