

Tổng hợp và khảo sát tính chất điện hoá của vật liệu $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ trong hệ điện giải carbonate

Lê Minh Kha^{1,2}, Huỳnh Thị Kim Tuyền^{2,3,*}, Phùng Gia Thịnh^{2,3}, Nguyễn Văn Hoàng^{2,3}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2,3}



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

¹Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VNU-HCM), Việt Nam

³Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng (APCLAB), Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

Liên hệ

Huỳnh Thị Kim Tuyền, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VNU-HCM), Việt Nam

Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng (APCLAB), Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

Email: htktuyen@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 01-3-2021
- Ngày chấp nhận: 05-5-2021
- Ngày đăng: 13-5-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i3.1032



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

Trong nghiên cứu này, vật liệu cấu trúc lớp P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ (NaMNO) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa có kích thước hạt trong khoảng 2-4 mm. Kết quả phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) và phổ tán xạ năng lượng (EDS) cho thấy các nguyên tố kim loại phân bố đồng đều trong toàn bộ khối vật liệu với tỉ lệ mol Mn, Ni là 3, 1. Tính chất điện hoá của vật liệu điện cực dương NaMNO được khảo sát trong các hệ dung môi carbonate chứa 1M NaClO_4 (hoặc 1M NaPF_6). Trong các loại điện giải đã khảo sát, vật liệu NaMNO thể hiện tính chất phóng xạ tốt nhất với điện giải 1M $\text{NaClO}_4/\text{PC} + 2\%$ (v/v) VC, với dung lượng đầu đạt được lên đến 205,7 mAh/g (gần với dung lượng lý thuyết $C = 258$ mAh/g) và giữ được 63,2% dung lượng ban đầu trong suốt 60 chu kì. Từ nghiên cứu này, có thể thấy rằng chất phụ gia vinylene carbonate (VC) đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu năng của vật liệu điện cực dương NaMNO nhờ vào quá trình hình thành lớp liên diện pha rắn (SEI) bền vững qua nhiều chu kì phóng xạ. Phương pháp phổ tổng trở điện hoá (EIS) đã được sử dụng để nghiên cứu sự hình thành và biến đổi của lớp SEI qua nhiều chu kì bằng cách khảo sát các loại trở kháng thành phần của hệ trước khi phóng xạ và sau một số chu kì. Trong suốt quá trình phóng xạ, kĩ thuật chuẩn độ điện thế (GITT) được sử dụng để tính toán hệ số khuếch tán ion Na^+ , từ đó có thể thấy được hệ số khuếch tán ion Na^+ tăng rõ rệt ở vùng thế hoạt động của các cặp oxy hoá khử $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ và $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$.

Từ khoá: dung môi carbonate, lớp SEI, P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, pin sạc Na-ion, VC

MỞ ĐẦU

Pin sạc Li-ion (LIB) là một trong những phát minh quan trọng của thế kỉ XX, được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị di động như điện thoại, laptop, xe điện,... Ngày nay, LIB đóng vai trò chủ đạo trong nền công nghiệp hiện đại với chức năng như một công cụ mạnh mẽ giúp lưu trữ và chuyển hoá năng lượng nhờ vào mật độ năng lượng cao, dung lượng thuận nghịch cao, gọn nhẹ,... Tuy nhiên, thử thách lớn nhất với LIB đến từ nguồn nguyên liệu chứa Li. Sự phân bố của nguồn Li không đồng đều trong vỏ trái đất, cùng với sự khai thác quá mức dẫn đến tình trạng khan hiếm nguyên liệu là những nguyên nhân chính đẩy cao giá thành của LIB. Với tình trạng đó, LIB gặp nhiều khó khăn khi được sử dụng làm công cụ lưu trữ năng lượng có quy mô lớn. Hệ thống lưu trữ này cần đáp ứng các yêu cầu như tuổi thọ cao, tính an toàn cao, mật độ năng lượng lớn, và đặc biệt là giá thành thấp¹. Trong khi đó, pin sạc Na-ion (NIB) là một trong những ứng cử viên tiềm năng bởi vì Na là nguyên tố phổ biến có trong vỏ trái đất, do đó hàm lượng của nguồn nguyên liệu Na rẻ hơn nhiều so với Li. Ngoài ra, khác với Li, Na không tạo hợp kim với Al^{1,2}. Vì vậy trong NIB, việc sử dụng bộ góp dòng làm từ Al kim loại thay vì

Cu như trong LIB cũng góp phần làm hạ giá thành của NIB, làm tăng khả năng thương mại hoá trong công nghiệp ở quy mô lớn. Tuy nhiên, việc phát triển NIB cũng gặp một số thách thức lớn cần phải giải quyết. Thách thức lớn nhất là bán kính của ion Na^+ lớn hơn nhiều so với ion Li^+ dẫn đến tính kém bền trong cấu trúc chủ suốt quá trình phóng xạ. Bên cạnh đó, thế khử chuẩn của Na thấp hơn Li khiến mật độ năng lượng của NIB tương đối thấp hơn LIB. Mặc dù có những khuyết điểm như vậy, những nghiên cứu về NIB trong những năm gần đây có dấu hiệu tăng rõ rệt³, trong đó có nhiều nghiên cứu về vật liệu cấu trúc lớp. Các oxide kim loại chuyển tiếp cấu trúc lớp, đặc biệt là vật liệu P2-NaMNO là một trong những vật liệu điện cực dương tiềm năng với tính thuận nghịch dung lượng cao, hiệu năng cao, quy trình tổng hợp đơn giản, giá thành thấp, thân thiện với môi trường và bền trong không khí^{1,4}. Tuy nhiên, vật liệu pha P2 này chứa hàm lượng cao nguyên tố Mn, dẫn đến một số thách thức như sau: (i) Cấu trúc pha P2 trải qua quá trình chuyển pha không thuận nghịch O2-P2^{5,6} khi điện cực được sạc lên đến vùng thế cao dẫn đến hiệu suất Coulomb (CE) thấp; (ii) Hiệu ứng Jahn-Teller gây ra bởi ion Mn^{3+} là nguyên nhân chính dẫn đến sự dãn nở về thể tích trong cấu trúc của vật liệu ban đầu⁷. Để

Trích dẫn bài báo này: Kha L M, Tuyền H T K, Thịnh P G, Hoàng N V, Phụng L M L. Tổng hợp và khảo sát tính chất điện hoá của vật liệu $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ trong hệ điện giải carbonate. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 24(2):1284-1294.

giải quyết các vấn đề này, một vài giải pháp đã được đề xuất như: (i) ngăn chặn sự chuyển pha P2-O2, (ii) loại bỏ trật tự Na^+ /lỗ trống, (iii) tránh/giảm thiểu sự tham gia của cặp oxy hoá khử $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, và (iv) cải thiện điện giải⁴.

Điện giải đóng vai trò quan trọng trong quá trình vận hành của NIB. Điện giải cho phép các ion Na^+ di chuyển thuận nghịch giữa anode và cathode. Nhìn chung, thế hoạt động của anode (V_a) và thế hoạt động của cathode (V_c) nằm ngoài của sổ bền điện hoá của chất điện giải, vì vậy lớp SEI bền vững được hình thành⁸. Lớp SEI tốt cần có độ dẫn ion tốt và bảo vệ điện giải một cách hiệu quả khỏi phản ứng oxy hoá khử với điện cực trong suốt quá trình phóng sạc. Hệ điện giải thông dụng nhất trong NIB là điện giải lỏng không chứa nước, được kế thừa và phát triển từ các nghiên cứu về điện giải trong LIB. Trong một thời gian dài, các điện giải bao gồm các muối Na như NaClO_4 , NaFSI , NaPF_6 or NaBF_4 ,... hoà tan trong dung môi carbonate phù hợp như propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC) và/hoặc ethylene carbonate (EC),... được sử dụng vì giá thành thấp, độ tinh khiết, hình thành lớp SEI hiệu quả và có cửa sổ điện hoá rộng,...⁹ Trong một số trường hợp, các chất phụ gia như fluoroethylene carbonate (FEC), vinylene carbonate (VC),... được thêm vào để cải thiện tính chất phóng sạc. Trong đó, phụ gia VC là một trong những loại phụ gia phổ biến có thể thêm vào để cải thiện độ bền của vật liệu khi phóng sạc thông qua việc hình thành lớp SEI bền vững¹⁰.

Nghiên cứu này tập trung vào quá trình tổng hợp vật liệu P2-NaMNO và khảo sát tính chất phóng sạc của nó trong các loại điện giải carbonate khác nhau sử dụng hai loại muối thông dụng là NaClO_4 và NaPF_6 . Ảnh hưởng của chất phụ gia VC đến sự hình thành lớp SEI cũng được nghiên cứu và phân tích bằng phương pháp phổ tổng trở điện hoá (EIS).

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tổng hợp vật liệu

Quá trình tổng hợp vật liệu P2-NaMNO bao gồm hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất là tổng hợp tiền chất hydroxide bằng phản ứng đồng kết tủa giữa các dung dịch $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Acros, Belgium), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros, Belgium) và NaOH (Merck, USA) với tốc độ khuấy 1200 rpm trong môi trường khí trơ N_2 ở 50 °C. Quy trình phản ứng đồng kết tủa được thể hiện như trong Hình 1. Sau phản ứng, phần chất rắn được lọc dưới áp suất kém và rửa kĩ với nước DI đến khi pH của dung dịch sau khi rửa gần giá trị 7 để loại bỏ các tạp chất, đặc biệt là NaOH dư. Sau đó, phần rắn được để khô trong tủ sấy chân không (MTI, USA) ở 100 °C trong 15 giờ.

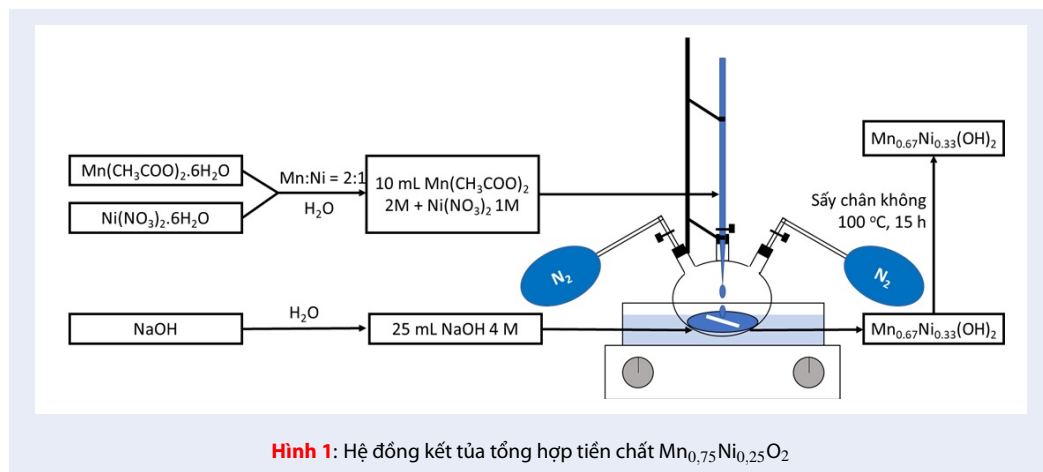
Bước thứ hai là quá trình nung pha rắn. Tiền chất hydroxide sau khi sấy được trộn và nghiền kĩ với Na_2CO_3 (Merck, USA), sau đó được đem đi nung phân huỷ ở 500 °C trong vòng 6 giờ. Hỗn hợp sau nung được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng và được nghiền kĩ lần nữa. Cuối cùng, hỗn hợp được nung thiêu kết thông qua chu trình nhiệt gồm hai bước: bước đầu tiên là nung thiêu kết ở 900 °C trong 36 giờ và bước thứ hai là ủ nhiệt ở 750 °C trong 6 giờ. Sản phẩm thu được được làm nguội nhanh chóng trong môi trường khí Ar.

Phân tích vật liệu

Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (D8 Advance - Bruker, Germany). Góc 2 θ thay đổi từ 10° đến 70° với tốc độ quét là 0,02 °/bước/0,25s sử dụng bước sóng phát ra từ bia âm cực làm bằng Cu có $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5814$ Å. Dữ liệu được xử lí bằng phần mềm X'pert Highscore Plus để tìm ra thành phần pha và cấu trúc tinh thể. Thông số ô mạng được xác định bằng phương pháp Rietveld refinement sử dụng kết quả XRD đo được. Hình thái, kích thước hạt và sự phân bố các nguyên tố được quan sát thông qua kính hiển vi điện tử quét có đầu dò tán xạ năng lượng tia X (SEM-EDS, Hitachi S-4800, Japan) với độ phóng đại 5000 lần ở thế gia tốc 10,0 kV. Hàm lượng các nguyên tố kim loại trong mẫu được phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) (AA-6650 Shimadzu, Japan). Trong đó, 200 mg vật liệu ban đầu được hoà tan hoàn toàn bởi 2 mL dung dịch HNO_3 1M trong bình phản ứng thu được dung dịch đồng nhất. Sau đó, dung dịch được pha loãng đến 50 mL bằng nước DI. Các đường chuẩn Mn, Na, Ni được xây dựng bằng cách sử dụng các dung dịch chuẩn chứa ion cần đo pha trong dung dịch HNO_3 1% (v/v) với nồng độ 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5 và 5,0 ppm. Bước sóng hấp thụ của Mn, Na và Ni lần lượt là 279,5, 589,0 và 232,0 nm.

Khảo sát tính chất điện hoá

Vật liệu NaMNO sau khi tổng hợp được nghiền kĩ và trộn với carbon black (C65, Imerys, France) và poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF, Sigma-Aldrich, USA) trong dung môi N-methyl pyrrolidone (NMP, Acros, Belgium) để thu được hỗn hợp điện cực đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp này được phủ lên màng Al (MTI, USA) bằng máy cán màng tự động (MSK-AFA-III, MTI, USA) và sấy trong tủ sấy chân không (MTI, USA) ở 80 °C trong 10 giờ. Màng điện cực sau khi sấy được đục thành các điện cực hình tròn với đường kính 12 mm, phù hợp với yêu cầu bộ kit coin cell CR2032 (MTI, USA). Khối lượng vật liệu điện cực phủ lên khoảng 2 mg/cm².



Các hệ điện giải được chuẩn bị bằng cách hoà tan 1M muối $NaClO_4$ (Acros, Belgium) hoặc $NaPF_6$ (Alfa-Aesar, USA) trong ethylene carbonate (EC, Acros, Belgium), propylene carbonate (PC, Sigma-Aldrich, USA), và/hoặc dimethyl carbonate (DMC, Acros, Belgium). Vinylene carbonate (VC, Sigma-Aldrich, USA) được thêm vào một số điện giải để khảo sát sự ảnh hưởng đến tính chất điện hoá đối với vật liệu NaMNO. Thành phần các hệ điện giải sử dụng được nêu chi tiết ở Bảng 1. Quá trình pha điện giải được thực hiện trong glove box khí Ar (MBraum, Germany) với nồng độ O_2 và H_2O thấp hơn 10 ppm.

Quá trình lắp ráp pin sử dụng điện cực đối là Na kim loại (Acros, Belgium) và màng ngăn thuỷ tinh xốp (Whatman GF/C) thấm ướt bằng chất điện giải cần khảo sát. Pin được phóng sạc trong vùng thế 1,5-4,2 V ở tốc độ C/10 (C = 258 mAh/g) trên máy đo phóng sạc LANHE CT2001A (Wuhan, China). Kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn (CV) được đo ở cùng cửa sổ thế với tốc độ quét 50 mV/s. Kỹ thuật quét thế tuyến tính (LSV) được dùng để xác định độ bền oxy hoá khử của các hệ điện giải $NaClO_4$ thực hiện trên bán pin Na//Al. Pin được quét với tốc độ 6 mV/phút từ thế mạch hở (OCV) đến 5,5 V. Phương pháp CV và LSV được đo trên hệ đo điện hoá MPG2 (Biologic, France). Phổ tổng trở điện hoá (EIS) được đo trên hệ đo điện hoá VSP3 (Biologic, France). Biên độ dao động của dòng điện xoay chiều là 8,0 mV và tần số dao động thay đổi từ 1 MHz đến 10 mHz theo hàm logarithm. Phổ tổng trở được ghi nhận ở trạng thái ban đầu, sau chu kì 1, 2, 5, và sau chu kì 10. Bên cạnh đó, hệ đo ba điện cực (MTI, USA) kết hợp với phương pháp chuẩn độ điện thế (GITT) để nghiên cứu quá trình khuếch tán của ion Na^+ trong quá trình phóng sạc đối với bán pin Na//NaMNO trong điện giải 1M $NaClO_4/EC:PC:DMC$ 311 + 2% VC (vòng kim loại Na

là điện cực so sánh). Các thông số của phương pháp GITT thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2: Các thông số của kỹ thuật GITT

Thông số	Giá trị
mAM (g)	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Cpin (mAh)	0,319
S (m ²)	$1,131 \cdot 10^{-4}$
Thời gian áp dòng (phút)	24
Dòng áp vào (mA)	0,03095
Thời gian nghỉ (phút/lần)	180

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

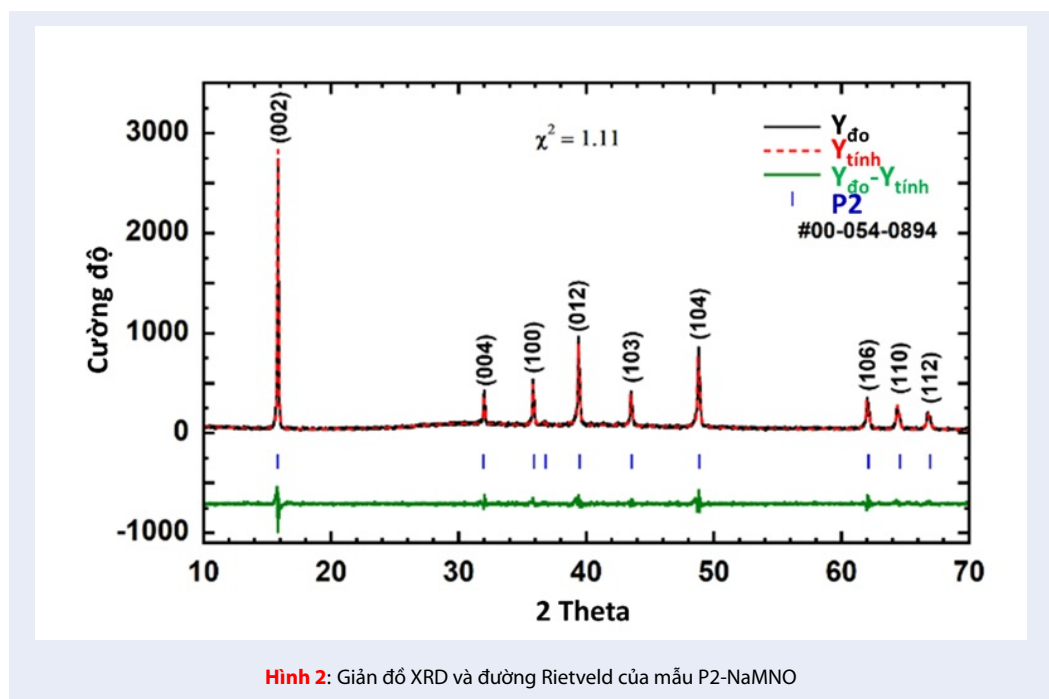
Kết quả phân tích vật liệu

Giải đồ nhiễu xạ tia X và kết quả Rietveld refinement của vật liệu P2-NaMNO được đưa ra trong Hình 2. Nhóm không gian của vật liệu này là P63/mmc, thuộc hệ tinh thể lục phương. Tất cả các peak [100], [012], [103], [104], [106], [110], [112] xác định rõ ràng, sắc nhọn chứng tỏ độ tinh thể hoá pha P2 cao và không lẫn tạp chất. Giá trị các thông số ô mạng sau khi tính toán từ phương pháp Rietveld refinement là $a=b=2,8922 \text{ \AA}$, $c=11,1877 \text{ \AA}$ và $V=81,0453 \text{ \AA}^3$ (Bảng 3), phù hợp với các nghiên cứu trước đây^{5,11}. Các đường tính toán phù hợp với các đường thực nghiệm với $\chi^2 = 1,11$.

Hình thái và kích thước hạt được quan sát qua ảnh SEM (Hình 3(a, b)). Kích thước hạt sơ cấp thay đổi từ 2-4 μm và có dạng đĩa dẹp chứng tỏ rằng quá trình kết tinh định hướng theo mặt phẳng ab (do mũi có cường độ cao nhất ở giản đồ XRD là mũi [001]). Bên cạnh đó, các hạt sơ cấp có xu hướng tụ lại thành các hạt thứ cấp lớn hơn với kích thước 5-10 μm.

Bảng 1: Thành phần của các hệ điện giải

Điện giải	Muối	Tỉ lệ thể tích			Phụ gia VC (% thể tích)
		EC	PC	DMC	
E1	NaClO ₄	3	1	1	
E2			1		2
E3		1		1	
E4	NaPF ₆	3	1	1	2
E5			1		2
E6		1		1	
E7		3	1	1	2



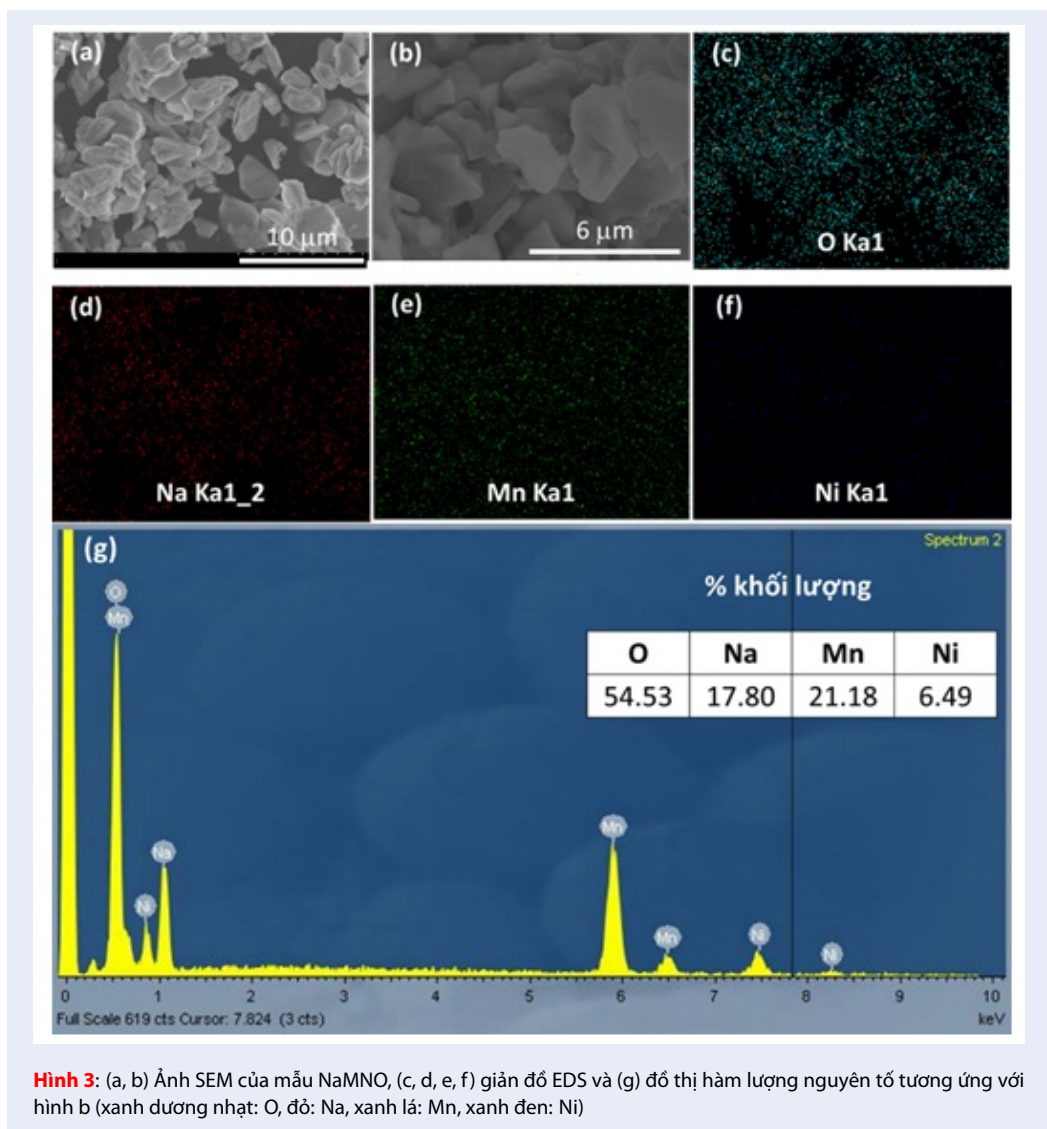
Hình 2: Giản đồ XRD và đường Rietveld của mẫu P2-NaMNO

Bảng 3: Thông số mạng dẫn giải từ kết quả Rietveld refinement

Thông số ô mạng	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Trước khi refine	2,8846	2,8846	11,1829	80,59
Sau khi refine	2,8922	2,8922	11,1877	81,05

Bảng 4: Tỉ lệ nguyên tố tính toán từ phương pháp AAS

Element	Na	Mn	Ni
Concentration (ppm)	5.427	15.01	6.234
Atomic ratio	0.6219	0.7201	0.2799



Hình 3: (a, b) Ảnh SEM của mẫu NaMNO, (c, d, e, f) giản đồ EDS và (g) đồ thị hàm lượng nguyên tố tương ứng với hình b (xanh dương nhạt: O, đỏ: Na, xanh lá: Mn, xanh đen: Ni)

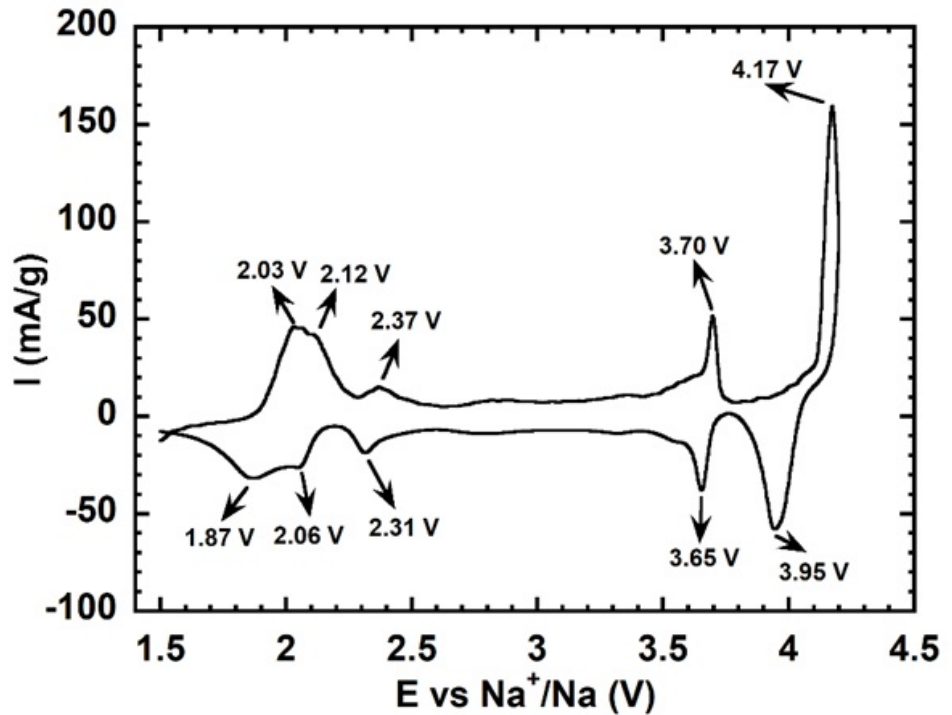
Giản đồ EDS (Hình 3(c,d, e, f)) của các nguyên tố cho thấy rằng tất cả nguyên tố dự kiến (Na, Mn, Ni, O) phân bố đồng đều ở kích thước micro. Như vậy, quá trình đồng kết tủa đã giúp các nguyên tố, đặc biệt là Mn và Ni phân bố đồng nhất. Hệ số tỉ lệ tính từ kết quả EDS xác nhận rằng tỉ lệ Na, Mn, Ni, O là 0,64, 0,76, 0,24, 1,97, xấp xỉ công thức mong muốn $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_2$. Kết quả phân tích phổ nguyên tử ngọn lửa AAS cũng giúp tìm ra tỉ lệ của các nguyên tố kim loại trong toàn bộ mẫu rắn. Tỉ lệ Na, Mn, Ni, O tính toán được từ Bảng 4 là 0,62, 0,72, 0,28 và có khác biệt nhỏ so với kết quả EDS. Nguyên nhân có thể xuất phát từ một số yếu tố không mong muốn trong quá trình thực nghiệm như sai số hệ thống hoặc khối lượng của các tiền chất như $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ có thể bị

ảnh hưởng bởi độ ẩm không khí.

Tính chất phóng xạ của bán pin NaMNO//Na

Đường đo CV của vật liệu điện cực dương NaMNO được mô tả qua Hình 4. Theo một báo cáo trước đây⁵, cặp peak oxy hoá khử ở 2,37/2,31 V và 3,70/3,65 V liên quan đến các phản ứng oxy hoá khử của cặp $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ và $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$. Cặp peak ở vùng thế cao 4,17/3,95 V tương ứng với sự chuyển pha từ P2 sang O2, do các lớp MO_2 xê dịch để tối thiểu hoá lực đẩy của lớp vỏ điện tử nguyên tử O trong liên kết của ô mạng lăng trụ tam giác khi sạc lên với hàm lượng Na thấp.

Bảng 5 tóm tắt một số kết quả quan trọng đối với phương pháp phóng xạ dòng cố định GCPL. Đối với



Hình 4: Đường CV của NaMNO trong dung môi 1M NaClO₄/EC:PC:DMC 311

muối NaClO₄ (Hình 5(a, b)), các điện giải không chứa VC (E1 và E3) cho giá trị dung lượng sạc ở chu kì đầu tiên tương đối cao (202,8 và 242,5 mAh/g) và cao hơn cả giá trị dung lượng phóng đầu tiên. Tuy nhiên, giá trị này không bình thường đối với vật liệu cấu trúc P2. Với các nghiên cứu trước đây về vật liệu cấu trúc P2, điển hình là trong nghiên cứu của Zhao và cộng sự¹¹, vật liệu P2- Na_{2/3}Fe_{1/3}Mn_{2/3}O₂ ban đầu được sạc lên đến 4,3 V tương ứng với trạng thái Na_{0,2}Fe_{1/3}Mn_{2/3}O₂, sau đó được phóng xuống 1,5 V ứng với trạng thái NaFe_{1/3}Mn_{2/3}O₂. Như vậy, ở chu kì 1, lượng ion Na⁺ đi ra khỏi cấu trúc suốt quá trình sạc thấp hơn lượng ion Na⁺ đan cài vào vật liệu ở quá trình phóng điện. Đối với vật liệu Na_{0,67}Mn_{0,75}Ni_{0,25}O₂, nếu chỉ có đúng một lượng n = 0,67 ion Na⁺ trong vật liệu chịu trách nhiệm đan cài, dung lượng lí thuyết mà vật liệu đạt được khoảng 173 mAh/g, được tính theo công thức sau:

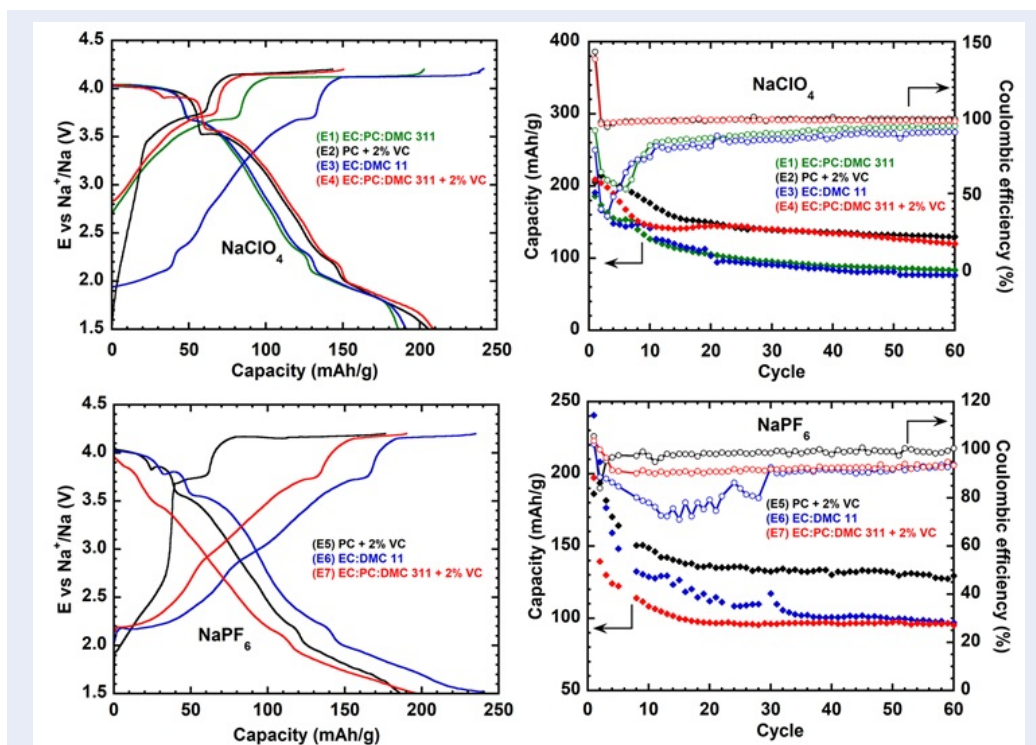
$$C = \frac{1000 \times F}{3600 \times M} \times n$$

Trong đó: C là dung lượng lí thuyết (mAh/g), F là hằng số Faraday (96485 C/mol), M là phân tử khối của vật liệu hoạt điện (g/mol), n là số ion có thể đan cài.

Dung lượng thực tế của vật liệu Na_{0,67}Mn_{0,75}Ni_{0,25}O₂ cao hơn do lượng ion

Na⁺ đan cài vào vật liệu ở quá trình phóng điện cao hơn nhiều. Điều này xảy ra do vật liệu cấu trúc P2 có nhiều khoảng trống. Ở trường hợp sử dụng điện giải không có VC, chúng ta thấy quá trình sạc có dung lượng cao hơn quá trình phóng, nguyên nhân chính là dung lượng được tạo ra ở vùng thế phẳng gần 4,2 V. Đó là quá trình chuyển pha từ P2 sang O2 khi lượng ion Na⁺ rời khỏi cấu trúc quá lớn¹². Như vậy, việc thêm phụ gia VC có thể làm giảm hiện tượng này vì VC bị oxy hoá trước tiên để tạo ra lớp thụ động SEI trên bề mặt, bảo vệ điện giải khỏi những phản ứng oxy hoá với điện cực trong suốt quá trình phóng sạc ở vùng thế cao ở các chu kì sau (vùng thế phẳng của bán pin ở gần 4,2 V với điện giải có VC thấp hơn). Kết quả này phù hợp với đường quét thế tuyến tính (Hình 6).

Các điện giải chứa phụ gia VC bị oxy hoá ở vùng thế cao hơn bởi vì một lượng nhỏ VC đã bị oxy hoá ban đầu tạo ra lớp bảo vệ như đề cập ở trên. Nếu không có VC, các dung môi carbonate có thể bị oxy hoá ở vùng thế thấp hơn dẫn đến sự gia tăng dung lượng ở đường sạc đầu tiên và do đó, giá trị hiệu suất Coulomb CE sẽ thấp. Giá trị CE của điện giải E1 và E3 có xu hướng tăng và ổn định dần ở các chu kì sau, có thể do lớp thụ động hình thành hiệu quả dần trong suốt quá trình phóng sạc. Các điện giải carbonate chứa

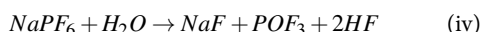
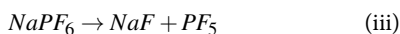


Hình 5: Đường cong phóng sạc chu kì 1, CE và dung lượng phóng theo chu kì của NaMNO trong hệ điện giải carbonate với (a, b) 1M muối NaClO₄ và (c, d) 1M muối NaPF₆

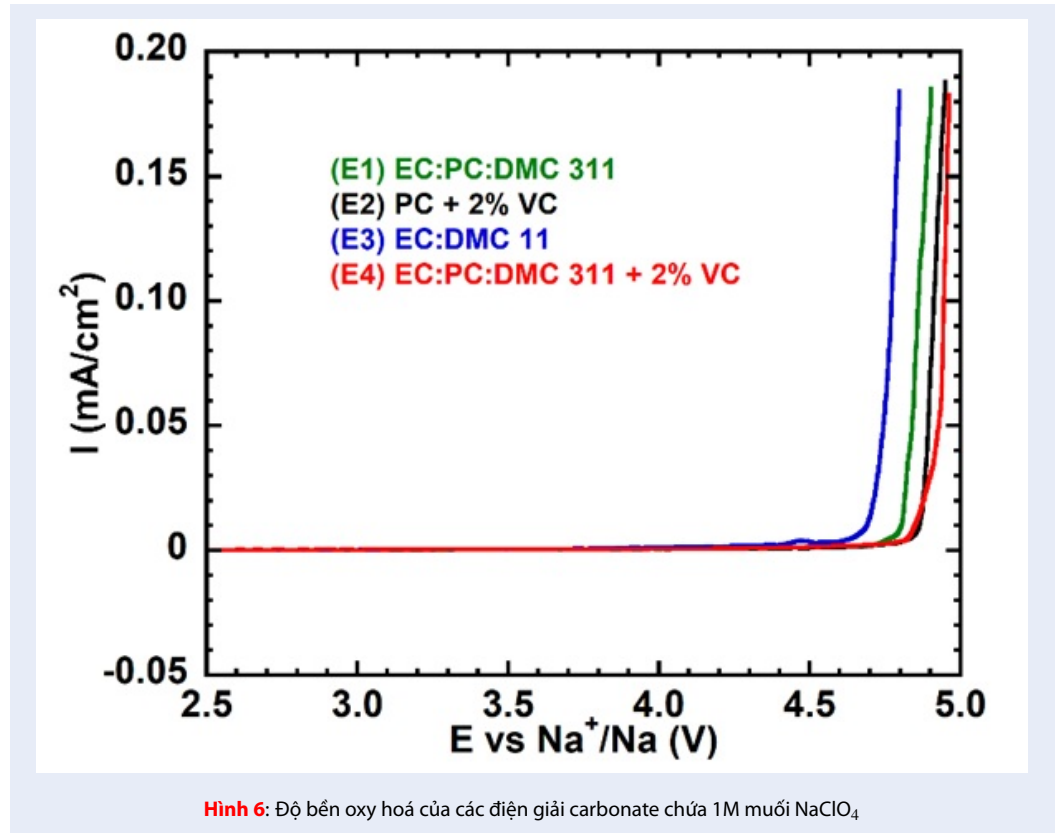
Bảng 5: Kết quả phóng sạc của NaMNO trong các hệ điện giải

Điện giải	Dung lượng sạc CK1 (mAh/g)	Dung lượng phóng CK1 (mAh/g)	CE CK1 (%)	Độ giữ dung lượng (%) sau 60 CK
E1	202,8	186,0	91,7	45,0
E2	143,4	205,7	143,4	63,2
E3	242,5	191,1	78,8	40,0
E4	150,6	208,9	138,7	57,5
E5	176,4	186,3	105,6	69,5
E6	235,1	240,7	102,4	40,3
E7	190,3	197,4	103,7	48,3

1M NaPF₆ (Hình 5(c, d)) lại không tốt cho vật liệu NaMNO so với điện giải chứa 1M NaClO₄ mặc dù độ dẫn của NaPF₆ cao hơn¹³. Kết quả này có thể được giải thích bởi độ bền nhiệt thấp (i) và sự phân hủy của NaPF₆ khi có mặt của nước ở hàm lượng vết (ii). Sản phẩm phân hủy HF được xem như là yếu tố chính là giảm hiệu quả của điện giải trong NIB. Các hợp chất khác, như PF₅ và POF₃, có thể kích phát phản ứng dây chuyền với dung môi¹⁰:



Điện giải E5 là điện giải tốt nhất trong các loại điện giải chứa muối NaPF₆ với dung lượng thuận nghịch cao nhất và CE đạt được gần 100% trong khi E6 cho dung lượng ban đầu cao nhất. Tuy nhiên, dung lượng E6 giảm xuống nhanh chóng vì CE thấp ở chu kì đầu. Điện giải E7 có CE cao hơn E6 mặc dù dung lượng phóng ở chu kì đầu là thấp nhất. Vì vậy, tuổi thọ của E7 cao hơn (không tính đến việc dung lượng giảm nhanh ở những chu kì đầu do hiệu ứng Jahn-Teller gây ra bởi ion Mn³⁺ dẫn đến cấu trúc không bền vững).



Hình 6: Độ bền oxy hoá của các điện giải carbonate chứa 1M muối NaClO₄

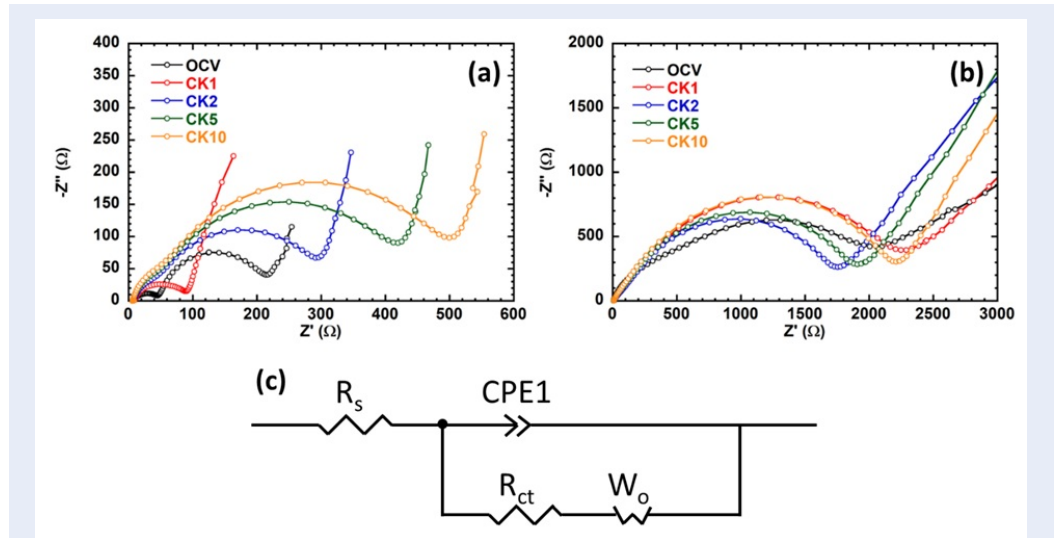
Phổ tổng trở Nyquist của bán pin NaMNO//Na đối với điện giải E1 và E4 được mô tả qua Hình 7(a, b) và mô hình mạch tương đương được thể hiện ở Hình 7(c), trong đó R_s là điện trở Ohm, R_{ct} là điện trở chuyển điện tích, CPE là phần tử pha không đổi và W_o là trở kháng Warburg¹⁴. Bán cung ở vùng tần số cao đại diện cho điện trở chuyển điện tích (R_{ct}). Giá trị R_{ct} của bán pin đối với điện giải E1 (không chứa VC) có dấu hiệu tăng dần trong khi trở hầu như không đổi đối với điện giải E4 (chứa VC). Các kết quả này chỉ ra rằng VC có thể hình thành lớp thụ động hiệu quả giúp bảo vệ điện giải khỏi các phản ứng phụ với điện cực khi sạc lên ở vùng thế cao và xác nhận rằng điện giải E1 bị oxy hoá trong suốt quá trình phóng sạc, có thể quan sát được thông qua sự tăng tổng trở trong suốt quá trình phóng sạc. Ngoài ra, sự khác biệt tổng trở ở trạng thái trước phóng sạc (OCV) so với chu kỳ đầu tiên của 2 loại điện giải chứng tỏ VC có thể hình thành lớp SEI bảo vệ bề mặt cathode NaMNO ngay cả khi trước lúc phóng sạc. Vì vậy, ở đường cong phóng sạc của bán pin NaMNO với điện giải E1 xuất hiện một vùng phẳng dài ở cuối quá trình sạc, trong khi vùng phẳng đó ngắn hơn đối với điện giải E4.

Hệ số khuếch tán của ion Na⁺ được xác định thông qua phương trình Weppner-Huggins¹⁵:

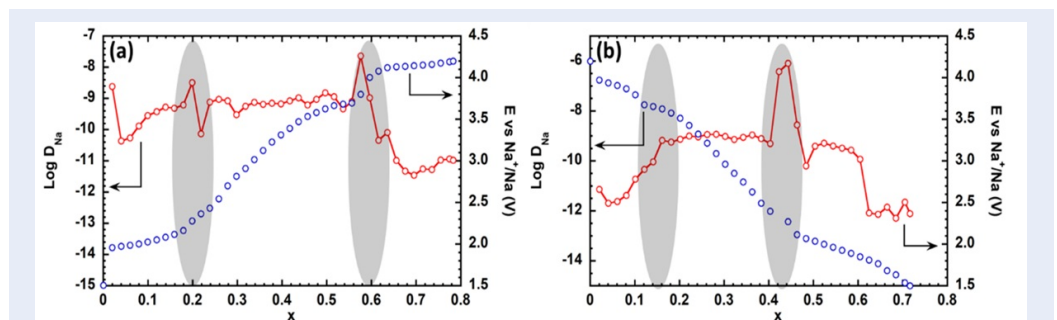
$$D_{Na} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{I_o V_M}{FS} \right)^2 \left(\frac{dE/dx}{dE/d\sqrt{t}} \right)^2$$

Trong đó $I_o = 3,505 \cdot 10^{-5}$ (A) là cường độ dòng cố định, $V_M = 24,403$ (cm³/mol) là thể tích mol của hợp chất, $F = 96485$ (C/mol) là hằng số Faraday, $S = 1,13$ (cm²) là diện tích phân tiếp xúc của điện cực với điện giải, x là bước chuẩn độ, E (V) là điện thế, và t (s) là thời gian.

Hình 8 cho thấy hệ số khuếch tán tính được của ion Na⁺ (D_{Na}) và thế mạch hở OCV tương ứng với từng trạng thái phóng sạc. Giá trị D_{Na} ở quá trình oxy hoá thay đổi từ 10^{-7} đến 10^{-11} cm²/s trong khi giá trị này dao động từ 10^{-6} đến 10^{-12} cm²/s ở quá trình khử. Vùng màu xám ở cả quá trình phóng và sạc được ghi nhận có sự gia tăng rõ rệt của giá trị hệ số khuếch tán. Các vùng này liên quan đến vùng thế hoạt động của các cặp oxy hoá khử Mn³⁺/Mn⁴⁺ và Ni³⁺/Ni⁴⁺, tại đó ion Na⁺ khuếch tán dễ dàng. Kết quả này phù hợp với kết quả CV. Ngoài ra, ion Na⁺ khuếch tán chậm hơn ở cuối đường sạc/phóng, tại đó cấu trúc vật liệu bị co lại/giãn ra hoặc xảy ra sự chuyển đổi pha.



Hình 7: Đường EIS của bán pin NaMNO//Na trong (a) điện giải E1 và (b) điện giải E4. (c) Mô hình mạch tương đương¹³



Hình 8: Hệ số khuếch tán ion Na^+ (đỏ) và thế mạch hở (xanh dương) tương ứng với từng trạng thái (a) sạc và (b) phóng

KẾT LUẬN

Vật liệu điện cực dương NaMNO được tổng hợp thành công và không lẫn tạp chất. Kích thước hạt sơ cấp thay đổi từ 2-4 mm với dạng đĩa dẹt và sự kết tinh định hướng theo mặt phẳng ab. Các hạt sơ cấp tụ lại thành các hạt thứ cấp với kích thước thay đổi trong khoảng 5-10 mm. Các nguyên tố kim loại phân bố đồng đều trong vật liệu với tỉ lệ mong muốn. Trong tất cả hệ điện giải đã khảo sát, điện giải 1M $NaClO_4/NaPF_6$ pha trong PC + 2% VC cho thấy tính chất điện hoá tối ưu nhất. Bên cạnh đó, kết quả EIS khẳng định sự hình thành của lớp thụ động SEI sau chu kì đầu tiên khi sử dụng hệ điện giải carbonate, ngăn chặn điện giải tiếp tục bị oxy hoá khử ở bề mặt điện cực. Động học của quá trình khuếch tán ion Na^+ được khảo sát từ nghiên cứu này đã làm rõ cơ chế khuếch tán của ion Na^+ trong cấu trúc NaMNO.

CÁC TỪ VIẾT TẮT

AAS – Phổ hấp thụ nguyên tử
 CE – Hiệu suất Coulomb
 DMC – Dimethyl carbonate
 EC – Ethylene carbonate
 EDS – Phổ tán xạ năng lượng
 EIS – Phổ tổng trở điện hoá
 FEC – Fluoroethylene carbonate
 GITT – Kỹ thuật chuẩn độ điện thế
 LIB – Pin Li-ion
 NaMNO – $Na_{0,67}Mn_{0,75}Ni_{0,25}O_2$
 NIB – Pin Na-ion
 NMP – N-methyl pyrrolidone
 PC – Propylene carbonate
 SEI – Lớp liên diện pha rắn
 VC – Vinylene carbonate
 XRD – Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả tuyên bố rằng họ không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Minh Kha đóng góp thu thập số liệu và viết bản thảo. Nguyễn Văn Hoàng đóng góp tổng hợp vật liệu, Phùng Gia Thịnh đóng góp dữ liệu đo GITT. Huỳnh Thị Kim Tuyên đóng góp hỗ trợ khảo sát và góp ý bản thảo. Lê Mỹ Loan Phụng đóng góp trong việc hỗ trợ góp ý bản thảo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP.HCM qua Đề tài C mã số: C2020-18-24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Clément RJ, Bruce PG, Grey CP. Manganese-based P2-type transition metal oxides as sodium-ion battery cathode materials. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(14):A2589; Available from: <https://doi.org/10.1149/2.0201514jes>.
2. Hwang J-Y, Myung S-T, Sun Y-K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*. 2017;46(12):3529-614; PMID: 28349134. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>.
3. Kubota K, Dahbi M, Hosaka T, Kumakura S, Komaba S. Towards K-ion and Na-ion batteries as "Beyond Li-Ion". *The chemical record*. 2018;18(4):459-79; PMID: 29442429. Available from: <https://doi.org/10.1002/tcr.201700057>.
4. Zhang J, Wang W, Wang W, Wang S, Li B, interfaces. Comprehensive review of P2-type Na₂/3Ni₁/3Mn₂/3O₂, a potential cathode for practical application of Na-ion batteries. *ACS applied materials*. 2019;11(25):22051-66; PMID: 31136141. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03937>.
5. Wang L, Sun Y-G, Hu L-L, Piao J-Y, Guo J, Manthiram A, Ma J, Cao A-M. Copper-substituted Na_{0.67}Ni_{0.3-x}Cu_xMn_{0.702} cathode materials for sodium-ion batteries with suppressed P2-O2 phase transition. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(18):8752-61; Available from: <https://doi.org/10.1039/C7TA00880E>.
6. Wang PF, You Y, Yin YX, Guo YG. Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: phase transition, air stability, and performance. *Advanced Energy Materials*. 2018;8(8):1701912; Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201701912>.
7. Gonzalo E, Ortiz-Vitoriano N, Drewett NE, Acebedo B, del Amo JML, Bonilla FJ, Rojo T. P2 manganese rich sodium layered oxides: Rational stoichiometries for enhanced performance. *Journal Of Power Sources*. 2018;401:117-25; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.068>.
8. You Y, Manthiram A. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*. 2018;8(2):1701785; Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201701785>.
9. Ponrouch A, Marchante E, Courty M, Tarascon J-M, Palacin MR. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environmental Science*. 2012;5(9):8572-83; Available from: <https://doi.org/10.1039/c2ee22258b>.
10. Wang A, Kadam S, Li H, Shi S, Qi Y. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *NPJ Computational materials*. 2018;4(1):1-26; Available from: <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>.
11. Zhao J, Xu J, Lee DH, Dimov N, Meng YS, Okada S. Electrochemical and thermal properties of P2-type Na₂/3Fe₁/3Mn₂/3O₂ for Na-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2014;264:235-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.048>.
12. Lee D H, Xu J, Meng Y S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(9):3304-3312; PMID: 23361584. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2cp44467d>.
13. Ponrouch A, Monti D, Boschini A, Steen B, Johansson P, Palacin MR. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(1):22-42; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4TA04428B>.
14. Zhang Y-Y, Zhang S-J, Li J-T, Wang K, Zhang Y-C, Liu Q, Xie R-S, Pei Y-R, Huang L, Sun S-G. Improvement of electrochemical properties of P2-type Na₂/3Mn₂/3Ni₁/3O₂ sodium ion battery cathode material by water-soluble binders. *Electrochimica Acta*, 2019; 298:496-504; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.089>.
15. Weppner W, Huggins RA. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li₃Sb. *Journal of The Electrochemical Society*. 1977;124(10):1569; Available from: <https://doi.org/10.1149/1.2133112>.

Synthesis and electrochemical properties of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ in carbonate-based electrolytes

Le Minh Kha^{1,2}, Huynh Thi Kim Tuyen^{2,3,*}, Phung Gia Thinh^{2,3}, Nguyen Van Hoang^{1,3}, Le My Loan Phung^{1,2,3}



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

ABSTRACT

In this work, a single phase of $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ (NaMNO) material was successfully synthesized via a coprecipitation method with the size varying from 2 to 4 nm. According to the atomic absorption spectroscopy (AAS), all the metallic elements were uniformly distributed in the bulk material with the desired ratio $\text{Mn}_i\text{Ni}_j = 3,1$. The electrochemical properties of P2-NaMNO were investigated in carbonate-based electrolytes using 1M NaClO_4 or 1M NaPF_6 . Among these electrolytes, this cathode exhibited the best electrochemical performance with initial capacity up to 205.7 mAh/g and capacity retention reaches 63.2% during 60 cycles when using 1M $\text{NaClO}_4/\text{PC} + 2\%$ (v/v) VC. Indeed, vinylene carbonate (VC) additive plays an important role in improving the performance of NaMNO cathode through the formation of a stable cathode electrolyte interphase layer (CEI). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed to demonstrate CEI layer formation indicated by the elevation of the electrode surface film and double layer impedance in the initial cycle. During cycling, galvanostatic intermittent titration technique (GITT) helps to calculate the Na^+ ion diffusion coefficient, which was increased clearly at the working voltages of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ redox couples.

Key words: carbonate-based solvents, CEI layer, $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, Sodium-ion battery, VC

¹Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh city (VNUHCM), Vietnam

³Applied Physical Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam

Correspondence

Huynh Thi Kim Tuyen, Vietnam National University Ho Chi Minh city (VNUHCM), Vietnam

Applied Physical Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam

Email: htktuyen@hcmus.edu.vn

History

- Received: 01-3-2021
- Accepted: 05-5-2021
- Published: 13-5-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.1032



Copyright

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



Cite this article : Kha L M, Tuyen H T K, Thinh P G, Hoang N V, Phung L M L. **Synthesis and electrochemical properties of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ in carbonate-based electrolytes.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 24(2):1284-1294.