

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung sau phản ứng thủy nhiệt đến cấu trúc của vật liệu điện cực $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) và đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu trong bán pin Li-ion

Trần Đại Quang^{1,2}, Nguyễn Văn Hoàng^{1,2}, Trần Văn Mẫn^{1,2,3,*}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2,3}



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

¹Bộ môn Hóa Lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

³Phòng Thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Liên hệ

Trần Văn Mẫn, Bộ môn Hóa Lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Phòng Thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Email: tvman@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 10-5-2020
- Ngày chấp nhận: 05-11-2020
- Ngày đăng: 02-12-2020

DOI:10.32508/stdjns.v4i4.911



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

Vật liệu điện thế cao LiCoPO_4 rất tiềm năng cho pin sạc Li-ion (LIB) sử dụng cho các thiết bị công suất lớn. Mặc dù Co giúp cải thiện dung lượng, tốc độ phóng sạc và độ bền của vật liệu, Co cần phải được thay thế một phần do độc tính cao và giá đắt. Trong nghiên cứu này, phương pháp thủy nhiệt kết hợp với giai đoạn nung trong khí trơ Ar được thực hiện để tổng hợp vật liệu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) ứng dụng cho pin sạc Li-ion. Cấu trúc của vật liệu sau khi thủy nhiệt và khảo sát nung ở các nhiệt độ 600 °C, 700 °C và 800 °C được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả cho thấy các mẫu với giá trị x khác nhau đều thể hiện cấu trúc olivine ở nhiệt độ thấp 600 °C (ngoại trừ với mẫu x = 0,5). Nhiệt độ tăng thì cường độ của mũi nhọn trong các mẫu với giá trị x = 0,1 và x = 0,5 càng lớn trong khi các mẫu với tỷ lệ trung gian không thay đổi đáng kể trong cấu trúc olivine. Tính chất điện hóa của các mẫu với tỉ lệ $0 < x < 0,5$ được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phóng sạc với dòng cố định. Đường cong CV của các mẫu đều thể hiện mũi oxy hóa khử của $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ tại thế 4,8 V trong khi cặp mũi của $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ở 3,5 V quan sát thấy rõ ở tỷ lệ $x > 0,1$. Đường cong phóng sạc có dạng đặc trưng của vật liệu LiCoPO_4 . Tuy nhiên, dung lượng của vật liệu thay thế Fe khá thấp, < 70 mAh/g so với mẫu không thay thế LiCoPO_4 là 120 mAh/g và khả năng duy trì dung lượng tương đối thấp, nguyên nhân có thể do sự oxy hóa mạnh của chất điện giải ở vùng thế cao trong chu kỳ đầu tiên làm ảnh hưởng đến hiệu suất điện hóa của vật liệu. Đáng chú ý, mẫu với tỷ lệ x = 0,1 cung cấp dung lượng đầu chỉ 70 mAh/g nhưng duy trì được 73% dung lượng sau 25 chu kỳ, tốt hơn mẫu với tỷ lệ x = 0,2 và mẫu không thay thế LiCoPO_4 .

Từ khóa: vật liệu điện thế cao, LiCoPO_4 , $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$, pin sạc Li-ion, thủy nhiệt

GIỚI THIỆU

Pin sạc Li-ion (Li-ion battery -LIB) là nguồn năng lượng quan trọng cho đa số các thiết bị điện, điện tử hiện đại ngày nay, như điện thoại thông minh, laptop và hướng đến trong tương lai để sử dụng cho các xe điện và tích trữ năng lượng tái tạo ở quy mô lớn. Các phương tiện giao thông sử dụng điện dùng để thay thế các động cơ xăng dầu; và năng lượng tái tạo dần phổ biến đã mở ra hi vọng giảm thiểu ô nhiễm môi trường và biến đổi khí hậu^{1,2}. Trong những năm gần đây, công nghệ LIB không ngừng được cải tiến để đáp ứng nhu cầu ngày càng khắt khe của của thị trường tiêu thụ.

Điện cực dương (cathode) đóng vai trò quyết định đến dung lượng của LIB nên việc cải tiến dung lượng riêng của điện cực dương có ý nghĩa lớn đến công suất và tuổi thọ của pin. Những nghiên cứu hiện tại thường tập trung vào việc cải thiện năng lượng và tính bền phóng sạc (hay tuổi thọ) của LIB. Có nhiều cách để tăng năng lượng của pin, một trong những cách đó là

sử dụng vật liệu cathode (điện cực dương) có điện áp hoạt động cao hơn hoặc khả năng đàn cài ion lớn để cải thiện dung lượng của pin.

LiCoPO_4 (LCP) là vật liệu có tiềm năng sử dụng cho LIB điện thế cao với thế hoạt động khoảng 4,8 V và công suất lý thuyết 802 Wh/kg, cao hơn nhiều so với vật liệu cùng cấu trúc là LiFePO_4 (578 Wh/kg)³. Mặc dù giá trị công suất rất lý tưởng, vật liệu LCP có hạn chế là độ dẫn điện kém ($\sigma \sim 10^{-15} \text{ S.cm}^{-1}$, thấp hơn cả LiFePO_4) và hiệu suất phóng sạc thấp do vấn đề phân hủy chất điện giải trên bề mặt điện cực khi hoạt động ở vùng thế cao. Việc cải thiện hiệu năng của LCP hiện đang thu hút nhiều sự quan tâm vì mở ra ứng dụng mới của LIB trong các thiết bị đòi hỏi công suất lớn. Việc pha tạp thêm kim loại chuyển tiếp như Ni, Mn, Fe được sự quan tâm đáng kể nhằm mục đích tăng độ dẫn cũng như tính chất điện hóa³⁻⁶. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng khi thay thế một phần $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ bằng cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ có thể tăng hiệu suất điện hóa, cải thiện đáng kể độ bền phóng sạc^{3,4,7}.

Trích dẫn bài báo này: Quang T D, Hoàng N V, Mẫn T V, Phụng L M L. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung sau phản ứng thủy nhiệt đến cấu trúc của vật liệu điện cực $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) và đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu trong bán pin Li-ion. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):868-877.

Kosova và cộng sự đã tổng hợp vật liệu thay thế Fe $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ với một loạt các giá trị $y = 0,05-1$ bằng phương pháp nghiền cơ học kết hợp nung trong môi trường khí trơ. Phương pháp thủy nhiệt cũng được sử dụng để tổng hợp LiFeCoPO_4 ⁸⁻¹⁰. Sử dụng phương pháp thủy nhiệt có khả năng tổng hợp vật liệu LCP và LCP pha tạp với kích thước hạt nhỏ hơn và đồng đều hơn, đồng thời tạo lớp phủ dẫn điện như carbon để cải thiện độ dẫn của vật liệu. Phương pháp thủy nhiệt còn có thể kết hợp với vi sóng để tăng tốc độ phản ứng tạo thành LCP. Nhìn chung, phương pháp thủy nhiệt có thể giúp ích cho việc tổng hợp vật liệu LCP và LCP pha tạp ở nhiệt độ thấp hơn ($< 220^\circ\text{C}$) và rút ngắn được thời gian phản ứng. Giai đoạn nung pha rắn tiếp theo thường được thực hiện trong môi trường khí trơ nhằm hạn chế sự oxy hóa thành phần kim loại chuyển tiếp cũng như cần thiết để tăng độ kết tinh của hạt và độ bền cấu trúc.

Kế thừa các kết quả đã công bố về vật liệu LCP, nghiên cứu này tập trung tổng hợp vật liệu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0,1-0,5$) khi thay thế Co^{2+} thành Fe^{2+} thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ nung sau đó. Kết quả khảo sát bước đầu cho thấy cấu trúc gần như không có sự thay đổi nhiều khi thay đổi nhiệt độ nung trong môi trường Ar và hình thái thay đổi khi thay thế Co bằng Fe.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$

Vật liệu điện cực $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình được tham khảo ở các nghiên cứu đã công bố về vật liệu LiCoPO_4 ^{11,12}. Quy trình tổng hợp được mô tả như Hình 1.

Đối với mẫu thay thế có giá trị $x = 0,1$, cân 2,81 g $\text{CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ và hòa tan vào 90 mL dung dịch ethylene glycol (EG) trong H_2O (tỷ lệ thể tích 2:1, dung dịch A) trong bình cầu 250 mL, sục khí N_2 liên tục để loại bỏ không khí. Tiếp theo, cân 0,31 g $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, 1,28 g $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ và 1,10 g sucrose và thêm vào bình cầu, khuấy trộn dung dịch đến khi các chất hòa tan hoàn toàn. Sau đó, thêm 644 mL dung dịch H_3PO_4 85% vào bình cầu, đồng thời thêm 10 mL dung dịch A và tiếp tục khuấy trộn khoảng 30 phút. Bình cầu phản ứng phải luôn được sục khí N_2 để tránh Fe^{2+} bị oxy hóa. Cuối cùng, toàn bộ hỗn hợp được chuyển vào ống teflon của bình thủy nhiệt (autoclave), đưa vào lò nung và nâng nhiệt độ lên 220°C và giữ trong 16 giờ.

Sau khi để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, sản phẩm rắn được lọc, rửa nhiều lần với nước cất và

ethanol, sau đó sấy khô trong chân không ở 80°C trong khoảng 10 giờ. Bột rắn tiếp tục được nung ở các nhiệt độ 600°C , 700°C và 800°C trong môi trường khí Ar trong 3 giờ để thu được sản phẩm $\text{LiFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{PO}_4$. Quy trình này được sử dụng để tổng hợp các mẫu với các tỷ lệ $x = 0,1-0,5$. Mẫu LiCoPO_4 (LCP) cũng được tổng hợp theo cùng quy trình thủy nhiệt nhưng không bổ sung tiền chất $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ và được nung trong khí Ar ở 700°C trong 3 giờ.

Phân tích cấu trúc và hình thái của vật liệu

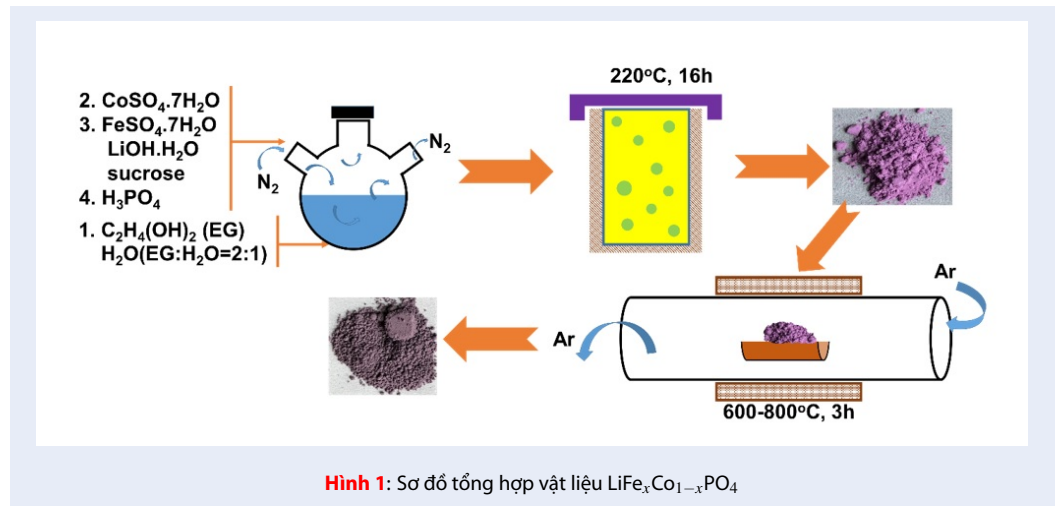
Cấu trúc vật liệu tổng hợp được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (D8 Advanced - Bruker) tại Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh. Bức xạ tia X sử dụng là $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) và mẫu được quét với tốc độ $0,02^\circ/0,25$ s trong khoảng $2\theta = 10-70^\circ$. Thông số mạng của các mẫu được tính bằng phần mềm Celref phiên bản 3,0. Hình thái, cấu trúc hạt và bề mặt được đánh giá bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên hệ S4800 - Hitachi. Sự phân bố của các nguyên tố và thành phần của vật liệu thu được từ kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) (H-7593 - Horiba). Phép phân tích SEM và EDX được thực hiện tại Trung tâm Nghiên cứu triển khai - Khu Công nghệ cao TP. Hồ Chí Minh (Saigon Hi-tech Park).

Đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu

Màng điện cực dương được chế tạo bằng kỹ thuật cán màng Doctor Blade. Hỗn hợp keo điện cực gồm vật liệu tổng hợp, carbon C65 và chất kết dính poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene (PVdF-HFP) theo tỷ lệ khối lượng 80:10:10 được phân tán trong dung môi N-methylpyrrolidone (NMP) thích hợp và lắc đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất, sau đó được phủ lên lá Al, sấy ở 80°C trong chân không khoảng 10 giờ. Cuối cùng, màng điện cực được cắt thành hình tròn đường kính 12 mm, mật độ 3-4 mg/cm^2 để thực hiện lắp ráp pin.

Pin mô hình Swagelok sử dụng cho các phép đo điện hóa và được lắp ráp trong buồng thao tác chân không (glovebox, LABstar - MBraun, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh) với môi trường khí trơ Ar. Điện cực làm việc và điện cực đối lần lượt là màng điện cực dương và Li kim loại được ngăn cách bằng 2 màng ngăn sợi thủy tinh Whatman tẩm chất điện giải LiBF_4 1 M pha trong hỗn hợp dung môi ethylene carbonate (EC) và ethyl methyl carbonate (EMC) với tỷ lệ 3:7 theo thể tích.

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên máy đo 16 kênh MPG-2 (Biologic). Phép đo CV được bắt đầu



theo chiều oxy hóa và sau đó lặp lại 5 chu kỳ trong vùng thế 2,5-5,2 V với tốc độ quét 0,1 mV/s. Phép đo phóng xạ thực hiện liên tục ở dòng không đổi trong vùng thế 3-5 V với tốc độ dòng tiêu chuẩn là C/10 (tương ứng với sự đan cài 1 Li^+ trong 10 giờ).

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

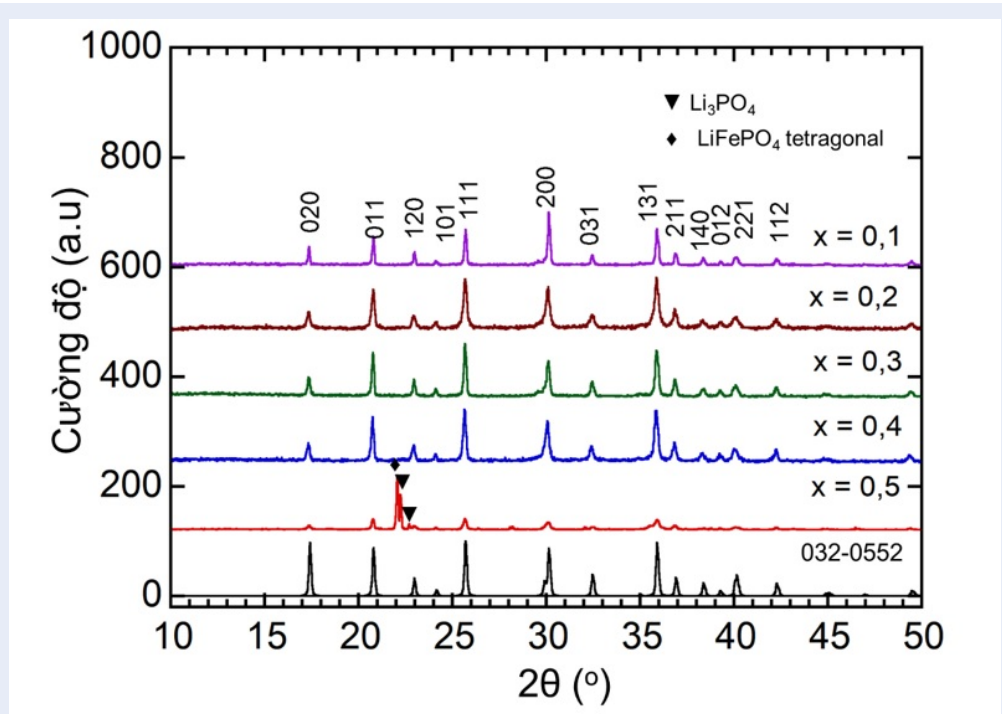
Cấu trúc olivine LCP có ô mạng cơ sở trực thoi (orthorhombic), nhóm không gian Pnma¹³. Đây là một cấu trúc phức tạp tạo bởi sự sắp xếp của các bát diện CoO_6 và tứ diện PO_4 tạo thành đường dẫn 1 chiều cho ion Li^+ đan cài vào cấu trúc. Hình 2 trình bày kết quả XRD của các mẫu với các tỷ lệ thay thế Fe/Co khác nhau được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và nung ở 600 °C trong khí Ar. Các mẫu đều thể hiện rõ cấu trúc olivine với sự xuất hiện của các mũi nhiễu xạ tương ứng với giản đồ chuẩn (LiCoPO_4 , PDF#00-032-0552) và không có bất kỳ mũi nào của các pha tạp, trừ mẫu với tỷ lệ $x = 0,5$. Ở mẫu này, các mũi của cấu trúc olivine có cường độ thấp trong khi các mũi tạp có cường độ cao. Pha tạp được xác định là Li_3PO_4 (các mũi đánh dấu ▼ tại 2θ khoảng $22,3^\circ$; $23,2^\circ$) có trong tiền chất chưa phản ứng ở nhiệt độ thấp. Các mũi nhiễu xạ còn lại được xác định thuộc về hai pha tương ứng là LiFePO_4 và LiCoPO_4 đều có cấu trúc olivine. Ngoài ra, các mũi thuộc về pha LiFePO_4 tetragonal¹⁴ (được đánh dấu ◆) cũng thể hiện rõ. Như vậy, mẫu với tỷ lệ $x = 0,5$ vẫn chưa hình thành một cấu trúc đơn pha ở nhiệt độ 600 °C. Do đó các mẫu được tiếp tục khảo sát nhiệt độ nung ở các nhiệt độ cao hơn là 700 °C và 800 °C.

Kết quả XRD (Hình 3) của các mẫu với tỷ lệ Fe/Co khác nhau được nung ở 700 °C cũng cho thấy sự hình thành cấu trúc olivine với độ tinh khiết cao trong các mẫu có giá trị $0,2 \leq x \leq 0,4$. Mẫu với tỷ lệ $x = 0,5$

vẫn còn thể hiện các mũi của pha tạp Li_3PO_4 bên cạnh các mũi của cấu trúc olivine nhưng đồng thời cường độ các mũi của pha olivine tăng so với các mũi của pha LiFePO_4 tetragonal, phù hợp với nghiên cứu trước đây cho thấy pha tetragonal chuyển hóa thành pha olivine ở nhiệt độ cao¹⁴. Tuy nhiên, ở nhiệt độ này, mẫu với tỷ lệ $x = 0,1$ cũng cho thấy mũi của pha tạp Li_3PO_4 với cường độ cao do sự phân hủy của cấu trúc olivine. Kết quả XRD của mẫu LCP tại nhiệt độ nung này cho thấy vật liệu có cấu trúc olivine và không có pha tạp.

Nâng nhiệt độ lò nung với khí Argon (Ar) lên 800 °C, giản đồ XRD của các mẫu ứng với các hàm lượng Fe khác nhau được so sánh ở Hình 4. Các mẫu ở tỷ lệ trung gian vẫn thể hiện các mũi nhiễu xạ của cấu trúc olivine với độ tinh khiết cao. Lúc này, cường độ mũi của cấu trúc olivine trong các mẫu Fe/Co = 1 và 1/9 tăng lên đáng kể nhưng đồng thời xuất hiện thêm nhiều mũi mới. Các pha mới này gần tương tự nhau trong hai mẫu nhưng khác nhau về cường độ mũi. Các mũi mới có thể thuộc về pha Li_3PO_4 và cả pha LiFePO_4 , trong đó pha Li_3PO_4 có các mũi có cường độ cao hơn pha olivine trong mẫu $x = 0,5$; điều này cho thấy sự phân hủy cấu trúc olivine ở nhiệt độ này xảy ra mạnh hơn so với mẫu được nung ở 700 °C.

Kết quả khảo sát nhiệt độ nung cho thấy cấu trúc olivine vẫn được duy trì khi nung 600 °C, 700 °C và 800 °C trong khí Ar. Tuy nhiên, mẫu có tỷ lệ Fe/Co càng cao hoặc càng thấp thì có xuất hiện các pha tạp làm giảm hoạt tính. Với mẫu có tỉ lệ $x = 0,1$, tức là hàm lượng Co cao thì cấu trúc olivine bền đến 700 °C. Pha tạp ở nhiệt độ nung cao có thể cho cấu trúc olivine không tồn tại khi các ion Fe và Co bị oxy hóa. Trong khi đó, mẫu có tỉ lệ $x = 0,5$, tức là hàm lượng Co và Fe bằng nhau luôn có sự hiện diện của pha tạp



Hình 2: Giản đồ XRD của vật liệu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ với các tỷ lệ Co/Fe khác nhau sau khi thủy nhiệt và nung trong khí Ar ở 600 °C

bên cạnh cấu trúc olivine trong vùng nhiệt độ khảo sát. Nguyên nhân có thể là do sự oxy hóa một phần của các ion Fe và Co trong quá trình điều chế tiền chất thủy nhiệt dẫn đến cấu trúc olivine không tạo thành với hiệu suất cao. Các mẫu với tỉ lệ trung gian cũng có thể có các ion Fe và Co bị oxy hóa nhưng với hàm lượng thấp nên vẫn tạo được cấu trúc olivine.

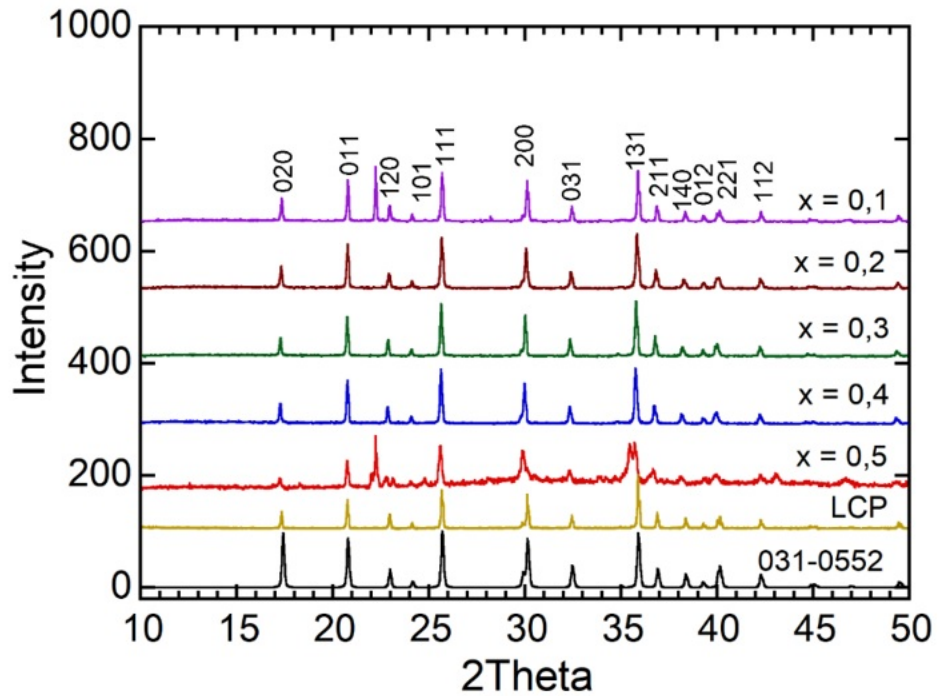
Với bán kính của Fe^{2+} (0,78) và Co^{2+} (0,75)³, nghĩa là khi có sự thay thế Co^{2+} bằng Fe^{2+} thành công thì thể tích ô mạng tăng lên. Các thông số mạng được tính toán và trình bày trong Bảng 1. Thông thường, giá trị a và b thay đổi nhiều trong khi giá trị c ít thay đổi, điều này liên quan đến sự thay đổi độ dài liên kết trong các bát diện CoO_6 .

Hình thái của hạt vật liệu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt phụ thuộc vào nhiều yếu tố: tỷ lệ ethylene glycol/ H_2O , pH dung dịch, tiền chất sử dụng... Ảnh SEM của các mẫu cấu trúc olivine được nung ở 700 °C được thể hiện trong Hình 5. Mẫu $\text{LiFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{PO}_4$ gồm các hạt hình phiến hình chữ nhật với kích thước đa dạng, chiều dài lên đến 1 μm và bề dày của phiến khoảng 200 nm. Khi hàm lượng Co tăng trong mẫu $\text{LiFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{PO}_4/\text{C}$ nhận thấy có sự xuất hiện của các hạt hình cầu bên cạnh hạt hình phiến chữ nhật. Tiếp tục tăng tỷ lệ Co trong mẫu $\text{LiFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{PO}_4$ thì gần như không còn hạt dạng phiến và có sự gia tăng kích

thước hạt do kết tụ của các hạt hình cầu.

Phổ EDX của các mẫu được trình bày tương ứng trong các Hình 5 (b), Hình 5 (d) và Hình 5 (f) cho thấy sự xuất hiện của các mũi đặc trưng của tất cả các nguyên tố Fe, Co, P và O, trừ Li không thể phát hiện được bằng đầu dò EDX. Kết quả tính toán tỷ lệ của các nguyên tố tính bằng EDX cũng phù hợp với tỷ lệ lý thuyết mong muốn của các mẫu. Hình 5 (g-j) còn cho thấy các nguyên tố phân bố đồng đều trên bề mặt mẫu. Carbon có trong mẫu từ sự nhiệt phân của sucrose trong giai đoạn thủy nhiệt và nung với hàm lượng 5-8 wt% dựa trên kết quả EDX. Do hàm lượng carbon khá cao nên từ đây về sau các mẫu sẽ được kí hiệu là $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$. Sự hình thành lớp carbon bao phủ bên ngoài các hạt giúp ích cho việc truyền dẫn electron và ion Li^+ trên bề mặt để tăng cường tính năng điện hóa.

Khảo sát tính chất điện hóa bằng phương pháp CV cho thấy các mẫu vật liệu tổng hợp đều thể hiện hoạt tính trong vùng thế 2,5-5,5 V (Hình 6). Trên đường CV ở tốc độ 0,1 mV/s, cặp mũi oxy hóa khử đặc trưng của $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ xuất hiện ở khoảng 4,8 V. Cặp mũi của $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cũng xuất hiện với cường độ thấp trong khoảng 3,0-3,5 V và tăng dần cường độ trong khi mũi của $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ cũng giảm dần cường độ khi tăng hàm lượng Fe; điều này hoàn toàn phù hợp với



Hình 3: Giản đồ XRD của vật liệu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ với các tỷ lệ khác nhau sau khi thủy nhiệt và nung trong khí Ar ở 700°C

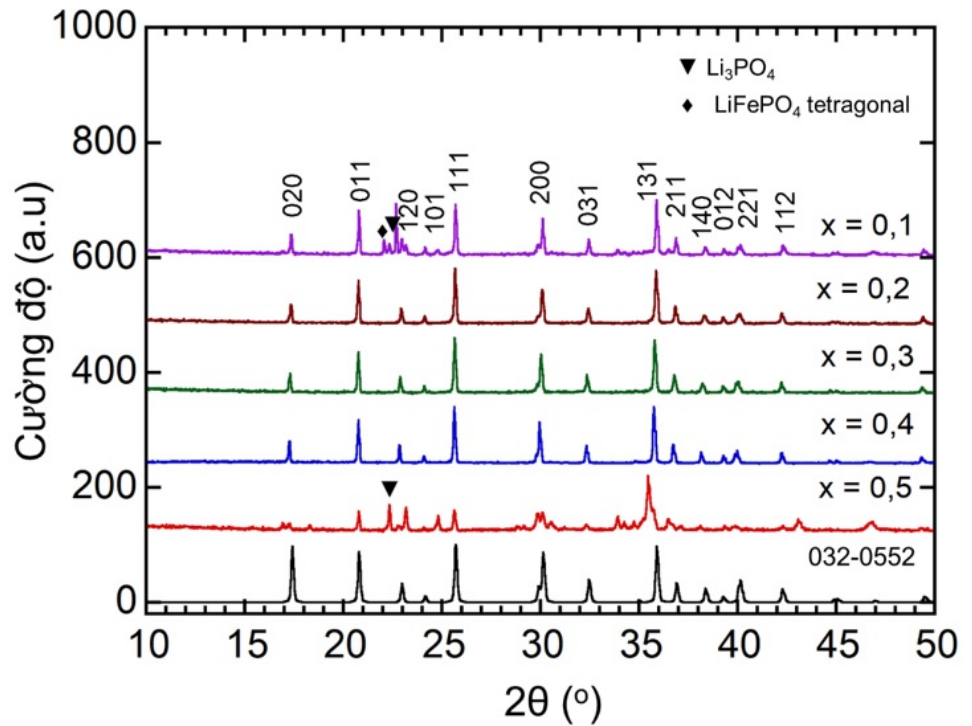
Bảng 1: Thông số mạng của vật liệu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) được nung ở 600°C

Mẫu	Thông số mạng			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{LiFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{PO}_4$	5,9246	10,2128	4,7007	284,4241
$\text{LiFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{PO}_4$	5,9271	10,2180	4,7004	284,6708
$\text{LiFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{PO}_4$	5,9395	10,2115	4,7023	285,2002
$\text{LiFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{PO}_4$	5,9383	10,1859	4,7028	284,4579
$\text{LiFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$	5,9282	10,0842	4,7358	283,1112
PDF#32-0552	5,9220	10,2060	4,7010	284,1281

sự thay đổi tỷ lệ các cấu tử hoạt điện tương ứng của các mẫu³. Mẫu LCP cho tín hiệu dòng điện cao, được dự đoán sẽ đạt được dung lượng cao hơn các mẫu vật liệu thay thế Fe. Tuy nhiên, sự giãn cách của các peak của cặp oxy hóa khử $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ trong mẫu LCP cho thấy độ thuận nghịch của mẫu LCP thấp hơn so với các mẫu thay thế Fe, mặc dù cường độ tín hiệu cao hơn.

Đường cong phóng xạ ở tốc độ C/10 các mẫu vật liệu LCP và $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ (Hình 7 (a)) đều cho thấy sự xuất hiện của các vùng thế phẳng đặc trưng tại giá

trị khoảng 4,7 V vs. Li^+/Li do sự oxy hóa khử của vật liệu trong quá trình nạp/cải/phóng thích ion Li^+ . Với các mẫu thay thế Co bằng Fe nhận thấy đều có sự oxy hóa mạnh chất điện giải diễn ra ngay tại thế oxy hóa của vật liệu trong đường sạc đầu tiên, gây ra dung lượng bất thuận nghịch rất lớn (>400 mAh/g). Trong khi đó, mẫu không thay thế LCP thể hiện dung lượng bất thuận nghịch thấp hơn, chỉ khoảng 80 mAh/g. Do vậy, vật liệu LCP thể hiện hiệu năng tốt hơn so với các mẫu được thay thế Fe với dung lượng thuận nghịch cao hơn, khoảng 120 mAh/g ở chu kỳ đầu và



Hình 4: Giản đồ XRD của vật liệu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ với tỷ lệ khác nhau sau khi thủy nhiệt và nung trong khí Ar ở 800 °C

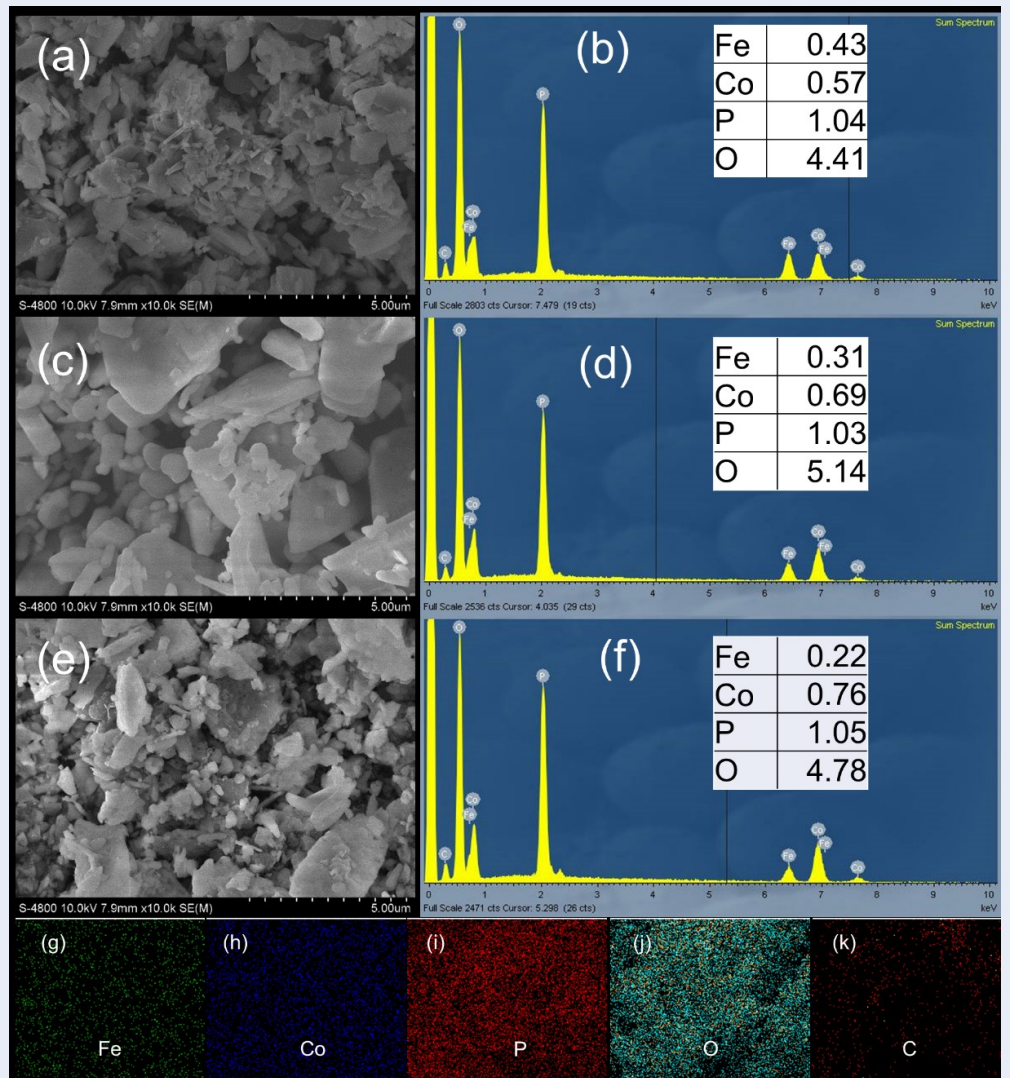
giảm dần đến 70 mAh/g sau 15 chu kỳ (58%). Mẫu $\text{LiFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{PO}_4/\text{C}$ cũng thể hiện tốc độ giảm dung lượng nhanh, từ giá trị 65 mAh/g ở chu kỳ đầu đến 20 mAh/g sau 15 chu kỳ (31%). Mẫu $\text{LiFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{PO}_4/\text{C}$ thể hiện dung lượng thấp hơn mẫu LCP, chỉ khoảng 70 mAh/g nhưng duy trì được 51 mAh/g sau 25 chu kỳ (73%) (Hình 7 (b)).

Hình 7 (c) thể hiện hiệu suất Coulomb của các mẫu trong các chu kỳ phóng sạc và giá trị này càng lớn thì dung lượng bất thuận nghịch càng thấp. Có thể nhận thấy, dung lượng bất thuận nghịch của các mẫu không thay thế và có thay thế đều giảm về giá trị thấp nhất sau khoảng 5-6 chu kỳ đầu. Tuy nhiên, trong khi mẫu LCP có thể duy trì hiệu suất Coulomb khoảng 95% trong suốt các chu kỳ còn lại thì các mẫu $\text{LiFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{PO}_4/\text{C}$ và $\text{LiFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{PO}_4/\text{C}$ chỉ duy trì giá trị tương ứng là 80% và 55%. Kết quả khảo sát bước đầu cho thấy cần phải thay dung dịch điện giải carbonate bằng hệ điện giải có hiệu năng cao hơn (chất lỏng ion hoặc dung môi fluor hóa) hoặc sử dụng phụ gia để cải thiện khả năng hoạt động ở vùng thế cao 4,8-5,0 V^{15,16}. Đặc biệt đối với các mẫu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ nhận thấy dung lượng bất thuận nghịch ở chu kỳ sạc đầu tiên rất lớn cho thấy sự oxy

hóa dung môi diễn ra mạnh mẽ hơn mẫu LCP. Điều này chứng tỏ khả năng dẫn truyền điện tử nhanh trên bề mặt vì độ dẫn điện của các mẫu thay thế Co bằng Fe có thể tốt hơn so với mẫu LCP.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thực hiện khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc và tính chất điện hóa của mẫu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$. Nhiệt độ nung không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc của các mẫu với tỷ lệ $x = 0,2; 0,3$ và $0,4$. Mẫu với tỷ lệ $x = 0,5$ gần như không tạo được cấu trúc đơn pha ở các nhiệt độ nung. Với tỷ lệ $x = 0,1$ bị phân hủy cấu trúc và lẫn tạp chất khi tăng nhiệt độ nung. Việc thay thế Co bằng Fe làm hình dạng hạt thay đổi từ dạng thanh sang dạng hình cầu. Kết quả bước đầu đánh giá tính chất điện hóa cho thấy các vật liệu đều thể hiện hoạt tính oxy hóa khử của $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ và $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Tuy nhiên, dung lượng của các mẫu có thay thế Co bằng Fe đều thấp hơn so với mẫu không thay thế có thể là do tăng tốc độ phân hủy của chất điện giải khi độ dẫn điện của các hợp chất $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ tăng lên. Để cải thiện dung lượng và hiệu suất phóng sạc của các mẫu này cần thay đổi các hệ điện giải carbonate bằng các hệ có



Hình 5: Ảnh SEM của các mẫu $\text{LiFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{PO}_4$ được nung ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ (a) và Phổ EDX tương ứng (b), ảnh SEM của mẫu $\text{LiFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{PO}_4$ được nung ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ (c) và phổ EDX tương ứng (d), ảnh SEM của mẫu $\text{LiFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{PO}_4$ được nung ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ (e) và Phổ EDX tương ứng (f). Ảnh EDX phân bố các nguyên tố của mẫu $\text{LiFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{PO}_4$ được nung ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ (g-k)

khả năng chống oxy hóa tốt hơn thí dụ như chất lỏng ion hoặc các dung môi fluor hóa cũng như sử dụng thêm các phụ gia điện giải.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

- CV Cyclic voltammetry
- DMC Dimethyl carbonate
- EC Ethylene carbonate
- EDX Phổ tán xạ năng lượng tia X
- EMC Ethyl methyl carbonate
- LCP LiCoPO_4
- LIB Pin sạc Li-ion
- NMP -methylpyrrolidone

PVDF-HFP Poly (vinyliden fluoride) - co - hexafluoropropylene

SEM Hiển vi điện tử quét

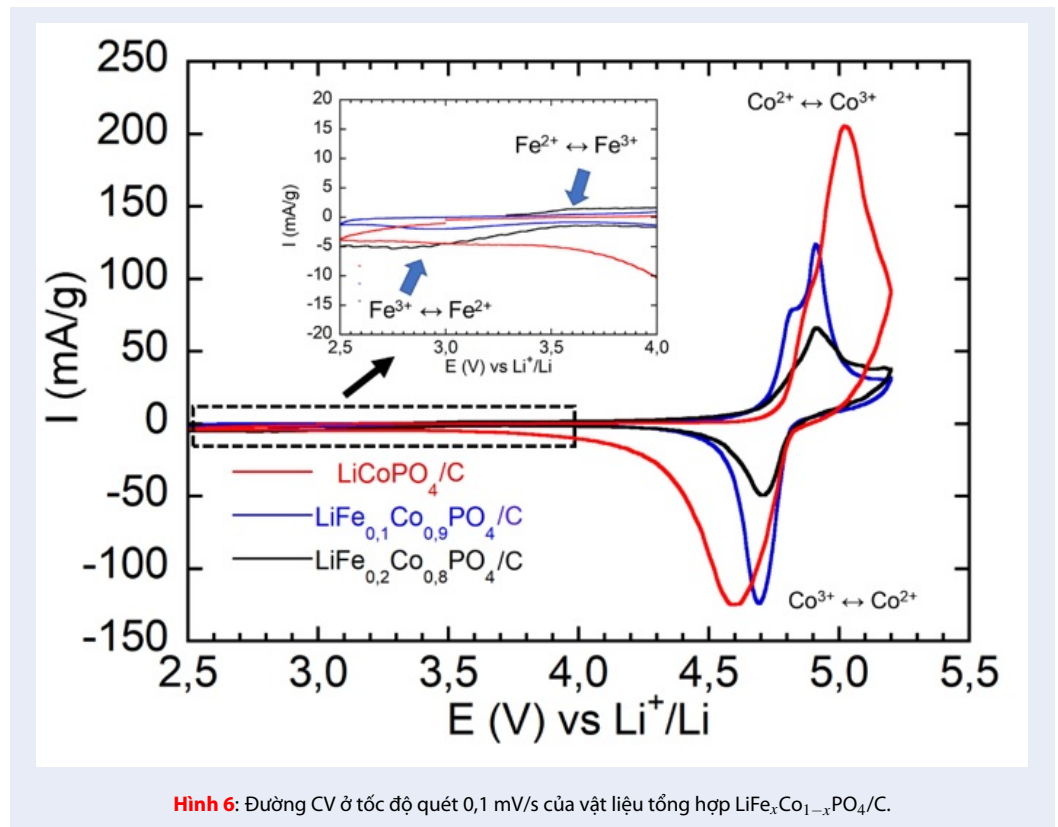
SEI Solid Electrolyte Interface

x hàm lượng Fe

XRD 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

Trần Đại Quang: thực hiện thí nghiệm, thu thập kết quả, xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo;

Nguyễn Văn Hoàng: xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo, gửi bài;

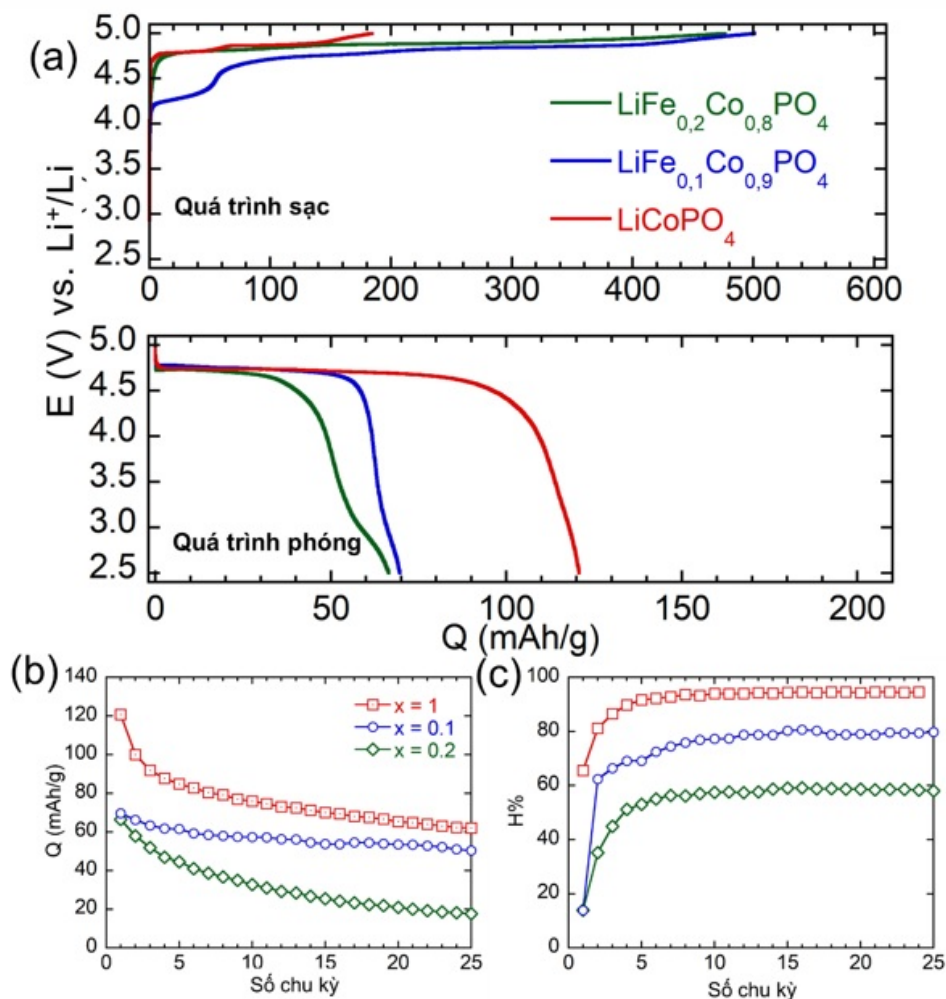
Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phụng: đóng góp chuyên môn, chỉnh sửa và hoàn thiện bản thảo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh thông qua đề tài mã số B2019-18-06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Terada N, Yanagi T, Arai S, Yoshikawa M, Ohta K, Nakajima N, Yanai A, Arai N. Development of lithium batteries for energy storage and EV applications. *J Power Sources*. 2001;100(1-2):80–92. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00885-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00885-0).
2. Goodenough JB, Park KS. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J Am Chem Soc*. 2013;135(4):1167–1176. PMID: 23294028. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
3. Kosova NV, Podgornova OA, Devyatkina ET, Podgolonnikov VR, Petrov SA. Effect of Fe²⁺ substitution on the structure and electrochemistry of LiCoPO₄ prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction. *J Mater Chem A*. 2014;(48):20697–20705. Available from: <https://doi.org/10.1039/C4TA04221B>.
4. Wu X, Meledina M, Barthel J, Liu Z, Tempel H, Kungl H, Mayer J, Eichel R-A. Investigation of the Li-Co antisite exchange in Fe-substituted LiCoPO₄ cathode for high-voltage lithium ion batteries. *Energy Storage Mater*. 2019;22:138–146. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.004>.
5. Lim JS, Kim DH, Jung IO, Woo CH, Choi ES, Gim JH, Kim J. Synthesis and electrochemical properties of LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co) nanocrystals in polyol medium. *J Nanosci Nanotechnol*. 2010;10(5):3357–3336. PMID: 20358956. Available from: <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2311>.
6. Muraliganth T, Manthiram A. Understanding the shifts in the redox potentials of olivine LiM_{1-x}MyPO₄ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) solid solution cathodes. *J Phys Chem*. 2010;114(36):15530–15540. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp1055107>.
7. Padhi AK, Nanjundaswamy KS, Masquelier C, Okada S, Goodenough JB. Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates. *J Electrochem Soc*. 1997;144(5):1609–1613. Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1837649>.
8. Huang X, Ma J, Wu P, Hu Y, Dai J, Zhu Z, Chen H, Wang H. Hydrothermal synthesis of LiCoPO₄ cathode materials for rechargeable lithium ion batteries. *Mater Lett*. 2005;59(5):578–582. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.10.049>.
9. Kotobuki M, Mizuno Y, Munakata H, Kanamura K. Electrochemical properties of hydrothermally synthesized LiCoPO₄ as a high voltage cathode material for lithium secondary battery. *Phosphorus Res Bull*. 2010;24:12–15. Available from: <https://doi.org/10.3363/prb.24.12>.
10. Zhang D, Zhou J, Chen J, Xu B, Qin W, Chang C. Rapid synthesis of LiCo_{1-x}FexPO₄/C cathodes via microwave solvothermal method for Li-ion batteries. *Int J Electrochem Sci*. 2018;13(3):2544–2555. Available from: <https://doi.org/10.20964/2018.03.61>.
11. Di Lecce D, Manzi J, Vitucci FM, De Bonis A, Panero S, Brutti S. Effect of the iron doping in LiCoPO₄ cathode materials for lithium cells. *Electrochim Acta*. 2015;185:17–27. Available



Hình 7: Đường cong phóng sạc của vật liệu $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ được nung ở 700°C ở tốc độ C/10 trong chu kỳ đầu tiên (a) và đường biểu diễn dung lượng theo số chu kỳ (b) và hiệu suất Coulomb theo số chu kỳ (c)

- from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.107>.
12. Brutti S, Manzi J, De Bonis A, Di Lecce D, Vitucci F, Paolone A, Trequatrini F, Panero S. Controlled synthesis of LiCoPO_4 by a solvo-thermal method at 220°C . *Mater Lett.* 2015;145:324–327. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.137>.
 13. Zhang M, Garcia-Araez N, Hector A.L. Understanding and development of olivine LiCoPO_4 cathode materials for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A.* 2018;6:14483–14517. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8TA04063J>.
 14. Jahne C, Neef C, Koo C, Meyer H-P, Klingeler R. A new LiCoPO_4 polymorph via low temperature synthesis. *J Mater Chem A.* 2013;1:2856–2862. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2ta00118g>.
 15. Le MLP, Alloin F, Strobel P, Leprêtre J-C, del Valle CP, Judeinstein P. Structure-Properties relationships of lithium electrolytes based on ionic liquid. *J Phys Chem B.* 2010;114(2):894–903. PMID: 20039688. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp9098842>.
 16. Bolloli M, Kalhoff J, Alloin F, Bresser D, Le MLP, Langlois B, Passerini S, Sanchez J-V. Fluorinated carbamate as suitable solvent for litfsi-based lithium-ion electrolytes: physicochemical properties and electrochemical characterization. *J Phys Chem C.* 2015;119(39):22404–22414. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07514>.

Effect of the pyrolysis temperature after hydrothermal reaction on the structure of electrode material $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) and electrochemical evaluation of this material in Li-ion half-cell

Tran Dai Quang^{1,2}, Nguyen Van Hoang^{1,2}, Tran Van Man^{1,2,3,*}, Le My Loan Phung^{1,2,3}



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

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

²Vietnam National University Ho Chi Minh City

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

Correspondence

Tran Van Man, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science

Vietnam National University Ho Chi Minh City

Applied Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science

Email: tvman@hcmus.edu.vn

History

- Received: 10-5-2020
- Accepted: 05-11-2020
- Published: 02-12-2020

DOI : 10.32508/stdjns.v4i4.911



Copyright

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



ABSTRACT

High voltage cathode LiCoPO_4 has been taken great interest for high power Li-ion batteries (LIBs). Though Co enhance the cyclability, capacity of materials, Co concentration should be reduced in electrode materials due to its high cost and toxic. In this work, the solvo-thermal reaction following by pyrolysis in inert Ar was investigated to synthesize the electrode materials $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) for LIBs. The structure of the materials after calcinated at 600 °C, 700 °C and 800 °C was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The results indicated that the olivine structure was obtained for all Fe contents, except for $x = 0.5$. At the content of 0.1 and 0.5, the intensity of impurity peaks in the samples increased with the pyrolysis temperature. Meanwhile, other samples did not display the obvious change of olivine structure. Electrochemical properties of the materials were evaluated via cyclic voltammetry (CV) and Galvanostatic charging-discharging. CV curves of the samples with Fe content of $0.2 \leq x \leq 0.4$ all displayed high intensity and reversible redox peak of $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ locating at 4.8 V and another peak of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ locating at 3.5 V. As the Fe content increased, the former peaks decreased while the latter increased due to the change of active species concentrations. Unfortunately, the specific capacities obtained for Fe-substituted materials were lower than the pristine material (70 mAh/g versus 120 mAh/g) and gradually declined during cycling. The results could be due to the electrolyte decomposition in the first charging. However, the sample with $x = 0.1$ exhibited the best performance with discharge capacity of 70 mAh/g and 73% capacity retention obtained after 25 cycles, which was better than the sample with $x = 0.2$ and unsubstituted sample.

Key words: high voltage cathode, hydrothermal, LiCoPO_4 , $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$, Li-ion batteries

Cite this article : Quang T D, Hoang N V, Man T V, Phung L M L. **Effect of the pyrolysis temperature after hydrothermal reaction on the structure of electrode material $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) and electrochemical evaluation of this material in Li-ion half-cell.** *Sci. Tech. D ev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):868-877.