

Tổng hợp màng nano carbon nanofiber/platinum bằng phương pháp electrospinning đồng trục ứng dụng trong công nghệ xử lý nước điện dung và pin Li-O₂

Facile synthesis of carbon nanofiber/platinum by coaxial electrospinning and its applications in capacitive deionization and Li-O₂ batteries

Bùi Trung Hiếu^a, Huỳnh Anh Tuấn^b, Hoàng Sỹ Minh Tuấn^b, Nguyễn Thị Kim Chung^{b*}
Bui Trung Hieu^a, Huynh Anh Tuan^b, Hoang Sy Minh Tuan^b, Nguyen Thi Kim Chung^{b*}

^aTrung tâm VK-Tech, Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành,
298-300A Nguyễn Tất Thành, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

^aVK-Tech Research Center, NTT Hi-Tech institute, Nguyen Tat Thanh University,
298-300A Nguyen Tat Thanh street, Ho Chi Minh city, Vietnam

^bĐại học Thủ Dầu Một, Số 06, Trần Văn Ôn, Phú Hòa, Thủ Dầu Một, Bình Dương

^bThu Dau Mot University, Number 6, Tran Van On Street, Phu Hoa Ward, Thu Dau Mot 55000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 11/10/2022, ngày phản biện xong: 27/10/2022, ngày chấp nhận đăng: 15/11/2022)

Tóm tắt

Tám vật liệu gồm các sợi CNF đính platinum trên bề mặt kết thành đã được chế tạo thành công bằng phương pháp electrospinning đồng trục ứng dụng làm điện cực trong thiết bị xử lý nước bằng công nghệ điện dung khử ion (CDI) và pin Li-O₂ (LOB). Quá trình electrospinning đồng trục được tiến hành với dung dịch polyacrylonitrile là dung dịch lõi, hỗn hợp platinum acetylacetonate và polyvinylpyrrolidone là dung dịch vỏ. Sở hữu các lỗ xốp lớn liên kết với nhau và diện tích bề mặt lớn, điện cực CNF tích trữ dung lượng riêng khoảng 3300mAh/g_c tại mật độ dòng 200mA/g_c. Với sự có mặt của xúc tác hạt nano platinum (Pt) được phân bố đồng đều trên bề mặt sợi CNF, pin LOB sử dụng điện cực cathode CNF/Pt thể hiện hiệu quả điện hóa cao hơn đáng kể cả với dung lượng riêng tăng lên 5600 mAh/g_c tại 200mA/g_c. Hạt nano Pt cũng giúp kéo dài tuổi thọ của pin LOB sử dụng điện cực cathode CNF/Pt (158 vòng) so với LOB sử dụng điện cực CNF (67 vòng) tại dung lượng giới hạn 1000mAh/g_c và mật độ dòng 500 mA/g_c. Vật liệu cũng thể hiện hiệu quả trong CDI với dung lượng hấp phụ muối cực đại sử dụng điện cực CNF và CNF/Pt có thể lên tới 14mg/g và 16mg/g. Các kết quả này cho thấy tiềm năng của vật liệu Pt trên nền sợi nano carbon trong các nghiên cứu về lưu trữ năng lượng cũng như khử mặn.

Từ khóa: Electrospinning; carbon nanofibers; xúc tác; điện dung khử ion; pin Li-O.

Abstract

Plasma spray technology is widely used for the deposition on special material to obtain the thermal barrier or wear Non-woven mats constructed from carbon nanofibers with platinum-decorated on their surface (CNF/Pt) were fabricated by coaxial electrospinning (ES) for aprotic Li-O₂ battery cathode (LOB) and capacitive deionization (CDI) electrode. The coaxial ES process involved a solution of polyacrylonitrile as core fluid, blend of Pt acetylacetonate and polyvinylpyrrolidone solution as sheath fluid. After carbonization, Pt (26wt%) with nanosize (most of them lower than

*Corresponding Author: Nguyễn Thị Kim Chung, Trường Đại học Thủ Dầu Một, Số 06 Trần Văn Ôn, phường Phú Hòa, thành phố Thủ Dầu Một, tỉnh Bình Dương.

Email: chungntk@tdmu.edu.vn

10nm) was well distributed on the surface of CNF. Electrochemical tests of the CNFs as LOB cathode exhibited the specific capacity of 3300mAh/g_c at 200mA/g_c. Pt nanoparticles distributed on the CNF surface as catalysts were demonstrated to enhance the performance of LOB. It contributed to considerably prolonged cycle life of the LOB using the CNF/Pt (158 cycles) in comparison to the cell using the CNF cathode (67 cycles) with limiting capacity of 1000mAh/g_c at a current density of 500mA/g_c. The Pt embedded in the surface of CNF also improved salt adsorption capacity by 16mg/g compared with 14mg/g of CNF.

Keywords: Electrospinning; carbon nanofibers; catalyst; CDI; Li-O₂ batteries.

1. Mở đầu

Cùng với sự phát triển của dân số và kinh tế, nhu cầu về nước và năng lượng sẽ tiếp tục là các thách thức chính của các quốc gia trên toàn thế giới. Hiện nay, rất nhiều công nghệ hứa hẹn dùng để xử lý nước sạch đã được nghiên cứu trên toàn thế giới có thể kể đến như màng lọc [1], hấp phụ [2, 3], quang xúc tác [4, 5], công nghệ điện dung [6]. Trong đó, xử lý nước bằng công nghệ điện dung (CDI) là rất mới mẻ và cạnh tranh do tính tiết kiệm năng lượng, không sinh ra chất độc hại và khả năng tái sử dụng của điện cực. Thiết bị CDI thường bao gồm một cặp điện cực xốp và một tấm vách ngăn ở giữa [6]. Cấu tạo của CDI là có nhiều, tương tự các thiết bị tích trữ năng lượng như pin nhiên liệu, pin Li-O₂ (LOB). Những yêu cầu này làm cho carbon là một trong những vật liệu hấp dẫn nhất cho mục đích chế tạo điện cực thiết bị CDI bởi tính dẫn điện tốt, khối lượng nhẹ, và tương đối dễ dàng điều khiển độ xốp [7-9]. Do đó, rất nhiều nỗ lực gần đây tập trung vào thiết kế điện cực dựa trên cơ sở carbon hoặc carbon/xúc tác để tăng cường hiệu suất năng lượng và tuổi thọ thiết bị CDI [10-12]. Một số loại vật liệu carbon phổ biến được sử dụng trong các nghiên cứu về CDI có thể kể đến như than hoạt tính (AC), sợi nano carbon (CNF), ống nano carbon (CNT), carbon aerogel và graphene [13]. Tuy nhiên, vật liệu carbon vẫn có một số hạn chế như khả năng thấm ướt thấp và sự kết tụ của các hạt.

Gần đây, màng xốp ghép từ vật liệu carbon một chiều (1-D) như sợi nano carbon (CNF), carbon nanotube (CNT) được chú ý như một ứng viên lý tưởng để tạo ra điện cực CDI vì khả

năng di chuyển điện tích và các lỗ xốp kết nối của chúng giúp dung dịch điện ly có thể dễ dàng khuếch tán [10, 14, 15]. Vật liệu CNF có thể được tạo ra bằng phương pháp lắng đọng hóa học từ hơi, kéo sợi quay, hoặc electrospinning [16]. Trong số các phương pháp trên, electrospinning là phương pháp từ trên xuống đơn giản và hiệu quả dùng để chế tạo mạng lưới gồm các sợi 1-D với đường kính từ 10nm tới micrometer. Lỗ xốp giữa các sợi chế tạo bằng phương pháp electrospinning nằm trong khoảng một vài micrometer nên sẽ không bị lấp kín bởi các sản phẩm hình thành trong các quá trình hấp phụ [17]. Thêm vào đó, hạt xúc tác nano kim loại hoặc oxit kim loại có thể được gắn trực tiếp trong CNF bằng một bước electrospinning dung dịch hỗn hợp gồm tiền chất kim loại với một polymer sau đó nung ở điều kiện thích hợp [18]. Những ưu điểm này đã được báo cáo trong một vài nghiên cứu ứng dụng sợi electrospun CNF/xúc tác trong điện cực CDI cũng như các ứng dụng tích trữ năng lượng [16, 17, 19, 20]. Ví dụ, Huang *et al.* tổng hợp CNF kết hợp xúc tác Co-Ni cho LOB cathode [15]. Pin LOB sử dụng điện cực này thể hiện sự tăng cường điện hóa khi so sánh với điện cực CNF đơn thuần, tuy nhiên phần lớn xúc tác Co-Ni đóng gói trong sợi CNF chỉ tiếp xúc một phần với dung dịch điện ly nên gây giới hạn khả năng xúc tác trong quá trình hoạt động của pin LOB. Ví dụ về CDI có thể kể đến như màng CNF được chế tạo bằng phương pháp electrospinning kết hợp với quá trình nung làm bền trong không khí và hoạt hóa bằng CO₂ cho điện tích bề mặt riêng là 335 - 712m²/g và đường kính sợi nano trung bình là 285 - 800nm thay đổi tùy nhiệt độ hoạt hóa, đồng thời thể hiện khả năng hấp phụ

muối cao lên tới 4.64mg/g, cao hơn các loại vật liệu carbon khác [21].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo màng CNF linh hoạt với các hạt xúc tác nano platinum (Pt) đính trên bề mặt sợi CNF (CNF/Pt) bằng phương pháp electrospinning đồng trục ứng dụng làm điện cực cho CDI và pin LOB. Quá trình thí nghiệm đã dùng polyacrylonitrile (PAN) trong *N,N*-dimethylformamide (DMF) như là dung dịch lõi, và polyvinylpyrrolidone (PVP) cùng platinum acetylacetonate ($\text{Pt}(\text{AcAc})_2$) như là dung dịch vỏ, để tạo ra sợi nano cấu trúc lõi/vỏ. Sau khi xử lý nhiệt, sợi nano lõi/vỏ PAN/(PVP + $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$) chuyển hóa thành sợi nano CNF/Pt với tính chất linh hoạt đủ tốt để có thể dập trực tiếp thành điện cực. Hiệu quả của điện cực CNF/Pt đã được nghiên cứu một cách hệ thống đối với ứng dụng CDI và LOB. Điện cực CNF/Pt đã thể hiện tính chất điện hóa vượt trội so với điện cực CNF do tính chất xúc tác của Pt đối với cả hai quá trình ORR và OER. Điện cực CNF/Pt cũng thể hiện tiềm năng rất lớn trong quá trình khử mangan sử dụng thiết bị CDI. Thiết bị CDI và pin LOB sử dụng điện cực CNF/Pt thể hiện sự tăng cường trong cả dung lượng riêng, hiệu suất năng lượng cũng như sự kéo dài tuổi thọ.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Polyacrylonitrile (PAN, $M_w = 150,000$), platinum acetylacetonate ($\text{Pt}(\text{AcAc})_2$), *N,N*-Dimethylformamide (DMF, 99.0%) được đặt từ Sigma-Aldrich (Korea). Tất cả hóa chất đều được dùng trực tiếp mà không cần làm sạch thêm.

2.2. Sự chuẩn bị tấm điện cực CNF/Pt

Trước hết, sợi nano cấu trúc lõi vỏ được electrospun từ dung dịch: PAN (10wt%) trong DMF là dung dịch lõi, và PVP (18wt%) cùng $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ (3.6wt%) trong DMF là dung dịch vỏ. Dung dịch lõi, vỏ này đã được electrospun

qua bộ kim được thiết kế đồng trục. Đường kính của kim bên trong là 0.35mm, trong khi đó đường kính ngoài của kim là 1.05mm. Dung dịch lõi, vỏ được đưa vào hai syringes riêng biệt, sau đó kết nối với bộ kim đồng trục. Tốc độ đẩy của dung dịch lõi, vỏ được điều khiển bởi hai micro pump riêng biệt trong thiết bị electrospinning (Nano NC, South Korea). Kẹp cá sấu bằng kim loại được dùng để kết nối kim với bộ nguồn cao thế. Khoảng cách từ kim đến bộ thu mẫu là 18cm. Tốc độ phun của dung dịch lõi, vỏ được cài đặt cố định ở 0.5 và 1mL/h, tương ứng. Cuối cùng, sợi nano PAN/PVP- $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ (lõi/vỏ) đã được thu trên tấm aluminum foil đặt trên bộ phận thu mẫu. Để hoàn toàn loại bỏ DMF có trong mẫu, tấm sợi đã được sấy khô trong tủ sấy chân không qua đêm tại nhiệt độ phòng.

Màng PAN/PVP- $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ sau đó được xử lý nhiệt để bền hóa, carbon hóa đồng thời khử tiền chất Pt thành hạt nano Pt. Trước tiên, màng PAN/PVP- $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ được bền hóa trong không khí tại 300°C trong 4h (tốc độ tăng nhiệt 3°C/phút) sử dụng lò nung (MTI-OTF-1500X). Sau đó, quá trình carbon hóa đã được tiếp tục trong khí N_2/H_2 (5% H_2) tại 1000°C với tốc độ 5°C/min và giữ trong 2 giờ. Trong suốt quá trình xử lý nhiệt, tiền chất $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ được hủy nhiệt tạo thành hạt nano Pt. Tấm CNF cũng được chuẩn bị để so sánh hiệu quả điện hóa bằng cách electrospinning chỉ dung dịch polymer PAN, sau đó xử lý nhiệt với quy trình tương tự trên.

2.3. Sự phân tích đặc tính

Hình thái của sợi nano trong các mẫu đã được phân tích dùng phương pháp field-emission scanning electron microscope (FESEM) (Tescan VEGA- II LSU), thực hiện tại điện áp 10-20kV. Phần mềm TOMORO ScopeEye 3.6 được dùng 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 532nm laser và độ phóng đại $\times 100$. Độ dẫn điện của tấm vật liệu được đo bằng phương pháp 4-điểm dò. Phân tích transmission electron microscopy (TEM) được thực hiện bởi máy (Tecnaí G², FEI) với điện thế gia tốc 200kV.

2.4. Phép đo điện hóa

Thế hiện điện hóa của các tấm vật liệu đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng pin Swagelok-type Li–O₂. Các mẫu đã được ứng dụng trực tiếp thành điện cực cathode trong pin Li–O₂ mà ko cần thêm chất kết dính hay phụ gia dẫn điện sau khi được dập thành tấm tròn với đường kính 12mm. Các nguyên vật liệu khác như là Li foil (Honzo metal), a glass microfiber filter (GF/C, Whatman), and a stainless steel (200 mesh) được sử dụng như là điện cực anode, tấm màng ngăn (separator), và phần thu điện (current collector), một cách tương ứng. Đối với dung dịch điện ly, 1M LiNO₃ trong DMAc đã được sử dụng. Bột muối LiNO₃ được nghiền sau đó làm khô tại nhiệt độ 150°C trong tủ sấy chân không. DMAc được làm khô sử dụng molecular sieves (4Å). Lượng nước trong dung dịch điện ly là thấp hơn 10ppm, được xác định bằng máy chuẩn độ Karl Fischer coulometer (C30, Mettler Toledo). Tất cả pin Li–O₂ được ghép trong tủ glovebox (MBraun, H₂O < 1ppm). Phân tích điện hóa của pin Li–O₂ được tiến hành sử dụng VMP3 potentiostat (Biologic Science Instrument) tại nhiệt độ phòng.

2.5. Phép đo CDI

Phép đo CDI để kiểm tra hiệu suất khử muối được thực hiện thông qua hệ MCDI được thiết lập bao gồm tế bào CDI, một máy bơm nhu động và một máy đo độ dẫn điện. Tế bào CDI được tạo thành bằng cách ghép một cặp điện cực song song (3.0 x 2.5cm, dày 200 μ m) được ngăn cách với nhau bằng một tấm silicone cách nhiệt [22]. Một dòng ổn định 10mL/min được sử dụng để bơm dung dịch NaCl 200ppm qua tế

bào CDI. Độ dẫn điện (G) của dung dịch đầu vào được đo cho đến khi không đổi (G₀). Sau đó, điện thế 1.2V được áp vào tế bào CDI và độ dẫn điện riêng giảm dần (G_t) được đo sau mỗi 30 giây cho đến khi không thay đổi (G_c).

Dung lượng hấp phụ muối (SAC) được tính theo công thức sau:

$$SAC = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

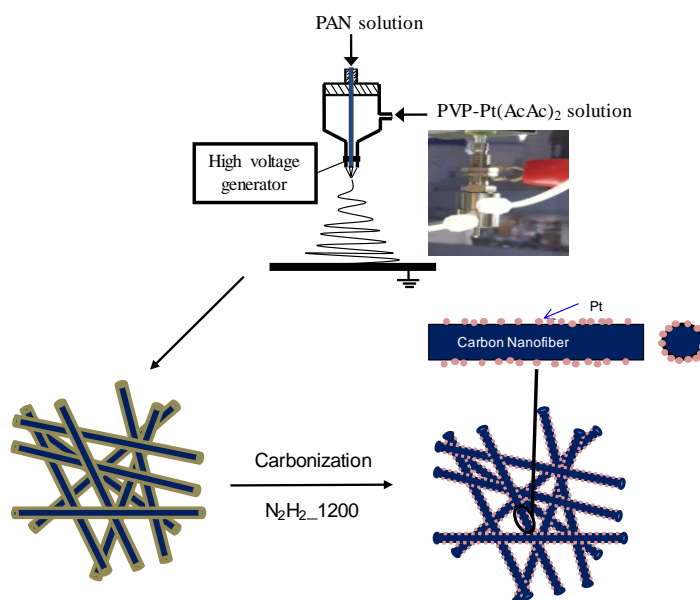
Tốc độ hấp phụ muối (SAR) được xác định theo công thức sau:

$$SAR = \frac{SAC}{t}$$

trong đó SAC (mg/g) là dung lượng hấp phụ muối; SAR (mg/g.min) là tốc độ hấp phụ muối; C₀, C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ của dung dịch NaCl, được tính từ độ dẫn điện của dung dịch lúc đầu và tại thời điểm t (phút); V (L) là thể tích dung dịch NaCl; m (g) là khối lượng của điện cực; và t (phút) là thời gian hấp phụ.

3. Kết quả và thảo luận

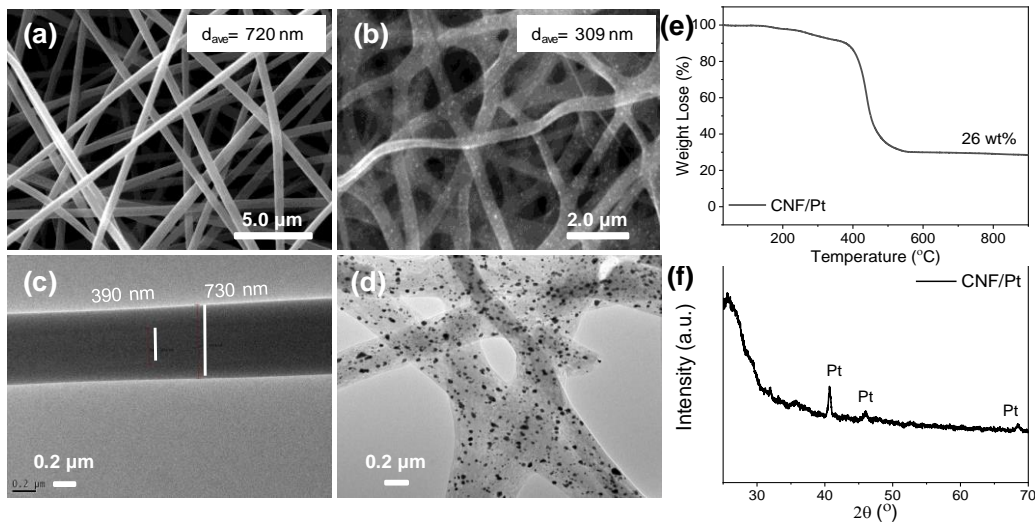
Mục đích của nghiên cứu là chế tạo tấm vật liệu điện cực cathode từ các sợi nano carbon với các lỗ xốp thông nhau giúp thuận tiện cho quá trình chuyển khối và chuyển điện tích, kết hợp xúc tác Pt nhằm làm giảm sự quá thế, nâng cao hiệu suất năng lượng của CDI và LOB. Quá trình chế tạo tổng quát cho vật liệu CNF/Pt được mô phỏng trong Hình 1. Tấm CNF/Pt thu được bằng cách carbon hóa màng cấu tạo từ các sợi nano cấu trúc lõi/vỏ được chế tạo bằng phương pháp electrospinning đồng trục. Sợi nano lõi/vỏ được cấu tạo với PAN là lớp lõi và PVP cùng tiền chất muối Pt là lớp vỏ. Sau khi xử lý nhiệt, sợi nano lõi/vỏ được kỳ vọng sẽ chuyển hóa thành sợi CNF với các hạt nano đính chắc chắn, phân bố đồng đều trên bề mặt sợi. Bằng cách dùng các tấm alumina trong quá trình xử lý nhiệt để nén và làm phẳng bề mặt tấm điện cực, tấm điện cực thu được có thể uốn cong nhẹ, có thể dập lỗ để trực tiếp sử dụng (Hình ảnh S1).



Hình 1. Mô phỏng quá trình tổng hợp tâm điện cực CNF/Pt.

Hình thái của các mẫu đã được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Sợi nano thu được sau electrospinning thể hiện hình thái tương tự sợi chỉ với kích thước đồng đều (Hình 2a). Qua phân tích nhiều ảnh SEM khác nhau, đường kính trung bình của sợi khoảng 720nm. Sự tương phản trong ảnh TEM (Hình 2c) chỉ ra cấu trúc lõi vỏ của sợi nano PAN/PVP-Pt(AcAc)₂. Đường kính phần lõi của sợi nano khoảng 390 nm và độ dày của lớp vỏ khoảng 165 nm, dẫn đến đường kính sợi trong ảnh là 720nm. Hình 2b, 2d thể hiện hình thái của sợi nano CNF/Pt thu được sau khi xử lý nhiệt. Ảnh SEM cho thấy sợi nano CNF/Pt vẫn giữ được cấu trúc 1D với đường kính đồng đều khoảng 300nm. Sự giảm đường kính sợi sau khi carbon hóa là do sự cháy của PVP ngoài lớp vỏ cũng như sự loại bỏ các nguyên tố non-carbon như H, N, O trong polymer PAN

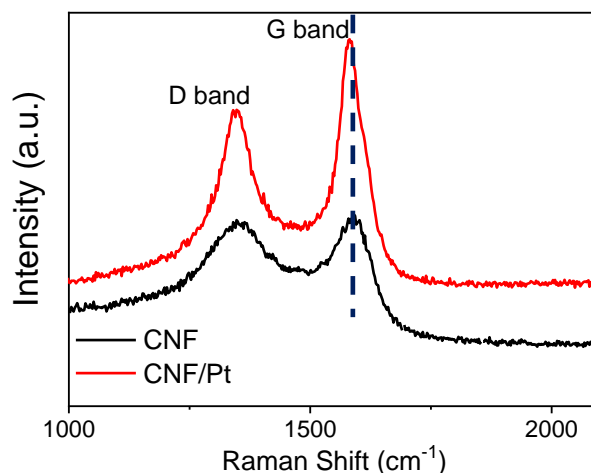
[23]. Quá trình carbon hóa cũng chuyển đổi Pt(AcAc)₂ thành hạt nano Pt trên bề mặt sợi CNF (Hình 2b). Như thấy trong hình, các hạt nano Pt có kích thước nhỏ hơn 20nm và phân bố đồng đều dọc theo bề mặt sợi CNF (Hình 2b, 2d). Khối lượng Pt trong mẫu CNF/Pt là 26wt% dựa vào phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA (Hình 2e). Các hạt nano của mẫu CNF/Pt được xác minh là hạt Pt dựa trên phương pháp nhiễu xạ X-ray (XRD). Giảm đồ XRD ghi lại từ phân tích mẫu CNF/Pt thể hiện ba peak đáng chú ý tại $2\theta = 40, 46, \text{ và } 68^\circ$. Những peak này tương ứng với sự phản xạ (111), (200), và (220) của cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) của tinh thể Pt (JCPDS #04-0802). Kích thước tinh thể trung bình của hạt nano Pt được ước lượng thông qua phương trình Scherrer là $\sim 7\text{nm}$. Sự có mặt của Pt trong mẫu cũng đã được khẳng định thêm bằng phương pháp EDX (Hình 4a).



Hình 2. Ảnh SEM của (a) sợi nano lõi/vỏ PAN/PVP-Pt(AcAc)₂, (b) sợi nano CNF/Pt. Ảnh TEM của (a) sợi nano lõi/vỏ PAN/PVP-Pt(AcAc)₂, (b) sợi nano CNF/Pt. (e) Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của CNF/Pt. (f) Giảm đồ nhiễu xạ XRD của CNF/Pt.

Tính chất điện tử của điện cực CNF và CNF/Pt cũng đã được khảo sát bằng phổ Raman. Hình 3 thể hiện hai peak D và G-band của vật liệu tại 1340–1350 cm^{-1} and 1580–1590 cm^{-1} , một cách tương ứng. Tỷ lệ (I_D/I_G) là khác biệt đáng kể giữa hai mẫu: 0.97 cho CNF và 0.83 cho CNF/Pt. Điều này thể hiện sự có mặt của hạt nano Pt trong quá trình chuẩn bị

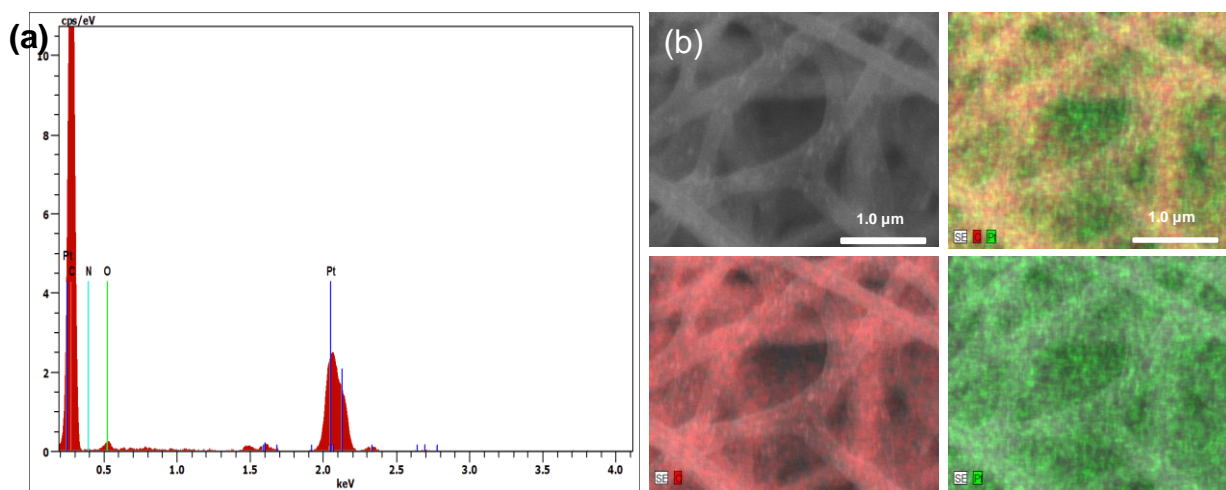
mẫu CNF/Pt đã làm tăng tính graphit của vật liệu [12]. Thêm vào đó, sự trượt nhẹ của G-band từ 1590 cm^{-1} sang 1581 cm^{-1} cũng đã được ghi nhận, thể hiện có sự trao đổi electron từ Pt sang CNF [12]. Độ dẫn điện của CNF, CNF/Pt được xác định bằng phương pháp đầu dò bốn điểm. Sự tăng độ dẫn điện từ 3.2S/cm của CNF lên 16S/cm của CNF/Pt đã được quan sát.



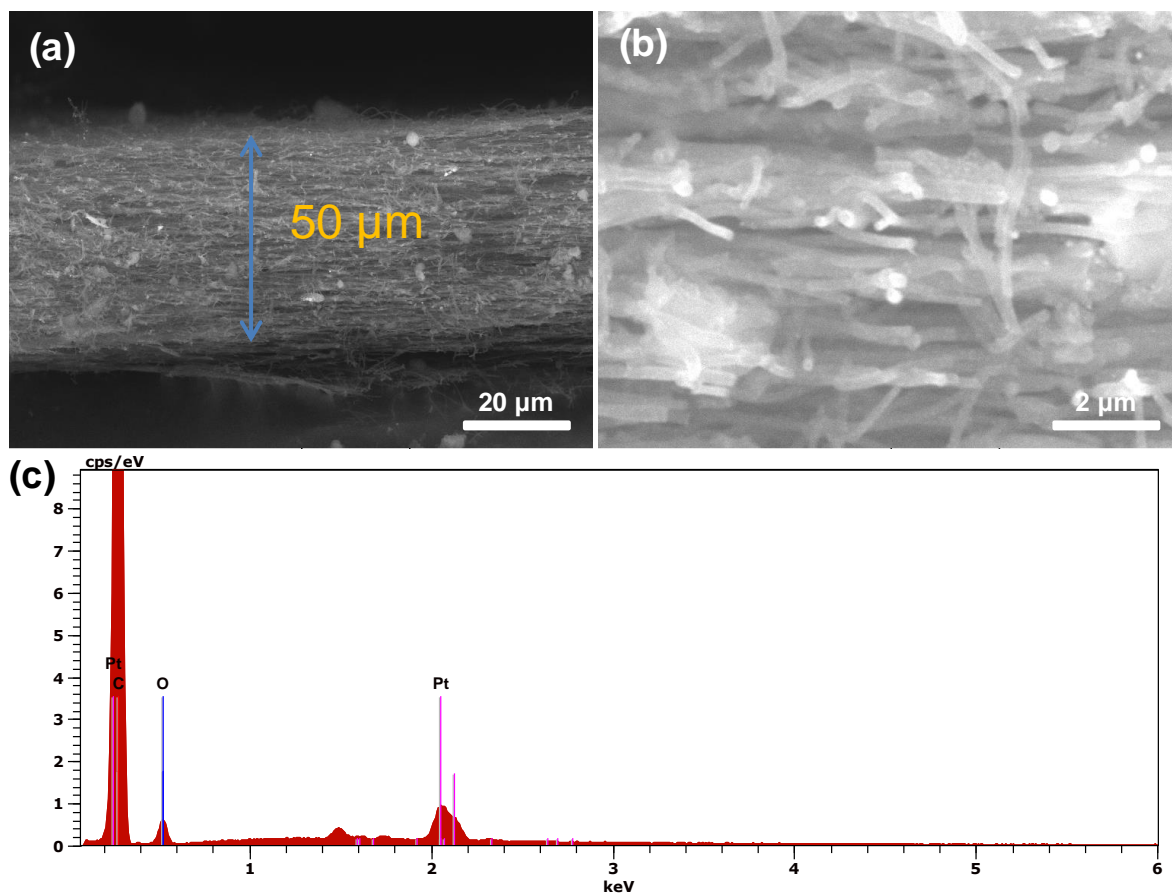
Hình 3. Phổ Raman của hai vật liệu CNF và CNF/Pt.

Sự phân bố của hạt nano Pt trên bề mặt sợi CNF cũng như toàn bộ điện cực đã được phân tích thêm bằng phương pháp EDX mapping và chụp mặt cắt SEM. Hình 4b thể hiện các hạt nano Pt đã được phân bố đồng đều trên toàn bộ

bề mặt. Độ dày của mẫu là khoảng 50 μm (Hình 5). Các hạt nano Pt cũng đã được thấy trên khắp chiều dày của mẫu phân tích ở độ phóng đại cao hơn (Hình 5b, 5c).



Hình 4. (a) Phổ EDS thu được từ CNF/Pt và (b) EDS mapping thể hiện phân bố của Pt trên bề mặt mẫu.



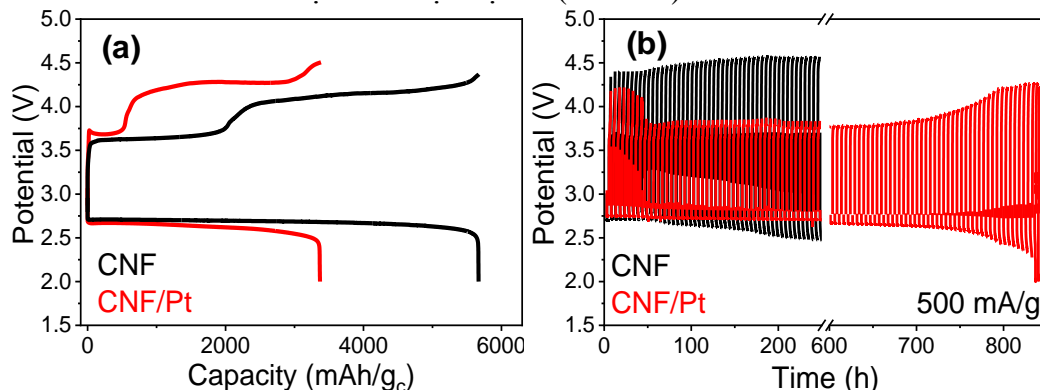
Hình 5. (a,b) Ảnh SEM mặt cắt của mẫu tại các độ phóng đại khác nhau. (c) EDS quét trên mặt cắt của mẫu.

Thể hiện điện hóa của mẫu CNF/Pt đã được nghiên cứu để đánh giá ưu điểm của nó khi ứng dụng làm điện cực cathode pin LOB. Pin Swagelok LOB để nghiên cứu đã được ghép với các thành phần như sau: Li foil là anode, màng glass microfiber là vách ngăn, lưới thép không gỉ dùng để thu dòng điện, và dung dịch

điện ly là 1 M LiNO₃ trong DMAc. Hình 6a thể hiện dữ liệu sạc-xả hết dung lượng cho vòng đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF/Pt tại mật độ dòng 200mA/gc. Mặc dù dữ liệu sạc-xả tổng quan của pin LOB là tương tự đối với hai mẫu, một sự khác biệt rõ ràng về dung lượng riêng và

điện thế trong quá trình sạc-xả đã được quan sát. Điện cực CNF thể hiện dung lượng 3300mAh/g_c, trong khi đó điện cực CNF/Pt thể hiện 5600mAh/g_c. Sự quá thế ở quá trình nạp của điện cực CNF/Pt cũng thấp hơn điện cực CNF. Điều này chỉ ra rằng xúc tác Pt đã cải thiện dung lượng và hiệu quả điện hóa của pin LOB. Kết quả thu được là khá tương quan với một số nghiên cứu trước đây [24, 25]. Được cổ vũ bởi những kết quả này, thí nghiệm về tuổi thọ của pin đã được tiến hành ở điều kiện dung lượng 1000mAh/g_c và mật độ dòng 500mA/g_c. Hình 6b thể hiện dữ liệu điện thế xả-nạp cũng như số vòng lặp của pin LOB sử dụng điện cực cathode CNF và CNF/Pt. Dữ liệu thể hiện sự

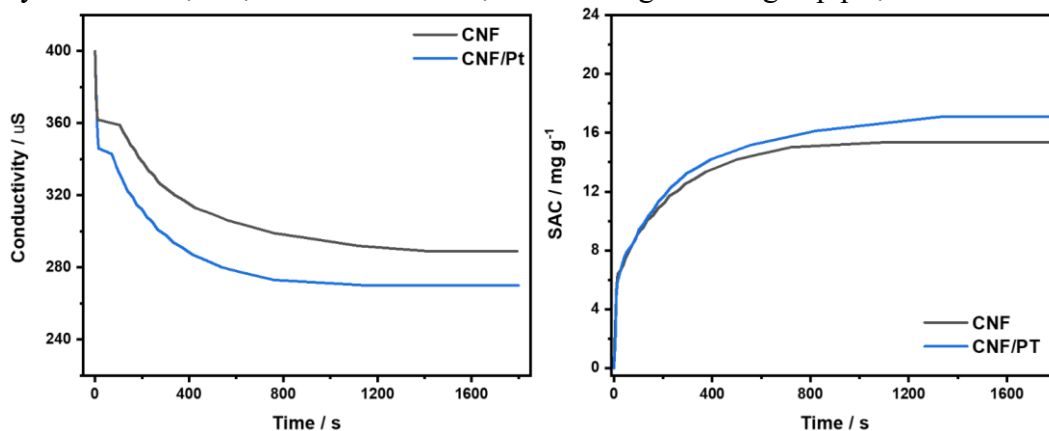
khác nhau đáng kể của pin LOB sử dụng hai điện cực. Hiệu suất năng lượng cho vòng lặp đầu tiên của pin LOB sử dụng điện cực CNF/Pt là 80% trong khi với điện cực CNF là 67%. Điều này có được là do sự đóng góp từ tính chất xúc tác cho quá trình ORR và OER của hạt nano Pt. Trong suốt quá trình thí nghiệm số chu kỳ sạc-xả của pin, sự quá thế của pin LOB sử dụng điện cực CNF cũng tăng nhanh hơn đáng kể khi so sánh với pin LOB sử dụng điện cực CNF/Pt (Hình 6b). Bởi những điều trên, pin LOB sử dụng điện cực CNF/Pt thể hiện số vòng lặp lên tới 158 vòng, lớn gấp gần hai lần so với pin LOB sử dụng điện cực CNF (67 vòng) (Hình 6b).



Hình 6. (a) Dữ liệu sạc-xả dung lượng tối đa cho vòng đầu tiên của pin Li-O₂ sử dụng điện cực cathode CNF và CNF/Pt tại mật độ dòng 200mA/g_c. (b) Dữ liệu sạc-xả đẳng dòng của sợi nano CNF/Pt và CNF với dung lượng giới hạn 1000mAh/g_c và mật độ dòng 500mA/g_c.

Khả năng hấp phụ muối của điện cực CNF và CNF/Pt đã được đánh giá và so sánh thông qua Hình 7, cho thấy quá trình hấp phụ muối đạt cực đại ở 700 giây đối với điện cực CNF và ở 1300 giây đối với điện cực CNF/Pt. Giá trị

dung lượng hấp phụ cực đại là 14mg/g đối với điện cực CNF và 16 mg/g đối với điện cực CNF/Pt. Điều này cho thấy sự xuất hiện của Pt tuy kéo dài thời gian đạt cân bằng nhưng lại làm tăng khả năng hấp phụ muối của điện cực.



Hình 7. Quá trình hấp phụ muối của điện cực CNF và điện cực CNF/Pt.

4. Kết luận

Tóm lại, điện cực linh hoạt, không chất kết dính CNF/Pt đã được chế tạo thành công bằng phương pháp electrospinning đồng trục dung dịch PAN và dung dịch PVP-Pt(AcAc)₂. Điện cực CNF/Pt thể hiện các lỗ xốp lớn 2-4μm liên kết với nhau. Hạt nano Pt (<20nm) với kích thước và sự phân bố đồng đều đã được dính lên bề mặt sợi sau quá trình xử lý nhiệt sợi nano lõi/vỏ PAN/PVP-Pt(AcAc)₂. Nhờ vào cấu trúc xốp và sự có mặt đồng đều của xúc tác nano Pt, pin LOB sử dụng điện cực này cung cấp một dung lượng riêng 5600mAh/g_c tại 200mA/g_c cao hơn đáng kể dung lượng 3300mAh/g_c của điện cực CNF. Xúc tác Pt cũng làm giảm sự quá thế của pin LOB trong cả hai quá trình xả nạp khi so sánh với pin LOB sử dụng CNF. Hơn nữa, sự giảm quá thế này giúp cho pin Li-O₂ kéo dài tuổi thọ từ 67 vòng lặp lên 158 vòng tại dung lượng giới hạn 1000mAh/g_c và mật độ dòng 500mA/g_c. Đối với quá trình khử muối bằng công nghệ CDI, điện cực CNF và CNF/Pt cho dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt là 14mg/g và 16mg/g, một kết quả khá khả quan cho các ứng dụng khử mặn sử dụng công nghệ khử ion điện dung trong tương lai.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Thủ Dầu Một trong đề tài mã số NNC. 21.2.004

Tài liệu tham khảo

- [1] M.M. Pendergast, E.M.V. Hoek (2011), *A review of water treatment membrane nanotechnologies*, Energy & Environmental Science 4(6), 1946-1971.
- [2] L. Li, J. Dong, T.M. Nenoff, R. Lee (2004), *Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membranes*, J. Membr. Sci. 243(1), 401-404.
- [3] L. Li, J. Dong, T.M. Nenoff (2007), *Transport of water and alkali metal ions through MFI zeolite membranes during reverse osmosis*, Sep. Purif. Technol. 53(1), 42-48.
- [4] D. Bahnemann (2004), *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*, Solar Energy 77(5), 445-459.
- [5] E. Pramauro, A.B. Prevot, M. Vincenti, R. Gamberini (1998), *Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO₂ dispersions: Effect of nonionic surfactants*, Chemosphere 36(7), 1523-1542.
- [6] M.E. Suss, S. Porada, X. Sun, P.M. Biesheuvel, J. Yoon, V. Presser (2015), *Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?*, Energy & Environmental Science 8(8), 2296-2319.
- [7] P.M. Biesheuvel, A. van der Wal (2010) *Membrane capacitive deionization*, J. Membr. Sci. 346(2), 256-262.
- [8] P.M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, A. van der Wal (2011), *Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space*, J. Colloid Interface Sci. 360(1), 239-248.
- [9] H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, Z. Sun (2008), *Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes*, Water Res. 42(20), 4923-4928.
- [10] X. Huang, H. Yu, H. Tan, J. Zhu, W. Zhang, C. Wang, J. Zhang, Y. Wang, Y. Lv, Z. Zeng, D. Liu, J. Ding, Q. Zhang, M. Srinivasan, P.M. Ajayan, H.H. Hng, Q. Yan (2014), *Carbon Nanotube-Encapsulated Noble Metal Nanoparticle Hybrid as a Cathode Material for Li-Oxygen Batteries*, Adv. Funct. Mater. 24(41), 6516-6523.
- [11] Y. Lei, J. Lu, X. Luo, T. Wu, P. Du, X. Zhang, Y. Ren, J. Wen, D.J. Miller, J.T. Miller, Y.-K. Sun, J.W. Elam, K. Amine (2013), *Synthesis of Porous Carbon Supported Palladium Nanoparticle Catalysts by Atomic Layer Deposition: Application for Rechargeable Lithium-O₂ Battery*, Nano Lett. 13(9), 4182-4189.
- [12] Z. Zhang, L. Su, M. Yang, M. Hu, J. Bao, J. Wei, Z. Zhou (2014), *A composite of Co nanoparticles highly dispersed on N-rich carbon substrates: an efficient electrocatalyst for Li-O₂ battery cathodes*, Chem. Commun. 50(7), 776-778.
- [13] A.T. Angeles, J. Lee (2021), *Carbon-Based Capacitive Deionization Electrodes: Development Techniques and its Influence on Electrode Properties*, 820-840.
- [14] M.J. Song, M.W. Shin (2014), *Fabrication and characterization of carbon nanofiber@mesoporous carbon core-shell composite for the Li-air battery*, Appl. Surf. Sci. 320, 435-440.
- [15] J. Huang, B. Zhang, Y.Y. Xie, W.W.K. Lye, Z.-L. Xu, S. Abouali, M. Akbari Garakani, J.-Q. Huang, T.-Y. Zhang, B. Huang, J.-K. Kim (2016), *Electrospun graphitic carbon nanofibers with in-situ encapsulated Co-Ni nanoparticles as freestanding electrodes for Li-O₂ batteries*, Carbon 100, 329-336.

- [16] B. Zhang, F. Kang, J.-M. Tarascon, J.-K. Kim (2016), *Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage*, Prog. Mater Sci. 76, 319-380.
- [17] H. Nie, C. Xu, W. Zhou, B. Wu, X. Li, T. Liu, H. Zhang (2016), *Free-Standing Thin Webs of Activated Carbon Nanofibers by Electrospinning for Rechargeable Li-O₂ Batteries*, ACS Applied Materials & Interfaces 8(3), 1937-1942.
- [18] S. Peng, L. Li, J. Kong Yoong Lee, L. Tian, M. Srinivasan, S. Adams, S. Ramakrishna (2016), *Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage*, Nano Energy 22, 361-395.
- [19] H.T. Bui, D.Y. Kim, Y.Y. Kim, N.H. Le, D.W. Kim, J. Suk, Y. Kang (2019), *Macroporous carbon nanofiber decorated with platinum nanorods as free-standing cathodes for high-performance Li-O₂ batteries*, Carbon 154, 448-456.
- [20] C. Yang, R.A. Wong, M. Hong, K. Yamanaka, T. Ohta, H.R. Byon (2016), *Unexpected Li₂O₂ Film Growth on Carbon Nanotube Electrodes with CeO₂ Nanoparticles in Li-O₂ Batteries*, Nano Lett. 16(5), 2969-2974.
- [21] G. Wang, C. Pan, L. Wang, Q. Dong, C. Yu, Z. Zhao, J. Qiu (2012), *Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization*, Electrochim. Acta 69, 65-70.
- [22] H.L. Ngo, N.T. Nguyen, T.T.N. Ho, H.V. Pham, T.N. Tran, L.T.N. Huynh, T.N. Pham, T.T. Nguyen, T.H. Nguyen, V.H. Le, D.L. Tran (2022), *A low-cost and eco-friendly fabrication of an MCDI-utilized PVA/SSA/GA cation exchange membrane*, 11(1), 563-571.
- [23] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa (2007), *A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber*, Polym. Degrad. Stab. 92(8), 1421-1432.
- [24] Y.-C. Lu, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn (2011), *Catalytic Activity Trends of Oxygen Reduction Reaction for Nonaqueous Li-Air Batteries*, J. Am. Chem. Soc. 133(47), 19048-19051.
- [25] Y.-Z. Guo, S.-Y. Yan, C.-W. Liu, T.-F. Chou, J.-H. Wang, K.-W. Wang (2017), *The enhanced oxygen reduction reaction performance on PtSn nanowires: the importance of segregation energy and morphological effects*, Journal of Materials Chemistry A 5(27), 14355-14364.
- [26] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli (2011), *Review on Li-air batteries—Opportunities, limitations and perspective*, J. Power Sources 196(3), 886-893.