

Điều chế vật liệu nanocomposite LiFePO₄/Carbon và khảo sát tính năng phóng nạp trong các chất điện ly ứng dụng trong pin sạc Li-ion

Phạm Thanh Liêm^{1,2}, Nguyễn Minh Thu², Trần Thanh Nhân^{1,2}, Trần Văn Mẫn^{1,2}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2,*}



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

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, nanocomposite LiFePO₄/carbon (LFP/C) đã được điều chế thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với nguồn carbon từ sucrose. Từ kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM), vật liệu LFP/C có cấu trúc olivine với độ kết tinh cao, là hạt hình que không đồng đều với kích thước 100-500 nm. Vật liệu được đánh giá tính chất điện hóa bằng phương pháp phóng nạp dòng cố định và quét thế vòng tuần hoàn trong hệ pin cúc áo, sử dụng dung dịch điện ly là 1,0 M LiPF₆ trong hệ dung môi ethylene carbonate (EC) và dimethyl carbonate (DMC) với tỷ lệ khối lượng là 1:1 (EC: DMC, 1:1, %wt). Hệ pin cho dung lượng phóng là 110 mAh g⁻¹ ở tốc độ dòng 0,1 C, và đạt được hiệu suất phóng nạp 95% và ổn định trên 50 chu kỳ. Hiệu suất phóng nạp cao cho thấy sự tương hợp tốt giữa điện cực LFP/C đã tổng hợp và hệ điện ly. Ngoài ra, thêm 2% chất phụ gia vinylene carbonate (VC) vào chất điện ly đã làm tăng dung lượng của hệ pin lên 136 mAh g⁻¹ và hiệu suất phóng nạp gần 100%. Chất phụ gia VC trong hệ điện ly có vai trò tạo lớp phủ liên diện điện cực–điện ly (SEI) đồng đều trên bề mặt điện cực, làm giảm sự oxy hóa liên tiếp của chất điện ly từ đó tăng độ bền phóng nạp.

Từ khóa: LiFePO₄/carbon, chất điện ly, phụ gia vinylene carbonate, pin sạc Li-ion

¹Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng (APCLAB), Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Lê Mỹ Loan Phụng, Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng (APCLAB), Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 8-4-2021
- Ngày chấp nhận: 9-9-2021
- Ngày đăng: 01-11-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i4.1050



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.

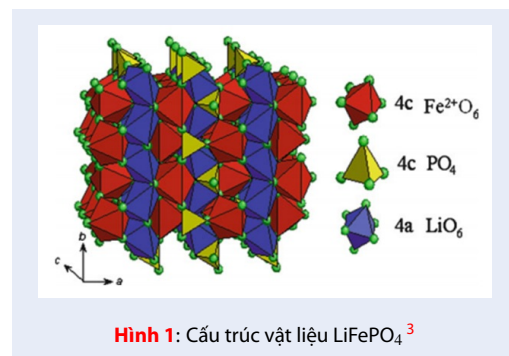


MỞ ĐẦU

Pin sạc Li-ion được thương mại hóa vào năm 1990 bởi Sony, với vật liệu điện cực dương được sử dụng là vật liệu cấu trúc lớp LiCoO₂ (lithium cobalt oxide, LCO), được nghiên cứu đầu tiên bởi Goodenough và Mizushima cùng các cộng sự vào năm 1976¹. LiCoO₂ có dung lượng riêng lý thuyết cao (274 mAh g⁻¹) nhưng dung lượng riêng thực tế chỉ đạt được khoảng 140 mAh g⁻¹². Bên cạnh đó, chi phí sản xuất vật liệu này khá cao và coban là kim loại có độc tính cao. Trong các năm qua, nhiều vật liệu điện cực dương khác được nghiên cứu nhằm thay thế cho loại vật liệu này.

Trong đó, vật liệu họ polyanion và tiêu biểu là vật liệu LiFePO₄ (lithium iron phosphate, LFP), được công bố vào năm 1997 bởi Goodenough và cộng sự³ đã thu hút các nghiên cứu khoa học để có thể thay thế vật liệu LiCoO₂. Vật liệu LFP có cấu trúc olivine, dạng trực thoi, thuộc nhóm không gian *Pnma*. Cấu trúc olivine bao gồm các ô mạng lục phương xếp chặt với các oxygen nguyên tử phân bố ở các đỉnh, các nguyên tử Fe, Li chiếm lần lượt 1/2 số vị trí bát diện và các nguyên tử P ở vị trí 1/8 của tâm tứ diện. Các bát diện [FeO₆] chia sẻ cạnh với nhau trên mặt phẳng *bc* trong khi các bát diện [LiO₆] chia sẻ đỉnh với nhau tạo thành chuỗi

đọc theo trục *b*. Các tứ diện [PO₄] tạo cầu nối với các ô bát diện [FeO₆] bằng cách dùng chung 1 đỉnh nối với bát diện [FeO₆] và hai đỉnh với bát diện [LiO₆]³. Do vậy, vật liệu LFP có dạng đường hầm thuận lợi cho việc di chuyển của ion Li⁺ trong quá trình nạp và phóng thích. Các nguyên tử được sắp xếp như ở Hình 1. Hơn nữa, do các nguyên tử oxygen được liên kết chặt chẽ với cả nguyên tử Fe và P, giúp cấu trúc LFP bền hơn ở nhiệt độ cao hơn so với vật liệu cấu trúc lớp LiCoO₂. LFP có thể bền lên đến nhiệt độ 400°C, trong khi vật liệu LiCoO₂ bắt đầu phân hủy ở 250°C⁴.



Hình 1: Cấu trúc vật liệu LiFePO₄³

Trích dẫn bài báo này: Liêm P T, Thu N M, Nhân T T, Mẫn T V, Phụng L M L. Điều chế vật liệu nanocomposite LiFePO₄/Carbon và khảo sát tính năng phóng nạp trong các chất điện ly ứng dụng trong pin sạc Li-ion. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1574-1580.

Vật liệu LFP có vùng thế hoạt động ở khoảng 3,45 V và dung lượng riêng lý thuyết 170 mAh g⁻¹. So với vật liệu cấu trúc lớp, vật liệu LFP có một số ưu điểm như cấu trúc ổn định, tuổi thọ cao, vùng nhiệt độ hoạt động rộng, độ an toàn cao, chi phí sản xuất thấp và không độc hại. Nên những năm gần đây vật liệu LFP thu hút được sự chú ý của các nhà nghiên cứu và sản xuất do những ưu điểm trên. Tại Trung Quốc, lượng xe điện đạt 15,7 GWh năm 2015, trong đó vật liệu LFP chiếm khoảng 69% vật liệu điện cực dương⁵. Tuy nhiên, LFP có một số hạn chế như: độ dẫn điện kém (10⁻⁹ S cm⁻¹), hệ số khuếch tán thấp (10⁻¹⁶-10⁻¹³ cm² s⁻¹) và dung lượng thực tế thấp hơn so với dung lượng lý thuyết⁶.

Để khắc phục các hạn chế này, các nhà khoa học đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu ở kích thước nano, và phủ carbon lên bề mặt hạt vật liệu cũng như pha tạp thêm các kim loại chuyển tiếp như Ni, Mn, Co... Trong đó, vật liệu nanocomposite LiFePO₄/carbon (LFP/C) chiếm ưu thế do việc phủ carbon là một trong những giải pháp hiệu quả nhất để cải thiện dung lượng và tăng độ bền phóng nạp, có thể dẫn đến tăng độ dẫn điện và hệ số khuếch tán của vật liệu LFP⁷. Lai và các cộng sự⁸ đã tổng hợp vật liệu LFP bằng cách thêm glucose là tiền chất tạo carbon vào trong quá trình tổng hợp. Kết quả điện hóa của vật liệu cho thấy dung lượng cao ở quá trình phóng là 163 mAh g⁻¹ ở tốc độ là C/10 và 157 mAh g⁻¹ với tốc độ là 1C. Li và các cộng sự⁹ tổng hợp thành công vật liệu LFP/C với nguồn carbon từ phản ứng của ethylene glycol với carboxylic acid cho dung lượng đạt được 148,13 mAh g⁻¹ và hiệu suất phóng nạp đạt được 97,97%. Rajoba và các cộng sự¹⁰ đã tổng hợp vật liệu composite LFP/graphene oxide cho dung lượng đạt được 162 mAh g⁻¹ ở tốc độ 0,1C.

Ngoài ra, các chất điện ly cũng là một trong các ảnh hưởng đến sự bất thuận nghịch trong quá trình phóng nạp và sự khuếch tán ion Li⁺ trong hệ pin. Việc thêm phụ gia thích hợp vào chất điện ly để cải thiện khả năng phóng nạp cũng được các nhà khoa học quan tâm. Một trong các chất phụ gia được sử dụng phổ biến cho điện cực anode là vinylene carbonate (VC). Một hàm lượng nhỏ VC trong dung dịch điện ly có tác dụng hình thành lớp phủ rắn ở liên diện điện cực-chất điện ly (solid electrolyte interphase, SEI), giúp ngăn chặn sự khử của chất điện ly và giúp cho lớp SEI mỏng và đồng đều hơn so với trường hợp khi không có chất phụ gia¹¹⁻¹⁴. Bên cạnh đó, VC cũng có thể phản ứng với điện cực cathode hình thành lớp phủ liên diện cathode-chất điện ly (cathode-electrolyte interphase, CEI). Lớp CEI, do VC tạo thành, giúp làm giảm sự hòa tan của kim loại chuyển tiếp (như Co, Ni

và Fe) trong vật liệu cathode, giúp làm tăng độ bền phóng nạp của pin theo thời gian^{15,16}.

Trong nghiên cứu này, vật liệu LFP/C được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, với nguồn carbon từ sucrose và sau đó được nung ở nhiệt độ 700°C trong môi trường khí argon (Ar). Khảo sát cấu trúc, hình thái của vật liệu được thực hiện bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất điện hóa và khả năng tương thích với các hệ điện ly của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phóng nạp dòng ổn định, phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry, CV) trong hai hệ điện ly là 1,0 M LiPF₆ trong EC: DMC (1:1) và 1,0 M LiPF₆ trong EC: DMC (1:1) có thêm 2% phụ gia vinylene carbonate.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Các hóa chất, vật liệu được sử dụng gồm: FeSO₄.7H₂O (Acros, 99,5%), sucrose (Fisher), LiOH.H₂O (Sigma-Aldrich, ≥98%), H₃PO₄ 85% (Trung Quốc), ethylene carbonate (EC, Acros, 99%), dimethyl carbonate (DMC, Sigma-Aldrich, 99%), vinylene carbonate (VC, Sigma-Aldrich, 99,5%), lithium hexafluorophosphate (LiPF₆, Sigma-Aldrich, 98,5%), màng ngăn sợi thủy tinh GF/B (Whatman), Carbon Super P (C65, Imerys); polyvinylidenehexafluoropyrrolidone (PVdF-HFP) (Sigma-Aldrich, Mw = 534000), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Merck), kim loại lithium nguyên chất 99,9% (MTI), màng nhôm (MTI).

Tổng hợp vật liệu

Vật liệu LFP/C được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ FeSO₄.7H₂O, LiOH.H₂O và H₃PO₄ theo tỷ lệ mol 1:3:1. Hòa tan FeSO₄.7H₂O và sucrose vào 30,0 mL nước cất trong môi trường khí N₂ trong bình cầu (hỗn hợp A). LiOH.H₂O được hoà tan trong 30,0 mL nước cất và sau đó thêm 10,0 mL nước cất đã được acid hóa bằng 1,40 mL H₃PO₄ 85%. Khuấy từ hỗn hợp để tạo thành huyền phù màu trắng (hỗn hợp B). Cho hỗn hợp B vào bình cầu chứa hỗn hợp A, tiếp tục khuấy và sục khí N₂ trong khoảng 15 phút. Hỗn hợp đạt pH 7. Hỗn hợp được cho vào cốc Teflon 100 mL và tiến hành thủy nhiệt ở 200°C trong 6 giờ, sau đó lọc và sấy ở 120°C trong 4 giờ. Bột thu được nung trong khí Ar ở 700°C trong 6 giờ.

Tạo màng điện cực vật liệu

Vật liệu LFP/C được phối trộn với carbon dẫn C65 và chất kết dính PVdF pha trong dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) với tỷ lệ khối lượng 80:15:5. Sau

khi hỗn hợp trộn đều thành dạng keo sệt, bột được phủ lên màng nhôm bằng kỹ thuật Doctor-blade và sấy chân không ở 80°C trong 15 giờ. Màng điện cực sau khi sấy được cắt thành các màng điện cực với đường kính 12 mm.

Chuẩn bị dung dịch điện ly

Hệ điện ly gồm muối LiPF_6 được hòa tan trong hệ dung môi EC: DMC (1:1) với nồng độ 1,0 M khi có và không có phụ gia VC. Tất cả các hệ điện ly đều được chuẩn bị trong buồng chân không (glovebox, MBraun) chứa khí Ar.

Phương pháp phân tích cấu trúc và hình thái

Phân tích cấu trúc vật liệu LFP/C bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Bruker D8-ADVANCED, Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM, sử dụng bước sóng $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418$ nm), góc quét 2θ ($10-70^\circ$), độ phân giải $0,020^\circ$ và thời gian lấy mẫu là 0,25 giây.

Đánh giá hình thái vật liệu LFP/C được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét Hitachi S4800 tại Viện Công nghệ Nano, ĐHQG-HCM.

Phương pháp đánh giá tính chất điện hóa đo

Phép đo phóng nạp dòng cố định được khảo sát trong mô hình bán pin cúc áo CR-2032 (MTI) với tấm kim loại lithium (MTI) là điện cực âm, màng vật liệu LFP/C là điện cực dương được ngăn cách bởi màng ngăn thủy tinh Whatman, dung dịch điện ly 1,0 M LiPF_6 trong EC: DMC (1:1) và hệ điện ly 1,0 M LiPF_6 trong EC: DMC (1:1) + 2% VC. Hệ pin cúc áo được lắp ráp trong glovebox chứa khí Ar. Phép đo phóng nạp được thực hiện ở vùng thế 2,5-4,0 V (so với Li^+/Li) với tốc độ là C/10, trên máy đo phóng nạp LANHE CT2001A tại Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn được thực hiện trong vùng thế 2,5-4,0 (so với Li^+/Li) với tốc độ quét từ $0,02$ – $0,20$ mV s^{-1} sử dụng máy đo điện hóa 16 kênh MGP-2 (BioLogic, Pháp) tại Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Kết quả phân tích cấu trúc và hình thái

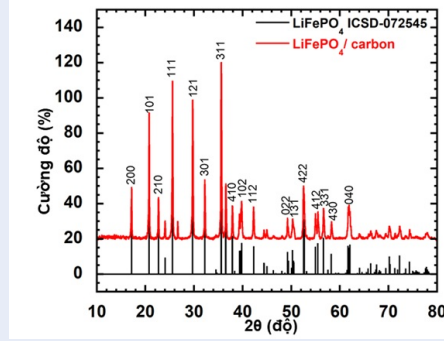
Giản đồ nhiễu xạ XRD của vật LFP/C, được thể hiện trong Hình 2, cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu tổng hợp trùng với các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu LFP

(ICSD-072545). Kích thước ô mạng tinh thể trong cấu trúc của vật liệu tổng hợp lần lượt là $a = 10,3570$ (Å), $b = 6,0092$ (Å), $c = 4,6925$ (Å) và thể tích $V = 292,04$ (Å³), thông số ô mạng cho kết quả tương tự với các nghiên cứu tổng hợp vật liệu LFP¹⁷. Do vậy vật liệu LFP/C được tổng hợp thành công với nguồn carbon là sucrose. Ảnh FE-SEM của vật liệu LFP/C thể hệ rõ vật liệu có dạng hình que không đồng đều, có kích thước 100-500 nm (Hình 3).

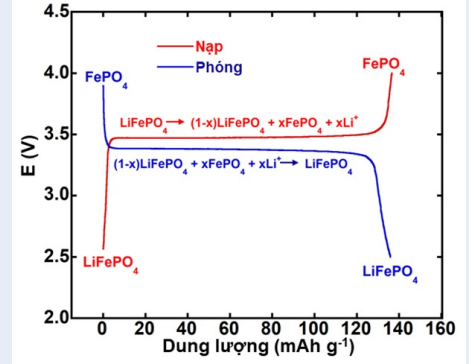
Kết quả phóng nạp dòng cố định

Khả năng phóng nạp của vật liệu LFP/C được đo ở tốc độ dòng cố định C/10 (17 mA g^{-1}) trong vùng thế 2,5-4,0 V trong 50 chu kỳ. Hình dạng đường cong phóng nạp phù hợp với đường cong điện hóa đặc trưng cho vật liệu LFP⁴. Dung lượng riêng của vật liệu LFP/C trong 1,0 M LiPF_6 /EC: DMC (1:1) đạt giá trị 95 mAh g^{-1} và hiệu suất phóng nạp đạt 65% ở chu kỳ đầu. Đến chu kỳ thứ 10 dung lượng tăng lên 105 mAh g^{-1} , hiệu suất phóng nạp đạt 95% và duy trì ổn định đến chu kỳ 50 dung lượng riêng đạt được là 110 mAh g^{-1} , hiệu suất phóng nạp đạt 95% (Hình 4). Việc tăng dung lượng riêng của vật liệu sau từng chu kỳ có thể giải thích do tính hoạt hoá của vật liệu ngày càng tăng. Ngoài ra, khi có sự hiện diện của 2% VC, chất phụ gia trong hệ điện ly 1,0 M LiPF_6 /EC: DMC (1:1), dung lượng riêng được cải thiện 126 mAh g^{-1} ở chu kỳ đầu đạt, hiệu suất phóng nạp đạt 97%, chu kỳ thứ 10 dung lượng riêng đạt 130,8 mAh g^{-1} , hiệu suất phóng nạp đạt 99%. Chu kỳ thứ 50 dung lượng riêng đạt 136 mAh g^{-1} , hiệu suất phóng nạp đạt gần 100% (Hình 5). Do đó, chất phụ gia VC làm tăng dung lượng, giảm sự bất thuận nghịch vì VC là tác nhân bị oxy hóa trước, hình thành lớp liên diện pha rắn giúp ổn hiệu suất. Hình 6, thể hiện sự chuyển pha xảy ra trong quá trình phóng nạp của vật liệu LFP/C.

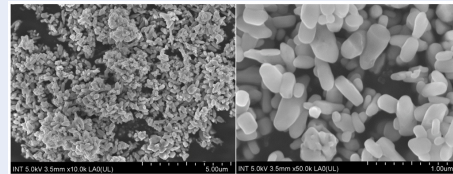
Dung lượng riêng của các mẫu vật liệu tổng hợp đều ổn định sau nhiều chu kì, hiệu suất phóng sạc gần 100% cho thấy vật liệu có tính thuận nghịch cao. Vật liệu LFP/C tổng hợp cho dung lượng cao hơn so với phương pháp pha tạp Mn vào vật liệu LFP để cải thiện dung lượng riêng của vật liệu, dung lượng riêng của vật liệu $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$ ở chu kỳ đầu là 92 mAh g^{-1} ở tốc độ C/10 và sau 30 chu kỳ dung lượng giảm còn 82 mAh g^{-1} hiệu suất đạt được 89%¹⁸. Kết quả này tương đồng với kết quả của Jun Xia và cộng sự¹⁹ đã tổng hợp LFP/C sử dụng nguồn carbon từ 1-vinyl-3-ethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide cho dung lượng riêng là 136,4 mAh g^{-1} ở tốc độ C/10, hiệu suất phóng nạp đạt 96,5%.



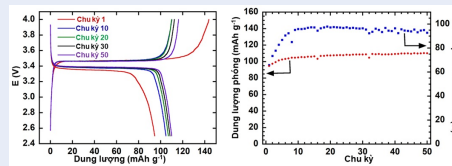
Hình 2: Giảm nhiễu xạ tia X của vật liệu nanocomposite LFP/C



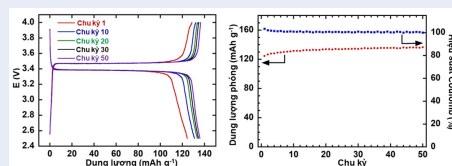
Hình 6: Sự chuyển pha xảy ra trong quá trình phóng nạp của vật liệu LFP/C



Hình 3: Ảnh FE-SEM của vật liệu nanocomposite LFP/C



Hình 4: Đường cong phóng nạp của vật liệu LFP/C với điện ly 1,0 M LiPF₆ trong EC: DMC (1:1) ở tốc độ C/10

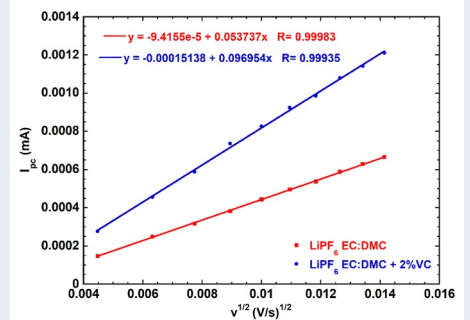


Hình 5: Đường cong phóng nạp của vật liệu LFP/C với điện ly 1,0 M LiPF₆ trong EC: DMC (1:1) thêm 2% phụ gia VC ở tốc độ C/10

Kết quả quét thế vòng tuần hoàn

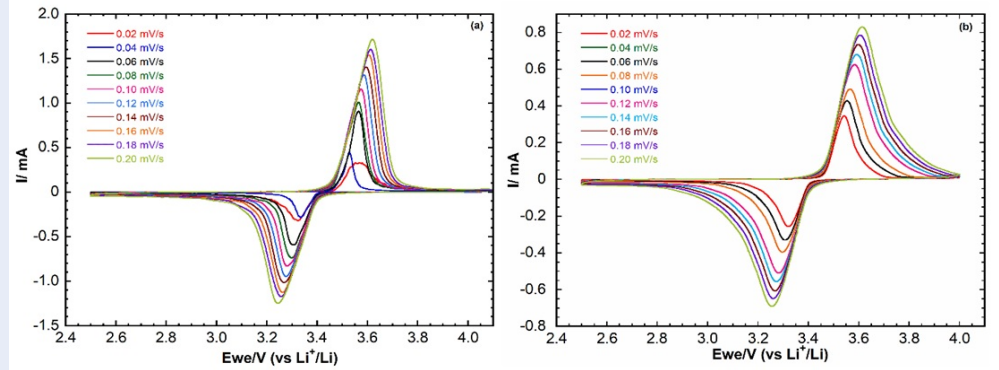
Đường biểu diễn quét thế vòng tuần hoàn của vật liệu LFP/C ở tốc độ quét 0,02–0,20 mV/s, với hai hệ dung môi được thể hiện trong Hình 7. Các đường cong quét thế vòng tuần hoàn của vật liệu trong hai hệ điện ly đều cho thấy một cặp đỉnh oxy hóa-khử rõ ràng tại vùng thế khoảng 3,5 V, đặc trưng cho quá trình oxy hóa-khử của cặp ion Fe³⁺/Fe²⁺.

Hệ số khuếch tán của ion Li⁺ trong bán pin, được xác định dựa vào kết quả đo CV ở nhiều tốc độ quét khác nhau. Đường thẳng hồi quy tuyến tính của các giá trị I_{pc} theo v^{1/2} của vật liệu LFP/C trong hai hệ điện ly để có hệ số tương quan R² gần bằng 1 (Hình 8), cho thấy I_{pc} tuyến tính theo v^{1/2}. Để tính toán được hệ số khuếch tán ion Li⁺ áp dụng phương trình Randles-Sevcik: I_p = 2,69.10⁵n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} (n là số điện tử trao đổi; v là vận tốc quét thế (V s⁻¹); A là diện tích điện cực (cm²); D là hệ số khuếch tán (cm² s⁻¹); C (mol cm⁻³) là nồng độ).



Hình 8: Đường biểu diễn I_{pc} theo v^{1/2} của vật liệu LFP/C

Từ các thông số ô mạng tinh thể, phương trình hồi quy tuyến tính của I_{pc} theo v^{1/2} và phương trình



Hình 7: Đường cong quét thế vòng tuần hoàn của vật liệu LFP/C: a. 1,0 M LiPF₆ trong EC: DMC (1:1) thêm 2% phụ gia VC; b. 1,0 M LiPF₆ trong EC: DMC (1:1).

Randles-Sevcik, hệ số khuếch tán ion Li⁺ của vật liệu LFP/C trong hai hệ điện ly lần lượt là: $6,033.10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ với hệ điện ly 1,0 M LiPF₆ trong EC: DMC (1:1) và $1,964.10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ với hệ điện ly 1,0 M LiPF₆ trong EC: DMC (1:1) thêm 2% VC. Ở cả hai hệ điện ly đều cho hệ số khuếch tán ion Li⁺ lớn hơn so với vật liệu LiFePO₄ khi không phủ carbon (10^{-16} – $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)⁶, và khi thêm phụ gia VC hệ số khuếch tán được cải thiện lên gấp ba lần.

KẾT LUẬN

Vật liệu LFP/C đã tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Dung lượng riêng của vật liệu đạt được 110 mAh g⁻¹ sau 50 chu kỳ và có hiệu suất phóng nạp đạt 95%, trong hệ điện ly 1,0 M LiPF₆/EC: DMC (1:1) và có hệ số khuếch tán ion Li⁺ là $6,033.10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Khi thêm 2% VC vào hệ điện ly 1,0 M LiPF₆/EC: DMC (1:1), dung lượng riêng của vật liệu tăng lên 136 mAh g⁻¹, hiệu suất phóng nạp đạt gần 100% sau 50 chu kỳ, và hệ số khuếch tán tăng lên gấp ba lần. Nguyên nhân có thể là do chất phụ gia VC trong hệ điện ly bị oxy hóa giúp hình thành lớp phủ liên diện trên bề mặt điện cực, làm tăng trao đổi điện tích giữa điện cực và hệ điện ly đồng thời giảm khả năng tiếp tục bị oxy hóa của chất điện ly.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Tập Đoàn Vin-group - Công Ty Cp và hỗ trợ bởi Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF) trong Dự án mã số VINIF.2020.NCUD.DA039

CÁC TỪ VIẾT TẮT

CEI – Lớp phủ liên diện cathode–chất điện ly
CV – Quét thế vòng tuần hoàn
DMC – Dimethyl carbonate

EC – Ethylene carbonate
LFP/C – LiFePO₄/ Carbon
SEI – Lớp liên diện điện giải rắn
VC – Vinylene carbonate

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Phạm Thanh Liêm đóng góp vào tổng hợp vật liệu và phân tích cấu trúc, viết bản thảo. Nguyễn Minh Thư đóng góp dữ liệu đo phóng nạp dòng cố định, viết bản thảo.

Trần Văn Mẫn, Trần Thanh Nhân và Lê Mỹ Loan Phụng đóng góp khảo sát và góp ý bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*. 2010;195:2419–2430. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- Daniel C, et al. Cathode materials review. *AIP Conference Proceedings*. 2014;1597:26–43. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.4878478>.
- Zaghib K, et al. Design and Properties of LiFePO₄ Nanomaterials for High-Power Applications. In *Nanotechnology for Lithium-ion Batteries* Springer, Boston, MA. 2012;p. 179–220. Available from: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7_8.
- Zaghib K, et al. Olivine-based cathode materials, Rechargeable Batteries, Springer. 2015;p. 25–65. Available from: https://doi.org/10.1007/978-3-319-15458-9_2.
- Li LB, et al. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries. *Waste Management*. 2019;85:437–444. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.012>.
- Zhang WJ. Structure, and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review, *Journal of Power Sources*. 2011; 196(6): 2962-2970; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.113>.
- Zhang Y, et al. Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries. *Synthetic Metals*. 2012; 162: 1315-1326; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.025>.

8. Lai C, et al. Improved electrochemical performance of LiFePO₄/C for lithium-ion batteries with two kinds of carbon sources. *Solid State Ionics*. 2008; 179(27-32), 1736-1739; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.03.042>.
9. Li YW, et al. Enhanced cathode performance of LiFePO₄/C composite by novel reaction of ethylene glycol with different carboxylic acids, *Materials Chemistry and Physics*. 2019; 224: 293-300; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.042>.
10. Rajoba SJ, et al. Electrochemical performance of LiFePO₄/GO composite for Li-ion batteries. *Ceramics International*, 2018; 44(6): 6886-6893; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.114>.
11. Burns JC, et al. Evaluation of effects of additives in wound Li-ion cells through high precision coulometry. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011; 158(3): A255; Available from: <https://doi.org/10.1149/1.3531997>.
12. Ota H, et al. Analysis of vinylene carbonate derived SEI layers on graphite anode. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004; 151(10): A1659; Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1785795>.
13. Aurbach D, et al. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2002; 47(9): 1423-1439; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00858-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00858-1).
14. Sinha NN, et al. Storage studies on Li/graphite cells and the impact of so-called SEI-forming electrolyte additives. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013; 160(4): A709;.
15. Würsig A, et al. Film formation at positive electrodes in lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2014; 8(1): A34; Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1836114>.
16. Wu HC, et al. Enhanced high-temperature cycle life of LiFePO₄-based Li-ion batteries by vinylene carbonate as electrolyte additive. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2006; 9(12): A537;.
17. Zhang WJ. Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6), 2962-2970; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.113>.
18. Liêm PT, et al. Nghiên cứu cấu trúc, tính chất đang cài ion Li⁺ và dung lượng phóng nạp của vật liệu LiM_xFe_{1-x}PO₄ (x = 0,1 và 0,2). *Tạp chí Hóa học Việt Nam*. 2019; 57 (4E1,2): 125-130;.
19. Xia J, et al. Synthesis of LiFePO₄/C using ionic liquid as carbon source for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*. 2017; 308: 133-138; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.06.007>.

Preparation of LiFePO_4/C nanocomposite and study of the effect of electrolyte on the electrochemical performance for Li-Ion rechargeable batteries

Pham Thanh Liem^{1,2}, Nguyen Minh Thu², Tran Thanh Nhan^{1,2}, Tran Van Man^{1,2}, Le My Loan Phung^{1,2,*}



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

ABSTRACT

In this study, $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ (LFP/C) nanocomposite was successfully prepared by hydrothermal method in which sucrose was used as carbon precursor. The obtained composite was characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that this nanocomposite possessed a high-crystallized LFP with a olivin structure and rod-type particles morphology with the size of 100-500 nm. The LFP/C cathode yields showed good capacity of 110 mAh g^{-1} at 0.1 C as well as high columbic efficiency of 95% in term of using 1.0 M LiPF_6 in EC/DMC (1/1). In the case of using an additional 2% VC in the electrolyte system, the specific capacity was 136 mAh g^{-1} and columbic efficiency was nearly 100%. The superior electrochemical performances can be attributed to the formation of SEI layers on the electrode surface by VC decomposition, leading to suppressed the additional SEI formation from the other solvent, reduced charge-transferred resistance and improving cell capacity as well as long-term capacity retention.

Key words: $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$, electrolyte, vinylene carbonate additive, Li-ion battery

¹Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), Faculty of chemistry, University of Science

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Le My Loan Phung, Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), Faculty of chemistry, University of Science

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

History

- Received: 8-4-2021
- Accepted: 9-9-2021
- Published: 01-11-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i4.1050



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 : Liem P T, Thu N M, Nhan T T, Man T V, Phung L M L. Preparation of LiFePO_4/C nanocomposite and study of the effect of electrolyte on the electrochemical performance for Li-Ion rechargeable batteries. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1574-1580.