

Điều chế vật liệu composite silica/carbon từ vỏ trấu và bước đầu nghiên cứu khả năng làm vật liệu điện cực âm cho pin sạc Li-ion

Vũ Tấn Phát^{1,2,*}, Nguyễn Thị Bảo Ngọc¹, Phùng Gia Thịnh^{1,2}, Huỳnh Thị Kim Tuyên^{1,2}, Trần Văn Mẫn^{1,2}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2}



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

¹Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

²Bộ môn Hóa Lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Liên hệ

Vũ Tấn Phát, Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Bộ môn Hóa Lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: vtphat@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 16-6-2020
- Ngày chấp nhận: 16-10-2020
- Ngày đăng: 27-10-2020

DOI: 10.32508/stdjns.v4i4.921



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.



TÓM TẮT

Vỏ trấu là một phụ phẩm nông nghiệp phổ biến và có trữ lượng dồi dào tại Việt Nam. Về thành phần, trấu là nguyên liệu giàu silica (SiO_2) nên có thể sử dụng để chế tạo vật liệu điện cực âm sử dụng cho dòng pin sạc Li-ion. Các quy trình tổng hợp vật liệu silica sử dụng cho pin sạc trên thế giới hiện nay thường phức tạp, chi phí cao và tốn nhiều năng lượng. Trong nghiên cứu này, KOH được sử dụng để xử lý bề mặt tro trấu để điều chế vật liệu composite SiO_2/C . Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy vị trí đỉnh nhiễu xạ giữa 22° và 23° (2θ) là đặc trưng của vật liệu SiO_2 , và vị trí đỉnh nhiễu xạ giữa 43° và 44° đặc trưng bởi vật liệu carbon; cả hai mũi nhiễu xạ có độ bán rộng bán (FWHM) lớn cho thấy vật liệu sau tổng hợp tồn tại ở dạng vô định hình. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thể hiện vật liệu có cấu trúc xốp, kích thước lỗ xốp từ 3–5 μm . Ngoài ra, vật liệu tổng hợp ở dạng vô định hình, cấu trúc lớp bao phủ lẫn nhau quan sát qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả điện hóa bước đầu cho thấy bán pin Li-ion dạng cúc áo sử dụng vật liệu cực âm SiO_2/C có dung lượng cao, đạt 1200 mAh/g tại mật độ dòng phóng nạp 1,0 A/g và vẫn duy trì 1000 mAh/g sau 100 chu kì. Vật liệu SiO_2/C chế biến từ vỏ trấu có tính triển vọng cao nhờ chi phí thấp, hiệu suất ổn định, thân thiện với môi trường và dễ dàng mở rộng quy mô sản xuất.

Từ khóa: Vỏ trấu, pin sạc Li-ion, vật liệu điện cực âm, composite SiO_2/C , xử lý bề mặt

GIỚI THIỆU

Việt Nam là quốc gia sản xuất gạo đứng thứ hai trên thế giới với sản lượng gạo ước tính trung bình đạt khoảng 44 triệu tấn / năm, tỉ lệ vỏ trấu khoảng 20–22% tức gần 9 triệu tấn. Silica (SiO_2) là một thành phần có trong vỏ trấu, tùy vào từng loại gạo và thổ nhưỡng mà hàm lượng silica khác nhau, trong khoảng 8,7–12,1%, trung bình trong khoảng 10,6%¹, nên vỏ trấu được xem là nguồn nguyên liệu lý tưởng để tổng hợp vật liệu silica. Thị trường vỏ trấu tăng trưởng nhanh trong những năm gần đây, như sử dụng dùng vỏ trấu để sản xuất silica vô định hình dùng trong khí hóa, than sinh học, phụ gia cho xi măng và bê tông, phụ gia cho ngành sơn²...

Trên thế giới đã có rất nhiều đề tài nghiên cứu tổng hợp vật liệu silic (Si) từ vỏ trấu để làm vật liệu điện cực cho pin Li-ion, với khả năng cho dung lượng cao khi sử dụng làm điện cực âm của pin sạc Li-ion. Vật liệu có khả năng hoạt động ở vùng thế thấp (~ 370 mV thử nghiệm trên bán pin sử dụng Li kim loại làm cực âm kết hợp muối Li làm dung dịch điện giải), rất thích hợp để tạo ra các pin sạc cung cấp năng lượng cao khi kết hợp với vật liệu điện cực dương phổ biến như LiCoO_2 , LiMn_2O_4 . Một nguyên tử Si có thể đan cài đến 4,4 ion Li^+ để tạo ra dung lượng cao cho pin

sạc Li-ion; dung lượng lý thuyết của vật liệu cấu trúc $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ là 4200 mAh/g, cao hơn khoảng 10 lần vật liệu phổ biến khác là graphite thương mại³. Tuy nhiên, điện cực âm trên cơ sở silic chịu sự giãn nở thể tích lớn trong quá trình phóng-sạc (lớn hơn 270% thể tích ban đầu)⁴, vì vậy pin sạc Li-ion có tuổi thọ cao và ổn định hơn khi sử dụng silic ở kích thước nano thay thế graphite. Việc giảm kích thước của các hạt silic giúp giảm sức ép lên cấu trúc vật liệu, ngăn ngừa sự vỡ nứt của vật liệu trong quá trình đan cài ion Li^+ ^{5,6}.

Để giải quyết các vấn đề liên quan đến sự thay đổi thể tích của Si trong quá trình phóng sạc, các nghiên cứu cho thấy nếu bổ sung thêm các oxide kim loại thì trong quá trình Li^+ đan cài vào cấu trúc sẽ tạo thành ma trận Li_2O trợ hỗ trợ phân tán kim loại hoạt động^{7,8}. Vật liệu nano- SiO_2 được xem là rất triển vọng để thay thế Si ứng dụng trong cực âm của pin sạc Li-ion với dung lượng lý thuyết đạt 1961 mAh/g. Tuy nhiên, vật liệu SiO_2 thương mại hiện nay rất khó có thể ứng dụng trong pin do độ dẫn rất kém. Do đó, các nhóm nghiên cứu trên thế giới bắt đầu quan tâm đến các phương pháp điều chế vật liệu SiO_2 có độ dẫn tốt. Trong nghiên cứu của Yao và các cộng sự, SiO_2 phủ carbon được điều chế bằng ngâm SiO_2 dạng nano trong dung dịch sucrose, sau đó sấy khô và carbon hóa trong môi trường khí trơ; sản phẩm là các hạt

Trích dẫn bài báo này: Phát V T, Ngọc N T B, Thịnh P G, Tuyên H T K, Mẫn T V, Phụng L M L. Điều chế vật liệu composite silica/carbon từ vỏ trấu và bước đầu nghiên cứu khả năng làm vật liệu điện cực âm cho pin sạc Li-ion. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):767-775.

SiO₂ nano phủ một lớp carbon cứng cho dung lượng phóng đạt 900 mAh/g với dòng cố định 50 mA/g trong vùng thế từ 0–3V⁶. Nhóm nghiên cứu của Zhiqiang Gu điều chế C/SiO₂/C với cấu trúc “Yolk” với phương pháp chỉ một bước đơn giản, nhưng tạo được vật liệu có kết nối tốt, diện tích bề mặt riêng lớn, giúp vận chuyển ion hiệu quả, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán Li⁺ với dung lượng đạt 1135 mAh/g⁹. Kết quả nghiên cứu của tác giả C. Chaikawang et al. đã xử lý bề mặt tro trấu bằng H₂O₂ để điều chế vật liệu SiO₂@Carbon cho dung lượng của pin đạt khoảng 400 mAh/g tại tốc độ 0,1 A/g¹⁰, hay nhóm tác giả J. Cui và các cộng sự đã sử dụng ZnCl₂ để xử lý tro trấu điều chế vật liệu SiO₂/C cho dung lượng riêng ổn định hơn khoảng 1000 mAh/g tại tốc độ 0,1 A/g¹¹.

Quá trình điều chế vật liệu SiO₂ từ vỏ trấu sử dụng các tác nhân hóa học để xử lý bề mặt tro trấu được xem là giải pháp hiệu quả nhất để giảm chi phí điều chế và dễ dàng mở rộng quy mô sản xuất. Do vậy, điều chế vật liệu điện cực âm từ vỏ trấu tại Việt Nam là hoàn toàn khả thi; điều này mở rộng thị trường đầy tiềm năng cho vỏ trấu và mang lại lợi nhuận lớn cho người nông dân. Trong bài báo này, chúng tôi chọn lựa potassium hydroxide (KOH) làm tác nhân xử lý bề mặt tro trấu sau khi nung để thực hiện giai đoạn tạo composite SiO₂/C KOH là tác nhân được sử dụng để làm tăng độ xốp của vật liệu và nhóm tác giả Romanos¹² cũng sử dụng KOH để làm tăng độ xốp cho vật liệu Carbon Lattice. Vật liệu sau khi điều chế sẽ được đánh giá các tính chất hóa lý và điện hóa ứng dụng cụ thể trong pin sạc Li-ion.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Tổng hợp vật liệu composite SiO₂/C

Nguồn vỏ trấu được lấy từ huyện Tân Trụ, tỉnh Long An - Việt Nam, được tiến xử lý ngâm dung dịch HCl 10% trong 12 giờ và rửa lại bằng nước cất đến khi trung tính. Vỏ trấu sau khi rửa được sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 80 °C trong 8 giờ. Sau đó trấu được nung tiếp ở 500 °C trong 1 giờ với điều kiện khí trơ (Ar), hiệu suất tro trấu thu được đạt khoảng 40% so với khối lượng vỏ trấu ban đầu. Tro trấu sau khi nung được nghiền mịn và phối trộn với KOH rắn, hỗn hợp được nung trong môi trường Ar tại nhiệt độ 800 °C trong 1 giờ. Hỗn hợp sau khi nung được nghiền mịn và rửa nhiều lần bằng nước nóng đến khi pH môi trường trung tính. Bột ướt được sấy khô trong chân không khoảng 12 giờ ở nhiệt độ 80 °C. Bột khô thu được cuối cùng là màu xám đen, là những hạt composite silica/carbon. Hiệu suất vật liệu thu được đạt được khoảng 60% khối lượng hỗn hợp tro trấu và

KOH. Quy trình tổng hợp vật liệu được tóm tắt dưới sơ đồ ở Hình 1.

Quá trình xử lý bề mặt tro trấu bằng KOH làm cho vật liệu xốp hơn so với các nhóm tác giả khác sử dụng H₂O₂¹⁰ hay ZnCl₂¹¹.

Kết quả phân tích các hàm lượng các nguyên tố của mẫu tro trấu nung trong môi trường không khí bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) của nhóm tác giả Lê Văn Hải et al.¹³ cho thấy, mẫu tro trấu sau khi xử lý bằng dung dịch HCl 10% chỉ xuất hiện hàm lượng thấp của các oxide kim loại, thể hiện qua Bảng 1. Tương tự, nhóm tác giả J. Cui et al.¹¹ sử dụng dung dịch HCl 2M để xử lý vỏ trấu, các kết quả điện hóa đều không xuất hiện các mũi tạp hay các quá trình ảnh hưởng khác trong quá trình phóng sạc. Do vậy, vật liệu SiO₂/C tổng hợp từ quy trình như Hình 1 vẫn sẽ đảm bảo các yêu cầu sử dụng cho pin sạc Li-ion.

Phương pháp phân tích cấu trúc, hình thái vật liệu

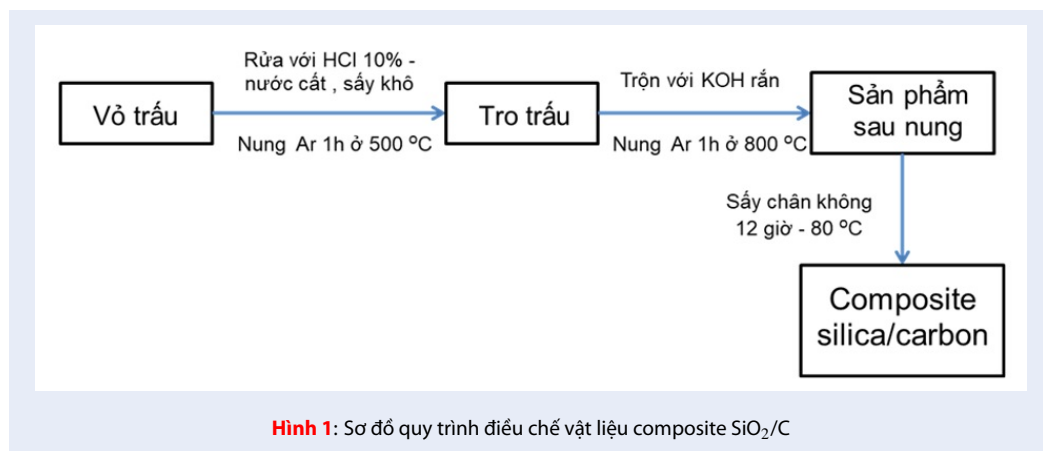
Cấu trúc vật liệu, thành phần pha, kích thước ô mạng, dự đoán kích thước hạt vật liệu tổng hợp được xác định qua phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker D8 Advance (Cu K α λ = 0,154046 nm), hoạt động ở 40 kV/25 mA, tốc quét 0,015 °/giây.

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Hitachi UHR FE-SEM SU8000, ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) được đo trên máy Jeol JEM-2010 Electron Microscope cho phép đánh giá sơ bộ chất lượng vật liệu thu được. Các phép đo trên được thực hiện tại viện Hi-GEM, Đại học Quốc gia Thành Công, Đài Loan.

Phương pháp đánh giá tính chất điện hóa

Phối trộn vật liệu composite SiO₂/C điều chế được với carbon Super P (*Sigma-Aldrich*), copolymer polyvinylidene fluoride (PVdF) (*Sigma Aldrich*) theo tỉ lệ phần trăm lần lượt là 70:15:15 và trộn đều, thêm dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (*Sigma-Aldrich*) vào hỗn hợp giúp quá trình tạo màng điện cực trên đế carbon EP40 (*Fuel Cell Earth*). Điện cực SiO₂/C được lắp ráp trên mô hình bán pin cúc áo CR-2032 (*MTI*) với vai trò là cực dương, cực âm của pin sử dụng điện cực là Lithium kim loại (*Sigma-Aldrich*) và sử dụng dung dịch điện giải thương mại LiPF₆ 1,00M trong ethylene carbonate : dimethyl carbonate (1:1) (*Sigma-Aldrich*).

Pin lắp ráp được đánh giá tính năng điện hóa dựa trên phương pháp phóng-sạc dòng cố định (GCP) tại các tốc độ dòng 0,3 A/g; 1,0 A/g và 5,0 A/g trong vùng thế từ 0,01–2,0 V (so với Li/Li⁺) cho phép đánh giá năng lượng lưu trữ của pin, tuổi thọ của pin ở



Hình 1: Sơ đồ quy trình điều chế vật liệu composite SiO₂/C

Bảng 1: Thành phần các hợp chất của tro trấu trước và sau khi xử lý rửa bằng dung dịch HCl 10%¹³

Thành phần (theo khối lượng %)	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
Trước khi xử lý	0,39	0,48	0,15	0,73	0,55	0,12	96,15
Sau khi xử lý	0,001	0,06	0,04	0,04	0,06	0,01	99,08

điều kiện nhiệt độ, áp suất phù hợp. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) với tốc độ 0,1 mV/s giúp nghiên cứu động học của quá trình đan cài và phóng thích ion Li⁺. Các phép đo thực hiện trên hệ đo điện hóa 16 kênh MGP2 (Biologic, Pháp) tại Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM sử dụng phần mềm ECLab phiên bản 10.36.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đánh giá hình thái, cấu trúc vật liệu composite SiO₂/C

Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu bột SiO₂/C được trình bày ở Hình 2. Giản đồ thể hiện hai mũi nhiễu xạ đặc trưng ở hai vị trí, vị trí đỉnh thứ nhất ở giữa 22° và 23° (2θ) đặc trưng của vật liệu SiO₂, và vị trí đỉnh nhiễu xạ (peak) giữa 43° và 44° đặc trưng vật liệu carbon. Cả hai đỉnh nhiễu xạ có độ bán rộng bán lớn cho thấy vật liệu sau tổng hợp tồn tại ở dạng vô định hình. Ngoài ra, giản đồ nhiễu xạ tia XRD của vật liệu không có các mũi tạp.

Hình thái học của những hạt vật liệu SiO₂/C đều ở dạng vô định hình, kích thước không đồng đều nhau (Hình 3 a, b). Vật liệu sau điều chế nhờ phản ứng một phần giữa KOH và SiO₂ tạo thành muối K₂SiO₃ theo phương trình (1) tương tự như phản ứng với NaOH đã được nhóm tác giả Kurmanbayeva et al.¹⁴ sử dụng để điều chế vật liệu SiO₂. Muối K₂SiO₃ sau đó được rửa sạch bằng nước nóng nhiều lần để lại những lỗ

xốp có kích thước từ 3–5 μm (Hình 3 c, d) so với các nhóm tác giả khác sử dụng H₂O₂¹⁰ hay ZnCl₂¹¹ thì vật liệu không tạo được lỗ xốp trên bề mặt.

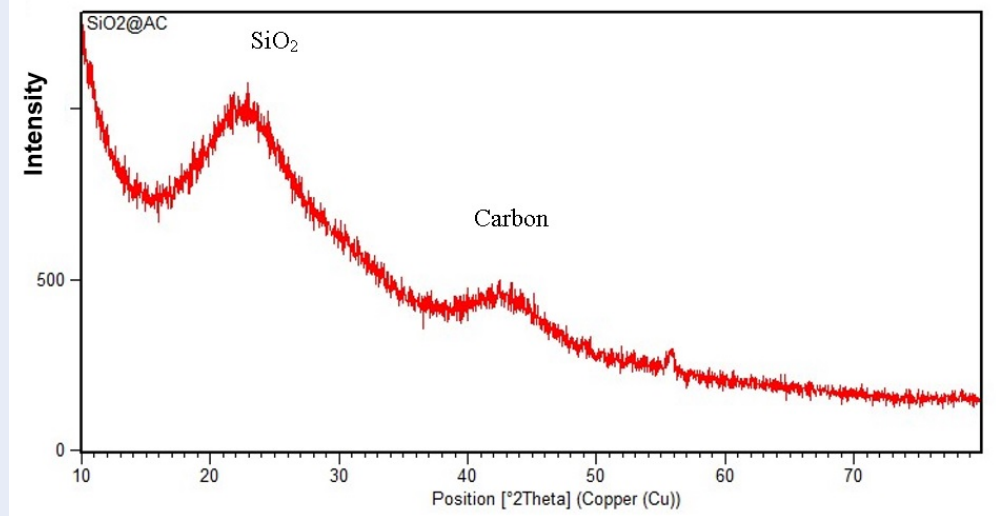


Hình 3 e, f là ảnh TEM của mẫu vật liệu SiO₂/C sau khi điều chế, hạt có dạng vô định hình tương ứng với kết quả SEM. Những hạt vật liệu có kích thước khoảng 200 nm, cấu trúc có dạng từng lớp bao phủ lẫn nhau. Vật liệu có xu hướng kết tụ lại tạo thành những hạt xốp có kích thước 20–30 μm.

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố EDX (Hình 4) cho thấy nguyên tố Si chiếm 4,5%, Oxide chiếm 9,3%; carbon chiếm 86,2% về khối lượng thành phần trong mẫu vật liệu. Như vậy, khối lượng SiO₂ có thể ước lượng trong vật liệu composite SiO₂ chiếm khoảng 13,8% về khối lượng.

Kết quả phân tích điện hóa

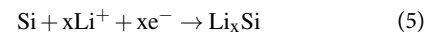
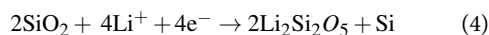
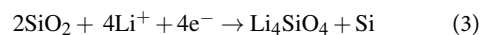
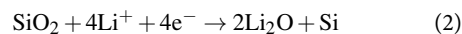
Kết quả quét thế vòng tuần hoàn (CV) khảo sát trong vùng thế từ 0,01–3,0 V (vs Li/Li⁺) tại tốc độ 0,1 mV/s (Hình 5 a) cho thấy vật liệu có khả năng đan cài ion Li⁺ trong khoảng từ 0,01 – 0,8V. Pic oxy hóa/khử xuất hiện rõ ràng ở thế 0,4 và 0,01V. Ở chu kỳ đầu tiên, cường độ pic khử cao hơn rất nhiều so với pic oxy hóa (0,75 mA so với 0,15 mA) chứng tỏ ở quá trình này ion Li⁺ oxy hóa từ điện cực Li kim loại khuếch tán vào dung dịch điện giải qua màng ngăn đan cài thuận lợi vào điện cực vật liệu SiO₂/C. Tuy nhiên, ở quá trình oxy hóa ion Li⁺ khó phóng thích ra khỏi cấu trúc vật



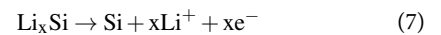
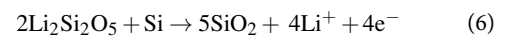
Hình 2: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu composite SiO₂/C điều chế từ vỏ trấu

liệu, nguyên nhân do có sự hình thành các lớp liên diện rắn-điện giải (Solid Electrolyte Interface-SEI) từ sự khử của phân tử dung môi làm ngăn cản quá trình phóng thích ion Li⁺. Từ chu kì thứ 2, cường độ pic của quá trình oxy hóa có xu hướng tăng lên, càng về các chu kì sau, cường độ pic oxy hóa khử là tương đương (*chu kì thứ 5*). Như vậy, quá trình phóng thích và đan cài ion diễn ra thuận lợi hơn. Quan sát kết quả phóng xạ dòng cố định tại tốc độ tiêu chuẩn 0,1 A/g (Hình 3 b) cho thấy dung lượng của pin đạt khoảng 3000 mAh/g, bắt đầu từ chu kì đầu tiên, dung lượng giảm và ổn định trong khoảng 2100 mAh/g trong các chu kì tiếp theo. Kết quả đạt được cao hơn rất nhiều so với các công bố trước đây như nhóm tác giả C. Chaikawang et al. ¹⁰ đạt dung lượng chu kì đầu tiên 1227 mAh/g và ổn định tại dung lượng 450 mAh/g. Nhóm tác giả Jinlong Cui et al. ¹¹ có dung lượng chu kì đầu tiên 2430 mAh/g và ổn định tại 800 mAh/g. Vật liệu Si/C có hiện tượng dung lượng giảm đáng kể sau quá trình phóng đầu tiên. Tác giả Jinlong Cui et al. ¹¹ đã đưa đề nghị cơ chế đan cài và phóng thích ion Li⁺ với giải thích như sau:

Quá trình phóng:



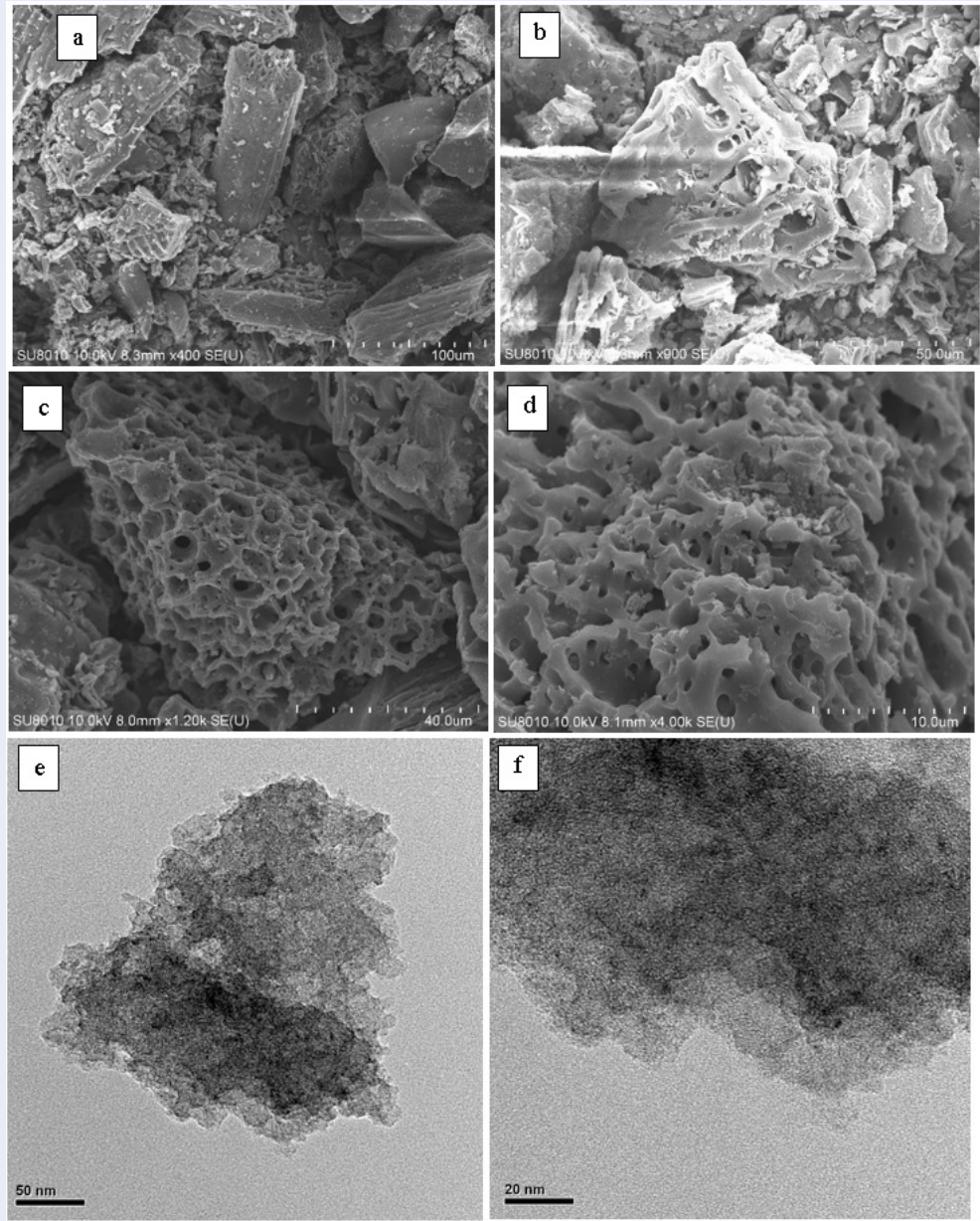
Quá trình sạc:



Phản ứng (2) và (3) chỉ diễn ra ở quá trình phóng đầu tiên, ion Li⁺ đan cài vào SiO₂ được tạo thành nhờ 3 quá trình (2)(3) và (4); đây là nguyên nhân dẫn đến dung lượng của vật liệu đạt được cao hơn rất nhiều so với các chu kì sau. Li₂O và Li₄SiO₄ tồn tại trong cấu trúc của vật liệu điện cực đóng vai trò là thành phần đệm làm hạn chế quá trình kết đám các hạt SiO₂ gây giãn nở thể tích vật liệu điện cực ¹¹.

Khi đo phóng xạ ở tốc độ dòng cao hơn, dung lượng pin của quá trình phóng đầu tiên thường thấp hơn so với các chu kì sau; tại tốc độ dòng 0,3 A/g (Hình 5 c), quá trình phóng đầu tiên có dung lượng khoảng 700 mAh/g, các chu kì sau dung lượng tăng dần, đạt khoảng 1150 mAh/g ở chu kì thứ 20, đạt khoảng 1400 mAh/g ở chu kì 50.

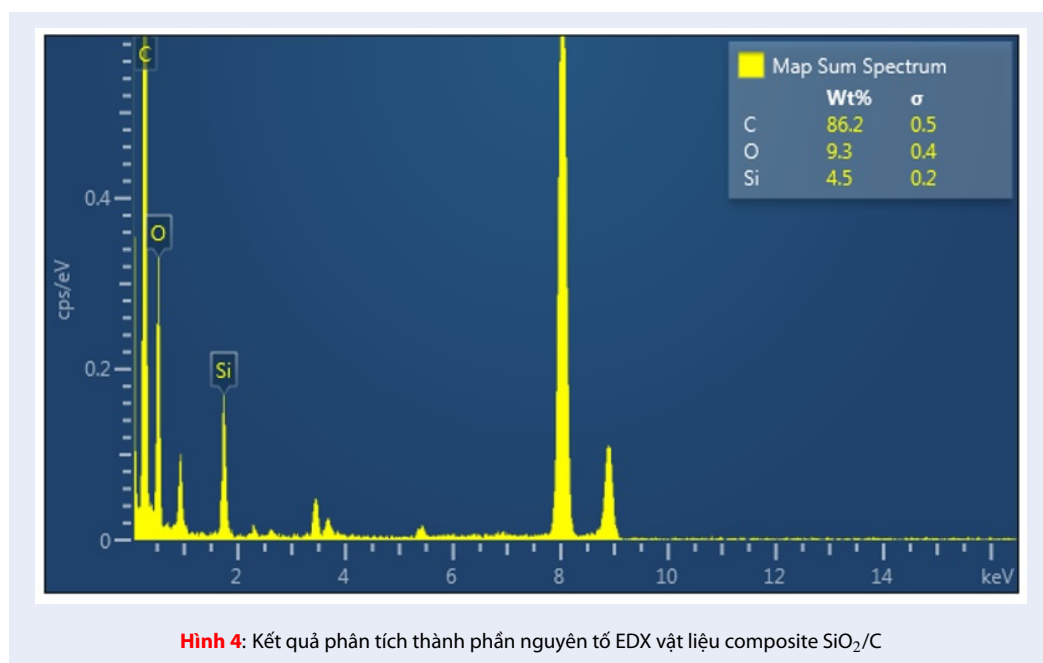
Hiện tượng tăng dần dung lượng sau quá trình phóng đầu tiên cũng tương tự như tại tốc độ dòng 5,0 A/g (Hình 5 e), dung lượng của chu kì đầu tiên đạt khoảng 300 mAh/g, dung lượng sau đó tăng dần lên 1000 mAh/g tại chu kì thứ 50 và ổn định tại 800 mAh/g sau 200 chu kì. Tại tốc độ dòng 1,0 A/g, dung lượng của quá trình phóng đầu tiên không bị giảm như ở các tốc



Hình 3: Kết quả phân tích hình thái vật liệu composite SiO₂/C tổng hợp từ vỏ trấu: (a)(b)(c)(d) ảnh SEM; (e)(f) ảnh TEM

độ cao khác, đạt khoảng 1250 mAh/g và ổn định đạt dung lượng 950 mAh/g sau 100 chu kì. Nhìn chung, hiện tượng sụt giảm dung lượng ở quá trình phóng đầu tiên không làm ảnh hưởng nhiều đến dung lượng ổn định của pin; xét tại chu kì thứ 50 của các pin khảo sát tại các tốc độ dòng khác nhau, dung lượng của pin tại tốc độ dòng càng thấp thì dung lượng càng cao (1400 > 1250 > 1000 mAh/g tương ứng với các tốc độ 0,3;1,0;5,0 A/g) phù hợp với điều kiện hoạt động của

pin. Quá trình sụt giảm dung lượng của pin tại tốc độ dòng cao có thể phụ thuộc vào động học của các phản ứng diễn ra trong quá trình phóng. Khi động học của các quá trình (2)(3)(4)(5) chậm, mà pin lại phóng ở tốc độ cao, từ đó dẫn đến các phản ứng diễn ra không hoàn toàn, nên ở các chu kì sau phản ứng (2)(3) vẫn có thể tiếp tục diễn ra trong pin tạo điều kiện thuận lợi cho các ion Li⁺ đan cài vào cấu trúc Si.



Kết quả khảo sát dung lượng của pin theo chu kì tại tốc độ dòng 0,3 A/g (Hình 5 f), dung lượng của pin chưa ổn định ở các chu kì đầu tiên, sau 100 chu kì dung lượng vẫn duy trì ở 1000 mAh/g. Dung lượng của pin không ổn định nguyên nhân do pin hoạt động tại vùng thế khá thấp và phóng sạc điện tại tốc độ dòng cao nên các yếu tố liên quan đến quá trình tạo màng điện cực và độ bền oxy hóa khử của các hệ điện giải có thể ảnh hưởng đến chất lượng của pin.

KẾT LUẬN

Vật liệu composite SiO₂/C được điều chế thành công từ vỏ trấu với phương pháp tổng hợp đơn giản, dễ dàng mở rộng quy mô sản xuất. Các kết quả phân tích hình thái, cấu trúc vật liệu cho thấy có dạng vô định hình, bao gồm các hạt có kích thước khoảng 200 nm có xu hướng kết tụ lại tạo thành các hạt có độ xốp cao. Quá trình xử lý với KOH làm cho vật liệu có nhiều lỗ xốp kích thước từ 3–5 nm. Kết quả đánh giá tính chất điện hóa cho thấy vật liệu có vùng thế hoạt động từ 0,01–0,8 V; dung lượng của pin phụ thuộc vào tốc độ phóng sạc. Tại tốc độ 0,1 A/g, dung lượng của pin có thể lớn hơn 2000 mAh/g, cao hơn so với các công bố trước đây; tại tốc độ phóng sạc lớn hơn, dung lượng giảm dần nhưng vẫn đạt trên 800 mAh/g (ở tốc độ 5 A/g) sau 100 chu kì khảo sát.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

AAS: Atomic Absorption Spectrophotometric - Phổ hấp thụ nguyên tử
CV: Cyclic voltammetry - Quét thế vòng tuần hoàn

EDX: Energy-dispersive X-ray spectroscopy - Phân tích thành phần nguyên tố dựa trên tán xạ năng lượng tia X

FWHM: Full Width at Half Maximum - Chiều rộng mũi tại ½ chiều cao mũi

GCPL: Galvanostatic Control Potential Limitation - Phóng sạc dòng cố định

HR-TEM: High-resolution transmission electron microscopy - Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao

NMP: N-methyl-2-pyrrolidon

PVdF: Polyvinylidene fluoride

SEM: Scanning Electron Microscope - Hiển vi điện tử quét

SEI: Solid Electrolyte Interface - Lớp liên điện rắn – điện giải

TEM: Transmission electron microscopy - Hiển vi điện tử truyền qua

XRD: X-ray diffraction - Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

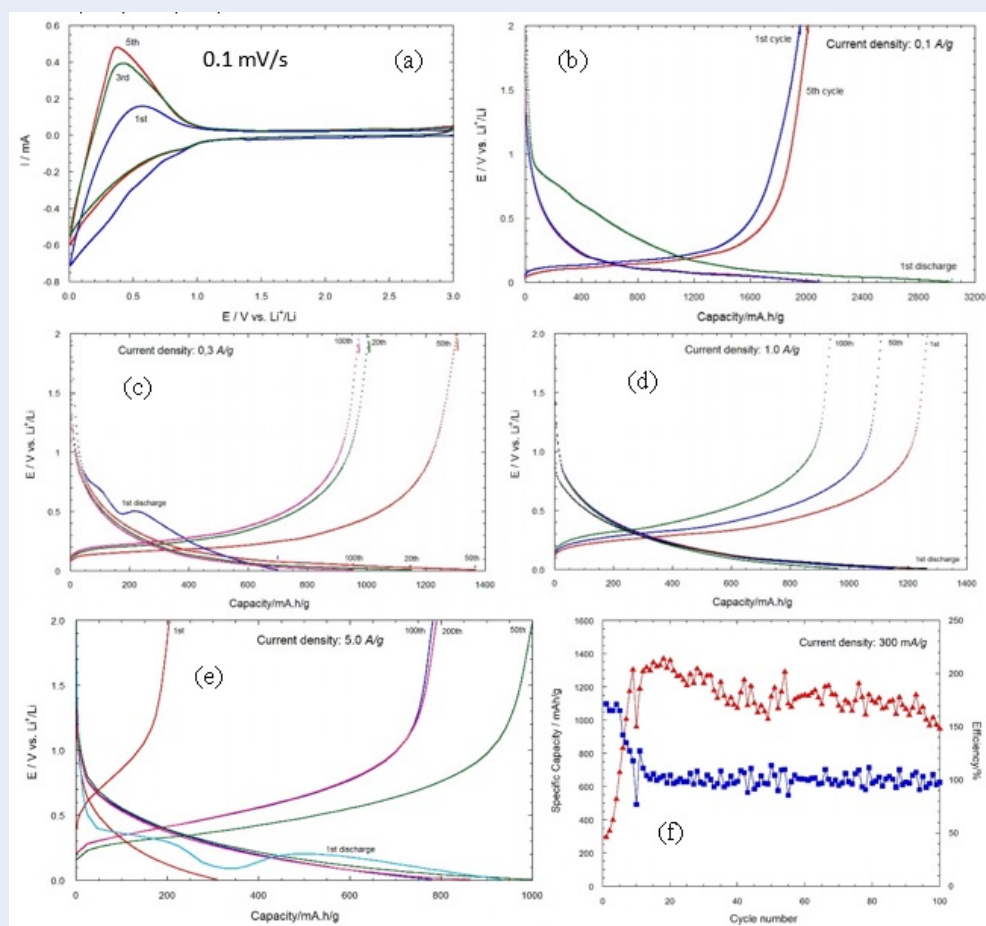
Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Vũ Tấn Phát: Thực hiện thí nghiệm, thu thập kết quả, xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo

Nguyễn Thị Bảo Ngọc: Xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo.

Phùng Gia Thịnh, Huỳnh Thị Kim Tuyên, Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phùng: Đóng góp chuyên môn, chỉnh sửa bản thảo.



Hình 5: Kết quả đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu SiO_2/C khảo sát trong vùng thế từ 0,01–2V (Li/Li^+) (a) Quét thế vòng tuần hoàn CV tại tốc độ quét 0,1 mV/s; Phóng sác dòng cố định tại tốc độ (b) 0,1A/g (c) 1,0 A/g (d) 5,0 A/g (f) Biểu diễn dung lượng theo số chu kỳ phóng sác tại tốc độ 0,3 A/g

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Đổi mới Sáng tạo VINIF qua Đề tài nghiên cứu mã số VINIF. 2020. NCUD. DA039.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Shen Y. Rice Husk Silica-Derived Nanomaterials for Battery Applications : A Literature Review. 2017; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.115>.
- Ph M, Chi K. Tổng hợp hạt nano SiO_2 từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 2014;32:120–124.
- Jia H, Zheng J, Song J, Luo L, Yi R, Estevez L, et al. Nano Energy Full paper A novel approach to synthesize micrometer-sized porous silicon as a high performance anode for lithium-ion batteries. Nano Energy. 2018;50:589–597. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.048>.
- Liang J, Li X, Zhu Y, Guo C, Qian Y. Hydrothermal Synthesis of Nano-silicon from Silica Sol and its Lithium Ion Batteries Property. 2014; Available from: <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0633-6>.
- Chan CK, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang XF, Huggins RA, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. Nat Nanotechnol. 2008;3(1):31–35. PMID: 18654447. Available from: <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
- Yao Y, Zhang J, Xue L, Huang T, Yu A. Carbon-coated SiO_2 nanoparticles as anode material for lithium ion batteries. J Power Sources. 2011;196(23):10240–10243. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.009>.
- Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, Maekawa Y, Miyasaka T. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. Science (80-). 1997;276(5317):1395–1397. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.276.5317.1395>.
- Lu Y, Wang Y, Zou Y, Jiao Z, Zhao B, He Y, et al. Macroporous Co_3O_4 platelets with excellent rate capability as anodes for lithium ion batteries. Electrochem commun. 2010;12(1):101–105. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.10.046>.
- Gu Z, Xia X, Liu C, Hu X, Chen Y, Wang Z, et al. Yolk structure of porous C/ SiO_2 /C composites as anode for lithium-ion batteries with quickly activated SiO_2 . J Alloys Compd. 2018;757:265–272. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.076>.
- Chaikwang C, Hongthong R, Kaewmala S, Pongha S, Kapanan Y, Meethong N. Surface modification of rice husk ash as anodes for lithium ion batteries. Mater Today Proc.

- 2018;5(6):13989–13994. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.050>.
11. Cui J, Cheng F, Lin J, Yang J, Jiang K, Wen Z, et al. High surface area C/SiO₂ composites from rice husks as a high-performance anode for lithium ion batteries. *Powder Technol.* 2017;311:1–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.083>.
 12. Romanos J, Beckner M, Rash T, Firlaj L, Kuchta B, Yu P. Nanospace engineering of KOH activated carbon. 2012;PMID: 22156024. Available from: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/1/015401>.
 13. Le VH, Nhan C, Thuc H, Thuc HH. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol - gel method. *Nanoscale Research Letters.* 2013;8(58). PMID: 23388152. Available from: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-58>.
 14. Kurmanbayeva I, Mentbayeva A, Sadykova A, Adi A, Mansurov Z, Bakenov Z. Silica from Kazakhstan Rice Husk as an Anode Material for LIBs. *Chemical Reviews.* 2019;21:75–81. Available from: <https://doi.org/10.18321/ectj794>.

Preparation of silica/carbon composite from rice husk and its electrochemical properties as anode material in Li-ion batteries

Vu Tan Phat^{1,2,*}, Nguyen Thi Bao Ngoc¹, Phung Gia Thinh^{1,2}, Huynh Thi Kim Tuyen^{1,2}, Tran Van Man^{1,2}, Le My Loan Phung^{1,2}



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

¹Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

²Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Vu Tan Phat, Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: vtphat@hcmus.edu.vn

History

- Received: 16-6-2020
- Accepted: 16-10-2020
- Published: 27-10-2020

DOI :10.32508/stdjns.v4i4.921



Copyright

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



ABSTRACT

Rice husk is a common agricultural waste and an abundant source in Viet Nam. In terms of composition, rice husk is a silica-rich material (SiO_2) so it can be used to prepare negative electrode materials for rechargeable Li-ion batteries. Recent processes of synthesizing the silica materials for the rechargeable batteries are often complex, expensive, and energy-intensive. In this study, KOH was used to treat rice husk ash to obtain SiO_2/C porous composite materials. X-ray diffraction results (XRD) showed that the diffraction peak between 22° and 23° (2θ) was characterized of SiO_2 material, and the other peaks around $43-44^\circ$ was featured of carbon material. Scanning electron microscope image (SEM) showed the porous structure with the pore size 3-5 mm. Besides, the amorphous structure with coverage layers was also confirmed through the Transmission Electron Microscope (TEM) images. Preliminary electrochemical results demonstrated that Li-ion coin cell using the SiO_2/C anode material exhibited a high capacity of 1200 mAh/g at a discharge current of 1.0 A/g and maintained 1000 mAh/g after 100 cycles. SiO_2/C materials prepared from rice husks were highly promising for battery application thanks to their low cost, stable performance, environmental friendliness, and easy expansion for production scale.

Key words: Rice husk, Li-ion battery, anode material, SiO_2/C composite, surface activation

Cite this article : Phat V T, Ngoc N T B, Thinh P G, Tuyen H T K, Man T V, Phung L M L. Preparation of silica/carbon composite from rice husk and its electrochemical properties as anode material in Li-ion batteries. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):767-775.