



## Tổng hợp composite Ge/C làm vật liệu anode cho pin sạc lithium

### Synthesis of Ge/C composite as an anode material for lithium ion batteries

Lê Thị Thảo, Phan Thị Thùy, Trần Thị Thu Phương, Nguyễn Thị Lan, Nguyễn Văn Thắng, Võ Viễn\*

*Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn*

*\*Email: vovien@qnu.edu.vn*

#### ARTICLE INFO

Received: 17/09/2022

Accepted: 20/10/2022

Published: 25/10/2022

#### Keywords:

Germanium, Lithium batteries,  
 Activated carbon, biomass.

#### ABSTRACT

The Ge/C composite was prepared by hydrothermal method using Germani (Ge) and carbon (C) as precursors, in which C was prepared from waste banana peel as biomass source and Ge was obtained from reduction of GeO<sub>2</sub> by Mg at 650 °C. The synthesized composite was characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (IR), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM); and used as lithium ion battery anode material. The results showed that the Ge/C anode exhibited a higher capacity and stability than those of the pure Ge. This observation can indicate that the Ge/C composite may be a new class of promising negative electrode material for lithium ion batteries in the future.

#### Giới thiệu chung

Trong vài thập kỷ qua, nhu cầu sử dụng năng lượng gia tăng đáng kể. Nhiên liệu hóa thạch như than đá và dầu mỏ, khí đốt là những loại nhiên liệu thiết yếu được sử dụng và trở thành nguồn cung cấp năng lượng trên toàn cầu. Tuy nhiên, các nguồn năng lượng hóa thạch là có hạn và ngày dần bị cạn kiệt. Không những thế, việc sử dụng năng lượng hóa thạch còn gây ra các tác động tiêu cực đến môi trường như sự gia tăng hiệu ứng nhà kính, ô nhiễm nguồn nước, ô nhiễm không khí... [1]. Do đó, việc tìm kiếm nguồn năng lượng mới, thân thiện môi trường và sử dụng hiệu quả trong quá trình sản xuất được xem là vấn đề cấp thiết hiện nay. Các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng gió, năng lượng mặt trời... là một trong những giải pháp tối ưu để đáp ứng nhu cầu năng lượng ngày càng tăng và hướng tới việc thay thế dần nhiên liệu hóa thạch [2]. Để sản xuất và sử dụng một cách tốt nhất, năng lượng

tái tạo cần được tích trữ dưới dạng điện năng thông qua các thiết bị như pin, ắc quy hoặc các loại tụ điện. Pin lithium (Lithium ion battery, LIB) được coi là công nghệ thiết thực và hiệu quả nhất để lưu trữ năng lượng điện do mật độ năng lượng cao, hiệu ứng nhớ thấp, tuổi thọ chu kỳ dài và thân thiện với môi trường [2]. Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã nghiên cứu chế tạo vật liệu anode cho LIB với hiệu suất cao từ các vật liệu dựa trên vật liệu carbon biến tính [3, 4] hoặc các hợp chất kim loại [5, 6]. Vật liệu carbon biến tính được đánh giá cao nhờ diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng chèn và khử ion lithium cao. Tuy nhiên, do cơ chế lưu trữ lithium kiểu xen kẽ, dung lượng riêng của các vật liệu dựa trên carbon thường không đạt yêu cầu [6]. So với các vật liệu dựa trên carbon, các hợp chất kim loại cho dung lượng lý thuyết lớn hơn và mật độ năng lượng cao hơn, vì vậy được xem là vật liệu tiềm năng cho điện cực anode của LIB thế hệ tiếp theo.

Ge là vật liệu anode đầy tiềm năng cho LIB do dung lượng thuận nghịch riêng cao ( $1632 \text{ mAhg}^{-1}$ ) và tốc độ sạc/xả nhanh [7, 8], độ dẫn điện tốt (cao hơn Si 104 lần), độ linh động của ion  $\text{Li}^+$  lớn (hơn 400 lần Si) và có độ bền cơ học cao [9]. Tuy nhiên, sự giãn nở thể tích khá lớn (370% sau khi tạo thành  $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ ) và sự phá vỡ cấu trúc trong quá trình tạo hợp kim dẫn đến sụt giảm công suất nhanh chóng, cản trở sự phát triển của anode trên cơ sở Ge cho pin LIB giống như trường hợp của Si [10]. Vì thế, vấn đề hạn chế sự giãn nở thể tích đang được đặt ra.

Carbon hoạt tính với diện tích bề mặt riêng lớn, giá thành rẻ, không độc hại và dễ thu từ các phụ phẩm sinh khối cũng đã được nghiên cứu làm chất nền dẫn điện góp phần nâng cao hiệu suất điện hóa của vật liệu [11]. Vật liệu nền carbon đã được ứng dụng cho nhiều loại vật liệu điện cực và cho thấy hiệu suất điện hóa được cải thiện đáng kể.

Trong nghiên cứu này, vật liệu Ge nano được ghép với vật liệu carbon hoạt tính được điều chế từ phụ phẩm hữu cơ là vỏ chuối nhằm tạo ra vật liệu anode mới, hạn chế được sự thay đổi thể tích của điện cực Ge trong suốt quá trình sạc/xả, tăng cường và ổn định dung lượng của pin.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Nguyên liệu và hóa chất

Các hóa chất được sử dụng bao gồm: germanium ( $\text{GeO}_2$ ) (99,99%) từ Sigma-Aldrich; và hydrochloric acid (HCl) (35-37%), bột magnesium (Mg) (99,95%), ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (99,5%), potassium hydroxide (KOH) (85%) từ Xilong, Trung Quốc. Riêng vỏ chuối từ tỉnh Bình Định.

### Tổng hợp Ge

Trộn 0,52 g  $\text{GeO}_2$  và 0,42 g Mg đã được nghiền mịn, rồi cho vào trong cốc sứ, nung ở nhiệt độ  $650^\circ\text{C}$  trong vòng 3 giờ dưới dòng khí Ar. Sau đó chất rắn thu được đem nghiền và khuấy trong 1 giờ với 35 mL dung dịch HCl 1M. Sản phẩm được tách bằng cách ly tâm và rửa lại với nước cất đến trung tính (pH = 7) rồi sấy ở  $70^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Sản phẩm thu được kí hiệu là Ge.

### Tổng hợp vật liệu carbon từ vỏ chuối

Cho 10 g vỏ chuối đã được sấy khô, nghiền mịn vào cốc sứ và tiến hành nung trong 5 giờ ở nhiệt độ  $800^\circ\text{C}$  dưới dòng khí Ar. Chất rắn thu được đem xử lý bằng dung dịch KOH 20% ở  $70^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Sau đó xử lý tiếp dung dịch HCl 2M ở  $60^\circ\text{C}$  trong 15 giờ. Chất

rắn thu được lọc, rửa bằng nước và sấy trong chân không ở  $110^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Sau đó, sản phẩm được nung trong không khí ở  $300^\circ\text{C}$  trong 3 giờ. Sau khi nung, sản phẩm được rửa lại bằng dung dịch HCl 2M và nước, sấy khô thu được sản phẩm là carbon hoạt tính (kí hiệu là C).

### Tổng hợp vật liệu composite Ge/C

Cho 0,174 gam Ge và 0,42 gam C vào hỗn hợp gồm 15 mL ethanol, 15 mL nước cất, khuấy đều trong vòng 3 giờ. Sau đó, cho hỗn hợp vào bình teflon và tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ  $180^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Chất rắn thu được đem rửa bằng nước cất đến trung tính (pH = 7) và sấy ở  $70^\circ\text{C}$  trong vòng 12 giờ, thu được sản phẩm kí hiệu Ge/C.

### Đặc trưng vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu được đo được đo trên nhiễu xạ kế Bruker D8 Advance với ống phát tia X của Cu có bước sóng  $\lambda$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) =  $1,5406 \text{ \AA}$ , công suất 40 kV, dòng 40 mA, góc quét từ  $10^\circ$  đến  $80^\circ$ . Phổ IR được ghi trên phổ kế Affinity-1S – Shimadzu với số sóng trong khoảng  $400$  đến  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , trước khi đo mẫu được nghiền và ép viên với KBr. Ảnh SEM của mẫu được đo trên máy Nova NanoSEM 450) và ảnh TEM được đo trên máy JEOL JEM – 2100F.

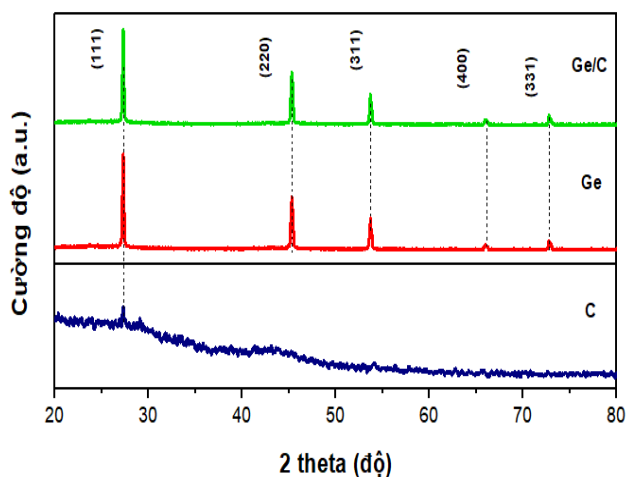
Đặc trưng điện hóa được thực hiện trên một thiết bị đo điện hóa 3 điện cực, trong đó điện cực đối (counter electrode) và điện cực so sánh (reference electrode) được làm bằng kim loại liti tinh khiết. Đối với điện cực làm việc (working electrode), bao gồm vật liệu hoạt động (trong trường hợp này là Ge và Ge/C), tác nhân dẫn điện (carbon đen) và một chất kết dính (polyvinylidene difluoride), PVDF, Aldrich) theo một tỉ lệ 75:15:10 (theo khối lượng). Chất điện giải được sử dụng là  $\text{LiPF}_6$  1,0 M trong hỗn hợp dung môi ethylene carbonate và diethyl carbonate có tỉ lệ 1:1 theo khối lượng. Các tế bào (cell) điện hóa được chế tạo trong môi trường Ar với độ ẩm và hàm lượng oxy dưới 1,0 ppm. Vòng thế (0,005-2,5 V, 0,5 mV/s) được đo bởi thiết bị VMP3 apparatus (Biologic, France).

## Kết quả và thảo luận

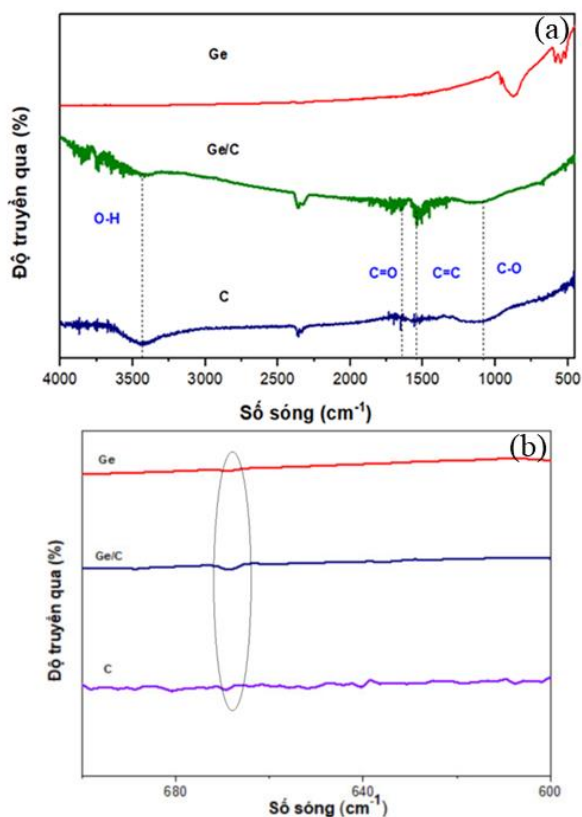
### Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu Ge, C và Ge/C được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được thể hiện trên Hình 1. Kết quả cho thấy mẫu Ge xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng với cấu trúc tinh

thể dạng lập phương (cubic) ở vị trí  $2\theta = 27,28^\circ$ ;  $45,31^\circ$ ;  $53,68^\circ$ ;  $66,02^\circ$  và  $72,8^\circ$  lần lượt tương ứng với các mặt (111), (220), (311), (400) và (331) [12]. Với mẫu carbon xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại góc  $2\theta = 26,51^\circ$  tương ứng với mặt nhiễu xạ (002) của cấu trúc hexagonal graphitic carbon [12]. Mẫu composite Ge/C xuất hiện đầy đủ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Ge nhưng không quan sát được đỉnh nhiễu xạ của carbon, điều này có thể là do đỉnh nhiễu xạ của carbon bị che lấp bởi đỉnh nhiễu xạ của Ge xung quanh vị trí  $27^\circ$  [12].

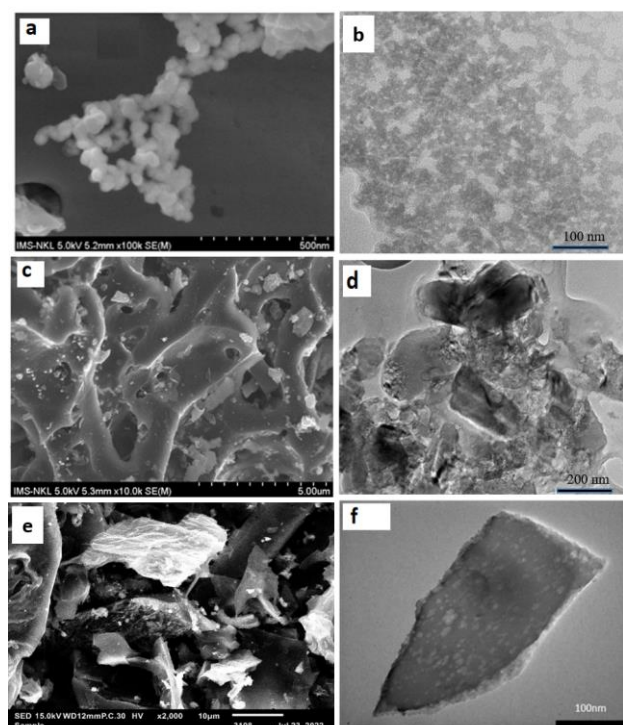


Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu C, Ge và Ge/C



Hình 2: Phổ IR của các mẫu vật liệu C, Ge và Ge/C

Các liên kết trong vật liệu Ge/C được phân tích bằng phương pháp phổ IR với kết quả được trình bày trên Hình 2a. Có thể thấy rằng, các dải thấp trong khoảng  $1500\text{ cm}^{-1}$  đến  $1000\text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động kéo dài của các liên kết C=O hoặc C=C và C–O của các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt. Mặt khác, trên phổ IR trong khoảng số sóng từ  $600$  đến  $700\text{ cm}^{-1}$  của mẫu vật liệu Ge/C (Hình 2b) xuất hiện một vai nhỏ tại vị trí xung quanh  $660\text{ cm}^{-1}$  đại diện cho dao động của liên kết Ge-C [13]. Các đặc trưng trên cho thấy trong composite Ge/C bao gồm 2 cấu tử Ge và C, trong đó có tương tác giữa Ge và C.

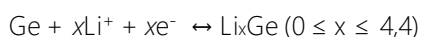


Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu vật liệu: (a) Ge, (c) C, (e) Ge/C và ảnh TEM của các mẫu (b) Ge, (d) C, (f) Ge/C

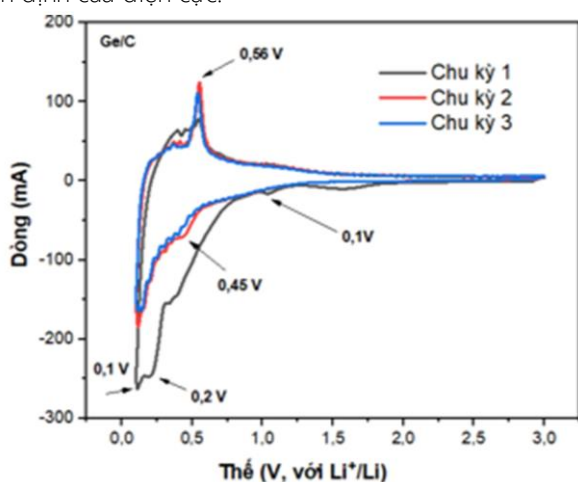
Ảnh SEM và TEM của các mẫu vật liệu được trình bày trên Hình 3. Từ ảnh SEM và TEM của vật liệu Ge trên Hình 3a, 3b, có thể thấy vật liệu Ge thu được có dạng hình cầu khá đều đặn với kích thước khoảng vài chục nanomet. Hình 3c, 3d của vật liệu C cho thấy hình ảnh các tấm graphene có bề mặt không bằng phẳng phù hợp với hình ảnh của Azargohar và cộng sự [14]. Trong khi đó Hình 3e, 3f cho thấy trên vật liệu composite Ge/C xuất hiện các hạt Ge có kích thước khoảng vài chục nanomet phân bố trên bề mặt và trong các lỗ trống vi xốp của carbon. Như vậy, carbon cung cấp môi trường phân tán giúp ngăn chặn sự kết tụ của các hạt Ge. Có thể đây là sự hỗ trợ làm giảm thiểu sự thay đổi thể tích trong quá trình lưu trữ năng lượng.

*Đặc trưng điện hóa*

Đường cong quét thế vòng tuần hoàn 3 chu kỳ đầu tiên của Ge/C được trình bày trên Hình 4. Cơ chế lưu trữ lithium của Ge bao gồm các quá trình thuận nghịch như sau:



Trong quá trình quét cathode ở chu kỳ 1, cực đại nằm ở 1,3 V có thể được coi là phản ứng không thuận nghịch của sự hình thành lớp điện phân rắn (SEI) [15]. Ở các chu kỳ tiếp theo, ba cực đại được phát hiện trong khoảng từ 0,6 đến 0,1 V, có thể liên quan đến sự hình thành hợp kim  $\text{Li}_x\text{Ge}$ . Ở quá trình quét thế anode, pic rộng từ 0,25 – 0,75 V được gán cho sự giải chèn lithium từ hợp kim Li – Ge [15]. Từ chu kỳ thứ hai, các đường cong CV gần như trùng khớp nhau, thể hiện độ ổn định của điện cực.

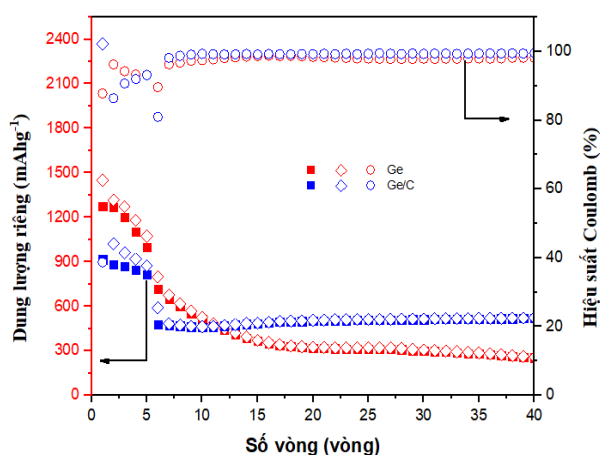


Hình 4: Đường cong quét thế vòng tuần hoàn của Ge/C

Hình 5 chỉ ra năng lực làm điện cực của Ge và Ge/C trong 40 chu kỳ đầu. Ở chu kỳ đầu tiên, dung lượng sạc và xả của Ge lần lượt là 1450,6 mAh/g; 1273,7 mAh/g tương ứng với hiệu suất Coulomb của chu kỳ đầu tiên là 87,8%. Dung lượng hao hụt phần lớn là do quá trình bất thuận nghịch của việc hình thành lớp điện phân rắn SEI trên bề mặt điện cực [15]. Đến chu kỳ 3 dung lượng sạc/xả của Ge lần lượt là 1316,5 mAh/g; 1266,7 mAh/g tương ứng với hiệu suất Coulomb đạt được là 95,25%. Ở chu kỳ 40, dung lượng sạc của Ge chỉ còn 261,9 mAh/g. Điều này có thể do anode Ge bị giãn nở thể tích trong quá trình đan cài ion  $\text{Li}^+$  vào điện cực dẫn đến sự nứt vỡ điện cực và sụt giảm dung lượng một cách nhanh chóng [16, 17].

Ngược lại, đối với vật liệu Ge/C, trong chu kỳ đầu tiên, dung lượng sạc/xả là 916,4 mAh/g và 2368,9 mAh/g tương ứng với hiệu suất Coulomb là 38,68%. Hiệu suất Coulomb của mẫu composite Ge/C này thấp chủ yếu là do sự hình thành lớp điện phân rắn SEI và sự hình

thành hợp kim của Li và Ge không thuận nghịch [18]. Khác với Ge có dung lượng trao đổi lithium giảm mạnh trong 10 chu kỳ đầu tiên và tiếp tục giảm sau đó, anode của Ge/C giảm ít trong 10 chu kỳ đầu và hầu như ổn định, thậm chí tăng nhẹ sau 10 chu kỳ sạc/xả đầu tiên. Điều này chứng tỏ cấu trúc của vật liệu biến tính rất ổn định có thể nhờ lớp carbon làm nền cho sự phân tán các hạt nano Ge, hạn chế thay đổi thể tích điện cực và tăng tính dẫn điện và ion  $\text{Li}^+$  cho điện cực.



Hình 5: Dung lượng trao đổi ion  $\text{Li}^+$  của các mẫu Ge và Ge/C

## Kết luận

Vật liệu composite Ge/C được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung môi gồm nước và ethanol từ các tiền chất Ge và C, trong đó, C được điều chế vô chuỗi thải và Ge được điều chế từ phản ứng khử  $\text{GeO}_2$  bởi Mg ở 650 °C trong dòng Ar. Vật liệu composite Ge/C thu được có năng lực làm điện cực anode cho pin lithium tốt hơn Ge nguyên chất cả về độ bền và dung lượng. Kết quả này có thể do sự đóng góp của C trên cả hai khía cạnh, làm giảm sự thay đổi thể tích và tăng tính dẫn điện cho điện cực.

## Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện nội dung bài báo thông qua đề tài mã số B2021-DQN-04.

## Tài liệu tham khảo

1. Lee, J. K., Oh, C., Kim, N., Hwang, J.-Y., & Sun, Y.-K., Journal of Materials Chemistry A. 4 (2016) 5366–5384. <https://doi.org/10.1039/C6TA00265J>.

2. Guney, M. S., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 3669–3675. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.009>.
3. J.F. Ruan, T. Yuan, Y.P. Pang, S.N. Luo, C.X. Peng, J.H. Yang, S.Y. Zheng, *Carbon* 126 (2018) 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.099>.
4. C.M. Schauerman, M.J. Ganter, G. Gaustad, C.W. Babbitt, R.P. Raffaele, B.J. Landi, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 12008-12015. <https://doi.org/10.1039/C2JM31971C>.
5. D.S. Wang, M.X. Gao, H.G. Pan, J.H. Wang, Y.F. Liu, *J. Power Sources* 256 (2014) 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.128>.
6. C. Liang, M.X. Gao, H.G. Pan, Y.F. Liu, M. Yan, *J. Alloy. Comp.* 575 (2013) 246-256. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.001>.
7. M. Feng, J. Tian, H. Xie, Y. Kang, Z. Shan, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1773-1782. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2807-x>.
8. Cheon, J.H., *J. Korean Phys. Soc.* 62 (2013) 1119-1124. <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1119>.
9. Rui Xu, Songping Wu, Yao Du, Zhen Zhang, *Chemical Engineering Journal* 296 (2016) 349–355. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.126>.
10. C.K. Chan, X.F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* 8 (2008) 307-309. <https://doi.org/10.1021/nl0727157>.
11. Gao, R., Liu, H., Fu, B., Li, S., Long, Z., Sun, D., & Song, Y., *Journal of Alloys and Compounds.* 820 (2020) 153295. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153295>.
12. Shan Fang, Zhenkun Tong, Xiaogang Zhang, *Chemical Engineering Journal* 322 (2017) 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.017>.
13. Catherine, Y., & Turban, G., *Thin Solid Films* 70 (1980) 101-104. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90416-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90416-2).
14. Azargohar, R., & Dalai, A. K., In *Twenty-seventh symposium on biotechnology for fuels and chemicals* (2006) 762-773. <https://doi.org/10.1385/ABAB:131:1:762>.
15. Kuok Hau Seng, Mi-hee Park, Zai Ping Guo, Hua Kun Liu, and Jaephil Cho, *Nano Lett.* 13 (2013) 1230–1236. <https://doi.org/10.1021/nl304716e>.
16. Xin Liu, Xue-Yan Wu, Baobao Chang, Kai-Xue Wang, *Energy Storage Materials* 30 (2020) 146-169. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.010>.
17. Q. Liu, J. Hou, C. Xu, Z. Chen, R. Qin, H. Liu, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122649. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122649>.
18. Kuok Hau Seng, Mi-hee Park, Zai Ping Guo, Hua Kun Liu, and Jaephil Cho, *Nano Lett.* 13 (2013) 1230–1236. <https://doi.org/10.1021/nl304716e>.