

# Tổng hợp sợi nano carbon từ sợi nano polymer polyvinylidene fluoride ứng dụng làm điện cực cathode trong pin Li-O<sub>2</sub>

Lê Đăng Mạnh<sup>1,2</sup>, Phạm Hoài Phương<sup>2</sup>, Bùi Trung Hiếu<sup>2,\*</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Sợi polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) được chế tạo bằng phương pháp electrospinning sử dụng dung dịch của PVDF hòa tan trong dung môi dimethylformamide (DMF) và acetone. Sợi PVDF sau đó được chuyển hóa thành sợi nano carbon (CNF) thông qua quá trình ổn định hóa học ở nhiệt độ thấp ("dehydrofluorination") trước khi được carbon hóa ở 800°C. Tấm CNF thu được có cơ tính tốt để có thể sử dụng trực tiếp làm điện cực cathode cho pin Li-O<sub>2</sub> mà không cần thêm chất kết dính. Các lỗ xốp liên kết với nhau giữa các sợi CNF riêng lẻ có kích thước 2–4 μm, điều này giúp cho điện cực không bị tắc khi hình thành sản phẩm xả. Với các lỗ xốp lớn liên kết với nhau và diện tích bề mặt khá lớn, điện cực CNF được chế tạo từ polymer PVDF đạt dung lượng 2.600 mAh/g tại mật độ dòng 200 mA/g. Hơn nữa, sợi CNF được chế tạo từ polymer PVDF tồn tại liên kết C–F giúp cải thiện độ dẫn của điện cực, hình thành sản phẩm xả Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ít tính chất tinh thể, dẫn đến sự giảm quá thế trong quá trình xả nạp của pin. Điều này góp phần kéo dài tuổi thọ của pin Li-O<sub>2</sub> sử dụng điện cực CNF tổng hợp từ polymer PVDF (97 vòng) so với điện cực CNF tổng hợp từ polymer PAN (73 vòng) tại dung lượng giới hạn 1.000 mAh và mật độ dòng 200 mA/g. Cấu trúc và hình thái của sợi được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), nhiễu xạ tia X và phổ Raman.

**Từ khoá:** electrospinning, free-standing, pin Li-O<sub>2</sub>, polyvinylidene fluoride, sợi nano carbon

## GIỚI THIỆU

Pin lithium oxygen (LOB) đang nhận được sự quan tâm đáng kể vì tiềm năng ứng dụng của dòng pin này trong công nghệ tích trữ năng lượng đòi hỏi mật độ năng lượng cao, cụ thể mật độ năng lượng lý thuyết của pin LOB (3436 Wh L<sup>-1</sup>) so với pin lithium ion (1015 Wh L<sup>-1</sup>)<sup>1-4</sup>. Pin LOB điển hình có cấu tạo bao gồm một điện cực anode Li, dung dịch điện ly dẫn ion Li<sup>+</sup>, và điện cực cathode O<sub>2</sub> xốp<sup>5</sup>. Hoạt động của pin LOB dựa trên phản ứng khử O<sub>2</sub> (ORR) tạo thành Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rắn trong quá trình xả và phản ứng oxy hóa (OER) Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trong quá trình nạp của pin<sup>6</sup>. Tuy nhiên, việc ứng dụng pin LOB vào thực tiễn gặp rất nhiều trở ngại do sự quá thế cao gây ra bởi sản phẩm xả<sup>3,7</sup>, sự không ổn định giữa dung dịch điện ly và điện cực<sup>8</sup>, các phản ứng phụ không mong muốn bên trong pin<sup>9,10</sup>. Nhiều nghiên cứu đã thực hiện nhằm cải thiện hiệu suất pin LOB: (i) Thay thế chất điện ly thông thường bằng chất điện phân rắn để ngăn cản sự khuếch tán của các gốc O<sub>2</sub> vào trong chất điện phân<sup>11-13</sup>; (ii) Sử dụng vật liệu cathode có tính ổn định cao nhằm giảm các phản ứng phụ có thể phân hủy điện cực<sup>14</sup> (iii) Sử dụng xúc tác kim loại nhằm cải thiện động lực học của phản ứng khử oxygen (ORR) và phản ứng oxy hóa oxygen (OER)<sup>15</sup>. Một trong

những thách thức trong việc sử dụng vật liệu carbon làm điện cực cho các phản ứng điện hóa đó là tăng số lượng các điểm hoạt hóa bề mặt điện cực vì cơ chế tích trữ năng lượng của pin LOB dựa trên các phản ứng trên bề mặt<sup>16</sup>. Vì vậy, việc tăng diện tích bề mặt của điện cực với cấu trúc lỗ xốp phù hợp có thể giúp cải thiện hiệu suất năng lượng của pin.

Sợi nano polymer chế tạo bằng phương pháp electrospinning có thể được chế tạo từ các tiền chất polymer khác nhau bằng phương pháp electrospinning. Đây là một phương pháp linh hoạt và hiệu quả để tạo ra các sợi polymer có đường kính từ vài nanomet đến vài micromet<sup>17</sup>. Hơn nữa, bằng cách cải tiến thành phần và cấu trúc, các tính chất của sợi nano polymer chế tạo bằng phương pháp electrospinning có thể được cải thiện hoặc thay đổi thông qua việc điều chỉnh hình thái bề mặt như sợi triaxial<sup>18</sup>, sợi grooved<sup>19</sup>, sợi hierarchical<sup>20</sup>, sợi ribbon<sup>21</sup>, sợi beaded<sup>22</sup>, sợi core-sheath<sup>23</sup>, sợi side-by-side<sup>24</sup>, sợi crimped<sup>19</sup>, rice grain-shaped nanocomposites<sup>25</sup>, và sợi butterfly wings<sup>26</sup>. Sợi nano polymer chế tạo bằng phương pháp electrospinning có nhiều tính chất nổi bật như đường kính nhỏ<sup>27</sup>, diện tích bề mặt lớn<sup>28</sup>, dễ dàng chức năng hóa<sup>29</sup>, độ xốp cao<sup>29</sup>, linh hoạt<sup>17</sup>, đa dạng về cấu trúc và hình thái<sup>30</sup>. Do đó, nó đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như lưu trữ

<sup>1</sup>Khoa Vật lý-Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

### Liên hệ

**Bùi Trung Hiếu**, Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: bthieu@ntt.edu.vn

### Lịch sử

- Ngày nhận: 23-5-2022
- Ngày chấp nhận: 06-9-2022
- Ngày đăng: 30-9-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1193



### Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Trích dẫn bài báo này:** Mạnh L D, Phương P H, Hiếu B T. Tổng hợp sợi nano carbon từ sợi nano polymer polyvinylidene fluoride ứng dụng làm điện cực cathode trong pin Li-O<sub>2</sub>. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(3):2193-2202.

năng lượng<sup>31</sup>, màng có tính chất kỵ nước<sup>32</sup>, màng lọc<sup>33</sup>, ứng dụng trong y sinh<sup>34</sup>, xúc tác<sup>35</sup>, cảm biến<sup>36</sup>. Sợi nano polymer, chế tạo bằng phương pháp electrospinning, sau đó tiếp tục được carbon hóa. Cấu trúc và tính chất của sợi nano carbon (CNF) phụ thuộc rất nhiều vào tiền chất polymer được chọn. Polyacrylonitrile (PAN) hiện tại đang được sử dụng rộng rãi để tổng hợp CNF bằng quá trình carbon hóa, các tiền chất polymer khác như polyimide, polyvinyl alcohol, polybenzimidazole, và phenolic resin cũng đã được báo cáo<sup>37-39</sup>. Trong bài báo này, một cách tiếp cận khác được đề xuất để tổng hợp CNF. Cách tiếp cận này sử dụng tiền chất polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) vì polymer này có những tính chất đặc trưng như áp điện, độ bền cơ học cao, kháng hóa chất, ổn định nhiệt và có khả năng hình thành các cấu trúc khác nhau<sup>40</sup>. Do đó, nó ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như tích trữ năng lượng<sup>41</sup>, cảm biến<sup>42</sup>, hệ thống lọc<sup>43</sup>, vật liệu hấp phụ dầu<sup>30</sup>. Đồng thời, nhiều nghiên cứu cũng đã cho thấy PVDF có thể ảnh hưởng đến tính chất cơ học và hiệu suất điện hóa của vật liệu làm điện cực cathode<sup>44,45</sup>. Hun Lee cùng các cộng sự<sup>46</sup> đã gắn CTFE lên sợi nano polymer PVDF để tăng dung lượng và chu kỳ sạc-xả của pin lithium ion. Nhóm tác giả Y. Yang<sup>47</sup> đã chứng minh được rằng hoạt hóa CNF từ sợi nano polymer PVDF bằng cách kết hợp với polymer PEO trong quá trình carbon hóa có thể làm tăng đáng kể diện tích bề mặt, thu nhỏ đường kính sợi, tạo ra cấu trúc lỗ xốp dẫn đến tăng cường dung lượng xả của pin LOB. Nhóm tác giả Chung cùng các cộng sự<sup>48</sup> cho thấy rằng việc dehydrofluorination (deHF) sợi nano polymer PVDF trước khi carbon hóa có thể tạo ra CNF có các lỗ xốp ở kích thước mesoporous (2–50 nm), góp phần tăng cường hiệu suất năng lượng của pin LOB. Hiện tại, các nghiên cứu về CNF được tổng hợp từ sợi nano polymer PVDF ứng dụng trực tiếp trong pin LOB cả trong và ngoài nước vẫn còn rất hạn chế. Vì vậy, bài báo đề xuất một phương pháp tổng hợp CNF từ sợi nano polymer PVDF có thể ứng dụng trực tiếp trong bản cathode của pin LOB. CNF này sau khi carbon hóa vẫn giữ được cấu trúc 1D với đường kính trung bình 280–310 nm. Đặc biệt, pin LOB sử dụng điện cực được tổng hợp từ sợi nano polymer PVDF đạt dung lượng 2600 mAh/g và chu kỳ xả-nạp là 97 vòng ở điều kiện giới hạn dung lượng 1.000 mAh/g tại cường độ dòng 200 mA/g.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Hóa chất sử dụng: polyvinylidene fluoride (PVDF,  $M_w = 534,000$ ); 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

(DBU,  $M_w = 152,24$ ); *N,N*-dimethylformamide (DMF; 99,0%); acetone ( $C_6H_6O$ ; 99,0%), methanol ( $CH_4O$ ; 99,0%) được đặt từ Sigma-Aldrich (Korea).

### Chế tạo điện cực

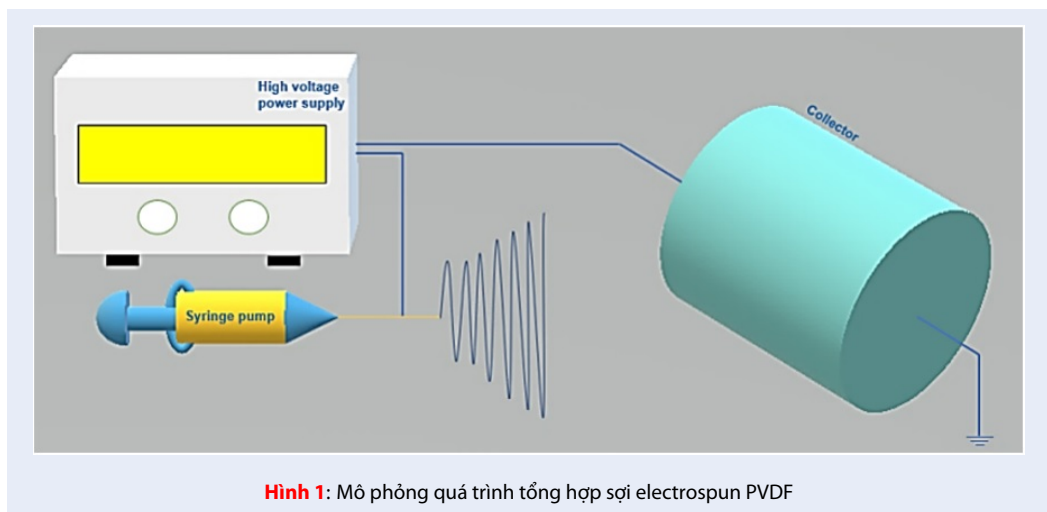
Hệ electrospinning gồm ba khối chính: khối cao áp, khối dung dịch và khối thu như Hình 1.

Dung dịch polymer PVDF được chuẩn bị như sau: 1g PVDF được hòa tan bằng máy khuấy từ ở 50°C trong 12 h với hỗn hợp dung môi DMF/acetone với tỉ lệ 8:2 ở các nồng độ 8%wt, 10%wt, 12%wt.

Quá trình electrospinning dung dịch PVDF được thực hiện với các điều kiện như sau: điện áp đặt vào: +10 kV, khoảng cách từ kim phun đến điểm thu mẫu: 15 cm, và tốc độ phun 4 mL/h. Sợi nano polymer PVDF được thu thập trên lớp aluminum foil. Tiếp theo, màng PVDF được deHF với DBU/methanol trong không khí tại 50°C trong 5 h. Màng PVDF tiếp tục được giữ ổn định trong không khí ở 180°C trong 2 h. Mẫu sau đó được nung đến nhiệt độ 800°C với tốc độ 5°C/min trong 2 h trong khí Ar. Trong suốt quá trình xử lý nhiệt, các tấm alumina (AP) đã được sử dụng để tạo cấu trúc lớp nhằm giúp tấm CNF có cấu trúc phẳng.

Hình thái của sợi nano trong các mẫu đã được phân tích sử dụng phương pháp field-emission scanning electron microscope (FESEM) (Tescan VEGA- II LSU), thực hiện tại điện áp 10–20 kV. Phần mềm TOMORO ScopeEye 3.6 được sử dụng để xác định đường kính trung bình của sợi từ ảnh chụp SEM. Phổ Raman đã thu được từ thiết bị kính hiển vi Raman (Renishaw) với bước sóng 532 nm laser và độ phóng đại  $\times 100$ . Các mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) được thu thập bằng máy đo nhiễu xạ tia X (Ultima IV, Rigaku) sử dụng tia  $Cu K_{\alpha}$ .

Tính chất điện hóa của các tấm vật liệu được nghiên cứu bằng cách sử dụng pin Swagelok-type Li–O<sub>2</sub>. Các mẫu đã được ứng dụng trực tiếp thành điện cực cathode trong pin Li–O<sub>2</sub> mà không cần thêm chất kết dính hay phụ gia dẫn điện, sau đó mẫu được đập thành tấm tròn với đường kính 12 mm. Pin Swagelok-type Li–O<sub>2</sub> bao gồm các thành phần chính như sau: lithium foil giữ vai trò là bản anode, tấm CNF là bản cathode, glass microfiber là màng ngăn, và dung dịch điện ly là 1 M LiNO<sub>3</sub>/DMAc. Muối LiNO<sub>3</sub> dạng bột được nghiên cứu sấy khô tại nhiệt độ 150°C trong tủ sấy chân không. DMAc được sấy khô bằng cách sử dụng molecular sieves (4A°). Lượng nước trong dung dịch điện ly nhỏ hơn 10 ppm, được xác định bằng máy chuẩn độ Karl Fischer coulometer (C30, Mettler Toledo). Tất cả pin Li–O<sub>2</sub> được ghép trong tủ glove-box (MBraun, H<sub>2</sub>O < 1 ppm). Phân tích điện hóa của pin Li–O<sub>2</sub> được tiến hành sử dụng VMP3 potentiostat (Biologic Science Instrument) tại nhiệt độ phòng.



Hình 1: Mô phỏng quá trình tổng hợp sợi electrospun PVDF

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

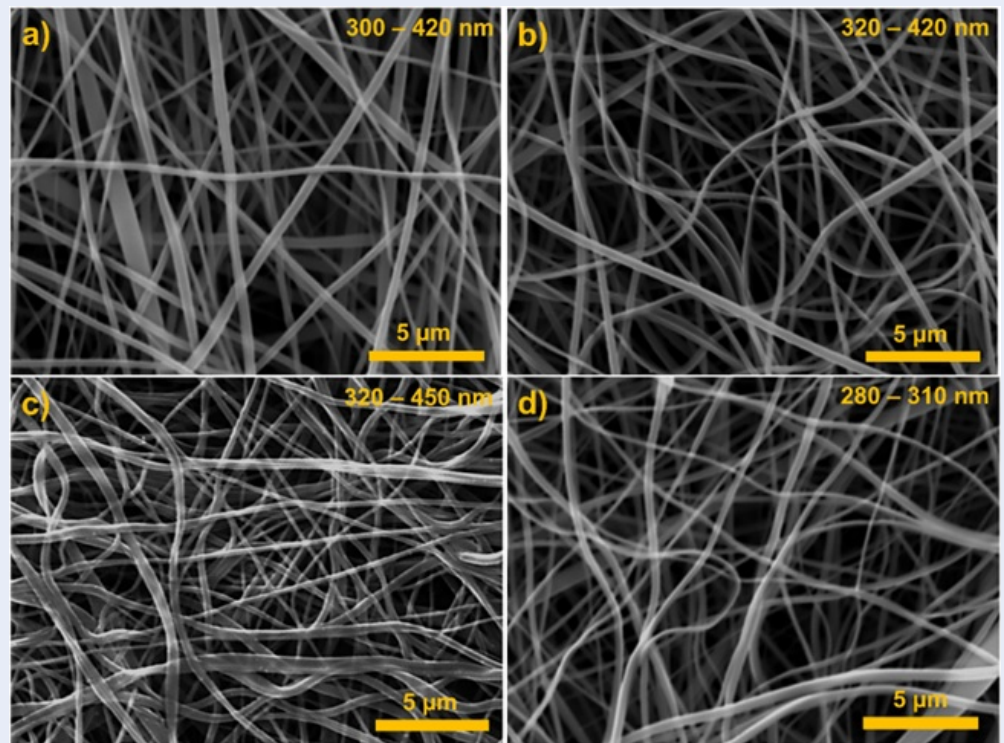
Bài báo trình bày tổng hợp sợi nano CNF từ sợi nano polymer PVDF nhằm tạo ra cấu trúc sợi có diện tích bề mặt lớn, giúp cung cấp số lượng lớn các điểm hoạt hóa trên bề mặt điện cực và sản phẩm xả  $\text{Li}_2\text{O}_2$  mà không ảnh hưởng đến quá trình khuếch tán của  $\text{O}_2$  và ion  $\text{Li}^+$ . Hình 2a-c cho thấy ảnh SEM của sợi nano polymer PVDF. Sợi nano polymer PVDF thể hiện hình thái sợi liên tục với kích thước tương đối đồng nhất. Trong hình, sợi electrospun PVDF ở nồng độ 8%wt, 10%wt, 12%wt có đường kính trung bình lần lượt 300–420 nm, 320–420 nm, và 320–450 nm. Hình 2d cho thấy sợi electrospun PVDF 8%wt sau khi được carbon hóa vẫn duy trì được cấu trúc ban đầu nhưng đường kính sợi đã giảm xuống, 280–310 nm. Lỗ xốp giữa các sợi CNF là 2–4  $\mu\text{m}$ . Độ xốp phù hợp và diện tích bề mặt riêng lớn được kỳ vọng góp phần làm thuận lợi phản ứng ORR và tăng cường hiệu suất năng lượng của pin LOB<sup>49</sup>.

Phổ Raman của sợi CNF được thể hiện như trong Hình 3. Phổ Raman giúp phân biệt được các cấu trúc tinh thể và mức độ khuyết điểm của mạng carbon. Phổ Raman của sợi CNF tổng hợp từ polymer PVDF (Hình 3) cho thấy hai đỉnh đặc trưng của carbon vô định hình tại vị trí số sóng 1345  $\text{cm}^{-1}$  và 1588  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt tương ứng với đỉnh D và đỉnh G<sup>50</sup>. Kết quả này cũng cho thấy sự tương đồng về vị trí số sóng với sợi CNF được tổng hợp từ polymer PAN mà nhóm tác giả đã tổng hợp trước đây<sup>51</sup>. Hơn nữa, thông qua cường độ đỉnh G của phổ Raman, cấu trúc graphite của sợi CNF tổng hợp từ PVDF được thể hiện rõ ràng hơn so với sợi CNF tổng hợp từ PAN ở nhiệt độ 800°C. Tỷ lệ của hai peak ( $I_D/I_G$ ) tương ứng với tỷ lệ carbon  $sp^3/sp^2$  đặc trưng cho mức độ khuyết điểm. Tỷ

lệ  $I_D/I_G$  là 0,98 của sợi nano carbon được tổng hợp từ polymer PVDF cao hơn so với PAN (0,96). Trở kháng của tấm CNF được phân tích bằng phương pháp đầu dò 4 điểm tại nhiệt độ phòng. Độ dẫn điện của CNF trên cơ sở PVDF (3,2 S/cm) cao hơn so với CNF trên cơ sở PAN (0,9 S/cm) tại cùng điều kiện tổng hợp. Điều này có thể tương quan với mức độ graphite hoá cao hơn của CNF trên cơ sở PVDF. Hơn nữa, kết quả này dường như cũng có hiệu quả tích cực đến ý tưởng làm giảm quá thế, tăng dung lượng của pin Li-O<sub>2</sub>.

Bên cạnh đó, sau quá trình carbon hóa sợi nano polymer PVDF ở 800°C, các liên kết hóa trị giữa carbon với hydrogen, carbon với carbon và carbon với fluorine tại vị trí số sóng 1405  $\text{cm}^{-1}$ <sup>52</sup>, 1185  $\text{cm}^{-1}$ <sup>53</sup>, 1177  $\text{cm}^{-1}$ <sup>52</sup> đã được loại bỏ (Hình 4a). Lúc này, cấu trúc của sợi chủ yếu là các liên kết giữa carbon với nhau. Thành phần các nguyên tố trong tấm vật liệu CNF trên cơ sở PVDF đã được xác định bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) như Hình 4b. Thành phần nguyên tố oxygen có trong mẫu (16,05% atomic) một phần do trước khi carbon hóa sợi nano polymer PVDF, là nhờ đã sử dụng bước trung gian–ổn định trong không khí ở 180°C trước khi carbon hóa<sup>54</sup>. Sau đó, trong quá trình carbon hóa sợi nano polymer này ở 800°C, vật liệu làm điện cực được xếp xen kẽ giữa các tấm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nhằm giúp điện cực CNF có cấu trúc phẳng. Tuy nhiên, tỉ lệ nguyên tố oxygen này (16,05% atomic) có thể vẫn là tương đối cao so với tài liệu tham khảo<sup>47</sup>. Kết quả EDX mapping (Hình 4c, d) cho thấy sự phân bố đồng đều của nguyên tố F trên bề mặt sợi CNF. Như vậy, ở 800°C sợi CNF đã được tổng hợp thành công từ polymer PVDF và vẫn giữ lại được một lượng nhỏ F.

Pin Swagelok Li-O<sub>2</sub> được sử dụng để đánh giá hiệu quả điện hóa của mẫu, pin bao gồm các thành phần



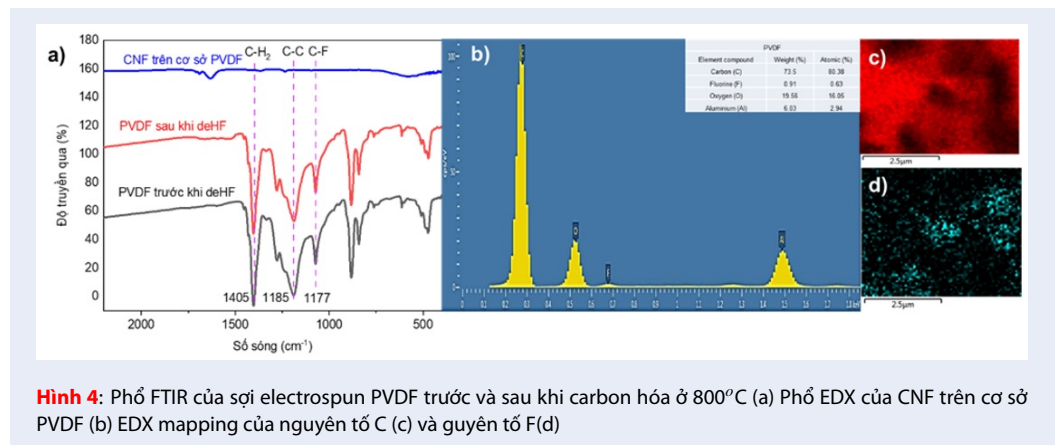
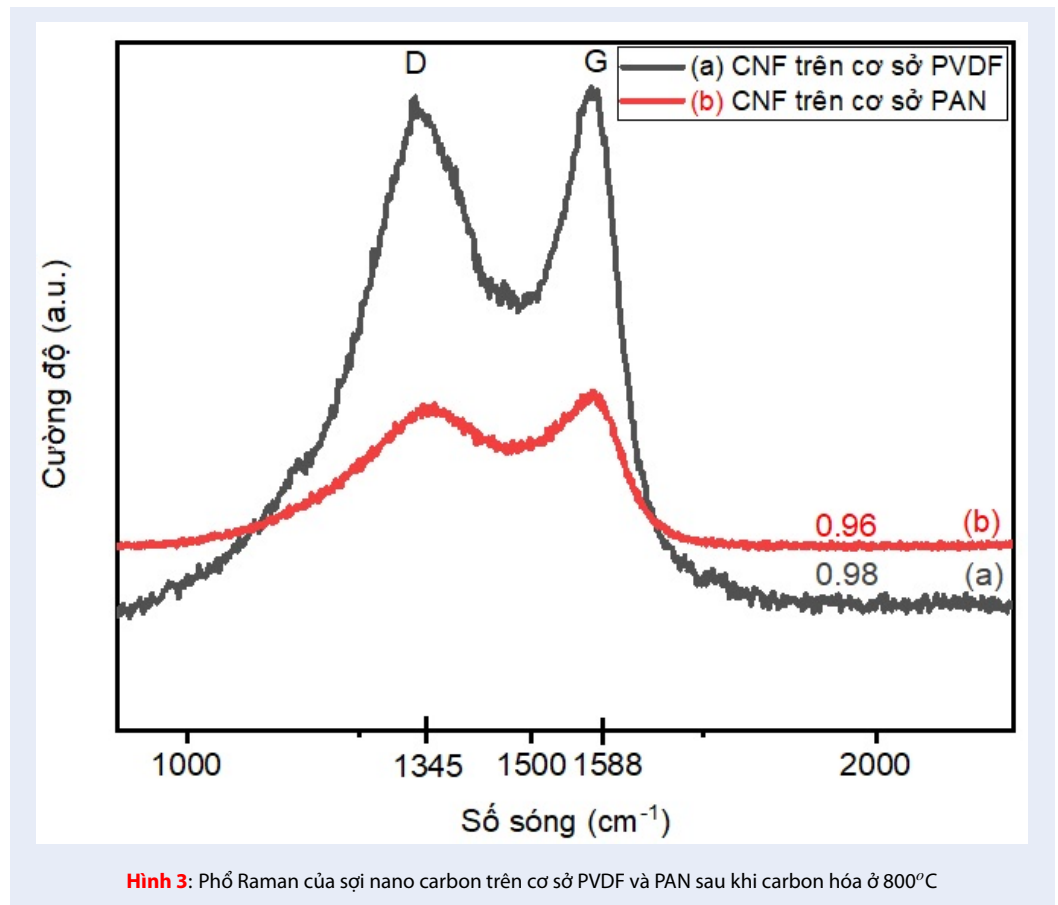
**Hình 2:** Ảnh SEM của sợi electrospun PVDF ở các nồng độ 8%wt (a), 10%wt (b), 12%wt (c) và sợi nano carbon trên cơ sở PVDF 8%wt sau khi carbon hóa ở 800°C (d)

chính như sau: Lithium foil là bản anode, tấm CNF là bản cathode, glass microfiber là vách ngăn, và dung dịch điện ly 1M LiNO<sub>3</sub>/DMAC. Hình 5a cho thấy kết quả nạp xả toàn bộ dung lượng cho vòng đầu tiên của pin Li-O<sub>2</sub> đối với mẫu CNF được carbon hóa từ sợi nano polymer PVDF ở 800°C. Pin được thử nghiệm ở chế độ đẳng dòng 200 mA/g, trong dung dịch điện ly LiNO<sub>3</sub>/DMAC, ở điều kiện này dung lượng đạt được là 2.600 mAh/g. Tương tự như vậy, khi so sánh với sợi CNF được carbon hóa từ polymer PAN ở 800°C mà nhóm tác giả<sup>50</sup> đã tiến hành thực hiện trong các nghiên cứu trước đây cho thấy pin chỉ đạt dung lượng khoảng 1.600 mAh/g như Hình 5b. Điều này có thể là trong quá trình chế tạo sợi nano polymer PVDF việc sử dụng dung môi dễ bay hơi acetone đã góp phần tạo ra sợi polymer có diện tích bề mặt lớn hơn so với polymer PAN do hiện tượng phân tách pha trong quá trình bay hơi dung môi<sup>30</sup>. Bên cạnh đó, quá trình deHF sợi polymer PVDF bằng DBU cũng góp phần tạo ra sợi có các lỗ xốp ở kích thước mesopores (2–50 nm) và macropores (>50 nm); điều này giúp tăng hiệu suất năng lượng của pin<sup>47</sup>. Kiểm tra tuổi thọ của pin ở điều kiện dung lượng 1.000 mAh/g và mật độ dòng 200 mA/g. Hình 5c thể hiện số vòng lặp của pin khi sử dụng điện cực cathode CNF được tổng hợp

từ polymer PVDF. Pin Li-O<sub>2</sub> sử dụng điện cực CNF được tổng hợp từ polymer PVDF có số vòng lặp lên tới 97 vòng. Kết quả này cho thấy số vòng lặp cao hơn điện cực CNF tổng hợp từ polymer PAN (73 vòng) mà nhóm tác giả đã nghiên cứu<sup>51</sup>.

Đặc biệt, điện cực cathode CNF được tổng hợp từ polymer PVDF có độ quá thế khoảng 1,56 (V) so với 1,77 (V) ứng với điện cực cathode CNF được tổng hợp từ polymer PAN. Điều này có thể là fluorine có độ âm điện rất lớn (3,98) và sự có mặt của nguyên tố này (Hình 4b) dẫn đến hình thành liên kết giữa C–F<sup>49,55,56</sup>. Một số nghiên cứu đã cho thấy rằng, liên kết giữa C–F không chỉ nâng cao dung lượng xả của pin mà còn cải thiện độ dẫn điện của điện cực từ đó làm giảm độ quá thế của pin lithium<sup>57</sup>. Hình 6a cho thấy hình thái của sản phẩm xả sau chu kỳ nạp xả đầu tiên tại bản cathode của pin. Sản phẩm xả (~1 μm) có dạng torroid đã bao phủ lên toàn bộ bề mặt của sợi CNF. Sau quá trình sạc, sản phẩm xả Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> phân hủy thành ion Li<sup>+</sup> và giải phóng O<sub>2</sub>. Lúc này điện cực được hoàn nguyên lại cấu trúc sợi ban đầu (Hình 6b). Kết quả phổ XRD của điện cực CNF sau quá trình xả ở Hình 7 cho thấy ba đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại góc 2θ = 32,80°; 35° và 58,70°, các đỉnh nhiễu xạ ứng với cấu trúc lục giác (hexagonal) của tinh thể Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>50</sup>. Tinh





thể  $\text{Li}_2\text{O}_2$  này có kích thước khoảng 24 nm được tính bằng cách sử dụng phương trình Scherrer. Như vậy, sau quá trình xả đã có sự hình thành tinh thể  $\text{Li}_2\text{O}_2$  với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng như trên Hình 7. Vậy bước đầu cho thấy vật liệu polymer PVDF có khả năng ứng dụng vào bản cathode trong pin  $\text{Li}-\text{O}_2$ .

## KẾT LUẬN

CNF đã được tổng hợp thành công từ sợi nano polymer PVDF chế tạo bằng phương pháp electrospinning. Sợi sau khi carbon hóa vẫn giữ được cấu trúc 1D và có kích thước trung bình 280–310 nm. Đồng thời, việc sử dụng vật liệu CNF ứng dụng làm bản cathode cũng cho thấy các phản ứng thuận nghịch lý tưởng  $\text{LiO}_2$ . Cụ thể, trong quá trình xả đã có sự hình thành, phát triển của sản phẩm xả  $\text{Li}_2\text{O}_2$  dạng torroid và giải phóng  $\text{O}_2$ , ion  $\text{Li}^+$  trong quá trình nạp. Hơn nữa, pin LOB sử dụng điện cực CNF được tổng hợp từ polymer PVDF đạt dung lượng 2.600 mAh/g và chu kỳ xả-nạp là 97 vòng ở điều kiện giới hạn dung lượng 1.000 mAh/g tại cường độ dòng 200 mA/g.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, mã số đề tài 2021.02.113/HĐ-KHCN. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

**LOB:** Pin Lithium-Oxygen  
**CNF:** Sợi nano carbon  
**PVDF:** Polyvinylidene fluoride  
**EDX:** Phổ tán sắc năng lượng tia X  
**XRD:** Nhiễu xạ tia X  
**SEM:** Kính hiển vi điện tử quét

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến kết quả nghiên cứu.

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Đăng Mạnh: Chế tạo điện cực, thực hiện các phép đo phân tích và viết báo.

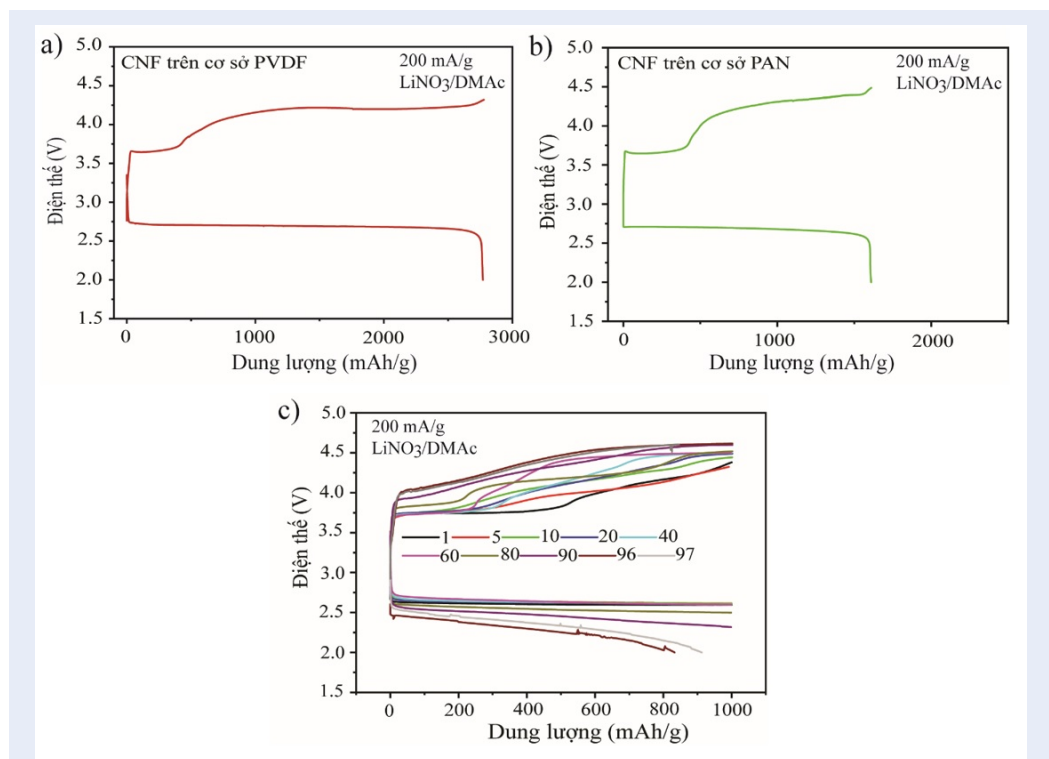
Phạm Hoài Phương: Thiết kế thí nghiệm, xử lý kết quả và tham gia viết báo.

Bùi Trung Hiếu: Tác giả liên hệ, thực hiện kiểm tra và đánh giá nội dung của bài báo.

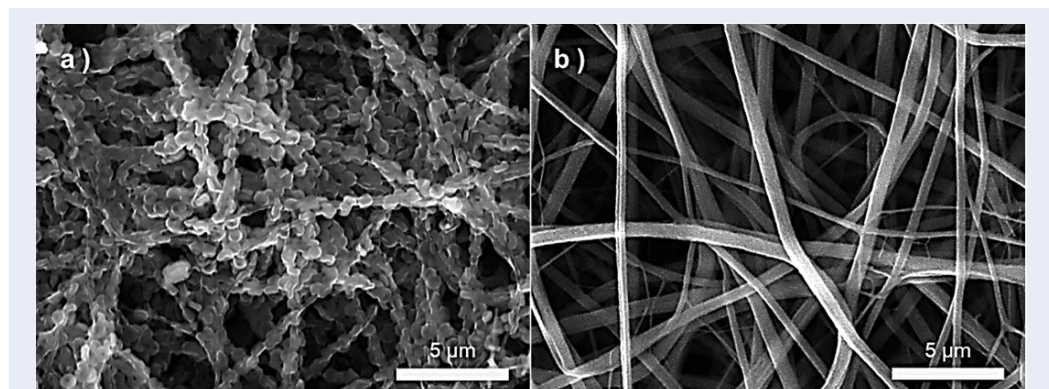
## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater.* 2011;11(1):19-29.
2. Grande L, Paillard E, Hassoun J, Park JB, Lee YJ, Sun YK et al. The lithium/air battery: still an emerging system or a practical reality? *Adv Mater.* Feb 2015;27(5):784-800;PMID: 25645073. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201403064>.

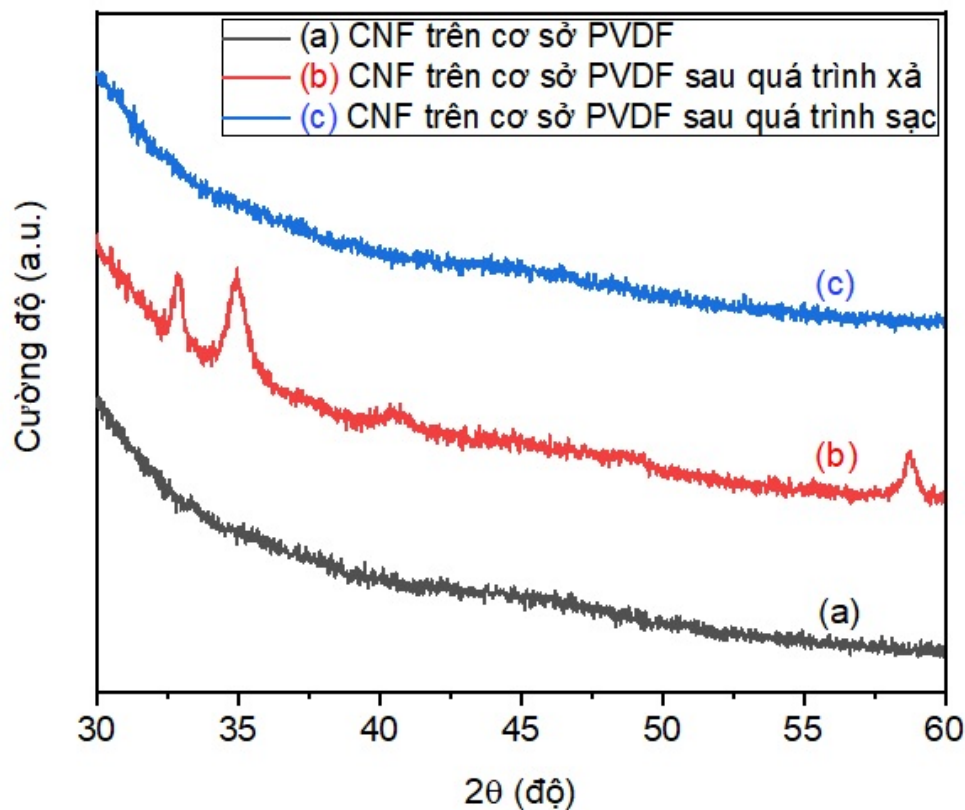
3. Xu S, Yao Y, Guo Y, Zeng X, Lacey SD, Song H et al. Textile inspired lithium-oxygen battery cathode with decoupled oxygen and electrolyte pathways. *Adv Mater.* Jan 2018;30(4):1704907;PMID: 29219204. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201704907>.
4. Choi W, Kim M, Park JO, Kim JH, Choi K, Kim YS et al. Ion-channel aligned gas-blocking membrane for lithium-air batteries [sci rep]. *Sci Rep.* Dec 2017;7(1):12037. doi: 10.1038/s41598-017-12207-8;PMID: 28931866. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12207-8>.
5. Abraham KM, Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *J Electrochem Soc.* Jan 1996;143(1):1-5;Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1836378>.
6. Wang L, Zhang Y, Liu Z, Guo L, Peng Z. Understanding oxygen electrochemistry in aprotic Li-O<sub>2</sub> batteries. *Green Energy Environ.* Jul 2017;2(3):186-203;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.06.004>.
7. Lau KC, Assary RS, Curtiss LA. Aprotic electrolytes in Li-air batteries. *Modern Aspects of Electrochemistry.* 2014:445-66;Available from: [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3_10).
8. Freunberger SA, Chen Y, Peng Z, Griffin JM, Hardwick LJ, Bardé F et al. Reactions in the rechargeable lithium-O<sub>2</sub> battery with alkyl carbonate electrolytes. *J Am Chem Soc.* May 2011;133(20):8040-7;PMID: 21524112. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja2021747>.
9. Lim HK, Lim HD, Park KY, Seo DH, Gwon H, Hong J et al. Toward a lithium-'air' battery: the effect of CO<sub>2</sub> on the chemistry of a lithium-oxygen cell. *J Am Chem Soc.* Jul 2013;135(26):9733-42;PMID: 23758262. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja4016765>.
10. Xu S, Das SK, Archer LA. The Li-CO<sub>2</sub> battery: a novel method for CO<sub>2</sub> capture and utilization. *RSC Adv.* 2013;3(18):6656;Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ra40394g>.
11. Tan P, Wei ZH, Shyy W, Zhao TS, Zhu XB. A nano-structured RuO<sub>2</sub>/NiO cathode enables the operation of non-aqueous lithium-air batteries in ambient air. *Energy Environ Sci.* 2016;9(5):1783-93;Available from: <https://doi.org/10.1039/C6EE00550K>.
12. Zhu XB, Zhao TS, Wei ZH, Tan P, An L. A high-rate and long cycle life solid-state lithium-air battery. *Energy Environ Sci.* 2015;8(12):3745-54;Available from: <https://doi.org/10.1039/C5EE02867A>.
13. Zhou B, Guo L, Zhang Y, Wang J, Ma L, Zhang WH et al. A high-performance Li-O<sub>2</sub> battery with a strongly solvating hexamethylphosphoramide electrolyte and a LiPON-protected lithium anode. *Adv Mater.* Aug 2017;29(30):1701568;PMID: 28585309. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201701568>.
14. Shui J, Lin Y, Connell JW, Xu J, Fan X, Dai L. Nitrogen-doped holey graphene for high-performance rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries. *ACS Energy Lett.* Jul 2016;1(1):260-5.
15. Lu J, Lee YJ, Luo X, Lau KC, Asadi M, Wang HH et al. A lithium-oxygen battery based on lithium superoxide. *Nature.* Jan 2016;529(7586):377-82;PMID: 26751057. Available from: <https://doi.org/10.1038/nature16484>.
16. Liu Q, Sleightholme AES, Shinkle AA, Li Y, Thompson LT. Non-aqueous vanadium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries. *Electrochem Commun.* Dec 2009;11(12):2312-5;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.10.006>.
17. Chen C, Trindade FZ, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. The fracture resistance of a CAD/CAM Resin Nano Ceramic (RNC) and a CAD ceramic at different thicknesses. *Dent Mater.* Sep 2014;30(9):954-62;PMID: 25037897. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.05.018>.
18. Jiang S, Duan G, Zussman E, Greiner A, Agarwal S. Highly flexible and tough concentric triaxial polystyrene fibers. *ACS Appl Mater Interfaces.* Apr 2014;6(8):5918-23;PMID: 24684423. Available from: <https://doi.org/10.1021/am500837s>.



**Hình 5:** Dữ liệu nạp-xả dung lượng tối đa ở chu kỳ đầu của điện cực CNF trên cơ sở PVDF (a), điện cực CNF trên cơ sở PAN tại mật độ dòng 200 mA/g (b) và dữ liệu nạp-xả đẳng dòng của sợi nano CNF (PVDF) với dung lượng giới hạn 1.000 mAh/g tại mật độ dòng 200 mA/g (c)



**Hình 6:** Ảnh SEM của sợi CNF trên cơ sở PVDF sau quá trình xả (a) và sau quá trình sạc ở chu kỳ đầu tiên (b)



Hình 7: Phổ XRD của sợi CNF trong suốt quá trình nạp-xả ở chu kỳ đầu

19. Liu W, Huang C, Jin X. Electrospinning of grooved polystyrene fibers: effect of solvent systems. *Nanoscale Res Lett.* Dec 2015;10(1):949;PMID: 26055481. Available from: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0949-5>.
20. Latthe SS, Terashima C, Nakata K, Fujishima A. Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf. *Molecules.* Apr 2014;19(4):4256-83;PMID: 24714190. Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules19044256>.
21. Stanishevsky AV, Wetuski JD, Yockell-Lelièvre H. Crystallization and stability of electrospun ribbon- and cylinder-shaped tungsten oxide nanofibers. *Ceram Int.* Jan 2016;42(1):388-95; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.122>.
22. Li D, Wang M, Song WL, Yu DG, Bligh SWA. Electrospun Janus beads-On-A-string structures for different types of controlled release profiles of double drugs. *Biomolecules.* Apr 2021;11(5):635;PMID: 33922935. Available from: <https://doi.org/10.3390/biom11050635>.
23. Gao W, Sun L, Fu X, Lin Z, Xie W, Zhang W et al. Enhanced diabetic wound healing by electrospun core-sheath fibers loaded with dimethylxylglycine. *J Mater Chem B.* 2018;6(2):277-88;PMID: 32254170. Available from: <https://doi.org/10.1039/C7TB02342A>.
24. Gernhardt M, Peng L, Burgard M, Jiang S, Förster B, Schmalz H et al. Tailoring the morphology of responsive bioinspired bicomponent fibers. *Macromol Mater Eng.* Jan 2018;303(1):1700248; Available from: <https://doi.org/10.1002/mame.201700248>.
25. Nair AS, Yang S, Zhu P, Ramakrishna S. Rice grain-shaped TiO<sub>2</sub> mesostructures by electrospinning for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun (Camb).* 2010;46(39):7421-3;PMID: 20820506. Available from: <https://doi.org/10.1039/c0cc01490g>.
26. Zheng Y, Gao X, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings. *Soft Matter.* 2007;3(2):178-82;PMID: 32680261. Available from: <https://doi.org/10.1039/B612667G>.
27. Insa R. Drug repositioning: filling the gap. *EBR Eur Biopharm Rev.* 2010(SUMMER):44-8;.
28. Kenry , Lim CT. Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Prog Polym Sci.* Jul 2017;70:1-17; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002>.
29. Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv.* May 2010;28(3):325-47;PMID: 20100560. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>.
30. Zaarour B, Zhu L, Huang C, Jin X. Fabrication of a polyvinylidene fluoride cactus-like nanofiber through one-step electrospinning. *RSC Adv.* 2018;8(74):42353-60;PMID: 35558396. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8RA09257E>.
31. Priya S, Inman DJ, editors. *Energy harvesting technologies.* Boston: Springer US; 2009; Available from: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76464-1>.
32. Bhushan B, Jung YC. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog Mater Sci.* Jan 2011;56(1):1-108; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>.
33. Podgórski A, Bałazy A, Gradoń L. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrat-



- ing aerosol particles in fibrous filters. *Chem Eng Sci.* Oct 2006;61(20):6804-15; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.07.022>.
34. Nalwa HS. A special issue on reviews in biomedical applications of nanomaterials, tissue engineering, stem cells, bioimaging, and toxicity. *J Biomed Nanotechnol.* Oct 2014;10(10):2421-3; PMID: 25992404. Available from: <https://doi.org/10.1166/jbn.2014.2034>.
  35. Mu H, Li C, Bai J, Sun W. In situ synthesis of Cu/CNFs composite catalyst by electrospun nanofibers wrapped copper chloride and applied for Ullmann coupling reaction. *J Mol Struct.* Aug 2018;1165:90-100; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.096>.
  36. Ding B, Wang M, Wang X, Yu J, Sun G. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. *Mater Today (Kidlington).* Nov 2010;13(11):16-27; Available from: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70200-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70200-5).
  37. Xuyen NT, Ra EJ, Geng HZ, Kim KK, An KH, Lee YH. Enhancement of conductivity by diameter control of polyimide-based electrospun carbon nanofibers. *J Phys Chem B.* Oct 2007;111(39):11350-3; PMID: 17850139. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp075541q>.
  38. Zou L, Gan L, Lv R, Wang M, Huang Z, Kang F et al. A Film of porous carbon nanofibers that contain Sn/SnOx nanoparticles in the pores and its electrochemical performance as an anode material for lithium ion batteries. *Carbon.* Jan 2011;49(1):89-95; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.046>.
  39. Teng M, Qiao J, Li F, Bera PK. Electrospun mesoporous carbon nanofibers produced from phenolic resin and their use in the adsorption of large dye molecules. *Carbon.* Jul 2012;50(8):2877-86; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.056>.
  40. Liu F, Hashim NA, Liu Y, Abed MRM, Li K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *J Membr Sci.* Jun 2011;375(1-2):1-27; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.
  41. Parangusan H, Ponnamma D, Al-Maadeed MAA. Stretchable electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO nanofibers as piezoelectric nanogenerators [sci rep]. *Sci Rep.* Dec 2018;8(1):754; PMID: 29335498. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19082-3>.
  42. Lang C, Fang J, Shao H, Ding X, Lin T. High-sensitivity acoustic sensors from nanofibre webs. *Nat Commun.* Sep 2016;7(1):11108; PMID: 27005010. Available from: <https://doi.org/10.1038/ncomms11108>.
  43. Capkova P, Kormunda M, Kolska Z, Trögl J, Munzarova M, Rysanek P. Electrospun antimicrobial PVDF-DTAB nanofibrous membrane for air filtration: effect of DTAB on structure, morphology, adhesion, and antibacterial properties. *Macromol Mater Eng.* Mar 2018;303(3):1700415; Available from: <https://doi.org/10.1002/mame.201700415>.
  44. Zheng H, Yang R, Liu G, Song X, Battaglia VS. Cooperation between active material, polymeric binder and conductive carbon additive in lithium ion battery cathode. *J Phys Chem C.* Feb 2012;116(7):4875-82; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp208428w>.
  45. Lestriez B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries. *C R Chim.* Nov 2010;13(11):1341-50; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.01.018>.
  46. Lee H, Alcoutlabi M, Watson JV, Zhang X. Electrospun nanofiber-coated separator membranes for lithium-ion rechargeable batteries. *J Appl Polym Sci.* 2013;129(4):1939-51; Available from: <https://doi.org/10.1002/app.38894>.
  47. Yang Y, Centrone A, Chen L, Simeon F, Alan Hatton TA, Rutledge GC. Highly porous electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF)-based carbon fiber. *Carbon.* Sep 2011;49(11):3395-403; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.015>.
  48. Chung HJ, Lee DW, Jo SM, Kim DY, Lee WS. Electrospun poly(vinylidene fluoride)-based Carbon nanofibers for Hydrogen Storage. *MRS Proc.* Feb 2004;837:N3.15; Available from: <https://doi.org/10.1557/PROC-837-N3.15>.
  49. Kim M, Yoo E, Ahn W-S, Shim SE. Controlling porosity of porous carbon cathode for lithium oxygen batteries: influence of micro and meso porosity. *J Power Sources.* Jun 2018;389:20-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.080>.
  50. Bui HT, Kim DY, Kim DW, Suk J, Kang Y. Carbon nanofiber@platinum by a coaxial electrospinning and their improved electrochemical performance as a Li–O2 battery cathode. *Carbon.* Apr 2018;130(Y):94-104; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.111>.
  51. Hàn PN, Hiếu BT. Investigating of carbon nanofiber-supported PtSn nanowires and their application in Li-O2 battery. *Jst.* 2020;3(3):6-12; Available from: <https://doi.org/10.55401/jst.v3i3.106>.
  52. Wang M et al. Preparation of PVDF/PVP core-shell nanofibers mats via homogeneous electrospinning. *Polymer (Guildf).* Apr 2014;55(9):2188-96; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.035>.
  53. Rahimpour A, Madaeni SS, Zereshki S, Mansourpanah Y. Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting. *Appl Surf Sci.* May 2009;255(16):7455-61; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.021>.
  54. Zhao G, Zhang X, Cui X, Wang S, Liu Z, Deng L et al. Piezoelectric polyacrylonitrile nanofiber film-based dual-function self-powered flexible sensor. *ACS Appl Mater Interfaces.* May 2018;10(18):15855-63; PMID: 29663804. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02564>.
  55. Murakami M, Matsumoto K, Hagiwara R, Matsuo Y. 13C/19F high-resolution solid-state NMR studies on layered carbon-fluorine compounds. *Carbon.* Nov 2018;138(Y):179-87; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.004>.
  56. Feng W, Long P, Feng YY, Li Y. Two-dimensional fluorinated graphene: synthesis, structures, properties and applications. *Adv Sci (Weinh).* 2016;3(7):1500413; PMID: 27981018. Available from: <https://doi.org/10.1002/advs.201500413>.
  57. Zhu Y, Zhang L, Zhao H, Fu Y. Significantly improved electrochemical performance of CFx promoted by SiO2 modification for primary lithium batteries. *J Mater Chem A.* 2017;5(2):796-803; Available from: <https://doi.org/10.1039/C6TA07919A>.

# Synthesis of carbon nanofibers from electrospun polyvinylidene fluoride nanofibers for cathode electrodes in Li-O<sub>2</sub> batteries

Le Dang Manh<sup>1,2</sup>, Pham Hoai Phuong<sup>2</sup>, Bui Trung Hieu<sup>2,\*</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

PVDF nanofibers were fabricated by the electrospinning method from polyvinylidene fluoride (PVDF) solutions in mixture of DMF and acetone solvents. PVDF fibers were then converted to CNF fibers through the low-temperature chemical stabilization ("dehydrofluorination") before carbonization at 800°C. The free-standing, perforated features of the CNF-based PVDF enabled the CNF to be directly applied as an air cathode in a LOB just after drying, without requiring additional conducting additives or polymeric binders. The interconnected pores between the individual CNFs were estimated to be 2–4 μm. This could prevent the electrode from clogging when the discharge product was formed. With the interstitial voids and a large surface area, the CNF electrode synthesized from polymer PVDF had a capacity of 2,600 mAh/g with a current density of 200 mA/g. Moreover, CNF fibers, synthesized from electrospun PVDF nanofibers containing C–F bonds, could improve the electrode conductivity, forming Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> discharge products with less crystalline properties, leading to overpotential reduction during a discharge. This contributed to the longer cycle life of Li-O<sub>2</sub> batteries using the CNF synthesized from electrospun PVDF nanofibers electrode (97 cycles) compared to the one synthesized from electrospun PAN nanofibers electrode (73 cycles) at a limited capacity of 1,000 mA/h and a current density of 200 mA/g. Their structure and morphology were evaluated by Scanning Electron Microscopy, Fourier-transform infrared Spectroscopy, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, X-ray diffraction, and Raman Spectroscopy.

**Key words:** carbon nanofiber, electrospinning, free-standing, Li-O<sub>2</sub> battery, polyvinylidene fluoride

<sup>1</sup>Faculty of Physics and Engineering Physics, University of Science, VNUHCM, Vietnam

<sup>2</sup>NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University, Vietnam

## Correspondence

**Bui Trung Hieu**, NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University, Vietnam  
Email: bthieu@ntt.edu.vn

## History

- Received: 23-5-2022
- Accepted: 06-9-2022
- Published: 30-9-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i3.1193



## Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Cite this article :** Manh L D, Phuong P H, Hieu B T. **Synthesis of carbon nanofibers from electrospun polyvinylidene fluoride nanofibers for cathode electrodes in Li-O<sub>2</sub> batteries.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 5(3):2193-2202.