

Khảo sát khả năng lưu trữ Li-ion của vật liệu than anthracite (Vàng Danh-Quảng Ninh) ở các nhiệt độ nung khác nhau

Nguyễn Thị Thúy Hằng^{1,2}, Lê Minh Kha^{1,*}, Huỳnh Thị Kim Tuyên², Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2}, Nguyễn Văn Hoàng²



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

TÓM TẮT

Nghiên cứu này khảo sát cấu trúc vật liệu than anthracite (ATC) khai thác từ mỏ than Vàng Danh - Quảng Ninh và khả năng ứng dụng làm điện cực âm cho pin sạc Li-ion. Sau khi được xử lý hóa học loại bỏ tạp chất, vật liệu ATC được nung ở 800 °C, 1000 °C và 1200 °C trong 2 giờ, 3 giờ và 4 giờ. Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy các hạt ATC có hình khối đa diện và có góc cạnh, đặc trưng cho cấu trúc của than ATC. Sau quá trình xử lý hóa học, các tạp chất trong ATC giảm đi đáng kể, đặc biệt là các hợp chất kim loại. Hàm lượng carbon có trong than tăng từ 78,91% ở mẫu thô lên đến 86,94% ở mẫu xử lý hóa học. Về cấu trúc, phổ Raman cho tỷ lệ A_D/A_G giảm dần khi tăng nhiệt độ và tăng thời gian nung mẫu, vì vậy độ mất trật tự của mẫu lớn hơn khi nung ở nhiệt độ thấp và thời gian ngắn. Bên cạnh đó, khoảng cách giữa các lớp hydrocarbon thơm (d_{002}) trong vùng tinh thể thay đổi từ 0,35-0,36 nm, trong khi kích thước tinh thể (L_a) là 3,0-4,1 nm và chiều cao của lớp xếp chồng (L_c) là 1,4-2,0 nm. Vật liệu than ATC có khả năng sử dụng làm điện cực âm cho pin sạc Li-ion với tính thuận nghịch cao (gần 100%) và độ duy trì duy lượng vượt trội (gần 100% sau 40 chu kỳ). Trong các mẫu khảo sát, ATC 8002 có dung lượng thuận nghịch cao nhất đạt 286,3 mAh/g với độ duy trì dung lượng đạt 88,5% sau 40 chu kỳ.

Từ khoá: anthracite, Vàng Danh, pin sạc Li-ion, điện giải carbonate

MỞ ĐẦU

Sự ra đời của pin sạc Li-ion (LIB) đã mang lại sự đột phá trong lĩnh vực lưu trữ và chuyển hóa năng lượng nhờ vào mật độ năng lượng và tuổi thọ cao, độ tự phóng thấp, trọng lượng nhẹ và thân thiện với môi trường. Chúng được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử như điện thoại, đồng hồ thông minh, máy vi tính và xe điện,... Từ khi vật liệu carbon được sử dụng làm điện cực âm thay thế cho kim loại Li từ đầu những năm 1980, dòng pin sạc Li-ion đã thực sự đạt được độ an toàn cao, giá thành thấp do đó vẫn tiếp tục được sử dụng cho đến hiện tại. Vật liệu carbon có ưu điểm là có thể sản xuất với sản lượng lớn, khả năng chống ăn mòn tốt, độ dẫn điện cao và giá thành thấp.¹ Trong đó, graphite là vật liệu được sử dụng phổ biến nhất trong các LIB thương mại. Bên cạnh đó, việc phát triển các tiến chất và công nghệ sản xuất mới nhằm nâng cao sản lượng carbon và giảm giá thành sản phẩm đã trở thành một hướng nghiên cứu mới nhằm đáp ứng nhu cầu ứng dụng trong thực tế.² Than là một trong những nguồn vật liệu tiềm năng để cung cấp carbon với trữ lượng lớn và giá thành rẻ, quy trình xử lý đơn giản, trong đó phải kể đến than anthracite (ATC).³ Đây là một loại than đá rắn, có màu đen bóng, cứng và giòn, có hàm lượng carbon cố định cao nhất (khoảng 86% - 98%), ít tạp chất nhất (lưu huỳnh

và các chất bay hơi) và nhiệt trị cao nhất trong tất cả các loại than.⁴ Trên thế giới, tổng trữ lượng than ATC và than mỡ ước tính đạt trên 400 tỷ tấn, trong đó tập trung nhiều nhất ở Hoa Kỳ, Nga, Trung Quốc, Australia, Ấn Độ,... Việt Nam tuy là nước có trữ lượng than không cao, nhưng là quốc gia xuất khẩu than thứ 9 trên thế giới.⁵ Trữ lượng than ở nước ta đạt khoảng 225 tỷ tấn, trong đó lượng than khai thác nhiều nhất ở Quảng Ninh với sản lượng hàng chục triệu tấn/năm.⁶ Về cơ bản, than ATC có thể được xử lý nhiệt để tạo ra các dạng carbon khác nhau (graphite, carbon cứng) như vật liệu điện cực âm có thể đan cài ion Li^+ . Tuy nhiên, nghiên cứu của Kim và cộng sự cho thấy quá trình graphite hoá xảy ra ở nhiệt độ cao, bắt đầu từ 1600 °C trở lên, tạo thành vật liệu có khả năng làm điện cực âm cho pin sạc Li-ion.⁷ Việc sử dụng lò nung khí trơ và nhiệt độ cao như vậy gây ra tổn thất nhất định về thiết bị và tốn kém trong quá trình vận hành. Trong khi đó, quá trình than hoá ở nhiệt độ thấp hơn (dưới 1200 °C) cũng tạo ra được vật liệu có thể đan cài ion Li^+ . Kim và cộng sự đã chỉ ra rằng than ATC thu được ở Hòn Gai sau khi nung ở 1000-1150 °C có thể đạt được dung lượng đan cài ion Li^+ thuận nghịch ở vùng thế thấp 0-0,12 V đặc trưng cho carbon cứng. Trong đó, dung lượng cao nhất khoảng 370 mAh g^{-1} đối với mẫu nung ở 1100 °C. Ngoài ra, một số nghiên

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

²Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Liên hệ

Lê Minh Kha, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: lmkha@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 20-11-2022
- Ngày chấp nhận: 11-5-2023
- Ngày đăng: 15-5-2023

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i1.1250>



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: Hằng N T T, Kha L M, Tuyên H T K, Phụng L M L, Hoàng N V. **Khảo sát khả năng lưu trữ Li-ion của vật liệu than anthracite (Vàng Danh-Quảng Ninh) ở các nhiệt độ nung khác nhau.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2023, 7(1):2548-2559.

cứu khác cũng cho thấy tiềm năng của vật liệu ATC xử lý nhiệt để làm anode cho pin Li-ion.⁷⁻⁹ Đây cũng là một hướng tiềm năng vì pin sạc Li-ion ngày càng được chú trọng, nếu có thể sử dụng anthracite làm điện cực âm sẽ góp phần làm giảm giá thành của pin sạc Li-ion nói riêng cũng như các thiết bị sử dụng chúng nói chung.

Với mục đích tận dụng nguồn nguyên liệu có sẵn trong nước, biến chúng thành sản phẩm có giá trị, nghiên cứu này thực hiện phân tích cấu trúc và bước đầu khảo sát xử lý nhiệt than anthracite Vàng Danh (Quảng Ninh) để loại tạp chất và tái cấu trúc thành vật liệu có thể sử dụng làm điện cực âm trong pin sạc Li-ion.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Hóa chất

Các hóa chất sử dụng gồm: sodium hydroxide (NaOH, 98%, Merck), hydrochloric acid (HCl, 36%, Xilong), kim loại lithium (Li, 99,9%, MTI), carbon dẫn (C65, Imery), sodium carboxymethyl cellulose (CMC, $M_v = 400000$ g/mol, MTI), dung dịch điện giải thương mại 1,0 M LiPF₆ trong EC/DEC = 50/50 (v/v) (Sigma Aldrich), màng đồng (MTI).

Quy trình xử lý vật liệu

Anthracite thô (ATC THÔ) ban đầu được nghiền bi với tốc độ 1200 vòng/phút trong 45 phút để phá vỡ thành các hạt có kích thước nhỏ hơn, sau đó được rây thô với kích thước lỗ 74 mm và rây tinh với kích thước lỗ 53 mm để loại bỏ các hạt có kích thước lớn. Mẫu than sau đó được xử lý hoá học bằng cách ngâm trong dung dịch NaOH 1 M ở 80 °C trong 20 giờ, tiếp theo là ngâm trong dung dịch HCl 1 M ở 80 °C trong 20 giờ. Sau mỗi giai đoạn, mẫu than được lọc và rửa kỹ bằng nước cất hai lần đến khi nước sau rửa đạt trung tính. Cuối cùng, mẫu than được sấy khô trong tủ sấy chân không ở 80 °C trong 12 giờ để loại bỏ hoàn toàn lượng nước còn sót lại. Mẫu than sau khi xử lý hóa học (ATC XLHH) được nung trong môi trường Ar với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút từ nhiệt độ phòng đến các nhiệt độ được khảo sát là 800 °C, 1000 °C hoặc 1200 °C với thời gian 2, 3 hoặc 4 giờ. Các mẫu ATC được nung ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau được kí hiệu lần lượt là ATC 8002, ATC 8003, ATC 8004, ATC 10002, ATC 10003, ATC 1004, ATC 12002, ATC 12003, ATC 12004.

Quy trình tạo màng điện cực

Màng điện cực được chế tạo bằng cách phối trộn vật liệu hoạt điện (than anthracite, graphite, hoặc carbon cứng - HC), carbon dẫn C65 và chất kết dính CMC

với tỷ lệ khối lượng là 90:5:5 (wt.%). Hỗn hợp được phân tán trong nước và trộn đều đến khi đạt được hỗn hợp đồng nhất. Hỗn hợp điện cực được phủ lên lá kim loại đồng bằng phương pháp doctor blade. Lá kim loại đồng sau đó được sấy khô trong tủ sấy chân không ở 80 °C trong 12 giờ và đục thành điện cực hình tròn với đường kính 12,7 mm phù hợp với pin cúc áo CR2032.

Phân tích hình thái thành phần và cấu trúc vật liệu

Hình thái ATC được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Hitachi S-4800 với thế gia tốc 10,0 keV. Thành phần than thô và xử lý hóa học được đánh giá bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được tích hợp trên thiết bị SEM. Ngoài ra, tương quan hàm lượng các tạp chất trong mẫu than được đánh giá thông qua phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) thực hiện trên thiết bị Shimadzu EDX-800. Sự suy giảm khối lượng vật liệu theo nhiệt độ được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trên máy Labsys Evo, thực hiện trong môi trường khí trơ Argon từ nhiệt độ phòng đến 1100 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút. Sự thay đổi về cấu trúc vật liệu than ở các điều kiện nung mẫu khác nhau được đánh giá thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D8 – ADVANCED, sử dụng bước sóng CuK α_1 ($\lambda = 0,15418$ nm), góc quét $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$, bước quét 0,020 °/bước và thời gian mỗi bước quét 0,25 giây, độ mất trật tự trong mẫu được đánh giá bằng tán xạ tán xạ Raman trên thiết bị Horiba XploRA™ PLUS sử dụng nguồn laser kích thích Ar⁺ ($\lambda = 532$ nm).

Phân tích điện hóa

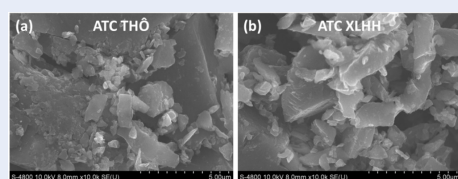
Mô hình pin cúc áo CR2032 được sử dụng để đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu, trong đó điện cực làm việc là các điện cực ATC cần khảo sát, điện cực đối là Li kim loại. Ở giữa hai điện cực là màng ngăn polyethylene được thấm ướt bằng dung dịch điện giải 1,0 M LiPF₆ trong EC/DMC. Tất cả quá trình lắp ráp được thực hiện trong tủ thao tác khí trơ Ar với nồng độ O₂ và H₂O được kiểm soát dưới 1 ppm.

Khả năng lưu trữ ion Li⁺ của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp phóng sạc dòng cố định (GCPL) với mật độ dòng C/10 (C = 372 mAh/g), trong vùng thế 0,01–2,0 V (so với Li⁺/Li). Khả năng tương thích với mật độ dòng khác nhau được thực hiện trong vùng thế tương tự với mật độ dòng thay đổi từ C/10, C/5, C/2 đến 1C. Phép đo được thực hiện trên thiết bị kiểm tra pin LANHE CT2001A (Trung Quốc). Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trong vùng thế 0,01–2,0 V (so với Li⁺/Li) với tốc độ quét 10 mV/s trên thiết bị điện hóa đa năng MGP-2 (BioLogic, Pháp).

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Phân tích hình thái, thành phần và cấu trúc vật liệu

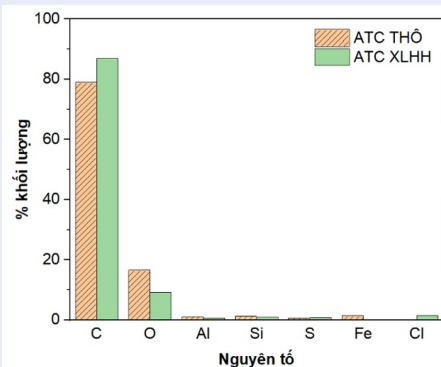
Vật liệu ATC sau khi nghiền cơ học có hình khối đa diện nhiều góc cạnh với các bề mặt phẳng, là kết quả quá trình nghiền bi (Hình 1a-b). Các hạt có kích thước không đều trong khoảng 1-10 mm, gồm những hạt nhỏ bám xung quanh những hạt vật liệu có kích thước lớn. Quá trình xử lý hóa học không làm thay đổi nhiều về hình thái của hạt ATC nhưng giúp loại bỏ các hạt kích thước nhỏ cũng như các tạp chất có trong mẫu than.



Hình 1: Hình thái vật liệu: (a) ATC THỎ và (b) ATC XLHH.

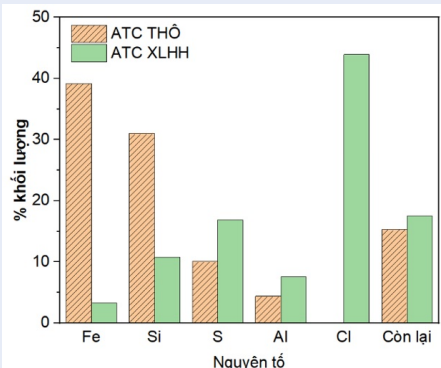
Kết quả phân tích EDX cho thấy than thô ban đầu chứa chủ yếu là carbon (Hình 2). Ngoài ra, một số tạp chất khác cũng có thể thấy được như hợp chất của Al, Fe, Si, S và O. Chúng là những thành phần xuất hiện trong quá trình hình thành các mỏ than, có thành phần và hàm lượng tùy thuộc vào vị trí địa lý của mỏ than. Sau quá trình xử lý hóa học, các tạp chất này đã được loại bỏ một phần lớn, đặc biệt là các hợp chất của sắt. Kết quả tính toán thành phần phần trăm theo khối lượng nguyên tố trong mẫu theo phương pháp EDX cho thấy than ATC Vàng Danh - Quảng Ninh có hàm lượng carbon khá cao (chiếm 78,91% về khối lượng) và tăng lên đáng kể đạt 86,94% khi được xử lý tạp chất bằng phương pháp hóa học.

Phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF) được sử dụng để đánh giá sự tương quan các nguyên tố tạp chất trong mẫu ATC thô và sau khi xử lý hóa học (Hình 3). Trong khi hàm lượng Fe ở mẫu ATC THỎ là cao nhất, chiếm 39,2% thì sau quá trình xử lý hóa học, tỷ trọng của Fe đã giảm xuống thấp nhất so với các nguyên tố còn lại, chỉ còn lại 3,3%. Điều này phù hợp với kết quả phân tích EDX và khẳng định quá trình xử lý hóa học đã loại bỏ phần lớn tạp chất Fe ban đầu. Ngoài Fe, trong mẫu than thô ban đầu còn chứa một lượng tạp chất của các nguyên tố Si, S, Al và một lượng nhỏ các nguyên tố khác (Ni, Cr, Mn,...). Bốn nguyên tố Fe, Si, S, và Al là các nguyên tố thường xuất hiện trong các mỏ than tự nhiên, vì vậy chúng chiếm hàm lượng lớn nhất trong mẫu than thô.¹⁰ Sau khi xử



Hình 2: Thành phần các nguyên tố trong mẫu than tính toán từ phương pháp EDX.

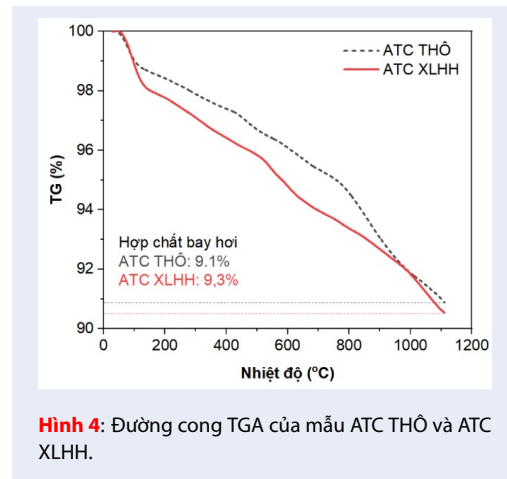
lý hóa học, hàm lượng Cl tăng lên đáng kể, nguyên nhân do còn một lượng HCl dư do quá trình lọc còn lẫn trong mẫu. Tuy nhiên trong quá trình nung ở các điều kiện khảo sát, lượng Cl này đã bay hơi ra khỏi mẫu và không làm ảnh hưởng đến cấu trúc cũng như tính chất điện hóa của ATC.



Hình 3: Tương quan hàm lượng các tạp chất phân tích từ phương pháp XRF.

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của mẫu ATC THỎ và ATC XLHH trong môi trường Ar được thể hiện trong Hình 4. Khi tăng nhiệt độ đến 180 °C, mẫu ATC THỎ giảm 1,5% về khối lượng, trong khi mẫu ATC XLHH giảm 2,1%. Sự suy giảm này là do sự bay hơi nước và một số hợp chất dễ bay hơi/phân hủy thoát khỏi mẫu. Khi nhiệt độ lên đến 1100 °C, khối lượng của hai mẫu đều giảm đi đáng kể. Sự suy giảm này do sự phân hủy nhiệt của các hợp chất hữu cơ thành các khí H₂, CH₄, CO, CO₂, hydrocarbon.¹¹ Tại 1100 °C, khối lượng ATC THỎ đạt 91,0% tức là đã hụt khối 9,0%, trong khi khối lượng ATC XLHH đạt 90,7%, tức là đã hụt khối 9,3%. Kết quả phân tích

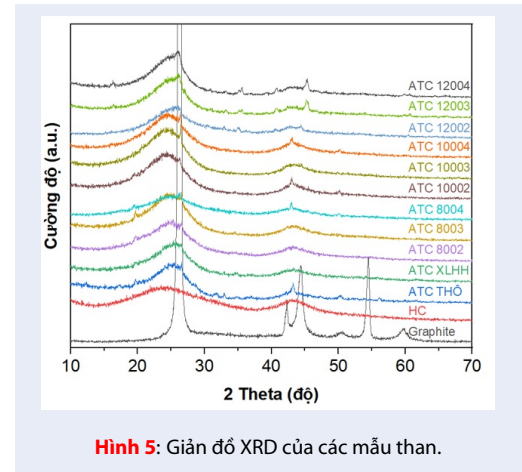
nhệt của hai mẫu ATC THỔ và ATC XLHH cho thấy khi nhiệt độ tăng lên, một số hợp chất bay hơi đã thoát ra khỏi vật liệu than ban đầu, từ đó làm thay đổi độ trật tự về cấu trúc của than.



Hình 4: Đường cong TGA của mẫu ATC THỔ và ATC XLHH.

Kết quả XRD của các mẫu graphite, carbon cứng (HC) và than ATC nung ở các điều kiện khác nhau được thể hiện ở Hình 5. Giản đồ XRD của mẫu graphite có các peak tại các vị trí $2\theta = 26,4^\circ, 42,4, 44,5^\circ$ và $54,5^\circ$, lần lượt tương ứng với sự nhiễu xạ của các mặt mạng (002), (100), (101) và (004). Các peak nhiễu xạ có cường độ cao và sắc nét chứng tỏ graphite có độ tinh thể hóa cao. Trong khi đó, HC có tín hiệu nhiễu xạ ở $2\theta = 25^\circ$ và 43° , lần lượt tương ứng với sự nhiễu xạ của các mặt mạng (002) và (100). Các peak nhiễu xạ bầu, trải rộng và có cường độ thấp chứng tỏ cấu trúc HC mất trật tự. Các mẫu than khảo sát đều có đỉnh ở góc nhiễu xạ $2\theta = 25^\circ$ ứng với mặt mạng (002), ngoài ra còn có một dải phụ g tại vị trí $2\theta = 20^\circ$ ứng với sự nhiễu xạ của các liên kết chéo sắp xếp đặc khít trong than ATC.¹² Sau khi carbon hóa, tín hiệu nhiễu xạ ở $2\theta = 25^\circ$ ngày càng mở rộng và sắc nét, kèm theo đó góc này có xu hướng dịch chuyển về bên phải và cường độ tăng khi tăng dần nhiệt độ, chứng tỏ cấu trúc của ATC đã có sự thay đổi khi chịu sự tác động của nhiệt độ theo thời gian. Trong nghiên cứu của Kim và cộng sự cũng đã chỉ ra rằng than ATC được lấy từ Hòn Gai, Việt Nam có đỉnh ở góc nhiễu xạ $2\theta = 25^\circ$, đỉnh này trở nên sắc nét ở 1200°C và khi xử lý nhiệt trên 1600°C thì đỉnh này dịch chuyển đến vị trí $2\theta = 26,3^\circ$. Ngoài ra, tác giả cũng cho rằng vị trí địa lý không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc của các mỏ than ở Việt Nam.⁷

Cấu trúc tinh thể/vô định hình của vật liệu ATC tổng hợp ở các điều kiện khác nhau được mô tả thông qua các thông số cấu trúc (Bảng 1), bao gồm khoảng cách giữa các lớp (d_{002}), kích thước tinh thể (L_a), chiều cao



Hình 5: Giản đồ XRD của các mẫu than.

lớp xếp chồng (L_c), số lớp trung bình trên mỗi tinh thể (N), số nguyên tử carbon trung bình trên mỗi lớp hydrocarbon thơm (n). Các thông số này được đưa ra dựa trên kết quả phân tách các peak trong vùng $15^\circ - 32^\circ$ (Hình 6) và tính toán dựa trên các công thức sau:¹¹

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

$$N = 1 + \frac{L_c}{d_{002}} \quad (3)$$

$$n = 0,32N^2 \quad (4)$$

trong đó:

λ là bước sóng nguồn nhiễu xạ Cu ($0,15418 \text{ nm}$)

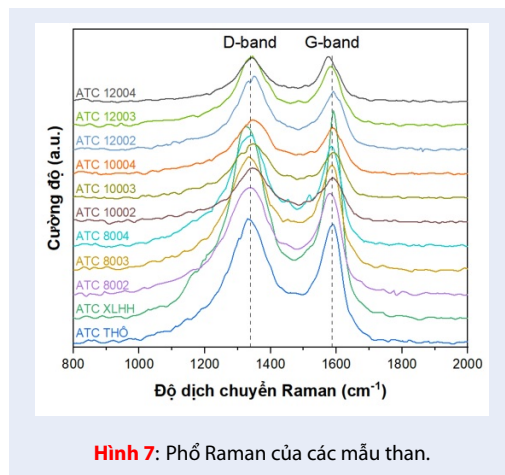
$K = 1,84 (L_a), K = 0,9 (L_c)$

θ là độ rộng góc của đỉnh nhiễu xạ ở nửa cường độ cực đại

Các mẫu ATC khảo sát có khoảng cách giữa các lớp d_{002} nằm trong khoảng $0,350 \text{ nm} - 0,356 \text{ nm}$, kích thước tinh thể $3,0 \text{ nm} - 4,1 \text{ nm}$ và chiều cao của lớp xếp chồng từ $1,4 \text{ nm} - 2,0 \text{ nm}$, mỗi tinh thể gồm khoảng 5 đến 6 lớp hydrocarbon thơm xếp chồng lên nhau. Khoảng cách giữa các lớp của ATC lớn hơn graphite và nhỏ hơn HC. Khi nhiệt độ nung tăng dần, khoảng cách giữa các lớp có xu hướng giảm nhẹ, kích thước tinh thể và chiều cao lớp xếp chồng tăng lên đột ngột, điều này chứng tỏ có sự sắp xếp lại và phát triển tinh thể khi tăng dần nhiệt độ. Bên cạnh đó, khi tăng thời gian nung, khoảng cách giữa các lớp thay đổi không đáng kể, kích thước tinh thể và chiều cao lớp xếp chồng có xu hướng tăng. Tuy nhiên, sự thay đổi về các thông số cấu trúc này là không đáng kể, chứng tỏ tác động thời gian nung mẫu đến cấu trúc vật liệu nhỏ hơn tác động của nhiệt độ nung mẫu.

Bảng 1: Thông số cấu trúc của các vật liệu than.

Mẫu	Nhiệt độ nung (°C)	Thời gian nung (h)	d_{002} (nm)	L_a (nm)	L_c (nm)	$N_{average}$	n	A_D/A_G
Graphite	-	-	0,3379	3,39	1,66	5,902	11	-
HC	-	-	0,3649	3,37	1,65	5,522	10	-
ATC THỒ	-	-	0,3536	3,38	1,65	5,673	10	2,78
ATC XLHH	-	-	0,3522	3,21	1,57	5,462	10	2,83
ATC 8002	800	2	0,3553	3,03	1,48	5,178	9	3,89
ATC 8003	800	3	0,3554	3,15	1,54	5,333	9	3,13
ATC 8004	800	4	0,3550	3,24	1,59	5,470	10	2,98
ATC 10002	1000	2	0,3587	3,31	1,62	5,508	10	3,54
ATC 10003	1000	3	0,3554	3,29	1,61	5,529	10	3,05
ATC 10004	1000	4	0,3554	3,35	1,64	5,616	10	2,52
ATC 12002	1200	2	0,3518	3,42	1,67	5,760	11	2,88
ATC 12003	1200	3	0,3522	4,02	1,97	6,586	14	2,00
ATC 12004	1200	4	0,3514	4,02	1,97	6,602	14	1,57



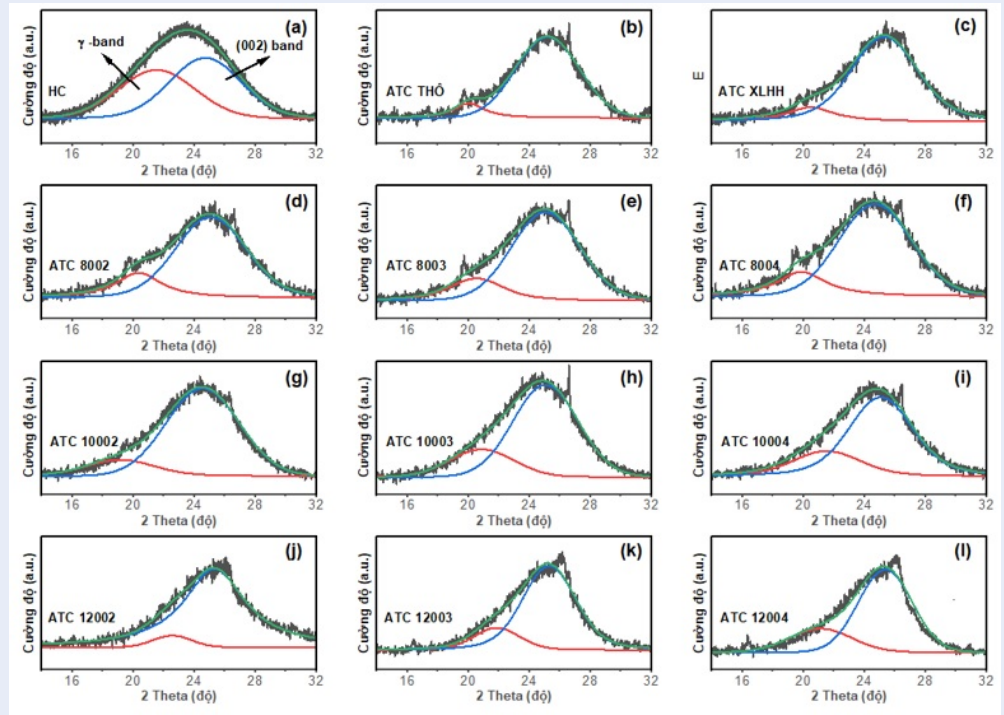
Hình 7: Phổ Raman của các mẫu than.

Phổ tán xạ Raman (Hình 7) thể hiện hai peak bầu đặc trưng ở số sóng 1340 cm^{-1} và 1587 cm^{-1} , tương

ứng với dải D (dải carbon vô định hình) và dải G (dải graphite tinh thể), ngoài ra còn xuất hiện thêm hai dải D3 band (dải liên kết với carbon vô định hình) và dải D4 band (dải liên quan đến quá trình trans-polyacetylene) (Hình 8). Kết quả này phù hợp với công bố của Li và cộng sự.¹³ Khi tăng nhiệt độ nung, tỷ lệ A_D/A_G giảm dần, chứng tỏ ở nhiệt độ nung càng cao thì cấu trúc tinh thể càng ổn định. Khi tăng thời gian lưu mẫu ở nhiệt độ cao, độ mất trật tự cũng giảm đi, chứng tỏ thời nung cũng làm ảnh hưởng đến cấu trúc của ATC. Các kết quả này phù hợp với kết quả XRD.

Phân tích tính chất điện hóa

Đường cong phóng sạc chu kỳ đầu tiên của các mẫu được thể hiện trong Hình 9a-d và giá trị dung lượng riêng, hiệu suất Coulomb (CE) theo chu kỳ được thể hiện trong Hình 10a-d. Trong chu kỳ đầu tiên, dung lượng phóng của ATC cao hơn nhiều so với dung

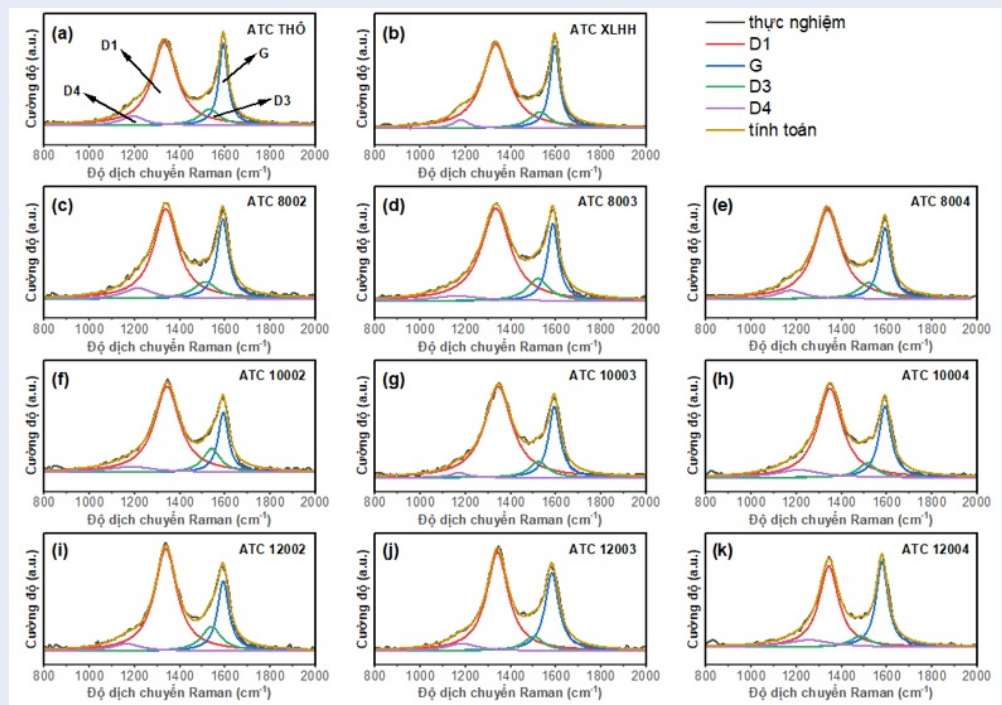


Hình 6: Kết quả phân tích peak nhiễu xạ tia X trong vùng $15^{\circ} - 32^{\circ}$: (a) HC, (b) ATC THỎ, (c) ATC XLHH, (d) ATC 8002, (e) ATC 8003, (f) ATC 8004, (g) ATC 10002, (h) ATC 10003, (i) ATC 10004, (j) ATC 12002, (k) ATC 12003 và (l) ATC 12004.

lượng sạc, dẫn đến hiệu suất Coulomb ở chu kỳ đầu tiên của ATC thấp (51,8-77,6%). Nguyên nhân là do ở chu kỳ đầu tiên, điện cực hoạt tính khi tiếp xúc với chất điện giải sẽ khử chất điện giải song song với quá trình phản ứng điện hóa, từ đó tiêu thụ một lượng Li^+ bất thuận nghịch để phản ứng tạo lớp liên diện điện cực - điện giải rắn (SEI). Khi lớp SEI được hình thành, quá trình này khử chất điện giải trở nên không đáng kể, vì vậy hiệu suất Coulomb ở những chu kỳ sau đạt gần 100%. Đường cong phóng sạc của các vật liệu khảo sát bao gồm hai vùng đặc trưng: vùng thể dốc và vùng thể phẳng, tương ứng với quá trình hấp phụ và đan cài ion Li^+ vào bên trong cấu trúc vật liệu.¹⁴ Vật liệu có độ mất trật tự và lỗ xốp càng nhiều thì khả năng lưu trữ ion Li^+ thông qua quá trình hấp phụ càng lớn. Ngược lại, cấu trúc có miền tinh thể càng lớn (L_a , L_c , n , N càng lớn) thì khả năng đan lưu trữ ion Li^+ vào trong vùng đan cài càng lớn. Tuy nhiên, khoảng cách giữa các lớp phải phù hợp cho ion Li^+ đan cài vào ($\sim 0,335$ nm).¹⁵ Đối với graphite, dung lượng gây ra bởi vùng thể dốc gần như không đáng kể vì cấu trúc của graphite có độ trật tự cao, bao gồm các lớp graphene sắp xếp song song nhau với khoảng cách 0,335 nm (15), do đó dung lượng của vật liệu tập

trung vào quá trình đan cài của ion Li^+ vào giữa các lớp graphene trong cấu trúc graphite.

Trong suốt 40 chu kỳ phóng sạc, độ duy trì dung lượng của các mẫu ATC hầu như đạt 100%, chứng tỏ cấu trúc than ít bị biến đổi, vì thế quá trình lưu trữ và phóng thích ion Li^+ ở mỗi chu kỳ có độ thuận nghịch cao, phù hợp với giá trị hiệu suất Coulomb. Ở nhiệt độ càng thấp, sự thay đổi về thời gian nung mẫu gây nên sự cách biệt về dung lượng của vật liệu. Khi nhiệt độ tăng lên đến 1200 °C, sự khác biệt về thời gian nung mẫu không còn ảnh hưởng đáng kể đến khả năng lưu trữ ion Li^+ . Vì vậy ở nhiệt độ cao, cấu trúc than dần ổn định và biến đổi chậm hơn so với ở nhiệt độ thấp. Nhìn chung, các mẫu than được xử lý nhiệt có dung lượng riêng cao hơn các mẫu than thô ban đầu, chứng tỏ cấu trúc than đã có sự biến đổi theo hướng có lợi cho quá trình lưu trữ ion Li^+ . Bên cạnh đó, khi nhiệt độ nung tăng lên, dung lượng thuận nghịch có xu hướng giảm nhẹ. Nguyên nhân là do khi nhiệt độ tăng, độ trật tự của các mẫu than tăng lên, vì vậy lượng Li^+ hấp phụ ở các vị trí khuyết tật/lỗ xốp cấu trúc giảm xuống, từ đó dung lượng ở vùng hấp phụ ở vùng thể cao bị giảm. Mặc dù làm giảm dung lượng, nhưng điều này vẫn có lợi vì khi tăng dung lượng ở vùng đan cài sẽ làm giảm thể hoạt động trung bình



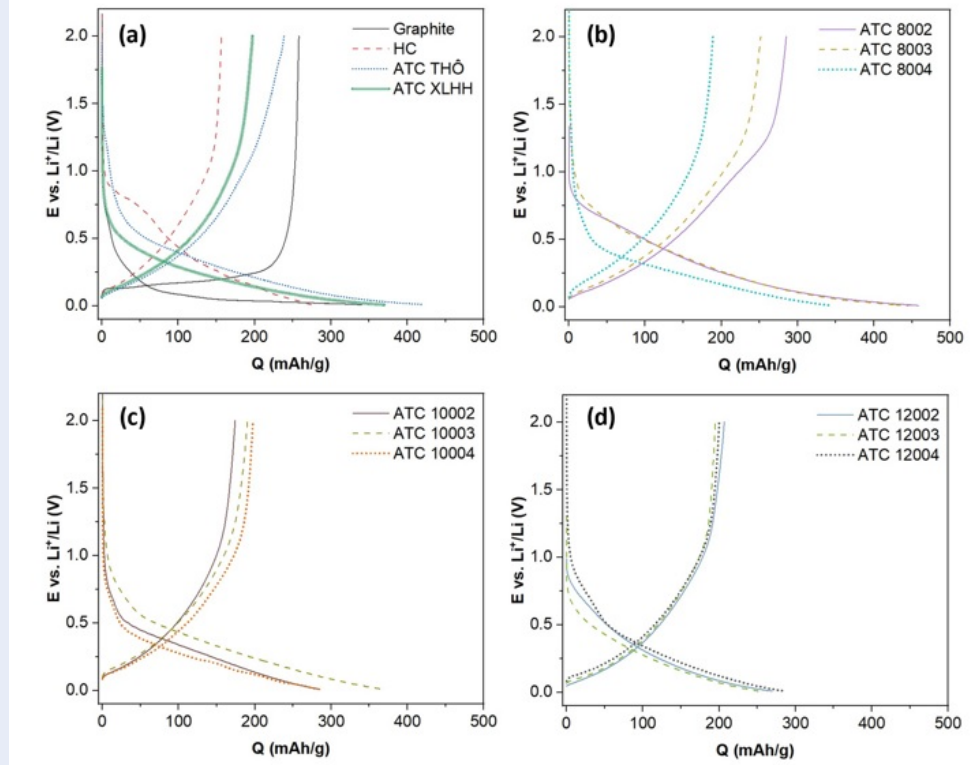
Hình 8: Kết quả phân tách peak dao động Raman trong vùng $800-2000\text{ cm}^{-1}$: (a) HC, (b) ATC THỎ, (c) ATC XLHH, (d) ATC 8002, (e) ATC 8003, (f) ATC 8004, (g) ATC 10002, (h) ATC 10003, (i) ATC 10004, (j) ATC 12002, (k) ATC 12003 và (l) ATC 12004.

của vật liệu điện cực âm, từ đó đáp ứng yêu cầu của điện cực âm sử dụng trong pin sạc Li-ion.

Ngược lại, khi nhiệt độ nung tăng, giá trị kích thước tinh thể (L_a) cũng tăng theo, từ đó giúp khả năng đan cài ở vùng phẳng tăng lên, dẫn đến khả năng đan cài của Li^+ vào vùng tinh thể tăng khi tăng nhiệt độ nung. Điều này xảy ra một cách tương tự khi thời gian nung mẫu tăng lên. Trong số tất cả các mẫu than ATC khảo sát, ATC 8002 là mẫu có dung lượng cao nhất, đạt 286,3 mAh/g sau chu kỳ đầu tiên. Nguyên nhân là do ở nhiệt độ 800 °C và trong khoảng thời gian ngắn (2 giờ), các quá trình phản ứng, thoát khí còn đang diễn ra, từ đó cấu trúc còn nhiều lỗ xốp và khuyết tật. Do đó, phần đóng góp dung lượng đến từ vùng thể dốc là đáng kể. Tuy nhiên, điều này cũng dẫn đến hiệu suất CE chu kỳ đầu tiên của ATC 8002 thấp (62,2%) và dung lượng duy trì sau 40 chu kỳ thấp hơn các mẫu còn lại (88,5%). Trong khi đó, mặc dù các mẫu nung ở nhiệt độ và thời gian cao hơn có dung lượng thuận nghịch thấp hơn ATC 8002, tuy nhiên hiệu suất Coulomb chu kỳ đầu và độ duy trì dung lượng sau 40 chu kỳ là lớn hơn. Cụ thể, mẫu ATC 12002 có dung lượng thuận nghịch đạt 215,8 mAh/g với hiệu suất Coulomb chu kỳ đầu tiên là 76,7% và duy trì được 95,5% dung lượng sau 40 chu kỳ.

Khi so với graphite thương mại, mặc dù vật liệu ATC có độ duy trì dung lượng cao nhưng giá trị dung lượng thuận nghịch vẫn còn kém hơn (dung lượng của graphite đo được là 300 mAh/g). Điều này chứng tỏ cấu trúc than ATC xử lý ở nhiệt độ thấp vẫn chưa hiệu quả so với cấu trúc graphite, tuy nhiên vẫn có khả năng đan cài tốt ion Li^+ mà không đòi hỏi quy trình xử lý và thiết bị phức tạp như ở vật liệu graphite. Vật liệu carbon cứng bao gồm các miền tinh thể tương tự graphite nhưng có kích thước nhỏ, các tinh thể này sắp xếp định hướng khác nhau trong không gian tạo thành các lỗ xốp kích thước nano¹⁶, khả năng lưu trữ ion Li^+ kém hơn so với vật liệu than ATC. Điều này có thể do khoảng cách giữa các vị trí hoạt động trong HC lớn hơn ATC và graphite, không phù hợp chứa ion Li^+ . Thay vào đó, HC lại phù hợp với dòng pin sạc Na-ion với bán kính ion Na^+ lớn hơn, trong khi graphite thì ngược lại.

Khả năng duy trì dung lượng ở các mật độ dòng phóng sạc của vật liệu than ATC nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ được thể hiện ở Hình 11. ATC 1002 có dung lượng thấp và khả năng duy trì dung lượng tại các mật độ dòng cao là thấp nhất trong tất cả các mẫu. ATC 8002 có dung lượng cao nhất tại mật độ dòng tiêu chuẩn C/10 (278,8 mAh/g), tuy nhiên khi

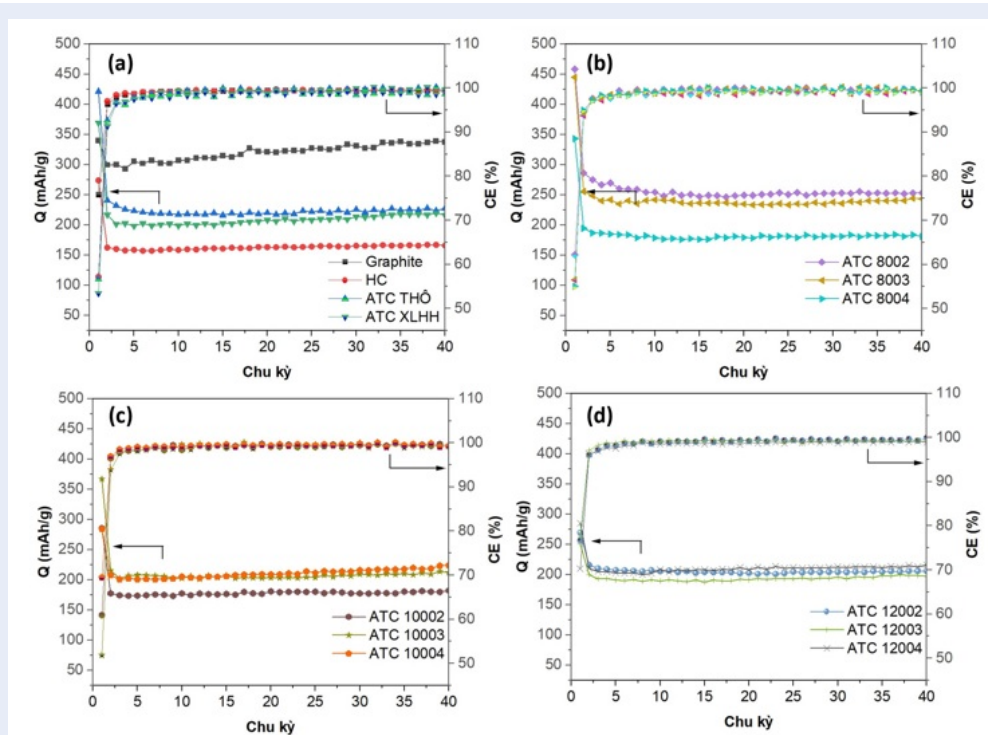


Hình 9: Dung lượng phóng xạ chu kỳ đầu của các mẫu: (a) graphite, HC, ATC TH0, ATC XLHH, (b) ATC nung ở 800 °C, (c) ATC nung ở 1000 °C, và (d) ATC nung ở 1200 °C.

mật độ dòng tăng, độ duy trì dung lượng kém nhất trong tất cả các mẫu (dung lượng ở 1C chỉ đạt 24,9% so với dung lượng ban đầu). Trong khi đó, ATC TH0 có dung lượng ban đầu ở C/10 thấp hơn (240,5 mAh/g) nhưng độ duy trì dung lượng ở mật độ dòng cao là lớn nhất trong tất cả các mẫu, đạt 43,7% ở mật độ dòng 1C. Điều này được giải thích là do quá trình nung mẫu ở 800-1200 °C ở thời gian thấp, vật liệu xuất hiện các lỗ trống và các vi lỗ xốp. Diện tích tiếp xúc của điện giải tại các mẫu này lớn hơn, hình thành lớp liên diện pha rắn nhiều hơn so với mẫu ATC TH0, từ đó cản trở ion Li^+ di chuyển và làm giảm dung lượng tại mật độ dòng cao.

Đường cong CV của graphite, HC và ATC 8002 được thể hiện trong Hình 12. Trong cả ba mẫu, mật độ dòng ở chu kỳ đầu tiên ở quá trình phóng đều lớn hơn so với chu kỳ thứ hai, chứng tỏ có phản ứng phụ xảy ra và hình thành lớp SEI, từ đó làm hiệu suất Coulomb ở chu kỳ đầu tiên của các mẫu thấp hơn so với các chu kỳ tiếp theo (Hình 10). Tuy nhiên, sự khác biệt này ở graphite (Hình 12-a) nhỏ hơn ở HC (Hình 12-b) và ATC 8002 (Hình 12-c), dẫn đến hiệu suất Coulomb ở chu kỳ đầu tiên của graphite (75,6%) cao hơn HC (57,2%) và ATC 8002 (62,2%). Ngoài ra, tín hiệu dòng

ở vùng thế cao ở graphite thấp hơn so với HC và ATC 8002, chứng minh phần đóng góp dung lượng ở vùng này là thấp, phù hợp với kết quả phóng xạ dòng cố định đã thảo luận ở trên. Ở vùng thế thấp, graphite thể hiện các peak liên tiếp nhau, tương ứng với từng giai đoạn đan cài ion Li^+ vào cấu trúc tinh thể graphite. Đối với vật liệu HC và ATC 8002, dạng đường cong CV gồm hai vùng đặc trưng: vùng phẳng ở điện thế cao và vùng tín hiệu peak ở thế thấp, lần lượt đặc trưng cho quá trình hấp phụ và đan cài của ion Li^+ vào cấu trúc HC/ATC. Tỷ lệ cường độ peak/vùng phẳng thấp ở HC/ATC chứng tỏ phần đóng góp của vùng hấp phụ vào dung lượng của HC/ATC là đáng kể, do đó không thể phân biệt rõ ràng vùng thế phẳng và vùng thế dốc ở đường cong phóng xạ (Hình 10). Điều này là phù hợp với vật liệu HC/ATC có cấu trúc vô định hình như đã thảo luận ở phần XRD và Raman ở trên. Ngoài ra, giai đoạn đan cài Li^+ ở HC/ATC không trải qua nhiều giai đoạn rõ rệt như ở vật liệu graphite. Khi so sánh với đường cong CV của HC, vùng tín hiệu đan cài của ATC cao hơn, từ đó dung lượng thuận nghịch thu được qua trình phóng xạ là cao hơn.



Hình 10: Dung lượng và hiệu suất Coulomb theo chu kỳ của các mẫu: (a) graphite, HC, ATC TH0, ATC XLHH, (b) ATC nung ở 800 °C, (c) ATC nung ở 1000 °C, và (d) ATC nung ở 1200 °C.

KẾT LUẬN

Anthracite là một trong những vật liệu carbon có khả năng lưu trữ ion Li^+ với hiệu suất CE cao (gần 100%) và độ duy trì dung lượng tốt, dung lượng riêng đạt 181,0-253,3 mAh/g trong hệ điện giải 1,0 M LiPF_6 trong EC/DEC qua 40 chu kỳ khảo sát tùy thuộc vào nhiệt độ và thời gian nung. Mẫu ATC 8002 là mẫu có dung lượng cao nhất 286,3 mAh/g và dung lượng duy trì đạt 88,5%. Qua các phương pháp phân tích hình thái, thành phần và cấu trúc vật liệu cho thấy ATC có hình khối đa diện nhiều góc cạnh, bao gồm các hạt có kích thước khoảng 1-10 mm, cấu trúc bất trật tự bao gồm các vùng tinh thể và vô định hình, đồng thời nhận thấy nhiệt độ và thời gian nung đã tác động đến cấu trúc vật liệu. Mặc dù dung lượng riêng của mẫu ATC cao hơn carbon cứng nhưng vẫn còn thấp hơn graphite. Do vậy để cải thiện dung lượng riêng, nghiên cứu tiếp theo của tác giả sẽ thực hiện khảo sát điều kiện nung ATC với các nhiệt độ cao hơn và thời gian nung dài hơn.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2021-13.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

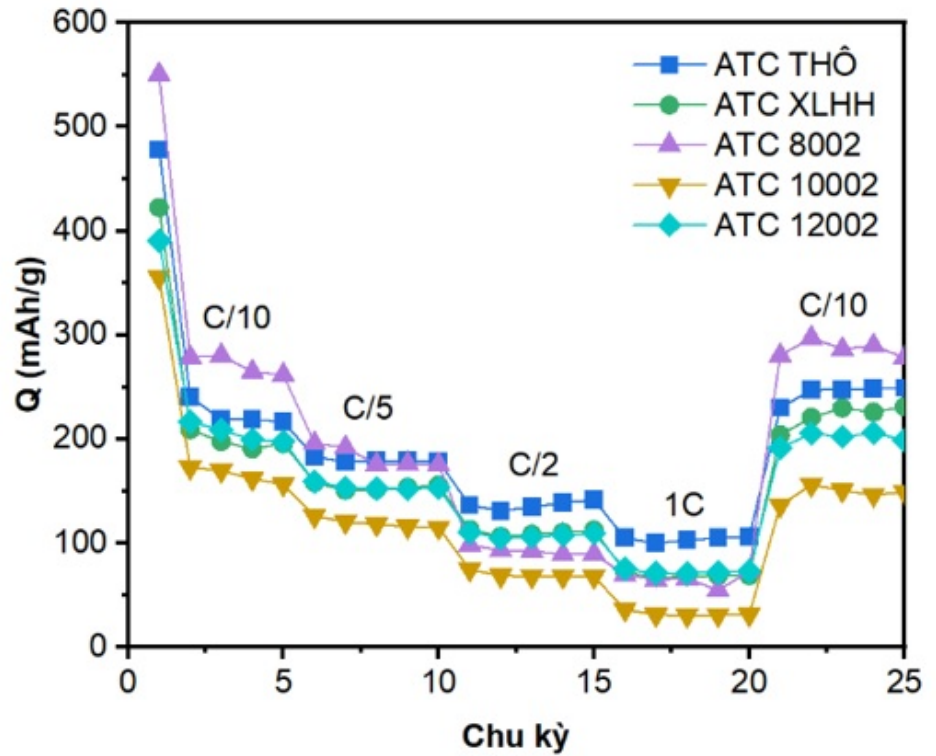
ATC Anthracite
 C65 Carbon Super P (C65)
 CMC Sodium carboxymethyl cellulose
 CV Quét thế vòng tuần hoàn
 DEC Diethyl carbonate
 EC Ethylene carbonate
 EDX Phổ tán xạ năng lượng tia X
 GCPL Phương pháp phóng xạ đồng cố định
 HC Carbon cứng
 LIB Pin sạc Li-ion
 PE Polyethylene
 SEI Lớp liên diện điện giải rắn
 SEM Kính hiển vi điện tử quét
 TGA Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng
 XRD Phương pháp nhiễu xạ tia X
 XRF Phương pháp huỳnh quang tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

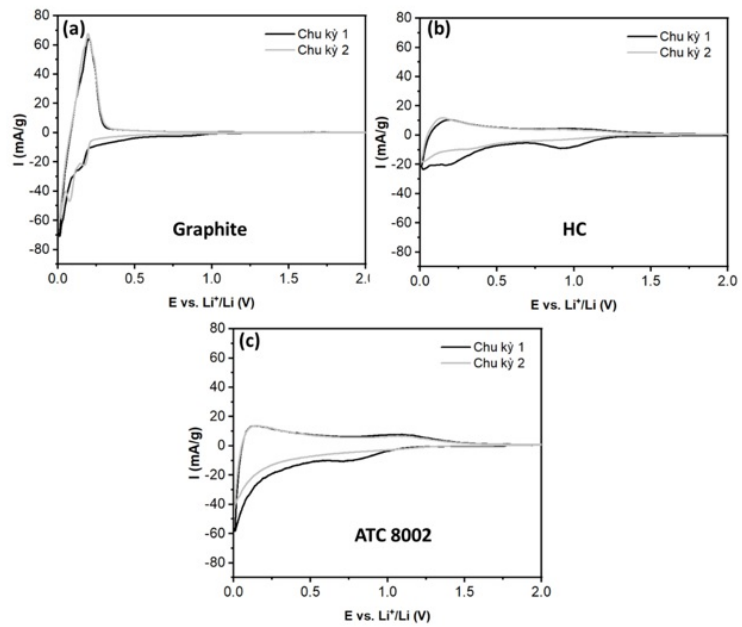
Các tác giả khẳng định không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Thị Thúy Hằng làm thực nghiệm, thu thập số liệu và viết bản thảo. Lê Minh Kha đóng góp phân tích các kết quả thực nghiệm, chỉnh sửa và định dạng



Hình 11: Dung lượng lưu trữ ion Li^+ ở các mật độ dòng phóng sạc khác nhau của vật liệu than ATC trước khi nung và nung ở 800-1200 °C trong 2 giờ.



Hình 12: Đường cong CV của graphite, HC và ATC 8002.

bản thảo. Huỳnh Thị Kim Tuyên đóng góp xử lý mẫu. Nguyễn Văn Hoàng và Lê Mỹ Loan Phụng hỗ trợ, góp ý chuyên môn và hoàn thiện bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Li Y, Hu Y-S, Qi X, Rong X, Li H, Huang X, Chen L. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. *Energy Storage Materials*. 2016;5:191-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.006>.
2. Yuan L, Xiao-dong T, Yan S, Tao Y, Shi-jie W, Zhan-jun L. Preparation and lithium storage property of anthracite-based graphite anode materials. *New Carbon Materials*. 2022;37(6):1-9; Available from: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(21\)60057-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(21)60057-4).
3. Wang B-Y, Xia J-L, Dong X-L, Wu X-S, Jin L-J, Li W-C. Highly purified carbon derived from deashed anthracite for sodium-ion storage with enhanced capacity and rate performance. *Energy Fuels*. 2020;34(12):16831-7; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03138>.
4. Di Gianfrancesco A. The fossil fuel power plants technology. *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*: Elsevier; 2017. p. 1-49; Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00001-4>.
5. Ruhatiya C, Singh S, Goyal A, Niu X, Hanh Nguyen TN, Nguyen VH, Tran VM, Phung LE ML, Garg A, Gao L. Electrochemical performance enhancement of sodium-ion batteries fabricated with $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes using support vector regression-simplex algorithm approach. *Journal of Electrochemical Energy Conversion Storage*. 2020;17(1):011009; Available from: <https://doi.org/10.1115/1.4044358>.
6. Thoàng HS. Thách thức và triển vọng đối với nhiên liệu trong tương lai - Góc nhìn từ Việt nam. *Vietnam Journal of Science Technology*. 2012;50(6):899-922;.
7. Kim Y-J, Yang H, Yoon S-H, Korai Y, Mochida I, Ku C-H. Anthracite as a candidate for lithium ion battery anode. *Journal of Power Sources*. 2003;113(1):157-65; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00528-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00528-1).
8. Liu X, Tao H, Tang C, Yang X. Anthracite-derived carbon as superior anode for lithium/potassium-ion batteries. *Chemical Engineering Science*. 2022;248:117200; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117200>.
9. Cameán I, Lavela P, Tirado JL, García AB. On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries. *Fuel*. 2010;89(5):986-91; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.034>.
10. Wang T, Wang Y, Cheng G, Ma C, Liu X, Wang J, Qiao W, Ling L. Catalytic graphitization of anthracite as an anode for lithium-ion batteries. *Energy Fuels*. 2020;34(7):8911-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00995>.
11. Abou-Rjeily J, Laziz NA, Autret-Lambert C, Outzourhit A, Sougrati M-T, Ghamouss F. Towards valorizing natural coals in sodium-ion batteries: impact of coal rank on energy storage. *Scientific Reports*. 2020;10(1):1-10; PMID: 32985546. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72759-0>.
12. Yuan L, Liu Q, Mathews JP, Zhang H, Wu Y. Quantifying the structural transitions of Chinese coal to coal-derived natural graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM image analyses. *Energy Fuels*. 2021;35(3):2335-46; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04019>.
13. Li K, Liu Q, Cheng H, Hu M, Zhang S. Classification and carbon structural transformation from anthracite to natural coaly graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*. 2021;249:119286; PMID: 33340959. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119286>.
14. Xing B, Zhang C, Cao Y, Huang G, Liu Q, Zhang C, Chen Z, Yi G, Chen L, Yu J. Preparation of synthetic graphite from bituminous coal as anode materials for high performance lithium-ion batteries. *Fuel Processing Technology*. 2018;172:162-71; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.018>.
15. Liu Y, Guo X, Tian X, Liu Z. Coal-Based Semicoke-Derived Carbon Anode Materials with Tunable Microcrystalline Structure for Fast Lithium-Ion Storage. *Nanomaterials*. 2022;12(22):4067; PMID: 36432353. Available from: <https://doi.org/10.3390/nano12224067>.
16. Stevens D, Dahn J. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(8):A803; Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1379565>.

Anthracite coal from Vang Danh – Quang Ninh as anode material for rechargeable Li-ion batteries

Nguyen Thi Thuy Hang¹, Le Minh Kha^{1,*}, Huynh Thi Kim Tuyen², Le My Loan Phung^{1,2}, Nguyen Van Hoang²



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

ABSTRACT

This study investigated the structure of anthracite material (ATC) exploited from the Vang Danh mine (Quang Ninh) and its application as an anode for rechargeable Li-ion batteries. After the chemical treatment, the material was heated at 800 °C, 1000 °C, or 1200 °C for 2 hours, 3 hours, or 4 hours, respectively. Scanning electron microscopy (SEM) confirms that the raw material was polyhedral and sharp particles. The impurities in raw material, especially the metal compounds, was significantly reduced after the chemical-treated process. As a result, the carbon content increased from 78.91% in raw material to 86.94% in the chemical-treated sample. Regarding the structure, the Raman spectra showed that the A_D/A_G ratio decreased with increasing temperature and heating time. This confirmed that the more disordered structures were obtained at low temperatures and heating times. In addition, the interlayer spacing (d_{002}) between the aromatic layers in the crystalline regions varied from 0.35 to 0.36 nm, while the lateral sizes (L_a) were 3.0-4.1 nm, and the stacking heights (L_c) were 1.4-2.0 nm. The ATC materials can serve as anode for rechargeable Li-ion batteries with high Coulombic efficiency (nearly 100%) and impressing capacity retention (nearly 100% after 40 cycles). Among the investigated samples, ATC 8002 delivers the highest capacity of 286.3 mAh/g with a high capacity retention of 88.5% after 40 cycles.

Key words: anthracite, Vang Danh coal, rechargeable Li-ion batteries, carbonate electrolytes

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

²Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

Correspondence

Le Minh Kha, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: lmka@hcmus.edu.vn

History

- Received: 20-11-2022
- Accepted: 11-5-2023
- Published: 15-5-2023

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i1.1250>



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 : Hang N T T, Kha L M, Tuyen H T K, Phung L M L, Hoang N V. **Anthracite coal from Vang Danh – Quang Ninh as anode material for rechargeable Li-ion batteries.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2023, 7(1):2548-2559.