

# Tổng hợp vật liệu điện cực dương LiFePO<sub>4</sub>/Carbon ứng dụng trong pin hoàn chỉnh LiFePO<sub>4</sub>/Graphite

Nguyễn Minh Thư<sup>1</sup>, Lê Hữu Phước<sup>1</sup>, Phạm Thanh Liêm<sup>1,2</sup>, Nguyễn Huỳnh Anh Khoa<sup>1</sup>, Lê Mỹ Loan Phụng<sup>1,2,\*</sup>, Trần Thanh Nhân<sup>1</sup>, Trần Văn Mẫn<sup>1,2</sup>, Đái Huệ Ngân<sup>2</sup>



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

<sup>1</sup>Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Linh Trung, Thành phố Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

## Liên hệ

**Lê Mỹ Loan Phụng**, Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Linh Trung, Thành phố Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 19-3-2022
- Ngày chấp nhận: 22-9-2022
- Ngày đăng: 30-9-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1172



## 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

Bài báo trình bày vật liệu LiFePO<sub>4</sub> phủ carbon (LFP/C) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với nguồn carbon là glucose tại hai điều kiện nhiệt độ nung là 700°C (LFP700/C) và 800°C (LFP800/C). Cấu trúc của vật liệu LFP/C, được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, cho thấy là dạng đơn pha và không lẫn tạp chất. Hình thái của vật liệu LFP/C tổng hợp tại nhiệt độ 700°C và 800°C, phân tích bằng hiển vi điện tử quét, là hình hạt dài, phân bố không đồng đều và kích thước 100–500 nm. Kết quả phóng xạ dòng cố định sau 50 chu kỳ, vật liệu LFP700/C và LFP800/C có dung lượng riêng lần lượt là 115 mAh.g<sup>-1</sup> và 136 mAh.g<sup>-1</sup> và hiệu suất phóng xạ đạt 97% trong hệ điện giải 1,0 M LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:DEC (1:1:1). Hệ số khuếch tán của ion Li<sup>+</sup> trong vật liệu LFP700/C và LFP800/C đạt giá trị lần lượt là 7,161.10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> và 2,489.10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, lớn hơn so với hệ số khuếch tán của vật liệu LFP không phủ carbon là 10<sup>-14</sup>–10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Vật liệu LFP800/C được sử dụng làm điện cực dương cho hệ pin hoàn chỉnh (full-cell). LFP800/Graphite với tỷ lệ theo dung lượng của vật liệu điện cực âm so với vật liệu điện cực dương N/P là 1,0; 1,1; 1,2 và 1,3. Kết quả phóng xạ bước đầu của full-cell ở tốc độ C/10 trong hệ điện giải 1,0 M LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:DEC (1:1:1) cho thấy LFP800/Graphite với tỷ lệ N/P là 1,2 cho dung lượng riêng ở chu kỳ đầu 112 mAh.g<sup>-1</sup> và duy trì được 80% dung lượng sau 50 chu kỳ.

**Từ khóa:** LiFePO<sub>4</sub>/ Carbon, pin hoàn chỉnh, LFP/Graphite, pin sạc Li-ion

## MỞ ĐẦU

LiFePO<sub>4</sub> (Lithium Iron Phosphate, LFP) là vật liệu điện cực dương cho pin sạc Li-ion (Lithium Ion Battery, LIB) được nghiên cứu và công bố lần đầu tiên vào năm 1997 bởi Goodenough và cộng sự<sup>1</sup>. Vật liệu LFP có một số ưu điểm như cấu trúc ổn định, tuổi thọ cao, vùng nhiệt độ hoạt động rộng, chi phí sản xuất thấp và không độc hại<sup>1,2</sup>. Tuy nhiên, vật liệu LFP có một số nhược điểm là độ dẫn điện kém (10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>), giá trị hệ số khuếch tán ion Li<sup>+</sup> thấp (10<sup>-14</sup>–10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) và dung lượng riêng thực tế thấp hơn dung lượng riêng lý thuyết (170 mAh.g<sup>-1</sup>)<sup>3</sup>. Để cải thiện các nhược điểm trên, vật liệu LFP đã được nghiên cứu tổng hợp ở kích thước nano, phủ carbon lên bề mặt hạt vật liệu và pha tạp thêm các kim loại như Ni, Mn, Co... Vật liệu LFP phủ carbon (LFP/C) được xem là một hướng hiệu quả để khắc phục các nhược điểm của vật liệu này vì giúp ngăn chặn sự hình thành tạp chất Fe<sup>3+</sup>, giảm kích thước hạt, tăng độ dẫn điện electron, khả năng khuếch tán ion Li<sup>+</sup>, từ đó cải thiện dung lượng riêng và độ bền phóng xạ của vật liệu LFP<sup>2</sup>. Một số nguồn tiền chất hữu cơ được sử dụng để tạo lớp phủ carbon cho LFP đã được nghiên cứu như sucrose, glucose, carboxylic acid, adipic acid, tinh

bột, ethylene glycol, polythiophene và polyacene<sup>4-11</sup>. Mỗi tiền chất có khả năng tạo lớp phủ carbon khác nhau, ảnh hưởng đến tính chất điện hóa của vật liệu LFP<sup>12-14</sup>. Li và các cộng sự<sup>7</sup> đã tổng hợp thành công vật liệu LFP/C với nguồn carbon từ phản ứng của ethylene glycol với carboxylic acid cho dung lượng riêng đạt 148,13 mAh.g<sup>-1</sup> và hiệu suất phóng xạ đạt được 97,97%. Bai và cộng sự<sup>10</sup> đã sử dụng polythiophene làm lớp phủ carbon lên vật liệu LFP thông qua phản ứng trùng hợp, kết quả vật liệu LFP/C có độ dẫn điện là 2,31.10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> và dung lượng riêng đạt 153,53 mAh.g<sup>-1</sup> tại tốc độ C/10. Lai và cộng sự<sup>5</sup> đã tổng hợp LFP bằng cách sử dụng glucose là tiền chất tạo carbon, sau đó nung ở nhiệt độ 750°C trong môi trường Ar + 5% H<sub>2</sub>, vật liệu có dung lượng riêng 163 mAh.g<sup>-1</sup> tại tốc độ C/10 và 157 mAh.g<sup>-1</sup> ở tốc độ 1C. Huynh và cộng sự<sup>6</sup> đã sử dụng glucose làm tiền chất tạo carbon cho LFP, sau đó nung ở nhiệt độ 700°C trong khí trơ Ar cho vật liệu có hệ số khuếch tán ion Li<sup>+</sup> đạt khoảng 2,28.10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. So với các nguồn carbon từ acid hữu cơ và polymer, glucose có nhiều ưu điểm hơn như chi phí thấp, dễ hình thành lớp graphene ở nhiệt độ nung khoảng 700°C trong môi trường khí trơ<sup>5,6</sup>.

**Trích dẫn bài báo này:** Thư N M, Phước L H, Liêm P T, Khoa N H A, Phụng L M L, Nhân T T, Mẫn T V, Ngân D H. **Tổng hợp vật liệu điện cực dương LiFePO<sub>4</sub>/Carbon ứng dụng trong pin hoàn chỉnh LiFePO<sub>4</sub>/Graphite.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2241-2250.

Pin hoàn chỉnh (full-cell) là mô hình pin được sử dụng trong các ứng dụng thực tế như thiết bị di động và xe điện. Full-cell có cấu tạo bao gồm: (i) Điện cực dương là vật liệu trên cơ sở các oxide kim loại chuyển tiếp có cấu trúc lớp hay spinel như LFP (ii) Điện cực âm (silic, silica và graphite) (iii) Dung dịch điện giải chứa ion  $\text{Li}^+$  trong các dung môi không nước. Hiện nay, graphite là vật liệu được sử dụng phổ biến nhất cho điện cực âm pin sạc Li-ion. Graphite có nhiều ưu điểm như thế oxy hóa-khử thấp, dung lượng riêng lý thuyết khoảng  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ , độ dẫn electron cao, giá rẻ và thể tích không thay đổi nhiều trong quá trình đan cài ion  $\text{Li}^+$  như Si<sup>15</sup>. Cho đến nay phần lớn các nghiên cứu điện cực đều tập trung vào cải thiện tính chất điện hoá của các điện cực riêng lẻ tuy nhiên cần xem xét đến các yếu tố liên quan đến khả năng hoạt động điện hoá của các điện cực trong full-cell. Trong các yếu tố đó, việc kết hợp dung lượng giữa hai điện cực trong full-cell là đặc biệt quan trọng và điều này bị ảnh hưởng trực tiếp bởi việc kết hợp khối lượng vật liệu của hai điện cực. Tỷ lệ dung lượng giữa cực âm và cực dương (negative electrode/positive electrode, N/P) là một thông số quan trọng trong thiết kế và lắp ráp full-cell và cần được khảo sát để kiểm soát khối lượng và duy trì sự cân bằng dung lượng giữa điện cực âm và điện cực dương, giúp full-cell hoạt động ổn định, tối ưu sự suy giảm dung lượng, tăng hiệu suất phóng sạc của pin trong thực tế.

Bài báo này trình bày vật liệu LFP/C được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng nguồn carbon từ glucose, nung ở hai nhiệt độ  $700^\circ\text{C}$  (LFP700/C) và  $800^\circ\text{C}$  (LFP800/C) trong môi trường khí trơ Ar. Cấu trúc, hình thái của vật liệu LFP/C được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất điện hóa của vật liệu LFP/C được khảo sát trong bán pin bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry, CV) và phóng sạc dòng cố định (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, GCPL), lựa chọn ra điều kiện tổng hợp tốt nhất để tiến hành thiết kế và lắp ráp pin hoàn chỉnh. Full-cell được lắp ráp với điện cực dương là vật liệu LFP/C vừa tổng hợp ở điều kiện tốt nhất và điện cực âm là vật liệu graphite thương mại. Các tỷ lệ N/P được khảo sát là 1,0; 1,1; 1,2 và 1,3. Tính chất điện hóa trong mô hình pin hoàn chỉnh được khảo sát bằng phương pháp phóng sạc dòng cố định.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng gồm:  $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$  (Acros, 99,5%),  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% (Trung Quốc), glucose (Merck), ethylene

carbonate (EC, Acros, 99%), diethyl carbonate (DEC, Sigma-Aldrich, 99%), dimethyl carbonate (DEC, Sigma-Aldrich, 99%), lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ , Sigma-Aldrich, 98,5%); màng ngăn polyethylene (PE), carbon C65 (Imerys), polyvinylidene fluoride (Sigma-Aldrich,  $M_w = 534.000$ ), sodium carboxymethyl cellulose (CMC, Sigma-Aldrich), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Merck); lithium kim loại nguyên chất 99,9% (MTI), vật liệu graphite (MTI), màng nhôm và màng đồng (MTI).

### Tổng hợp vật liệu

Vật liệu LFP700/C và LFP800/C được tổng hợp từ  $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  và  $\text{H}_3\text{PO}_4$  theo tỷ lệ mol 1:3:1 bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng glucose làm nguồn carbon. Hòa tan  $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$  và glucose vào 30,0 mL nước cất trong môi trường khí  $\text{N}_2$  trong bình cầu.  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  được hoà tan trong 30,0 mL nước cất và sau đó thêm từ từ 10,0 mL nước cất đã được acid hóa bằng 1,40 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%. Khuấy hỗn hợp để tạo thành huyền phù màu trắng. Cho hỗn hợp này vào bình cầu, tiếp tục khuấy trong môi trường khí  $\text{N}_2$  trong 15 phút. Hỗn hợp được cho vào cốc Teflon 100 mL và tiến hành thủy nhiệt ở  $200^\circ\text{C}$  trong 6 giờ, sau đó được lọc áp suất thấp, thu bột màu xám đen. Sấy bột sản phẩm ở  $120^\circ\text{C}$  trong 4 giờ sau đó nung ở  $700^\circ\text{C}$  hoặc  $800^\circ\text{C}$  trong 6 giờ với môi trường khí trơ Ar.

### Tạo màng điện cực vật liệu

Vật liệu LFP/C được phối trộn với carbon dẫn C65, chất kết dính PVDF pha trong dung môi *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) nồng độ 10% theo tỷ lệ khối lượng 80:15:5 sử dụng máy trộn Thinky. Dạng keo sệt được phủ lên màng nhôm bằng kỹ thuật Doctor-blade và sấy trong môi trường chân không ở  $80^\circ\text{C}$  trong 15 giờ, thành màng điện cực dương.

Vật liệu graphite thương mại được phối trộn với carbon dẫn C65 và chất kết dính CMC pha trong dung môi nước nồng độ 1,4% với tỷ lệ 90:5:5 theo phần trăm khối lượng. Hỗn hợp trộn đều và được phủ lên màng đồng bằng kỹ thuật Doctor-blade và sấy chân không ở  $80^\circ\text{C}$  trong 15 giờ, thành màng điện cực âm.

Các màng điện cực được cắt thành các hình tròn đường kính 12 mm để lắp thành coin-cell trong buồng thao tác môi trường khí argon (glove box).

### Phương pháp phân tích cấu trúc và hình thái

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng phân tích cấu trúc vật liệu LFP/C được thực hiện trên máy Bruker D8. Advanced, Trường Đại học Bách

Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM). Phép đo sử dụng bước sóng  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,15418$  nm), góc quét  $2\theta$  từ  $10^\circ$  đến  $70^\circ$ , 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.

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trên thiết bị LAB-SYS Evo TGA, Setaram (Pháp), Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh. Hai mẫu vật liệu được quét trong vùng nhiệt độ khảo sát từ  $25^\circ\text{C}$  đến  $800^\circ\text{C}$  trong không khí với tốc độ gia nhiệt là  $10^\circ\text{C}.\text{phút}^{-1}$ .

### Phương pháp đánh giá tính chất điện hóa

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

Phương pháp phóng xạ dòng cố định được sử dụng để khảo sát bán pin (half-cell) cúc áo CR-2032 (MTI) với lithium kim loại (MTI) là điện cực âm và mô hình full-cell với màng điện cực graphite là điện cực âm. Trong cả hai mô hình màng vật liệu LFP/C là điện cực dương, màng ngăn polyethylene, dung dịch điện giải  $1,0$  M  $\text{LiPF}_6$  trong EC: DMC: DEC (1:1:1 theo thể tích). Khối lượng vật liệu LFP700/C và LFP800/C được sử dụng trong half-cell lần lượt là  $2,43$  mg và  $2,30$  mg. Và khối lượng vật liệu LFP800/C sử dụng trong full-cell với các tỉ lệ N/P 1,0; 1,1; 1,2 và 1,3 lần lượt là  $12,43$  mg;  $11,44$  mg;  $10,51$  mg và  $9,57$  mg. Hệ pin cúc áo được lắp ráp glove box. Phép đo phóng xạ được thực hiện ở vùng thế  $2,5-4,0$  V (so với  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) ở tốc độ là  $C/10$  trên máy đo phóng xạ Lanhe CT2001A tại Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Kết quả phân tích cấu trúc và hình thái

Giản đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu LFP700/C và LFP800/C (Hình 1) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu tổng hợp trùng với các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu LFP (ICSD-072545). Giản đồ nhiễu xạ gần như không xuất hiện các mũi của tạp chất, chứng minh các mẫu LFP/C tổng hợp không lẫn tạp chất và đơn pha. Kích thước ô mạng tinh thể trong cấu trúc của vật liệu tổng hợp LFP700/C và LFP800/C được tính toán bằng phần mềm CELREF V3 và thể hiện trong Bảng 1. Thông số ô mạng của hai vật liệu LFP/C cho kết quả tương tự với các nghiên cứu tổng hợp vật liệu LFP<sup>16</sup>. Do vậy vật liệu LFP700/C và LFP800/C được tổng hợp thành công với nguồn carbon là glucose.

Ảnh SEM của vật liệu LFP/C (Hình 2) cho thấy cả vật liệu LFP/C nung ở nhiệt độ  $700^\circ\text{C}$  và  $800^\circ\text{C}$  đều có có dạng hạt dài, phân bố không đồng đều và kích thước hạt  $100-500$  nm.

Hình 3 là giản đồ TGA của hai mẫu vật liệu LFP700/C và LFP800/C. Sự chênh lệch khối lượng mẫu đo tại  $450^\circ\text{C}$  và  $800^\circ\text{C}$  giúp đánh giá bán định lượng hàm lượng carbon trong từng mẫu vật liệu. Kết quả cho thấy hàm lượng carbon phủ lên các hạt vật liệu LFP700/C, LFP800/C lần lượt là  $3,71\%$  và  $5,56\%$ .

### Kết quả quét thế vòng tuần hoàn

Kết quả quét thế vòng tuần hoàn của hai mẫu vật liệu LFP700/C và LFP800/C trong hệ điện giải  $1,0$  M  $\text{LiPF}_6$  trong EC: DMC:DEC (1:1:1) ở tốc độ quét từ  $0,02-0,2$   $\text{mV/s}$  (Hình 4). Kết quả xuất hiện 1 cặp đỉnh oxy hóa-khử thuận nghịch  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  chứng minh sự di chuyển của ion  $\text{Li}^+$  giữa hai pha  $\text{LiFePO}_4$  và  $\text{FePO}_4$ . Đường biểu diễn các giá trị  $I$  theo  $v^{1/2}$  của hai vật liệu LFP/C có được từ kết quả quét thế vòng tuần hoàn ở nhiều tốc độ quét được thể hiện trên Hình 5. Cả hai đường biểu diễn đều có hệ số tương quan  $R^2$  gần bằng 1, cho thấy đại lượng  $I$  tuyến tính theo  $v^{1/2}$ . Hệ số khuếch tán của ion  $\text{Li}^+$  của hai mẫu vật liệu LFP700/C và LFP800/C được tính từ phương trình Randles - Sevcik:  $I = 268600n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$  (trong đó:  $I$  (A) là cường độ dòng cực đại,  $n$  là số electron trao đổi trong phản ứng oxy hóa-khử,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) là diện tích điện cực,  $D_{\text{Li}}$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) là hệ số khuếch tán của ion  $\text{Li}^+$ ,  $C$  ( $\text{mol}.\text{cm}^{-3}$ ) là mật độ ion  $\text{Li}^+$  trong cấu trúc (được tính bằng công thức  $C = \frac{1}{V} = \frac{Z}{V \times N_A}$ , với  $V$  là thể tích ô mạng ( $\text{cm}^3$ );  $N_A = 6,023 \times 10^{23}$  (nguyên tử. $\text{mol}^{-1}$ );  $Z = 4$  là số nguyên tử liti trong một ô mạng cơ sở) và  $v$  ( $\text{V}.\text{s}^{-1}$ ) là tốc độ quét thế).

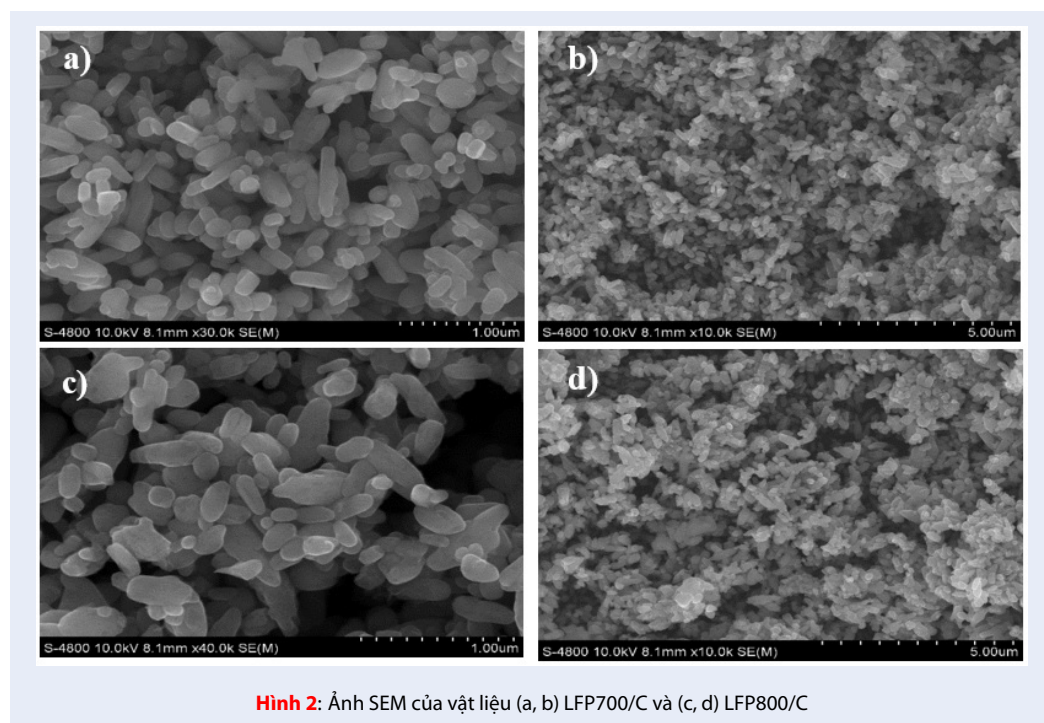
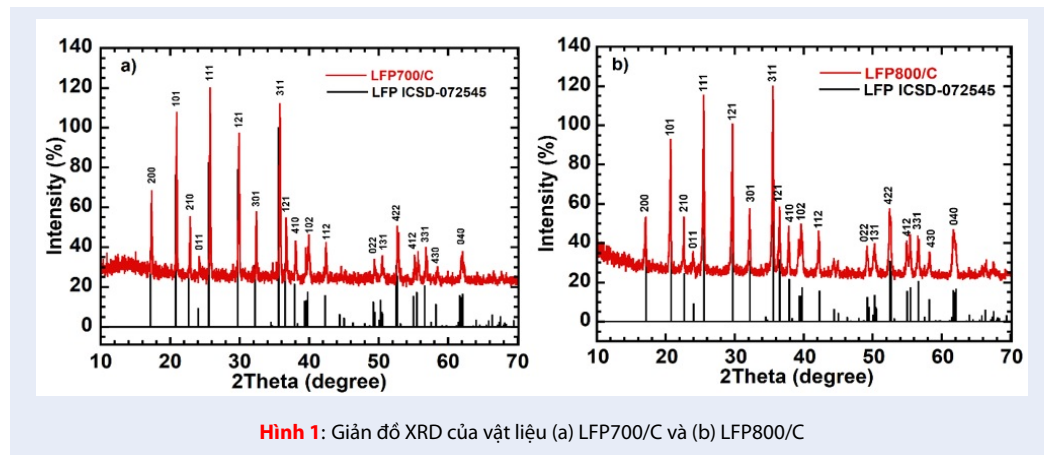
Hình 5 cho thấy độ dốc đường biểu diễn của LFP800/C cao hơn LFP700/C, cho nên vận tốc vận chuyển ion  $\text{Li}^+$  trong LFP800/C cao hơn LFP700/C tại cùng một vận tốc quét. Trong đó, hệ số khuếch tán của  $\text{Li}^+$  trong vật liệu LFP700/C và LFP800/C lần lượt là  $7,161.10^{-12}$  và  $2,489.10^{-10}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  cho thấy độ dẫn ion đã gia tăng đáng kể so với LFP không phủ carbon là  $10^{-14}-10^{-13}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ <sup>3</sup>.

### Kết quả phóng xạ dòng cố định

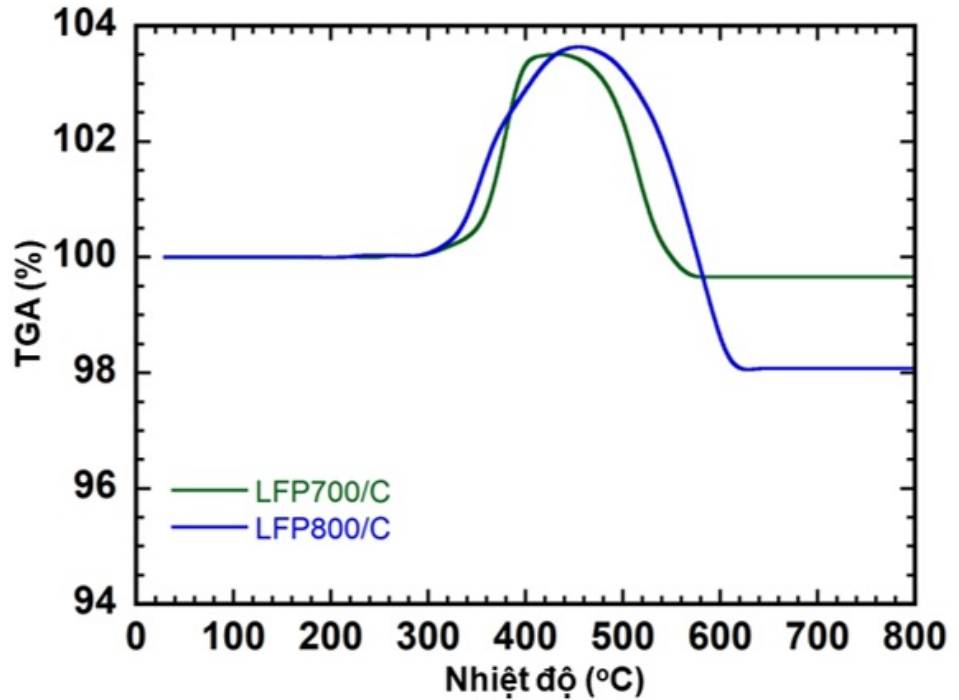
Hình 6a thể hiện dung lượng riêng của quá trình phóng xạ và hiệu suất phóng xạ trong 50 chu kỳ của vật liệu LFP700/C. Ở chu kỳ đầu, dung lượng riêng đạt  $122$   $\text{mAh}.\text{g}^{-1}$  và hiệu suất phóng xạ đạt  $98\%$ . Chu kỳ thứ 50, dung lượng riêng là  $115$   $\text{mAh}.\text{g}^{-1}$ , hiệu suất phóng xạ đạt  $97\%$ . Tương tự, trong Hình 6b, chu kỳ đầu tiên của vật liệu LFP800/C cho dung lượng riêng là  $153$   $\text{mAh}.\text{g}^{-1}$  và hiệu suất phóng xạ đạt  $96\%$ . Đền

**Bảng 1:** Thông số mạng của LFP (ICSD-072545) và các mẫu LFP/C

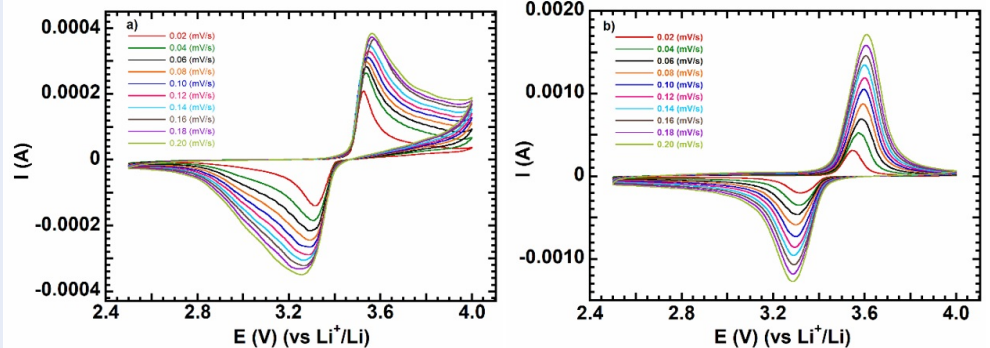
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
LFP (ICSD-072545)	10,3320	6,0100	4,6920	90	90	90	291,35
LFP700/C	10,4280	5,9112	4,7476	90	90	90	292,65
LFP800/C	10,3440	6,0323	4,7034	90	90	90	293,49







Hình 3: Giải đồ TGA của hai mẫu vật liệu LFP700/C và LFP800/C



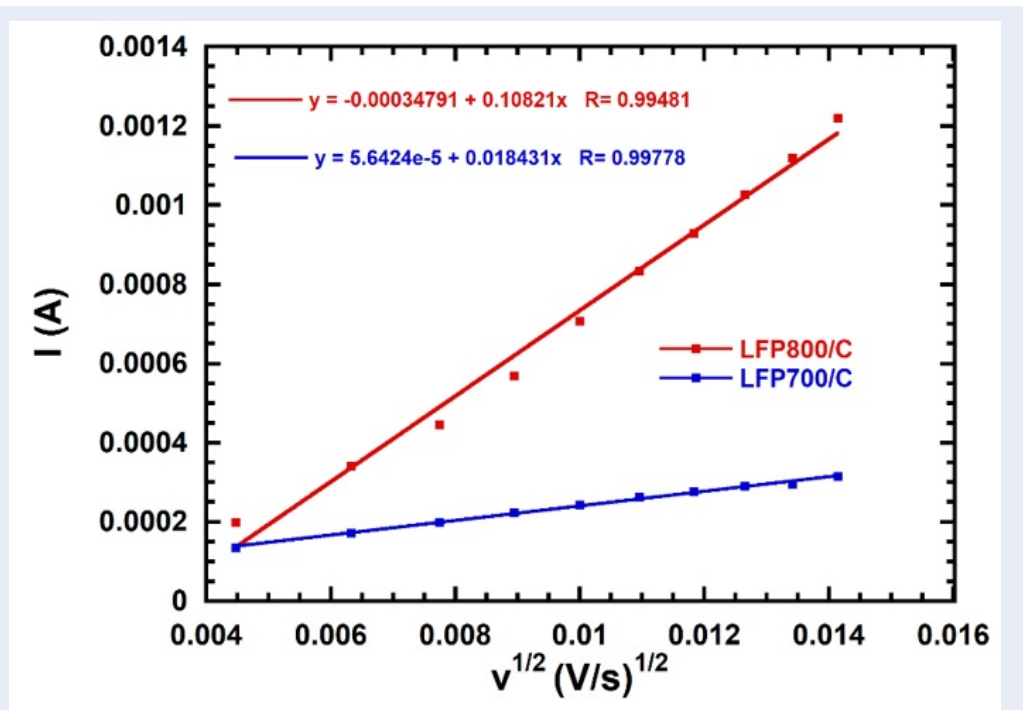
Hình 4: Đường cong quét thế vòng tuần hoàn của vật liệu (a) LFP700/C và (b) LFP800/C

chu kỳ 50, khả năng duy trì đạt 89% dung lượng riêng ( $136 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) so với chu kỳ ban đầu và hiệu suất phóng sạc là 97%.

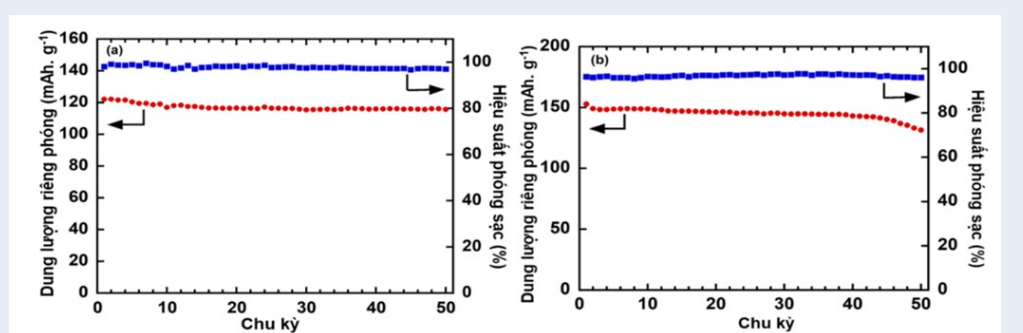
Kết quả phóng sạc dòng cố định cho thấy khả năng hoạt động trong hệ điện giải  $1,0 \text{ M LiPF}_6$  trong hệ dung môi EC: DMC: DEC (1:1:1) tại tốc độ C/10 của vật liệu LFP800/C tốt hơn LFP700/C. Từ kết quả này, chọn vật liệu LFP800/C làm vật liệu điện cực dương cho full-cell sử dụng graphite làm vật liệu điện cực âm. Hệ pin hoàn chỉnh được khảo sát với bốn tỉ lệ N/P lần lượt là 1,0; 1,1; 1,2 và 1,3. Khả năng phóng sạc của các

hệ pin hoàn chỉnh được thực hiện bằng phương pháp phóng sạc dòng cố định tại tốc độ C/10 trong 50 chu kỳ ở vùng thế 2,5–4,0 V (so với  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Kết quả được thể hiện trong Hình 7.

Bảng 2 thể hiện dung lượng riêng và hiệu suất phóng sạc qua các chu kỳ của full-cell LFP800/Graphite. Hệ pin hoàn chỉnh có tỉ lệ N/P = 1,2 cho thấy khả năng hoạt động tốt hơn so với các pin có N/P là 1,0; 1,1 và 1,3. Tại chu kỳ đầu tiên, dung lượng phóng riêng của pin có N/P = 1,2 là  $112 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Đến chu kỳ 10, dung lượng riêng đạt  $110 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Và sau 50 chu kỳ, dung



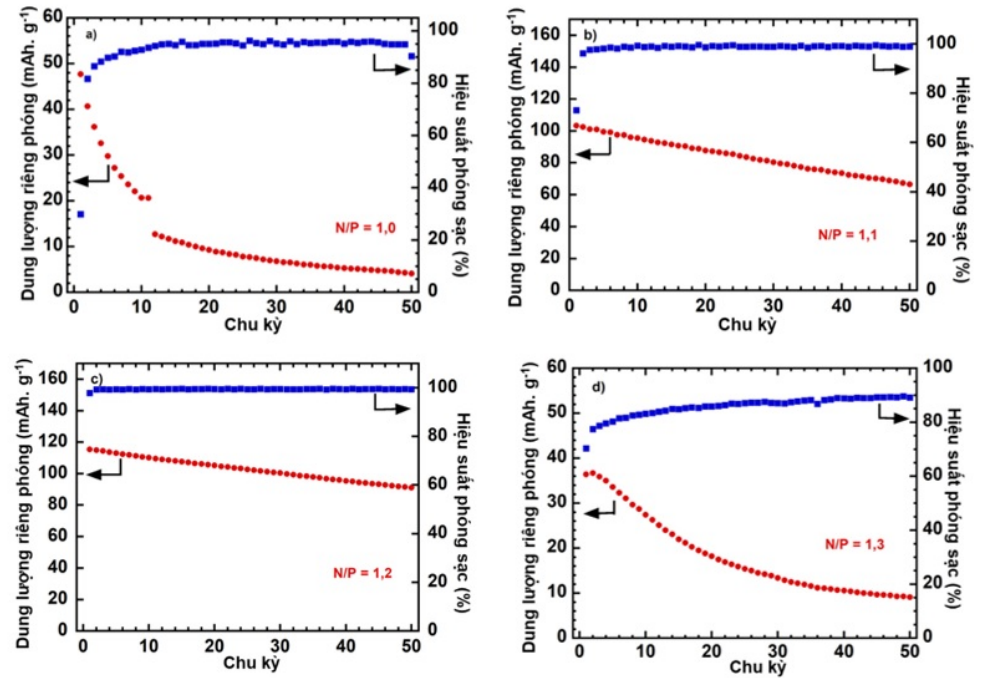
Hình 5: Đường biểu diễn I theo  $v^{1/2}$  của vật liệu LFP700/C và LFP800/C



Hình 6: Đường cong hiệu suất phóng sạc của vật liệu (a) LFP700/C và (b) LFP800/C

Bảng 2: Dung lượng phóng riêng và hiệu suất phóng sạc của full-cell LFP800/Graphite với các tỉ lệ N/P khác nhau

	Dung lượng phóng riêng ( $\text{mAh.g}^{-1}$ )				Hiệu suất phóng sạc (%)				
	Chu kỳ 1	Chu kỳ 10	Chu kỳ 30	Chu kỳ 50	Chu kỳ 1	Chu kỳ 10	Chu kỳ 30	Chu kỳ 50	Chu kỳ 50
N/P=1,0	48	21	7	4	30	93	95	90	
N/P= 1,1	103	96	80	67	73	99	99	99	
N/P= 1,2	112	110	100	91	98	99	99	99	
N/P= 1,3	40	31	14	9	20	82	88	90	



**Hình 7:** Đường biểu diễn hiệu suất phóng sạc của full-cell sử dụng LFP800/C làm cathode và graphite làm anode với các tỉ lệ N/P: (a) 1,0; (b) 1,1; (c) 1,2; (d) 1,3

lượng riêng của đạt  $91 \text{ mAh.g}^{-1}$ , duy trì 81% so với dung lượng của chu kỳ đầu tiên. Kết quả này tương tự với kết quả tỷ lệ N/P của nhóm nghiên cứu Abe và cộng sự<sup>17</sup> khi khảo sát LFP/Graphite với ba tỉ lệ N/P là 0,87; 1,03 và 1,20 ở các vận tốc dòng khác nhau. Kết quả của nhóm Abe và cộng sự cho thấy ở vận tốc dòng C/10, sau 5000 chu kỳ, full-cell có tỷ lệ N/P là 1,2 là tốt nhất (dung lượng riêng  $46,7 \text{ mAh.g}^{-1}$  so với giá trị  $36,4 \text{ mAh.g}^{-1}$  của N/P=0,87 và  $43,8 \text{ mAh.g}^{-1}$  của N/P=1,03).

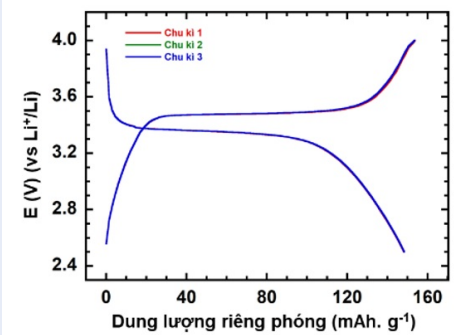
### KẾT LUẬN

Vật liệu LFP/C cấu trúc olivine, đơn pha, sử dụng glucose làm nguồn carbon tại nhiệt độ nung  $700^\circ\text{C}$  và  $800^\circ\text{C}$  đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt tại  $200^\circ\text{C}$ . Vật liệu LFP800/C cho thấy khả năng phóng sạc tốt, với dung lượng riêng chu kỳ đầu đạt  $153 \text{ mAh.g}^{-1}$  và hiệu suất phóng sạc là 96%, và sau 50 chu kỳ, dung lượng riêng vẫn duy trì được 89% so với chu kỳ đầu. Việc phủ carbon lên bề mặt vật liệu LFP giúp tăng hệ số khuếch tán ion  $\text{Li}^+$  được chứng minh qua việc  $D_{\text{Li}}$  của vật liệu LFP800/C ( $2,489.10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) cao hơn 35 lần so với  $D_{\text{Li}}$  của vật liệu LFP700/C ( $7,161.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) và đều lớn hơn so với  $D_{\text{Li}}$  LFP ( $10^{-14} - 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ). Pin hoàn chỉnh sử dụng LFP800/C làm điện cực dương và graphite làm điện

cực âm hoạt động tốt với N/P = 1,2 cho dung lượng riêng quá trình phóng là  $112 \text{ mAh.g}^{-1}$  và sau 50 chu kỳ, dung lượng riêng vẫn duy trì ở mức  $91 \text{ mAh.g}^{-1}$ , hiệu suất phóng sạc đạt 99,5%.

### PHỤ LỤC

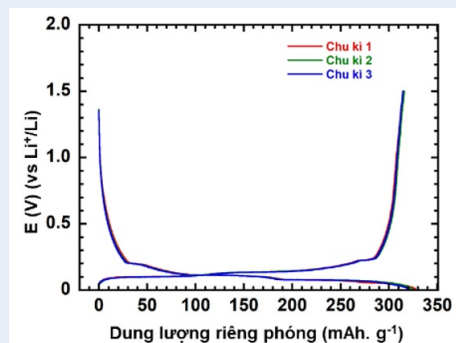
Hình 8, 9 và 10



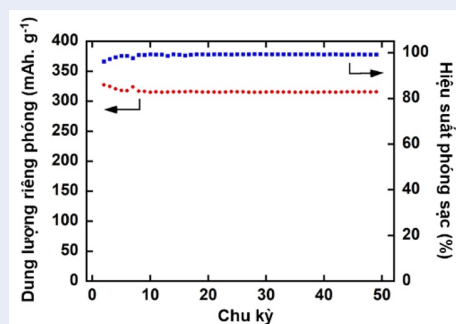
**Hình 8:** Đường cong phóng sạc biểu diễn dung lượng riêng 3 chu kì đầu của vật liệu LFP800/C

### DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

CV: Cyclic Voltammetry - Quét thế vòng tuần hoàn



**Hình 9:** Đường cong phóng sạc biểu diễn dung lượng riêng 3 chu kỳ đầu của vật liệu graphite



**Hình 10:** Đường biểu diễn hiệu suất phóng sạc của vật liệu graphite trong 50 chu kỳ.

DEC: Diethyl Carbonate  
 DMC: Dimethyl Carbonate  
 $D_{Li}$ : Hệ số khuếch tán của ion  $Li^+$   
 EC: Ethylene Carbonate  
 GCPL: Galvanostatic Control Potential Limitation - Phóng sạc dòng cố định  
 LFP/C: Lithium Iron Phosphate/Carbon - Vật liệu  $LiFePO_4$  phủ carbon  
 NMP: N-methyl-2-pyrrolidone  
 N/P: Negative Electrode/Positive Electrode - Tỷ lệ dung lượng giữa cực âm và cực dương  
 PE: Polyethylene  
 PVdF: Polyvinylidene Fluoride  
 SEM: Scanning Electron Microscope - Hiển vi điện tử quét  
 XRD: X-ray diffraction - Nhiễu xạ tia X

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả đồng ý không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố.

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Minh Thu đóng góp vào tổng hợp vật liệu, phân tích cấu trúc, khảo sát tính chất điện hóa và viết

bản thảo.

Phạm Thanh Liêm đóng góp dữ liệu khảo sát tính chất điện hóa, viết bản thảo.

Lê Hữu Phước đóng góp viết bản thảo.

Huỳnh Nguyễn Anh Khoa đóng góp dữ liệu phân tích cấu trúc.

Trần Văn Mẫn, Trần Thanh Nhân, Lê Mỹ Loan Phụng và Đái Huệ Ngân đóng góp khảo sát và 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 C2021-18-29.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Zaghib K et al. Design and properties of  $LiFePO_4$  nano-materials for high-power applications. In Nanotechnology for Lithium-ion. 2012; 179-220, Springer, Boston, MA; Available from: [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7_8).
- Zhang Y et al. Advances in new cathode material  $LiFePO_4$  for lithium-ion batteries. Synthetic Metals. 2012; 162(13-14): 1315-1326; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.025>.
- Churikov AV. Determination of lithium diffusion coefficient in  $LiFePO_4$  electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques. Electrochimica Acta. 2010; 55(8): 2939-2950; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.079>.
- Ni H et al Carbon-coated  $LiFePO_4$ -porous carbon composites as cathode materials for lithium ion batteries. Nanoscale. 2013; 5(5): 2164-2168; Available from: <https://doi.org/10.1039/C2NR33183G>.
- Lai C et al. Improved electrochemical performance of  $LiFePO_4/C$  for lithium-ion batteries with two kinds of carbon sources. Solid State Ionics. 2008; 179(27-32):1736-1737; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.03.042>.
- Huynh LTN et al Electrode composite  $LiFePO_4$ @carbon: Structure and electrochemical performances. Journal of Nanomaterials. 2019; (2019); Available from: <https://doi.org/10.1155/2019/2464920>.
- Li Y et al Enhanced cathode performance of  $LiFePO_4/C$  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>.
- Son CG et al. Manipulation of adipic acid application on the electrochemical properties of  $LiFePO_4$  at high rate performance. Journal of Alloys and Compounds. 2011; 509(4): 1279-1284; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.009>.
- Pan M et al Carbon rich surface of  $LiFePO_4$  grain enhancing its rate capability. Materials Letters. 2011; 65(7):1131-1133; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.016>.
- Bai YM et al Improvement of electrochemical performances of  $LiFePO_4$  cathode materials by coating of polythiophene. Journal of Alloys and Compounds. 2010; 508(1):1-4; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.173>.
- Sun LQ et al. The optimum nanomicro structure of  $LiFePO_4$ /ortho-rich polyacene composites. The Journal of Physical Chemistry C. 2010; 114(7):3297-3303; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp910422g>.
- Kostecki R et al Surface studies of carbon films from pyrolyzed photoresist. Thin Solid Films. 2001; 396(1-2):36-43; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01185-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01185-3).



13. Doeff MM et al Optimization of carbon coatings on LiFePO<sub>4</sub>. Journal of Power Sources. 2006; 163(1):180-184;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.075>.
14. Li J et al In-situ growth of graphene decorations for high-performance LiFePO<sub>4</sub> cathode through solid-state reaction. Journal of Power Sources. 2014; 249:311-319;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.106>.
15. Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. Energy Science and Engineering. 2015; 3(5): 385-418;Available from: <https://doi.org/10.1002/ese3.95>.
16. Zhang WJ. Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> 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>.
17. Abe Y et al. Effect of negative/positive capacity ratio on the rate and cycling performances of LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion batteries. Journal of Energy Storage. 2018; 19: 96-102;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.07.012>.

# Synthesis of $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ as the positive material for $\text{LiFePO}_4/\text{GRAPHITE}$ Lithium–Ion batteries

Nguyen Minh Thu<sup>1</sup>, Le Huu Phuoc<sup>1</sup>, Pham Thanh Liem<sup>1,2</sup>, Nguyen Huynh Anh Khoa<sup>1</sup>, Tran Thanh Nhan<sup>1</sup>, Tran Van Man<sup>1,2</sup>, Le My Loan Phung<sup>1,2,\*</sup>, Dai Hue Ngan<sup>2</sup>



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

## ABSTRACT

This paper presented the synthesis of carbon coated  $\text{LiFePO}_4$  (LFP/C) materials by hydrothermal method with glucose as a carbon source at two temperatures of  $700^\circ\text{C}$  (LFP700/C) and  $800^\circ\text{C}$  (LFP800/C). According to X-ray diffraction analysis, the material's structure was monophasic and devoid of impurities. The scanning electron microscopy revealed that the morphology of the composites at  $700^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$  was elongated and irregularly shaped-crystal with the particle size of 100–500 nm. The Cycling Voltammetry and Galvanostatic Cycling with Potential Limitation were used to examine the electrochemical characteristics of LFP/C materials. After 50 cycles, the specific capacities of the LFP700/C and LFP800/C in 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  EC: DMC: DEC (1:1:1, v:v:v) were  $115 \text{ mAh.g}^{-1}$  and  $136 \text{ mAh.g}^{-1}$ , respectively, and the Coulombic efficiency was around 97%. The diffusion coefficient of  $\text{Li}^+$  reached  $7.161 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (LFP700/C) and  $2.489 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (LFP800/C) which was higher than that of the raw LFP sample ( $10^{-14}$ – $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). The Full-cell LFP800/Graphite was investigated with four N/P ratios of 1.0, 1.1, 1.2, and 1.3. The charge–discharge results showed that the full-cell of LFP800/Graphite with N/P ratio of 1.2 in 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  EC: DMC: DEC (1:1:1, v:v:v) exhibited an excellent cyclability at C/10. The capacity of this full cell reached  $112 \text{ mAh.g}^{-1}$  in the first cycle and remained at 80% capacity after 50 cycles.

**Key words:**  $\text{LiFePO}_4$ / Carbon, Full-cell, LFP/Graphite, Li-ion batteries

<sup>1</sup>Applied Physical Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam

<sup>2</sup>Vietnam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam

## Correspondence

**Le My Loan Phung**, Applied Physical Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 19-3-2022
- Accepted: 22-9-2022
- Published: 30-9-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i3.1172



## 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 :** Thu N M, Phuoc L H, Liem P T, Khoa N H A, Nhan T T, Man T V, Phung L M L, Ngan D H. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  as the positive material for  $\text{LiFePO}_4/\text{GRAPHITE}$  Lithium–Ion batteries. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2241-2250.