

Tổng hợp và khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sử dụng cho pin Na-ion

Nguyễn Thị Kiều Duyên¹, Lê Phạm Phương Nam¹, Châu Hồng Diễm¹, Huỳnh Lê Thanh Nguyên¹,
Nguyễn Thị Thu Trang², Lê Mỹ Loan Phụng^{1*}, Trần Văn Mẫn¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 9/9/2019; ngày chuyển phản biện 12/9/2019; ngày nhận phản biện 14/10/2019; ngày chấp nhận đăng 18/10/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu điện cực dương $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NaFMO) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường khí trơ. Pha $\text{O}_3\text{-Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ thu được sau khi nung hỗn hợp kết tủa và NaOH ở 900°C trong các khoảng thời gian 12, 15, 24 và 36 giờ. Trong đó, mẫu nung trong thời gian 12 giờ thể hiện đặc tính tốt nhất để làm vật liệu điện cực, bao gồm kích thước ô mạng lớn ($a=b=2,9738 \text{ \AA}$, $c=16,3815 \text{ \AA}$, $V=125,46 \text{ \AA}^3$) và dung lượng riêng cao lên đến 118 mAh/g trong vùng thế 1,5-4 V (vs. Na^+/Na) ở tốc độ C/10. Dung lượng này của vật liệu NaFMO do sự đóng góp đồng thời của hai cặp oxy hóa khử $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ và $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$. Tuy nhiên sự thể hiện quá thế phóng sạc lớn (~ 500 mV) cho thấy vật liệu có điện trở nội lớn.

Từ khóa: cấu trúc, $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, pin sạc Na-ion, tính chất điện hóa.

Chỉ số phân loại: 2.5

Tổng quan

Hiện nay, việc nghiên cứu tìm kiếm các nguồn năng lượng xanh và bền vững thay thế cho nhiên liệu hóa thạch đang nhận được rất nhiều sự quan tâm. Với sự chú trọng phát triển công nghệ “xanh”, pin Li-ion đã được sử dụng trong các thiết bị có kích thước lớn như xe điện (EV), lưới điện thông minh (smart-grid)... [1, 2]. Tuy nhiên, trữ lượng liti trong vỏ trái đất khá thấp, chi phí sản xuất cao đã làm hạn chế khả năng ứng dụng của pin Li-ion. Do đó, pin Na-ion đang được đẩy mạnh nghiên cứu trong thời gian gần đây vì natri có nhiều tính chất tương tự như liti, nhưng nguồn trữ lượng lớn, khai thác dễ dàng, chi phí thấp hơn so với liti [3, 4].

Các oxit kim loại chuyển tiếp cấu trúc lớp dạng NaMO_2 (M = kim loại chuyển tiếp) được xem là vật liệu điện cực dương tiềm năng cho pin Na-ion nhờ vào dung lượng lý thuyết cao cùng khả năng ứng dụng các kim loại chuyển tiếp giá thành rẻ [5].

Trong các cấu trúc lớp dạng NaMO_2 , vật liệu Na_xMnO_2 thường được quan tâm nghiên cứu do có dung lượng ban đầu lớn, chu kỳ sạc/phóng dài, vùng thế hoạt động khá rộng và độ phân cực thấp, tuy nhiên lại có một số hạn chế như ion Mn^{2+} (gây ra bởi sự tự oxy hóa khử của Mn^{3+} thành Mn^{4+} và Mn^{2+}) có khả năng hòa tan trong dung dịch điện giải, dung lượng giảm nhanh do thay đổi cấu trúc gây ra bởi biến dạng

Jahn-Teller đối với ion Mn^{3+} [6]. Như vậy, để khắc phục, một phần Mn^{3+} cần được thay thế bằng kim loại chuyển tiếp khác, khi đó vật liệu sẽ có dạng $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, nồng độ Mn^{3+} trong vật liệu pha tạp lúc này sẽ giảm đi so với vật liệu không pha tạp nhưng vẫn đảm bảo tính trung hòa về điện tích, tức là đã giảm được hiệu ứng Jahn-Teller.

Vật liệu Na_xFeO_2 có ưu điểm nổi bật là độ bền cấu trúc ổn định, cấu trúc tinh thể không thay đổi trong quá trình phóng và sạc. Công suất lý thuyết của Na_xFeO_2 đạt tới 241,8 mAh/g trong điều kiện phản ứng oxy hóa khử $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ không phá hủy mạng tinh thể [7]. Hơn nữa, sắt là nguồn nguyên liệu rẻ, dồi dào và thân thiện với môi trường, vật liệu điện cực dựa trên sắt là ứng cử viên đầy triển vọng cho các ứng dụng pin Na-ion. Tuy nhiên, khi hàm lượng natri thấp, xảy ra sự di chuyển Fe vào các vị trí tứ diện có chung mặt với bát diện FeO_6 [4]. Cấu trúc này có thể được ổn định bằng cách thay thế một phần Fe bởi Mn [8]. Vật liệu oxit dạng $\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, với nhiều tính chất kết hợp các ưu điểm về cấu trúc và tính chất điện hóa của Na_xFeO_2 và Na_xMnO_2 , có thể đạt được dung lượng lên tới 110 đến 220 mAh/g [8-10]. Năm 2012, Naoaki Yabuuchi cùng các cộng sự đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu điện cực dương là $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ở 900°C trong 12 giờ và bằng phản ứng nung pha rắn trong môi trường không khí, sau đó vật liệu được lưu trữ trong glove box, kết quả cho thấy $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ có cấu trúc giống với $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$, quá

*Tác giả liên hệ: Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

Synthesis and electrochemical characterisation of anode material $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Na-ion batteries

Thi Kieu Duyen Nguyen¹, Pham Phuong Nam Le¹,
Hong Diem Chau¹, Le Thanh Nguyen Huynh¹,
Thi Thu Trang Nguyen², My Loan Phung Le^{3*}, Van Man Tran¹

¹Applied Physical Chemistry, VNUHCM-University of Science

³Ho Chi Minh City University of Education

Received 9 September 2019; accepted 18 October 2019

Abstract:

In this research, the anode material $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NaFMO) has been successfully prepared by the co-precipitation method in an inert atmosphere. $\text{O}_3\text{-Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ phase was formed after calcination of the precipitation at 900°C for 12, 15, 24, and 36 hours. After calcination for 12 hours, the obtained material had the best characteristics, with large lattice parameters ($a=b=2.9738$ Å, $c=16.3815$ Å and $V=125.46$ Å³) and a specific capacity up to 118 mAh/g in the voltage range of 1.5-4 V (vs. Na^+/Na) at the current rate $C/10$. The specific capacity of the $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ material was due to the contribution of both redox pairs $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ and $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$. In addition, the charge-discharge curves shown a large drop of ~ 500 mV, which indicated a large internal resistance of the material.

Keywords: electrochemical properties, $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, sodium-ion battery, structure.

Classification number: 2.5

trình đơn cài thuận nghịch tốt và dung lượng đạt được là 190 mAh/g trong vùng thế 1,5-4,2 V (vs Na^+/Na) [11]. Năm 2013, nhóm nghiên cứu của Jiantie Xu đã tổng hợp vật liệu $\text{P}_2\text{-Na}_{0,66}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ và đo dung lượng trong 2 vùng thế là 1,5-4,0 V và 1,5-4,3 V, kết quả đạt được là trong vùng thế 1,5-4,0 V thì dung lượng là 110 mAh/g, thấp hơn khi đo trong vùng thế 1,5-4,3 V là 158,1 mAg/h. Tuy nhiên, hiệu suất dòng trong vùng thế 1,5-4,0 V lại ổn định hơn, sau 50 chu kỳ, hiệu suất dòng là 98,2%, trong khi ở vùng thế 1,5-4,3 V thì đạt 77,2% [12]. Năm 2017, Wesley M. Dose cùng các cộng sự đã nghiên cứu vật liệu điện cực dương $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$ với dung lượng đạt 189,81 mAh/g trong vùng thế 1,5-4,2 V (vs Na^+/Na), và sau 50 chu kỳ thì hiệu suất dòng là 71,7% [13]. Cùng năm 2017, nhóm của Hilder đã tổng hợp vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ bằng phương pháp phản ứng pha rắn với dung lượng tương ứng đối với pha P2 và O3 lần lượt là 130 mAh/g và 184 mAh/g [14].

Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường khí trơ, sau đó là quá trình nung pha rắn. Bên cạnh đó, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung lên cấu trúc, hình thái và tính chất điện hóa của vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Thực nghiệm

Tổng hợp vật liệu

Các mẫu vật liệu trong nghiên cứu này được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với tiền chất kim loại là $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và NaOH. Dung dịch hỗn hợp muối kim loại chuyển tiếp được pha với tỷ lệ số mol $\text{Fe}:\text{Mn} = 2:1$ được nhỏ từ từ vào bình cầu chứa dung dịch NaOH 4 M trong môi trường N_2 . Nhiệt độ phản ứng là 50°C, tốc độ khuấy 500 vòng/phút được giữ đến sau khi kết thúc thời gian phản ứng 12 giờ. Sau đó, kết tủa được lọc bằng phương pháp lọc áp suất thấp và rửa bằng nước cất nhiều lần đến khi pH của nước rửa trung tính, cuối cùng được sấy chân không ở 80°C trong 15 giờ. Đồng kết tủa $\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ sau đó được trộn và nghiền mịn với Na_2CO_3 theo tỷ lệ mol $(\text{Fe}+\text{Mn}):\text{Na} = 1:1,1$ (10% lượng Na dư để tránh thất thoát Na trong cấu trúc do sự hóa hơi của Na trong quá trình nung). Hỗn hợp sau đó được nung ở 900°C trong lần lượt 12, 15, 24 và 36 giờ nhằm khảo sát và tối ưu hóa thời gian nung.

Khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái vật liệu và thành phần nguyên tố

Cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), tốc độ quét 0,02°/step và 0,25s/step, góc quét $2\theta = 10-70^\circ$. Mẫu vật liệu có độ tinh thể hóa cao và dung lượng riêng cao nhất được tiến

hành khảo sát hình thái bề mặt, hình dạng và kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử Hitachi FE-SEM S-4800 (Nhật). Thành phần nguyên tố của mẫu tối ưu được khảo sát bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu

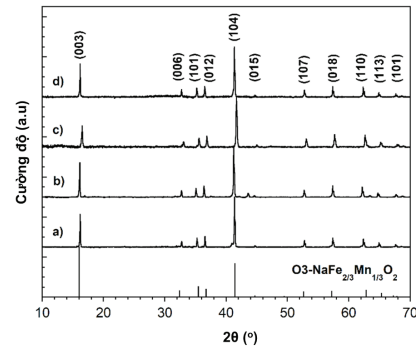
Quá trình tạo màng và ráp pin được thực hiện trong glove box nạp đầy Argon. Vật liệu sau khi nung được trộn, và nghiền kỹ với carbon C65 và chất kết dính PTFE theo tỷ lệ khối lượng 80:15:5. Hỗn hợp được cán thành màng mỏng có đường kính 10 mm, với khối lượng mỗi màng không quá 10 mg. Màng điện cực dương sau đó được ráp trong mô hình pin Swagelok, với cực âm là natri, dung dịch điện ly là NaClO₄ 1 M trong dung môi PC (polyethylene carbonate) với 2% FEC (fluoroethylene carbonate) về thể tích. Pin sau khi lắp được tiến hành đo phóng sục trong vùng thế 1,5-4,0 V (so với Na⁺/Na) với mật độ dòng không đổi C/10, trong đó, C là dung lượng lý thuyết của vật liệu. Các thí nghiệm phân tích tính chất điện hóa được thực hiện trên hệ máy Potentiostat MPG2 (Bio Logic) điều khiển bởi phần mềm EC-Lab 10.36.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc và hình thái vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Na_xFe_{2/3}Mn_{1/3}O₂ (NaFMO) với thời gian nung khác nhau được thể hiện trong hình 1. Tất cả các mẫu đều có cấu trúc tương đồng với giản đồ chuẩn O3-NaFe_{2/3}Mn_{1/3}O₂ (JCPDS: 00-053-0349), với cấu trúc lục phương, nhóm không gian R-3m. Các peak nhiễu xạ có cường độ nhiễu xạ lớn, chân mũi hẹp, sắc, chứng tỏ các mẫu đều có độ tinh thể hóa cao. So với giản đồ chuẩn, peak nhiễu xạ (003) của các mẫu vật liệu đều lệch về phía bên phải, chứng tỏ có sự giảm thông số mạng c, tương ứng với khoảng cách giữa các lớp [MO₆]. So sánh giữa các mẫu với nhau có thể thấy, peak (003) của mẫu NaFMO nung trong 24 giờ bị lệch về bên phải nhiều nhất. Điều này chứng tỏ thông số mạng c của mẫu nung trong 24 giờ bị giảm mạnh nhất, làm hạn chế khả năng đan cài ion Na⁺ vào cấu trúc vật liệu.

Sự thay đổi về khoảng cách giữa các mặt mạng, mà cụ thể là mặt mạng được chọn đại diện là (104) của các mẫu NaFMO theo các khoảng thời gian nung khác nhau được thể hiện trong bảng 1. Có thể thấy khoảng cách d giảm dần khi tăng thời gian nung (từ 12, lên 15 và 24 giờ), dẫn đến khả năng đan cài ion Na⁺ giảm. Riêng mẫu nung trong 36 giờ thì giá trị d tăng lên, nhưng không có sự thay đổi nhiều so với mẫu nung trong 12 giờ. Từ đây có thể dự đoán khả năng đan cài ion Na⁺ và dung lượng riêng của các mẫu sẽ giảm theo thời gian nung, và riêng mẫu nung trong 36 giờ sẽ có kết quả điện hóa gần với mẫu nung trong 12 giờ.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu NaFMO nung trong 12 giờ (a), 15 giờ (b), 24 giờ (c) và 36 giờ (d) so sánh với giản đồ chuẩn O3-NaFe_{2/3}Mn_{1/3}O₂.

Bảng 1. Khoảng cách d của mặt mạng (104) của các mẫu NaFMO theo thời gian khác nhau.

STT	Ký hiệu mẫu	d ₍₁₀₄₎
1	NaFMO_12	2,18113 (Å)
2	NaFMO_15	2,17398 (Å)
3	NaFMO_24	2,16565 (Å)
4	NaFMO_36	2,18159 (Å)

Thông số mạng của các mẫu NaFMO tính bằng phần mềm Cel Ref được liệt kê trong bảng 2. Có thể thấy, mẫu NaFMO_12 có giá trị thông số mạng và thể tích lớn hơn mẫu NaFMO_15 và NaFMO_24, điều đó chứng tỏ mẫu NaFMO_12 có các cạnh lớn hơn, tạo không gian rộng hơn, thuận lợi cho các ion Na⁺ đan cài vào cấu trúc, tuy các giá trị thông số này còn thấp hơn so với mẫu NaFMO_36 nhưng không đáng kể.

Từ các kết quả trên có thể thấy, thời gian nung tối ưu cho vật liệu NaFMO là 12 giờ. Vì vậy, mẫu NaFMO_12 được chọn để tiến hành khảo sát hình thái vật liệu và thành phần nguyên tố.

Bảng 2. Thông số mạng các mẫu NaFMO nung trong các khoảng thời gian khác nhau.

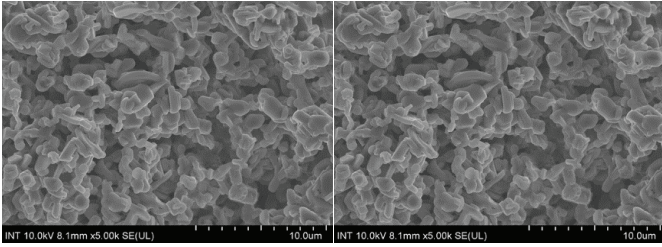
Mẫu	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
NaFMO_12	2,9738	16,3815	125,46
NaFMO_15	2,9688	16,3335	124,67
NaFMO_24	2,9589	16,2909	123,52
NaFMO_36	2,9747	16,4011	125,98

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố Fe, Mn bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) được thể hiện trong bảng 3. Tỷ lệ mol Fe:Mn của mẫu là 2,120:1,000 phù hợp với giá trị lý thuyết.

Bảng 3. Thành phần nguyên tố Fe và Mn của mẫu NaFMO_12.

Nguyên tố	Fe	Mn
Phần trăm (%)	23,80	24,71
%/M	0,426	0,449
Tỷ lệ	0,949	1,000

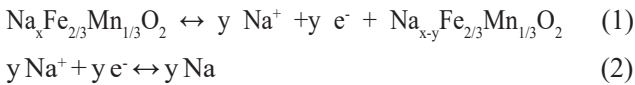
Hình 2 là ảnh SEM của mẫu NaFMO_12. Các hạt vật liệu có hình dạng chủ yếu là các khối đa diện, với kích thước đồng đều trong khoảng 2-3 μm. Các hạt có xu hướng kết tụ tạo thành các hạt thứ cấp có kích thước ở thang micromet.



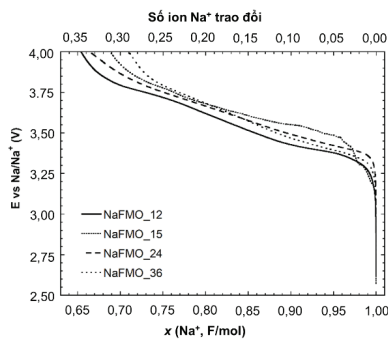
Hình 2. Ảnh SEM của mẫu NaFMO_12.

Tính chất điện hóa

Tính chất điện hóa của vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nung trong 12 giờ được nghiên cứu bằng phương pháp phóng xạ dòng cố định trong pin mô hình Swagelok hai điện cực ở vùng thế 1,5-4 V (vs. Na^+/Na) và tốc độ phóng xạ C/10. Trong quá trình sạc, các ion Na^+ di chuyển từ cực dương $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sang cực âm theo các phản ứng (1) và (2). Trong quá trình phóng, các ion Na^+ đan cài vào cấu trúc cực dương, các phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại.



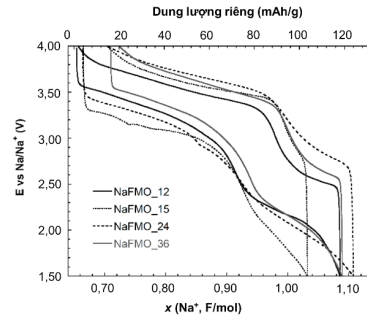
Hình 3 biểu diễn quá trình oxy hóa đầu tiên đến 4 V của các mẫu NaFMO. Trong quá trình này, số ion Na^+ di chuyển ra khỏi cấu trúc giảm theo thời gian nung và lần lượt là 0,35 (NaFMO_12), 0,33 (NaFMO_15), 0,31 (NaFMO_24) và 0,29 (NaFMO_36). Ngoài ra, đường oxy hóa đầu tiên của các mẫu NaFMO thể hiện rõ điểm uốn tại vùng thế 3,6 V tương ứng với quá trình oxy hóa Fe^{3+} thành Fe^{4+} .



Hình 3. Đường cong oxy hóa đầu tiên của các mẫu NaFMO nung trong 12, 15, 24 và 36 giờ.

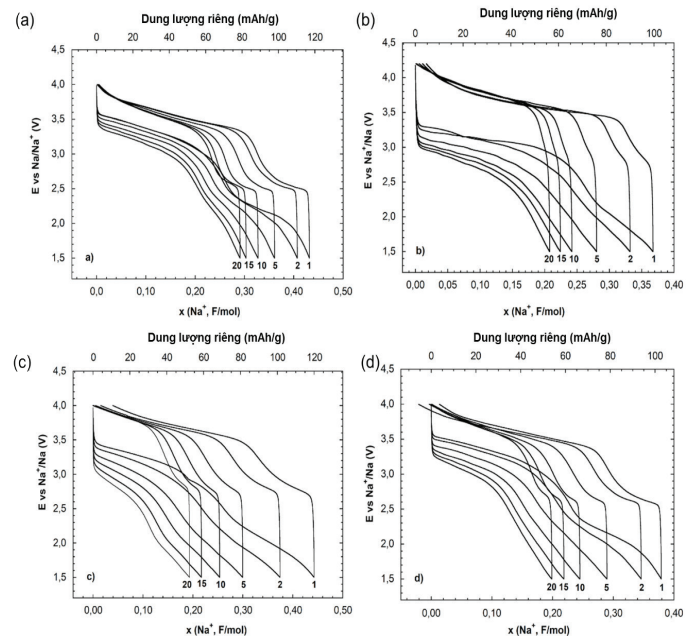
Đường cong phóng xạ trong chu kỳ đầu tiên của vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ tương ứng với các mẫu NaFMO_12, NaFMO_15, NaFMO_24 và NaFMO_36 được biểu diễn ở hình 4. Các đường cong phóng xạ đều xuất hiện điểm uốn tại thế ~3,5 V tương ứng với phản ứng oxy hóa - khử

của cặp $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ và một điểm uốn ngắn tại vùng thế 2,3 V tương ứng phản ứng oxy hóa - khử $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Dung lượng riêng của vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ có được do sự đóng góp của cả hai cặp oxy hóa khử trên. Ngoài ra, các đường cong phóng xạ có độ sụt thế lớn (~500 mV), điều này cho thấy nội trở lớn của màng vật liệu khi tiến hành phóng xạ.



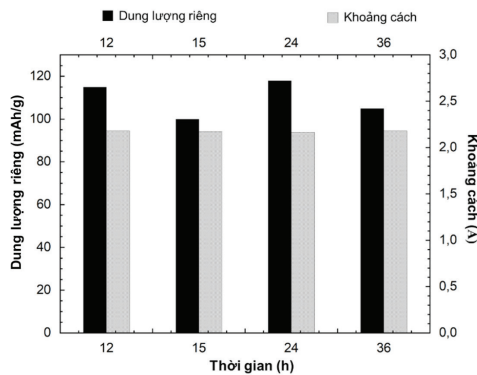
Hình 4. Đường cong phóng xạ chu kỳ thứ nhất của các mẫu NaFMO.

Sự thay đổi của đường cong phóng xạ của các mẫu NaFMO_12, NaFMO_15, NaFMO_24 và NaFMO_36 được thể hiện ở hình 5. Khả năng đan cài ion Na^+ của mẫu NaFMO_12 là khoảng 0,42 F/mol, tương ứng với dung lượng là 120 mAh/g. Mẫu M01_912 có dung lượng ổn định hơn so với các mẫu có thời gian nung dài, dung lượng đạt được 80 mAh/g sau 20 chu kỳ. Các mẫu có thời gian nung dài NaFMO_15, NaFMO_24 và NaFMO_36 có dung lượng giảm nhanh qua từng chu kỳ, dung lượng duy trì ở 60 mAh/g sau 20 chu kỳ.

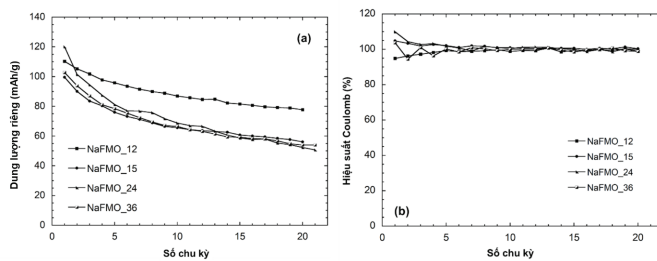


Hình 5. Đường cong phóng xạ của các mẫu NaFMO_12(a), NaFMO_15 (b), NaFMO_24 (c) và NaFMO_36 (d) trong vùng thế 1,5-4 V.

Kết quả dung lượng riêng của mẫu NaFMO trong các thời gian nung cho thấy thời gian là 12 giờ đạt dung lượng cao nhất (118 mAh/g), điều này cũng phù hợp với các giá trị về khoảng cách d giữa các mặt mạng được thể hiện như trong hình 6. vì khoảng cách d càng lớn thì khả năng đan cài ion càng dễ dàng hơn. Bên cạnh đó, kết quả hiệu suất dòng của các mẫu cho thấy các mẫu có hiệu suất dòng khá ổn định trong 20 chu kỳ (hình 7), chứng tỏ quá trình đan cài thuận nghịch của ion Na^+ vào cấu trúc và vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ có hàm lượng của sắt cao nên không cần thời gian nung quá dài.



Hình 6. Biểu đồ thể hiện mối quan hệ giữa dung lượng riêng và khoảng cách giữa các mặt mạng của mẫu NaFMO.



Hình 7. Biến thiên dung lượng riêng (a) và hiệu suất dòng (b) theo số chu kỳ của các mẫu NaFMO_12, NaFMO_15, NaFMO_24 và NaFMO_36.

Kết luận

Vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ được tổng hợp với độ tinh khiết và độ tinh thể hóa cao với thời gian nung tối ưu là 12 giờ. Trong vùng thế là 1,5-4 V (vs. Na^+/Na), sau 20 chu kỳ với tốc độ dòng là C/10, mẫu NaFMO_12 cho dung lượng 110 mAh/g, đạt yêu cầu cho vật liệu điện cực pin. Sau 20 chu kỳ, dung lượng pin giảm còn 73% so với ban đầu, với hiệu suất dòng đạt gần 100%.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số NV2019-18-01. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. Diouf, B. Pode (2015), “Potential of lithium-ion batteries in renewable energy”, *Renewable Energy*, **76**, pp.375-380.

[2] H. Rahimi-Eichi, U. Ojha, F. Baronti, M.Y. Chow (2013), “Battery management system: An overview of its application in the smart grid and electric vehicles”, *IEEE Industrial Electronics Magazine*, **7(2)**, pp.4-16.

[3] H. Hou, M. Jing, Y. Yang, Y. Zhu, L. Fang, W. Song, X. Ji (2014), “Sodium/lithium storage behavior of antimony hollow nanospheres for rechargeable batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6(18)**, pp.16189-16196.

[4] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba (2014), “Research development on sodium-ion batteries”, *Chem. Rev.*, **114(23)**, pp.11636-11682.

[5] V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, M.H. Han, T. Rojo (2013), “Update on Na-based battery materials. A growing research path”, *Energy Environ. Sci.*, **6(8)**, pp.2312-2337.

[6] W.M. Dose, N. Sharma, J.C. Pramudita, J.A. Kimpton, E. Gonzalo, M.H. Han, T. Rojo (2016), “Crystallographic evolution of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ electrodes during electrochemical cycling”, *Chem. Mater.*, **28(17)**, pp.6342-6354.

[7] N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba (2012), “Crystal structures and electrode performance of alpha- NaFeO_2 for rechargeable sodium batteries”, *Electrochemistry*, **80(10)**, pp.716-719.

[8] W.M. Dose, N. Sharma, J.C. Pramudita, M. Avdeev, E. Gonzalo, T. Rojo (2018), “Rate and Composition Dependence on the Structural-Electrochemical Relationships in P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ Positive Electrodes for Sodium-Ion Batteries”, *Chem. Mater.*, **30(21)**, pp.7503-7510.

[9] M.H. Han, B. Acebedo, E. Gonzalo, P.S. Fontecoba, S. Clarke, D. Saurel, T. Rojo (2015), “Synthesis and Electrochemistry Study of P2- and O3-phase $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ”, *Electrochim. Acta*, **182**, pp.1029-1036.

[10] M. Yoncheva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, E. Kuzmanova, M. Sendova-Vassileva, D. Nihtianova, C. Delmas (2012), “Structure and reversible lithium intercalation in a new P’3-phase: $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 1/3, 2/3$)”, *J. Mater. Chem.*, **22(44)**, pp.23418-23427.

[11] Naoaki Yabuuchi, Masataka Kajiyama, Junichi Iwatate, Heisuke Nishikawa, Shuji Hitomi (2012), “P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]_2\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries”, *Nature Materials*, pp.513-517.

[12] Jiantie Xu, Shu-Lei Chou (2013), “Layered P2- $\text{Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries”, *Chem. Electro. Chem.*, pp.1-4.

[13] Wesley M. Dose (2017), “Structure-Electrochemical Evolution of a Mn-Rich P2 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ Na-Ion Battery Cathode”, *Chem. Mater.*, pp.7416-7423.

[14] M. Hilder, P.C. Howlett, D. Saurel, E. Gonzalo, M. Armand, T. Rojo, M. Forsyth (2017), “Small quaternary alkyl phosphonium bis (fluorosulfonyl) imide ionic liquid electrolytes for sodium-ion batteries with P2- and O3- $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material”, *J. Power Sources*, **349**, pp.45-51.