

Tính chất điện hóa của vật liệu C/SiO₂ điều chế từ vỏ trấu với các dung dịch điện giải chứa muối LiPF₆ và LiClO₄

Vũ Tấn Phát^{1,2,*}, Nguyễn Huỳnh Anh Khoa^{1,2}, Trương Thị Thanh Tuyền^{1,2}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2,3}, Trần Văn Mẫn^{1,2,3}



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

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu C/SiO₂ điều chế từ vỏ trấu được sử dụng làm điện cực âm cho pin sạc Lithium-ion. Kết quả XRD cho thấy đỉnh nhiễu xạ có độ bán rộng lớn, đặc trưng cho tính tinh thể nghèo nàn. Vị trí đỉnh nhiễu xạ đầu tiên từ 20° - 27° (2θ), đặc trưng bởi vật liệu silica vô định hình và carbon vô định hình, vị trí đỉnh nhiễu xạ thứ hai ở 43° - 44° có cường độ thấp hơn đặc trưng bởi cấu trúc của vật liệu carbon vô định hình. Vật liệu SiO₂ chiếm 28,1% về khối lượng trong thành phần của vật liệu C/SiO₂. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) quan sát trên bề mặt vật liệu cho thấy nhiều lỗ trống, kích thước 100 – 400 nm, các lỗ xốp cũng được tạo thành bên trong cấu trúc vật liệu với kích thước khoảng vài nm. Vật liệu C/SiO₂ được khảo sát các tính chất điện hóa trong các hệ điện giải của muối LiPF₆ và LiClO₄, các hệ dung môi sử dụng là EC:DMC (1:1), EC:DEC(1:1), EC:DMC:DEC (1:1:1). Kết quả điện hóa bước đầu cho thấy hệ điện giải LiClO₄ EC:DMC (1:1) có kết quả dung lượng cao nhất, khoảng 1.700 mAh.g⁻¹ tại tốc độ 0,1 A.g⁻¹ trong khoảng thế từ 0,01 – 2V. Ngoài ra, vật liệu vẫn duy trì dung lượng tốt khi phóng sạc ở các tốc độ dòng cao hơn và hiệu suất phóng-sạc ổn định hơn các hệ điện giải khác. Kết quả tổng trở điện hóa (EIS) cũng cho thấy trở kháng của hệ điện giải này khoảng 20 Ω, do đó, các quá trình đan cài và phóng thích ion Li⁺ được diễn ra thuận lợi hơn so với các hệ điện giải còn lại.¹⁻¹⁸

Từ khóa: vật liệu C/SiO₂, vật liệu điện cực âm, vỏ trấu, điện giải LiPF₆, điện giải LiClO₄, pin sạc Lithium-ion

¹Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

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

³Bộ môn Hóa Lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Liên hệ

Vũ Tấn Phát, Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: vtphat@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 16-6-2021
- Ngày chấp nhận: 08-02-2022
- Ngày đăng: 28-02-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i1.1088



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.



GIỚI THIỆU

Sự cạn kiệt của các nguồn năng lượng hóa thạch cùng với vấn đề ô nhiễm môi trường ngày càng trở nên nghiêm trọng khiến con người phải tăng cường khai thác và sử dụng hiệu quả các nguồn năng lượng hiện có cũng như phát triển các nguồn năng lượng mới, có tính bền vững. Đi cùng việc đẩy mạnh sử dụng các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng gió, mặt trời, thủy điện, sinh khối... thì việc phát triển các thiết bị cho phép chuyển đổi, lưu trữ năng lượng hiệu quả; thiết kế các hệ thống lưu trữ điện sản sinh từ các nguồn năng lượng khác nhau cũng đang được quan tâm^{1,2}. Ngày 9/10/2019, Viện Hàn lâm Khoa học Thụy Điển đã trao giải thưởng Nobel về Hóa học cho ba nhà khoa học đã có những đóng góp quan trọng trong phát triển pin sạc lithium-ion (Lithium-ion). Ngày nay pin sạc lithium-ion được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị di động (điện thoại di động, laptop), hướng đến xe máy điện, xe hơi điện và ứng dụng trạm lưu trữ lớn cho năng lượng tái tạo.

Pin sạc lithium-ion hoạt động trên nguyên lý đan cài và phóng thích ion lithium (Li⁺) vào cấu trúc của các vật liệu điện cực dương và điện cực âm trong các quá

trình phóng-sạc. Trong quá trình phóng, các ion Li⁺ di chuyển từ điện cực âm (anode) vào dung dịch điện giải, qua màng ngăn và đan cài vào bên trong cấu trúc của vật liệu điện cực dương. Đồng thời các electron di chuyển theo mạch ngoài tạo ra dòng điện đi qua tải và kết hợp với Li⁺ tại cực dương (cathode). Trong các thành phần tạo nên pin sạc lithium-ion, dung dịch điện giải là thành phần tạo môi trường để các ion di chuyển qua lại giữa các điện cực, yêu cầu của dung dịch điện giải cần có độ dẫn ion tốt, bền nhiệt, bền oxy hóa- khử. Thông dụng nhất là dung dịch gồm muối hòa tan trong dung môi hữu cơ trong đó các muối hòa tan phải có cùng cation hoạt điện chính, như LiClO₄, LiPF₆,... Các dung môi hữu cơ là các dung môi gốc carbonate dạng mạch thẳng hay vòng như propylene carbonate (PC) hay hỗn hợp dung môi mà chủ yếu là pha trộn giữa etylen carbonat (EC) và các dung môi khác như diethylcarbonate (DEC), dimethylcarbonate (DMC)...^{3,4}. Trong quá trình phóng-sạc, phản ứng xảy ra giữa điện cực âm và dung dịch điện giải đã tạo nên sự hình thành của các lớp với nhiều thành phần khác nhau trên bề mặt điện cực hay còn được gọi là các lớp liên diện điện ly rắn (Solid Electrolyte Interface-SEI). Lớp SEI là lớp chuyển ion Li⁺ đan cài vào trong

Trích dẫn bài báo này: Phát V T, Khoa N H A, Tuyền T T T, Phụng L M L, Mẫn T V. Tính chất điện hóa của vật liệu C/SiO₂ điều chế từ vỏ trấu với các dung dịch điện giải chứa muối LiPF₆ và LiClO₄. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(1):1933-1942.

cấu trúc vật liệu điện cực âm, đồng thời ngăn chặn dòng di chuyển của điện tử và hạn chế quá trình phân hủy chất điện giải tiếp tục xảy ra, do đó góp phần quan trọng đến tuổi thọ và dung lượng của pin. Các loại vật liệu điện cực âm được sử dụng phổ biến nhất cho pin lithium-ion hiện nay là các vật liệu có tiền chất từ carbon và các loại hợp kim của liti, thường sẽ là những loại vật liệu điện cực lý tưởng cho sự hình thành lớp SEI bền và ổn định⁵. Nghiên cứu về cơ chế hình thành lớp SEI trên bề mặt điện cực là hướng nghiên cứu cần thiết để tìm ra nguyên nhân của sự bất thuận nghịch về dung lượng và hiệu suất phóng-sạc trong quá trình hoạt động của pin Lithium-ion. Tùy thuộc vào từng loại chất điện giải và hệ dung môi khác nhau sẽ tạo thành sản phẩm khác nhau hình thành trên bề mặt điện cực (thành phần của lớp SEI) trong quá trình phóng sạc^{6,7}. Thành phần chính của lớp SEI là các sản phẩm từ quá trình phân hủy dung môi và muối Li, thí dụ: Li_2CO_3 , lithium alkyl carbonate, lithium alkyl-oxide, và các thành phần khác như LiF nếu sử dụng chất điện giải LiPF_6 ⁸. Các hệ điện giải khác nhau trực tiếp ảnh hưởng đến quá trình hoạt động của pin, cụ thể là quá trình khuếch tán ion Li^+ và động học các phản ứng diễn ra trong quá trình phóng sạc. Do đó, cần phải nghiên cứu các hệ điện giải trên mỗi loại vật liệu điện cực để lựa chọn loại điện giải phù hợp nhất. Vật liệu có tiền chất từ silic (Si) và silic oxide (SiO_2) được xem là vật liệu điện cực âm tiềm năng do có dung lượng riêng cao (4200 mAh.g^{-1} đối với vật liệu Si và 1961 mAh.g^{-1} đối với vật liệu SiO_2)⁹, thân thiện với môi trường có thể thay thế graphite sử dụng làm vật liệu điện cực âm trong tương lai; tuy nhiên các nghiên cứu về sự tương thích của các vật liệu này với các hệ điện giải phù hợp còn khá hạn chế. Vật liệu C/ SiO_2 đã được nhiều tác giả nghiên cứu trong những năm gần đây với tính năng cải thiện quá trình giãn nở thể tích điện cực gây ra bởi vật liệu SiO_2 ⁹. Vật liệu C/ SiO_2 được nghiên cứu bằng nhiều phương pháp xử lý bề mặt giúp vật liệu có những đặc tính tốt hơn về độ xốp cũng như khả năng đan cài ion ứng dụng làm vật liệu điện cực âm cho pin sạc lithium-ion. Nhóm tác giả Jinlong Cui sử dụng ZnCl_2 để xử lý bề mặt tro trấu để điều chế vật liệu C/ SiO_2 , và nhận thấy khi sử dụng điện giải LiPF_6 EC:DMC (1:1), dung lượng riêng đạt khoảng 1105 mAh.g^{-1} tại tốc độ $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ ⁹. Nhóm tác giả Linmin Cao sử dụng nhựa thông và tetraethyl orthosilicate (TEOS) làm tiền chất cho SiO_2 và carbon để điều chế vật liệu SiO_2/C , kết quả đánh giá tính chất điện hóa khi sử dụng dung dịch điện giải LiPF_6 EC:DMC (1:1) cho thấy vật liệu này đạt dung lượng 1024 mAh.g^{-1} tại tốc độ dòng $0,1 \text{ mAh.g}^{-1}$ ¹⁰. Nhóm tác giả I. Kurmanbayeva¹¹ lựa chọn điện giải LiPF_6 EC:DMC:DEC cho vật liệu SiO_2 tổng hợp từ

vỏ trấu cho dung lượng riêng chu kì đầu khoảng 1100 mAh.g^{-1} , nhưng giảm còn 500 mAh.g^{-1} các chu kì sau đó tại tốc độ dòng $0,05 \text{ mA.g}^{-1}$ do sự giãn nở thể tích của SiO_2 .

Trong nghiên cứu này, vật liệu C/ SiO_2 được điều chế từ vỏ trấu, xử lý bề mặt bằng NaOH để tăng độ xốp cho vật liệu, giúp tăng diện tích tiếp xúc và cải thiện các vấn đề giãn nở thể tích của SiO_2 trong quá trình phóng sạc^{9,12,13}. Vật liệu C/ SiO_2 được khảo sát trên các hệ điện giải chứa hai muối thông dụng là LiPF_6 và LiClO_4 lần lượt trong các hệ dung môi EC:DMC (1:1), EC:DEC (1:1) và EC:DMC:DEC (1:1:1), từ đó lựa chọn được hệ điện giải phù hợp cho vật liệu C/ SiO_2 sử dụng trong pin lithium-ion.

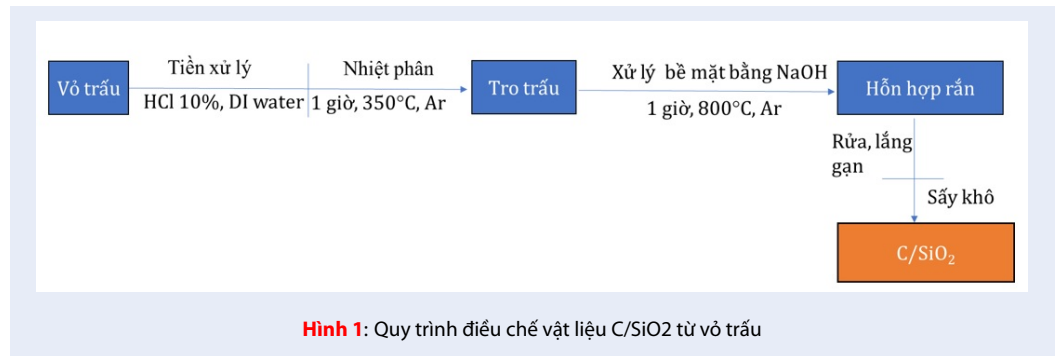
PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Điều chế vật liệu C/ SiO_2

Vỏ trấu được rửa sạch và tiền xử lý bằng dung dịch HCl 10% (Merck) nhằm loại bỏ phần lớn các muối vô cơ và bụi bẩn, sau đó rửa sạch lại bằng nước đến khi trung tính. Tiếp tục sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 80°C cho đến khi khô hoàn toàn. Trấu được nhiệt phân trong môi trường khí Ar ở 350°C trong 1 giờ để tạo thành tro trấu. Tro trấu sau khi nung được nghiền mịn và phối trộn với NaOH rắn (Merck) với tỉ lệ 1:0,5, sau đó, một lượng nước nhỏ được thêm vào nhằm giúp NaOH được trộn đều hơn trong mẫu. Hỗn hợp này tiếp tục được nung trong môi trường Ar tại nhiệt độ 800°C trong 1 giờ. Hỗn hợp sau nung được nghiền mịn và rửa bằng phương pháp lắng gạn cho đến khi pH môi trường trung tính. Bột ướt được sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 80°C cho đến khi khô hoàn toàn thu được vật liệu C/ SiO_2 . Quy trình điều chế vật liệu được tóm tắt trong như Hình 1.

Phương pháp phân tích cấu trúc, hình thái vật liệu

Thành phần pha và cấu trúc vật liệu C/ SiO_2 được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Bruker D8 – ADVANCED, Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM, sử dụng bước sóng $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418 \text{ nm}$), góc quét 2θ ($10 - 70^\circ$), bước nhảy $0,020^\circ$ và thời gian mỗi bước nhảy là $0,25$ giây. Hình thái của vật liệu được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét S4800 (Hitachi, Nhật Bản) tại Viện Công nghệ Nano, ĐHQG-HCM. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) được đo trên máy Jeol JEM-2010 Electron Microscope tại Viện Hi-Gem, Đại học Quốc gia Thành Công, Đà Loan.



Phương pháp đánh giá tính chất điện hóa

Các thành phần vật liệu điện cực C/SiO₂ được phối trộn theo tỷ lệ khối lượng là 70% vật liệu C/SiO₂, 15% carbon Super P (Sigma Aldrich) và 15% polyvinylidene fluoride (PVDF) (Sigma-Aldrich); nghiền trộn đều trong cối mã nã trong 30 phút, thêm dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Sigma-Aldrich) và tiếp tục nghiền trộn đều để thu được hỗn hợp đồng nhất dùng để thấm lên bề mặt của đế carbon MGL280 (Fuel Cell Earth, độ dày 0,28 mm, độ xốp 78%) với khối lượng 0,6 – 1,0 mg. Các hệ điện giải với nồng độ 1 M (mol.L⁻¹) của LiPF₆ và LiClO₄ (Sigma-Aldrich) trong các hệ dung môi được tính toán tỷ lệ theo thể tích, bao gồm: EC:DMC (1:1), EC:DEC (1:1) và EC:DMC:DEC (1:1:1) (Sigma-Aldrich). Điện giải được pha bằng cách hòa tan muối trong các hệ dung môi, khuấy liên tục trong 48 giờ trong glove-box chứa argon. Các phép đo điện hoá trên pin mô hình được thực hiện trên thiết bị MPG-2 (Biologic) sử dụng phần mềm EC-Lab. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry, CV) được thực hiện ở tốc độ quét 0,1 mV.s⁻¹ trong vùng thế 0,01 – 2,0 V (so với Li⁺/Li). Phương pháp phóng - sạc dòng cố định được thực hiện trong cùng vùng thế với các tốc độ dòng 0,1 A/g. Phương pháp phóng - sạc dòng thay đổi từ mật độ dòng phóng 0,1 A.g⁻¹, 1 A.g⁻¹, 2 A.g⁻¹ và 5 A.g⁻¹ rồi trở lại 0,1 A.g⁻¹ để đánh giá độ bền điện hóa của vật liệu. Phép đo tổng trở điện hóa (EIS) được đo sau khi quá trình lắp ráp pin hoàn chỉnh, đo trong vùng tần số từ 1 mHz đến 10 kHz với vật liệu C/SiO₂ trong các hệ điện giải khảo sát.

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

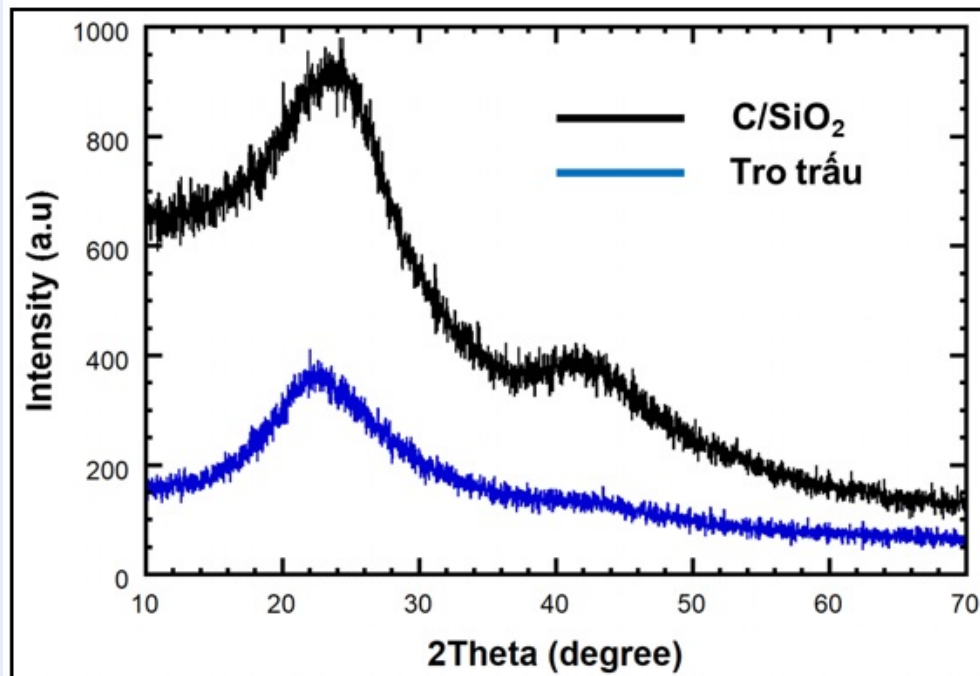
Đánh giá cấu trúc và hình thái của vật liệu composite C/SiO₂

Các sản phẩm của từng giai đoạn tổng hợp vật liệu C/SiO₂ được gửi đến Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 3 để phân tích hàm lượng Si trong sản phẩm ở các giai đoạn điều chế (Bảng 1).

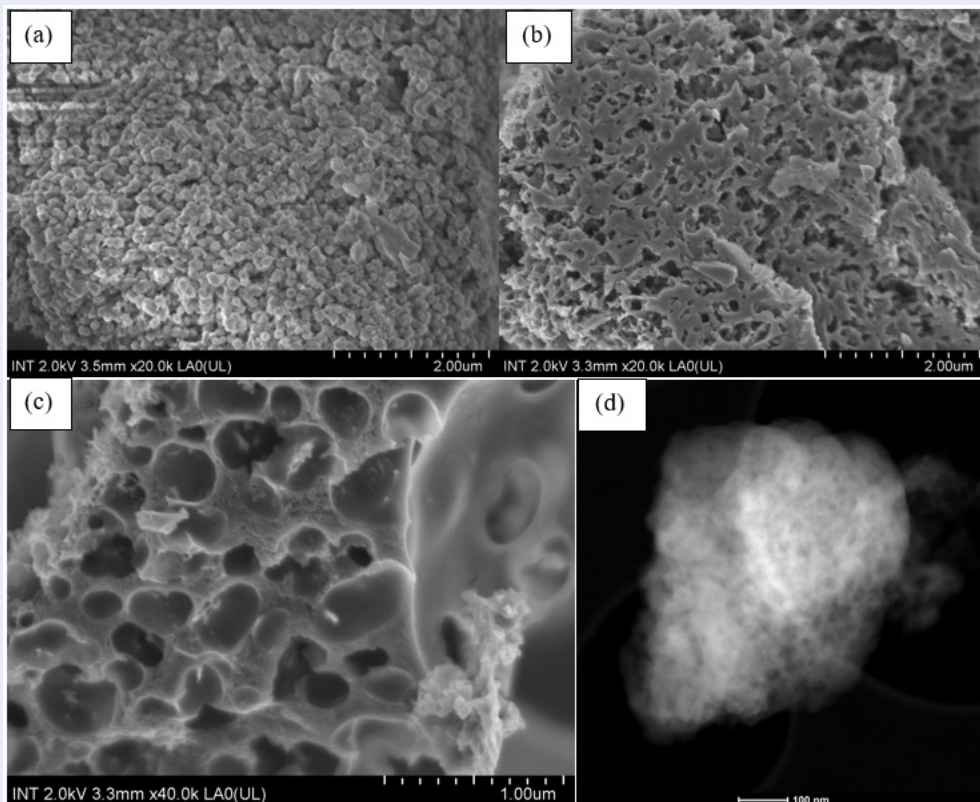
Từ kết quả phân tích Si, tính toán được hàm lượng của silica (SiO₂). Vỏ trấu sau khi được nhiệt phân tại 350°C trong môi trường khí trơ sẽ tạo thành tro trấu. Tro trấu có hàm lượng carbon là chủ yếu do quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ, hàm lượng của SiO₂ là 7,44%, kết quả gần bằng với các nghiên cứu khác trên thế giới có hàm lượng SiO₂ nằm trong khoảng 8,7 – 12,1%¹⁴. Vật liệu C/SiO₂ điều chế có hàm lượng SiO₂ đạt đến 28,10%; ở giai đoạn này với giải thích, quá trình xử lý bề mặt tro trấu ở nhiệt độ cao làm mất đi lượng lớn carbon có trong mẫu, do đó, kết quả hàm lượng SiO₂ thu được cao hơn.

Kết quả nhiễu xạ tia X của tro trấu và vật liệu C/SiO₂ cho thấy (Hình 2), cả hai mẫu đều có đỉnh nhiễu xạ có độ bán rộng lớn, cho thấy vật liệu tồn tại ở dạng vô định hình và không xuất hiện các mũi tạp. Cả hai mẫu đều thể hiện mũi nhiễu xạ đặc trưng tại vị trí đỉnh thứ nhất trong khoảng ở giữa từ 20° và 27° (2θ), vị trí trung tâm ở 23° đặc trưng bởi vật liệu silica vô định hình và carbon vô định hình, và vị trí đỉnh nhiễu xạ thứ hai của mẫu C/SiO₂ giữa 43° và 44° có cường độ thấp hơn đặc trưng bởi vật liệu carbon vô định hình^{10,15}.

Hình thái của tro trấu và vật liệu C/SiO₂ được quan sát qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 3). Kết quả cho thấy, bề mặt của tro trấu (Hình 3a) tồn tại những hạt vô định hình có nhiều kích thước khác nhau từ 50 – 400 nm. Quá trình xử lý bề mặt tro trấu làm cho vật liệu xốp hơn (Hình 3b, c), trên bề mặt có nhiều lỗ trống có kích thước từ 100 – 400 nm, không còn xuất hiện những hạt như trên bề mặt của tro trấu. Nghiên cứu của nhóm tác giả J Romanos¹⁶ đã đề xuất cơ chế tạo lỗ xốp nhờ chuỗi phản ứng của KOH với carbon trong điều kiện tương tự, do đó khi sử dụng bằng NaOH, các quá trình đều diễn ra tương tự theo phương trình (1)(2)(3)(4). Bên cạnh đó, phản ứng giữa NaOH và SiO₂ tạo thành muối Na₂SiO₃¹¹ theo phương trình (5) cũng góp phần tạo thành các lỗ xốp trên bề mặt nhưng không đáng kể, do thành phần của



Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X của troấu và vật liệu C/SiO₂



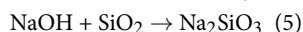
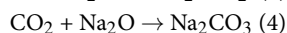
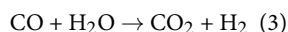
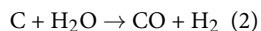
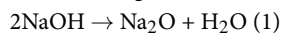
Hình 3: Ảnh SEM của troấu (a), vật liệu C/SiO₂ (b, c) và ảnh TEM (d) của vật liệu C/SiO₂

Bảng 1: Kết quả phân tích hàm lượng Si và quy đổi hàm lượng SiO₂

Tên mẫu	Đơn vị tính	Phương pháp thử	Kết quả thử nghiệm Si (%)	Quy đổi hàm lượng SiO ₂ (%)
Tro trấu	% (KL/KL)	TCVN 8262:2009	3,47	7,44
C/SiO ₂			13,10	28,10

*Kết quả phân tích hàm lượng silic mã số KT3-02106ADK0/1 và KT3-02106ADK0/2 phân tích ngày 14/09/2020 do Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 3 thực hiện

SiO₂ có trong vật liệu C/SiO₂ nhiều hơn so với mẫu tro trấu (Bảng 1).



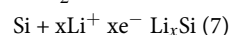
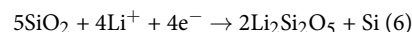
Muối Na₂SiO₃ và Na₂CO₃ (sản phẩm từ phương trình (4) và (5)) sau đó được rửa ở giai đoạn sau cùng để lại những lỗ xốp trên bề mặt. Kết quả ảnh SEM cho thấy rõ các lỗ xốp so với các tác giả khác sử dụng ZnCl₂ hay H₂O₂ để xử lý bề mặt tro trấu^{9,17}. Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu C/SiO₂ (Hình 3d), cho thấy các lỗ xốp cũng được tạo thành bên trong cấu trúc vật liệu có kích thước khoảng vài nm. Vật liệu C/SiO₂ được cải thiện về diện tích tiếp xúc, giúp ion Li⁺ dễ dàng đan cài vào trong cấu trúc vật liệu, đồng thời hạn chế được sự giãn nở thể tích gây ra bởi thành phần SiO₂¹².

Kết quả phân tích điện hóa

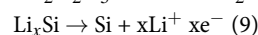
Kết quả quét thế vòng tuần hoàn (CV) (Hình 4) tại chu kỳ thứ 5 của vật liệu C/SiO₂ trong các hệ điện giải của muối LiPF₆ và LiClO₄ được khảo sát trong vùng thế từ 0,01 - 2,0 V (so với Li/Li⁺) tại tốc độ 0,1 mV.s⁻¹. Kết quả cho thấy vật liệu có khả năng đan cài và phóng thích ion Li⁺ trong khoảng từ 0,35 - 0,01 V. Các hệ điện giải của muối LiPF₆ và LiClO₄ đều cho 02 peak trong quá trình khử tại vị trí khoảng 0,2 V và vị trí từ 0,1V - 0,01 V. Tại vị trí peak đầu tiên tại 0,2 V với cường độ tương đối yếu, đặc trưng cho tín hiệu điện hóa bắt đầu cho các quá trình phản ứng chuyển đổi từ SiO₂ thành Si. Vị trí peak thứ 2 ở 0,1 V - 0,01 V là qua trình đan cài thuận lợi ion Li⁺ vào trong cấu trúc vật liệu. Các phản ứng diễn ra trong quá trình khử được diễn ra theo phương trình (6)(7), lớp SEI trên bề mặt điện cực C/SiO₂ được hình thành^{9,11,15}. Tại quá trình oxy hóa, vật liệu C/SiO₂ thể hiện một peak tại vị trí khoảng 0,3 V đối với hệ điện giải sử dụng dung môi EC:DMC (1:1) và khoảng 0,35 V đối với các hệ điện giải còn lại. Cường độ peak của mũi oxy hóa cao hơn so với cường độ của 2 peak khử, quá trình phóng sạc diễn ra thuận nghịch đối với các hệ điện giải khảo sát (cường độ peak oxy hóa bằng gần tương

đương cường độ hai peak khử). Với hệ điện giải sử dụng hệ dung môi EC:DMC (1:1) quan sát được peak oxy hóa hình thành mũi đôi, thể hiện được rõ diễn ra hai quá trình (6) và (7) tương ứng với mỗi đỉnh. Bên cạnh đó, cường độ các mũi oxy hóa khử cũng cao hơn các hệ điện giải khác, vì vậy, các quá trình phóng thích và đan cài ion Li⁺ trong hệ điện giải này được diễn ra thuận lợi hơn.

Quá trình khử

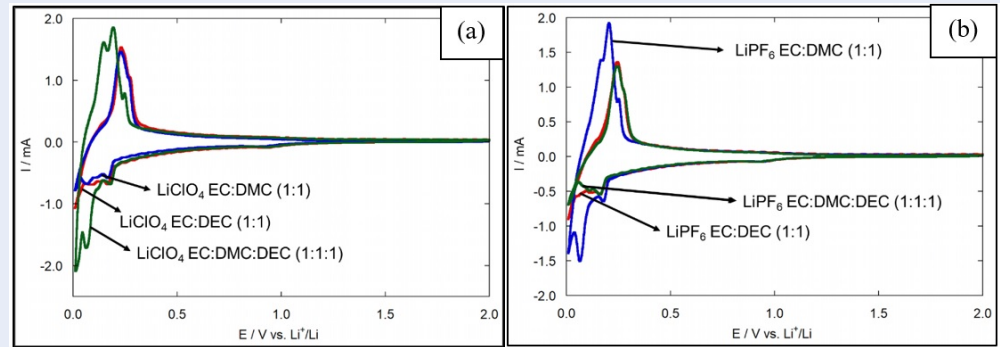


Quá trình oxy hóa



Kết quả đo phóng-sạc của vật liệu C/SiO₂ tại chu kỳ thứ 50, ở tốc độ 0,1 A.g⁻¹ (Hình 5) trong các hệ điện giải cho thấy, vật liệu có vùng thế phẳng ở 0,2 - 0,01 V. Trong các hệ điện giải chứa muối LiClO₄, hệ dung môi EC:DMC (1:1) phù hợp với vật liệu C/SiO₂ do đạt được dung lượng cao nhất trong khoảng 1600 mAh.g⁻¹. Điện giải LiPF₆ EC:DMC cũng đạt được kết quả dung lượng cao, khoảng 1420 mAh.g⁻¹, thấp hơn hệ điện giải LiPF₆ EC:DMC:DEC (1:1:1) có dung lượng khoảng 1530 mAh.g⁻¹, sự chênh lệch về dung lượng của hai hệ điện giải này là không đáng kể. Kết quả này tương tự với nghiên cứu của nhóm tác giả Tetsuya Kawamura¹⁸ đã khảo sát các hệ điện giải của muối LiPF₆ trong hệ dung môi EC:DEC (1:1), EC:DMC(1:1), PC:DEC (1:1) và PC:DMC (1:1), và cho thấy hằng số tốc độ k của quá trình phân hủy muối LiPF₆ tăng dần theo thứ tự các hệ dung môi EC:DMC < EC:DEC < PC:DMC < PC:DEC (LiPF₆ bị phân hủy thành LiF và PF₅, do đó, hằng số tốc độ k của quá trình phân hủy LiPF₆ càng nhỏ, hệ dung môi càng bền). Từ đó có thể kết luận rằng, hệ dung môi EC:DMC hoạt động tốt hơn so với hệ EC:DEC, kết quả phù hợp với kết quả quét thế vòng tuần hoàn (CV).

Dung lượng của quá trình phóng sạc phụ thuộc vào động học của quá trình đan cài ion Li⁺, do đó, các trình phân hủy dung dịch điện giải để hình thành lớp SEI cũng sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến dung lượng⁷. Sự khác biệt về dung lượng cũng đến từ sự khác biệt về độ dẫn của các muối lithium, nguyên nhân là do



Hình 4: Đường cong CV ở chu kì thứ 5 của vật liệu C/SiO₂ trong khoảng thế từ 0,01 – 2,0V, tốc độ 0,1 mV/s với các hệ dung môi muối LiClO₄ (a) và muối LiPF₆ (b)

sự khác biệt về kích thước và hình dạng của các anion của muối lithium⁷. Nghiên cứu của nhóm tác giả M. Morita⁷ trên các hệ điện giải sử dụng cho vật liệu LiNiO₂ cho thấy, dung lượng thay đổi khi thay đổi các thành phần điện giải, đối với loại muối thì dung lượng của LiClO₄ ≥ LiPF₆, đối với các hệ dung môi thì EC:DMC > EC:DEC. Trong nghiên cứu này, dung lượng của vật liệu C/SiO₂ sử dụng hệ các hệ điện giải của LiPF₆ và LiClO₄ trong EC:DMC lần lượt là 1420 mAh.g⁻¹ (Hình 5b) và 1600 mAh.g⁻¹ (Hình 5a), dung lượng không quá chênh lệch do các hệ điện giải có độ dẫn điện gần bằng nhau⁷.

Tiếp tục khảo sát vật liệu C/SiO₂ ở các tốc độ phóng - sạc tăng dần để đánh giá khả năng duy trì dung lượng của vật liệu (Hình 6). Dung lượng của vật liệu phụ thuộc vào tốc độ phóng - sạc, dung lượng giảm nhanh ở tốc độ phóng-sạc cao. Kết quả khảo sát trên các hệ điện giải của muối LiPF₆ và LiClO₄ cho thấy, vật liệu C/SiO₂ có khả năng phục hồi dung lượng tốt khi thay đổi tốc độ phóng - sạc từ tốc độ nhanh sang chậm, phù hợp để sử dụng cho các thiết bị hoạt động công suất cao. Việc vật liệu có hoạt tính kém ở tốc độ phóng-sạc cao có thể do kích thước tinh thể không đồng đều làm hạn chế khả năng khuếch tán cũng như kéo dài thời gian khuếch tán của ion trong cấu trúc bởi đường dẫn ion được xác định là nằm dọc theo chiều dài của tinh thể.

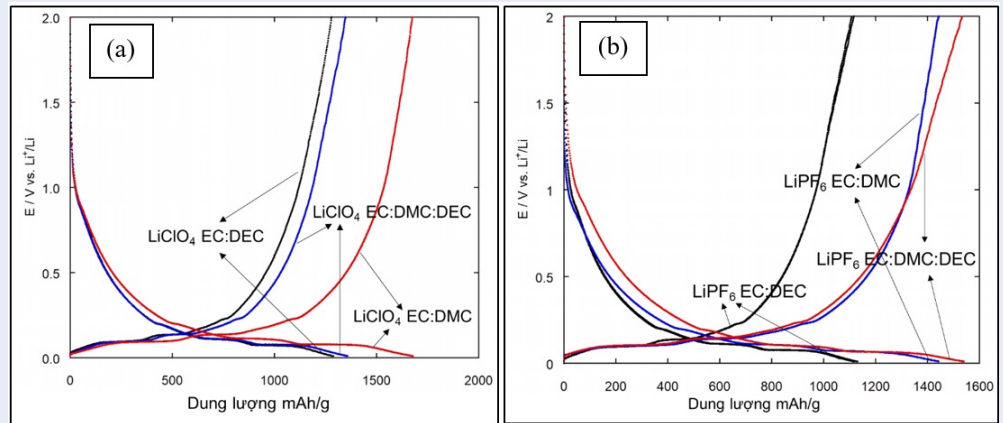
Trong các điện giải chứa muối LiPF₆ (Hình 6a), mặc dù các hệ dung môi EC:DMC:DEC (1:1:1) và EC:DMC (1:1) cho kết quả dung lượng gần bằng nhau tại 0,1 A.g⁻¹ (Hình 5b), nhưng khi tăng tốc độ dòng phóng lên cao hơn, hệ dung môi EC:DMC:DEC (1:1:1) sụt giảm dung lượng nhanh hơn. Cụ thể, khi mật độ dòng phóng là 1 A.g⁻¹ giữ trong 5 chu kì, dung lượng của hệ này suy giảm trong khoảng 500 mAh.g⁻¹ đến 900 mAh.g⁻¹, trong khi hai hệ dung môi còn lại vẫn duy trì ở mức khoảng 1000 mAh.g⁻¹.

Khi tăng mật độ dòng phóng 2 A.g⁻¹, dung lượng của hệ dung môi EC:DMC:DEC (1:1:1) lại tăng dần từ 400 mAh.g⁻¹ đến 600 mAh.g⁻¹, do vậy có thể thấy hệ điện giải này tuy có khả năng đan cài và phóng thích ion Li⁺ thuận lợi ở tốc độ chậm nhưng lại không ổn định khi tăng tốc độ dòng cao hơn.

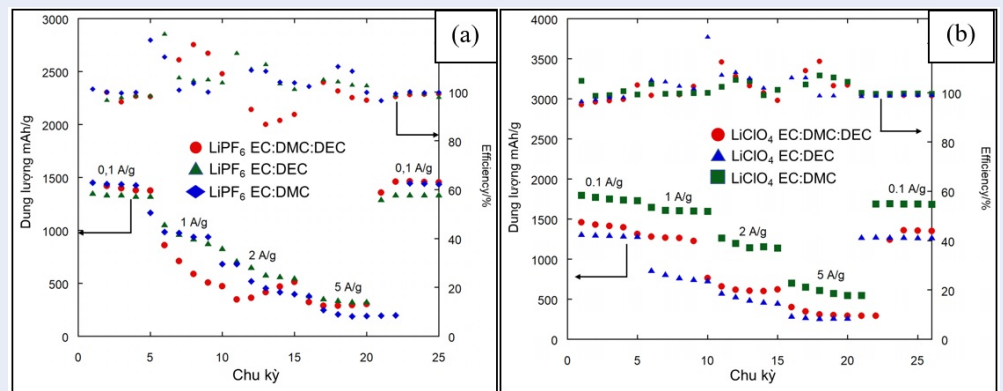
Hệ điện giải LiClO₄ EC:DMC (1:1) hệ cho thấy dung lượng hoạt động ổn định khi phóng-sạc ở các tốc độ dòng cao. Cụ thể, dung lượng ở tốc độ 1 A.g⁻¹ là 1600 mAh.g⁻¹ và khoảng 700 mAh.g⁻¹ ở tốc độ 5 A.g⁻¹ (Hình 6b), cao hơn các hệ điện giải đang khảo sát còn lại. Các hệ điện giải của muối LiClO₄ cho kết quả phóng sạc thay đổi tốc độ dòng ổn định hơn các hệ của muối LiPF₆, do có hiệu suất phóng - sạc phân bố gần giá trị 100% hơn khi thay đổi tốc độ dòng.

Khảo sát độ bền của vật liệu C/SiO₂ dựa trên đánh giá dung lượng và hiệu suất phóng sạc của vật liệu C/SiO₂ trong các điện giải tại tốc độ 0,1 A.g⁻¹, nhận thấy vật liệu C/SiO₂ đều có hiệu suất phóng sạc ổn định (> 95%) sau 50 chu kì hoạt động (Hình 7). Các hệ điện giải của muối LiPF₆ và LiClO₄ trong hệ dung môi EC:DEC cho kết quả dung lượng không ổn định nhất (dung lượng giảm dần đối với muối LiClO₄ và dung lượng tăng giảm thất thường đối với muối LiPF₆). Hệ điện giải LiClO₄ EC:DMC cho kết quả dung lượng cao nhất (khoảng 1700 mAh.g⁻¹) tương tự như các kết quả khảo sát dung lượng và phóng sạc thay đổi tốc độ dòng.

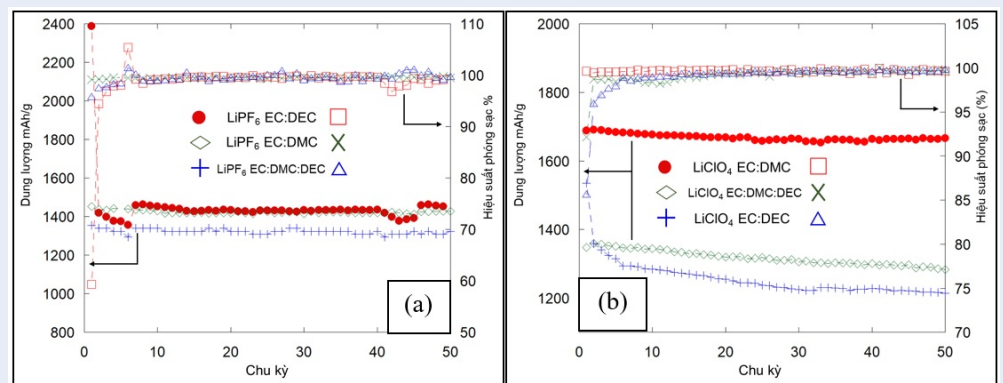
Các hệ điện giải khác nhau có độ dẫn điện khác nhau, từ đó ảnh hưởng đến quá trình khuếch tán của ion Li⁺⁷. Phổ tổng trở điện hóa của vật liệu C/SiO₂ (Hình 8) trong các hệ điện giải cho thấy, điện trở của các hệ điện giải của muối LiClO₄ có giá trị thấp hơn (< 80 Ω) các hệ điện giải của muối LiPF₆ (> 140 Ω). Điện trở khi sử dụng hệ điện giải LiPF₆ EC:DMC:DEC (1:1:1) tại thời điểm ban đầu có giá trị lớn nhất khoảng 5200 Ω, điện trở quá lớn gây ảnh hưởng đến động học



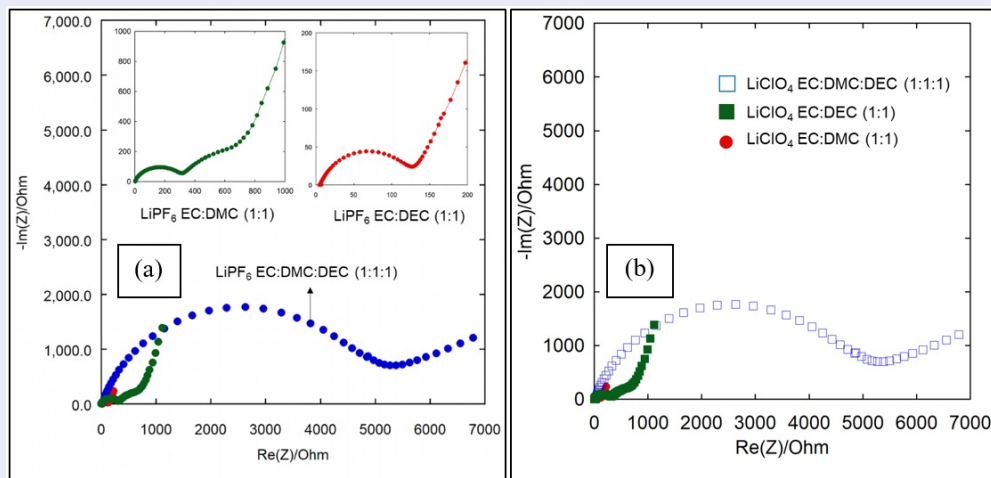
Hình 5: Đường cong phóng sạc của vật liệu C/SiO₂ tại chu kỳ thứ 50 khảo sát trong vùng thế từ 0,01 – 2,0 V tại tốc độ 0,1 A/g trong các hệ điện giải muối LiClO₄ (a) và muối LiPF₆ (b)



Hình 6: Kết quả phóng-sạc thay đổi tốc độ dòng của vật liệu C/SiO₂ trong các hệ điện giải muối LiPF₆ (a) và muối LiClO₄ (b) tại các tốc độ 0,1 A.g⁻¹, 1 A.g⁻¹, 2 A.g⁻¹ và 5 A.g⁻¹



Hình 7: Kết quả khảo sát dung lượng và hiệu suất phóng sạc theo số chu kỳ hoạt động tại tốc độ 0,1 A.g⁻¹ của các hệ điện giải muối LiPF₆ (a) và muối LiClO₄ (b)



Hình 8: Phổ tổng trở điện hóa của C/SiO₂ trong các hệ điện giải (a) LiPF₆; (b) LiClO₄

của các quá trình đan cài và phóng thích ion Li⁺. Điện trở của hệ LiClO₄ EC:DMC (1:1) và EC:DEC (1:1) là nhỏ nhất khoảng 20 Ω, tương tự với các kết quả dung lượng tốt và hiệu suất phóng sạc ổn định của vật liệu C/SiO₂ trong các hệ điện giải này.

KẾT LUẬN

Vật liệu C/SiO₂ được điều chế thành công từ vỏ trấu bằng cách xử lý bề mặt tro trấu bằng NaOH. Vật liệu có dạng vô định hình, SiO₂ chiếm 28,1% về khối lượng thành phần, bề mặt vật liệu xuất hiện nhiều lỗ trống có kích thước 100 – 400 nm, các lỗ xốp cũng được tạo thành bên trong cấu trúc vật liệu với kích thước khoảng vài nm.

Kết quả đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu C/SiO₂ cho thấy, hệ điện giải LiClO₄ 1M trong dung môi EC:DMC (1:1) cho kết quả tốt nhất về dung lượng riêng (khoảng 1700 mAh.g⁻¹ tại tốc độ 0,1 A.g⁻¹), khả năng hoạt động ổn định khi thay đổi phóng sạc các tốc độ dòng khác nhau và trong 50 chu kỳ khảo sát (hiệu suất > 95%) và trở kháng của pin sử dụng hệ điện giải này có kết quả thấp nhất (20 Ω).

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh qua đề tài mã số 54/2020/HĐ-QPTKHCN.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

CV: Cyclic voltammetry - Quét thế vòng tuần hoàn
 EC: Ethylene carbonate
 EDX: Energy-dispersive X-ray spectroscopy – Phổ tán xạ năng lượng tia X

DEC: Diethylcarbonate

DMC: Dimethylcarbonate

GCPL: Galvanostatic Control Potential Limitation - Phóng sạc dòng cố định

NMP: N-methyl-2-pyrrolidone

PVdF: Polyvinylidene fluoride

SEM: Scanning Electron Microscopy - Hiển vi điện tử quét

SEI: Solid Electrolyte Interface - Lớp liên điện rắn – điện giải

TEM: Transmission Electron Microscopy - Hiển vi điện tử truyền qua

XRD: X-ray diffraction - Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Vũ Tấn Phát: Thực hiện thí nghiệm, thu thập kết quả, xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo.

Nguyễn Huỳnh Anh Khoa: Thực hiện thí nghiệm, thu thập kết quả.

Trương Thị Thanh Tuyền: Xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo.

Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phụng: đóng góp chuyên môn, chỉnh sửa bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Terada N. Development of lithium batteries for energy storage and EV applications. J. Power Sources 100, 80-92 (2001); Available from: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00885-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00885-0).
2. Chen X, et al. Nanomaterials for renewable energy production and storage. Chem. Soc. Rev. 41, 7909-7937 (2012); PMID: 22990530. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2cs35230c>.

3. Valo/en LO, et al. Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 152, A882 (2005); Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1872737>.
4. Li S. Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advanced lithium ion batteries. *J. Power Sources* 209, 295-300 (2012); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.004>.
5. Agubra VA, Fergus JW. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* 268, 153-162 (2014); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.024>.
6. Kanamura K, et al. Chemical Reaction of Lithium Surface during Immersion in LiClO₄ or LiPF₆/DEC Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 144, 1900-1906 (1997); Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1837718>.
7. Morita M, et al. Effects of electrolyte composition on the charge and discharge performances of LiNiO₂ positive electrode for lithium ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* 28, 209-213 (1998); Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1003239027232>.
8. Zhang SS. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 162, 1379-1394 (2006); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
9. Cui Ji. High surface area C/SiO₂ composites from rice husks as a high-performance anode for lithium ion batteries. *Powder Technol.* 311, 1-8 (2017); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.083>.
10. Cao L. Amorphous SiO₂/C composite as anode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Res.* 33, 1219-1225 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.298>.
11. Kurmanbayeva I. Silica from Kazakhstan rice husk as an anode material for LIBs. 21, 75-81 (2019); Available from: <https://doi.org/10.18321/ectj794>.
12. Phát VT. Điều chế vật liệu composite silica / carbon từ vỏ trấu và bước đầu nghiên cứu khả năng làm vật liệu điện cực âm cho pin sạc Li-ion. 4, 767-775, Tạp chí Phát triển Khoa học Công nghệ (2020);
13. Guerfi A, et al. SiO_x - graphite as negative for high energy Li-ion batteries. *J. Power Sources* 196, 5667-5673 (2011); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.018>.
14. Shen Y. Rice Husk Silica-Derived Nanomaterials for Battery Applications: A Literature Review. (2017); PMID: 28052201. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04777>.
15. Yao Y, et al. Carbon-coated SiO₂ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries. *J. Power Sources* 196, 10240-10243 (2011); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.009>.
16. Romanos J. Nanospace engineering of KOH activated carbon. *Nanotechnology* 23 (2012) 015401 (7pp); PMID: 22156024. Available from: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/1/015401>.
17. Chaikawang C. Surface modification of rice husk ash as anodes for lithium ion batteries. *Mater. Today Proc.* 5, 13989-13994 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.050>.
18. Kawamura T. Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Sources* 156, 547-554 (2006); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.084>.

Electrochemical properties of C/SiO₂ prepared from rice husks with LiPF₆ and LiClO₄ salts as electrolytes

Vu Tan Phat^{1,2,*}, Nguyen Huynh Anh Khoa^{1,2}, Truong Thi Thanh Tuyen^{2,3}, Le My Loan Phung^{1,2,3}, Tran Van Man^{1,2,3}



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

ABSTRACT

The C/SiO₂ materials were prepared from rice husks used as anode electrodes for Lithium-ion batteries. The XRD results show that the diffraction peak had a large half-width and the material existed in an amorphous form. The first peak at the position 20° - 27° (2θ), was characterized by amorphous silica and amorphous carbon and the second peak at the position 43° - 44° was characterized by amorphous carbon. The C/SiO₂ material contained 28.1 wt% SiO₂. The scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images observed on the surface of the material showed many holes with sizes of 100 - 400 nm, the porosity was also formed inside the material structure with a size of a few nm. The C/SiO₂ materials were investigated for their electrochemical properties in some types of the electrolyte of LiPF₆ and LiClO₄ salts and in some mixture the solvents used were EC:DMC (1:1), EC:DEC(1:1) and EC :DMC:DEC (1:1:1). The electrochemical results showed that the LiClO₄ EC:DMC (1:1) electrolyte had the highest capacity, about 1,700 mAh.g⁻¹ at 0.1 Ag⁻¹ rate in the potential range of 0.01 - 2V. In addition, the material maintained a good capacity while increasing to higher current rates and the coulombic efficiency were more stable compared to other electrolytes. The results of the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) also showed that the impedance of this electrolyte system was about 20 Ω, therefore the processes of interlocking and releasing Li⁺ ions were more favorable than the other studied electrolyte.

Key words: anode material, C/SiO₂ material, rice husks, LiPF₆ electrolyte, LiClO₄ electrolyte, Lithium-ion battery

¹Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

³Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science

Correspondence

Vu Tan Phat, Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: vtphat@hcmus.edu.vn

History

- Received: 16-6-2021
- Accepted: 08-02-2022
- Published: 28-02-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i1.1088



Copyright

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



Cite this article : Phat V T, Khoa N H A, Tuyen T T T, Phung L M L, Man T V. **Electrochemical properties of C/SiO₂ prepared from rice husks with LiPF₆ and LiClO₄ salts as electrolytes.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(1):1933-1942.