

# Khảo sát tính tương thích các chất điện giải và phụ gia với vật liệu hard carbon thương mại ứng dụng trong pin sạc Na-ion

Võ Thị Ngọc Giào<sup>1,2</sup>, Huỳnh Thị Kim Tuyên<sup>1,3</sup>, Phạm Thanh Liêm<sup>1,2</sup>, Lê Minh Kha<sup>1,2</sup>, Lê Mỹ Loan Phụng<sup>1,2,3,\*</sup>



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

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

<sup>2</sup>Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

<sup>3</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VNU HCM)

## Liên hệ

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

Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VNU HCM)

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 24-10-2020
- Ngày chấp nhận: 12-01-2021
- Ngày đăng: 04-02-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i1.964



## 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 pin sạc, chất điện giải đóng vai trò quan trọng để xác định cửa sổ điện hóa hay vùng thế hoạt động của pin dựa trên mức năng lượng HOMO và LUMO cũng như phản ánh độ bền nhiệt động học khi tiếp xúc với các điện cực. Do vậy, việc lựa chọn chất điện giải sẽ ảnh hưởng đến năng lượng riêng, độ an toàn, tuổi thọ chu kỳ, hiệu suất lưu trữ, điều kiện hoạt động... Bên cạnh đó, để phát huy vai trò của chất điện giải, người ta thêm vào một số loại phụ gia khác nhau giúp cải thiện độ bền và hiệu suất phóng sạc của pin. Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của các muối NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaOTf, NaFSI và NaTFSI trong các hệ dung môi carbonate EC: DMC: PC (1:1:1) với nồng độ 1 M khi có và không có các chất phụ gia (FEC, VC, Py<sub>13</sub>) đến tính năng phóng sạc của vật liệu điện cực âm hard carbon trong pin sạc Na-ion (NIB). Tính tương thích của các hệ điện giải với vật liệu hard carbon được khảo sát thông qua tính năng điện hóa bằng phương pháp đo phóng sạc dòng cố định (GCPL), quét thế vòng tuần hoàn (CV), đo độ dẫn và phép đo phổ tổng trở điện hóa (EIS). Kết quả khảo sát cho thấy hệ điện giải EC: DMC: PC (1:1:1) + 1M NaOTf đạt được dung lượng riêng cao nhất (246 mAh/g sau 100 chu kì) và hiệu suất phóng sạc cao (≥ 99,6%) so với các hệ điện giải còn lại.

**Từ khoá:** hard carbon, chất điện giải, phụ gia, pin sạc Na-ion, ester carbonate

## MỞ ĐẦU

Kể từ khi pin sạc Li-ion (LIB) được thương mại hoá lần đầu tiên bởi Sony vào năm 1991, đã có nhiều nghiên cứu tập trung cải thiện các đặc tính của loại pin sạc này. LIB được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực lưu trữ và chuyển hoá năng lượng như thiết bị điện tử, đặc biệt trong các thế hệ xe điện<sup>1</sup>. Tuy nhiên, nguồn lithi hiện nay có trữ lượng giới hạn, phân bố không đồng đều giữa các quốc gia cùng với nhu cầu sử dụng pin sạc ngày càng tăng cao dẫn đến nguồn lithi sụt giảm do khai thác quá mức, đồng thời giá thành của LIB tăng nhanh<sup>2</sup>. Để giải quyết các vấn đề trên, nhiều công trình đã tập trung vào nghiên cứu và phát triển thế hệ pin sạc Na-ion (NIB) với mục đích có thể thay thế một phần cho pin sạc LIB<sup>3</sup>. Nguồn natri trong tự nhiên phong phú, cùng với việc natri không tạo hợp kim với nhôm nên có thể thay bộ góp dòng bằng nhôm đối với cực âm thay vì sử dụng đồng trong LIB sẽ làm giảm giá thành sản xuất của NIB<sup>2,4</sup>. Bên cạnh những thông số quan trọng như tuổi thọ lâu dài, độ an toàn cao, mật độ năng lượng lớn, giá thành thấp chính là yếu tố quyết định khi sử dụng pin sạc làm nguồn lưu trữ năng lượng trong hệ thống lưu trữ năng lượng quy mô lớn, nơi mà NIB có tiềm năng thể hiện được tối đa vai trò của mình<sup>5</sup>.

Một trong những khó khăn để thương mại hoá NIB là phát triển loại vật liệu điện cực âm tương thích vật các vật liệu điện cực dương. Hard carbon là vật liệu điện cực âm được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong công nghệ pin sạc NIB với ưu điểm vượt trội là chi phí sản xuất thấp, dung lượng và độ bền chu kì cao. Trong một số nghiên cứu trước đây, dung lượng phóng sạc của hard carbon có thể đạt được cao hơn 300 mAh/g với độ bền chu kì > 90% sau 50 chu kì<sup>6,7</sup>. Hard carbon được đề xuất làm vật liệu điện cực âm thay thế than chì (graphite) do kích thước giữa các lớp graphene trong graphite thương mại chỉ phù hợp cho ion Li<sup>+</sup> có bán kính nhỏ (0,69 Å) đan cài vào, trong khi ion Na<sup>+</sup> có bán kính lớn (0,98 Å) là nguyên nhân gây trở ngại cho việc đan cài ion vào trong cấu trúc vật liệu trong quá trình phóng sạc dẫn đến dung lượng phóng sạc thấp<sup>8</sup>. Hard carbon được cấu tạo bởi các lớp graphene sắp xếp một cách ngẫu nhiên nên khoảng cách giữa các lớp này sẽ được mở rộng và tạo thành các lỗ rỗng có thể đan cài ion Na<sup>+</sup> nên hard carbon cho dung lượng phóng sạc cao hơn so với graphite khi áp dụng trong NIB.

Bên cạnh đó, việc nghiên cứu và tìm kiếm các chất điện giải tương thích với vật liệu hard carbon cũng quan trọng không kém. Hệ điện giải phù hợp giúp nâng cao độ dẫn của ion Na<sup>+</sup> và hạn chế phản ứng

**Trích dẫn bài báo này:** Giào V T N, Tuyên H T K, Liêm P T, Kha L M, Phụng L M L. **Khảo sát tính tương thích các chất điện giải và phụ gia với vật liệu hard carbon thương mại ứng dụng trong pin sạc Na-ion.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):1024-1031.

**Bảng 1: Một số nghiên cứu về hệ điện giải carbonate trên vật liệu hard carbon**

Điện giải	CE1 (%)	C1 rev. (mAh/g)	Cn rev. (mAh/g)	Cycle n	Ref
1 M NaFSI + EC: DMC (1:1)	84	293	193	100	12
1 M NaFSI + EC: PC (1:1)	74	156	211	100	
1 M NaFSI + EC: PC: DMC (1:1:1)	83	301	194	100	
1 M NaClO <sub>4</sub> + EC: PC: DMC (0,45:0,45:1)	65	330	310	100	6
1 M NaClO <sub>4</sub> + EC: PC (1:1) có/không có 2%FEC	50-70	185-325	160-300	20-120	9
1 M NaClO <sub>4</sub> hoặc NaPF <sub>6</sub> + EC: PC (1:1)	70	235	200	180	10
1 M NaPF <sub>6</sub> + PC có/không có 2%FEC	84-86	230-250	90-240	100	11
1 M NaTFSI + EC: DEC (1:1)	80,3	330	293	100	13
1 M NaPF <sub>6</sub> + EC: DEC (1:1)	78,4	334	191	100	
1 M NaClO <sub>4</sub> + EC: DEC (1:1)	77,3	335	276	50	
1 M NaOTf + EC: DEC (1:1)	64,7	340	14	100	
1 M NaFSI + EC: DEC (1:1)	73,8	217	151	100	

phụ với bề mặt điện cực trong suốt quá trình phóng sạc, từ đó cải thiện dung lượng và tuổi thọ của pin. Đã có nhiều công trình nghiên cứu chất điện giải cho pin sạc Na-ion và vật liệu hard carbon, trong đó các chất điện giải được sử dụng phổ biến nhất là các chất điện giải dùng các muối gốc natri pha dung môi ester carbonate (Bảng 1). Bên cạnh những nghiên cứu về dung môi trong chất điện giải, một số nghiên cứu cũng đã đưa ra được khả năng tương thích của vật liệu hard carbon với hệ điện giải có chứa phụ gia. Chất phụ gia được thêm vào với mong muốn có thể cải thiện độ bền phóng sạc của pin sạc thông qua hình thành lớp SEI. Goodenough và cộng sự<sup>14</sup> đã đưa ra mối quan hệ về sự hình thành SEI trên các điện cực dựa trên mức năng lượng HOMO, LUMO của các chất điện giải và vùng thế hoạt động của pin. Khi thế điện hóa của điện cực lớn hơn thế của LUMO thì các electron trên điện cực có xu hướng chuyển sang LUMO của chất điện giải, tạo ra phản ứng khử của chất điện giải. Ngược lại, khi thế điện hóa của điện cực cao hơn mức HOMO, điện giải sẽ bị oxy hoá. Các sản phẩm phụ từ phản ứng khử/oxy hoá này lắng đọng trên bề mặt điện cực tạo thành lớp SEI thụ động, đóng vai trò như một rào cản để tránh sự phân hủy tiếp theo của chất điện giải hữu cơ.

Nghiên cứu này tập trung vào hệ điện giải gồm các muối NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaOTf, NaFSI và NaTFSI pha trong hỗn hợp dung môi EC:DMC:PC (1:1:1) nồng độ

1 M và các phụ gia điện giải Py<sub>13</sub>, FEC, VC để khảo sát tính tương thích điện hóa giữa các hệ điện giải với vật liệu hard carbon thương mại, từ đó chọn lựa được hệ điện giải phù hợp nhất.

## PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### Hóa chất

Hóa chất được sử dụng gồm: propylene carbonate (PC, Sigma-Aldrich, 99,7%), ethylene carbonate (EC, Acros, 99%), dimethyl carbonate (DMC, Sigma-Aldrich, 99%), vinylene carbonate (VC, Sigma-Aldrich, 99,5%), fluoroethylene carbonate (FEC, Sigma-Aldrich, 99%), sodium hexafluorophosphate (NaPF<sub>6</sub>, Sigma-Aldrich, 98,5%), sodium perchlorate (NaClO<sub>4</sub>, Acros, 99%), sodium trifluoromethanesulfonate (NaOTf, Sigma-Aldrich, 99%), sodium bis(fluoromethanesulfonyl)imide (NaFSI, Sigma-Aldrich, 99%), sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (NaTFSI, Sigma-Aldrich, 99%), N-propyl-N-methyl-pyrrolidinium (Py<sub>13</sub>, Solvonic, 99%), màng ngăn GF/B (Whatman, Anh), hard carbon thương mại (Kurato, type 2, Nhật Bản), carbon Super P (C65, Imerys); Carboxymethyl cellulose (CMC), màng nhôm phủ carbon (MTI, USA).

### Tạo màng điện cực

Màng điện cực âm được tạo thành từ hỗn hợp gồm vật liệu điện cực hard carbon, C65 và chất kết dính CMC theo tỉ lệ khối lượng (90:5:5). Các thành phần được trộn đều thành dạng keo sệt và phủ lên màng nhôm bằng phương pháp doctor-blade. Sau đó, màng được sấy trong chân không ở 110°C trong 12 giờ. Màng điện cực sau khi sấy được cắt thành hình tròn có đường kính bằng 12 mm. Khối lượng vật liệu hoạt động điện khoảng 2 mg/cm<sup>2</sup>.

### Chuẩn bị dung dịch điện giải

Hệ điện giải gồm các muối NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaOTf, NaTFSI và NaFSI được hòa tan trong hệ dung môi EC:DMC:PC (1:1:1) với nồng độ 1 M khi có và không có phụ gia được trình bày trong Bảng 2. Các phụ gia được sử dụng bao gồm Py<sub>13</sub>, FEC và VC. Tất cả các dung dịch điện giải đều được chuẩn bị trong buồng làm việc chân không chứa khí Argon (MBraun, Đức).

### Phương pháp đánh giá tính chất điện hóa

Các phép đo điện hoá được tiến hành trên pin cúc áo CR2032 (MTI, USA) với bán pin hard carbon/Na với điện cực làm việc hard carbon, điện cực đối là natri kim loại. Màng ngăn Whatman thấm ướt điện giải được sử dụng để ngăn cách cực âm và cực dương.

Khả năng phóng sạc của vật liệu trong các chất điện giải được khảo sát bằng phương pháp GCPL, thực hiện trên máy đo phóng sạc LANDT (Wuhan, China) ở vùng thế 0,01-2,0 V ở tốc độ dòng C/10 ( $i = 37,2$  mA/g) cho 5 chu kì đầu và tốc độ C/5 ( $i = 74,4$  mA/g) cho 100 chu kì còn lại.

Vùng thế hoạt động của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp CV trên máy đo điện hóa Biologic MPG2 trên mô hình bán pin cúc áo, tốc độ quét 10  $\mu$ V/s trong vùng thế từ 0,01-2,0 V.

Phương pháp EIS được sử dụng để khảo sát sự hình thành lớp SEI trên bề mặt vật liệu. Kết quả được đo trên máy VSP3 Biologic với biên độ là 8 mV, tần số dao động thay đổi từ cao đến thấp (200 kHz – 10 mHz), kết quả EIS được ghi nhận trước khi phóng sạc, sau giai đoạn phóng ở chu kì 1, 2, 5 và 10 và được để nghỉ trong 5 giờ trước khi đo.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Kết quả phóng sạc dòng cố định

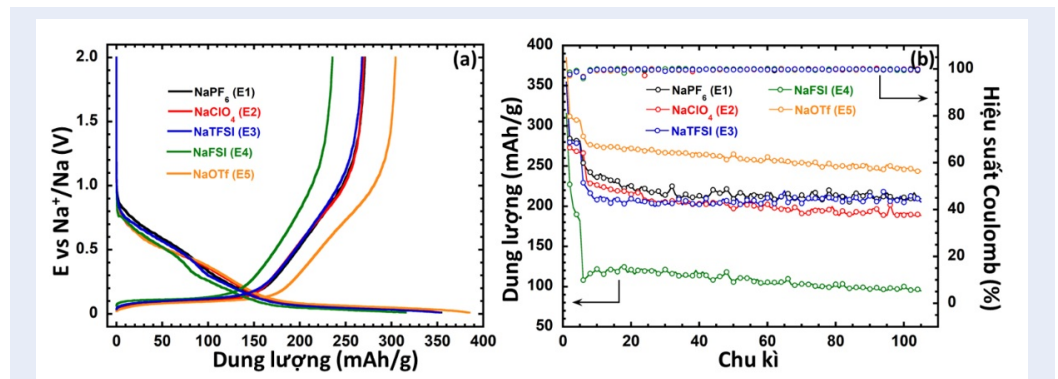
Các hệ điện giải được sử dụng trong phép đo GCPL bao gồm các muối NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaOTf, NaTFSI và NaFSI hoà tan trong hệ dung môi EC:DMC:PC (1:1:1) và phụ gia điện giải Py<sub>13</sub>, PP<sub>13</sub>, FEC và VC. Hình 1 thể hiện kết quả phóng sạc chu kì 1, dung lượng phóng và hiệu suất Coulomb theo chu kì của

hard carbon trong các hệ điện giải sử dụng hệ dung môi EC:DMC:PC (1: 1: 1). Kết quả cho thấy dung lượng quá trình phóng cao hơn nhiều so với quá trình sạc, trong khi ở những chu kì sau là gần như nhau. Điều này chứng minh rằng có sự hình thành lớp thụ động SEI ở vùng thế thấp (< 0,1 V), chất điện giải bị khử tiêu thụ nhiều electron làm cho cực âm kim loại natri trong bán pin bị oxy hóa nhiều hơn và electron đi ra mạch ngoài nhiều nên giá trị dung lượng ghi nhận được cao hơn. Lớp SEI có tác dụng hạn chế điện giải tiếp tục bị khử khi phóng xuống vùng thế thấp, do đó chênh lệch dung lượng giữa 2 quá trình phóng sạc gần như không đáng kể, thể hiện qua hiệu suất Coulomb ở những chu kì sau đạt được gần như 100%. Tuy nhiên, khi thay đổi thành phần muối hoà tan của các hệ điện giải, xu hướng thay đổi của dung lượng khác nhau. E5 cho kết quả phóng sạc với kết quả tốt nhất về dung lượng (311,9 mAh/g ở chu kì 2) và duy trì được 78,1% sau 105 chu kì. Điều này được giải thích là do gốc OTf<sup>-</sup> tạo ra được lớp SEI tốt và ổn định trong suốt quá trình phóng sạc<sup>15</sup>, mặc dù độ dẫn của nó thấp so với những muối còn lại<sup>16</sup>. Trong khi đó, điện giải E4 là điện giải kém nhất với dung lượng 227,4 mAh/g ở chu kì 2 và giảm mạnh còn 41,6% sau 105 chu kì. Nguyên nhân là anion FSI<sup>-</sup> ăn mòn nhôm và hiệu suất quá trình hoà tan – kết tủa natri kém<sup>15</sup>. Về mặt dung lượng, 3 chất điện giải còn lại tương đương nhau do độ dẫn và độ nhớt của 3 muối NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub> và NaTFSI trong hệ điện giải carbonate gần như tương đương nhau<sup>6,10</sup>. Khi đổi tốc độ dòng phóng sạc từ C/10 sang C/5 từ chu kì 6, dung lượng phóng của hard carbon sử dụng điện giải E1 và E3 giảm ít nhất nên có tuổi thọ cao hơn khi sử dụng các điện giải còn lại.

Khi có mặt phụ gia điện giải (Hình 2), hầu hết các pin đều cho dung lượng thấp hơn so với chất điện giải không dùng phụ gia. Đối với điện giải có chứa phụ gia VC (E7), dung lượng trong suốt quá trình phóng sạc gần như không đổi nhưng dung lượng phóng lại quá thấp. Điều này xuất phát từ nguyên nhân VC dễ dàng bị khử ở vùng thế thấp, hình thành lớp SEI dạng polyme bền vững<sup>17</sup>, nhưng gây cản trở đối với sự di chuyển của ion Na<sup>+</sup> ra/vào vật liệu, nên hiệu quả không thể đạt được như trong trường hợp của LIB do ion Li<sup>+</sup> có bán kính nhỏ hơn ion Na<sup>+</sup>. Quá trình hình thành lớp polyme cũng xảy ra đối với FEC. Tuy nhiên, khi hard carbon được phóng sạc với điện giải E6, dung lượng có tăng trong suốt quá trình phóng sạc nhưng không ổn định. Nguyên nhân đến từ quá trình hình thành/phá huỷ lớp SEI khi phóng sạc trong thời gian lâu dài. Lớp SEI hình thành nhiều nhất trong chu kì đầu. Ở các chu kì sau, vẫn xảy ra sự hình thành/phá huỷ lớp SEI này trong quá trình phóng sạc. Trong trường hợp VC, có thể tốc độ phá lớp phủ này cao

**Bảng 2:** Thành phần của các hệ điện giải với hệ dung môi EC: DMC: PC (1:1:1)

Kí hiệu	Muối (1 M)	Dung môi (tỉ lệ thể tích)	Phụ gia (% vol.)
E1	NaPF <sub>6</sub>	EC: DMC: PC (1:1:1)	-
E2	NaClO <sub>4</sub>		-
E3	NaTFSI		-
E4	NaFSI		-
E5	NaOTf		-
E6	NaOTf		FEC (1%)
E7	NaOTf		VC (1%)
E8	NaOTf		Py13 (5%)



**Hình 1:** (a) Đường cong phóng sạc ở chu kì 1, (b) dung lượng phóng và hiệu suất Coulomb theo chu kì của các hệ điện giải gồm 1 M NaX (X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>, FSI<sup>-</sup> và FSI<sup>-</sup>) hoà tan trong hệ dung môi EC: DMC: PC (1: 1: 1) ở tốc độ dòng C/10 trong 5 chu kì đầu và C/5 ở các chu kì sau

hơn tốc độ hình thành trong suốt quá trình phóng sạc, làm quá trình đan cài ion Na<sup>+</sup> trở nên dễ dàng ở các chu kì sau, do đó dung lượng tăng lên nhưng không ổn định. Khi có mặt 5% Py13, dung lượng sạc tuy cao hơn trường hợp sử dụng phụ gia FEC và VC, tuy nhiên dung lượng giảm tương đối nhanh, không ổn định và vẫn còn thấp so với trường hợp không sử dụng phụ gia. Như vậy, Py13 thêm vào không có tác dụng cải thiện hiệu suất phóng sạc, đặc biệt là khi phóng sạc ở tốc độ dòng cao, quá trình khuếch tán ion Na<sup>+</sup> là một yếu tố ảnh hưởng quan trọng.

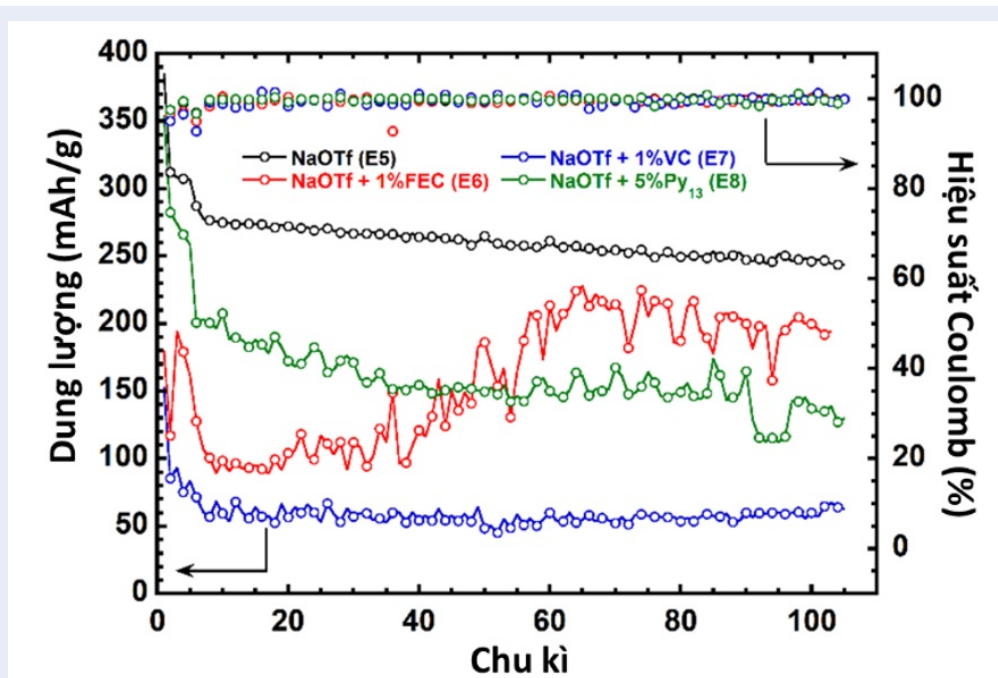
### Kết quả quét thế vòng tuần hoàn

Dựa vào kết quả GCPL trước đó, bán pin hard carbon/Na sử dụng hệ điện giải EC:DMC:PC (1:1:1) + 1 M NaOTf được khảo sát để đánh giá vùng hoạt động phản ứng đan cài. Đường cong CV (Hình 3) cho thấy quá trình đan cài ion Na<sup>+</sup> vào vật liệu hard carbon gồm 2 quá trình: vùng hấp phụ ion Na<sup>+</sup> vào lỗ trống của hard carbon thể hiện qua cặp peak ở vùng thế < 0,1 V và vùng đan cài ion Na<sup>+</sup> vào giữa các lớp

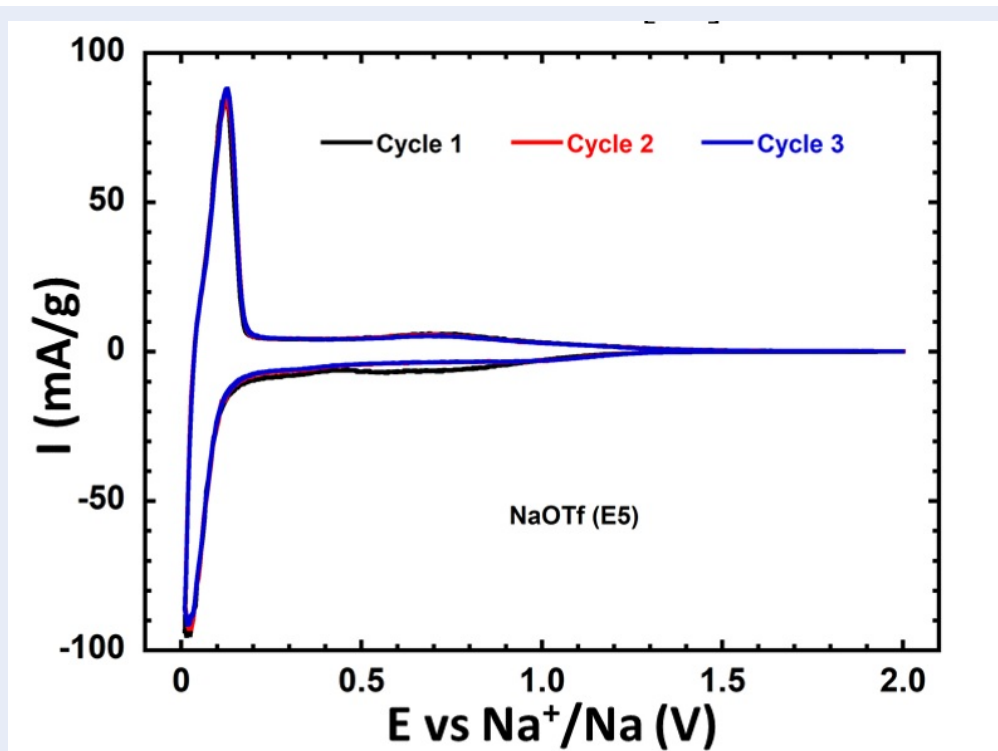
graphene của hard carbon. Kết quả này phù hợp với đường cong phóng sạc, khi vùng thế phẳng (< 0,1 V) và vùng thế dốc (> 0,1 V) có thể quan sát được một cách rõ ràng. Điều này phù hợp với giả thuyết được Stenvens và Dahn đưa ra vào năm 2000<sup>18</sup>.

### Phổ tổng trở điện hóa

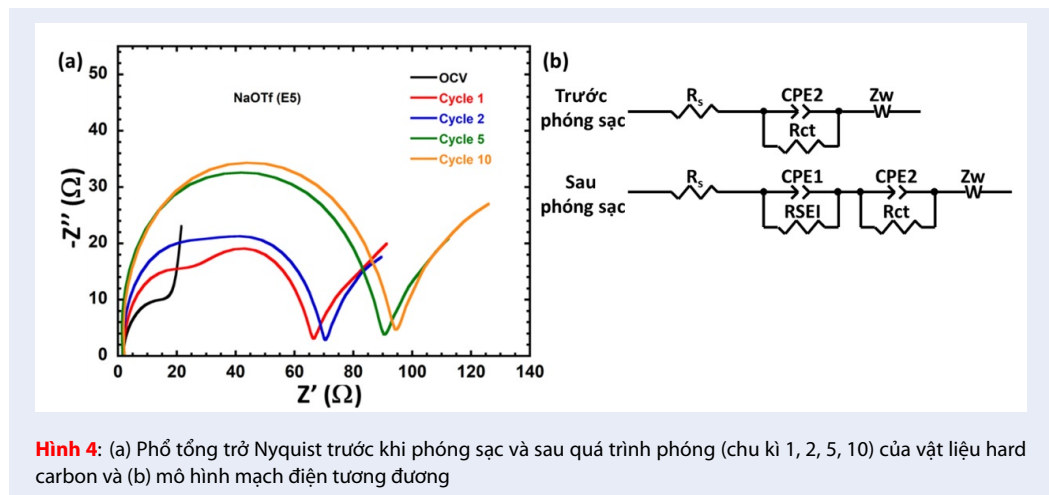
Các quá trình xảy ra trong NIB cũng giống như trong LIB, bao gồm quá trình khuếch tán ion Na<sup>+</sup> trong chất điện giải, quá trình chuyển điện tích trên liên diện điện cực/ điện giải và quá trình khuếch tán ion Na<sup>+</sup> vào cấu trúc vật liệu đan cài... có thể được phân tích trong phép đo EIS. Hệ điện giải EC: DMC: PC (1: 1: 1) + 1 M NaOTf (E5) được chọn để đo tổng trở nhằm khảo sát sự hình thành lớp SEI trên bề mặt điện cực hard carbon. Hình 4 mô tả phổ tổng trở Nyquist của vật liệu hard carbon khi dùng hệ điện giải E5 trước khi phóng sạc (OCV) và sau các chu kì 1, 2, 5, 10 và mạch điện tương đương của hệ này. Bán cung ở tần số cao đại diện cho điện trở Ohm (R<sub>s</sub>), bao gồm điện trở ban đầu của chất điện giải, vật liệu hoạt động và điện trở



**Hình 2:** Dung lượng phóng và hiệu suất Coulomb của hệ điện giải gồm 1 M NaOTf hoà tan trong dung môi EC:DMC:PC (1:1:1) không/có thêm phụ gia (FEC, VC, Py<sub>13</sub>)



**Hình 3:** Đường cong CV của hard carbon khi phóng sạc với điện giải 1 M NaOTf + EC:DMC:PC (1:1:1) ở tốc độ 10  $\mu\text{V/s}$



tương tác của điện cực với điện giải. Bán cung đầu tiên cũng thể hiện được giá trị của điện trở lớp SEI (RSEI), được đại diện bởi mạch song song RSEI//CPE1 (CPE là điện dung của tụ điện). Bán cung thứ hai ở vùng tần số trung bình đại diện cho điện trở của quá trình chuyển điện tích (Rct), đặc trưng bởi mạch song song Rct//CPE2. Vùng tuyến tính ở tần số thấp đại diện cho quá trình khuếch tán Warburg (Zw). Các đường tổng trở đều xuất phát từ cùng một điểm, chứng tỏ trở nội không đổi trong suốt quá trình phóng sạc. Trước khi phóng sạc, chưa có sự hình thành của lớp SEI nên ở vùng tần số cao – trung bình chỉ xuất hiện một bán cung ứng với giá trị  $R_s$  và  $R_{ct}$ . Đồ thị Nyquist ở sau khi phóng chu kì 1 hiện rõ 2 cung tương ứng với quá trình khuếch tán ion từ dung dịch điện giải vào lớp SEI ở tần số trung bình và quá trình chuyển điện tích từ SEI đến bề mặt vật liệu ở tần số cao. Giá trị các điện trở thành phần có xu hướng tăng cho thấy các quá trình khuếch tán ion  $Na^+$  bị gặp trở ngại ngay sau khi phóng sạc ở chu kì đầu tiên, vì vậy chứng minh được có sự hình thành của lớp thụ động SEI. Từ các chu kì sau, hình dạng của đồ thị không thay đổi nhiều và giá trị điện trở có tăng nhẹ. Điều này xuất phát từ quá trình phóng sạc, ở những chu kì về sau, ion  $Na^+$  có thể bị giữ lại nhiều hơn trong cấu trúc vật liệu do khiếm khuyết gây ra khi ion  $Na^+$  đan cài/đi ra khỏi vật liệu nhiều lần. Nguyên nhân cũng có thể xuất phát từ lớp SEI tăng dần theo thời gian do cơ chế khử 2 electron của EC là phản ứng dây chuyền. Trong trường hợp có phụ gia như VC hay FEC, hiện tượng này có thể được khắc phục<sup>17</sup>. Đó cũng là nguyên nhân gây ra sự sụt giảm dung lượng theo chu kì ở loại điện giải có EC nhưng không có một số phụ gia bảo vệ.

## KẾT LUẬN

Hệ điện giải EC:DMC:PC (1:1:1) + 1 M NaOTf cho kết quả dung lượng phóng sạc cao nhất đạt khoảng 246 mAh/g sau 100 chu kì và hiệu suất phóng sạc ổn định khoảng 99,6 %, trong khoảng 100 chu kì. Đối với hệ điện giải có thêm phụ gia, kết quả cho thấy chưa có phụ gia nào cải thiện tốt hơn tính năng phóng sạc của vật liệu so với chất điện giải không phụ gia. Đặc biệt, điện giải có thêm phụ gia FEC cho dung lượng có xu hướng tăng dần sau nhiều lần phóng sạc. Ngoài ra, hệ điện giải có phụ gia VC cho thấy khả năng ổn định dung lượng tốt qua nhiều chu kì. Kết quả quét thế vòng tuần hoàn và tổng trở điện hóa đều cho thấy lớp SEI đã hình thành trong giai đoạn phóng của chu kì đầu tiên và sự hình thành SEI này là nguyên nhân dẫn đến hiệu suất phóng sạc chu kì đầu của hard carbon khá thấp so với vật liệu graphite. Bên cạnh đó, phổ tổng trở thực hiện sau các chu kì phóng khác nhau cho thấy lớp SEI hình thành và ổn định sau vài chu kì, điều này giúp đảm bảo được sự khuếch tán ion qua lớp SEI và quá trình chuyển điện tích trên bề mặt điện cực luôn được thuận lợi, duy trì tính thuận nghịch đan cài/phóng thích ion  $Na^+$  cho điện cực hard carbon.

## CÁC TỪ VIẾT TẮT

- FEC - Fluoroethylene carbonate
- HOMO - Orbital phân tử cao nhất có chứa electron
- LIB - Pin Li-ion
- LUMO - Orbital phân tử thấp nhất không chứa electron
- NIB - Pin Na-ion
- Py<sub>13</sub> - N-propyl-N-methyl-pyrrolidinium
- SEI - Liên diện điện cực – điện giải rắn
- VC - Vinyl carbonate

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Võ Thị Ngọc Giào đóng góp thu thập số liệu và viết bản thảo. Phạm Thanh Liêm đóng góp dữ liệu đo quét thể vòng tuần hoàn, Lê Minh Kha đóng góp dữ liệu đo tổng trở. Huỳnh Thị Kim Tuyên đóng góp hỗ trợ khảo sát và góp ý bản thảo. Lê Mỹ Loan Phụng đóng góp trong việc hỗ trợ góp ý bản thảo.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP.HCM qua Đề tài mã số: **2020-18-06**.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Xu G-L, Amine R, Abouimrane A, Che H, Dahbi M, Ma Z-F, Saadouni I, Alami J, Mattis WL, Pan F. Challenges in developing electrodes, electrolytes, and diagnostics tools to understand and advance sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*. 2018;8(14):1702403. Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201702403>.
- Li F, Wei Z, Manthiram A, Feng Y, Ma J, Mai L. Sodium-based batteries: from critical materials to battery systems. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7(16):9406–9431. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8TA11999F>.
- Kubota K, Dahbi M, Hosaka T, Kumakura S, Komaba S. Towards K-ion and Na-ion batteries as "Beyond Li-Ion". *The chemical record*. 2018;18(4):459–479. PMID: [29442429](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29442429/). Available from: <https://doi.org/10.1002/tcr.201700057>.
- Pan H, Hu Y-S, Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environmental Science*. 2013;6(8):2338–2360. Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ee40847g>.
- Zhang J, Wang W, Wang W, Wang S, Li B. Comprehensive review of P2-type Na<sub>2</sub>/3Ni<sub>1</sub>/3Mn<sub>2</sub>/3O<sub>2</sub>, a potential cathode for practical application of Na-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*. 2019;11(25):22051–22066.
- Ponrouch A, Dedryvère R, Monti D, Demet AE, Mba JMA, Croguennec L, Masquelier C, Johansson P, Palacín MR. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization. *Energy Environmental Science*. 2013;6(8):2361–2369. Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ee41379a>.
- Zhao J, Zhao L, Chihara K, Okada S, Yamaki J, Matsumoto S, Kuze S, Nakane K. Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries. *Journal of power sources*. 2013;244:752–757. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.109>.
- Kim S-W, Seo D-H, Ma X, Ceder G, Kang K. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*. 2012;2(7):710–721. Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201200026>.
- Ponrouch A, Goñi A, Palacín MR. High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte. *Electrochemistry communications*. 2013;27:85–88. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.038>.
- Ponrouch A, Marchante E, Courty M, Tarascon J-M, Palacín MR. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environmental Science*. 2012;5(9):8572–8583. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2ee22258b>.
- Dahbi M, Nakano T, Yabuuchi N, Ishikawa T, Kubota K, Fukunishi M, Shibahara S, Son J-Y, Cui Y-T, Oji H. Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries. *Electrochemistry communications*. 2014;44:66–69. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.04.014>.
- Kha LM, Thanh VD, Hoang NV, Thang LV, Phung LML. Electrochemical performance of hard carbon anode in different carbonate-based electrolytes. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2020;58(5):643–647.
- Chen C, Wu M, Liu J, Xu Z, Zaghbi K, Wang Y. Effects of ester-based electrolyte composition and salt concentration on the Na-storage stability of hard carbon anodes. *Journal of Power Sources*. 2020;471:228455. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228455>.
- Goodenough JB, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of materials*. 2010;22(3):587–603. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- Jin Y, Xu Y. Highly Reversible Sodium Ion Batteries Enabled by Stable Electrolyte-Electrode Interphases. *ACS Energy Letters*. 2020; Available from: <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.0c01712>.
- Ponrouch A, Monti D, Boschín A, Steen B, Johansson P, Palacín MR. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(1):22–42. Available from: <https://doi.org/10.1039/C4TA04428B>.
- Soto FA, Ma Y, Martínez JM, Seminario JM, Balbuena PB. Formation and growth mechanisms of solid-electrolyte interphase layers in rechargeable batteries. *Chemistry of Materials*. 2015;27(23):7990–8000. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03358>.
- Stevens D, Dahn J. An In Situ Small-Angle X-Ray Scattering Study of Sodium Insertion into a Nanoporous Carbon Anode Material within an Operating Electrochemical Cell. *Journal of The Electrochemical Society*. 2000;147(12):4428. Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1394081>.

# Investigate the effect of electrolyte and additives on the electrochemical performance of commercial hard carbon materials based Na-ion batteries

Vo Thi Ngoc Giao<sup>1,2</sup>, Huynh Thi Kim Tuyen<sup>1,3</sup>, Pham Thanh Liem<sup>1,2</sup>, Le Minh Kha<sup>1,2</sup>, Le My Loan Phung<sup>1,2,3,\*</sup>



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

## ABSTRACT

Electrolytes play an important role in the battery components it determines the electrochemical window or the working potential region of the battery according to the LUMO and HOMO energy levels and reflects its thermodynamic stability when contacting with the electrode materials. The choice of the electrolyte affects significantly the specific energy, safety, cycle life, storage performance, or operating conditions of batteries. Besides, the electrolytes could be perfectly improved its performance within the addition of some essential additives, which also help to increase the performance of the battery.

In this study, the effects of NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaOTf, NaFSI, and NaTFSI salts on the hard carbon anode performance were investigated in the carbonate ester solvents including EC:DMC:PC (1:1:1) of 1 M salt concentration without and with additives FEC, VC, and Py<sub>13</sub>. The compatibility hard carbon electrode-electrolyte systems were investigated for their electrochemical performance by using Galvanostatic cycling with potential limitation, Cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy in coin-cell type. Among the studied electrolytes, the electrolyte EC:DMC:PC (1:1:1) + 1 M NaOTf exhibited the best electrochemical performance. The specific capacity was above 246 mAh/g after 100 cycles and the Coulombic efficiency higher than 99.6%.

**Key words:** hard carbon, electrolyte, additive, sodium-ion battery, performance

<sup>1</sup>Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), Faculty of chemistry, Univerisity of science

<sup>2</sup>Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science

<sup>3</sup>Vietnam national university Ho Chi Minh city (VNUHCM)

## Correspondence

**Le My Loan Phung**, Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), Faculty of chemistry, Univerisity of science

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

Vietnam national university Ho Chi Minh city (VNUHCM)

Email: lmpfung@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 24-10-2020
- Accepted: 12-01-2021
- Published: 04-2-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i1.964



## 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 :** Giao V T N, Tuyen H T K, Liem P T, Kha L M, Phung L M L. Investigate the effect of electrolyte and additives on the electrochemical performance of commercial hard carbon materials based Na-ion batteries. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):1024-1031.