

Nghiên cứu quá trình đan cài ion Na⁺ vào cấu trúc olivine LiFePO₄

Nguyễn Hoàng Anh¹, Lê Phạm Phương Nam¹, Huỳnh Lê Thanh Nguyên^{1,*}, Trần Văn Mẫn^{1,2}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2}

¹Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên (ĐHQG-HCM)

²Bộ môn Hóa Lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên (ĐHQG-HCM)

Liên hệ

Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên (ĐHQG-HCM)

Email: hltnguyen@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 04-12-2018
- Ngày chấp nhận: 26-3-2019
- Ngày đăng: 30-3-2019

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v3i1.724>



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 thế kỷ 21, pin sạc chính là chìa khóa trong các hoạt động của xã hội hiện đại do có khả năng ứng dụng từ các thiết bị di động (điện thoại di động, máy tính xách tay...) đến các ứng dụng công nghiệp như (xe điện, xe lại điện hay lưới điện thông minh). Trong số các loại pin sạc, pin sạc Li-ion (LIBs) được xem như là loại pin sạc tốt nhất do có mật độ năng lượng và công suất cao. Pin sạc Na-ion (SIBs) có thể được xem như là ứng viên tiềm năng bên cạnh pin sạc Li-ion. Hai loại pin sạc LIBs và SIBs có cùng nguyên lý hoạt động với sự đan cài thuận nghịch ion Li⁺ hay Na⁺ vào trong cấu trúc vật liệu điện cực dương và vật liệu điện cực âm trong quá trình hoạt động. Nghiên cứu tập trung khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái và tính chất điện hóa của vật liệu olivine LiFePO₄ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sau quá trình oxy hóa điện hóa và sau khi đan cài ion Na⁺. Cấu trúc và hình thái vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ Raman. Kết quả thu được từ phương pháp Rietveld Refinement từ giản đồ XRD của LiFePO₄ cho hệ số χ^2 nhỏ (2,32%), điều này chứng tỏ cấu trúc của vật liệu này được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sạch, không có tạp chất. Kết quả ảnh SEM cho thấy vật liệu tổng hợp có kích thước hạt đồng đều, với kích thước hạt phân bố ở cấp độ micromet. Vật liệu LiFePO₄ được nghiên cứu khả năng đan cài ion Na⁺ vào cấu trúc sau quá trình oxy hóa điện hóa với tốc độ C/20. Kết quả phân tích tính chất phóng-sạc cho thấy dung lượng riêng cao nhất đạt 80 mAh/g. Kết quả *ex-situ* XRD cho thấy cấu trúc khung FePO₄ được duy trì ổn định trong quá trình di chuyển thuận nghịch của ion Na⁺ với dung lượng riêng đạt 73 mAh/g trong 30 chu kỳ.

Từ khóa: đan cài Na⁺, oxy hóa điện hóa, olivine LiFePO₄, phóng sạc dòng cố định

GIỚI THIỆU

Vật liệu LiFePO₄ đang thu hút rất nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu và sản xuất pin sạc Li-ion bởi vì chi phí thấp cũng như ít độc hại gây tác hại đến môi trường^{1,2}. So với vật liệu thương mại LiCoO₂, vật liệu LiFePO₄ có các ưu điểm nổi trội hơn như: độ ổn định nhiệt, tuổi thọ cao, vùng nhiệt độ hoạt động rộng (từ -20 °C đến 70 °C). Bên cạnh các ưu điểm hiện có, vật liệu này còn tồn tại một số các nhược điểm cần phải khắc phục như: độ dẫn điện kém (10⁻¹⁰ S/cm), độ dẫn ion thấp (10⁻¹⁴ cm²/s), dung lượng thực tế tương đối thấp so với dung lượng lý thuyết (~170 mAh/g)^{3,4}. Để khắc phục các nhược điểm trên, những nghiên cứu tập trung vào tổng hợp vật liệu có cấu trúc nano bằng phương pháp dung dịch, thủy nhiệt hay sol-gel⁵⁻⁷, tạo lớp phủ carbon (carbon-coating) bao quanh các hạt LiFePO₄⁸, cũng như phối trộn carbon nanotubes (CNTs)⁹ vào vật liệu điện cực để cải thiện khả năng dẫn điện cũng như tăng tốc độ khuếch tán ion Li⁺, từ đó nâng cao dung lượng thực tế của vật liệu¹⁰. Tính chất điện hóa của vật liệu LiFePO₄ đặc trưng bởi khả năng đan cài-phóng thích ion Li⁺ tương ứng với quá trình oxy hóa khử của cặp Fe³⁺/Fe²⁺ tại vùng thế

~3,5 V (vs. Li⁺/Li). Cấu trúc của khung FePO₄ có độ bền cao do sự ổn định của liên kết P-O nên quá trình di chuyển của ion Li⁺ không làm biến đổi cấu trúc vật liệu¹¹.

Trong những năm gần đây, một trong những hướng tiếp cận mới chính là tìm hiểu quá trình đan cài ion Na⁺ thay cho Li⁺ trên các vật liệu đan cài Li⁺ truyền thống như LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂¹², MnO₂¹³, V₂O₅^{14,15}... nhằm mục đích ứng dụng các họ vật liệu truyền thống này trong thế hệ pin sạc mới-pin sạc Na-ion. Vật liệu LiFePO₄ có cấu trúc đường hầm theo mặt mạng (110) với các ion Li⁺ nằm trong các đường hầm; do đó khi các ion Li⁺ di chuyển ra khỏi cấu trúc, các ion Na⁺ có khả năng đan cài vào trong các đường hầm này.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu LiFePO₄ bằng phương pháp thủy nhiệt nhằm mục tiêu giảm kích thước hạt của vật liệu LiFePO₄. Vật liệu LiFePO₄ sẽ được thực hiện quá trình oxy hóa bằng phương pháp điện hóa để hình thành khung vật liệu FePO₄ và điện cực sẽ được nghiên cứu quá trình đan cài ion Na⁺.

Trích dẫn bài báo này: Hoàng Anh N, Phương Nam L P, Thanh Nguyên H L, Văn Mẫn T, Loan Phụng L M. **Nghiên cứu quá trình đan cài ion Na⁺ vào cấu trúc olivine LiFePO₄.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 3(1):46-54.

PHƯƠNG PHÁP

Tổng hợp vật liệu LiFePO₄

Vật liệu LiFePO₄ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng các tiền chất bao gồm: LiOH.H₂O, NH₄H₂PO₄, FeSO₄.7H₂O, Ethylene glycol (EG), Glucose theo quy trình đã được công bố của nhóm nghiên cứu¹⁶. Các tiền chất LiOH.H₂O, NH₄H₂PO₄ và FeSO₄.7H₂O được hòa tan trong dung dịch EG tạo các dung dịch riêng biệt. Hai dung dịch LiOH.H₂O và NH₄H₂PO₄ trong EG được trộn và khuấy trong khoảng 30 phút, sau đó thêm dung dịch muối FeSO₄.7H₂O và khuấy trong 10 phút. Dung dịch sau cùng được cho vào thiết bị thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 °C trong 18 giờ. Sản phẩm sau quá trình thủy nhiệt được li tâm để thu lại chất rắn và loại bỏ phần dung dịch. Chất rắn thu được sẽ được nung trong môi trường khí N₂ ở nhiệt độ 700 °C, trong 6 giờ.

Phân tích cấu trúc vật liệu LiFePO₄

Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Vật liệu được đo trên thiết bị D8-ADVANCED (Bruker), sử dụng bức xạ CuK α ($K\alpha = 1,5408 \text{ \AA}$) với góc quét 2θ trong khoảng từ 10° đến 90°, mỗi bước quét 0,019° /s và thời gian 0,25 giây /bước. Thành phần pha của vật liệu được xác định bằng cách so sánh với giản đồ pha chuẩn đã được công bố. Hình thái của vật liệu được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét trên thiết bị FE-SEM S4800 (Hitachi). Phổ tán xạ Raman được đo trên máy Renishaw's Invia Raman spectrometer sử dụng nguồn laser có bước sóng 514 nm với công suất là 2 mW, thời gian ghi là 300 giây và số lần ghi là hai cho mỗi phép đo.

Đánh giá tính chất điện hóa

Màng điện cực LiFePO₄ được chế tạo bằng phương pháp doctor-blade trên phôi nhôm. Mạng điện cực bao gồm vật liệu LiFePO₄, carbon acetylen và chất kết dính Polyvinylidene flouride-cohexaflouropropylene (PVdF-HFP) theo tỉ lệ khối lượng 80:15:5 trong dung môi N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). Mạng điện cực sau khi được phủ trên phôi nhôm, đem sấy chân không ở 100 °C trong 12 giờ và cắt tạo hình tròn kích thước 10 mm.

Tính chất điện hóa được khảo sát trên pin mô hình Swagelok trên thiết bị MPG2 (BioLogic). Mạng điện cực LiFePO₄ được lắp với lithium kim loại ở cực âm và hệ dung dịch điện giải thương mại LiBF₆ 1 M trong dung môi ethylene carbonate (EC) và dimethyl carbonate (DMC) theo tỷ lệ 1:1 theo thể tích. Quá trình oxy hóa điện hóa nhằm phóng thích ion Li⁺ ra khỏi cấu trúc olivine LiFePO₄ được thực hiện bằng phương

pháp áp dòng cố định ở tốc độ C/20 (1C = 170 mAh/g) đến thế 4 V (vs. Li⁺/Li). Mạng điện cực sau quá trình oxy hóa điện hóa được rửa với dung môi DMC để loại bỏ dung dịch điện giải LiPF₆. Mạng điện cực tiếp tục lắp vào hệ cell Swagelok mới với điện cực âm là natri kim loại cùng dung dịch điện giải NaClO₄ 1 M trong dung môi propylen carbonate (PC) chứa 2% flouroethylene carbonate (FEC) như phụ gia. Quá trình đo phóng-sạc với natri kim loại ở cực âm tiếp tục được thực hiện với tốc độ C/10 trong vùng thế 2-4 V (vs. Na⁺/Na).

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Cấu trúc và hình thái vật liệu

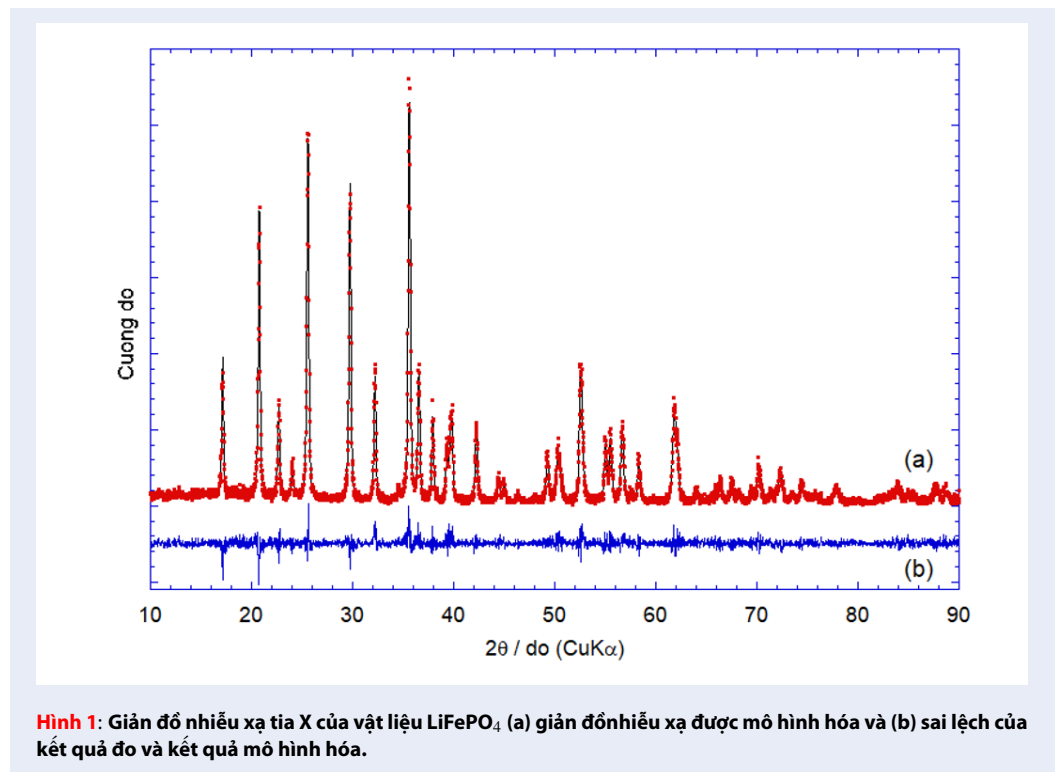
Phương pháp Rieveld Refinement được sử dụng với mô hình hóa cấu trúc LiFePO₄ tổng hợp được so với cấu trúc lý thuyết. Vật liệu LiFePO₄ có cấu trúc trực thoi và nhóm không gian Pnma, các nguyên tử: Li ở vị trí 4a, Fe ở vị trí 4c, P ở vị trí 4c và 8a^{3,9}. Sau quá trình xử lý số liệu, các thông số cấu trúc a, b và c được tính toán chính xác và giản đồ XRD của mẫu tổng hợp phù hợp với các tính toán từ tinh thể học và được cho trong **Hình 1** và **Bảng 1**. Thông số $\chi^2 = 2,32$ thu được từ giản đồ XRD, thông số này chỉ ra rằng cấu trúc LiFePO₄ tổng hợp được sạch và không lẫn tạp chất.

Hình thái bề mặt của mẫu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả SEM của vật liệu LiFePO₄ được thể hiện trong **Hình 2**. Ảnh SEM cho thấy vật liệu LiFePO₄ có dạng các hình đa diện với kích thước khá đồng đều, kích thước hạt tập trung trong khoảng 300-400 nm.

Hình 3 biểu diễn phổ tán xạ Raman của vật liệu LiFePO₄. Phổ Raman thể hiện hai vùng peak khá rộng ở vùng cường độ cao là 1345 cm⁻¹ và 1583 cm⁻¹, đây chính là hai tín hiệu đặc trưng của carbon^{8,17}. Dao động ở số sóng 1583 cm⁻¹ đặc trưng cho G-band của nhóm đối xứng E_{2g} của sự kết tinh trong carbon và dao động ở số sóng 1345 cm⁻¹ đặc trưng cho D-band biểu diễn sự sắp xếp hỗn loạn của các nguyên tử carbon¹⁸. Tỉ lệ cường độ D-band/G-band mô tả vùng liên kết graphite trong vùng carbon vô định hình và tỉ lệ D-line/G-line càng thấp thì khả năng dẫn ion và điện tử càng tốt. Vật liệu LiFePO₄ tổng hợp được có tỉ lệ D-line/G-line khoảng 1,04.

Tính chất điện hóa

Hình 4 biểu diễn quá trình oxy hóa điện hóa của vật liệu LiFePO₄ để phóng thích ion Li⁺ ra khỏi cấu trúc olivine LiFePO₄. Quá trình oxy hoá điện hóa được thực hiện ở tốc độ C/20 để đảm bảo số ion Li⁺ được phóng thích ra khỏi vật liệu là nhiều nhất có thể.



Bảng 1: Kích thước ô mạng vật liệu LiFePO₄ phân tích bằng phương pháp Rietveld

Vật liệu	a / nm	b / nm	c / nm	χ^2
LiFePO ₄	1,03205	0,60003	0,46933	2,31

Đường cong quá trình oxy hóa cho thấy số ion Li⁺ được phóng thích khỏi cấu trúc vật liệu là khoảng 0,9 ion.

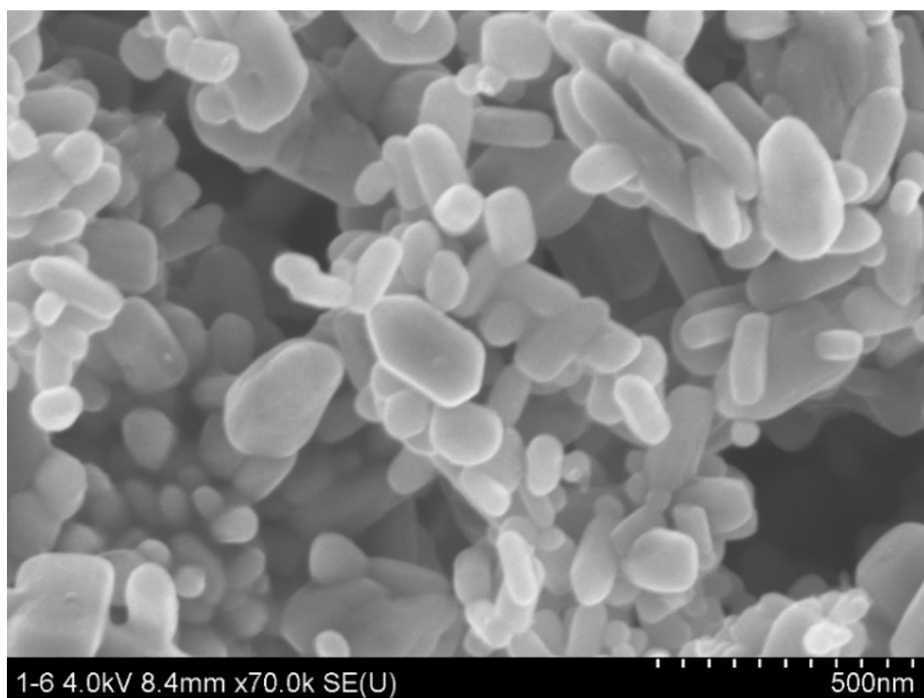
Màng điện cực sau quá trình oxy hóa điện hóa, được lắp với cực âm natri kim loại trong hệ pin mô hình Swagelok và thực hiện quá trình đan cài ion Na⁺.

Hình 5a biểu diễn quá trình đan cài ion Na⁺ của màng điện cực LiFePO₄ sau quá trình oxy hóa điện hóa ở chu kỳ 1 với tốc độ C/10 trong vùng thế 2-4 V (vs. Na⁺/Na). Đường cong phóng xạ có vùng thế phẳng ở ~3,1 V (vs. Na⁺/Na) tương ứng với phản ứng oxy hóa khử của cặp Fe³⁺/Fe²⁺. Trong chu kỳ 1, màng điện cực sau quá trình oxy hóa điện hóa có thể đan cài cao nhất 0,5 ion Na⁺ (dung lượng riêng đạt cao nhất 85 mAh/g) và trong quá trình sạc có sự oxy hóa dung dịch điện giải. Hình dạng đường cong phóng xạ tương đồng với công bố của tác giả Oh và cộng sự, tuy nhiên giá trị dung lượng riêng lại thấp hơn (80mAh/g so với 110 mAh/g)¹⁹.

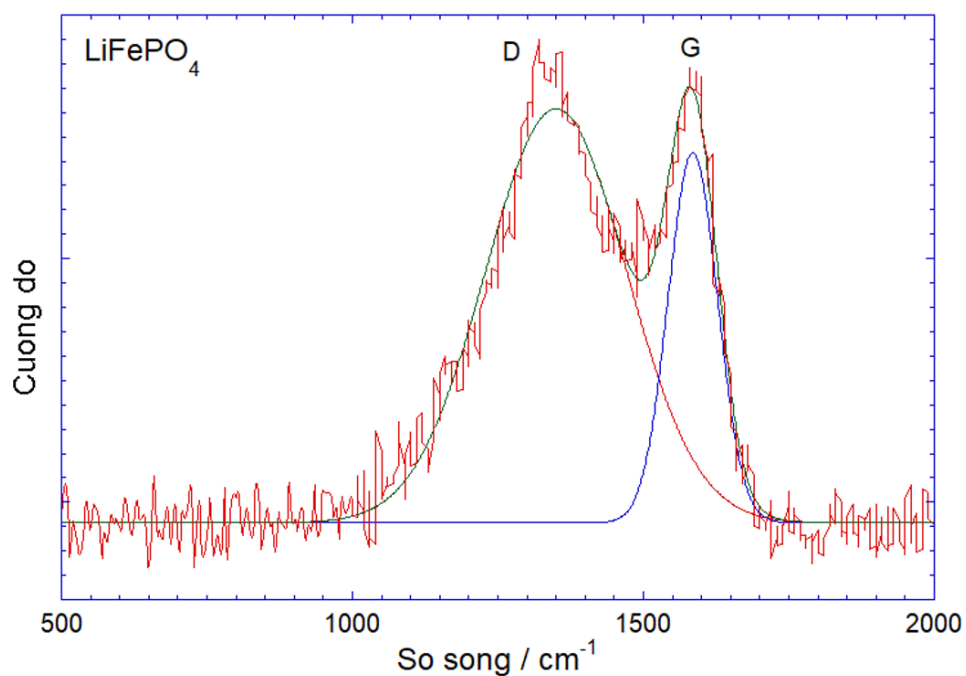
Hình 5b biểu diễn một số đường cong phóng-xạ của màng điện cực sau quá trình oxy hóa điện hóa trong 30 chu kỳ (chu kỳ 2-10-20-30). Từ chu kỳ 2 đến chu

kỳ 30, các đường cong phóng-xạ không có sự thay đổi nhiều với vùng thế đặc trưng ở ~2,9 V. Quá trình di chuyển của ion Na⁺ đi vào và ra khỏi cấu trúc FePO₄ diễn ra thuận nghịch ở 0,4 ion Na⁺, điều này cho thấy sự ổn định của màng điện cực sau quá trình oxy hóa điện hóa trong quá trình ion Na⁺ di chuyển vào cấu trúc và độ ổn định của cấu trúc vật liệu. Sau 30 chu kỳ, vật liệu duy trì sự ổn định tốt ở mức dung lượng 73 mAh/g (**Hình 6**). So sánh với quá trình đan cài ion Li⁺, quá trình đan cài ion Na⁺ có số ion đan cài thấp hơn (0,4 ion Na⁺ so với 1 ion Li⁺)¹⁶, điều này có thể giải thích do kích thước lớn của ion Na⁺ (1,02 Å) so với ion Li⁺ (0,76 Å).

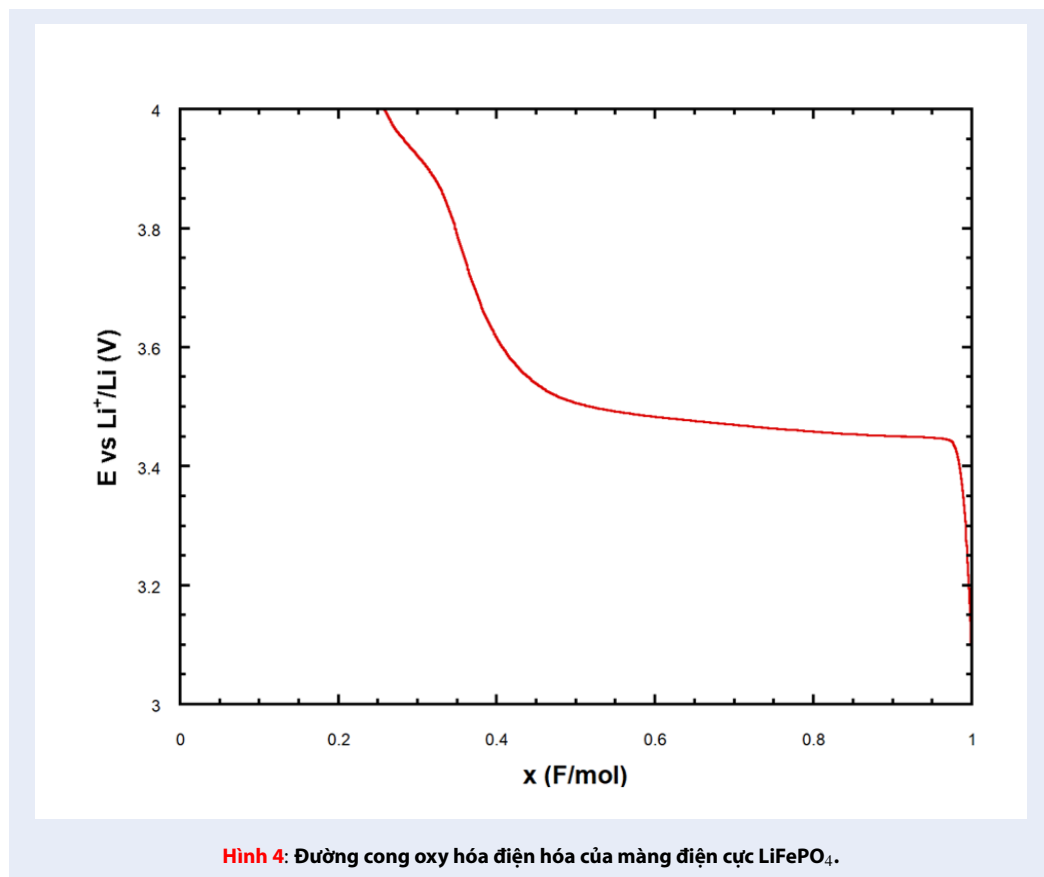
Để nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc vật liệu LiFePO₄ khi thực hiện quá trình oxy hóa điện hóa cũng như quá trình đan cài ion Na⁺, các màng điện cực LiFePO₄ được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. **Hình 7** so sánh giản đồ nhiễu xạ tia X của màng điện cực LiFePO₄ ban đầu (a), màng điện cực LiFePO₄ sau quá trình oxy hóa điện hóa (b) và màng điện cực FePO₄ được đan cài ion Na⁺ sau 30 chu kỳ (c). Sau quá trình oxy hóa điện hóa, màng LiFePO₄



Hình 2: Ảnh kính hiển vi điện tử quét của vật liệu LiFePO_4 .

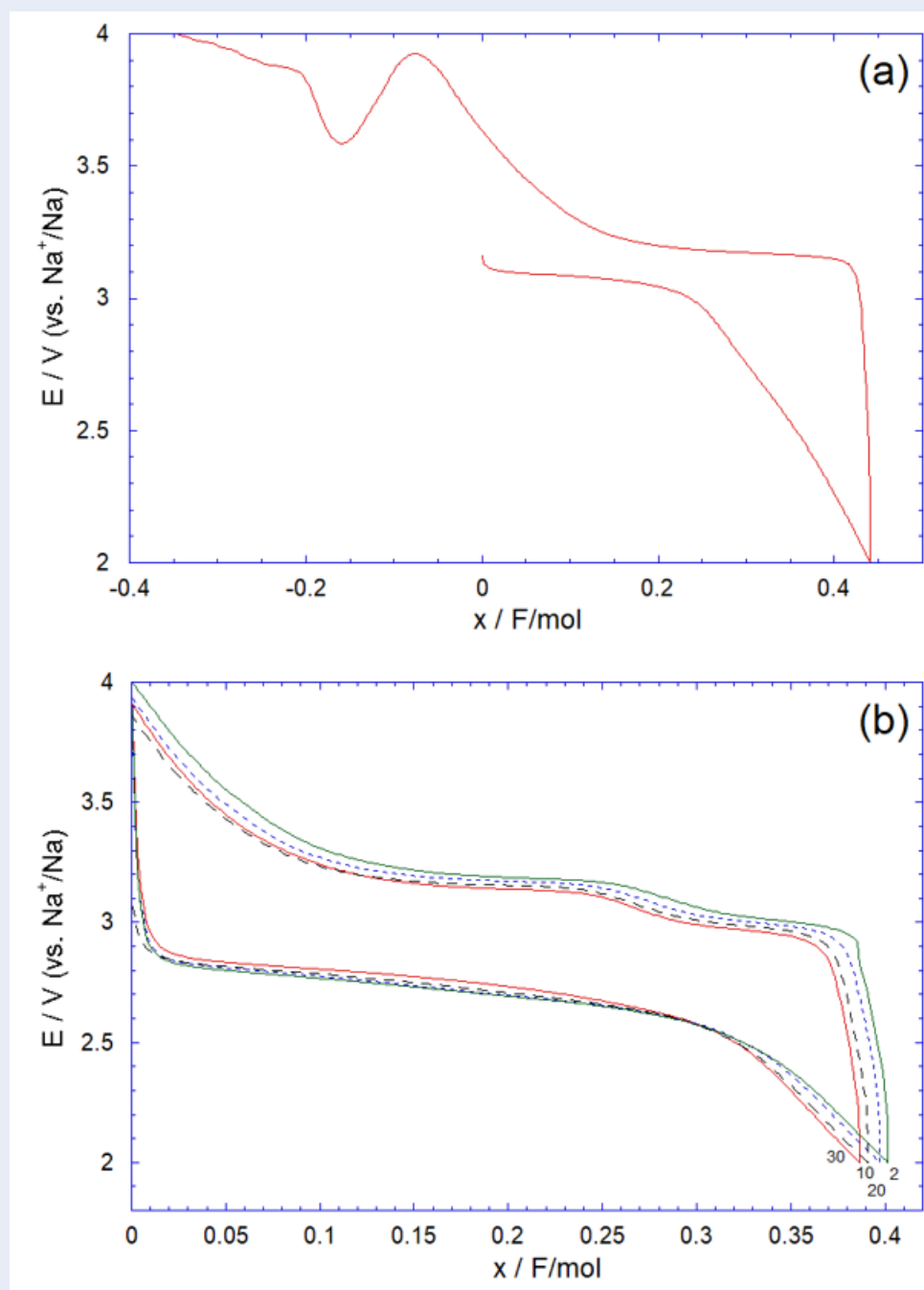


Hình 3: Phổ Raman của vật liệu LiFePO_4 .

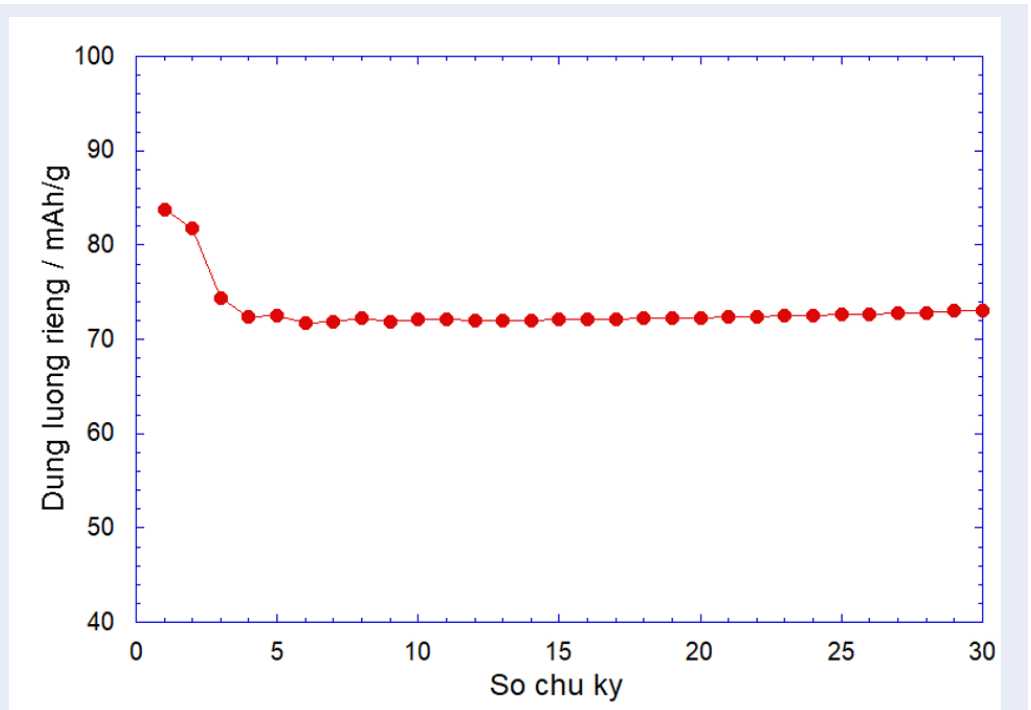


Bảng 2: Kích thước tinh thể của màng điện cực LiFePO₄ ban đầu, màng điện cực LiFePO₄ sau quá trình oxy hóa điện hóa và màng điện cực NaFePO₄ sau 30 chu kỳ

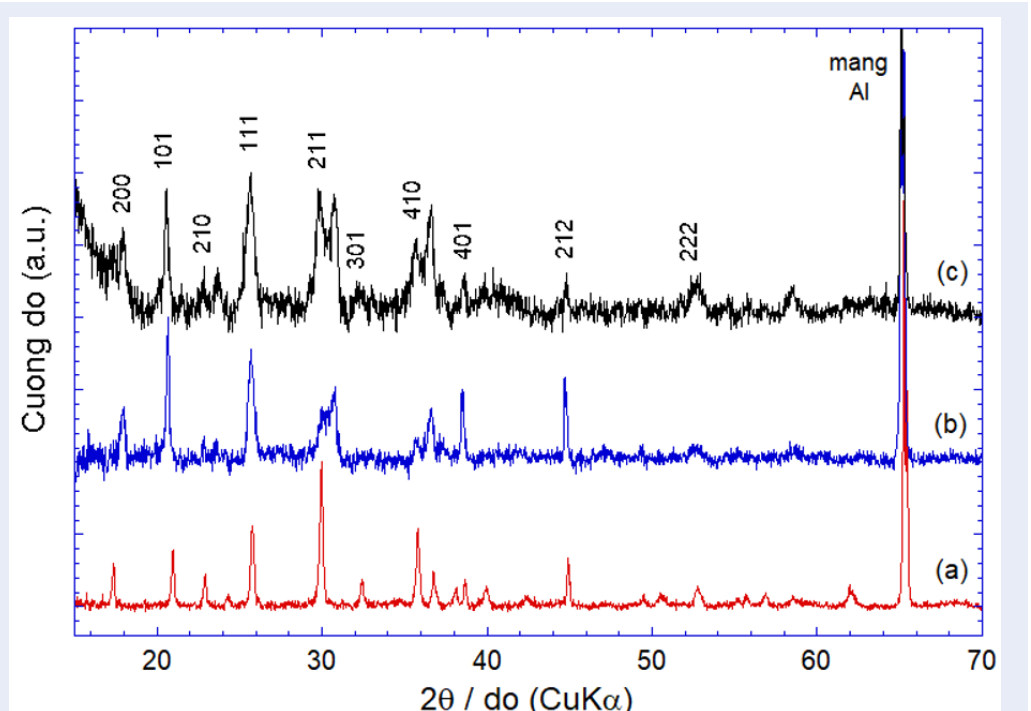
Vật liệu	2 θ / độ	Độ bán rộng (FWHM)	Kích thước tinh thể (nm)
màng điện cực LiFePO ₄	(101) 20,9617	0,07478	50 - 110
	(111) 25,7264	0,1870	
màng điện cực LiFePO ₄ sau quá trình oxy hóa điện hóa	(101) 20,6480	0,1496	56 - 58
	(111) 25,7015	0,1496	
màng điện cực NaFePO ₄ sau 30 chu kỳ	(101) 20,5228	0,09351	50 - 60
	(111) 25,6454	0,1870	



Hình 5: Đường cong phóng-sạc của màng điện cực FePO_4 trong dung dịch điện giải NaClO_4 1 M/PC (2% FEC): (a) chu kỳ 1 và (b) chu kỳ 2-10-20-30.



Hình 6: Dung lượng riêng của màng điện cực FePO_4 theo số chu kỳ.



Hình 7: Giản đồ XRD của màng điện cực LiFePO_4 ban đầu (a), màng điện cực LiFePO_4 sau quá trình oxy hóa điện hóa (b) và màng điện cực NaFePO_4 sau 30 chu kỳ (c) trong dung dịch điện giải NaClO_4 1 M/PC (2% FEC).

vẫn giữ được các mũi nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc olivine, tuy nhiên độ kết tinh của vật liệu bị suy giảm do sự gia tăng độ bán rộng của các mũi nhiễu xạ. Sau 30 chu kỳ đán cài-phóng thích ion Na^+ , cấu trúc vật liệu vẫn được duy trì, chứng tỏ độ bền của khung FePO_4 do độ bền cao của liên kết Fe–O trong bát diện $[\text{FeO}_6]$ và liên kết P–O trong tứ diện $[\text{PO}_4]^{4-}$. Dựa vào độ bán rộng (FWHM) của các mũi nhiễu xạ của các mặt mạng (100) và (111), kích thước tinh thể của các màng điện cực có thể tính toán bằng công thức Scherrer. Kết quả kích thước tinh thể của ba màng điện cực được cho trong **Bảng 2**.

KẾT LUẬN

Vật liệu LiFePO_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có cấu trúc olivine, vật liệu này có khả năng đán cài thuận nghịch ion Na^+ sau quá trình oxy hóa điện hóa để phóng thích ion Li^+ ra khỏi cấu trúc LiFePO_4 ban đầu. Trong quá trình đán cài ion Na^+ , khung vật liệu FePO_4 duy trì độ bền trong suốt quá trình di chuyển của ion Na^+ , đạt dung lượng cao nhất 80 mAh/g trong chu kỳ 1 và cho dung lượng ổn định 73 mAh/g trong 30 chu kỳ.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả công bố không có sự xung đột về lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Tác giả Nguyễn Hoàng Anh và Lê Phạm Phương Nam phụ trách các thí nghiệm (tổng hợp vật liệu, phân tích XRD, đo điện hóa). Tác giả Huỳnh Lê Thanh Nguyễn, Trần Văn Mẫn và Lê Mỹ Loan Phụng phụ trách soạn thảo và chỉnh sửa bản thảo.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

LIBs: Lithium-ion batteries
SIBs: Sodium-ion batteries
XRD: X-ray diffraction
SEM: Scanning electronic microscopy
CNTs: Carbon nanotubes
EG: Ethylen glycol
PVdF–HFP: Polyvinylidene flouride-cohexaflouropropylene
EC: Ethylene carbonate
DMC: Dimethyl carbonate
FEC: Flouroethylene carbonate
PC: Propylen carbonate

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh thông qua đề tài mã số C2018-18-11.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*;414:359–67.
2. Whittingham MS. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*;104:4271–302.
3. Padhi AK, Nanjundaswamy KS, Goodenough JB. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J Electrochem Soc.* 1997;144:1188–94.
4. Chung SY, Bloking JT, Chiang YM. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials.* 2002;1:123–8.
5. Liu H, Yang H, Li J. A novel method for preparing LiFePO_4 nanorods as a cathode material for lithium-ion power batteries. *Electrochimica Acta.* 2010;55:1626–9.
6. Zhang SM, Zhang JX, Xu SJ, Yuan XJ, He BC. Li ion diffusivity and electrochemical properties of FePO_4 nanoparticles acted directly as cathode materials in lithium ion rechargeable batteries. *Electrochimica Acta.* 2013;88:287–93.
7. Hu Y, Doeff MM, Kostecki R, Fiñones R. Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO_4 in Lithium Batteries. *J Electrochem Soc.* 2004;151:A1279–85.
8. Doeff MM, Hu Y, F M, R K. Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO_4 . *Electrochem Solid-State Lett.* 2003;6:A207–9.
9. Huynh TKT, Trinh C, Huynh LTN, Le MLP, Tran VM. A comparison of structure and electrochemical performance of spinels $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ and $\text{LiCo}_0.25\text{Ni}_0.25\text{Mn}_1.5\text{O}_4$. *Vietnam Journal of Chemistry.* 2018;56:460–4.
10. Li L, Wu L, Wu F, Song S, Zhang X, Fu C, et al. Review—Recent Research Progress in Surface Modification of LiFePO_4 Cathode Materials. *J Electrochem Soc.* 2017;164:A2138–50.
11. Takahashi M, Tobishima S, Takei K, Sakurai Y. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics.* 2002;148:283–9.
12. Tran VM, Huynh LTN, Le PPN, Nguyen DL, Phan LBA, Le MLP. Electrochemical Na-Migration into Delithiated Phase $\text{Li}_2\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{Co}_1/3\text{O}_2$: Structure and Electrochemical Properties. *J Electrochem Soc.* 2018;165:A1558–62.
13. Su D, Ahn HJ, Wang G. Hydrothermal synthesis of α - MnO_2 and β - MnO_2 nanorods as high capacity cathode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A.* 2013;1:4845.
14. Muller-Bouvet D, Baddour-Hadjean R, Tanabe M, Huynh LTN, Le MLP. Pereira-Ramos JP. Electrochemically formed α' - NaV_2O_5 : A new sodium intercalation compound. *Electrochimica Acta.* 2015;176:586–93.
15. Baddour-Hadjean R, Renard MS, Emery N, Huynh LTN, Le MLP, Pereira-Ramos JP. The richness of V_2O_5 polymorphs as superior cathode materials for sodium insertion. *Electrochimica Acta.* 2018;270:129–37.
16. Huynh LTN, Nguyen HHA, Tran T, TTT N, Nguyen T, La T, et al. Electrode Composite LiFePO_4 @Carbon: Structure and Electrochemical Performances. *Journal of Nanomaterials.* 2019;2019:10.
17. Wilcox JD, Doeff MM, Marcinek M, Kostecki R. Factors Influencing the Quality of Carbon Coatings on LiFePO_4 . *J Electrochem Soc.* 2007;154:A389–95.
18. Doeff MM, Wilcox JD, Kostecki R, Lau G. Optimization of carbon coatings on LiFePO_4 . *Journal of Power Sources.* 2006;163:180–4.
19. Oh SM, Myung ST, Hassoun J, Scrosati B, Sun YK. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries. *Electrochemistry Communications.* 2012;22:149–52.

Investigation of Na-immigration into olivine LiFePO_4

Hoang Anh Nguyen¹, Pham Phuong Nam Le¹, Le Thanh Nguyen Huynh^{1,*}, Tran Van Man^{1,2}, My Loan Phung Le^{1,2}

ABSTRACT

In 21th century, rechargeable batteries are main key of modern technology in many applications from portable devices (smartphone, laptop) to large-scale (hybride electric vehicle-HEV, smart grid system). Among the rechargeable batteries, Li-ion battery (LIB) is outstanding member due to the highest gravimetric as well as volumetric capacity; and Sodium-ion batteries (SIBs) can have contribution to alternating LIBs in large-scale application. Li-ion and Na-ion batteries have the same configuration with an insertion/extraction reversible of Li^+ ions and Na^+ ions into electrode positive and negative during charge-discharge process. This work aimed to investigate Na-immigration into olivine LiFePO_4 . The olivine phase LiFePO_4 was prepared by hydrothermal process. The synthesized LiFePO_4 was characterized the structure, morphology and electrochemical properties. The XRD pattern showed the high crystalline and, the Rietveld refinement with $\chi^2 = 2.32\%$ confirmed the highly pure olivine phase without impurity. The SEM images exhibited the uniform and good distribution of synthesized olivine in submicrometric scale. The delithiated phase FePO_4 was prepared by electrochemical oxidation at low rate C/20. The charge-discharge curves demonstrated the reversible Na-immigration into olivine host with a highest capacity of 80 mAh/g, the cyclability was found out in 73 mAh/g upon 30 cycles. The ex-situ XRD (electrode after electrochemical oxidation, electrode after Na-insertion) revealed the stability of FePO_4 framework during Na-immigration.

Key words: charge-discharge test, electrochemical oxidation, Na+ insertion, olivine LiFePO_4

¹Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM–University of Science

²Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, VNUHCM–University of Science

Correspondence

Le Thanh Nguyen Huynh, Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM–University of Science

Email: hltnguyen@hcmus.edu.vn

History

- Received: 04-12-2018
- Accepted: 26-3-2019
- Published: 30-3-2019

DOI :

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v3i1.724>



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 : Anh Nguyen H, Phuong Nam Le P, Thanh Nguyen Huynh L, Van Man T, Loan Phung Le M. Investigation of Na-immigration into olivine LiFePO_4 . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 3(1):46-54.